



HAL
open science

Mesure et modélisation à l'échelle régionale du carbone-suie dans l'atmosphère

Sarah Tinorua

► **To cite this version:**

Sarah Tinorua. Mesure et modélisation à l'échelle régionale du carbone-suie dans l'atmosphère. Ecologie, Environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30230 . tel-04557227

HAL Id: tel-04557227

<https://theses.hal.science/tel-04557227>

Submitted on 24 Apr 2024

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**

**Présentée et soutenue par
SARAH TINORUA**

Le 23 novembre 2023

**Mesure et modélisation à l'échelle régionale du carbone-suie
dans l'atmosphère**

Ecole doctorale : **SDU2E - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de
l'Espace**

Spécialité : **Océan, Atmosphère, Climat**

Unité de recherche :
CNRM - Centre National de Recherches Météorologiques

Thèse dirigée par
Cyrielle DENJEAN et Pierre NABAT

Jury

Mme Karine SARTELET, Rapporteur
M. Paolo LAJ, Rapporteur
M. Denis PETITPREZ, Rapporteur
M. Martin GYSEL, Examineur
Mme Cyrielle DENJEAN, Directrice de thèse
M. Pierre NABAT, Co-directeur de thèse
Mme Celine MARI, Présidente

Résumé

Le carbone-suie (BC), espèce particulaire absorbante issue de la combustion incomplète d'origine anthropique et naturelle, peut induire un réchauffement de l'atmosphère soumis à de fortes incertitudes. Une meilleure estimation de sa concentration, ainsi qu'une meilleure compréhension de son transport, son vieillissement dans l'atmosphère et son dépôt permettrait d'améliorer la quantification de ses effets sur le climat. Les sites de montagne sont particulièrement intéressants pour étudier le cycle de vie du BC, car ils sont éloignés des sources de pollution locale. L'objectif de cette thèse est de mieux quantifier et comprendre la variabilité des propriétés microphysiques et optiques du BC en troposphère libre, afin de mieux estimer ses effets sur le climat régional. Ce travail se base sur deux années de mesures réalisées à la station de recherche du Pic du Midi située à 2877 m d'altitude dans les Pyrénées françaises. La première partie de cette thèse présente le programme de traitement de données qui a été développé pour quantifier la concentration et l'état de mélange des particules contenant du BC réfractaire (rBC), à partir de mesures du photomètre SP2 (Single Particle Soot Photometer).

Dans une deuxième partie, une intercomparaison de trois instruments couramment utilisées pour mesurer la concentration massique des particules contenant du BC est exposée : un aethalomètre, un SP2 et un analyseur thermo-optique. L'aethalomètre a montré des concentrations environ 2 fois plus fortes que celles des autres instruments. Les valeurs de section efficace d'absorption (MAC) et du paramètre de correction C recommandées par le constructeur de l'aethalomètre pour calculer ces concentrations ainsi que la présence de poussières désertiques ont été identifiées comme les sources de ces biais. D'autres sources de biais sur chacun des instruments (limites de détection en taille, en concentration,...) sont présentés et une liste de recommandations pour les éviter ou les corriger est proposée.

La troisième partie vise à étudier la variabilité des propriétés optiques et microphysiques des aérosols et des particules contenant du rBC au PDM. L'analyse de la dépendance spectrale des propriétés optiques des aérosols a montré une absorption gouvernée par les particules contenant du rBC au PDM. Une saisonnalité marquée des propriétés des particules contenant du rBC a été constatée, avec une concentration et un MAC plus importants en été qu'en hiver. Une analyse des sources d'émissions et de la dynamique atmosphérique a révélé une influence prépondérante de particules contenant du rBC émises par les feux de biomasse et transportées en troposphère libre en été, contrairement à l'hiver où une contribution plus importante de particules contenant du rBC issus de combustibles fossiles provenant de la couche limite a été observée.

Afin d'étudier les interactions entre le BC et le climat régional, des simulations avec le modèle de climat régional CNRM-ALADIN ont été réalisées et analysées dans la dernière partie. Comme dans beaucoup de modèles de climat, la représentation des particules contenant du BC y est très simplifiée pour des raisons de temps de calcul. Les premières comparaisons aux observations ont montré un MAC des particules contenant du BC globalement sous-estimé, une bonne représentation de leur concentrations et une sous-estimation de l'albédo de simple diffusion des aérosols. Une étude de sensibilité des effets radiatifs des particules contenant du

BC à leur absorption a été réalisée en modifiant le MAC du BC dans ALADIN conformément aux mesures réalisées au PDM. Cette nouvelle configuration a mis en évidence un forçage radiatif direct deux fois plus fort au PDM par rapport à la simulation de référence. L'étude des différences de profils verticaux de température et de rayonnement reçu à la surface entre les deux simulations montre un effet semi-direct hétérogène sur le domaine et souligne l'importance de la représentation de la distribution verticale des particules contenant du BC dans les modèles de climat.

Mots clés : aérosols, carbone-suie, climat, pollution atmosphérique, troposphère libre

Abstract

Black carbon (BC), a light absorbing aerosol resulting from incomplete combustion of both anthropogenic and natural emissions, exerts a large but uncertain warming contribution to Earth's climate. An improved quantification of its concentration and a better understanding of its aging processes during atmospheric transport and its deposition rates, could reduce these uncertainties. Mountain sites are of particular interest for studying the life cycle of BC far from local pollution sources. The aim of this thesis is to better quantify and understand the variability of BC's microphysical and optical properties in the free troposphere in order to better estimate its effects on regional climate. This work is based on two years of measurements carried out at the Pic du Midi research station located at 2877 m altitude in the French Pyrenees.

The first part of this thesis presents the development of a program to quantify the concentration and mixing state of rBC-containing particles measured by a SP2 (Single Particle Soot Photometer).

In the second part, an intercomparison of three commonly used instruments for measuring the BC mass concentration is presented : an aethalometer, an SP2 and a thermal-optical analyser. The largest biases were observed for the aethalometer with concentrations around two time greater than those measured by the other instruments. The principal reasons of such large discrepancy was explained by the too low mass absorption cross-section of BC (MAC) and C values recommended by the constructor and applied to the absorption coefficients measured by the aethalometer and the presence of dust particles in the sample. Other causes of biases are investigated and a list of recommendations for avoiding or correcting them is proposed.

In the third part, the variability of the optical and microphysical properties of aerosols and rBC-containing particles at PDM is investigated. Analysis of the spectral dependence of aerosol optical properties showed that absorption is governed by rBC-containing particles. A marked seasonality in the properties of rBC-containing particles was observed, with higher concentration and MAC_{BC} in summer than in winter. An analysis of emission sources and atmospheric dynamics revealed a dominant contribution of rBC-containing particles emitted by biomass burning emissions and transported into the free troposphere in summer. By contrast, in winter a larger contribution of rBC-containing particles from fossil fuels coming from the boundary layer was observed.

In order to study the interactions between BC and regional climate, simulations with the regional climate model CNRM-ALADIN were carried out and analyzed in the last section. As in numerous climate models, the representation of BC is highly simplified for computation time reasons. A first comparison with observations showed an overall underestimation of the MAC, a correct estimation of their concentrations and an underestimation of the aerosol single scattering albedo. Sensitivity tests were carried out to investigate the effects of increasing MAC on BC radiative effects. A direct radiative forcing larger by a factor two was obtained compared to the reference simulation when adjusting MAC to the value observed at PDM. Significant differences in the temperature vertical profiles and the radiative fluxes at surface were obtained for the two simulations, showing the strong influence of semi-direct

effects over the domain. This highlights the importance of an accurate representation of BC vertical distribution in climate modelling.

Keywords : aerosols, black carbon, climate, atmospheric pollution, free troposphere

Remerciements

Bien que mon seul nom soit marqué sur la couverture de ce manuscrit, c'est en réalité le fruit d'un travail collaboratif auquel de nombreuses personnes ont contribué.

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeurs de thèse Cyrielle et Pierre. Cyrielle, tu as su par ton entrain envers la recherche me faire aimer ce milieu. Je retiendrai de toi ton incroyable énergie et tu es un exemple de persévérance qui m'a accompagné depuis mon stage de master 2. Tu m'as ensuite présentée à Pierre, et vous m'avez initiée à un sujet d'actualité. Cette thèse, hybride par sa méthodologie, vous m'avez aidé à me l'approprier en m'accompagnant au mieux malgré le contexte sanitaire et les contraintes personnelles qui n'étaient pas toujours idéales. Nous en sommes toutefois arrivés au bout, et je ne suis pas peu fière du travail accompli ensemble! Je vous remercie donc pour votre patience, votre écoute, vos encouragements et vos conseils d'orientation.

Un grand merci aux rapporteurs de cette thèse, Karine Sartelet, Paolo Laj et Denis Petitprez pour avoir accepté de poser un regard critique, mais toujours bienveillant sur ce manuscrit, ce qui m'a aidé à préparer au mieux la soutenance. Je remercie les rapporteurs mais aussi les examinateurs, Martin Gysel et Céline Mari, ainsi que Véronique Pont, invitée lors de la soutenance, d'avoir fait le déplacement pour assister à ce jour si important dans une carrière de chercheur. Ce fut un plaisir de vous présenter notre travail et d'échanger avec vous. Merci également aux membres de mon comité de suivi, Véronique, Marc Mallet et Claudia Di Biagio. Tout au long de ces trois années, vous avez contribué à nos choix méthodologiques et à nos analyses grâce à votre expertise.

J'ai eu la chance de mener ce doctorat dans un cadre de travail très agréable, avec des moyens humains et matériels très appréciables, et pour cela je remercie mon laboratoire d'accueil le CNRM en les personnes de Nadia Fourrié, Samuel Morin et Marc Pontaud.

Viennent maintenant les contributions "indirectes", les petites mains au grand coeur. Tout d'abord, je tiens à mettre en lumière la fabuleuse équipe MNPCA. Au risque de reprendre les termes de quasi tous les thésards qui y sont passés, cette équipe, c'est une vraie famille. Personnellement, je suis arrivée dans l'équipe "virtuellement" en plein confinement, durant mon stage de master 2. Thierry et Brigitte, malgré la distance, ont su m'aider au mieux pour prendre en main les différents instruments aérosols et de Lyon déjà, je savais que je serais bien épaulée en arrivant à Toulouse. Et effectivement, chez MNPCA les valeurs fondamentales sont le partage, l'entraide et le soucis de l'autre. C'est ainsi que se font toutes les pauses café, l'appel pour aller manger tous ensemble au restaurant des personnels, les repas de Noël, les pots en tout genre... Merci à Fred de fédérer cette équipe mais aussi à tous ses membres, des plus anciens, Thierry, Jean-Michel et Fabrice, aux plus fraîchement arrivés, Marine, Géraldine, et Agathe, de la faire vivre. Merci à Greg pour ses précieux conseils, à Pauline pour ses

discussions si dynamiques et d'avoir tant insisté sur l'importance de s'accorder des moments à soi, sans travailler.

Je pense bien évidemment à ceux dont la passage a été un vrai rayon de soleil, Cylia, Inès, Armand, Mathilde Justine, Léa, Pierre. Vous n'imaginez pas à quel point un "courage" dans la journée d'un doctorant en fin de thèse, ça peut émouvoir et faire du bien !

A ceux qui sont partis pour d'autres aventures, Brigitte, Laurent, Alistair, Axel et William, merci pour votre bienveillance et vos partages d'expérience.

Plus généralement je remercie tout le groupe GMEI ainsi que son chef Quentin Libois, j'espère qu'il y aura d'autres événements "team-building" qui permettent de se découvrir parfois les pieds dans la boue, mais toujours le sourire aux lèvres.

Je tiens maintenant à remercier ces personnes si spéciales, qui ont été dans les coulisses et au plus proche de moi pendant ces trois ans et demi. Merci d'abord à Nicolas, mon mentor de bureau à la personnalité dynamique et si solaire. Merci entre autre de m'avoir obligé à lever le pied et à prendre ces pauses tea-time en première année. Tout bien réfléchi, je ne pense pas que j'aurais pu tenir sur la durée sans toi ! A ma grande soeur, Maroua, un immense merci, et un gros câlin pour tout ce que tu as fait pour moi, tes encouragements, tes conseils, ton attention, ton sourire, le partage de ta culture et de ta langue aussi, et j'en passe. Je serai toujours reconnaissante d'avoir pu croiser ta route. A ma nouvelle-ancienne co-bureau, Ale, gracias por todo, I really appreciated our discussions. I learnt a lot from you (especially the bad words in Spanish ;)), and if I could formulate one regret, it is that I wish I'd known you sooner !

Et enfin à tous mes amis hors GMEI/MNPCHA, Edith, merci pour tes conseils de vie, Judicaël pour tous ces moments hors Météo, Élisabeth pour ta bonne humeur et ta sensibilité, Jérémy, Marania ma copine d'enfance et ceux qui ne sont pas sur Toulouse, mais à qui je pense très fort...

Enfin, je remercie toute ma famille. En particulier ma grande soeur, qui m'a fait et vu grandir depuis le début de ma thèse, merci d'être toujours là malgré la distance. Tu as forgé la personne que je suis aujourd'hui et je suis fière d'avoir une grande soeur telle que toi. Ma petite soeur, merci pour tes encouragements, pour ta grande sensibilité et ton altruisme qui sont de magnifiques qualités. A mes parents, les mots ne suffiraient pas pour décrire la gratitude que je ressens de vous avoir à mes côtés. Vous m'avez toujours soutenu dans tous mes projets et n'avez jamais douté de moi. Je n'oublierai jamais que ce titre de docteur, je vous le dois. Merci d'avoir fait ce si long voyage pour assister à ce jour si cher pour moi, merci de m'avoir supporté durant cette dernière ligne droite. Le jour de ma soutenance, j'étais fière de me tenir devant vous, et de voir cette fierté se refléter dans vos yeux.

Et enfin, à mon compagnon Bastien ; nous l'avons fait, nous avons fini ces thèses ensemble ! Je te remercie de faire partie de ma vie et je remercie le ciel d'avoir fait croiser nos destinées. Que la fin de cette aventure doctorale marque comme toi comme pour moi le début d'une nouvelle aventure commune !

Table des matières

Acronymes et notations	xv
Introduction	1
1 Généralités	3
1.1 Généralités sur les aérosols	4
1.2 Définition et cycle de vie du Carbone-Suie	14
1.3 Interactions BC et climat	20
1.4 Le BC dans les modèles de climat : représentation actuelle et améliorations nécessaires	25
1.5 Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	32
2 Méthodologie	35
2.1 Campagne de mesures	36
2.2 Simulations CNRM-ALADIN	57
2.3 Conclusion	61
3 Elaboration d'une filière de traitement du SP2	63
3.1 Fichiers d'acquisition du SP2	64
3.2 Détermination de la masse de rBC	65
3.3 État de mélange du rBC	73
3.4 Conclusion	85
4 Intercomparaison de trois méthodes de mesures de la concentration en carbone suie	87
4.1 Introduction	88
4.2 Résumé de l'article en français	88

4.3	Article : <i>Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe</i>	89
5	Etude des processus influençant la variabilité des propriétés microphysiques et optiques des aérosols et du carbone suie au Pic du Midi	123
5.1	Introduction	124
5.2	Résumé de l'article en français	124
5.3	Article : <i>Higher absorption enhancement of black carbon in summer shown by two year measurements at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees</i>	125
5.4	Résultats complémentaires : Overview des analyses en microscopie	166
6	Modélisation du BC dans le modèle de climat CNRM-ALADIN	171
6.1	Introduction	172
6.2	Évaluation générale du BC au PDM	175
6.3	Etude de cas	184
6.4	Sensibilité de l'effet climatique du BC à son absorption	191
6.5	Conclusion	199
	Conclusion et perspectives	201
7	Annexes	207
	Annexe A	207
	Annexe B	211
	Annexe C	221
	Bibliographie	223

Table des figures

1	Glaciers de l'Arctique à gauche et de l'Himalaya à droite recouverts de particules contenant du BC.	2
1.1	Distribution en taille des aérosols type, répartie en quatre modes. Source : Lambert, (2011).	7
1.2	Effets des aérosols sur le climat. La partie de gauche montre les effets relatifs aux interactions aérosols-rayonnement (appelés ERFari), regroupant les effets directs et semi-directs détaillés dans le 4 ^e rapport du GIEC (AR4, Solomon et al. (2007)). La partie de droite montre les effets impliquant les interactions aérosols-nuages (appelées ERFaci) relatifs aux effets radiatifs et au temps de vie des nuages dans l'atmosphère. Source : 5 ^e rapport du GIEC, Stocker et al. (2014)	9
1.3	Forçage radiatif effectif des différentes espèces atmosphériques gaz et aérosols. Source : Figure 6.12 issu du rapport du GIEC, Szopa et al. (2021)	11
1.4	Contribution des a) secteurs et b) régions du monde émetteurs des principaux aérosols avec un effet sur le climat pour l'année 2014. Ce graphique ne concerne que les émissions anthropiques. Adapté de Szopa et al. (2021)	16
1.5	Représentation schématique des différentes morphologies et états de mélange de particules de BC. Les trois types caractéristiques de mélanges internes sont représentés : BC entièrement recouvert de coating, BC partiellement recouvert, ou coating concentré sur un très petite fraction du BC. Ce schéma est non-exhaustif des formes et mélanges naturellement présents dans l'atmosphère car des états intermédiaires existent.	17
1.6	Image de particules de suie prises au Microscope Electronique à Transmission (MET). Les particules ont été prélevées au PDM le 29/09/21 et analysées au Centre de Micro-caractérisation Raimond Castaing en avril 2022. Les flèches vertes indiquent les particules de suie. Leur morphologie fractale est représentative de particules de suie plutôt jeunes.	19
1.7	Cycle de vie des particules contenant du BC, de leur émission à leur élimination de l'atmosphère, en passant par leur transport et leur vieillissement. Les interactions des particules contenant du BC dans le nuage (condensation, gel, collision, adsorption de vapeur d'eau,etc...) ne sont pas représentées.	20
1.8	MAC des trois espèces absorbantes les plus communes que sont le carbone brun, les poussières désertiques et le carbone-suie en fonction de la longueur d'onde d'absorption. Source : Samset et al. (2018)	22

1.9	E_{abs} du BC réfractaire (rBC) en fonction de la fraction massique de coating en mélange interne avec le BC, notée MR_{rBC} , pour des mesures faites en laboratoire et in-situ. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure ou à l'écart-type standard des mesures.	23
1.10	Biais moyen entre différents modèles de climats utilisés lors de l'intercomparaison AeroCom (<i>Aerosol Comparisons between Observations and Models</i>), Phase III pour différents paramètres (Émissions annuelles, temps de vie, masse intégrée sur la colonne atmosphérique, section efficace d'extinction, et épaisseur optique (notée AOD dans cette thèse) de la représentation du BC. Les nombres en gris représentent respectivement la valeur médiane et l'interquartile du paramètre noté en abscisse. La zone grise montre la dispersion des modèles (valeurs interquartiles). Certaines valeurs erronées de MEC et de AOD ont été filtrées. Adapté de Gliß et al. (2021)	26
1.11	Les quatre états de mélange du BC courants dans les modèles de climat (adapté de Zhang et al., 2015). Chaque sphère peut être de composition chimique différente.	29
1.12	Épaisseur optique d'absorption des aérosols (AAOD) simulée avec le modèles Geos-CHEM, à 440 et 775 nm. Les couleurs du fond représentent les résultats de la simulation et les points superposés montrent les mesures issues du réseau de radiomètres AERONET (<i>AEROSOL ROBOTIC NETWORK</i>). Source : Wang et al. (2014a)	32
2.1	Vues satellites et photographie de l'Observatoire du PDM dans les Hautes-Pyrénées (©IGN et ©Google Earth)	37
2.2	Principaux instruments de la campagne au PDM dont les données ont été utilisées dans cette thèse.	38
2.3	Thermogramme de l'analyse d'un filtre au Sunset. les différentes phases de l'analyse en atmosphère inerte, oxydante puis la quantification du méthane sont indiqués en fond coloré. Les pics du FID correspondant à la quantité de OC, PyrC puis EC sont indiqués en-dessous de l'axe des abscisses.	45
2.4	Schéma du dispositif optique du SP2 (adapté de Schwarz et al. (2006)) montrant les quatre canaux de détection, deux pour l'incandescence, un pour la diffusion et un pour la position de la particule. Le flux d'aérosol est en réalité perpendiculaire au plan contenant les quatre canaux de détection.	48
2.5	Montage expérimental pour la calibration des détecteurs d'incandescence du SP2 avec le fullerène. Les flèches noires symbolisent les sorties des instruments.	49

2.6	Images prises au MET du Centre de Caractérisation Raimond Castaing d'un grille de prélèvement de particules du plus faible (gauche) au plus fort grossissement (droite).	52
2.7	Exemple de rétrotrajectoire de masse d'air arrivant au PDM le 15 juillet 2019 à 14H UTC calculée avec le modèle de dispersion atmosphérique HYSPLIT. La partie du haut montre la progression de la masse d'air en fonction des latitude et longitude, et la partie du bas montre sa progression verticale en fonction du temps avant l'arrivée au PDM.	53
2.8	Concordance entre l'humidité relative journalière mesurée au PDM et les précipitations calculées par HYSPLIT. Les jours où des précipitations ont eu lieu dans les masses d'air arrivant au PDM (en rouge) présentent majoritairement une humidité relative supérieure à 85 %.	54
2.9	Quantité de radon anabatique moyennée par jour en fonction du rang anabatique. Chaque point du graphique représente un jour d'observation, classé du jour le plus influencé par les vents anabatiques à gauche au jour le moins influencé par les vents anabatiques à droite. La ligne verticale rose marque le rang seuil, avant lequel les jours peuvent être considérés comme influencés par la couche limite atmosphérique. Le graphique inséré représente les composites diurnes de l'anomalie de l'activité du radon pour différentes valeurs de rangs, en utilisant le même code couleur que dans le graphique principal.	56
2.10	Domaine Euro-Méditerranéen utilisé dans cette thèse pour les simulations ALADIN.	60
3.1	Schéma illustrant les signaux d'incandescence et de diffusion produits par une particule contenant du rBC en mélange interne et détectée par le SP2. Les lignes verticales en pointillés font correspondre les différents moments de passage de la particule dans le faisceau laser et les signaux laser. Lorsque le BC entre dans le faisceau laser, son signal de diffusion augmente jusqu'à ce que son enrobage commence à s'évaporer. Le signal de diffusion décroît ensuite jusqu'à évaporation totale du coating de la particule contenant du rBC puis ré-augmente suite à la diffusion du noyau de rBC, simultanément avec l'apparition du signal d'incandescence. Les deux signaux commencent à décroître lorsque le noyau de rBC commence à s'évaporer et que la particule s'éloigne du centre du faisceau laser. L'écart de temps Δt est calculé entre le premier pic de diffusion et le pic d'incandescence.	66
3.2	Schéma du traitement de la voie Incandescence du SP2. Les données de sortie de PySP2 sont encadrées en bleu et écrites en gras.	67
3.3	Courbes de calibration de la voie incandescence tracées avec les hauteurs de pics obtenue avec PySP2 (en vert) et le PSI SP2 toolkit en rouge.	69

3.4	Distributions en taille de la masse (haut) et du nombre (bas) de rBC mesurés par le SP2 et représentés avec une somme de trois modes log-normaux. Les points noirs représentent les classes de tailles de rBC mesurés par le SP2, et les courbes en couleur représentent les ajustements.	70
3.5	Comparaison entre les M_{rBC} calculés avec le SP2 PSI Toolkit et PySP2. Les données ont été moyennées sur 10 minutes entre le 26 et le 28 juillet 2020. Les figures du haut montrent à gauche les séries temporelles de M_{rBC} et l'incertitude associée, et à droite l'histogramme associé avec les M_{rBC} moyens et leurs incertitudes représentées respectivement par les lignes pleines et pointillées. Les figures du bas montrent le biais (estimé comme la différence entre le M_{rBC} estimé par PySP2 et celui estimé avec le SP2 PSI Toolkit) et son histogramme associé à droite. Les données M_{rBC} ont été ici mesurées pour des noyaux rBC entre 90 et 580 nm, sans correction de la fraction massique manquante. . . .	72
3.6	Diagramme représentant la procédure de traitement appliquée dans la méthode "Delay-time", afin de déterminer si une particule contient du rBC et si oui, si elle présente un coating important ou non. Les données de sortie du programme sont entourées en rouge.	74
3.7	Histogramme bimodal des Δt calculés pour 20368 particules contenant du rBC mesurées en 2019. La droite verticale rouge indique le Δt seuil utilisé pour distinguer les particules contenant du rBC avec un coating faible à modéré de celles avec un coating important. Ce seuil correspond à la valeur de Δt pour laquelle la densité de particules entre les deux modes est minimale.	76
3.8	Diagramme représentant la procédure de traitement appliquée dans la méthode "LEO" afin de déterminer les sections efficaces de diffusions vues par le SP2 de la particule de BC avec son éventuel coating, de celle du noyau de BC, notés $Q_{sca,rBC\ whole}$ et $Q_{sca,rBC\ core}$ respectivement. Ces paramètres de sortie sont encadré d'un trait bleu épais. Les repères A, B, C et D font référence aux étapes 1, 2, 3 et 4 de la procédure LEO décrites ci-après.	78
3.9	Courbes de calibration de la voie diffusion tracées avec les hauteurs de pics obtenue avec PySP2 (en bleu) pour du sulfate d'ammonium (sphères) et des PSL (losanges pleins) et le SP2 PSI toolkit en rouge pour du sulfate d'ammonium.	79
3.10	Signaux de particules purement diffusantes détectées par le SP2, normalisés par leur intensité maximale et centrés sur le temps moyen auquel leur intensité est maximale. Les variables σ , $t_5\%$ et t_{centre} , nécessaires aux étapes 3 et 4 de LEO, sont annotées sur la figure.	80
3.11	Schéma explicitant l'utilisation de la table de Mie pour retrouver le diamètre totale de la particule contenant du rBC et de son noyau de rBC.	81

3.12	Hauteurs maximales de 88378 signaux de particules purement diffusantes mesurées le 28 mars 2019 entre minuit et 7H31 UTC et traitées avec LEO en ordonnée et avec la méthode de de calibration des signaux de diffusion (moyenne des trois points dont l'intensité est la plus forte). Les points sont colorés par date, pour vérifier si aucune déviation temporelle n'a eu lieu. Les droites verticales rouges indiquent la plage de diamètres valides pour le traitement LEO et les diamètres optiques correspondants.	82
3.13	Diamètres de noyau réfractaire de rBC déterminés avec la voie incandescence $D_{rBC,core}$ en fonction des diamètres optiques de noyau de BC déterminés avec la méthode LEO $D_{sca,rBC,core}$, pour 4665 particules de rBC mesurées le 28 mars 2019, entre minuit et 7h31 UTC. La cohérence est assurée au dessus de 175 nm.	83
3.14	Fraction massique de matière réfraction contenue dans les particules de rBC analysées MR_{rBC} , en fonction de l'écart de temps entre le pic de diffusion et le pic d'incandescence. Les figure du haut et de droite représentent les histogrammes de Δt et de MR_{rBC} , respectivement. Les lignes en pointillés délimitent les zones où les rBC possèdent un coating fin pour les repères A et B et épais pour le repère C.	85
5.1	Ensemble de rétrotrajectoires de masses d'air arrivant au PDM le 01/04/21 .	167
5.2	Différentes morphologies de particules contenant de la suie, de la plus fractale en haut à la plus sphérique en bas à droite.	168
5.3	Différentes répartitions du coating observées sur les particules contenant de la suie de la grille analysée.	169
5.4	Composition élémentaire moyenne des particules contenant de la suie analysées.	170
5.5	Cartographie d'une particule contenant de la suie réalisée avec le mode scan du MET-EDS. Les différents éléments chimiques composants la particule sont symbolisés par différents couleurs.	170
6.1	a) Épaisseurs optiques d'absorption des aérosols, b) épaisseur optiques du BC simulées à 550 nm, c) $M_{BC,sim}$ moyens surfaciques et d) à 3 kms d'altitude en été et en hiver et maximum à la surface du modèle issu de la simulation de référence. Le PDM est représenté par une croix rouge.	174
6.2	Pression atmosphérique aux différents niveaux verticaux simulée dans ALADIN-Climat pour la maille horizontale contenant le PDM. Le trait horizontal noir correspond à la pression atmosphérique moyenne mesurée au PDM et les niveaux verticaux correspondants sont représentés par des traits verticaux en pointillés bleus.	175

6.3	a) Série temporelle et b) statistiques saisonnières des concentrations en BC simulées par ALADIN $M_{BC,sim}$ à la surface du modèle en rouge et à la pression atmosphérique moyenne mesurée au PDM en bleu, comparées à $M_{rBC,meas}$ mesuré en vert. Les graphiques c) et d) présentent la série temporelle et les statistiques du rapport $M_{BC,sim}/M_{rBC,meas}$ pour ces deux niveaux verticaux. Concernant b) et d), les boîtes, et leurs moustaches indiquent les 25e, 75e, 10e et 90e centiles. Les lignes horizontales et les points gris représentent les valeurs médianes et moyennes. Données moyennées par jour.	177
6.4	Séries temporelles et statistiques saisonnières de a) M_{BC} , b) $\sigma_{sca,550}$, c) $\sigma_{ap,550}$, d) $SSA_{aer,550}$ et e) $MAC_{BC,880}$ simulés par ALADIN en rouge et mesurés en noir au PDM. Les encadrés vert, orange et rouge mettent en évidence les cas d'études 1 (émission régionale de feux de biomasse), 2 (émission régionale de combustion d'énergie fossile) et 3 (émission et transport longue distance de combustion de biomasse), respectivement. Ces trois cas seront présentés par la suite. La description des boîtes dans les panneaux de droite est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour.	179
6.5	Images du satellite MODIS montrant le transport d'aérosols transatlantique dans un cas de feux extrêmes en Californie (USA), entre le 28 mai 2019 et le 2 juin 2019. L'échelle de couleur superposée au planisphère quantifie l'Aerosol index, une mesurande de l'extinction lumineuse des aérosols. Source : FIRMS, le service de surveillance des feux de la NASA.	180
6.6	Émissions de BC issu de combustion de biomasse (BB) ou d'énergie fossile (FF) dans ALADIN en hiver et en été	182
6.7	Séries temporelles et statistiques saisonnières de $M_{BC,sim}$ dans a) et b) la simulation No_glob_aer, c) et d) la simulation No_BB et e) et f) la simulation No_FF comparés à M_{rBC} mesuré au PDM en noir. Les graphiques b), d) et f) montrent le rapport $RM_{BC} = M_{BC,sim}/M_{rBC,meas}$ avec la ligne horizontale indiquant $y=1$. La description des boîtes dans les panneaux de droite est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour.	183
6.8	Cas d'étude 1 : Transport de BC issu de combustion de biomasse avec en a) les émissions de feux de biomasse issues de la simulation No_FF, en b) les émissions de combustion d'énergies fossiles issues de la simulation No_FF, et en c) l'altitude de la masse d'air arrivant au PDM le 28 février 2019 à 22h UTC. Les émissions sont des moyennes journalières pour les émissions de feux de biomasse et mensuelles pour les émissions anthropiques.	185
6.9	Carte d'écobuages prévus pour février 2019 dans la zone pyrénéenne. Source : https://www.serpico.net/sdis/carte/	186

- 6.10 Cas d'étude 2 : Transport de BC issu de combustion d'énergies fossiles avec en a) les émissions de feux de biomasse issues de la simulation No_FF, en b) les émissions anthropiques issues de la simulation No_FF, et en c) l'altitude de la masse d'air arrivant au PDM le 12 octobre 2019 à 12h UTC. Les émissions sont des moyennes journalières pour les émissions de feux de biomasse et mensuelles pour les émissions anthropiques. 187
- 6.11 Rétrotrajectoire de la masse d'air arrivant au PDM le 29 septembre 2020 à 12h avec sur le panneau du haut sa progression spatiale, et sur le panneau du bas sa progression temporelle en altitude. Les points rouges représentent tous les feux détectés par le satellite MODIS, aux Etats-Unis d'Amérique et au Mexique pour la journée du 17 septembre 2020. Le trait en pointillés vert représente une partie du chemin orbital du 24 septembre 2020 vers 15h (UTC) du satellite embarquant le lidar CALIPSO. L'étoile verte sur la panneau du bas représente le moment où la rétrotrajectoire de la masse d'air aurait rencontré cette orbite. 188
- 6.12 Rétrodifffusion totale (parallèle et perpendiculaire) mesurée à 532 nm par le lidar embarqué (sur satellite) CALIPSO le 24 septembre 2020 aux alentours de 15h. L'encadré rouge met en évidence la partie du panache d'aérosols qu' a pu rencontrer la masse d'air arrivant au PDM le 29 septembre 2020. 189
- 6.13 a) Températures de surface T_{surf} , b) Fraction de couvert nuageux CAF, c) Rayonnement reçu en surface et d) DRF_{BC} horaires simulés et mesurés (sauf pour le DRF_{BC}) au PDM pour les trois cas d'études BB_reg,FF_reg et BB_am193
- 6.14 a) Série temporelle et b) statistiques saisonnières du DRE_{BC} pour la simulation de référence (valeur de MAC_{BC} par défaut) en noir, la simulation MAC_sum et MAC_win en rouge (Valeurs de MAC_{BC} expérimentales de l'été et de hiver pour les deux bins du BC) et la simulation MAC_sum_h (Valeurs de MAC_{BC} expérimentales de l'été pour le bin hydrophile du BC) en bleu. La description des boîtes de b) est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour. 194
- 6.15 Répartition spatiale des valeurs de DRE_{BC} au sommet de l'atmosphère calculés pour les étés 2019-2020 avec a) le MAC_{BC} par défaut, b1) et b2) le MAC_{rBC} mesuré au PDM, c1) et c2) la différence de DRE_{BC} induite par le changement de MAC_{BC} dans le modèle, et d1) et d2) la représentation de l'effet semi-direct. Pour b1), c1) et d1) le MAC est changé pour les deux bins du BC, hydrophile et hydrophobe, et pour b2) c2) et d2) seul le MAC du bin hydrophile est changé. 195
- 6.16 Effets d'un changement du MAC_{BC} sur a) la fraction nuageuse (Cloud Area Fraction, CAF), c) les précipitations et la température de l'air à c) 3 km d'altitude et d) en surface. Pour chaque variable, Δ représente la différence entre les simulations où le MAC a été modifié pour le bin hydrophile 'MAC_sum_h' et la simulation 'Ref' Les données sont moyennées sur les étés de la campagne. 197

6.17	Changement de a) température et b) concentration en BC induits par le changement du $MAC_{BC,sim}$ pour Milan, Alger et Cracovie	199
7.1	Comparaison de $M_{BC,sim}$ dans la simulation de référence avec la somme des $M_{BC,sim}$ des simulations No_FF et No_BB.	221
7.2	Comparaison de $M_{BC,sim}$ dans la simulation de référence avec $M_{BC,sim}$ dans les simulations MAC_sum et MAC_win.	222

Liste des tableaux

1.1	Principales émissions mondiales annuelles d'aérosols primaires et secondaires. Sources : Xu et al. (2021); Boucher et al. (2016); Seinfeld and Pandis (2016); Chen et al. (2022).	5
1.2	Caractéristiques des trois principaux aérosols absorbants dans l'atmosphère. Sources : Samset et al. (2018); Liu et al. (2020); Corbin and Gysel-Beer (2019); Szopa et al. (2021); Xu et al. (2021); Chen et al. (2022).*concernant le BrC sous forme de <i>Tar balls</i> (Pósfai et al., 2003).	13
1.3	Exemples de modèles utilisés dans la phase III de AeroCom, cités par Gliß et al. (2021), ainsi que les modèles de climat du CNRM (global CNRM-ESM2-1, et régional CNRM-ALADIN). GCM, RCM, WFM, ESM et CTM signifient Modèle Global de Climat, Modèle régional de climat, Modèle de prévision du temps, Modèle du Système Terre, et Modèle de Chimie Transport, respectivement. Le schéma du BC utilisé fait référence à la représentation de la distribution en taille des particules de BC (voir le texte pour plus de détails).	26
2.1	Instrumentation aérosols, gaz et paramètres météorologiques installés au PDM et utilisés dans cette thèse.	39
2.2	Instruments utilisés pour caractériser le BC au PDM dans cette thèse	43
2.3	Paramètres d'entrée du BC dans le modèle ALADIN	59
2.4	Caractéristiques des simulations ALADIN	61
3.1	Différents seuils Δt présents dans la littérature et utilisés dans la méthode Delay Time.	77
5.1	Description des grilles analysées au MET-EDS. Les origines des masses d'air ont été déterminées avec Hysplit, et les M_{rBC} et l'état de mélange du rBC caractérisé ici par le MF.	166
5.2	Compositions chimiques des particules contenant de la suie analysées.	169

- 6.1 Comparaison des propriétés optiques et du BC mesurés et simulés au PDM pour les trois cas d'études, colorées par valeur du biais Simulation/mesures allant du rouge foncé pour les surestimations les plus fortes du modèle, au bleu foncé pour ses plus fortes sous-estimations. Les valeurs sont des moyennes journalières calculées sur les journées du 30/09/20 pour le cas 1 (long-transport de combustion de biomasse), du 28/02/19 pour le cas 2 (combustion de biomasse régionale) et du 12/10/19 pour le cas 3 (combustion d'énergie fossile régionale). Les mesures sont données avec leurs incertitudes associées. 191

Acronymes et notations

0.0.1 Acronymes

Campagnes et programmes internationaux :

ACTRIS : Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure network

AeroCom : Aerosol Comparisons between Observations and Models

EUSAAR : European Supersites for Atmospheric Aerosol Research

GAW : Global Atmosphere Watch

h-BC : Hygroscopic Black Carbon

IAGOS : In-service Aircraft for a Global Observing System

ICOS : Integrated Carbon Observation System

Laboratoires et institutions :

CNRM : Centre National de Recherches Météorologiques

CNRS : Centre National de Recherches Scientifiques

CRA : Centre de Recherches Atmosphériques

GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (ou IPCC en anglais)

GMEI : Groupe de Mesure Expérimentale et Instrumentale

MNPCA : Microphysique des Nuages et Physico-Chimie de l'Atmosphère

NASA : National Aeronautics and Space Administration

NCEP : National Center for Environmental Prediction

NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration

P2OA : Plateforme Pyrénéenne d'Observation de l'Atmosphère

CAMS, : Copernicus Atmosphere Monitoring Service

Noms météorologiques et lieux :

CCN : Cloud Condensation Nuclei

CO₂ : Dioxyde de Carbone

CFC : chlorofluorocarbures

HCFC : Hydrochlorofluorocarbures

FT : Free Troposphere

IR : Infra-Rouge

PBL : Planetary Boundary Layer

PDM : Pic du Midi

UTC : Universel temps Coordonné

Variables atmosphériques/météorologiques :

AAE : Absorption Angström Exponent

AAOD : Absorbing Aerosol Optical Depth
AFE : Absorption Forcing Efficiency
AOD : Aerosol Optical Depth
ATN : Atténuation
BC : Black Carbon
BrC : Brown Carbon
CO : Carbon Monoxide
DRE : Direct Radiative Effect
DRF : Direct Radiative Forcing
eBC : Equivalent Black Carbon
EC : Elemental Carbon
ERFaci : Effective Radiative Forcing – Aerosol-Cloud Interactions
ERFari : Effective Radiative Forcing – Aerosol-Radiation Interactions
GSD : Geometric Standard Deviation
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MAC : Mass Absorption Cross-Section
MEC : Mass Extinction Cross-Section
MR : Mixing Ratio
OC : Organic Carbon
OD : Optical Depth
PyrC : Pyrolysed Carbon
rBC : Refractive Black Carbon
RF : Radiative Forcing
RH : Relative Humidity
SAE : Scattering Angström Exponent
SSA : Single Scattering Albedo
TC : Total Carbon

Instrumentation et modèles météorologiques :

AE33 : Aethalomètre modèle AE33
ALADIN : Aire Limitée Adaptation dynamique Développement InterNational
ARPEGE : Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle
CCD : Charge Coupled Device
CMIP : Coupled Model Intercomparison Project
CPC : Condensation Particle Counter
CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy
CTM : Chemistry Transport Model
DMA : Differential Mobility Analyser
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometer
EDX : Energy Dispersive X-ray
ESM : Earth System Model
GCM : General Circulation Model
GDAS : Global Data Assimilation System
GFAS : Global Fire Assimilation System

GFED : Global Fire Emissions Database
HTDMA : Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser
HYSPLIT :Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
LEO (method) : Leading-Edge Only method
MAAP : Multi-Angle Absorption Photometer
MEB : Microscope Électronique à Balayage
MET : Microscope Électronique à Transmission
OPC : Optical Particle Counter
PMT : Photo Multiplier Tube
RCM : Regional Climate Model
SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer
SP2 : Single Particle Soot Photometer
TACTIC :Tropospheric Aerosols for ClimaTe In CNRM
WAI : Whole Air Inlet
WFM : Weather Forecast Model

0.0.2 Notations

Lettres latines :

C : Facteur de correction de la diffusion multiple à travers le filtre de l'aethalomètre
D : Diameter
 E_{abs} : Absorption Enhancement
I : Intensité
L : Temps de vie moyen dans l'atmosphère
M : Concentration en masse
N : Concentration en nombre
Q : Section efficace
r : Coefficient de Pearson
 $R_{fit/meas}$: Fraction en masse de Carbone Suie réfractaire non détectée par le SP2
T : Température

Lettres grecques :

σ_{abs} : Coefficient d'absorption
 σ_g : Écart-type
 σ_{sca} : Coefficient de diffusion
 ρ : Masse volumique
 λ : Longueur d'onde

Introduction

« Juillet 2023 vient d'être déclaré mois le plus chaud jamais enregistré au monde » - c'est la phrase d'accroche à la une de nombreux journaux internationaux, et un constat établi par l'Organisation Météorologique Mondiale¹. D'autres records associés à celui-ci marquent le mois de juillet : moyenne mondiale journalière et mensuelle de température de l'air en surface la plus forte (17.08°C, et 16.95°C respectivement) et plusieurs records nationaux de température battus (Turpan en Chine, Phoenix aux USA, Sicile en Italie). En conséquence de ces températures élevées, des sécheresses sans précédent, des millions de morts humaines et animales, des incendies innombrables, des pénuries alimentaires qui pourraient empirer dans les années à venir. Ainsi, d'après une compilation de près de 180 études climatiques, le changement climatique pourrait causer la mort de près d'un milliard de personnes au XXIe siècle². Bien que le phénomène climatique *El nino* soit partiellement à l'origine de ces chaleurs, les émissions anthropiques, et notamment issues de la combustion d'énergies fossiles, ont eu un effet catalytique³. Parmi ces émissions issues d'énergies fossiles, le carbone-suie (BC, de l'anglais *Black Carbon*) est le seul aérosol à effet radiatif positif. Il a ainsi contribué à une élévation de 0.1 °C de la température moyenne globale en surface entre 1750 et 2019, selon le dernier rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Etudes sur le Climat, [Szopa et al. \(2021\)](#)). Ses effets climatiques s'exercent à travers ses interactions avec le rayonnement solaire, qu'il a la capacité d'absorber et de réémettre sous forme de chaleur, mais aussi avec les nuages, dont il peut modifier la formation, le développement, et le temps de vie avant les prochaines précipitations. Suite à son émission le BC peut rapidement se mélanger avec d'autres espèces chimiques qui vont modifier ses propriétés optiques et son affinité avec la vapeur d'eau ([Sedlacek et al., 2022](#); [Peng et al., 2016](#); [Li et al., 2018](#)). Avec des émissions annuelles anthropiques moyennes estimées à 6.2 Tg en 2017 ([Wu et al., 2021](#)), le BC est donc assurément un acteur important dans le changement climatique. Malgré des émissions anthropiques mondiales en baisse suite aux différents protocoles visant à réduire l'impact humain sur le climat et améliorer la qualité de l'air, cette diminution est moins évidente concernant les émissions de BC issues de la combustion de biomasse. En effet, les feux de forêts, avec entre 15% et 30 % des émissions totales de BC ([Xu et al., 2021](#); [Hoesly et al., 2018](#)), en sont une source majeure, et leur nombre et les surfaces brûlées augmentent de façon exponentielle avec la hausse des températures globales de l'atmosphère et la sécheresse ([Gutierrez et al., 2021](#); [Williams et al., 2019](#)). Lorsque le BC est produit par des feux suffisamment intenses générant de la pyro-convection, il peut être injecté jusque dans la stratosphère, et être ainsi transporté sur de très longues distances et affecter des zones jusqu'alors préservées de la pollution humaine telles que les pôles ou les massifs montagneux, comme l'illustrent les photographies de la figure 1 ([Zanatta et al., 2018](#); [Sun et al., 2021](#)). Ces zones sont particulièrement sensibles de par leur rôle de réservoir en eau, leur écosystème unique et leur capacité à absorber le

1. <https://public.wmo.int/en/media/news/copernicus-confirms-july-2023-was-hottest-month-ever-recorded>

2. <https://www.sciencealert.com/scientists-warn-1-billion-people-on-track-to-die-from-climate-change>

3. <https://www.geo.fr/environnement/canicule-de-plus-en-plus-longues-resultat-changement-climatique-mode-turbo-nombre-jours-gaz-effets-serre-215770>



(a) © Henrik Egede Lassen/Alpha Film



(b) © NASA's Johnson Space Center

FIGURE 1 – Glaciers de l'Arctique à gauche et de l'Himalaya à droite recouverts de particules contenant du BC.

dioxyde de carbone. Il est donc important de comprendre au mieux le transport des particules contenant du BC jusqu'à ces zones et ses propriétés optiques pour mieux évaluer les conséquences climatiques associées.

Les modèles de climat régionaux, apparus à la fin des années 1980 ([Dickinson et al., 1989](#); [Giorgi and Bates, 1989](#)), sont des outils utiles et performants afin de prédire les éventuelles hausses de température et ce, à une résolution temporelle et spatiale de plus en plus fine. Toutefois, la représentation des émissions de BC, de son cycle de vie (vieillesse dans l'atmosphère et temps de vie), de ses propriétés optiques et de leur élimination de l'atmosphère dans les modèles de climat reste soumise à de nombreuses incertitudes qui se répercutent sur l'estimation de leur effet radiatif. L'un des défis techniques au regard des simulations climatiques est l'optimisation du temps de calcul, dans le but d'être suffisamment précis tout en conservant un temps de calcul raisonnable et en modérant notre dépense énergétique. Pour ce faire, des hypothèses simplificatrices sont faites dans la représentation du BC dans les modèles de climat. Ces hypothèses mériteraient d'être revues au vu des biais importants entre les résultats des simulations et les observations de télédétection. Des études expérimentales supplémentaires sont donc primordiales pour enrichir les bases de données sur lesquelles s'appuient les modèles et consolider les hypothèses qu'ils emploient.

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse, avec pour objectif de caractériser les propriétés des particules contenant du BC loin de ses sources d'émission directes et ensuite d'en quantifier l'effet radiatif.

Généralités

Sommaire

1.1	Généralités sur les aérosols	4
1.1.1	Sources et cycle de vie des aérosols	4
1.1.2	Propriétés microphysiques des aérosols	6
1.1.3	Composition chimique des aérosols	6
1.1.4	Impacts des aérosols sur la santé	7
1.1.5	Effets des aérosols sur le climat	8
1.1.6	Propriétés optiques des aérosols	11
1.1.7	Les aérosols absorbants	13
1.2	Définition et cycle de vie du Carbone-Suie	14
1.2.1	Nomenclature relative au carbone suie	14
1.2.2	Formation et émission du BC	15
1.2.3	Transport et distribution verticale du BC	15
1.2.4	Vieillessement du BC	16
1.2.5	Dépôt et élimination du BC	18
1.3	Interactions BC et climat	20
1.3.1	Forçage radiatif direct du BC	20
1.3.2	Absorption du BC	21
1.3.3	Effets du BC sur le climat	24
1.4	Le BC dans les modèles de climat : représentation actuelle et améliorations nécessaires	25
1.4.1	Généralités	25
1.4.2	Emission	27
1.4.3	Etat de mélange et Propriétés optiques	27
1.4.4	Dépôt	29
1.4.5	Absorption du BC dans les modèles climatiques et comparaison avec les mesures	30
1.5	Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	32

1.1 Généralités sur les aérosols

Le terme aérosol désigne toute particule solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère ; les hydrométéores (gouttelettes d'eau nuageuse, cristaux de glace ou flocons de neige) étant par définition exclus de cette désignation. La taille des aérosols est très variable, s'étendant de quelques nanomètres à 100 μm . Les aérosols peuvent être classés par source (naturelle ou anthropique), par mode de formation (primaire ou secondaire), par composition chimique (sels marins ou poussières désertiques par exemple) ou encore par taille (mode fin ou grossier). Ces différents critères seront utilisés dans cette thèse pour décrire les aérosols.

1.1.1 Sources et cycle de vie des aérosols

Les aérosols sont principalement émis de façon naturelle à l'échelle globale (90% de la masse totale annuelle, [Boucher et al. \(2016\)](#)) par les océans (sels marins, aérosols sulfatés,...), les sols (poussières désertiques), les volcans (cendres et aérosols sulfatés) ou de façon biologique (aérosols organiques secondaires, pollens,...). Les 10 % restants proviennent de l'activité humaine à travers la combustion d'énergie fossile (transports, usines, chauffage) ou de biomasse (chauffage, feux de forêt déclenchés par l'Homme,...), ou encore des émissions liées à la dégradation de matériaux synthétiques (friction des pneus, des freins, etc...).

Les aérosols peuvent être émis directement dans l'atmosphère par action mécanique du vent ou de l'eau sur des surfaces telles que l'océan, les roches ou les sols (embruns marins, poussières désertiques), par des processus biologiques (pollen, bactéries ou virus), ou par combustion (feux de forêts, industrie, transports...) : ce sont des aérosols dits « primaires ». S'ils sont formés suite à la conversion de gaz en particules, il est question d'aérosols secondaires. Cette conversion gaz-particules est aussi appelée processus de nucléation qui a lieu lorsqu'un composé gazeux présente une pression de vapeur saturante suffisamment faible pour former des aérosols secondaires. Le tableau 1.1 recense les différentes contributions des aérosols primaires/secondaires et naturels/anthropiques aux émissions annuelles mondiales.

Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols peuvent subir différents processus physico-chimiques durant leur transport, appelés vieillissement. Les processus physiques de vieillissement incluent la condensation des gaz à la surface des particules et la coagulation de particules entre elles. Parmi ces processus, on retrouve également des réactions photochimiques, en phase aqueuse dans les nuages, ou la réactivité des oxydants atmosphériques à la surface des particules.

Les aérosols sont ensuite éliminés de l'atmosphère par dépôt sec, sous l'action de la gravité, ou humide, qui inclut le lessivage lorsque l'aérosol est transporté sous un nuage précipitant et l'activation en gouttelettes nuages. ([Ghan and Schwartz, 2007](#)).

Les propriétés microphysiques (taille, morphologie) et la composition chimique des aérosols dépendent de leur source d'émission et des processus de vieillissement qu'ils vont subir. Ces propriétés sont déterminantes dans l'effet des aérosols sur le bilan radiatif car elles conditionnent leurs propriétés optiques. Ces différentes propriétés seront décrites dans les prochaines sections.

Type d'aérosol	Émissions annuelles (Tg an ⁻¹)
Aérosols primaires	
Sels marins	1000-6000
Poussières désertiques	900-8000
Aérosol biogénique terrestre	1000
Carbone-suie	
Issu de la combustion de biomasse	3-14
Issu de la combustion d'énergie fossile	5-9
Carbone organique	
Issu de la biomasse	16-72
Issu de la combustion d'énergie fossile	20-30
Aérosols secondaires	
Sulfate	
Anthropique issu du SO ₂	70-90
Issu du Diméthylsulfure (DMS)	20-40
Issu des volcans	6-20
Ammonium	20-50
Nitrate	
issu des NO _x anthropiques	10-19
issu des NO _x biogéniques	2-8
Carbone organique	
Issu des composés organiques volatils (COV) anthropiques	8-40
Issu des COV biogéniques	0.3-1.8

TABLE 1.1 – Principales émissions mondiales annuelles d'aérosols primaires et secondaires. Sources : Xu et al. (2021); Boucher et al. (2016); Seinfeld and Pandis (2016); Chen et al. (2022).

1.1.2 Propriétés microphysiques des aérosols

Comme représenté sur la figure 1.1, la distribution en taille des aérosols peut être présentée comme une somme de fonctions logarithmiques nommées en fonction de la taille de leur mode : le mode nucléation $<$ à 10 nm, le mode Aïtken de 10 à 100 nm, le mode accumulation de 100 nm à 2.5 μm et enfin le mode grossier $>$ 2.5 μm (Seinfeld and Pandis, 2016).

- Le mode nucléation est constitué d'aérosols formés par nucléation, et dont la durée de vie est très courte (quelques heures) avant qu'ils ne grossissent par coagulation ou condensation.
- Le mode Aïtken regroupe majoritairement des aérosols secondaires issus du mode nucléation et qui ont grossi par condensation ou par coagulation.
- Le mode accumulation provient essentiellement d'émissions primaires, ou d'aérosols secondaires issus du mode d'Aitken qui ont subi des processus de condensation ou de coagulation.
- Enfin, le mode grossier est constitué d'aérosols primaires issus de processus mécaniques (poussières désertiques ou anthropiques, sels marins, pollens...).

Chacun de ces modes, au nombre de n , peut être représenté par une fonction log-normale de telle sorte que la distribution totale des aérosols, de masse totale M , est de la forme :

$$\frac{dM}{d\ln(D_p)} = \sum_{i=0}^n \frac{M_i}{\sqrt{2\pi}\ln(\sigma_i)} \exp\left(\frac{-\ln^2(D_p/D_i)}{2\ln^2(\sigma_i)}\right) \quad (1.1)$$

Les paramètres σ_g , D_g , et M , qui sont respectivement l'écart-type, le diamètre géométrique moyen et la concentration massique en aérosols dans le mode i considéré, définissent chacun de ces modes.

La morphologie des aérosols est très diverse dans l'atmosphère. Par exemple, les aérosols volcaniques peuvent avoir autant une forme irrégulière (cendres) ou plutôt sphérique (sulfates), tandis que les aérosols organiques présentent une forme sphérique. Les sel marins présentent généralement des formes cubiques et le BC est un agrégat de sphérules.

1.1.3 Composition chimique des aérosols

Deux catégories d'aérosols se distinguent : la matière inorganique (carbone-suie, sulfates, nitrates, silicates, métaux, sels, ...) et la matière organique, cette dernière pouvant être composée d'espèces chimiques très diverses (alkanes, acides organiques, composés aromatiques, alcools,...). Lorsqu'il est question de la composition chimique des aérosols, on distingue généralement l'état de mélange externe de l'état de mélange interne. Le mélange dit "externe" suppose que chaque particule de la population n'est constituée que d'un seul composé chimique. Le mélange est dit "interne" lorsque différents composés existent au sein d'une même particule. Ce mélange interne peut être acquis par l'aérosol via des processus de condensation et/ou de coagulation lors de son transport et de son vieillissement dans l'atmosphère

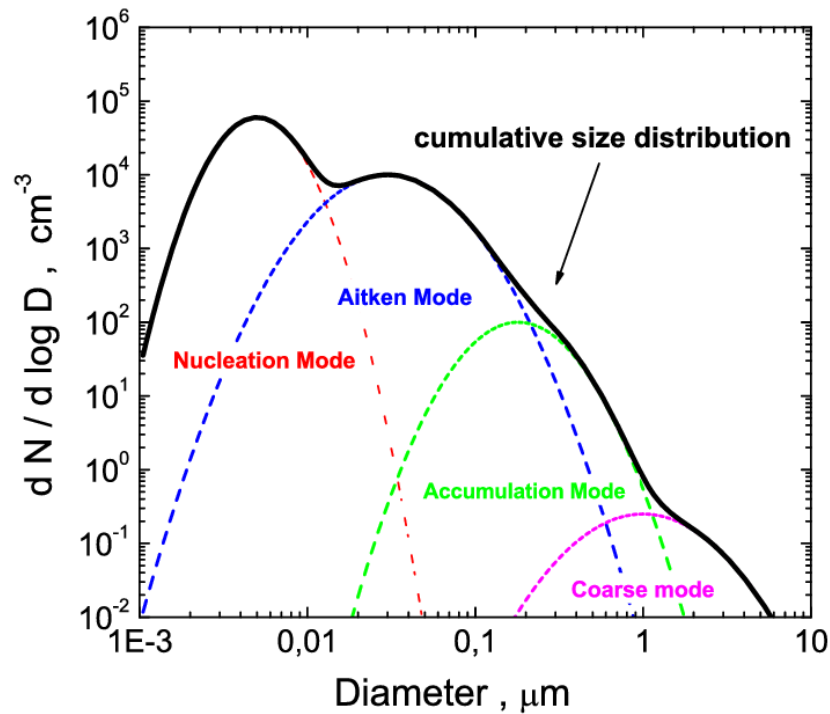


FIGURE 1.1 – Distribution en taille des aérosols type, répartie en quatre modes. Source : Lambert, (2011).

pendant lequel il peut interagir avec d'autres aérosols ou gaz autour de lui. Ces définitions sont conceptuelles car dans l'atmosphère, l'aérosol peut être composé de particules à la fois en mélange interne et externe.

La combinaison de la distribution en taille, de la morphologie et de la composition chimique d'un aérosol va spécifier son influence sur la santé et le climat.

1.1.4 Impacts des aérosols sur la santé

Au niveau sanitaire, plus les aérosols sont petits, plus ils vont pouvoir être transportés profondément dans les voies respiratoires lors de leur inhalation, jusqu'à atteindre les alvéoles pulmonaires et se diffuser dans le système sanguin. Ainsi, ils seraient responsables de plus de 4.3 millions de décès par an dans le monde (Lelieveld and Pöschl, 2017; Cohen et al., 2017). Du fait que certains aérosols peuvent être composés de substance toxiques, ils ont des effets sur la santé respiratoire et cardio-vasculaire et favoriser l'apparition de pathologies telles que le diabète ou des maladies neurodégénératives (Contini et al., 2021). Les causes principales de dommages sanitaires des aérosols sont liés à la pollution intérieure et extérieure par les particules fines. Lorsqu'il est question de qualité de l'air, les aérosols sont quantifiés par les

métriques PM 2.5 et PM 10 ; avec PM signifiant « Particulate Matter » et 2.5 ou 10 le diamètre maximal en micromètre de l'aérosol de la métrique considérée. Les PM 10 sont associés à l'apparition de pathologies respiratoires ou des cancers pulmonaires, tandis que les PM 2.5, de par leurs tailles plus faibles peuvent descendre plus profondément dans les poumons, gagner le système sanguin et ainsi provoquer des maladies cardio-vasculaires (Guarnieri and Balme, 2014). De ce fait, en 2021 l'Organisation Mondiale de la Santé a décidé de durcir ses seuils d'exposition annuelle recommandée par rapport à ceux fixés en 2005. Les concentrations moyennes annuelles de PM 2.5 et de PM 10 recommandées sont actuellement de 5 et 15 $\mu\text{g m}^{-3}$, soit une diminution de moitié et de 25 % par rapport aux seuils précédents. Bien que n'étant pas toxique lui-même, le BC peut être vecteur d'autres composés toxiques et/ou cancérigènes tels que des métaux lourds ou des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à la toxicité reconnue (Patel et al., 2020). Plusieurs études ont montré un impact sanitaire nocif du BC indépendamment de celui des PM 2.5 et PM 10 (Yang et al., 2021; Singh et al., 2021; Chen et al., 2022; Crouse et al., 2016). Par exemple, Lequy et al. (2021) ont montré une augmentation des cas de cancers comme le cancer du poumon en lien avec une exposition cumulée au BC plus importante.

1.1.5 Effets des aérosols sur le climat

Généralités

Les interactions des aérosols avec le rayonnement solaire et tellurique et les nuages leur confèrent également de multiples impacts climatiques ; on parle d'effet radiatif des aérosols car ils vont modifier le bilan énergétique entre la surface et l'atmosphère (Boucher and Haywood, 2001). Comme illustré sur la figure 1.2, les effets radiatifs peuvent être divisés en deux catégories : ceux liés aux interactions aérosols-rayonnement (ARI, combinant les anciennes dénominations « d'effet radiatif directs » et « effets radiatifs semi-directs »), et les effets liés aux interactions aérosols-nuages (ACI, de l'ancienne dénomination « effets radiatifs indirects »).

Les interactions aérosols-rayonnement sont liées à la diffusion ou l'absorption des rayonnements solaires et telluriques par les aérosols, induisant un refroidissement ou un réchauffement local de l'atmosphère (Haywood and Shine, 1995). Ces interactions dépendent d'une part des propriétés microphysiques (taille, morphologie) et de la composition chimique des aérosols, et d'autre part de la longueur d'onde du rayonnement incident. Certains aérosols peuvent être purement diffusant (absorption nulle) comme par exemple les aérosols marins, tandis que d'autres ont la capacité d'absorber le rayonnement tels que les poussières désertiques, le carbone brun (BrC, de l'anglais *Brown Carbon*) ou le BC.

L'interaction des aérosols avec le rayonnement peut également modifier le développement et le temps de vie des nuages (effet semi-direct de l'ancienne dénomination) suite à l'échauffement induit par les aérosols absorbants et au changement des propriétés thermodynamiques de l'atmosphère (profils verticaux de température et d'humidité relative) (Koch and Del Genio, 2010). L'impact de cet échauffement sur les nuages dépend de la position relative des aérosols par rapport aux nuages et peut aussi modifier la stabilité atmosphérique (Ackerman et al., 2000).

Parmi les interactions aérosols-nuages figurent l'effet [Twomey \(1974\)](#) et [Albrecht \(1989\)](#). L'effet Twomey est causé par une augmentation de la concentration en aérosols qui peuvent servir de noyaux de condensation nuageux (CCN pour *Cloud Condensation Nuclei*) et entraîne une augmentation de la concentration en gouttelettes d'eau dans le nuage et diminue la taille des gouttelettes, rendant le nuage plus réfléchissant par chute de son albédo. Cet effet provoque un refroidissement de l'atmosphère. L'effet Albrecht résulte également de la diminution de la taille des gouttelettes d'eau dans le nuage, qui peut rallonger son temps de vie en limitant les précipitations.

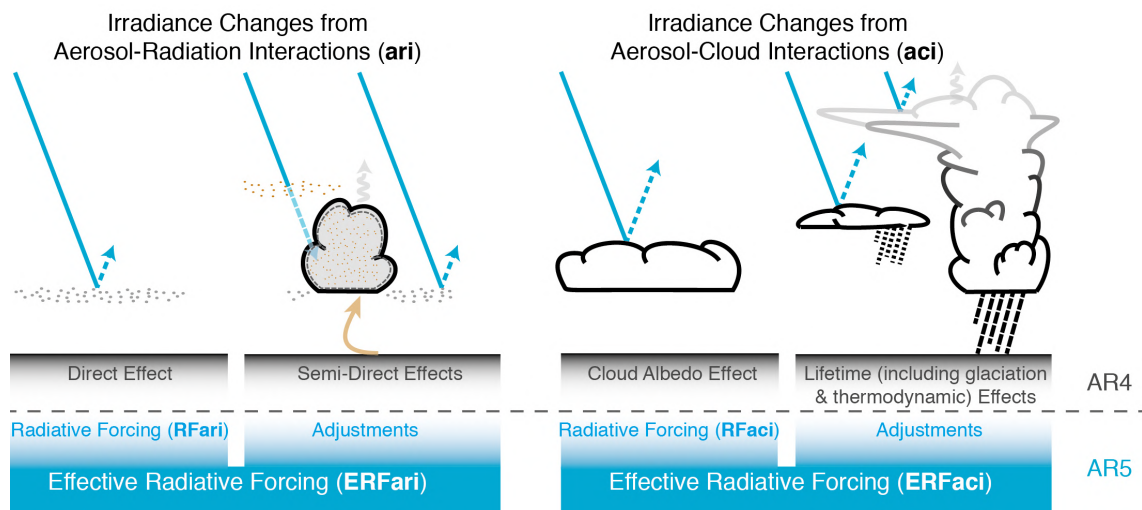


FIGURE 1.2 – Effets des aérosols sur le climat. La partie de gauche montre les effets relatifs aux interactions aérosols-rayonnement (appelés ERFari), regroupant les effets directs et semi-directs détaillés dans le 4^e rapport du GIEC (AR4, [Solomon et al. \(2007\)](#)). La partie de droite montre les effets impliquant les interactions aérosols-nuages (appelées ERFaci) relatifs aux effets radiatifs et au temps de vie des nuages dans l'atmosphère. Source : 5^e rapport du GIEC, [Stocker et al. \(2014\)](#)

Forçage radiatif des aérosols

Le terme « Forçage Radiatif » (ou RF de l'anglais *Radiative Forcing*), en climatologie, quantifie la perturbation de l'équilibre du système par des phénomènes externes au climat. Mathématiquement, le RF est le différentiel en valeur nette entre l'énergie radiative (solaire et infrarouge) reçue à la tropopause après réajustement à l'équilibre des températures stratosphériques, tout en maintenant les températures de surface et de la troposphère dans son état non-perturbé ([Ramanathan and Carmichael, 2008](#)). L'augmentation de cette énergie radiative va induire une augmentation des températures de la surface terrestre et de la troposphère, renforçant ainsi les flux infrarouges sortants. Il est donc possible de définir une relation linéaire entre le RF et la différence de température induite telle que :

$$\Delta T_s = \lambda RF \quad (1.2)$$

avec ΔT_s le changement de température à la surface et λ le paramètre de sensibilité atmosphérique (Forster et al., 2007).

Le RF est dit "effectif" lorsqu'il inclut tous les ajustements, y compris ceux ayant lieu dans la troposphère et à la surface, en plus des ajustements liées aux températures stratosphériques (Sherwood et al., 2015; Myhre et al., 2013). La figure 1.3 répertorie les différents RF effectifs des espèces atmosphériques anthropiques (Source : 6e Rapport du GIEC, Szopa et al. (2021)). Le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O) occupent les trois premières places du classement. Ces trois gaz à effet de serre sont essentiellement d'origine anthropique, émis par la combustion d'énergie fossile et l'agriculture. Les chlorofluorocarbures (CFC) et hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont des gaz fluorés utilisés pour la fabrication de fluides réfrigérants impliqués dans la destruction de la couche d'ozone. Leur utilisation est interdite par le protocole de Montréal (1987) dans les pays signataires, dont la France. Leur effet radiatif a été réévalué depuis le rapport du GIEC précédent, en introduisant un effet compensatoire négatif dû à des phénomènes de rétroactions sur les interactions aérosols-nuages. Le RF des oxydes d'azotes (NO_x), bien que comportant une composante positive liée à son effet d'appauvrissement de la couche d'ozone, est globalement négatif suite à un effet d'allongement de la durée de vie du méthane.

Le dioxyde de soufre (SO_2), principalement émis par l'activité humaine, est à l'origine des aérosols sulfatés qui sont diffusants et induisent un RF négatif majoritairement par interactions avec les nuages. La contribution du carbone organique au RF global est négative car ces aérosols sont globalement très peu absorbants. Bien qu'une grande majorité des aérosols anthropiques ont un pouvoir refroidissant sur le climat, le carbone-suie a un forçage radiatif de $0.1 \pm 0.3 \text{ W m}^{-2}$ (avec $+0.145 \text{ W m}^{-2}$ pour les interactions BC-rayonnement et -0.037 W m^{-2} pour les interactions BC-nuages). Il est ainsi le seul aérosol anthropique à forçage radiatif positif, et contribue à l'augmentation du RF global des aérosols, dont la somme est égale à -0.84 W m^{-2} pour les interactions aérosols-nuages et -0.22 W m^{-2} pour les interactions aérosols-rayonnement.

De récents progrès ont été constatés dans l'estimation du RF des aérosol par les modèles de climat, et ce grâce à une réduction des biais sur les températures de surface mesurées et simulées par les modèles CMIP5 (Coupled Model Intercomparison Project 5) comparé aux précédentes générations de modèles (Ekman, 2014). Ces améliorations ont été rendues possibles grâce à une meilleure représentation des interactions aérosols-nuages. En particulier, Malavelle et al. (2017) ont montré que la prise en compte de la distribution en taille des aérosols et des gouttelettes d'eau nuageuse dans les modèles CMIP6 permettrait de mieux représenter les effets des aérosols volcaniques sur le forçage radiatif moyen, qui se traduisent par une réduction des gouttelettes et des nuages plus réfléchissants. La plupart des modèles de climat actuels représentent dorénavant la distribution en nombre des aérosols, qui conditionne le nombre de CCNs et donc les propriétés des nuages résultantes (Bellouin et al., 2013). Cependant, Bauer et al. (2020) ont montré, en étudiant la tendance historique du RF total des aérosols, que la date de son apogée pouvait différer de 30 ans, et ce en fonction de la représentation des processus microphysiques impliquant les aérosols dans le modèle de climat utilisé. En effet, ces processus microphysiques influencent le cycle de vie des aérosols

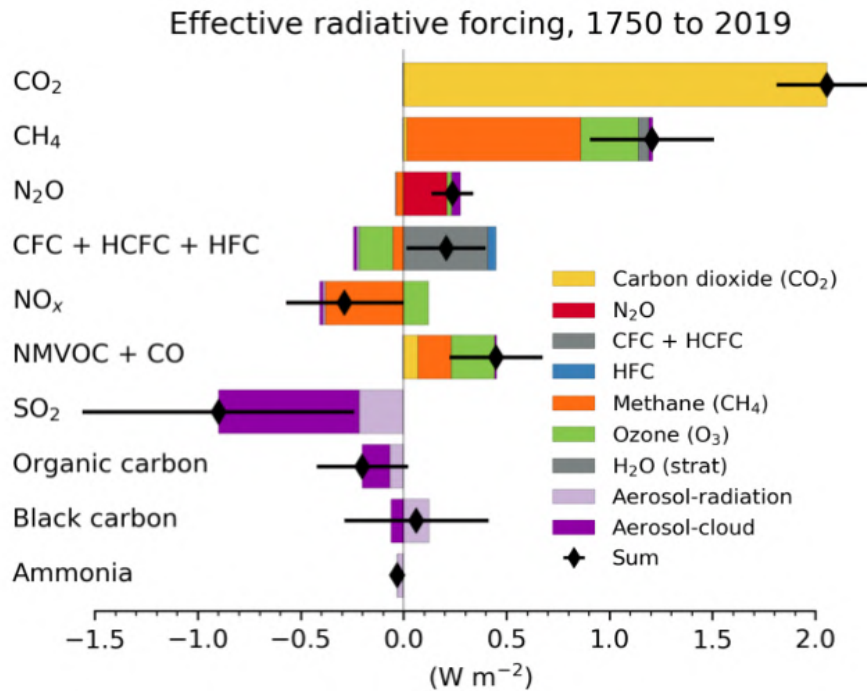


FIGURE 1.3 – Forçage radiatif effectif des différentes espèces atmosphériques gaz et aérosols. Source : Figure 6.12 issu du rapport du GIEC, Szopa et al. (2021).

et confèrent aux aérosols des propriétés optiques différentes desquelles dépendent leur RF.

1.1.6 Propriétés optiques des aérosols

L'effet radiatif en terme d'interactions aérosols-rayonnement est fonction de trois variables : l'albédo de simple diffusion (SSA_λ), la section efficace d'absorption massique (MAC_λ) et le facteur d'asymétrie (g_λ). Ces trois variables dépendent de la taille de l'aérosol et de sa composition chimique, qui elle-même contrôle son indice de réfraction. La taille et la composition chimique d'un aérosol déterminent ses propriétés hygroscopiques.

Le SSA_λ quantifie la contribution relative de l'absorption et de la diffusion des aérosols à l'extinction totale du rayonnement à une certaine longueur d'onde λ tel que :

$$SSA_\lambda = \frac{\sigma_{sca,\lambda}}{\sigma_{sca,\lambda} + \sigma_{ap,\lambda}} \quad (1.3)$$

avec $\sigma_{sca,\lambda}$ et $\sigma_{ap,\lambda}$ les coefficients de diffusion et d'absorption mesurés à la longueur d'onde λ . A titre d'exemple, les particules de poussières désertiques, qui absorbent fortement le rayonnement solaire, ont en moyenne un SSA_{550} entre 0.92 et 0.99 (Adebisi et al., 2023). Les particules de BC sont l'espèce particulière la plus absorbante dans l'atmosphère et peuvent présenter des SSA_{550} aussi faibles que 0.16 (Schneider et al., 2005). En revanche, les sels ma-

rins, purement diffusants, ont un SSA_{550} de 1.0 (Takemura et al., 2002).

Le MAC_λ d'un aérosol est défini comme son absorption à une longueur d'onde λ normalisé par sa concentration massique, tel que :

$$MAC_\lambda = \frac{\sigma_{ap,\lambda}}{M} \quad (1.4)$$

avec M la concentration massique de l'aérosol.

Le facteur d'asymétrie g_λ caractérise la fonction de phase de la particule, c'est-à-dire la distribution angulaire du rayonnement diffusé par cette particule. Il est compris entre -1 (toute la lumière est diffusée vers l'arrière) et +1 (toute la lumière est diffusée vers l'avant).

D'autres paramètres optiques sont utiles pour identifier le type de particules dominantes dans l'aérosol : le coefficient d'Angström à la diffusion (SAE) et le coefficient d'Angström à l'absorption (AAE). Le SAE, traduit la dépendance à la longueur d'onde du coefficient de diffusion $\sigma_{sca,\lambda}$. Le SAE est calculé entre un couple de longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 avec l'équation suivante :

$$SAE_{\lambda_1-\lambda_2} = \frac{-\log\left(\frac{\sigma_{sca,\lambda_1}}{\sigma_{sca,\lambda_2}}\right)}{\left(\log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)\right)} \quad (1.5)$$

Le SAE permet d'estimer la contribution relative des particules du mode grossier et du mode fin (Clarke and Kapustin, 2010). Une proportion importante de particules dans le mode grossier tels que des poussières désertiques ou les sels marins sera caractérisée par un SAE moyen inférieur à 1, alors qu'une contribution plus forte de particules de taille plus faible comme des espèces organiques aura une valeur de SAE autour de 2.

De même, la dépendance spectrale de $\sigma_{ap,\lambda}$ entre λ_1 et λ_2 est définie par le AAE et calculé tel que :

$$AAE_{\lambda_1-\lambda_2} = \frac{-\log\left(\frac{\sigma_{ap,\lambda_1}}{\sigma_{ap,\lambda_2}}\right)}{\left(\log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)\right)} \quad (1.6)$$

L'AAE renseigne sur la composition chimique des espèces absorbantes étudiées. En effet, une particule de BC pure absorbera de la même manière sur l'ensemble du spectre solaire, conduisant à un AAE proche de l'unité. D'autres particules absorbantes comme les poussières désertiques et le BrC auront un AAE plus proche de 2 (Lack and Cappa, 2010).

L'ensemble des propriétés optiques des aérosols va donc conditionner leur effet radiatif à travers leur diffusion et leur absorption. Comme le mentionne la partie 1.1.5, ce sont les aérosols absorbants qui sont responsables de la composante positive du RF des aérosols.

Aérosol absorbant	Poussières désertiques/minérales	Carbone-Suie (BC)	Carbone brun (BrC)
Source	émission primaire sous l'action mécanique du vent sur un sol érodable	Emission primaire par combustion incomplète de combustibles fossiles, biomasse et biocarburant	Emissions primaires et secondaires issues de la végétation, combustion de biomasse et de combustibles fossiles
Taille	100 nm à 100 μm	40 nm à 220 nm	0.03-0.3 μm
Forme	Forme variée	Agrégats de monomères sphériques à l'émission	Sphérique
Emissions annuelles [Tg.an ⁻¹]	900 - 8 000	- issu de feux de biomasse : 3-14 - issu des énergie fossile : 5-9	- issu de combustion de biomasse : 2-6 - issu de combustion d'énergie fossile : 2- 4 - issu de l'oxydation d'aromatiques : ~6
Temps de vie dans l'atmosphère	Quelques jours	Quelques jours	Quelques heures à 1-2 jours
Composition chimique	mélange de minéraux (argiles, quartz, carbonates, sulfates, feldspaths, et oxydes de fer et titane)	Carbone, Hydrogène	Chromophores (par exemple aromatiques) et groupes de fonctions nitrés, carbonylés et insaturés
Gamme spectrale d'absorption	Infrarouge & Visible	UV, Visible et proche IR	Visible, IR* et surtout proche UV
MAC à 550 nm [m ² g ⁻¹]	0.009	>5	<3
RF direct [W m ²]	-0.48 à +0.20	-0.20 à +0.42	-0.44 à + 0.02

TABLE 1.2 – Caractéristiques des trois principaux aérosols absorbants dans l'atmosphère. Sources : Samset et al. (2018); Liu et al. (2020); Corbin and Gysel-Beer (2019); Szopa et al. (2021); Xu et al. (2021); Chen et al. (2022). *concernant le BrC sous forme de *Tar balls* (Pósfai et al., 2003).

1.1.7 Les aérosols absorbants

Les aérosols absorbants regroupent 2 types : les poussières désertiques et les aérosols absorbants carbonés, comprenant le BC et le BrC. La table 1.2 répertorie quelques caractéristiques de ces trois types d'aérosols.

Bien que les émissions de poussières désertiques soient bien supérieures à celles des espèces carbonées, les dernières estimations de leur RF direct sont moindres (Kok et al., 2017). Les émissions d'espèces carbonées sont quant à elles fortement liées aux feux de biomasse, et ont donc des taux plus variables d'une années à l'autre. Dans les zones polluées ou impactées par les feux de biomasse, les espèces carbonées représentent toutefois entre 50 et 70 % des particules submicroniques (Andreae et al., 2015; Chen et al., 2017).

Dans la prochaine section, une attention particulière est porté sur le BC qui est l'espèce dont la gamme de MAC₅₅₀ - et donc de RF - estimée est la plus forte.

1.2 Définition et cycle de vie du Carbone-Suie

Le BC est un aérosol carboné émis lors d'une combustion incomplète d'origine anthropique ou naturelle. Les sources majeures de BC sont les feux de biomasse (brûlage agricole, incendies de forêt, brûlage dirigé), les moyens de transport, la production d'électricité, les industries ainsi que le chauffage et la combustion dans les activités domestiques (cuisson). L'ensemble de ses propriétés physiques le distingue des autres espèces carbonées. En effet, d'après [Petzold et al. \(2013\)](#), le BC est un agrégat de sphérules carbonées, chaque sphérule ayant un diamètre entre ~ 10 et 50 nm. Le BC est réfractaire - c'est à dire qu'il n'évolue pas même chauffé intensément et s'évapore à partir de 4000 K environ -, il est insoluble dans l'eau et dans d'autres solvants atmosphériques et il absorbe fortement la lumière dans le visible ([Bond et al., 2013](#)). Enfin, le BC comporte une grande proportion d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons type sp^2 , de façon similaire au graphite.

1.2.1 Nomenclature relative au carbone suie

L'absence de technique instrumentale universellement reconnue pour quantifier le BC dans l'atmosphère est l'une des limites actuelles dans l'étude de cette espèce particulière. Les techniques de mesure du BC sont basées sur différentes propriétés physiques, chimiques et optiques du BC, telles que l'absorption du rayonnement, la stabilité thermique, la morphologie ou encore la solubilité. La nomenclature correspondante, spécifique à chaque méthode de mesure, se réfère à une ou plusieurs de ces propriétés particulières du BC. Dans un objectif d'uniformisation des résultats scientifiques concernant le BC, [Petzold et al. \(2013\)](#) ont émis des recommandations quant aux différents termes à utiliser. Ces recommandations sont résumées dans cette section et appliquées tout au long de cette thèse. :

- Le carbone suie équivalent (eBC) est utilisé lors de l'utilisation de méthodes de mesure d'absorption optique.
- Le carbone élémentaire (EC) se réfère aux techniques quantifiant la teneur en carbone dans la matière carbonée.
- Le carbone suie réfractaire (rBC) est utilisé pour les mesures dérivées des méthodes d'incandescence.
- Les nano-sphères de suie (de l'anglais *Ns-soot*), par la suite appelées plus simplement particules de suie font référence aux techniques de microscopie électronique basées sur la morphologie, composition et structure des particules.

Dans la suite, le terme « particules contenant du BC » sera noté rBC , eBC , EC ou particule de suie en fonction de la technique de mesure utilisée. S'il est question de particules contenant du BC de façon générale, sans pointer une technique instrumentale particulière, le terme BC sera employé.

1.2.2 Formation et émission du BC

Bien que le mécanisme exact de formation du BC ne soit pas encore totalement compris, il existe un consensus sur les différentes étapes de sa formation, résumées ci-après et identifiées grâce à des études expérimentales menées dans les flammes stabilisées, en tube à choc et dans des réacteurs à écoulement (Bond et al., 2013). Le BC est produit lors d'une combustion incomplète de carburants à base de carbone due à un taux d'oxygène insuffisant. Le combustible est dans un premier temps pyrolysé en présence d'oxydant. Des petits hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont rapidement formés en phase gazeuse. Par une suite de réactions de coagulation et de nucléation, ces molécules grossissent jusqu'à former de petites sphérules dont le diamètre est d'environ 5-40 nm (Pósfai et al., 1999; Seinfeld and Pandis, 2012), et dépend des conditions de combustion. Ces sphérules sont composées de couches de graphite structurées en coquille avec un intérieur creux ou désordonné, dont la forme est comparable à un oignon. Rapidement, des centaines voire milliers de ces sphérules vont s'agglomérer entre elles pour former une seule structure de morphologie fractale (Liu et al., 2020). La structure graphitique présente des défauts liés aux conditions de combustions. Ces défauts vont permettre la fixation d'autres composés organiques co-émis lors de la combustion à la surface du BC.

La morphologie, la composition chimique et le diamètre total d'émission du BC dépend des conditions de combustion mais aussi du combustible (van Poppel et al., 2005; Wentzel et al., 2003). Ainsi les particules de BC issues de combustion de feux de biomasse ont généralement un diamètre à l'émission plus important que celles issues de combustion d'énergie fossiles (Schwarz et al., 2008).

Les sources de BC peuvent être anthropiques ou naturelles comme les feux de forêts, ces émissions naturelles représentant entre 15 et 30 % des émissions actuelles de BC mondiales (Hoesly et al., 2018; Xu et al., 2021). Le graphique 1.4 présente les principaux secteurs anthropiques et régions d'émission mondiales des aérosols de sulfate, d'oxydes d'azotes, de BC et de carbone organique pour l'année 2014 (Szopa et al., 2021). Le secteur résidentiel et commercial est l'émetteur principal de BC, suivi par le transport routier à hauteur d'environ 45 et 12 % respectivement. Les régions contribuant en majorité aux émissions mondiales de BC anthropique sont l'Asie de l'est et du sud, et l'Afrique avec respectivement environ 35, 15 et 15 % . Cette répartition mondiale des émissions anthropiques est effective depuis les années 1990 et associée à l'essor économique de l'Asie et aux législations diverses impliquant l'Europe et l'Amérique du Nord (Hoesly et al., 2018).

1.2.3 Transport et distribution verticale du BC

Le transport vertical et l'advection des aérosols sont généralement régis par des mouvements de masses d'air locaux ou à grande échelle dépendant de la hauteur d'injection, de cellules convectives, de la circulation méso- et grande échelle, et des fronts météorologiques. Dans la couche limite, le transport vertical du BC dépend de la dynamique atmosphérique qui y règne, qui décrit un cycle journalier. Ainsi, le BC va être plus efficacement transporté verticalement le jour lorsque la surface est chauffée (Garratt, 1994). En zone de montagne,

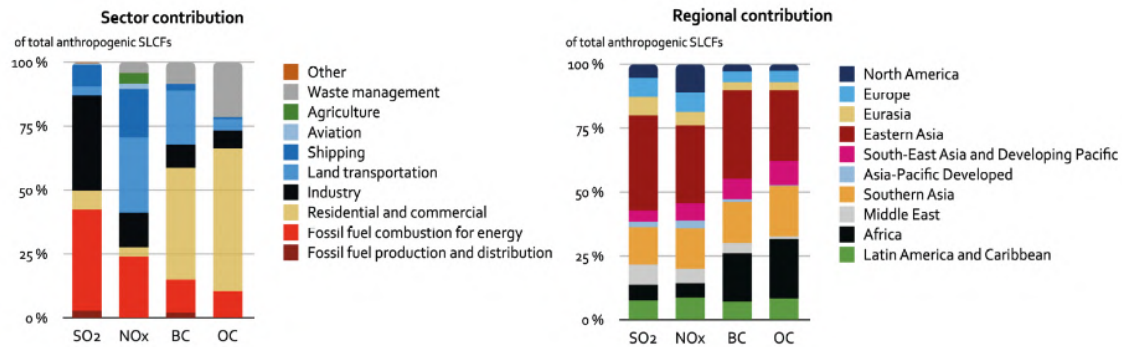


FIGURE 1.4 – Contribution des a) secteurs et b) régions du monde émetteurs des principaux aérosols avec un effet sur le climat pour l’année 2014. Ce graphique ne concerne que les émissions anthropiques. Adapté de Szopa et al. (2021)

l’orographie peut également favoriser le transport vertical du BC avec les vents de pente, plus fréquents de jour (Zhang et al., 2020).

Dans les panaches d’émissions de feux de forêts, cette convection peut aussi être intensifiée par la chaleur, l’humidité ou les aérosols qui le composent ; c’est la pyro-convection (McCarthy et al., 2018). Si le feu est suffisamment intense et sous réserve de conditions atmosphériques favorables, le panache peut être transporté jusqu’à la stratosphère, et former des pyrocumululus (Kingsmill et al., 2023).

Le BC comme les autres aérosols absorbants a la particularité de chauffer localement la masse d’air qui le contient, produisant un effet de soulèvement (du terme anglais *self-lofting*), ou de stabilisation de la masse d’air suivant l’altitude à laquelle il est émis (Weinzierl, 2008). En effet, si le BC est situé dans une masse d’air à basse altitude, le réchauffement local qu’il produit va créer une instabilité verticale, favorisant les phénomènes de convection au-dessus de la masse d’air contenant le BC. A contrario, si le BC est à une altitude importante, son réchauffement peut créer une stabilisation des couches inférieures et diminuer le mélange vertical, favorisant ainsi son transport longue distance. Après avoir été démontré dans plusieurs études sur des panaches isolés contenant du BC en troposphère et basse stratosphère (Herring and Hobbs, 1994; Radke et al., 1990; Haywood et al., 2022), une étude récente de Johnson and Haywood (2023) a montré que le phénomène de *self-lofting* peut se produire à plus large échelle avec une augmentation significative des concentrations en BC et un transport jusqu’à des zones plus reculées du globe. Du fait de la modification de sa durée de vie et de sa position relative avec les nuages, le « *self-lofting* » modifie donc les interactions du BC avec le rayonnement et avec les nuages, perturbant son impact radiatif.

1.2.4 Vieillessement du BC

Tout au long de son transport dans l’atmosphère, le BC peut évoluer suivant de multiples processus de vieillissement pouvant modifier à la fois sa chimie, sa taille et sa morphologie, et par conséquent ses propriétés optiques. L’état de mélange du BC peut évoluer d’un mélange

externe vers un mélange interne par interaction avec d'autres espèces atmosphériques (par exemple, les sulfates, les nitrates, de l'acide nitrique ou sulfurique, ou des composés organiques volatiles). Le coating (particules en mélange interne avec le BC) du BC peut être composé d'espèces diffusantes ou absorbantes (BrC), induisant des effets inverses sur l'absorption du BC (Li et al., 2003; Ramanathan and Carmichael, 2008; Stier et al., 2007). Pendant la nuit, le vieillissement du BC est dominé par la coagulation car c'est un processus lent (échelles de temps de l'ordre de quelques jours à quelques semaines), alors que durant la journée, le BC vieillit majoritairement par condensation, qui est un processus plus rapide (échelles de temps de quelques jours) et associé à de l'activité photochimique (Liu et al., 2013a; Riemer et al., 2004).

Le schéma 1.5 récapitule les différents états de mélange et morphologies du BC. La partie de gauche montre du BC en mélange externe, dénué de toute autre espèce chimique. Certaines particules de BC y figurent avec une forme plus fractale, d'autres sont plus compactes. D'après des images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) et par microscopie électronique à balayage (MEB), le BC à l'émission est en mélange externe, de forme fractale et composé d'une agrégation de centaines de monomères de quelques nanomètres. La partie de droite de la figure 1.5 montre trois types de mélange interne du BC avec d'autres espèces chimiques que distinguent plusieurs études : Le coating peut recouvrir totalement le BC ou une partie plus ou moins importante du BC, ou alors il peut n'être attaché qu'à la surface du BC (China et al., 2013; Wang et al., 2017b). Les états intermédiaires de mélange, ou une combinaison de plusieurs types de mélange (BC partiellement recouvert d'un aérosol sur une partie et attaché à un autre aérosol sur une autre partie de la particule par exemple) peuvent exister (Adachi and Buseck, 2013; Adachi et al., 2007).

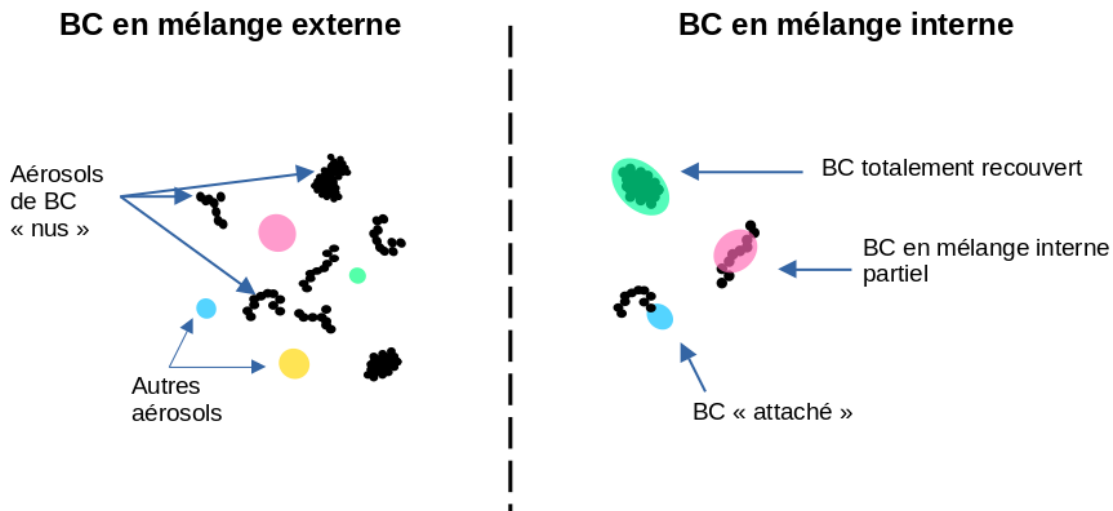


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des différentes morphologies et états de mélange de particules de BC. Les trois types caractéristiques de mélanges internes sont représentés : BC entièrement recouvert de coating, BC partiellement recouvert, ou coating concentré sur un très petite fraction du BC. Ce schéma est non-exhaustif des formes et mélanges naturellement présents dans l'atmosphère car des états intermédiaires existent.

Il existe de grandes incertitudes sur les échelles de temps auxquels ces processus de mélange interne et de changement morphologique du BC se produisent en raison notamment du peu d'études à ce sujet et de la diversité des résultats obtenus. Le temps nécessaire pour que le BC passe d'un mélange externe à interne est très dépendant de la géolocalisation des mesures car les conditions météorologiques et chimiques peuvent varier d'une région à l'autre. Moffet and Prather (2009) ont par exemple constaté une quantité significative de coating sur du BC trois heures après son émission à Mexico city (Mexique) dans des conditions favorables aux réactions photochimiques. Peng et al. (2016) ont quant à eux mesuré un temps de transition externe/interne différent entre le BC échantillonné à Pékin (Chine), et celui de Houston (USA), avec respectivement 4.6 et 18 heures. Cette différence a été attribuée à l'environnement hautement pollué à Pékin, où la condensation d'espèces gazeuses est favorisée. D'autres études en zones plus isolées en basse troposphère ou troposphère libre ont mis en exergue un temps de vieillissement du BC de l'ordre de quelques jours à plus d'une semaine (He et al., 2016; Shen et al., 2014). La source d'émission du BC est également un paramètre qui influe sur le temps de vieillissement et la quantité de coating acquise. Sedlacek et al. (2022) ont mis en évidence une tendance claire de l'état de mélange du BC dans des panaches de feux de biomasse africains au cours du temps avec une quantité de coating croissante pendant les trois heures suivant l'émission, puis constante jusqu'à environ un jour de vieillissement et décroissante par la suite. La raison de cette décroissance est encore incertaine mais pourrait être liée à une perte de coating par évaporation, photolyse directe, oxydation hétérogène ou en phase aqueuse (George and Abbatt, 2010; Kleinman et al., 2020; Palm et al., 2020). L'altitude à laquelle le BC est transporté puis mesuré pourrait être cruciale pour son vieillissement, puisque les aérosols en phase gazeuse n'ont pas la même volatilité suivant la température ambiante, et donc l'altitude, et ne sont pas présents avec les mêmes concentrations. Cependant, le manque d'études à ce sujet empêche d'établir une relation fiable entre l'altitude du BC et son coating. En parallèle, le BC peut aussi se rétracter sur lui-même, formant un agrégat plus sphérique et plus dense (Martins et al., 1998; Weingartner et al., 1997) comparé à la morphologie plus fractale qu'il peut avoir à l'émission, comme l'illustrent les images de particules de suie du Pic du Midi acquises au MET de la figure 1.6. Les échelles de temps répertoriées dans la littérature pour l'évolution de la morphologie du BC font état de quelques heures (China et al., 2015; Adachi et al., 2010; Peng et al., 2016). La morphologie du BC en mélange interne est complexe et dépend fortement du degré de vieillissement, de la température ambiante et de l'humidité relative (Wang et al., 2021b; Fierce et al., 2020). Ainsi, le vieillissement du BC et ses changements microphysiques et chimiques associés résultent d'une combinaison complexe de conditions initiales (sources d'émissions, combustible brûlé,...), de son transport (voie de transport, altitude...), ainsi que de l'environnement chimique et des conditions météorologiques que ces particules rencontrent au cours de leur cycle de vie.

1.2.5 Dépôt et élimination du BC

Les voies d'élimination du BC de l'atmosphère sont le dépôt sec sur la surface et le dépôt humide par interaction avec les nuages.

Le dépôt sec regroupe les phénomènes de sédimentation sous gravité, de diffusion (mouvement

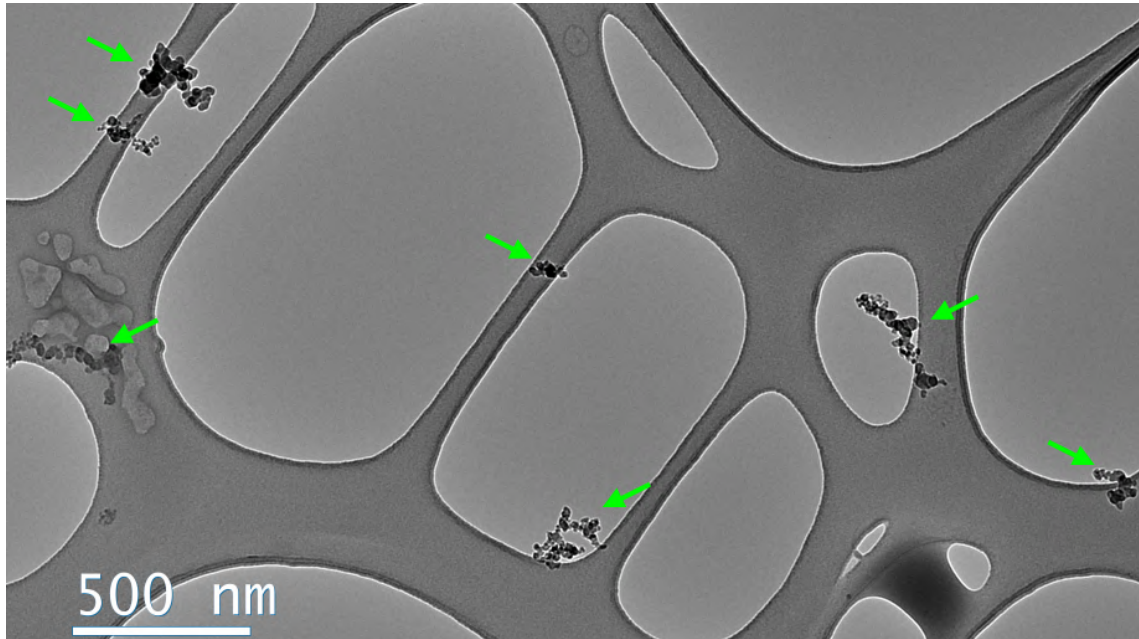


FIGURE 1.6 – Image de particules de suie prises au Microscope Electronique à Transmission (MET). Les particules ont été prélevées au PDM le 29/09/21 et analysées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing en avril 2022. Les flèches vertes indiquent les particules de suie. Leur morphologie fractale est représentative de particules de suie plutôt jeunes.

Brownien), ou de transfert turbulent conduisant à l'impaction et l'interception. Ce type de dépôt dépend de la taille des particules, de la résistance aérodynamique et du type de surface. Le dépôt humide concerne le lessivage sous le nuage, qui élimine le BC par impaction avec les gouttelettes précipitantes, et l'activation du BC en gouttelettes dans les nuages. La majeure partie du BC, environ 80 %, est éliminée de l'atmosphère par dépôt humide (Barrett et al., 2019). L'activation en CCN est le processus d'élimination du BC le plus efficace (Jacobson, 2012). Cette activation n'est possible que si le BC (noyau et coating) a un diamètre supérieur à son diamètre critique d'activation, généralement supérieur à 100 nm (Dusek et al., 2006). Ce diamètre critique dépend cependant de l'état de mélange du BC, qui est hydrophobe à l'émission. Cependant suite à son vieillissement dans l'atmosphère, le coating qu'il peut acquérir modifie son hygroscopicité et donc sa capacité CCN. Li et al. (2018) ont par exemple montré que sous certaines conditions d'humidité relative et dans un environnement urbain, le BC peut se retrouver en mélange interne avec du nitrate inorganique et devenir hygroscopique. Chatterjee et al. (2020) ont même montré que le BC âgé transporté sur un site d'altitude urbain a une meilleure activité CCN que les aérosols de sels marins et ce, grâce à leur coating de nitrates. L'évolution de l'état de mélange du BC vers un mélange interne peut donc augmenter sa taille et son hygroscopicité, favorisant ainsi son activation en gouttelettes nuageuses à une sursaturation donnée (Holmgren et al., 2014; Liu et al., 2013a; Li et al., 2018). L'évolution de l'état de mélange et intrinsèquement de la capacité CCN du BC peut finalement considérablement modifier son temps de vie dans l'atmosphère, le rendant notamment plus sensible au dépôt humide (Koch et al., 2009). Le lessivage sous le nuage dépend des diamètres des gouttelettes et des particules contenant du BC ainsi que de la vi-

tesse de chute des gouttelettes. Ainsi, le dépôt humide du BC implique un certain nombre de facteurs, telles que le temps nécessaire à l'évolution de son état de mélange, la taille de son recouvrement par d'autres espèces et la fraction de BC hydrophobe, qui restent encore très incertains aujourd'hui (Yang et al., 2019).

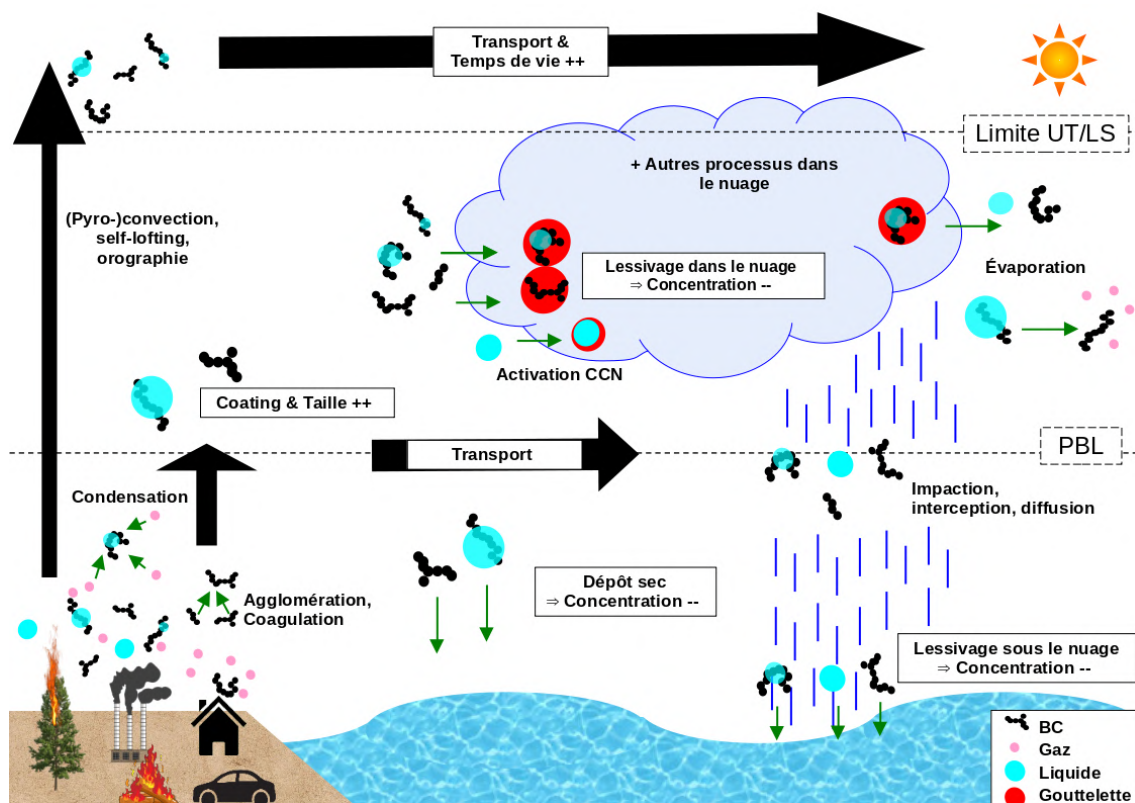


FIGURE 1.7 – Cycle de vie des particules contenant du BC, de leur émission à leur élimination de l'atmosphère, en passant par leur transport et leur vieillissement. Les interactions des particules contenant du BC dans le nuage (condensation, gel, collision, adsorption de vapeur d'eau, etc...) ne sont pas représentées.

1.3 Interactions BC et climat

1.3.1 Forçage radiatif direct du BC

Comme expliqué dans la partie 1.1.5, le BC, de par ses propriétés optiques, a un RF positif. En plus des effets climatiques liés aux interactions aérosols-nuages ou aérosols-rayonnement, le BC qui se dépose sur des surfaces hautement réfléchissantes, telles que la glace ou la neige, peut modifier leur albédo de surface et ainsi causer un RF positif encore plus conséquent (Ramaswamy et al., 2001).

Le RF peut être estimé en utilisant deux approches : l'approche « top-down », qui vise à calculer directement le RF avec des observations, et l'approche « bottom-up », qui utilise les

modèles de climat pour calculer le RF. Selon [Schulz et al. \(2006\)](#), le RF direct du BC peut être estimé avec l'équation suivante :

$$DRF_{BC} = E_{BC} \times L_{BC} \times MAC_{BC} \times AFE \quad (1.7)$$

avec E_{BC} le taux d'émission moyen de BC, L_{BC} son temps de vie moyen dans l'atmosphère, MAC_{BC} sa section efficace d'absorption massique (cf. Section 1.3.2) et AFE l'efficacité de forçage d'absorption moyenne, c'est-à-dire le forçage par épaisseur optique d'absorption. Cette formule est une simplification de nombreux phénomènes non-linéaires. Cependant, elle permet de mettre en exergue les paramètres jouant un rôle clef dans l'estimation du DRF_{BC} . Les incertitudes majeures sur DRF_{BC} soulignées dans la Section 1.1.5 proviennent principalement des trois premiers termes de l'équation 1.7, c'est à dire l'estimation des émissions mondiales de BC, de son temps de vie, qui dépend de la représentation de son dépôt, et de son absorption. Parmi ces trois paramètres, cette thèse se concentre sur le MAC_{BC} .

1.3.2 Absorption du BC

Généralement, la capacité d'absorption du BC à une longueur d'onde λ est normalisée par sa concentration en masse afin de dériver le paramètre MAC_{BC} , qui est largement utilisée dans les calculs radiatifs de DRF (voir equation 1.7). Le BC étant le principal aérosol absorbant à 880 nm (voir figure 1.8), le MAC_{BC} est calculé à partir de $\sigma_{ap,880}$, tel que :

$$MAC_{BC} = \frac{\sigma_{ap,880}}{M_{BC}} \quad (1.8)$$

avec $\sigma_{ap,880}$ le coefficient d'absorption mesuré à 880 nm et M_{BC} sa concentration massique. Une grande diversité de valeurs de MAC_{BC} a été recensée à partir d'observations de terrain et de laboratoire, allant de 3.8 à 58 $m^2 g^{-1}$ ([Wei et al., 2020](#)). Cette diversité de valeurs reflète la diversité de taille, de morphologie, de concentration, mais aussi de propriétés chimiques recensées dans la littérature ([Cappa et al., 2019](#); [Moosmüller et al., 2009](#); [Peng et al., 2016](#); [Xie et al., 2019](#)).

De plus, l'estimation du MAC_{BC} est aussi très dépendante des méthodes de mesure de σ_{ap} et de M_{BC} . Pour une même méthode de mesures, des résultats différents ont été rapportés.

Comme indiqué précédemment, le BC est caractérisé par un coefficient d'absorption quasi-constant sur le spectre de longueurs d'ondes visibles; ce qui se traduit par un AAE de 1 environ. Il en découle un MAC_{BC} variable selon la longueur d'onde visible et compris entre 2.5 et 10.5 $m^2 g^{-1}$ selon la méthode de détermination de MAC utilisée (voir la figure 1.8).

L'augmentation du MAC_{BC} due au coating du BC est nommé « lensing effect », ou effet lentille. Il est quantifié par le paramètre E_{abs} , calculé avec l'équation suivante :

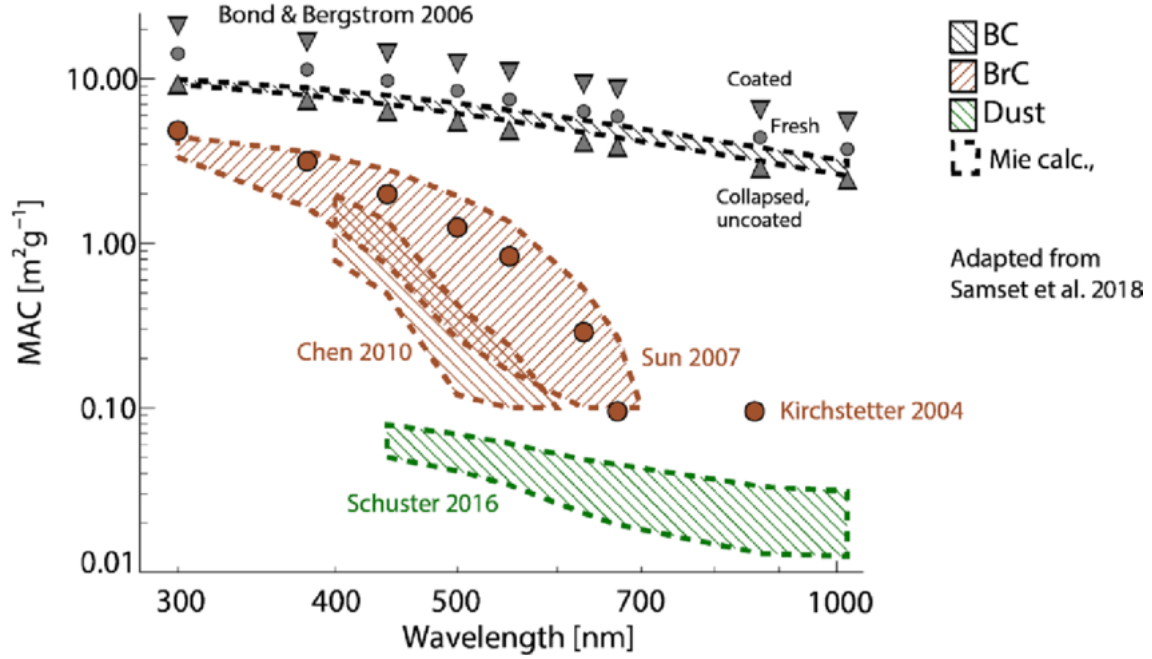


FIGURE 1.8 – MAC des trois espèces absorbantes les plus communes que sont le carbone brun, les poussières désertiques et le carbone-suie en fonction de la longueur d’onde d’absorption. Source : Samset et al. (2018).

$$E_{abs} = \frac{MAC_{BC}}{MAC_{bare,BC}} \quad (1.9)$$

avec MAC_{BC} la valeur du MAC du BC en mélange interne, et $MAC_{bare,BC}$ le MAC du BC en mélange externe, c’est à dire sans espèce le recouvrant.

La figure 1.9 présente les études les plus récentes ayant quantifié ce « lensing effect », en mesurant simultanément la fraction massique d’espèces en mélange dans le BC (MR_{BC}) et son MAC_{BC} . Une grande partie des études sur le « lensing effect » se sont concentrées sur des sites de mesures urbains (Cappa et al., 2012, 2019; Ding et al., 2021; Healy et al., 2015; Liu et al., 2015; Peng et al., 2016; Schwarz et al., 2006; Xie et al., 2019; Yus-Diez et al., 2022; Zhao et al., 2021). D’autres études ont déterminé MAC_{BC} lors de campagnes de mesures aéroportées, et n’ont donc pas été en mesure d’étudier l’évolution long terme de ses propriétés optiques et physico-chimiques (Cho et al., 2021; Denjean et al., 2020; McMeeking et al., 2014; Zhao et al., 2019). Enfin, une minorité de ces études se base sur des mesures à haute altitude des propriétés optiques du BC et de son état de mélange, réalisées sur de courtes périodes de temps allant de quelques jours à une saison (Motos et al., 2020; Ding et al., 2021; Wang et al., 2017a, 2018a).

Les études en laboratoire montrent toutes une augmentation du E_{abs} importante avec MR_{rBC} avec des valeurs comprises entre 1.7 et 2.3 pour $MR_{rBC} \sim 6$. Cependant concernant les mesures in-situ, deux tendances se dégagent. En effet, alors que Liu et al. (2015); Xie et al. (2019) et Denjean et al. (2020) ont constaté une augmentation rapide de l’absorption du BC avec un E_{abs} supérieur à 2 lorsque MR_{rBC} est supérieur à 5, les mesures effectuées sur la cote

Californienne (USA) et à Toronto (Canada) ne montrent que peu ou pas d'effet significatif du mélange interne sur E_{abs} (Cappa et al., 2012, 2019; Healy et al., 2015). Les études de Liu et al. (2015); Xie et al. (2019) et Denjean et al. (2020) ont analysé du rBC en site urbain ou dans des panaches de feux de forêt (Londres en Angleterre, Pékin en Chine et feux d'Afrique du Sud, respectivement). Il y a 4 possibilités pour expliquer l'absence d'augmentation de MAC_{BC} avec MR_{rBC} : 1/ la restructuration du BC d'une morphologie fractale à plus compact qui s'oppose au lensing effect (Kahnert and Kanngießer, 2020) 2/ Les noyaux de BC ne sont pas totalement recouverts par le coating, mais présentent plutôt une structure agrégée (Liu and Mishchenko, 2007), ce qui entraîne globalement peu de changement dans le MAC_{BC} comparé à un mélange interne (Wu et al., 2018b) 3/ la présence de BrC biaise la quantification de $\sigma_{\text{ap},\text{BC}}$ et donc du MAC_{BC} (Brown et al., 2019; Chylek et al., 2019) 4/ il est nécessaire de prendre en compte la diversité de l'état de mélange du BC (proportion de BC en mélange interne et externe, diversité de la composition chimique du mélange au sein de la population de BC) (Fierce et al., 2020; Denjean et al., 2020).

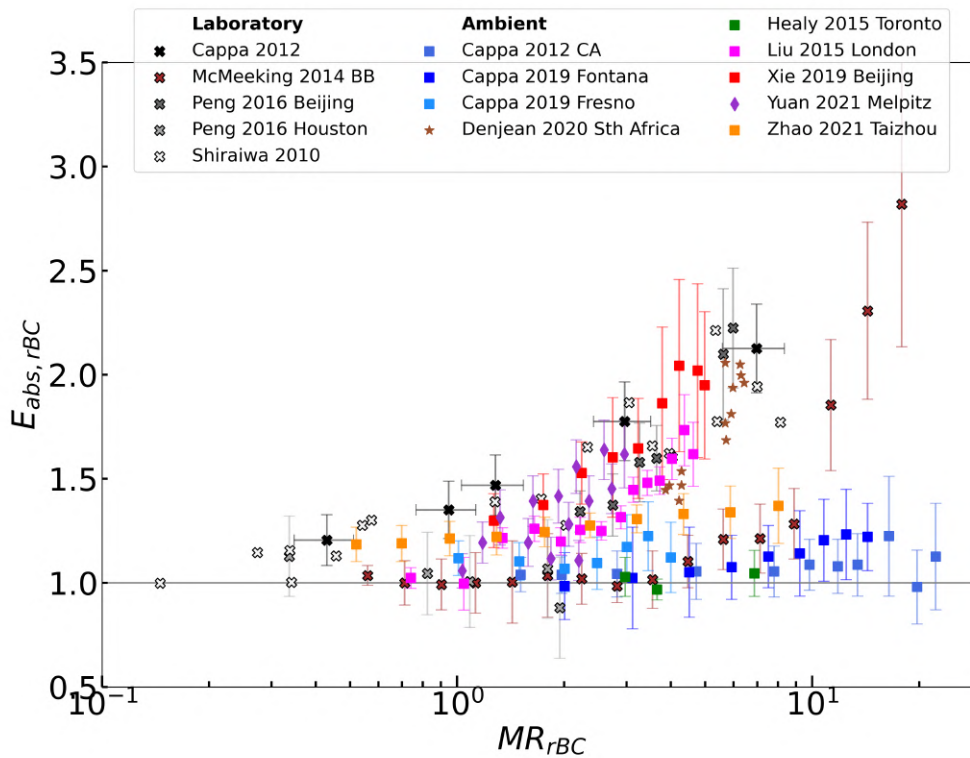


FIGURE 1.9 – E_{abs} du BC réfractaire (rBC) en fonction de la fraction massique de coating en mélange interne avec le BC, notée MR_{rBC} , pour des mesures faites en laboratoire et in-situ. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure ou à l'écart-type standard des mesures.

1.3.3 Effets du BC sur le climat

Le dernier rapport du GIEC fait état d'un réchauffement global de l'air à la surface de $+0.063$ °C dû aux émissions de BC entre 1750 et 2019. Cette estimation est la conséquence directe du RF estimé à 0.1 ± 0.3 W m⁻², soit quatre fois plus faible que l'estimation du précédent rapport du GIEC ($+0.40$ W m⁻², allant de $+0.05$ à $+0.80$ W m⁻²). L'estimation du forçage radiatif du BC a été revue à la baisse en raison d'une meilleure représentation de différents paramètres dans les modèles, qui sont mieux compris à l'heure actuelle : ses émissions (Wang et al., 2016), ses propriétés optiques (Zanatta et al., 2016), son temps de vie (Lund et al., 2018) et son vieillissement (Peng et al., 2016).

De nouvelles études ont notamment mis en évidence un effet de réajustement de la répartition des nuages sur la verticale, avec notamment une proportion plus importante de nuages bas comparé aux nuages hauts (effet semi-direct), qui compenserait 30 % du ERFari direct du BC (Stjern et al., 2017). Cette compensation du ERFari par des réajustements est plus importante dans d'autres études numériques telles que Smith et al. (2018); Takemura and Suzuki (2019) et Zhao and Suzuki (2019), qui font état de la moitié des ERFari compensés par une modification des nuages et de la température en troposphère, augmentant le rayonnement sortant. Comme évoqué en partie 1.1.5, la position relative du BC par rapport aux nuages conditionne ses effets : s'il est situé au dessus des nuages, la stabilité de la couche atmosphérique inférieure va y favoriser la formation de nuages alors que s'il est situé en-dessous des nuages, le réchauffement local qu'il induit va favoriser leur dissipation (Hansen et al., 2005; Johnson et al., 2004).

Il convient aussi de préciser que le réchauffement global induit par le BC est inégalement réparti sur la planète, en raison de la diversité du rayonnement solaire reçu, des différentes concentrations et propriétés optiques du BC, mais aussi sa répartition sur la verticale (effet direct). En effet, si le BC est situé en basse altitude, son absorption tend à réchauffer l'atmosphère jusqu'à la surface, mais s'il est présent à plus haute altitude, il diminue le flux solaire entrant en l'absorbant et peut refroidir l'atmosphère en surface (Ramanathan and Carmichael, 2008). L'effet du BC est ainsi plus important au niveau des pôles par exemple, où l'atmosphère plus stable limite le mélange vertical, et où le dépôt du BC sur la glace diminue son albédo (Sand et al., 2013; Stjern et al., 2017). Une augmentation du taux de réchauffement induit par les aérosols et les gaz à effet de serre pour des mesures en altitude comparé à des mesures dans la couche limite atmosphérique a été mise en évidence (Gao et al., 2018; Liu et al., 2009; Pepin et al., 2019; Rangwala, 2013). En plus de l'effet de la position relative des aérosols et des nuages, cet effet majoré en altitude a été expliqué par l'effet du dépôt du BC sur la cryosphère, changeant son albédo de surface, et accélérant la fonte des neiges (Reveillet et al., 2022). Cependant, malgré la nécessité apparente de multiplier les mesures du BC en altitude, où son effet radiatif pourrait être d'autant plus important, il existe peu d'étude dans la littérature mesurant les propriétés optiques du BC en altitude : en Europe par exemple, le BC a été mesuré dans seulement quatre sites de mesures d'altitude supérieure 1000 mètres (Montsec d'Ares en Espagne, le Puy de Dôme et le Pic du Midi en France, et le Jungfraujoch en Suisse) (Zanatta et al., 2018; Yus-Díez et al., 2022; Motos et al., 2020).

De plus, à travers les réajustements causés par le BC, les précipitations peuvent être modifiées (effet indirect, ou ERFaci). Sand et al. (2020) ont par exemple montré avec des simulations

multimodèles que l'injection de BC atmosphérique conduisait à une suppression des précipitations qui fait suite au réchauffement du BC. Ce phénomène est minoré en basse altitude où il peut être compensé à long-terme par le réchauffement en surface qui augmente l'humidité relative, le refroidissement infra-rouge et donc les précipitations.

1.4 Le BC dans les modèles de climat : représentation actuelle et améliorations nécessaires

1.4.1 Généralités

Dans le cadre de la phase III de AeroCom (*Aerosol Comparisons between Observations and Models*, comparaison de la représentation des aérosols entre plusieurs modèles de climats et des mesures), [Gliß et al. \(2021\)](#) ont réalisé une évaluation globale de ces différents paramètres intégrés dans 14 modèles de climat globaux dans le cadre de la phase III de AeroCom. La Figure 1.10 présente la diversité des paramètres individuels utilisés dans ces modèles : Le taux d'émission annuel, la durée de vie, la masse moyenne intégrée sur la colonne atmosphérique, la section efficace d'extinction (MAC_{BC} augmenté de la section efficace de diffusion) et l'épaisseur optique. Le peu d'écart entre les émissions de BC dans les différents modèles provient de l'utilisation d'un même inventaire identique pour les émissions anthropiques (CMIP6). Les émissions de BC issues de cet inventaire ont cependant de fortes incertitudes ([Matsui, 2020](#)). La charge en BC intégrée sur la colonne atmosphérique et le temps de vie du BC (calculé à partir de la charge et du dépôt total du BC) sont très variables d'un modèle à l'autre, avec des biais inter-modèles compris entre -50 et + 100 %. Cette diversité serait liée à une différence de représentation de l'état de mélange du BC qui affecte son hygroscopicité et ainsi son dépôt humide. L'importance de la représentation de l'état de mélange dans les modèles est clairement visible avec des biais extrêmement marqués dans la charge et temps de vie du BC entre les modèles considérant un mélange externe (EMEP et ECMWF-IFS) et ceux considérant un mélange interne (ECHAM-SALSA, CAM5-ATRAS et EC-Earth). Les biais sur la section efficace d'extinction (MEC) et sur l'épaisseur optique (notée OD sur la figure 1.10) seraient quant à eux liés aux hypothèses faites sur la variation des propriétés optiques du BC lors de son vieillissement ou les différentes propriétés microphysiques du BC (taille et densité) qui y sont paramétrisées. La représentation de l'émission du BC, de ses propriétés optiques et de son dépôt dans les modèles sont détaillées ci-après.

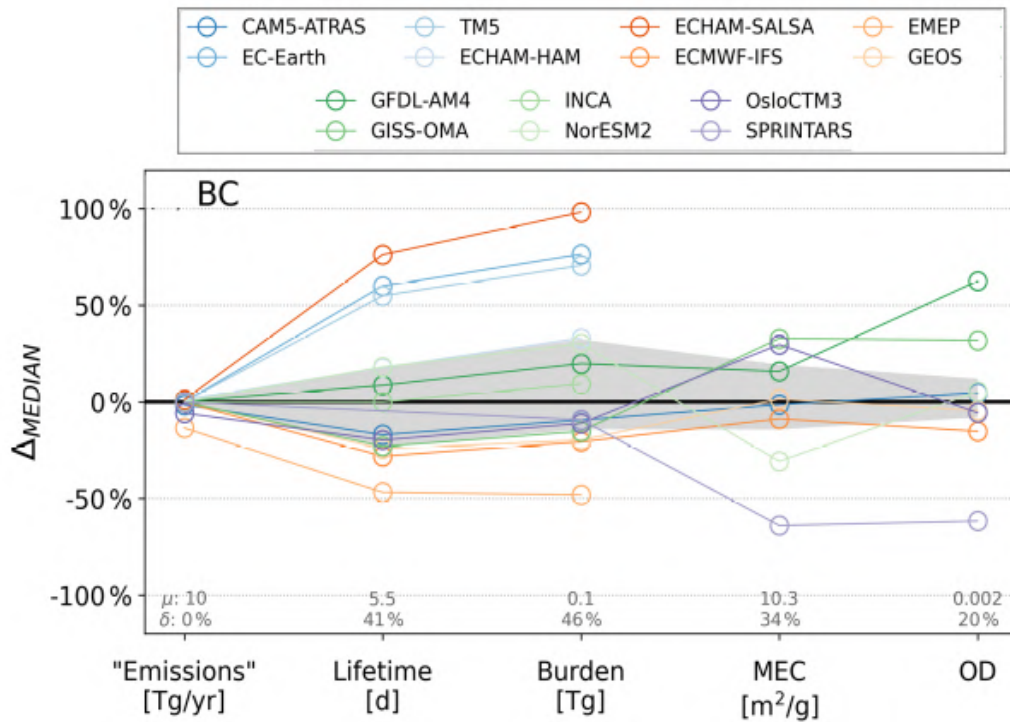


FIGURE 1.10 – Biais moyen entre différents modèles de climats utilisés lors de l'intercomparaison AeroCom (*Aerosol Comparisons between Observations and Models*), Phase III pour différents paramètres (Émissions annuelles, temps de vie, masse intégrée sur la colonne atmosphérique, section efficace d'extinction, et épaisseur optique (notée AOD dans cette thèse) de la représentation du BC. Les nombres en gris représentent respectivement la valeur médiane et l'interquartile du paramètre noté en abscisse. La zone grise montre la dispersion des modèles (valeurs interquartiles). Certaines valeurs erronées de MEC et de AOD ont été filtrées. Adapté de [Gliß et al. \(2021\)](#)

Modèles et module aérosol	Type de modèle	État de mélange du BC	Théorie utilisée	Schéma du BC	Références
CAM5-ATRAS	GCM	Interne	Mie Core-shell	Sectionnel	Matsui and Mahowald (2017)
SPRINTARS couplé avec MIROC	GCM	Interne avec carbone organique (50 % du BC des émissions fossiles) et externe (le reste)	Calcul de l'indice de réfraction en pondérant par la composition volumique du coating pour mélange interne puis Mie	Modal	Takemura et al. (2005, 2009) , Tatebe et al. (2019)
ECMWF-IFS-45R1	WFM	Externe	Mie	Bulk	Remy et al. (2022)
EC-Earth & TM5	GCM	Externe	Mie	Modal	van Noije et al. (2014)
CNRM-ALADIN	RCM	Externe	Mie	Bulk	Nabat et al. (2020)
CNRM-ESM2-1	ESM	Externe	Mie	Bulk	Seferian et al. (2019)
OsloCTM3	CTM	Interne avec coating non-absorbant	MAC selon valeurs de Zanatta et al. (2016)	Bulk	Myhre et al. (2007)

TABLE 1.3 – Exemples de modèles utilisés dans la phase III de AeroCom, cités par [Gliß et al. \(2021\)](#), ainsi que les modèles de climat du CNRM (global CNRM-ESM2-1, et régional CNRM-ALADIN). GCM, RCM, WFM, ESM et CTM signifient Modèle Global de Climat, Modèle régional de climat, Modèle de prévision du temps, Modèle du Système Terre, et Modèle de Chimie Transport, respectivement. Le schéma du BC utilisé fait référence à la représentation de la distribution en taille des particules de BC (voir le texte pour plus de détails).

1.4.2 Emission

Dans les modèles, les émissions de BC sont un paramètre d'entrée issu d'inventaires d'émissions. Une grande variabilité sur les émissions annuelles globales de BC existe parmi les modèles avec des valeurs allant de 4 à 14 Tg par an (Bond et al., 2007). La plupart des inventaires sont élaborés en utilisant la méthode bottom-up, qui déduit les émissions de BC en utilisant des facteurs de conversion de la masse brûlée sur différents secteurs d'émission (Cohen and Wang, 2014). La méthode bottom-up inclut aussi une estimation de la population mondiale, des activités économiques et naturelles qui produisent du BC et de leur facteur d'émission. Ces facteurs d'émissions, calculées à partir de mesures en laboratoire ou in-situ, permettent de définir la quantité massique de BC produite par secteur, en comparant par exemple la masse de BC émise à celle de carburant consommé pour le cas d'un véhicule (Rönkkö et al., 2023).

Concernant les émissions issues de la combustion de biomasse, l'inventaire le plus utilisé est l'inventaire GFED (Global Fire Emissions Database), notamment pour la validation d'autres méthodes d'estimations des émissions (Friedlingstein et al., 2020; Hantson et al., 2016; Masson-Delmotte et al., 2021). C'est un inventaire qui estime les émissions de combustion de biomasse avec un modèle biogéochimique basé sur les mesures du satellite MODIS, incluant les aires brûlées par exemple (van der Werf et al., 2017). Un autre inventaire couramment utilisé est l'inventaire GFAS (Global Fire Assimilation System du service CAMS, Copernicus Atmosphere Monitoring Service), qui est une assimilation de mesures satellites de la puissance radiative des feux. Cet inventaire fournit des émissions issues des feux de forêt et plus généralement de combustion de biomasse, mais aussi des informations sur les hauteurs d'injections et les émissions de gaz à effets de serre. La résolution de GFAS est de 0.1×0.1 degrés en latitude et longitude, et couvre les émissions de 2003 à nos jours (<https://atmosphere.copernicus.eu/global-fire-emissions>).

1.4.3 Etat de mélange et Propriétés optiques

La plupart des comparaisons mesures/modèles s'accordent sur la nécessité d'une représentation détaillée du BC - en terme de composition chimique, de morphologie, et d'hétérogénéité particule par particule - pour mieux modéliser ses propriétés optiques et hygroscopiques (Fierce et al., 2017, 2020; Samset et al., 2014; Wang et al., 2016). Toutefois, par souci de temps de calcul et par manque de connaissance sur les propriétés optiques du BC, son état de mélange est simplifié ou approximé. C'est pourquoi certains modèles représentent le coating du BC avec une composition chimique unique et avec une seule espèce (sulfate ou carbone organique par exemple, voir tableau 1.3), résultant en une surestimation de E_{abs} d'environ 50% (Fierce et al., 2016).

Le schéma du BC utilisé, c'est à dire la représentation de sa distribution granulométrique, peut être sectionnel (plusieurs classes de tailles, appelées bin), modal (soma de plusieurs modes log-normaux) ou bulk (fixe pour toutes les tailles de BC). Le schéma sectionnel est celui qui réduit le plus les biais entre mesures/ simulations car il ne se base pas sur des hypothèses faites sur la distribution en taille réelle du BC. Il peut toutefois être plus coûteux en temps

de calcul si le nombre de bin utilisé est important (Wang et al., 2016). Une étude récente de Wang et al. (2023) démontre que la distribution en taille du BC total (noyau et coating) serait indépendante du diamètre du noyau de BC et suivrait une loi universelle. Les auteurs montrent que l'utilisation de ce schéma simplifié, testé en comparant les états de mélanges de BC mesurés et prédits par cette loi pour huit sites de type différent (urbain, et concentrations de fond), tend à réduire l'absorption du BC simulée et ainsi se rapprocher des E_{abs} mesurés. L'approche choisie pour représenter l'état de mélange du BC peut être très variable d'un modèle à l'autre. Le tableau 1.3 répertorie ces différentes représentations concernant les modèles et leur module d'aérosols utilisés dans la phase III d'AeroCom citée précédemment. En cas de mélange interne, comme le montre la figure 1.11, différentes méthodes sont également employées pour le calcul de ses propriétés optiques, de la plus simple en terme d'approximations, à la plus complexe :

- La première est le calcul avec la Théorie de Mie en configuration « Core-Shell » (Figure 1.11 b. : Noyau de BC pure enrobé de coating de manière concentrique, avec deux indices de réfraction distincts). Cette méthode a l'avantage d'être la moins coûteuse en temps de calculs. Elle a toutefois tendance à sous estimer d'environ 30 à 50% MAC_{BC} (Sand et al., 2021). Cependant, Liu et al. (2017) ont montré que pour des BC avec un coating important ($MR > 3$), cette théorie suffisait à obtenir des valeurs de E_{abs} proches des observations.
- La deuxième méthode vise à utiliser la formule de Maxwell-Garnett (Zhang et al., 2015) qui tient compte de la non-homogénéité des particules de BC (Figure 1.11 c), pour calculer un indice de réfraction équivalent. La théorie de Mie est ensuite appliquée sur la sphère équivalente.
- La troisième méthode permet de considérer le caractère non sphérique du BC pour calculer un indice de réfraction d'une sphère équivalente avec le calcul de Bruggeman (Figure 1.11 d.). La théorie de Mie est ensuite appliquée sur la sphère équivalente.
- D'autres méthodes plus sophistiquées prennent en compte la morphologie complexe de la particule. La théorie de Rayleigh-Debye-Gans tient compte de la morphologie fractale des agrégats de BC et l'approxime en ensemble de monomères sphériques qui sont chacun pourvus d'un coating (Dobbins and Megaridis, 1991). L'approximation en dipôles discrets (DDA) permet de représenter plus précisément le coating du BC et de le localiser sur une seule partie de la particule par exemple. Kelesidis et al. (2022) ont par exemple utilisé la théorie RDG avec en interface DDA pour calculer E_{abs} avec un modèle de climat global (ECHAM-HAM). Les auteurs ont obtenu un E_{abs} majoré de 20 % par rapport à l'utilisation de la théorie de Mie en configuration "Core-Shell", qui serait dû à de la diffusion multiple entre les sphérules composant l'agrégat de BC, et une épaisseur optique d'absorption des aérosols bien plus en adéquation avec les mesures satellites et radiomètres du réseau AERONET (Aerosol Robotic Network). Ces approches bien que plus fines sont coûteuses en temps de calcul et nécessitent une connaissance très fine de la morphologie et de l'état de mélange du BC.

Plusieurs études numériques ont montré que l'hypothèse d'une coating concentrique avec le noyau de BC surestime généralement son absorption (Chakrabarty and Heinson, 2018; Fierce et al., 2016; Liu et al., 2017; Wang et al., 2021a; Wu et al., 2018b) avec un E_{abs}

multiplié par ~ 1.4 pour un rapport massique de coating par rapport au noyau de BC de 10 (Wang et al., 2021a). De plus, Fierce et al. (2020) ont mis en évidence l'importance de la représentation de la composition chimique hétérogène au sein de la population de BC dans l'estimation du MAC_{BC} , qui serait impliquée dans les biais des absorptions simulées dans les modèles. Ces différences de représentation de l'état de mélange du BC conduisent à une gamme de MAC_{BC} allant de 3.1 à 18.0 $m^2 g^{-1}$ à 550 nm en moyenne globale (Gliß et al., 2021).

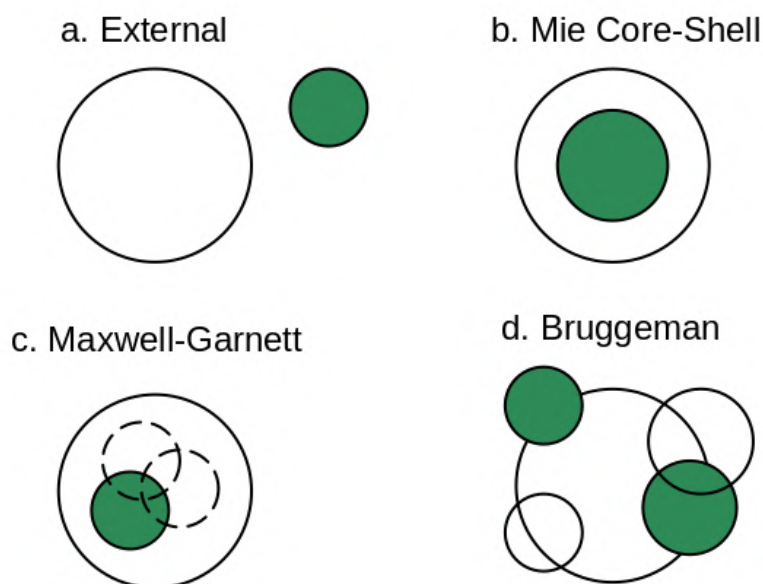


FIGURE 1.11 – Les quatre états de mélange du BC courants dans les modèles de climat (adapté de (Zhang et al., 2015)). Chaque sphère peut être de composition chimique différente.

1.4.4 Dépôt

Le dépôt humide du BC dépend de sa taille et ses propriétés hygroscopiques, qui fluctuent avec son mélange interne. Certains modèles de climat représentent ces propriétés à travers deux classes appelées « bins » ; l'un hydrophobe et l'autre hydrophile (Bellouin et al., 2013; Liu et al., 2016; Wang et al., 2014a, 2018b; Zhang et al., 2012). Cette représentation peut conduire à des concentrations de CCN plus proches des mesures comparé à celles simulées avec un modèle où l'état de mélange du BC dépend de sa taille (Ching et al., 2016). Toutefois, du fait du regroupement de BC avec un fort coating et de particules ne contenant pas de BC dans la même catégorie hydrophile, l'épaisseur de coating simulé peut être surestimée, de même que E_{abs} (Ching et al., 2016; Matsui et al., 2018). Le temps de conversion du BC d'une catégorie à l'autre suit une loi exponentielle dépendant d'un temps de vie fixe appelé « e-folding » (Reddy and Boucher, 2004). Utiliser un temps de vie fixe (typiquement un à deux jours) semble sous-estimer le vieillissement du BC en zones urbaines et conduire à des biais très importants sur les concentrations de BC en zone isolée des sources de BC (Koch

et al., 2009; Moffet et al., 2016; Akagi et al., 2012). D'autres modèles paramétrisent donc le « e-folding » par une décroissance exponentielle allant de 24 à 40 heures (Koch, 2001; Lauer et al., 2005). Cependant, de nombreuses études expérimentales font état de la variabilité de ce temps de vieillissement selon les conditions météorologiques, le site de mesures, la saison et la concentration en espèces gazeuses condensables notamment (voir Section 1.2.4). C'est pourquoi certains modèles plus récents intègrent d'autres paramètres plus spécifiques dans le calcul du e-folding, tels que la concentration en radicaux OH (proxi de l'activité photochimique), la concentration en dioxyde de soufre SO₂ pour les BC issus de combustion d'énergie fossile, ou le pourcentage en masse ou en diamètre de coating (Chen et al., 2012; He et al., 2016; Wang et al., 2014b; Liu et al., 2011). Ces paramétrisations introduisent des constantes qui sont a priori spécifiques au site de mesures sur lequel a été testé le modèle.

Une fois dans le bin hydrophile, le BC peut être éliminé par dépôt humide. Plusieurs modèles de climat et de chimie-transport utilisent des représentations simplifiées qui fournissent des taux de lessivages au premier ordre dépendants de la fraction de nuages convectifs, du taux de précipitations et d'un facteur de solubilité qui intègre la fraction d'aérosols dans les gouttelettes d'eau nuageuses. La plupart des modèles globaux ne tiennent pas compte des processus microphysiques importants (voir Section 1.2.5, Wang et al. (2011)) et paramétrisent le dépôt humide à partir d'une efficacité de lessivage constante (Yang et al., 2019).

En ce qui concerne le dépôt sec, les modèles actuels utilisent une relation empirique tenant compte uniquement des conditions météorologiques et du type de surface, ce qui engendre des biais importants sur la masse de BC dans la colonne atmosphérique, et le temps de vie du BC dans l'atmosphère. La prise en compte de la taille du BC permet de réduire ces biais dans certaines zones mais pas sur l'ensemble du globe (Wu et al., 2018a).

1.4.5 Absorption du BC dans les modèles climatiques et comparaison avec les mesures

L'absorption des aérosols intégrée sur la colonne atmosphérique peut être quantifiée par l'épaisseur optique d'absorption des aérosols (AAOD de l'anglais Aerosol Absorption Optical Depth). Les principaux aérosols absorbants étant les poussières désertiques, le BrC et le BC, l'AAOD représente donc la somme des contributions de ces trois aérosols intégrée sur la colonne atmosphérique. Dans les modèles de climat l'AAOD se calcule avec les SSA, MAC, tous deux dérivés avec un code optique, et les concentrations massiques des aérosols. Il est également possible de calculer un AOD (épaisseur optique des aérosols) expérimental à partir de mesures de télédétection sur une large plage angulaire, puis d'en déduire l'AAOD pour les valeurs d'AOD les plus fortes.

La figure 1.12, issue de (Wang et al., 2014c) présente une simulation avec le modèle de climat global GEOS-Chem à deux longueurs d'ondes différentes, 440 et 675 nm. Les couleurs représentent les AAOD avec en fond les valeurs simulées, et en points superposés les mesures de radiomètres du réseau AERONET (*AEROSOL ROBOTIC NETWORK*). Les zones géographiques soumises aux plus forts AAOD sont l'Afrique central et du sud, ainsi que l'Asie de l'est, dû à une forte concentration d'aérosols absorbants. Ces régions sont en effet sujettes à de fortes présences de BC issu d'émissions intenses de feux de biomasse, ou d'émissions anthropiques

massives avec des combustions inefficaces (Bond et al., 2004; Denjean et al., 2020; Wang et al., 2012). Ce sont également dans ces zones où les plus fortes différences - une sous estimation de l'AAOD d'un facteur compris entre 1.4 et 2.8 - entre les mesures d'AERONET et la simulation ont été constatées. Ces biais ont été attribués d'une part à la mauvaise représentation de temps de vie du BC dans l'atmosphère (Samset et al., 2016), de sa répartition sur la verticale (Zarzycki and Bond, 2010), mais également de la représentation de ses propriétés microphysiques (taille, concentration et forme) et chimiques (état de mélange, composition chimique) (Fierce et al., 2020; Stjern et al., 2017; Wang et al., 2021a). De tels biais rendent les résultats des simulations très incertains. De plus, Samset et al. (2018) ont montré qu'une modification des propriétés optiques du BC suffisante pour augmenter de 0.0015 l'AAOD moyen global (valeur de l'AAOD anthropique obtenue lors de la simulation historique multi-modèle d'AeroCom phase II) ferait passer le RF direct des aérosols de $-0.27 \pm 0.15 \text{ W m}^{-2}$ (valeur issue d'AeroCom phase II) à $+0.2 \text{ W m}^{-2}$, impliquant des augmentations de température à la surface entre 0.5 et 1 °C selon les latitudes considérées.

Ces écarts considérables mettent en évidence une mauvaise représentation des propriétés des aérosols et du BC. En particulier, la sous-estimation des AAOD dans les zones fortement émettrices de BC combinée à une surestimation des concentrations de BC en troposphère libre (Samset et al., 2014; Schwarz et al., 2013) suggèrent une sous-estimation du MAC_{BC} implémenté dans les modèles de climat. La conduite d'études expérimentales supplémentaires sur les propriétés optiques, microphysiques et chimiques du BC et leur inter-dépendance lors de son vieillissement semble primordiale afin de palier aux incertitudes et biais entre les modèles et les mesures, mais aussi entre les mesures elles-mêmes.

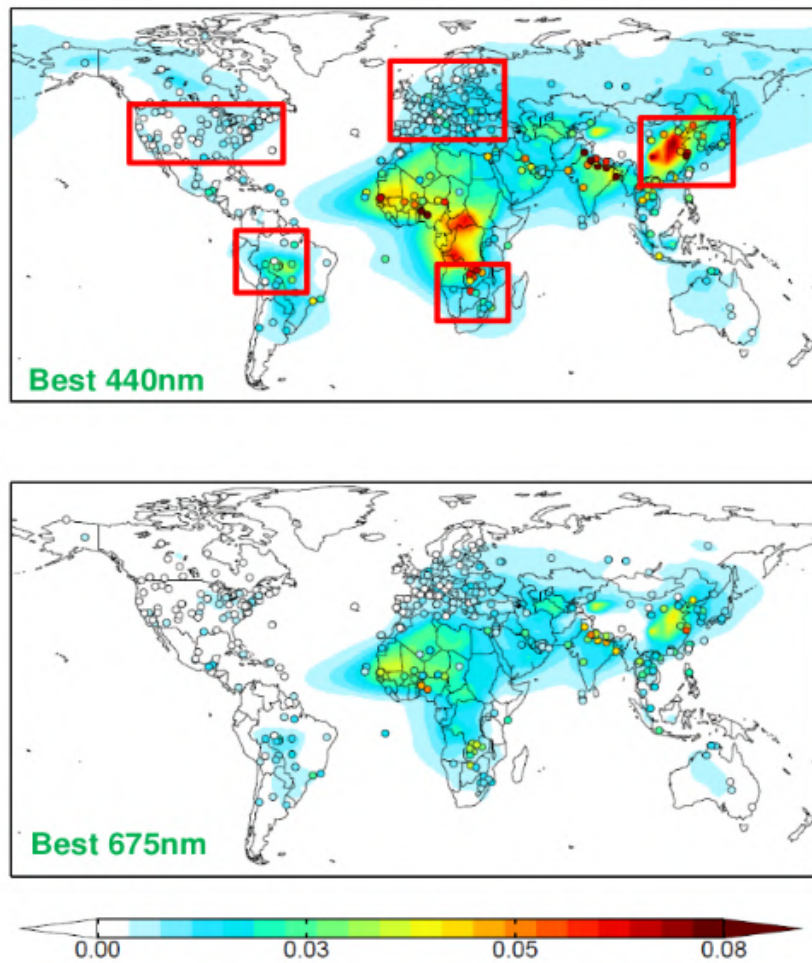


FIGURE 1.12 – Épaisseur optique d’absorption des aérosols (AAOD) simulée avec le modèles Geos-CHEM, à 440 et 775 nm. Les couleurs du fond représentent les résultats de la simulation et les points superposés montrent les mesures issues du réseau de radiomètres AERONET (*Aerosol RObotic NETwork*). Source : Wang et al. (2014a)

1.5 Objectifs de la thèse et plan du manuscrit

Les sections précédentes ont fourni une vue d’ensemble du rôle du BC dans le système climatique et démontré que les connaissances actuelles sur ces effets sont limitées dans de nombreux domaines. Des incertitudes importantes subsistent quant à la quantification de ses concentrations, ses propriétés et l’estimation de ses effets radiatifs : métrologie, mesures limitées dans le temps et à des sites dans la couche limite atmosphérique et lacunes en matière de représentation des propriétés et processus dans les modèles de climat en sont quelques causes. Dans ce contexte, ce travail vise à contribuer à une meilleure compréhension des interactions entre le BC, le rayonnement et les nuages, en répondant à certaines principales questions :

- Quels sont les principaux biais liés à la quantification du BC dans l’atmosphère, en fonction de la technique de mesure associée ?
- Quelles sont les propriétés microphysiques et optiques du BC en troposphère libre ? Quelle est la variabilité de ces propriétés au cours des saisons, ou de la journée ? Quels sont les principaux phénomènes contrôlant ces propriétés au PDM ?
- Quel est l’impact de la représentation des propriétés du BC dans le modèle CNRM-ALADIN sur la quantification de son effet radiatif et sur le climat régional ?

Afin de répondre à ces problématiques, ce manuscrit est divisé en cinq parties :

La première partie détaille la méthodologie adoptée avec une présentation de la station de mesures du Pic du Midi dans les pyrénées françaises, de son instrumentation aérosols et gaz, ainsi que du modèle utilisé, ALADIN-Climat.

Une deuxième partie présente la routine de traitement des signaux d’incandescence et de diffusion du SP2 élaborée avec Python lors de cette thèse. Cette routine permet d’obtenir les concentrations en masse et en nombre en BC réfractaire, ainsi que son état de mélange et la quantité d’espèce non-réfractaire en mélange interne avec le rBC. Les deux méthodes de traitement des signaux de diffusion, « Delay-time » et « Leading Edge Only », programmées au cours de cette thèse, sont présentées.

Une inter-comparaison de la quantification du eBC, rBC et EC mesuré avec trois instruments aux principes physiques différents est présentée dans la troisième partie. Les concentrations massiques issues d’un aethalomètre AE33, d’un SP2 et un analyseur EC/OC Sunset, qui sont les trois instruments les plus utilisés dans la littérature, ont été évalués lors de cette campagne de mesures. De forts biais de concentrations y sont mis en évidence, et une étude de la cause de ces biais a été menée sur chacun de ces instruments. Une liste de recommandations est proposée concernant l’utilisation de ces instruments et les corrections appliquées à leurs données.

La quatrième partie présente les propriétés microphysiques et optiques du BC issues de deux ans de mesure à la station d’altitude du Pic du Midi. La variabilité saisonnière de ces propriétés y est étudiée, ainsi que la contribution du BC à l’absorption totale des aérosols. Une analyse des facteurs contribuant aux variations des sources, concentrations et absorption du BC est détaillée dans cette partie.

La dernière partie vise à faire le lien entre les résultats expérimentaux présentés précédemment et la représentation du BC dans le modèle CNRM-ALADIN. Après une première évaluation des concentrations simulées par le modèle avec sa configuration initiale, une étude de la source de ce BC simulé y est présentée à travers la discrimination des émissions naturelles des émissions anthropiques. Enfin, les effets radiatifs directs et semi-directs induits par l’implémentation des valeurs de MAC_{BC} expérimentales sont étudiés.

Méthodologie

Sommaire

2.1	Campagne de mesures	36
2.1.1	Le site de mesures du Pic du Midi de Bigorre	36
2.1.2	Présentation des instruments aérosols et gaz	37
2.1.3	Mesures du carbone suie	42
2.1.4	Identification de l'origine des masses d'air	52
2.1.5	Influence de la couche limite au PDM	54
2.2	Simulations CNRM-ALADIN	57
2.2.1	Le modèle de climat CNRM-ALADIN	57
2.2.2	Le schéma d'aérosols TACTIC	57
2.2.3	La Représentation du BC dans ALADIN	58
2.2.4	Configuration de ALADIN utilisée dans cette thèse	58
2.3	Conclusion	61

2.1 Campagne de mesures

2.1.1 Le site de mesures du Pic du Midi de Bigorre

Les mesures expérimentales présentées dans cette étude ont été conduites à la station de recherche du Pic du Midi de Bigorre (PDM, 42.93642°N, 0.14260°E, 2877 mètres d'altitude au-dessus du niveau de la mer), située au nord de la chaîne principale des Pyrénées, dominant ainsi la plaine française. La figure 2.1 présente différentes vues du PDM. Le PDM fait partie de la Plateforme Pyrénéenne d'Observation de l'Atmosphère (P2OA, <https://p2oa.aeris-data.fr>) qui dispose d'un autre site, le Centre de Recherches Atmosphériques (CRA) situé au pied des Pyrénées et distant de 28 km de la ville de Lannemezan. Le PDM accueille depuis 1878 un observatoire scientifique, lui donnant une importance particulière dans l'observation atmosphérique (Bücher and Dessens, 1991; Dessens and Bücher, 1995). C'est l'une des 7 stations françaises de l'infrastructure Européenne ACTRIS-fr (*Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure*), dédiée à l'analyse en continu des composés atmosphériques d'intérêt climatique tels que les aérosols, les gaz réactifs et la vapeur d'eau.

Situé à 150 km de la côte Atlantique et 200 km à l'ouest de la mer Méditerranée, le PDM est caractérisé par un climat régional du Sud-Ouest de la France, marqué par des vents venant principalement de l'océan Atlantique. Un Foehn du sud amène aussi fréquemment de l'air continental de la péninsule ibérique (Hulin et al., 2019). Le Foehn est un vent chaud et sec produit lors du passage d'une masse d'air transportée par un vent dominant sur un relief. A l'amont du relief, la masse d'air s'humidifie en subissant un refroidissement adiabatique sec, forme éventuellement des nuages et des précipitations, puis s'assèche par refroidissement adiabatique humide. Passé le sommet du relief, la masse d'air sèche redescend et subit un réchauffement adiabatique sec. Enfin, les conditions de haute pression au-dessus de la France y favorisent le développement de vents du Nord-Est transportant des masses d'air d'Europe continentale (Whiteman, 2000). Une dominance de vents du Sud-Ouest a été précédemment mesurée, favorisée par l'influence de la topographie aux alentours proches du site, ainsi que par le paysage urbain comprenant notamment une antenne Télévision de 120m de hauteur.

Le PDM, de par sa haute altitude, est fréquemment situé en basse troposphère libre, et ce particulièrement en hiver lorsque la hauteur de la couche limite atmosphérique (CLA) est la plus basse. Cette situation géographique particulière, combinée à son altitude et la diversité des influences de vents confèrent au PDM une bonne représentativité des conditions atmosphériques à l'échelle régionale. En effet, de précédentes études réalisées au PDM ont montré une cohérence entre les variations de l'ozone atmosphérique mesuré au PDM et celles mesurées sur d'autres sites Européen de haute altitude (Marenco et al., 1994), de même que pour des mesures aéroportées réalisées à une altitude similaire (Chevalier et al., 2007). C'est ainsi que les mesures réalisées en site d'altitude, loin des sources locales, ont été jugées adéquates pour représenter les concentrations de fond de troposphère libre et donc celles à l'échelle globale (Parrish et al., 2014; Keeling et al., 1976).

Des injections issues de la couche limite, favorisées par des flux de remontée de pente, peuvent cependant y être une source de pollution régionale (Tsamalis et al., 2014). Ces flux, générés par une différence de réchauffement entre les masses d'air dans les plaines et celles des vallées, ont un impact fort sur les compositions atmosphériques diurnes au PDM, comme le témoignent

de nombreuses études (Gheusi et al., 2011; Tsamalis et al., 2014; Román-Cascón et al., 2019; Hulin et al., 2019; Jimenez et al., 2009). Ces soulèvements liés à l’orographie se traduisent au PDM par une augmentation diurne des composants atmosphériques généralement plus concentrés dans la couche limite, telles que l’ozone, le radon, le monoxyde de carbone (CO), puis leur diminution au cours de la nuit.

Des mesures de gaz, d’aérosols et de paramètres météorologiques sont effectuées au PDM depuis près de 20 ans, notamment dans le cadre du programme de surveillance globale de l’atmosphère GAW (Global Atmospheric Watch). En plus des études dédiées à la dynamique atmosphérique, d’autres se sont intéressées à la température (Bücher and Dessens, 1991; Dessens and Bücher, 1995), aux conditions météorologiques (DESSENS and BÜCHER, 1997), aux traceurs de la photochimie (Prados-Roman et al., 2020), aux gaz à effet de serre (Ramonet et al., 2020; Román-Cascón et al., 2019) ou encore aux propriétés optiques des aérosols (Laj et al., 2020) au PDM. Pour les besoins de cette étude et en complément de ces mesures en continu, un SP2 (*Single Particle Soot Photometer*), un HTDMA (*Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser*) et un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) ont été rajoutés pendant trois ans (du 7 février 2019 au 15 décembre 2021) dans le cadre du projet h-BC (hygroscopic Black Carbon). Ce projet, soutenu par le programme français national LEFE/INSU et Météo-France vise à mesurer les propriétés optiques, chimiques et hygroscopiques du BC au Pic du Midi. L’ensemble des instruments traités dans le cadre de cette thèse sont présentés dans les sections suivantes.

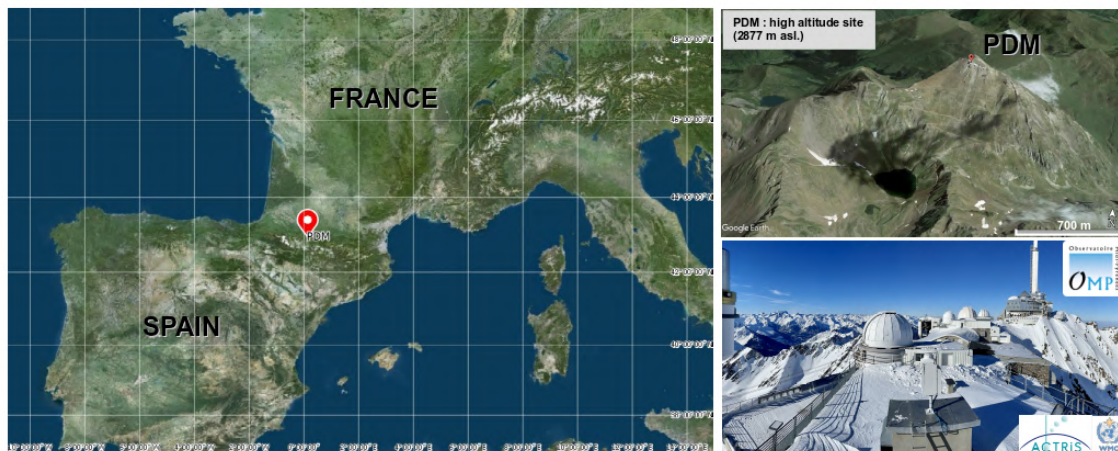


FIGURE 2.1 – Vues satellites et photographie de l’Observatoire du PDM dans les Hautes-Pyrénées (©IGN et ©Google Earth)

2.1.2 Présentation des instruments aérosols et gaz

Un large panel instrumental a été installé au PDM afin d’étudier les propriétés des aérosols, des gaz, et les paramètres météorologiques du site. Le tableau 2.1 répertorie l’ensemble des instruments dont les données ont été utilisées pour cette étude. Les photos a) et b) de la figure

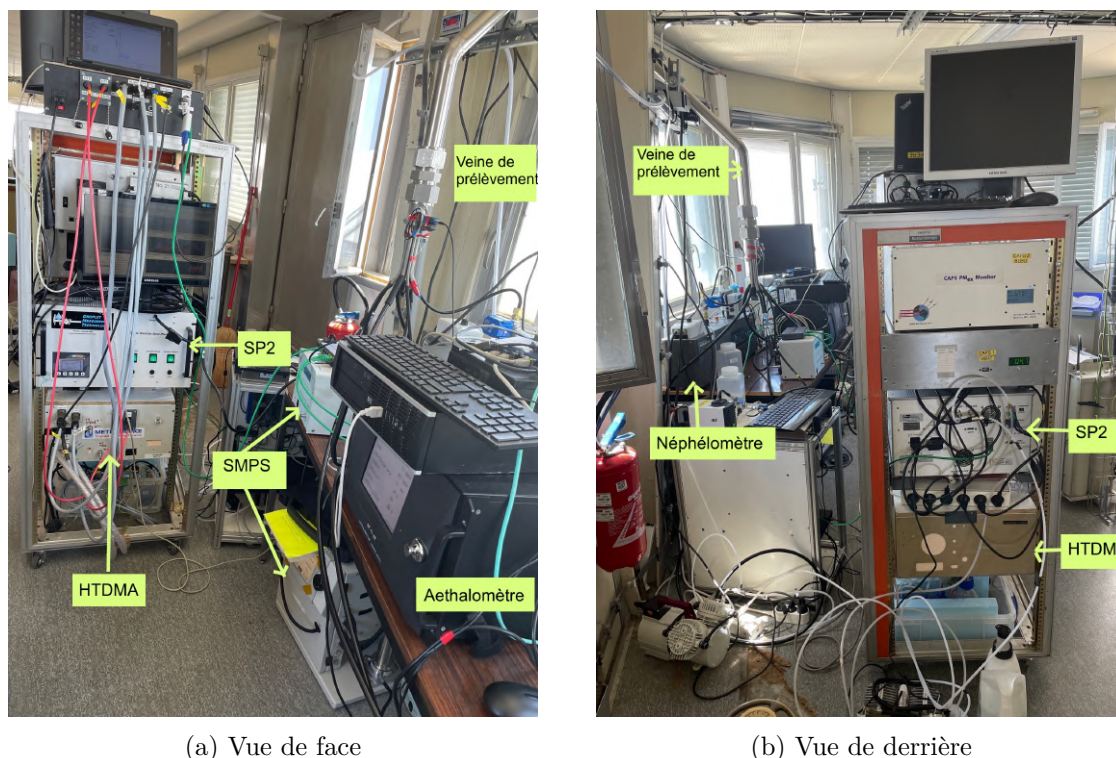


FIGURE 2.2 – Principaux instruments de la campagne au PDM dont les données ont été utilisées dans cette thèse.

2.2 présentent les instruments tels qu’installés sur le site.

Une veine de prélèvement, appelée Whole air inlet (WAI), a permis d’échantillonner l’air à 2 m au dessus du sommet du local et de l’acheminer aux différents instruments. Un chapeau couvrant partiellement l’entrée de la veine évite la formation de givre. L’air ainsi prélevé était chauffé à environ 20 °C avec un gradient de température, ce qui assurait une humidité relative inférieure à 20 % (Nessler et al., 2003). En effet, selon les recommandations de ACTRIS, les aérosols doivent être mesurés en conditions sèches (humidité relative inférieure à 40 %) afin de s’affranchir des effets de condensation d’eau sur les aérosols. Un débit principal de 460 L min⁻¹ permet d’assurer un écoulement isocinétique et laminaire à l’ensemble des instruments connectés à la veine par un séparateur. On considère que les aérosols ainsi prélevés et distribués aux différents instruments sont représentatifs de ce qu’ils sont dans l’atmosphère. Les paragraphes qui suivent donnent une description des différents instruments connectés à la veine et analysés dans cette thèse.

2.1.2.1 La distribution en taille des aérosols

La distribution en taille des aérosols a été mesurée grâce à un SMPS (modèle 3772 TSI). Cet instrument est composé de trois parties : un neutraliseur, un analyseur de mobilité différentielle (DMA) permettant de sélectionner les aérosols selon leur diamètre de mobilité élec-

Propriétés	Paramètres mesurés	Instruments	Gamme de mesures	Résolution temporelle
Carbone-suie				
Microphysique & chimie	Morphologie et chimie du coating du BC	Prélèvement sur grille puis analyse au Microscope à Transmission + EDS JEM-2100F JEOL	>1 nm	/
Chimie	Concentration rBC et état de mélange	SP2 (Single Particle Soot Photometer) DMT	90-570 nm	1 sec
	Concentrations de TC, EC, OC	Analyseur EC/OC Sunset Laboratory	> 0.1 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de EC	1 semaine
	Concentration eBC	Aéthalomètre AE33 Magee Scientific	>5 ng m^{-3} de eBC	20 min
Aérosols				
Microphysique	Granulométrie ($5 < D < 800$ nm)	SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) 3772 TSI Inc.	13-670 nm	5 min
Optique	Coefficients de diffusion à 3 λ (σ_{sca})	Néphélomètre Aurora 3000 ECOTECH	> 0.3 Mm^{-1}	1 min
	Coefficients d'absorption à 7 λ (σ_{ap})	Aéthalomètre AE33 Magee Scientific	>5 ng m^{-3} de eBC	20 min
Gaz				
Gaz	Concentrations en CO, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O	Spectromètre CRDS G2401 Picarro Inc.	>1 ppb de CO	4 sec
	CO	Analyseur Infrarouge 48i Thermo	> 1 ppm	5 min
Influence Couche Limite	Concentration en radon	Détecteur Radon 1500L ANSTO	> 0.025 Bq m ⁻³	30 min
Météorologie				
Météorologie	Pression, Température, humidité relative, cumul de précipitations, vitesse et direction du vent	Station météo classique	/	5 sec

TABLE 2.1 – Instrumentation aérosols, gaz et paramètres météorologiques installés au PDM et utilisés dans cette thèse.

trique, et enfin un compteur d'aérosols appelé Compteur de particules Condensées (CPC). Les aérosols polydisperses (population composée de tailles aélataires) sont chargés électriquement par circulation à travers une source radioactive ^{85}Kr et en ressortent avec une charge globale neutre. Ils entrent ensuite dans le DMA qui va sélectionner une gamme de diamètre de mobilité électrique de particules en appliquant un certain champ électrique. Les aérosols monodisperses (tailles centrées sur une valeur) sont comptabilisés par un CPC. Le CPC est composé d'une chambre de saturation, dans laquelle les aérosols vont passer dans du butanol à l'état de vapeur, d'une chambre plus froide dans laquelle les vapeurs de butanol vont condenser sur les aérosols, et d'un détecteur optique, qui va compter les particules grossières. En appliquant une rampe de tension au DMA, toute l'amplitude de détection du SMPS est parcourue et les aérosols sont comptabilisés pour chacune des classes de tailles. Le SMPS permet de mesurer des particules de 13 à 670 nm, couvrant ainsi les modes d'Aitken, d'accumulation et une partie du mode nucléation. Il est calibré en faisant passer des sphères de latex (PSL) de tailles connues.

2.1.2.2 Instrumentation gaz et paramètres météorologiques

Des mesures de gaz à effet de serre ou indicateurs de la pollution anthropique, tels que le monoxyde de carbone (CO), le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau ont été obtenues grâce à un analyseur CRDS (modèle G2401 Picarro), d'une résolution temporelle de 4 secondes. L'étalonnage de l'instrument a été réalisé mensuellement selon échelle d'étalonnage certifiée par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) et utilisée dans le réseau ICOS (*Integrated Carbon Observation System*).

Une seconde mesure de CO a été effectuée avec un analyseur à absorption dans l'Infrarouge (modèle 48i Thermo Fischer). Ce dernier a été soumis à un étalonnage certifié par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essai deux à trois fois par an. L'analyseur Infrarouge était installé près de la veine de prélèvement aérosol, et près de la terrasse qui était la plus sujette à la pollution locale (provenant notamment d'activités touristiques et techniques sporadiques au site du PDM), afin de déterminer les périodes influencées par une pollution locale marquée. Un seuil de concentrations en CO de 200 ppb a été fixé au dessus desquelles, l'ensemble des données ont été filtrées (El Yazidi et al., 2018). L'analyseur CRDS était installé dans un bâtiment plus éloigné de la terrasse. C'est donc l'analyseur CRDS qui a été utilisé pour évaluer les concentrations en CO au PDM.

Une des méthodes les plus robustes pour identifier les périodes d'influence de la couche limite sur un site d'altitude est l'étude des variations des concentrations en radon ^{222}Rn (Griffiths et al., 2014). Ce gaz inerte et radioactif est émis par les sols non couverts par la neige ou la glace et a une demi-vie de 3.8 jours. L'augmentation de ses concentrations à un endroit de haute altitude par rapport à sa concentration moyenne journalière résulte donc d'un transport depuis une plus basse altitude. L'activité volumique (en mBq m^{-3}) en ^{222}Rn a été mesurée par un détecteur radon de 1500 L à haute sensibilité (ANSTO) (Whittlestone and Zahorowski, 1998).

Les données météorologiques standard (pression, température humidité relative, précipitations) sont également continuellement mesurées au PDM. Celles-ci nous ont permis d'une part

de convertir toutes les mesures aérosols et gaz aux conditions de pression et de température standard ($P=1013.25$ hPa et $T= 273K$), et d'autre part, d'éliminer les données de BC en présence de précipitation ou lorsque l'humidité relative dépassait les 95 % afin de limiter les artéfacts liés à l'échantillonnage avec la veine de prélèvement.

2.1.2.3 Les coefficients de diffusion

Un néphélomètre (modèle AURORA 3000, ECOTECH) a permis de mesurer le coefficient de diffusion σ_{sca} des aérosols à trois longueurs d'ondes ($\lambda = 425, 525$ et 635 nm). Les aérosols circulant dans la cellule de mesure sont éclairés par une diode située dans la partie basse de l'instrument. Ils diffusent cette lumière proportionnellement à leur diamètre optique à la puissance 4, à l'indice de réfraction de l'aérosol et à sa concentration. Un détecteur (PMT) récolte la lumière diffusée qui est ensuite convertie en σ_{sca} . La calibration est réalisée avec deux points de mesure : dans un premier temps de l'air filtré afin de déterminer le "zéro" de l'appareil, et dans un deuxième temps du dioxyde de carbone dont le coefficient de diffusion est bien documenté, permettent de lier la lumière mesurée par le détecteur et les coefficients de diffusion à chaque longueur d'onde. Cette calibration a été réalisée tous les trois mois sur site. L'instrument permet de mesurer la lumière diffusée par les aérosols intégrée entre 10 et 170° . Il est donc nécessaire d'appliquer une correction liée à la troncature des angles mesurés afin d'obtenir l'information totale de la diffusion, tenant compte de la géométrie de l'appareil et de la longueur d'onde. Ici, les corrections ont été réalisées suivant la méthode de Müller et al. (2011) pour une taille submicronique d'aérosols. L'incertitude sur les valeurs de σ_{sca} est estimée à 5 % (Müller et al., 2011).

2.1.2.4 Les coefficients d'absorption

Les coefficients d'absorption des aérosols σ_{ap} à 7 longueurs d'ondes dans le visible, l'ultraviolet et le proche infra-rouge (370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm) ont été mesurés par un aethalomètre (modèle AE33, Magee Scientific). Le principe de fonctionnement de l'aethalomètre réside en la mesure de l'atténuation optique d'un faisceau laser passant à travers un filtre, sur lequel viennent graduellement se déposer les aérosols. Le flux d'aérosols échantillonné est perpendiculaire au filtre, ici un filtre quartz (modèle M8060) et la mesure de l'atténuation d'un faisceau laser après passage à travers le filtre permet de retrouver l'absorption des aérosols.

L'atténuation mesurée est dans un premier temps intégrée sur un certain temps Δt (ici 20 minutes). Tenant compte de la surface du filtre S ainsi que du débit de l'air échantillonné, un coefficient d'atténuation σ_{ATN} est obtenu avec l'équation suivante (Drinovec et al., 2015) :

$$\sigma_{ATN} = \frac{S \times (\Delta ATN/100)}{F_{out} \times (1 - \zeta)\Delta t} \quad (2.1)$$

avec ΔATN la différence d'atténuation mesurée pendant le temps Δt , F_{out} le débit de

l'air mesuré et ζ le facteur de perte tangentielle à travers les bords du filtre, environ égal à 3% pour un débit de 5 L min^{-1} .

La mesure de l'absorption par l'aéthalomètre souffre de plusieurs artéfacts : l'effet de charge, et la diffusion multiple à travers le filtre. En effet, lorsque les valeurs de ATN sont faibles, leur relation avec la quantité d'aérosols déposée sur le filtre est linéaire. Cette linéarité se perd pour de grandes valeurs d'atténuation et peut amener à des surestimations de l'atténuation ; c'est ce qu'on appelle l'effet de saturation du filtre, ou effet de charge (Gundel et al., 1984). Pour compenser cet effet de charge, l'AE33 comporte un algorithme reposant sur la mesure simultanée et en continu de l'atténuation en deux points différents du filtre avec deux débits et des charges en particules différentes, appelé "dual-spot" (Drinovec et al., 2015). La charge des particules sur le filtre étant proportionnelle à l'atténuation mesurée, il est possible d'en calculer le paramètre k , appelé "paramètre de compensation de l'effet de charge" en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{F1}{F2} = \frac{\ln(1 - k \cdot ATN1)}{\ln(1 - k \cdot ATN2)} \quad (2.2)$$

avec F1 et F2 les débits volumétriques des flux d'aérosols pour chaque point du filtre mesuré et ATN1 et ATN2 les atténuations mesurées correspondantes.

Un coefficient d'absorption σ_{ap} peut ensuite en être déduit en corrigeant σ_{ATN} des phénomènes de diffusion multiple au sein du filtre. Cette correction s'effectue au moyen d'un coefficient C, propre au filtre utilisé (Weingartner et al., 2003). Yus-Díez et al. (2021) ont également montré que ce facteur dépendait du site de mesures et notamment du SSA des aérosols, ainsi que de la longueur d'onde du faisceau incident. Un coefficient C de 1.39 est recommandé par le constructeur pour le filtre M8060 (Drinovec et al., 2015).

2.1.3 Mesures du carbone suie

Le BC peut être mesuré grâce à quatre principales techniques de mesures, exploitées dans cette thèse. Chaque technique a un principe de mesure reposant sur l'exploitation d'une propriété différente du BC : l'absorption avec un aéthalomètre AE33, la thermo-optique avec un analyseur EC/OC type Sunset, l'incandescence induite par laser avec un SP2 et la morphologie avec les analyses au microscope à transmission électronique (MET). Le tableau 2.2 présente pour chaque instrument la propriété du BC utilisée pour la mesure de sa concentration et la nomenclature associée (Petzold et al., 2013), le principe de mesure et quelques caractéristiques de l'instrument.

2.1.3.1 Méthode optique : l'aéthalomètre

L'aéthalomètre est un instrument couramment utilisé pour mesurer l'absorption des aérosols de par sa facilité d'utilisation ainsi que son coût relativement peu élevé. Comme expliqué dans la section 1.1.2.4, selon la loi de Beer-Lambert l'atténuation de la lumière par les particules déposées sur le filtre en fonction du temps est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante à la longueur d'onde étudiée, à laquelle il est possible de remonter avec

	Aethalomètre AE33 Magee Scientific	Analyseur EC/OC Sunset LAB	SP2 DMT	Microscope à Transmission Electronique JEOL
Nomenclature du BC	BC élémentaire (eBC)	Carbone Elementaire (EC)	BC réfractaire (rBC)	Suie
Propriété mesurée	Absorption à 880 nm	Absorption et volatilité	Caractère réfractaire	Morphologie
Technique instrumentale	Optique (filtre)	Thermo_optique (filtre)	Incandescence induite par laser et diffusion	Transmission électronique à travers une lame mince
Résolution temporelle	2 minutes	7 jours	1 seconde	/
Incertitude de mesure	35 % Zanatta et al. (2016)	16 % Liu et al. (2013b)	20 % Laborde et al. (2012b)	10 nm
Correction ou protocole mis en oeuvre	Correction de la diffusion multiple avec C = 1.39 (constructeur) et MAC = 7.77 à 880 nm	Protocole EUSAAR-2 (recommandé par ACTRIS)	Distribution en masse du rBC modélisée avec une fonction logarithmique trimodale	Tension d'accélération à 120 keV

TABLE 2.2 – Instruments utilisés pour caractériser le BC au PDM dans cette thèse

le coefficient d'absorption massique des particules. La faible dépendance spectrale de l'absorption du BC (voir chapitre 1, partie 1.3.2), et notamment sa spécificité à absorber à 880 nm, longueur d'onde à laquelle seules les poussières désertiques absorbent aussi mais dans une moindre mesure ([Sand et al., 2021](#)), permet l'utilisation de $\sigma_{ap,880}$ pour calculer une concentration massique de BC élémentaire, notée M_{eBC} . Ainsi, en faisant l'hypothèse que l'absorption mesurée à 880 nm est uniquement due au BC, M_{eBC} est calculé avec la formule suivante :

$$M_{eBC} = \frac{\sigma_{ap,\lambda}}{MAC_{BC,\lambda}} \quad (2.3)$$

avec $MAC_{BC,\lambda}$ la section efficace d'absorption massique du BC.

Pour chaque longueur d'onde, un coefficient d'absorption massique est donné par le constructeur. A 880 nm, la longueur d'onde pour laquelle M_{eBC} est calculée, $MAC_{BC,880}$ est fixé à $7.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Il sera vu dans le chapitre 4 qu'une forte surestimation de M_{eBC} peut résulter de cette hypothèse. De plus, cette valeur de $MAC_{BC,880}$ issue du constructeur correspond à un BC plutôt jeune ([Bond et al., 2013](#)). Toutefois, comme le mentionne la partie 1.3.2 du chapitre 1, les valeurs du $MAC_{BC,880}$ sont très variables dans la littérature. Les sources de biais du SP2, de l'aéthalomètre et du Sunset seront étudiées dans le chapitre 4.

2.1.3.2 Méthode thermo-optique : l'analyseur EC/OC

L'analyseur EC/OC Sunset, par la suite abrégé Sunset du nom du laboratoire de fabrication, est l'instrument le plus communément utilisé pour la quantification de la fraction carbonée dans les aérosols car il fournit une mesure précise du carbone total noté TC (15 % d'incertitudes), permet de discriminer la fraction organique d'élément de l'aérosol carboné et est relativement abordable. Son principe de mesure réside en la quantification du TC des

particules (qui correspond donc à la concentration en aérosol carboné total) collectées sur un filtre. Un protocole thermique permet de séparer les fractions de carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) du TC en fonction de leurs différentes stabilités thermiques.

Des prélèvements hebdomadaires de particules sur filtre en fibre de quartz ont été effectués au PDM. Ces filtres ont été analysés dans le Sunset qui leur fait subir différents paliers de températures, dont les températures et les durées sont définies par le protocole thermique, afin de désorber puis quantifier le OC puis le EC. Le protocole thermique qui a été employé dans cette thèse est le EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010). La figure 2.3 illustre l'analyse d'un filtre avec en rouge l'évolution de la température de l'échantillon. L'analyse se déroule en deux phases : Le filtre est d'abord placé en atmosphère inerte (composée d'Hélium, en blanc sur la figure 2.3), où il est chauffé suivant 4 paliers de températures croissantes jusqu'à 650 °C, ce qui permet, pour chaque palier de désorber une grande partie du OC du filtre. Ce dernier est converti catalytiquement en dioxyde de carbone (CO_2) puis en méthane (CH_4) pour être finalement détecté et quantifié par un détecteur à ionisation de flamme (FID, signal noir sur la figure 2.3). La quantité de CH_4 obtenue est proportionnelle à la quantité de OC déposée sur le filtre grâce à une relation établie lors de la calibration. Dans une seconde étape, le filtre est placé dans une atmosphère oxydante (Hélium et dioxygène à 2 %, partie bleue de la figure 2.3) pour catalyser la désorption du EC, qui va subir à son tour 4 paliers de température jusqu'à 850°C. Cet EC sera quantifié de la même manière que le OC (conversion catalytique en CO_2 puis en CH_4 , quantifié par un détecteur FID, partie verte de la figure 2.3). Toutefois, une partie du OC peut être pyrolysée lors du chauffage dans la première phase et converti en une espèce, appelée Carbone Pyrolytique (PyrC), dont les propriétés optiques et chimiques sont proches du EC. Le PyrC qui se désorbera dans la deuxième phase et induira alors une sous-estimation du OC et une surestimation du EC. Pour palier ce problème, le PyrC est quantifié par méthode optique, appelée correction par transmission thermo-optique (TOT) en mesurant l'évolution de la transmittance d'un faisceau laser à travers le filtre durant tout le protocole. Cette transmittance, faible au début de l'analyse due à la présence de EC qui absorbent le rayonnement, diminue encore lors de la formation de PyrC, puis augmente progressivement jusqu'à sa valeur maximale lors de la deuxième phase de désorption des EC et des PyrC. Le moment où la transmittance mesurée est égale à celle de départ (avant production des PyrC) est appelé « split-point » (droites en pointillés noirs sur la figure 2.3). C'est sa détermination qui constitue la plus grande source d'incertitudes du Sunset dans l'attribution des fractions de EC et OC du TC.

La calibration a été effectuée à plusieurs reprises avec une solution de sucre ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) à différentes concentrations en TC connues. Des analyses de filtres blanc ont été régulièrement effectuées pour ensuite soustraire les « bruits de fond » des détecteurs et l'absorption liée à la présence de OC et EC sur le filtre lui-même. La méthode thermo-optique nécessite un prélèvement sur filtre sur une durée suffisamment longue pour assurer une quantité de matière détectable pour l'analyse ex-situ. Pour des sites d'altitude ou les concentrations en BC sont les plus faibles, la résolution temporaire en est fortement affectée. Les prélèvements ont ici été effectués une fois par semaine.

Protocoles thermiques

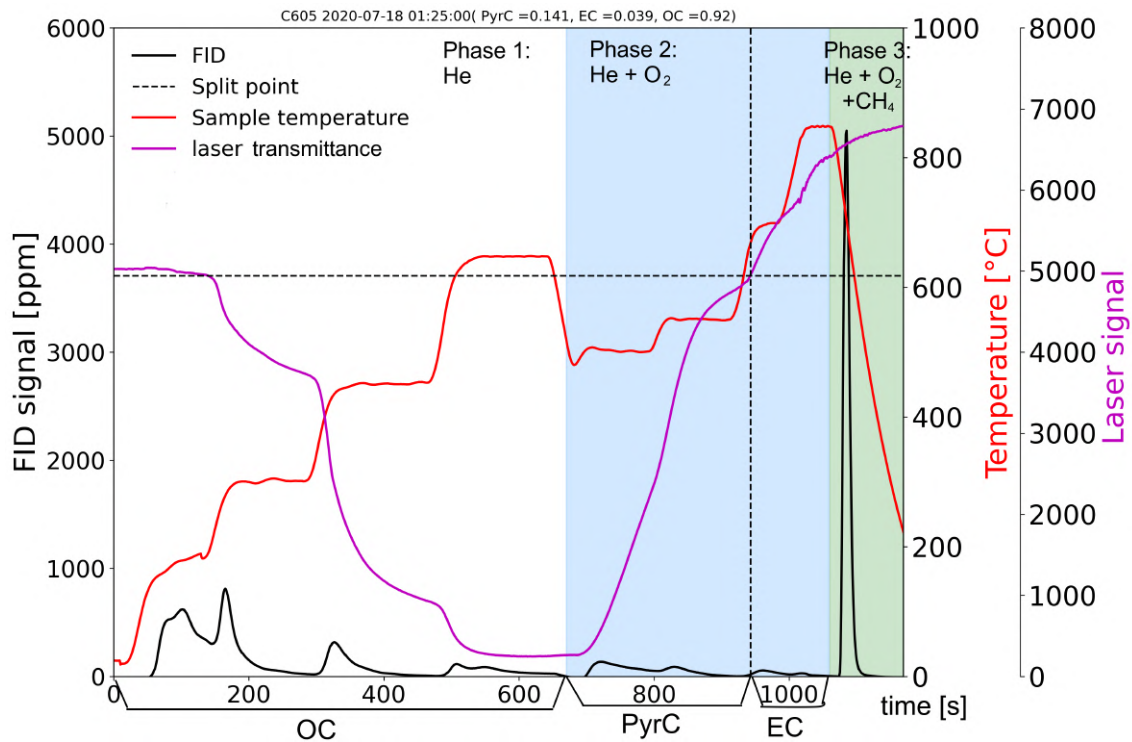


FIGURE 2.3 – Thermogramme de l'analyse d'un filtre au Sunset. les différentes phases de l'analyse en atmosphère inerte, oxydante puis la quantification du méthane sont indiqués en fond coloré. Les pics du FID correspondant à la quantité de OC, PyrC puis EC sont indiqués en-dessous de l'axe des abscisses.

Le protocole EUSAAR-2 est le protocole recommandé par ACTRIS-ECAC et développé pour les sites européens de mesures de fond. Les deux autres protocoles les plus utilisés pour la quantification thermo-optique de M_{EC} sont les protocoles IMPROVE (Chow et al. 1993) et NIOSH (Birch and Cary 1996) et leurs variantes respectives (IMPROVE -A et IMPROVE-B, EPA-NIOSH, NIOSH 5040, NIOSH 840, NIOSH 850, etc...). Les différences majeures entre ces deux catégories de protocoles résident dans les températures maximales atteintes lors de l'analyse, qui sont plus élevées dans le protocole NIOSH (900°C) que dans le protocole IMPROVE (550 à 580°C) ainsi que les durées des paliers, plus longs pour le protocole IMPROVE que pour NIOSH. A titre de comparaison, la température maximale de EUSAAR-2 est de 850°C et ses paliers sont d'une durée intermédiaire comprise entre celles des protocoles NIOSH et IMPROVE. De plus, la correction de PyrC s'effectue par transmission thermo-optique dans le protocole NIOSH, contrairement à IMPROVE qui utilise la méthode de réflectivité. Dans le protocole EUSAAR-2, les deux méthodes de correction, réflectivité et transmission peuvent être utilisées avec des résultats similaires (Cavalli et al., 2010). Il n'existe pas de protocole standard pour les mesures thermo-optiques, ce qui résulte en une impossibilité de comparer les études entre elles si elles n'utilisent pas le même protocole, plusieurs études passées ayant mis en évidence une influence significative du protocole utilisé sur les quantités de EC et de OC mesurées jusqu'à un facteur 5 (Chow et al., 1993, 2007; Cavalli et al.,

2010). Par exemple, Karanasiou et al. (2015) ont montré une plus forte concentration en EC lorsqu'il est quantifié par des méthodes où la température maximale des paliers dans la première phase de l'analyse (atmosphère inerte) est plus basse (protocole IMPROVE et EUSAAR-2 par rapport au NIOSH).

Dans un objectif d'homogénéisation de traitement des données à l'échelle européenne, Cavalli et al. (2010) ont identifié quatre principales sources de biais dans les protocoles précédents et ont développé le protocole EUSAAR-2 dans l'objectif de réduire ces biais. EUSAAR-2, protocole le plus adéquat pour les sites régionaux européens intègre donc quatre améliorations par rapport aux protocoles précédents :

- La réduction de production de PyrC impliquant une meilleure quantification de OC
- La minimisation des biais négatifs sur M_{EC} en évitant leur désorption précoce dans la première phase (et leur quantification en OC)
- La minimisation des biais positifs sur M_{EC} due à la désorption tardive du OC dans la deuxième phase (alors quantifié avec le EC)
- L'optimisation de la détermination du split point grâce à la mise en place de plusieurs paliers de température dans la deuxième phase.

2.1.3.3 Méthode par incandescence induite par laser : le SP2

Dans cette partie le principe de mesure et une brève description technique du SP2 seront donnés, de même qu'une description du montage nécessaire à la calibration de l'instrument. Les informations relatives au traitement des données du SP2 seront présentées dans le chapitre 3.

L'incandescence induite par laser

L'incandescence induite par laser caractérise le processus par lequel des particules absorbantes et réfractaires sont chauffées à de très fortes températures par un faisceau laser jusqu'à leur vaporisation. Le point de vaporisation des particules réfractaires est suffisamment haut pour leur permettre d'émettre une radiation thermique dans le visible, appelée incandescence, lors de leur évaporation, comme le ferait un corps noir. Ce rayonnement visible peut être détecté et est caractéristique de la particule émettrice. Ainsi, il est possible d'exprimer l'évolution temporelle de l'intensité du signal d'incandescence I_{LII} d'une particule réfractaire mesuré par un détecteur avec l'équation suivante :

$$I_{LII}(t) = \int_{\Delta x} \int_0^{\infty} C_{emission}(V_p, m_p, F_p, \alpha_p, \beta_p, \gamma_p, x, t, \lambda), B(T, \lambda) \eta_{inc}(\lambda) d\lambda dx \quad (2.4)$$

avec x la direction de propagation du rayonnement, $C_{emission}$ la section efficace d'émission, dépendant de x , des caractéristiques de la particule (Volume V_p , indice de réfraction m_p , forme F_p , angles de rotation d'Euler α_p, β_p et γ_p), du temps t et de la longueur d'onde λ , $B(T, \lambda)$ la fonction de Planck décrivant l'irradiance d'un corps noir à une température T et à λ , et $\eta_{inc}(\lambda)$ caractérisant la réponse du détecteur d'incandescence.

Or, d'après la théorie de Rytov (Rytov 1953), $C_{emission}$ est égal à la section efficace d'absorption

de la particule, notée C_{ap} mesurée dans la direction de propagation opposée, $-x$. L'équation 2.4 peut ainsi se reformuler telle que :

$$I_{LII}(t) = \frac{\pi}{4} D_{eq,p}^2(t) \int_{\Delta x} \int_0^\infty Q_{ap}(V_p, m_p, F_p, \alpha_p, \beta_p, \gamma_p, x, t, \lambda), B(T, \lambda) \eta_{inc}(\lambda) d\lambda dx \quad (2.5)$$

avec Q_{ap} l'efficacité d'absorption, définie comme C_{ap} divisé par la surface projetée de la particule, et $D_{eq,p}$ le diamètre équivalent en masse de cette particule. En posant l'hypothèse que la particule réfractaire est sphérique, $D_{eq,p}$ peut être calculée à partir de sa masse et sa densité.

D'après l'équation 2.5, l'intensité du signal d'incandescence induite par laser est donc proportionnelle à son volume, et la masse individuelle d'une particule réfractaire supposée sphérique peut en être déduite.

Mesure de la masse de rBC avec le SP2

Le SP2 utilise le principe d'incandescence induite par laser pour mesurer le rBC contenu dans les particules dans le mode accumulation. Comme le montre la figure 2.4, le SP2 est un photomètre équipé d'un laser Nd :YAG continu émettant à $\lambda=1064$ nm, et de quatre détecteurs (tubes photo-multiplicateurs). Les particules prélevées sont acheminées dans la cavité laser. Lorsqu'une particule rencontre le faisceau laser, elle chauffe jusqu'à environ 4000K. Si la particule contient du rBC, elle va pouvoir atteindre son point d'incandescence et réémettre de l'énergie thermique qui est détectée au cours du temps à l'aide de deux détecteurs (en rouge sur la figure 2.4). Le signal d'incandescence de la particule contenant du rBC est fonction de sa masse en rBC, et indépendant de son éventuel coating. En effet, à cette température, le rBC est le seul composé atmosphérique principal ne s'évaporant pas, dû son caractère réfractaire (Schwarz et al., 2006). La dimension transverse du faisceau est de $492 \mu\text{m}$, soit environ 1000 fois plus grande que le diamètre moyen d'une particule contenant du rBC. D'après la thèse de Yuan (2020), des phénomènes de coïncidence (passage de deux particules dans le faisceau en même temps) peuvent apparaître lorsque la concentration en nombre de particules contenant du rBC (notée N_{rBC} excède plusieurs milliers de particules par cm^{-3} . Or, au PDM, la concentration en nombre d'aérosols a été mesurée comprise entre ~ 200 et $\sim 2000 \text{ cm}^{-3}$, et N_{rBC} n'excédant jamais 1000 cm^{-3} . Ainsi, au PDM le risque de coïncidences est assez faible pour être négligé.

Les canaux d'incandescence permettent à la fois de quantifier le rBC contenu dans chaque particule, pour ainsi en déduire la concentration en masse, notée M_{rBC} et N_{rBC} , mais également d'en dériver le diamètre équivalent en masse du rBC contenu dans les particules, noté $D_{rBC,core}$. Chacun des canaux incandescence possède un filtre laissant passer une gamme de longueurs d'ondes différentes : 400 à 800 nm pour la bande large et 600 à 800 nm pour la bande étroite. La mesure des signaux d'incandescence à deux différentes gammes de longueurs d'ondes et l'utilisation de l'équation 2.5 permet de retrouver la température de la particule au pic de son signal d'incandescence (selon la loi de Plank), qui est indicatrice de la composition chimique de la particule. En effet, la présence d'oxyde de fer dans une particule de poussière minérale peut par exemple être détectée avec sa température d'incandescence (Moteki et al.,

2017; Liu et al., 2018; Schwarz et al., 2006). Le traitement du quotient des deux canaux incandescence ne sera pas abordé dans ce manuscrit.

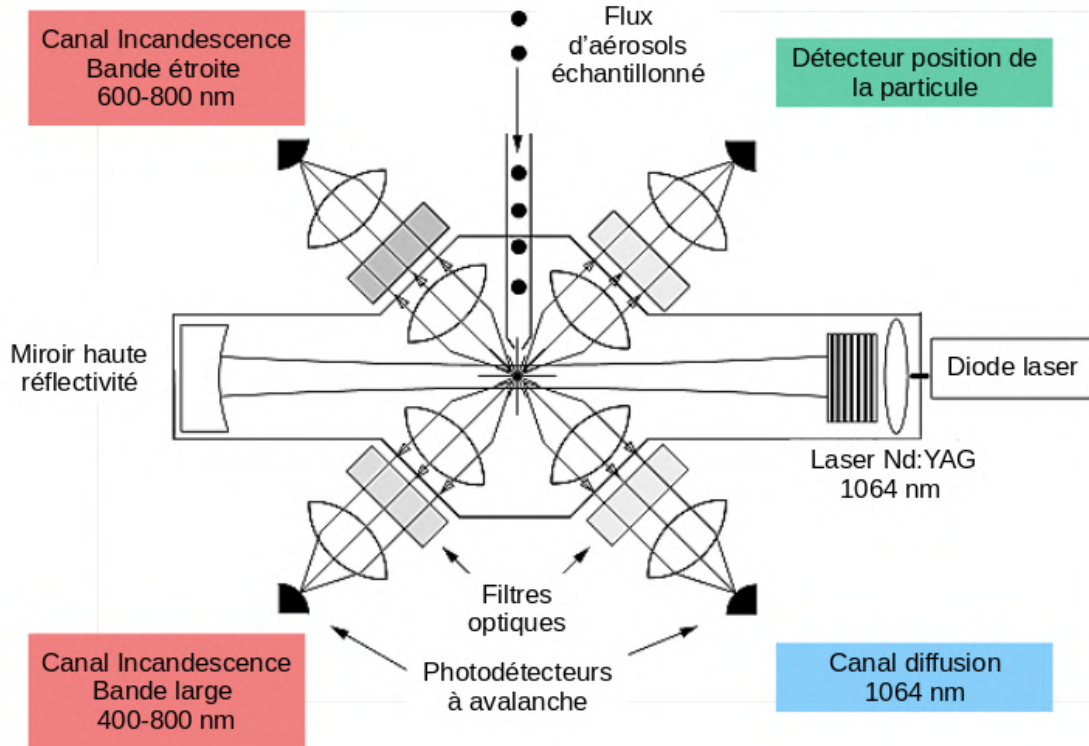


FIGURE 2.4 – Schéma du dispositif optique du SP2 (adapté de Schwarz et al. (2006)) montrant les quatre canaux de détection, deux pour l'incandescence, un pour la diffusion et un pour la position de la particule. Le flux d'aérosol est en réalité perpendiculaire au plan contenant les quatre canaux de détection.

Calibration du SP2

Une procédure de calibration permet de déterminer la relation entre la masse de rBC contenu dans la particule et l'intensité de son signal en incandescence. Cette dernière est réalisée en analysant des particules de fullerène qui sont des particules de rBC pures monodispersées. Ici une solution de fullerène (Alfa Aesar, lot n°FS12S011) a été utilisée pour la calibration, qui sont des suies synthétiques sphériques et représentatives du BC émis par les véhicules diesels (Gysel et al., 2011). La solution de fullerène est mise sous forme d'aérosols à l'aide d'un atomiseur et différents diamètres de mobilité électrique de fullerène sont sélectionnés par un DMA, de manière à couvrir l'ensemble de la gamme de détection du SP2 en incandescence, c'est à dire de 90 à 570 nm (diamètres sélectionnés par le DMA en nm : 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500). La présence d'un compteur optique de particules CPC (*Condensation Particle Counter*) en sortie du DMA permet de déterminer la limite de détection en taille du SP2. Un schéma du montage de calibration est présenté en figure 2.5. L'intensité du signal émis en incandescence est relevé pour chacun des diamètres. La détermination de la relation liant la masse de rBC dans la particule aux hauteurs de pics sera détaillée dans le chapitre 3.

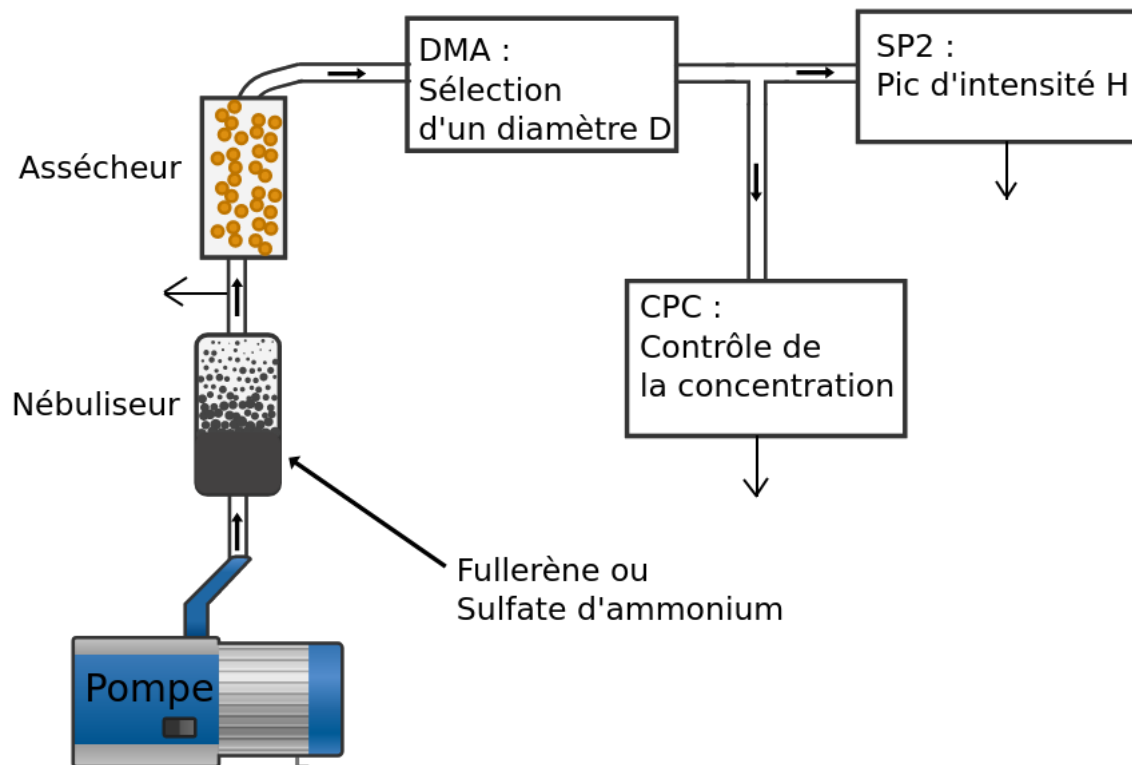


FIGURE 2.5 – Montage expérimental pour la calibration des détecteurs d'incandescence du SP2 avec le fullerène. Les flèches noires symbolisent les sorties des instruments.

Mesure de l'état de mélange des particules de rBC

Le SP2 possède également un détecteur mesurant la section efficace de diffusion de chacune des particules passant dans le laser et ainsi d'avoir des informations sur leur état de mélange (en bleu sur la figure 2.4), et un dernier canal de détection de position de la particule qui sera utilisé dans le traitement du signal de diffusion (en vert sur la figure 2.4).

Le chapitre 3 explique plus en détail les signaux de diffusion et leurs traitements. Une brève explication est fournie dans cette partie. Le signal de diffusion I_{sca} vu selon l'angle solide de détection dans le SP2, noté Ω , est proportionnel à l'intensité du laser $I(t)$ à laquelle la particule est exposée et à sa section efficace de diffusion notée Q_{sca} , telle que (Moteki and Kondo, 2007) :

$$I_{sca}(t) = CF \cdot A_{sca} \cdot \eta_{sca} \cdot R_{sca} \cdot I(t) \int_{\Delta\Omega} \frac{dQ_{sca}(t)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.6)$$

avec CF un facteur de calibration, A_{sca} le facteur d'amplification du détecteur de diffusion, η_{sca} , la réponse du détecteur de diffusion et R_{sca} la transmission des filtres optiques. Q_{sca} dépend de son diamètre optique, de son indice de réfraction et de sa morphologie. Si la particule est purement diffusante, Q_{sca} reste constant tout au long de son passage dans le faisceau, rendant l'évolution temporelle de I_{sca} uniquement dépendante de $I(t)$. Le signal de diffusion I_{sca} d'une particule non réfractaire passant dans le faisceau laser est ainsi vu par les détecteurs comme une Gaussienne dont l'amplitude maximale est située au centre du laser. Si la particule contient une partie réfractaire, l'évaporation de son coating puis l'incandescence du noyau de rBC va conduire à la diminution de Q_{sca} au cours de son passage dans le faisceau laser. Ce phénomène se traduit par une inflexion dans le signal I_{sca} . Le début de I_{sca} peut être modélisé par une gaussienne qui représente la diffusion qu'aurait eu cette particule si elle ne s'était pas évaporée (méthode LEO). Ainsi, le diamètre optique de la particule contenant du rBC (coating et noyau) peut en être déduit.

L'inflexion du signal de diffusion a lieu lors de l'évaporation du coating, avant l'incandescence de la partie réfractaire des particules contenant du rBC. La différence de temps entre ces deux pics peut être utilisée pour estimer l'état de mélange des particules contenant du rBC. En effet, pour des coatings suffisamment épais (100-200nm), Moteki and Kondo (2007) ont montré que l'espacement entre la première inflexion du signal de diffusion et le pic d'incandescence pouvait renseigner sur l'épaisseur du coating des particules contenant du rBC.

Le chapitre 3 détaille la procédure de traitement des signaux de diffusions avec deux méthodes : la méthode LEO, et la méthode delay-time, qui utilise l'écart de temps entre le premier pic de diffusion, et le pic d'incandescence.

2.1.3.4 Microscopie électronique : le MET-EDS

Dans le but de caractériser la morphologie et la chimie (forme, état de mélange, composition chimique) des particules de suie - en référence à la nomenclature explicité dans la partie 1.2.1 du chapitre 1 - des analyses au microscope électronique à transmission (MET) des aérosols prélevés sur grille des aérosols du PDM ont été réalisés en 2021 lors de missions

ponctuelles à la journée au PDM.

Pour ce faire, les particules ont été collectées sur des grilles composées de cuivre et recouvertes d'un film de carbone poreux, placées dans un porte grille en acier inoxydable. Ce dernier était relié d'une part à la veine de prélèvement des aérosols et d'autre part à une pompe servant à régler le débit de prélèvement, contrôlé par un débitmètre massique directement branché à la pompe. Trois prélèvements test ont été réalisés avec différentes durées de prélèvements afin de déterminer une durée suffisante pour assurer une concentration de particules de suie sur la grille qui permette de réaliser des statistiques sur les données. Cette durée ne doit cependant pas être trop élevée au risque de ne pouvoir distinguer les particules les unes des autres lors de l'analyse au MET. Le débit de prélèvement a également dû être choisi avec soin car s'il est trop important, les particules interceptées par la grille risquent de se déformer ou de déformer la membrane, et s'il est trop faible, les particules risqueraient de passer à travers les trous de la membrane et le temps de prélèvement risquerait trop long par rapport à la durée de la mission. Un total de 21 prélèvements ont été pratiqués, sous un débit de 0.3 L min^{-1} , et pendant une durée modulée en fonction de la concentration totale en aérosols lue sur l'affichage du CPC allant de 40 minutes à 1h30. Les grilles étaient ensuite conservées dans un porte-grille, lui même stockées dans un bocal en verre hermétique contenant du Silica-gel pour y absorber l'humidité à température ambiante et dans le noir afin de s'affranchir des réactions photochimiques pendant le stockage.

Les analyses ont été réalisées de février à juin 2022 au centre de microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse) avec un MET à effet de champ Schottky (modèle MET JEOL JEM-2100F). L'analyse au MET est basée sur l'interaction entre les électrons générés par le MET et la matière qui constitue l'échantillon. Plus précisément, le MET comporte un canon à électrons constitué d'une source à électrons et d'un champ électrique. Les électrons produits et accélérés vont traverser l'échantillon, préalablement mis sous forme de couche ultramince puis sous vide. Un capteur photographique CCD (*Charge Coupled Device*) permet ensuite de détecter les électrons et d'obtenir une projection 2D de l'échantillon tel que vu par les électrons. Les différences locales de densité électronique au sein de l'échantillon vont induire les contrastes sur l'image obtenue. Ainsi, le MET permet d'obtenir une information "en coupe" de la morphologie de la particule, donc de son état de mélange.

Il est aussi possible de connaître la composition chimique des particules en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Pour cela des analyses dispersives en énergie (EDS) ont été réalisées afin de réaliser une cartographie de la nature chimique élémentaire à l'échelle nanométrique de chaque particule étudiée.

Le choix a été fait de ne cibler que les particules stables sous le faisceau électronique (pas d'évaporation du coating avant analyse EDS) et ayant les caractéristiques morphologiques de particules contenant du BC, qui sont sous forme d'amas de sphérules répartis en chaîne pour les plus jeunes ou en groupuscule plus sphérique pour les particules les plus âgées. Concrètement, une première visualisation de plusieurs carreaux (exemple sur la figure 2.6) a permis en premier lieu d'en sélectionner un contenant un nombre suffisant de particules et dont la membrane n'était pas endommagée. Grâce à un second zoom sur le carreau sélectionné, des particules contenant du BC ont pu être identifiées et une image comportant une échelle graphique a été acquise suite à un dernier zoom. Une analyse EDX était ensuite effectuée sur la particule ciblée et les résultats sous forme tableau avec les pourcentages massiques de chaque

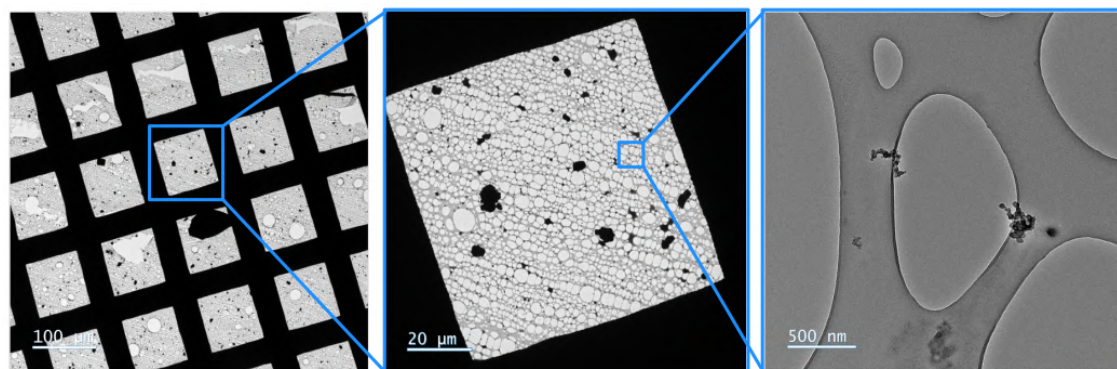


FIGURE 2.6 – Images prises au MET du Centre de Caractérisation Raimond Castaing d’une grille de prélèvement de particules du plus faible (gauche) au plus fort grossissement (droite).

élément chimique identifié ont été sauvegardés. Afin de limiter la dégradation du BC lors de la focalisation du faisceau du microscope, sa tension d’accélération a été réglée à 120 keV au lieu de 200 keV habituellement. Bien que l’analyse EDX à 120 keV soit plus coûteuse en temps, elle permet d’éviter au maximum les changements de morphologie ou d’évaporation de coating des particules analysées.

2.1.4 Identification de l’origine des masses d’air

Le modèle HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) a été utilisé dans le but d’attribuer une origine dominante des masses d’air arrivant au PDM pour chaque jour de la campagne. HYSPLIT est un des modèles numériques de trajectoires les plus utilisés pour retracer l’origine des masses d’air arrivant à un point donné, mais aussi étudier la dispersion de composés atmosphériques. Ce modèle hybride combine des approches Lagrangiennes et Euleriennes nécessite des données météorologiques en entrée pour lancer les calculs. Ici les réanalyses météorologiques GDAS (Global Data Assimilation System), fournies par la NOAA/NCEP (National Oceanic and Atmospheric Administration/National Center for Environmental Prediction) et d’une résolution spatiale de $1^\circ * 1^\circ$ ont été choisies. Le modèle HYSPLIT peut cependant comprendre un certain degré d’incertitude, qui est croissant en fonction de la distance au point d’arrivée (Seibert, 1993), et ce dû à diverses incertitudes sur les champs de vents en entrée du modèle, mais aussi sur l’interpolation des données météorologiques, l’absence de turbulence et de convection en terme de transport sous maille, ou encore les simplifications faites sur le transport vertical. Toutefois, la répétition statistique d’un grand nombre de rétrotrajectoires améliore la représentation du transport des masses d’air dans l’atmosphère. Des rétrotrajectoires à 3 jours ont été calculées toutes les 24 heures entre février 2019 et janvier 2021. Le point d’arrivée choisi correspond aux coordonnées GPS du PDM, à 2877 m au dessus du niveau de la mer, à 12 UTC. Un exemple de rétrotrajectoire est donné en figure 2.7, où l’on peut voir que la masse d’air a vraisemblablement été transportée au-dessus de l’océan Atlantique puis du continent européen par le Nord avant d’arriver au PDM le 15 juillet 2019 à 14 UTC.

La présence de précipitations le long de la trajectoire a également été calculée. Une comparaison avec l'humidité relative mesurée au PDM, représentée en figure 2.8 montre que les jours où la rétrotrajectoire de la masse d'air arrivant au PDM a rencontré des précipitations correspondent en majorité aux jours où une humidité relative au-delà de 85 % a été mesurée. Les deux approches (humidité relative > 85 % et précipitations sur la rétrotrajectoire de la masse d'air) seront utilisées dans le Chapitre 4 pour évaluer le rôle des précipitations sur les propriétés des particules contenant du rBC.

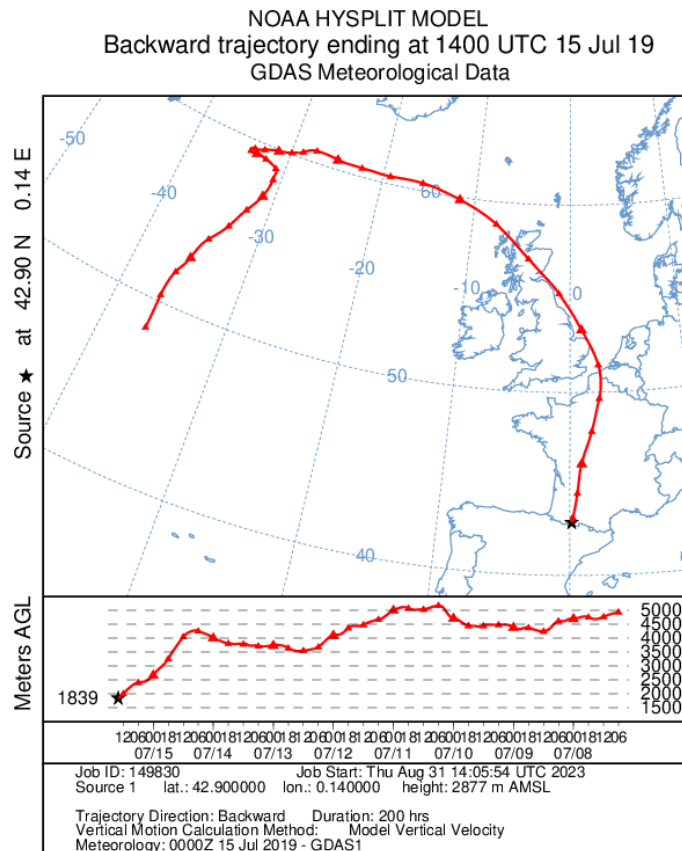


FIGURE 2.7 – Exemple de rétrotrajectoire de masse d'air arrivant au PDM le 15 juillet 2019 à 14H UTC calculée avec le modèle de dispersion atmosphérique HYSPLIT. La partie du haut montre la progression de la masse d'air en fonction des latitude et longitude, et la partie du bas montre sa progression verticale en fonction du temps avant l'arrivée au PDM.

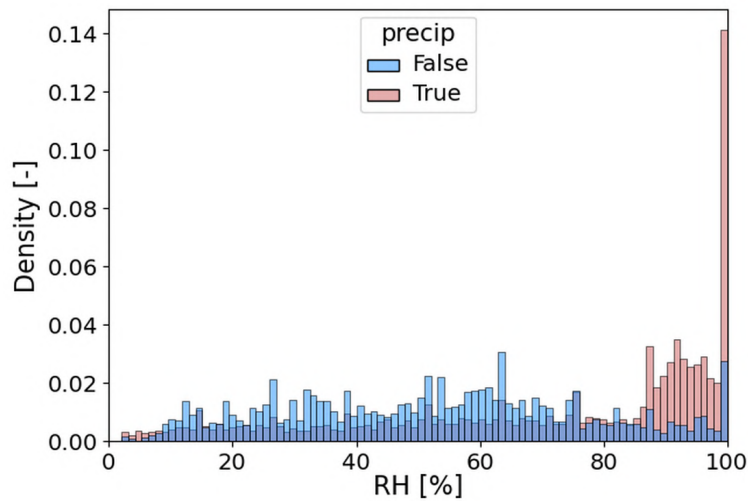


FIGURE 2.8 – Concordance entre l’humidité relative journalière mesurée au PDM et les précipitations calculées par HYSPLIT. Les jours où des précipitations ont eu lieu dans les masses d’air arrivant au PDM (en rouge) présentent majoritairement une humidité relative supérieure à 85 %.

2.1.5 Influence de la couche limite au PDM

Les vents anabatiques, plus communément appelés « vents de pentes », sont des vents ascendants transportant une masse d’air le long d’un flanc de montagne et ce suite à une différence de température entre les masses d’air plus froides au dessus des vallées et celles qui se réchauffent sur les pentes en journée. Ces vents sont la source principale de transport de polluants sur les sites d’altitude, et y induisent une évolution cyclique des concentrations de certaines espèces atmosphériques. De nombreuses études ont mesuré un cycle journalier de l’ozone, avec des concentrations maximales nocturnes et des minimales au milieu de la journée sur les sites d’altitude (Gheusi et al., 2011; Henne et al., 2003; Macdonald et al., 2011). La concentration de l’ozone augmentant avec l’altitude dans les premiers kilomètres au-dessus de la surface, ces études confirment l’hypothèse d’une dilution des fortes concentrations d’altitude en journée induites par des masses d’air transportées par les vents anabatiques et de concentrations en polluants plus faibles. D’autres espèces atmosphériques, produites ou consommées dans la couche limite telles que le dioxyde de carbone, la vapeur d’eau ou le méthane, peuvent également, par l’étude de leur cycle journalier, renseigner sur l’influence du transport anabatique en altitude. Les variations de concentrations en aérosols ou de leurs propriétés optiques (absorption, diffusion et extinction), bien que décrivant également un cycle diurne, sont plus délicates à interpréter du fait de phénomènes de nucléation présents en troposphère libre ou dans les pentes (Venzac et al., 2009; Sellegri et al., 2019; Bianchi et al., 2016). Enfin, le radon ^{222}Rn , gaz inerte et radioactif, est le composé le plus fiable pour qualifier l’influence du transport en altitude depuis la surface continentale (Chambers et al., 2013).

Le radon est un gaz émis par les sols sans neige et glace d’une courte demi-vie, limitant

son accumulation à un endroit donné. Son augmentation diurne au PDM résulte donc d'un transport anabatique issu des plus basses altitudes. Depuis 2014, des mesures de l'activité volumique de radon sont effectuées au PDM. Afin de discriminer les jours où l'influence anabatique est la plus forte -appelés jours anabatiques - des jours où cette influence est la plus faible - appelés jours non anabatiques-, la méthode algorithmique de [Griffiths et al. \(2014\)](#) a été appliquée sur les deux ans de mesures de radon au PDM. Cet algorithme de classification se base sur le principe que l'influence anabatique peut être mise en évidence par le cycle journalier du radon, dont l'activité volumique est maximale dans l'après-midi. La méthode produit en sortie un classement des jours en partant du jour le plus anabatique, au jour le moins anabatique. Brièvement, la classification décrite dans [Griffiths et al. \(2014\)](#) consiste à calculer le cycle journalier moyen d'activité volumique du radon d'un ensemble de jours (appelé set d'entrée), puis d'ôter les jours dans l'ordre pour lequel l'écart-type du cycle journalier moyen est le plus réduit. En d'autres termes, les premiers jours à ôter du set d'entrée sont ceux qui ont le cycle journalier avec la plus grande amplitude, et se retrouveront donc au début du classement. Pour ce faire, l'écart à la concentration moyenne journalière (appelée anomalie) est calculé pour chaque heure. Ensuite, les jours du set d'entrée sont déterminés en suivant les étapes ci-dessous :

1. Les données sont d'abord filtrées lorsqu'elles présentent un trop haut niveau de bruit ou si le débit de l'instrument était trop faible pour ensuite calculer une moyenne horaire d'activité volumique de radon.
2. L'anomalie horaire, correspondant à la différence entre l'activité volumique horaire et la moyenne journalière de cette activité, est calculée pour chaque jour de la campagne. L'ensemble de ces valeurs constitue le set d'entrée de l'algorithme.
3. Un cycle journalier moyen de l'activité volumique du radon est ensuite calculé à partir du set d'entrée. Une moyenne quadratique de ces 24 valeurs est aussi calculée pour quantifier l'amplitude de ce cycle journalier moyen.
4. Les étapes suivantes sont appliquées à chaque jour du set d'entrée (appelé jour courant) :
 - Calculer un cycle journalier moyen de l'activité volumique du radon en excluant le jour courant
 - Calculer une moyenne quadratique de ce cycle journalier moyen et la comparer à la moyenne quadratique obtenue en 3)
5. Le jour pour lequel l'exclusion réduit le plus la moyenne quadratique est placé en tête du classement final, et est ainsi retiré du set d'entrée
6. Les étapes 3 à 5 sont répétées jusqu'à épuisement du set d'entrée.

Enfin, pour chaque jour est calculé une valeur moyenne de l'activité volumique de radon. Un classement du set d'entrée est ainsi obtenu du jour ayant l'influence anabatique la plus forte, à celui le plus faiblement influencé par les vents anabatiques. En traçant l'activité volumique moyenne journalière du radon en fonction du rang du jour considéré, comme présenté sur la figure 2.9, il est possible d'identifier un rang seuil. Ce seuil correspond au rang pour lequel la courbe atteint un premier minimum, ici le rang 282. En dessous de ce rang, les jours correspondant sont définis comme « anabatiques », c'est à dire fortement influencés par les vents anabatiques, qui assurent un transport des aérosols et des gaz de la couche limite

au PDM. Les jours ayant un rang supérieur à 282 sont définis comme « non-anabatiques », c'est-à-dire que les aérosols et gaz détectés au PDM ont majoritairement été transportés dans la troposphère libre. Ainsi, parmi les jours anabatiques, les heures d'activité volumique en radon maximales sont associés à un transport vertical qui n'est pas mû par des vents convectifs. L'encart de la figure 2.9 met en évidence le cycle journalier de l'activité du radon plus marqué pour les jours dont le rang est le plus faible (bleu foncé sur le graphique), et l'activité journalière du radon quasi-constante pour les jours en fin de classement (bleu clair sur le graphique). Afin de d'affiner la discrimination des influences troposphère libre/ couche limite, une sélection des heures où l'activité volumique du radon était inférieure (respectivement supérieure) à la valeur médiane journalière est effectuée dans le groupe des jours non-anabatiques (resp. les jours anabatiques).

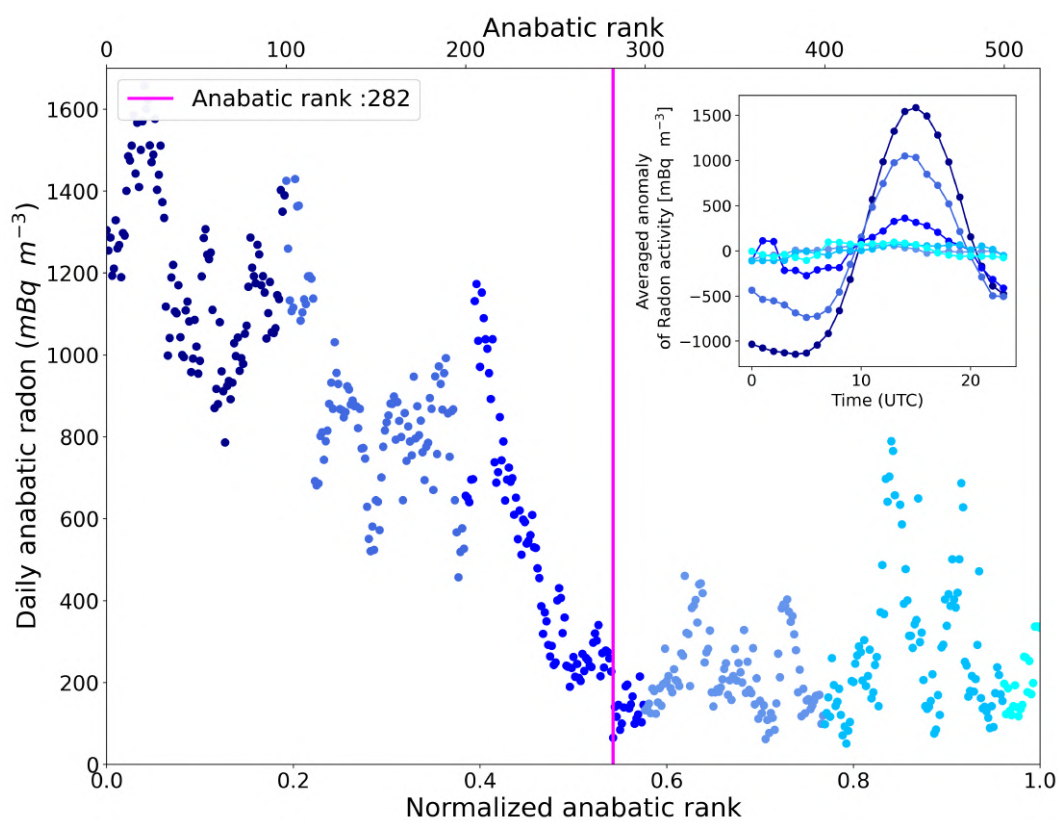


FIGURE 2.9 – Quantité de radon anabatique moyennée par jour en fonction du rang anabatique. Chaque point du graphique représente un jour d'observation, classé du jour le plus influencé par les vents anabatiques à gauche au jour le moins influencé par les vents anabatiques à droite. La ligne verticale rose marque le rang seuil, avant lequel les jours peuvent être considérés comme influencés par la couche limite atmosphérique. Le graphique inséré représente les composites diurnes de l'anomalie de l'activité du radon pour différentes valeurs de rangs, en utilisant le même code couleur que dans le graphique principal.

2.2 Simulations CNRM-ALADIN

2.2.1 Le modèle de climat CNRM-ALADIN

Le modèle CNRM-ALADIN, anciennement appelé ALADIN-Climat, (Aire Limitée Adaptation dynamique Développement InterNational, [Bubnová et al. \(1995\)](#)), noté par la suite ALADIN est un modèle régional de climat développé par le CNRM. C'est un modèle numérique bi-spectral à aire limitée qui est semi-implicite, hydrostatique et comporte un schéma d'advection semi-Lagrangien. Il partage le même code numérique que le modèle global ARPEGE/IFS ([Deque et al., 1994](#)), mais est utilisé sur une aire limitée. Les conditions aux bords du domaine sont soit pilotées par une réanalyse comme ERA-Interim ([Dee et al., 2011](#)), ou par des simulations issues de modèles globaux comme ARPEGE-Climat ([Salas y Melia et al., 2005](#)). ALADIN possède une résolution horizontale de 12×12 km et 91 niveaux verticaux dont 40 dans la troposphère ([Nabat et al., 2020](#)), et un pas de temps dans le modèle de 7.5 minutes. La surface est représentée par la plateforme SURFEX (SURFace EXternalisée, [Masson et al. \(2013\)](#)), incluant le schéma de surfaces continentales ISBA, le modèle de lac FLAKE, et l'approche ECUME pour le calcul des flux turbulents air-mer. Le schéma TRIP (Total Runoff Integrating Pathways, [Oki and Sud \(1998\)](#)) simule de façon interactive les rivières et leur débit en tenant compte de l'équilibre évaporation-précipitations. La section suivante vise à décrire la représentation des aérosols dans ALADIN.

2.2.2 Le schéma d'aérosols TACTIC

Un schéma d'aérosols interactifs, TACTIC (Tropospheric Aerosols for Climate In CNRM), y est implémenté et comporte sept espèces : les nitrates, les sulfates, les poussières désertiques, les sels marins le BC, les organiques et l'ammoniac ([Nabat et al., 2020](#); [Druge et al., 2019](#); [Mallet et al., 2019](#)). Ce schéma permet d'étudier les effets naturels et anthropiques des aérosols sur le bilan radiatif puisque ceux-ci interagissent avec le rayonnement solaire et infrarouge à travers leurs propriétés optiques.

Chaque aérosol est représenté avec une ou plusieurs classes de taille appelées « bins ». Les poussières désertiques sont par exemple catégorisées en 3 bins (0.01 à 1 μm , 1 à 2.5 μm et 2.5 à 20 μm) alors que les aérosols sulfatés ne couvrent qu'un seul bin, de même que leurs précurseurs comme le dioxyde de soufre. Cette représentation simplifiée de la distribution en taille des aérosols a l'avantage de limiter le temps de calcul. Le modèle est ainsi adapté pour étudier les effets des aérosols sur le climat, qui nécessitent des temps de calcul longs.

L'émission des aérosols naturels est régie par des paramètres météorologiques et physiques du modèle tels que la vitesse du vent à la surface, la température de surface de la mer ou encore la nature des sols. C'est le cas des poussières désertiques par exemple dont l'émission sera favorisée au dessus de zones désertiques sablonneuses en condition de fort vent.

A contrario, l'émission des aérosols anthropiques et des feux de biomasse est issue d'inventaires d'émission globaux d'une résolution de 0.25 à 0.5 °, et s'effectue en surface du modèle. L'évolution des émissions anthropiques est reconstituée par pays, et ensuite répartie spatialement à l'intérieur de chaque pays.

Tous les aérosols sont considérés comme sphériques, ce qui permet d'utiliser le code de Mie pour calculer leurs paramètres optiques (voir chapitre 1, section 1.4.3) tels que leur efficacité d'extinction massique, leur paramètre d'asymétrie et leur albédo de simple diffusion. Ces paramètres sont fonction de l'humidité relative sauf pour le BC et les poussières désertiques qui sont considérés comme hydrophobes. Les aérosols, après leur émission et leur transport dans l'atmosphère dans le modèle sont ensuite éliminés par trois processus : le dépôt sec par sédimentation gravitationnelle ou par diffusion brownienne, et le dépôt humide comprenant l'activation en noyau de condensation nuageux et le lessivage. Le dépôt sec se produit à vitesse fixe et dépendante de l'espèce d'aérosol et du bin de taille considéré. Le dépôt humide via l'activité nuageuse est principalement conditionné par la nébulosité et par un facteur traduisant la proportion d'aérosol incorporé dans le nuage, propre à chaque bin de chaque aérosol. Le lessivage dépend quant à lui des caractéristiques des précipitations (débit, taille des gouttelettes et densité de l'eau).

2.2.3 La Représentation du BC dans ALADIN

Le tableau 2.3 présente les variables d'entrées utilisées en entrée pour représenter les émissions du BC, ses paramètres optiques, son vieillissement ainsi que son élimination de l'atmosphère.

Le BC est représenté dans ALADIN sous forme de deux bins sphériques (schéma du BC *Bulk*) l'un hydrophile et l'autre hydrophobe, et ceci dans des proportions de répartition de 20 et 80 % à l'émission respectivement. Suite à son émission, le bin hydrophobe est converti en bin hydrophobe en un temps caractéristique de 1.63 jour (Remy et al., 2019). Comme tous les autres aérosols, il est en mélange externe ce qui suppose qu'il n'interagit pas chimiquement et physiquement avec les autres aérosols et gaz. Ses propriétés optiques sont fixes, dérivées de la théorie de Mie, et indépendantes de l'humidité relative. Le BC est modélisé avec un albédo de simple diffusion très faible (0.22 à 550 nm), traduisant la plus forte capacité d'absorption comparée aux autres aérosols. Si son dépôt s'effectue par lessivage, les deux bins hydrophobes et hydrophiles seront éliminés. En cas de dépôt humide dans le nuage, une fraction plus importante (0.25) du bin hydrophile sera concernée par rapport à celle du bin hydrophobe (0.20). Dans le modèle, les effets directs et semi-directs du BC sont pris en compte, mais les effets indirects n'y sont pas pris en compte.

2.2.4 Configuration de ALADIN utilisée dans cette thèse

Le domaine étudié dans cette thèse couvre la région Euro-Méditerranéenne qui s'étend de la Norvège au sud du Sahara, et de l'océan Atlantique est aux frontières asiatiques ouest, comme illustré sur la figure 2.10. Les simulations y sont pilotées par la réanalyse ERA-5, qui fournit les données météorologiques standard (température, vent, humidité, pression) aux bords du domaine. Les émissions de feux de biomasse sont fournies par l'inventaire GFAS (Global Fire Assimilation System, Kaiser et al. (2012)), préféré à l'inventaire GFED (Global Fire Emissions Database, Giglio et al. (2010); van der Werf et al. (2010)) suite à une

Paramètre	Valeur
Hygroscopicité	
Fraction de BC dans le bin hydrophobe/hydrophile à l'émission	80 % du BC dans le bin hydrophobe 20 % dans le bin hydrophile
Propriétés optique à 550 nm	
Code utilisé	Code de Mie
MAC	7.96 m ² g ⁻¹
SSA	0.22
Paramètre d'asymétrie g	0.35
Vieillessement	
temps de vie caractéristique de la conversion hydrophobe/hydrophile	~1.63 jour
Lessivage	
Fraction de BC inclus dans les gouttelettes nuageuses en phase liquide	0.25 pour bin hydrophile 0.20 pour bin hydrophobe
Fraction de BC inclus dans les gouttelettes nuageuses en phase mixte ou solide	0.06
Efficacité de lessivage sous le nuage par la pluie	0.001
Efficacité de lessivage sous le nuage par la neige	0.01
Dépôt sec	
Vitesse pour toutes surfaces	0.1 cm s ⁻¹

TABLE 2.3 – Paramètres d'entrée du BC dans le modèle ALADIN

comparaison préliminaire. Les aérosols provenant de sources extérieures au domaine de simulation (comme par exemple les feux de biomasse d'Amérique du Nord) sont inclus dans les conditions aux bords, et proviennent d'une simulation du modèle global de climat du CNRM ARPEGE-Climat. Cette simulation inclut le même schéma d'aérosols TACTIC, et est pilotée par la même réanalyse ERA5, ce qui assure la cohérence avec la simulation ALADIN. Les simulations ont été lancées sur la période de campagne étudiée expérimentalement, c'est à dire de 2019 à 2020.

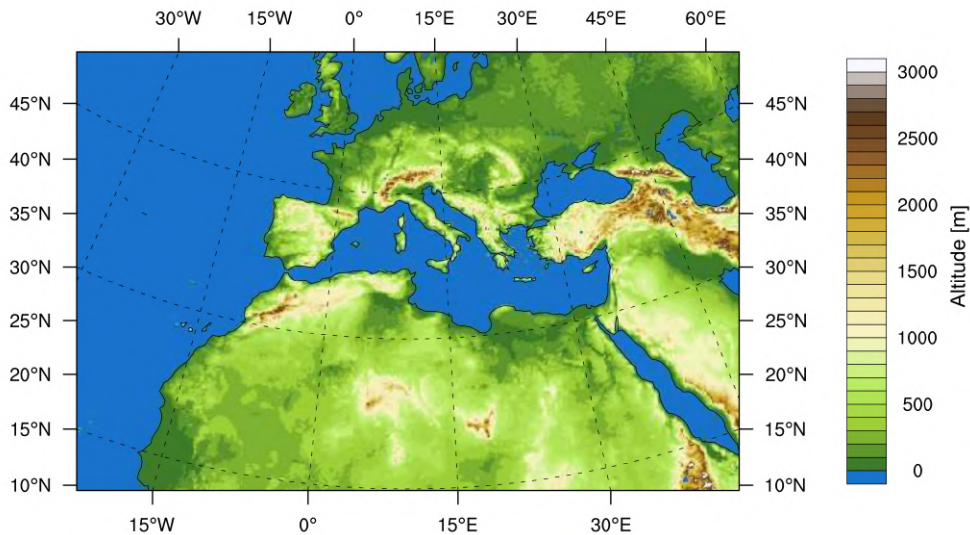


FIGURE 2.10 – Domaine Euro-Méditerranéen utilisé dans cette thèse pour les simulations ALADIN.

Lors du lancement d'une expérience avec le modèle ALADIN, les premiers jours de la période de simulation sont dédiés à la mise à l'équilibre du modèle, ce que l'on appelle période de spin-up. Ainsi, bien que nécessaire, cette période sur laquelle la simulation a tourné n'est pas à prendre en compte dans les résultats. Plusieurs simulations ont été lancées, afin de répondre aux problématiques suivantes :

- Quelle est la représentation actuelle de la concentration BC dans ALADIN ainsi que son absorption et son forçage radiatif ?
 - Quelle est la part de BC provenant de transport très longue distance (trans-Atlantique) ?
 - Quelle est la part de BC provenant des émissions anthropiques et de feux de biomasse ?
 - Quel est l'effet d'un changement de MAC sur le forçage radiatif du BC et sur le climat ?
- Le tableau 2.4 présente les simulations mises en place pour répondre à ces problématiques.

Parmi les variables de sortie disponibles, des paramètres optiques des aérosols et du BC à 550 nm (épaisseur optique d'absorption AAOD, albédo de simple diffusion SSA, coefficients de diffusion σ_{sca} et d'absorption σ_{ap} et épaisseur optique du BC AOD_{BC}), la concentration en surface et en trois dimensions du BC $M_{BC,sim}$, la concentration émise de BC (variable en trois dimensions) E_{BC} , plusieurs paramètres météorologiques (température à la surface T_{surf} et en trois dimensions, fraction nuageuse CAF, rayonnement aux courtes longueurs d'ondes

Nom simulation	Période de simulation	Aérosols aux bords du modèle	Types d'émissions activées	MAC _{BC,880} [m ² g ⁻¹]	MAC _{BC,550} [m ² g ⁻¹]
Ref	2019-2020	issus des LBC	anthropiques et feux de biomasse	4.98	7.96
No_glob_aer	2019-2020	Non	anthropiques et feux	4.98	7.96
No_BB	2019-2020	issus des LBC	anthropiques	4.98	7.96
No_FF	2019-2020	issus des LBC	feux de biomasse	4.98	7.96
MAC_sum	05/2019 - 08/2019 & 05/2020 - 08/2020	issus des LBC	anthropiques et feux de biomasse	10,3	16,48
MAC_win	11/2019 - 02/2020 & 11/2020 - 12/2020	issues des LBC	anthropiques et feux de biomasse	8,3	13,28
MAC_sum_H	05/2019 - 08/2019 & 05/2020 - 08/2020	issus des LBC	anthropiques et feux de biomasse	10,3 pour le bin hydrophile 4.98 pour le reste	16.48 pour le bin hydrophile 7.96 pour le reste

TABLE 2.4 – Caractéristiques des simulations ALADIN

à la surface, et précipitations noté pr), et l'effet radiatif du BC au sommet de l'atmosphère et à la surface ont été analysées. L'effet radiatif direct du BC (DRE_{BC}, de l'anglais Direct Radiative Effect) tel que sorti dans le modèle est défini comme la différence de flux radiatifs dans les courtes longueurs d'ondes arrivant au sommet de l'atmosphère si l'on considère tous les aérosols ou tous les aérosols excepté le BC, et ce, pour tous types de ciels (ciel clair ou nuageux) (Ghan, 2013).

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les moyens et les méthodes utilisées pour répondre aux problématiques de cette thèse ont été présentés. Brièvement, les travaux menés dans cette thèse se basent sur deux années (2019-2020) de mesures des propriétés optiques et microphysiques de aérosols et des particules contenant du BC réalisées à la station de recherches du Pic du Midi (PDM). Les données d'un nombre conséquent d'instruments ont été traités ; certains déjà présents sur le site avant 2019, et d'autres ont été rajoutés en 2019 par le CNRM comme le SP2 (mesurant les concentrations et l'état de mélange des particules contenant du rBC) et le SMPS (mesurant la distribution granulométrique des aérosols). Les particules contenant du BC ont pu être caractérisées avec 4 instruments différents, chacun exploitant une caractéristique différente du BC : le SP2, l'aethalomètre, le Sunset et le MET.

Le modèle de dispersion atmosphérique HYSPLIT a été utilisé pour identifier l'origine des masses d'air arrivant au PDM. Un algorithme basé sur les fluctuations journalières de l'activité volumique du radon a permis de discriminer l'influence de la couche limite au PDM.

Enfin, cette étude expérimentale a été couplée avec une étude numérique avec le modèle de climat régional CNRM-ALADIN. Ce modèle, centré sur la région Euro-Méditerranéenne, comporte une représentation simplifiée des particules contenant du BC :

- leur distribution en taille est de type "bulk" avec deux bins sphériques, un hydrophile et l'autre hydrophobe ;
- elles sont présentes en mélange externe et n'interagissent pas avec les autres aérosols ;
- leur MAC_{BC} est fixé à 7.96 m² g⁻¹ à 550 nm ;
- la conversion hydrophobe/hydrophile se fait à un temps caractéristique de 1.63 jour.

De plus, concernant les particules contenant du BC, seuls les effets directs et semi-directs sont pris en compte dans le modèle.

Le chapitre suivant détaille les différentes filières de traitement élaborées durant cette thèse pour obtenir les concentrations et l'état de mélange des particules contenant du rBC à partir du SP2.

Elaboration d'une filière de traitement du SP2

Sommaire

3.1	Fichiers d'acquisition du SP2	64
3.2	Détermination de la masse de rBC	65
3.2.1	Filière de traitement	65
3.2.2	Vérification de la restitution des M_{rBC} par comparaison avec le SP2 PSI Toolkit ©	71
3.3	État de mélange du rBC	73
3.3.1	Méthode Delay Time	73
3.3.2	Méthode Leading Edge Only : LEO	76
3.3.3	Adéquation des deux méthodes Delay-time et LEO	83
3.4	Conclusion	85

Après avoir abordé le principe de mesures du SP2 ainsi que la théorie sur laquelle il repose dans le chapitre 2, ce chapitre a pour but de décrire le traitement des données du SP2. D'autres programmes de traitement du SP2 existent tel que le SP2 Toolkit © développé à PSI par Martin Gysel. Cependant, ce programme développé sous le logiciel IGOR Pro n'a pas pu être appliqué au jeu de données recueilli dans le cadre de cette thèse car non adapté à l'analyse de grandes quantités de données et seulement disponible sous Windows. Par conséquent, un ensemble de filières de traitement du SP2 codées langage Python - nommée par la suite PySP2 - a été élaborée dans le cadre de cette thèse dans un objectif de transparence de traitement, et laissant à l'utilisateur un maximum de choix concernant les constantes et filtres appliqués. De plus, ces filières ont permis de traiter les 1.4 To de données SP2 acquis de 2019 à 2021 en un temps raisonnable.

Dans cette partie sera détaillées chacune de ces filières, leurs entrées, leurs sorties et les opérations effectuées sur les données SP2. Pour ce faire, un première partie détaillera rapidement la configuration du SP2 mise en place lors de la campagne ainsi que les fichiers générés. Ensuite, le traitement de la masse de rBC sera abordé dans une deuxième partie. Une troisième partie sera consacrée au traitement de l'état de mélange des particules contenant du rBC.

3.1 Fichiers d'acquisition du SP2

Le SP2 est un instrument dont la quantité de données de sortie dépend de la concentration en rBC pour la voie incandescence, et de la concentration en particules diffusantes pour la voie diffusion. Une particule traversant le faisceau laser génère un signal optique sur les deux détecteurs d'incandescence, le détecteur de diffusion et le détecteur de position. Pour couvrir toute la gamme de mesure, le signal optique produit par chaque détecteur est converti en signal électrique amplifié avec deux gains différents, le "Low Gain" (nommé LG ci-après) et le "High Gain" (HG qui est dix fois supérieur au LG). Finalement chaque particule est caractérisée par huit signaux.

Ces huit signaux sont convertis en valeurs numériques par des convertisseurs analogiques-numériques 14 bits signés. Les données sont enregistrées comme entiers signés ce qui donne une plage de variation -32767 à +32768 pour les signaux convertis. La fréquence d'échantillonnage de 2.5 Mhz permet une résolution temporelle des signaux de de 0.4 μ s.

Un seuil d'intensité minimale, fixé à -30265 pendant la campagne, permet de valider pour chaque particule détectée si son signal de diffusion HG y est supérieur. Le nombre de points à enregistrer pour chaque particule lors de son passage dans le faisceau laser a été fixé à 100. Le choix a été fait d'enregistrer une particule sur dix et une minute toutes les dix minutes pour minimiser le stockage de données tout en gardant un volume de données suffisant pour être représentatif de l'atmosphère réelle. Toutes ces configurations sont disponibles dans un fichier à l'extension « .ini », produit à chaque redémarrage de l'acquisition du SP2.

Un dossier pour chaque jour d'acquisition est créé par le système d'acquisition et contient un fichier « .hk » dans lequel sont enregistrées diverses informations telles que le débit, la puissance du laser, les températures de l'optique et du laser, et une première estimation de N_{rBC} et de la concentration en nombre de particules diffusantes. Ce fichier « .hk » est à une résolution temporelle de 1 seconde. Le dossier journalier contient également un ensemble de

fichiers de données binaires « .sp2b » contenant les huit signaux ainsi que les informations temporelles pour chaque particule détectée par le SP2. En couplant ces données individuelles aux débits enregistrés dans le fichier .hk, des données d'ensemble des paramètres relatifs aux propriétés des particules contenant du rBC peuvent être restitués, telles que N_{rBC} et M_{rBC} , leur distribution en taille et leur état de mélange.

Dans le traitement des données, il convient dans un premier temps de convertir les données binaires des fichiers « .sp2b ». Une fois cette conversion effectuée, huit tableaux de données de la même taille sont extraits du fichier, un pour chacun des canaux de chaque détecteur en LG et en HG. Le passage complet d'une particule dans le faisceau laser est appelé "événement". Pour chaque événement, 100 échantillons du signal sont conservés, chaque tableau comporte donc 100 colonnes et a autant de ligne que d'événements et l'écart de temps entre chaque colonne est de $0.4 \mu\text{s}$.

3.2 Détermination de la masse de rBC

3.2.1 Filière de traitement

Le principe

Comme le montre l'équation 2.5 du chapitre 2, l'intensité maximale de la lumière émise par une particule absorbante réfractaire (à 4000 K) à son point d'incandescence est fonction linéaire de son volume. Cette propriété est utilisée pour déterminer la masse de rBC dans chaque particule à partir des mesures SP2 car le rBC est la principale espèce particulaire inerte à cette température. Lorsqu'une particule réfractaire entre dans le faisceau laser, elle est chauffée à 4000 K environ, et incandesce, ce qui produit la portion montante du signal détecté. Comme le montre la figure 3.1, la particule commence ensuite à s'évaporer, faisant décroître le signal d'incandescence.

La figure 3.2 montre la procédure de traitement des signaux d'incandescence. Dans cette thèse, seuls les signaux d'incandescence détectés de 400 à 800 nm ont été traités, car ils ont généralement un meilleur ratio signal-sur-bruit, et peuvent couvrir la majorité des tailles de rBC atmosphérique (Laborde et al., 2012a). Pour des raisons de gamme de taille accessible, dans cette étude, le LG a été privilégié au HG qui saturait à des masses de rBC plus faibles.

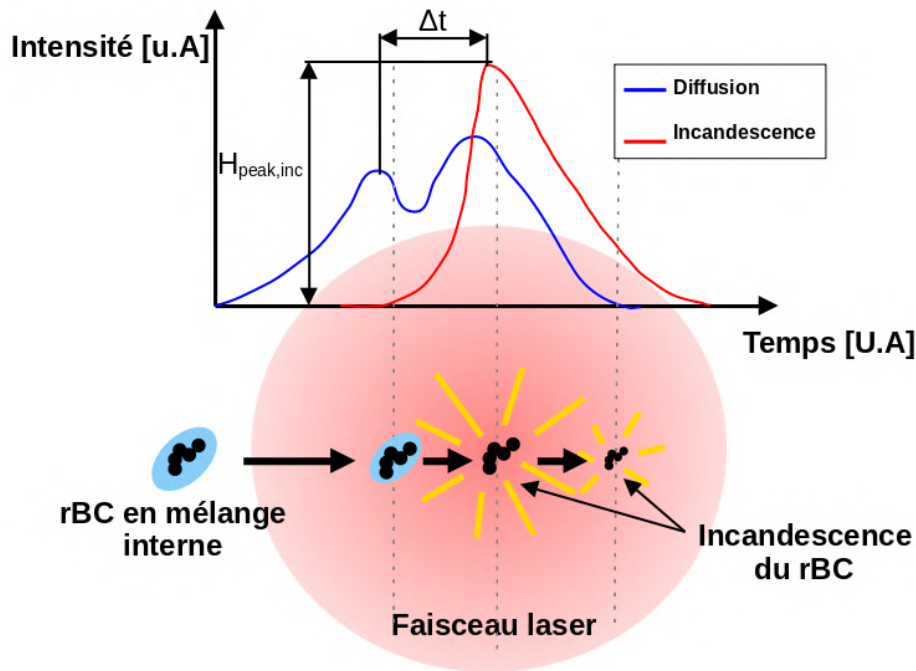


FIGURE 3.1 – Schéma illustrant les signaux d'incandescence et de diffusion produits par une particule contenant du rBC en mélange interne et détectée par le SP2. Les lignes verticales en pointillés font correspondre les différents moments de passage de la particule dans le faisceau laser et les signaux laser. Lorsque le BC entre dans le faisceau laser, son signal de diffusion augmente jusqu'à ce que son enrobage commence à s'évaporer. Le signal de diffusion décroît ensuite jusqu'à évaporation totale du coating de la particule contenant du rBC puis ré-augmente suite à la diffusion du noyau de rBC, simultanément avec l'apparition du signal d'incandescence. Les deux signaux commencent à décroître lorsque le noyau de rBC commence à s'évaporer et que la particule s'éloigne du centre du faisceau laser. L'écart de temps Δt est calculé entre le premier pic de diffusion et le pic d'incandescence.

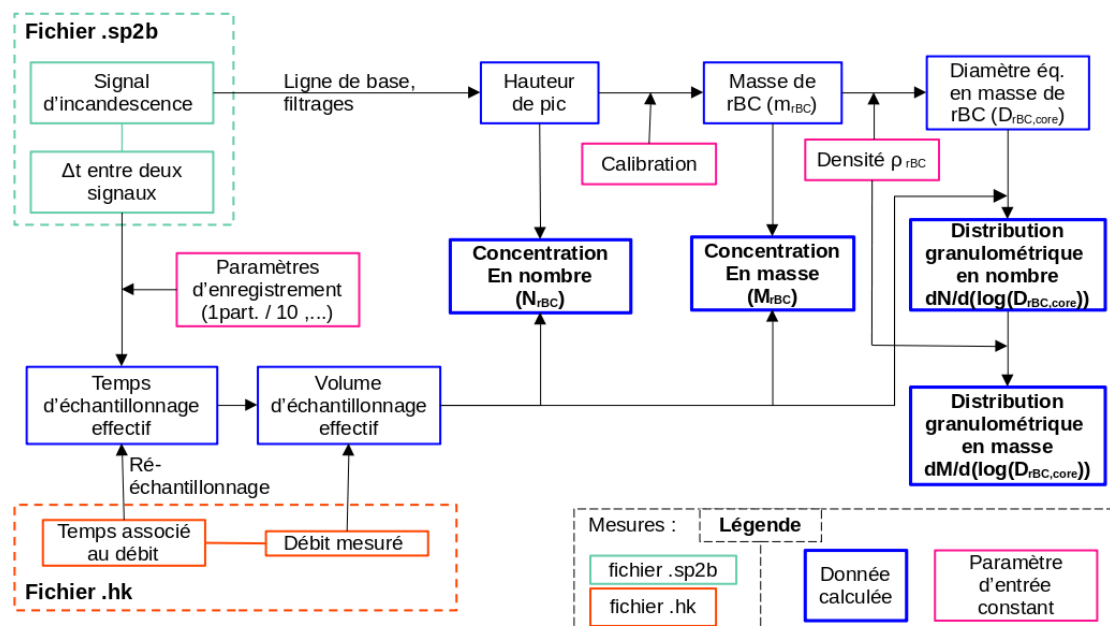


FIGURE 3.2 – Schéma du traitement de la voie Incandescence du SP2. Les données de sortie de PySP2 sont encadrées en bleu et écrites en gras.

Plusieurs critères de sélection des signaux d'incandescence ont été appliqués en guise de prétraitement :

- Les signaux saturés sont dans un premier temps filtrés. Une ligne de base est calculée en moyennant les 28 premiers points correspondant à la partie constante du signal, puis sa valeur moyenne est retranchée à tous les signaux pour pouvoir comparer leurs hauteurs.
- Les signaux dont l'intensité maximale du signal est trop faible, c'est-à-dire correspondant à une masse de rBC non-comprise dans la gamme de détection du SP2, sont filtrés.
- Lorsque ce maximum est trop décentré (le signal enregistré est uniquement ascendant et ne comporte pas la partie descendante), ce qui induirait de traiter un signal potentiellement incomplet, l'événement est filtré.

Détermination de la masse et du diamètre de rBC dans chaque particule

Pour chaque signal, $H_{\text{peak,inc}}$ est ensuite calculé en moyennant les trois valeurs maximales. Cette valeur est ensuite convertie en masse de rBC en utilisant la courbe de calibration réalisée au préalable, et détaillée ci-après. En faisant une hypothèse de sphéricité sur la particule de rBC, le diamètre équivalent en masse, noté $D_{\text{rBC,core}}$ a été calculé, avec la formule suivante :

$$D_{\text{rBC,core}} = \sqrt[3]{\frac{6m_{\text{rBC}}}{\rho_{\text{rBC}}\pi}} \quad (3.1)$$

avec m_{rBC} la masse individuelle d'une particule de rBC, $D_{\text{rBC,core}}$ en mètre et ρ_{rBC} la densité du rBC, estimée à 1800 kg m^{-3} (Bond and Bergstrom, 2006).

La calibration

Pour attribuer une masse individuelle de rBC à chaque $H_{\text{peak,inc}}$, une calibration est nécessaire. Afin d'assurer la constance de la calibration au cours du temps, cette dernière a été réalisée mensuellement en relevant les $H_{\text{peak,inc}}$ pour différentes tailles de fullerène générées artificiellement. En effet, $H_{\text{peak,inc}}$ dépend de la masse de rBC, mais aussi de la puissance du laser reçue, qui peut décroître au cours du temps, notamment si la réflectivité des miroirs de la cavité laser se détériore (salissures des miroirs par exemple).

La relation utilisée pour convertir $H_{\text{peak,inc}}$ en masse de rBC est donc la suivante :

$$m_{\text{rBC}} = a.H_{\text{peak,inc}}^2 + b.H_{\text{peak,inc}} + c \quad (3.2)$$

avec dans cette thèse les valeurs de a, b et c égales à $1.17.10^{-7}$, $2.36.10^{-3}$ et $1.44.10^{-1}$, respectivement.

La figure 3.3 présente les masses de particules de fullerène générées en fonction des $H_{\text{peak,inc}}$ mesurées pour trois calibrations réalisées au cours de la campagne de mesures. En vert les signaux ont été traités avec PySP2, et en rouge ces mêmes signaux d'incandescence ont été

obtenus avec le PSI SP2 toolkit. Les trois calibrations en vert sont assez similaires, malgré quelques différences, notamment pour les plus grands diamètres, au-delà de 15 fg, ce qui représente un diamètre équivalent $D_{rBC,core}$ d'environ 370 nm, d'après l'équation 3.1. Du fait de la meilleure concordance des points de la calibration du 23/01/2019, cette dernière est choisie et modélisée par un polynôme du second degré. La courbe obtenue est très proche de celle obtenue avec le PSI SP2 toolkit. En effet, une différence de seulement 6 nm pour une particule de $D_{rBC,core} = 140$ nm est obtenue en appliquant les 2 équations polynomiales, ce qui résulte à une différence moyenne entre les M_{rBC} d'environ 8%. Ces différences peuvent être liées à des critères de validation des signaux différents entre le PSI SP2 toolkit et PySP2 (nombre de points utilisés pour la ligne de base, filtrage des signaux saturés ou trop faibles), ou à une différence d'échantillonnage des signaux. En effet, pour les deux routines il est possible de ne sélectionner qu'une partie des signaux enregistrés, à des fins de rapidité de traitement.

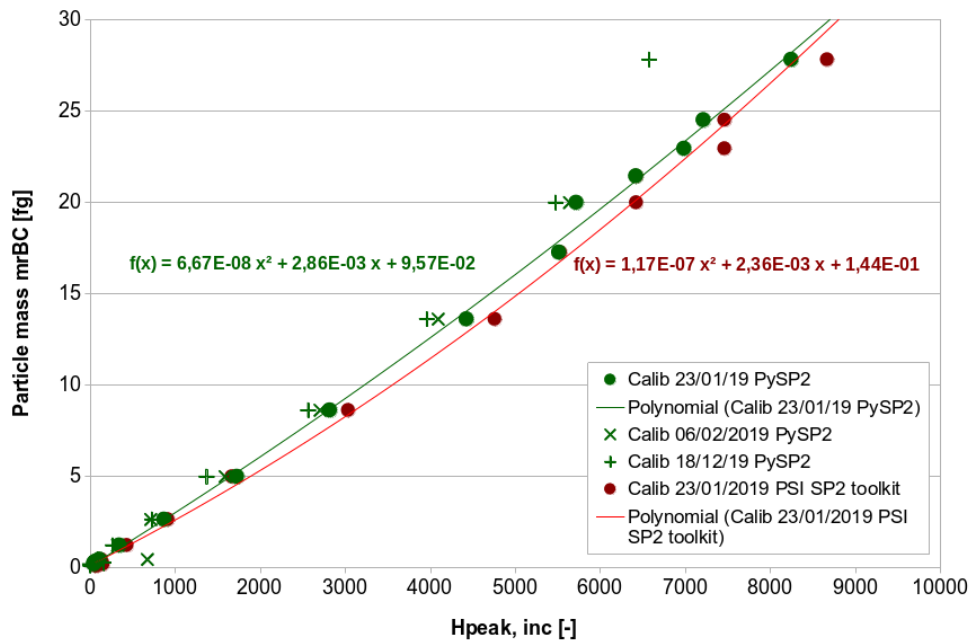


FIGURE 3.3 – Courbes de calibration de la voie incandescence tracées avec les hauteurs de pics obtenue avec PySP2 (en vert) et le PSI SP2 toolkit en rouge.

Détermination de la concentration massique et distribution granulométrique de rBC

Pour calculer la concentration massique M_{rBC} à partir de la masse de rBC contenue dans chaque particules individuelles, le volume d'échantillonnage est obtenu en multipliant la différence de temps effective entre chaque particule de rBC par le débit effectif d'aérosols passant dans le SP2. En effet, bien que ce débit ait été programmé à 0.12 L min^{-1} sur l'ensemble de la campagne, des fluctuations peuvent apparaître suite à l'ajustement du débit grâce à un régulateur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé). Il est donc nécessaire d'attribuer à chaque rBC échantillonné le débit du SP2 mesuré au même instant, appelé débit effectif. Pour se faire, une recherche du débit correspondant au temps le plus proche du temps d'échantillonnage de

la particule a été réalisée en couplant les fichier « .hk » et « .sp2 ». La différence de temps effective entre chaque particule tient, quant à elle, compte du paramétrage de l'enregistrement des données SP2 : dans ce cas une particule sur dix et une minute sur dix a été enregistrée. M_{rBC} et N_{rBC} ont ensuite été moyennées avec une résolution temporelle de 10 minutes. La distribution granulométrique en masse du rBC a été obtenue avec la formule 1.1. Cependant, comme le montre la figure 3.4, cette distribution couvre uniquement les diamètres dans la plage de détection du SP2, soit entre 90 et 600 nm environ. Or le diamètre des particules de rBC peut s'avérer être bien en deçà de la limite basse du SP2 : à titre d'exemple, le rBC issu du domaine des transports est compris entre 15 et 40 nm de diamètre pour les émissions de l'aéronautique voire entre 50 et 100 nm pour le rBC fraîchement émis par les véhicules diesels (Lobo et al., 2015; Burtscher, 2005; Momenimovahed and Olfert, 2015). De plus, de nombreuses analyses réalisées sur des particules de suie issues de feux de biomasse, en Afrique du Sud (Li et al., 2003; Pósfai et al., 2003; Miller et al., 2021), en Inde ou même en Californie par exemple (Chakrabarty et al., 2014) ont révélé des tailles de rBC de l'ordre du micron voire au delà. Il est donc crucial d'estimer au mieux la part de rBC non mesurée par l'instrument.

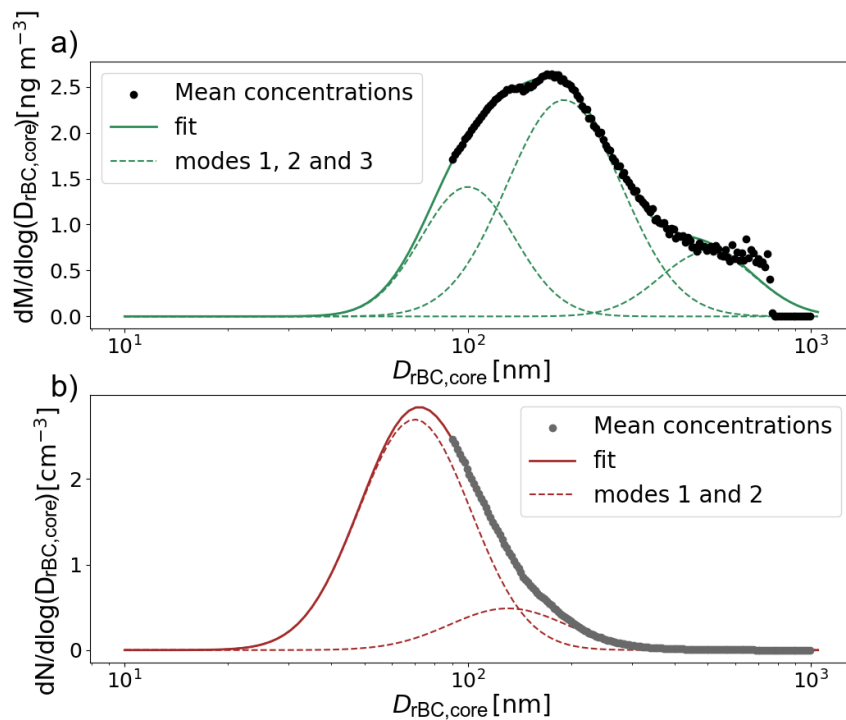


FIGURE 3.4 – Distributions en taille de la masse (haut) et du nombre (bas) de rBC mesurés par le SP2 et représentés avec une somme de trois modes log-normaux. Les points noirs représentent les classes de tailles de rBC mesurés par le SP2, et les courbes en couleur représentent les ajustements.

Correction de la masse de rBC mesurée par le SP2

La méthode la plus courante pour estimer la part de M_{rBC} non-détectée par le SP2 consiste à utiliser une distribution lognormale unique et monomodale pour ajuster la distribution granulométrique de rBC moyennée sur toute la campagne et à déterminer un facteur de correction à appliquer à M_{rBC} (Schwarz et al., 2006; Laborde et al., 2012b; Metcalf et al., 2012; Zanatta et al., 2018; Liu et al., 2010; Ko et al., 2020). Il est également possible d'ajuster la distribution granulométrique moyenne de rBC avec une fonction lognormale multimodale, c'est-à-dire une somme de deux à quatre modes (Cappa et al., 2019; Raatikainen et al., 2017; Zhao et al., 2019). Ces méthodes peuvent toutefois majorer l'erreur sur M_{rBC} car elles ne tiennent pas compte des variations saisonnières, journalières voire diurnes de la distribution en taille du rBC. En effet, Zhang et al. (2016) ont observé un décalage vers les petits diamètres de la distribution en taille du rBC en matinée sur le site de Fresno (site urbain en hiver en Californie, USA), dont les émissions de rBC proviennent principalement du chauffage résidentiel et du transport routier). Enfin, Cappa et al. (2019) ont montré qu'il est nécessaire dans certains cas d'ajuster la distribution granulométrique du rBC sur une période plus courte que la durée de la campagne afin de prendre en compte les fluctuations de la distribution granulométrique du rBC en fonction de sa source et de son vieillissement (Bond et al., 2013). Un facteur de correction dépendant du temps, avec une période moyenne pouvant varier de quelques minutes à un ou plusieurs jours, est ainsi obtenu.

Un facteur constant de correction correspondant au quotient entre l'intégrale de ce mode log-normal et la masse totale moyenne mesurée par le SP2 est ensuite appliqué aux concentrations en masse de rBC M_{rBC} tel que :

$$R_{fit/meas} = \frac{M_{rBC,fit}}{M_{rBC,meas}} \quad (3.3)$$

Dans cette thèse, une somme de trois (respectivement deux) modes log-normaux, visibles sur la figure 3.4, a été nécessaire pour représenter la distribution granulométrique en masse (respectivement en nombre), suivant l'équation 1.1 du chapitre 1. Les paramètres $D_{g,i}$ et $\sigma_{g,i}$ de chaque mode i de la distribution en masse ont été restreints dans les intervalles suivants : Mode 1 : $50 < D_{g,1} < 100$ nm et $1.2 < \sigma_{g,1} < 3$; Mode 2 : $150 < D_{g,2} < 250$ nm et $1.3 < \sigma_{g,2} < 2.9$; Mode 3 : $350 < D_{g,3} < 500$ nm et $1 < \sigma_{g,3} < 3$.

Une étude de sensibilité sur la résolution temporelle et le nombre de modes nécessaires pour ajuster les distributions granulométriques mesurées pendant 2 ans au PDM sera présentée dans le chapitre 4.

3.2.2 Vérification de la restitution des M_{rBC} par comparaison avec le SP2 PSI Toolkit ©

Afin de contrôler la validité des M_{rBC} restitué par le programme Python développé, les M_{rBC} obtenus ont été comparés à ceux calculés avec le SP2 PSI toolkit sur une période de trois jours (entre le 26 et le 28 juillet 2020). Le SP2 PSI toolkit ne tenant pas compte de la masse de rBC en-dehors de la gamme de taille détectée par le SP2, la comparaison a été faite

avec les valeurs de M_{rBC} non corrigées de $R_{fit/meas}$.

La figure 3.5a présente la série temporelle des M_{rBC} calculés à l'aide des deux programmes et la Figure 3.5b présente le biais de M_{rBC} , défini comme la différence entre M_{rBC} calculé avec PySP2 (en bleu) et M_{rBC} calculé avec le SP2 PSI toolkit (en rouge). Les variations de M_{rBC} sont similaires entre les deux traitements, montrant que l'utilisation d'une fonction de calibration différente entre les deux programmes ne semble pas induire de biais supplémentaires. La comparaison des deux traitements révèle un biais centré autour de zéro et une valeur médiane en accord pour les deux traitement en tenant compte des incertitudes de mesures de 14 % liées à la calibration (101.1 ± 14.2 et 82.3 ± 11.5 ng m^{-3} , respectivement). Les variations de M_{rBC} semblent plus bruitées pour le traitement réalisé avec le SP2 PSI toolkit qu'avec le programme Python pour lequel la série temporelle apparaît plus lisse. Le PDM étant un site isolé des sources majeures de rBC et comportant peu de pollution locale, les fluctuations de M_{rBC} que restitue le toolkit ne semblent pas réalistes et pourraient être liées à un échantillonnage et/ou un filtrage des données différent entre les deux programmes.

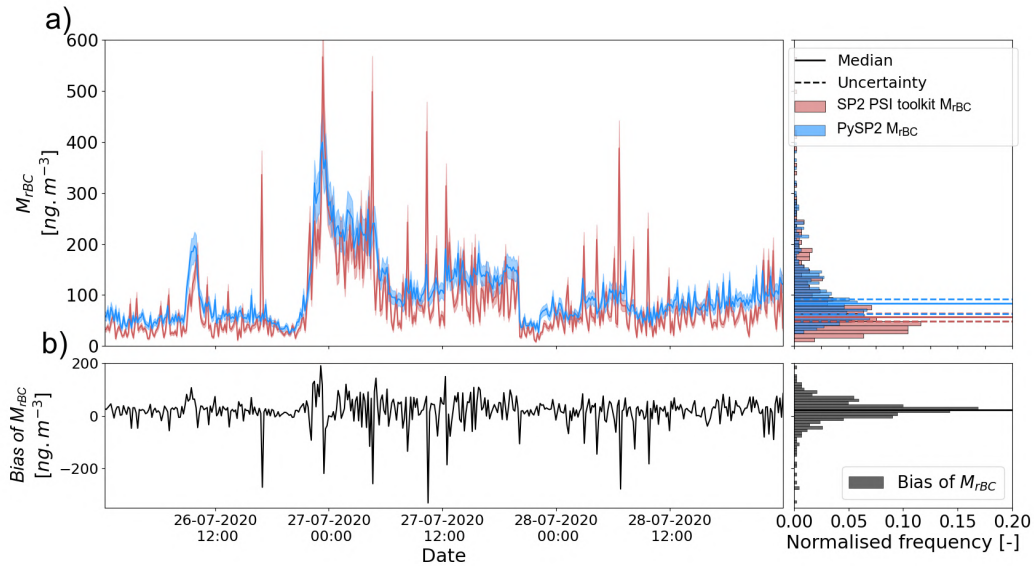


FIGURE 3.5 – Comparaison entre les M_{rBC} calculés avec le SP2 PSI Toolkit et PySP2. Les données ont été moyennées sur 10 minutes entre le 26 et le 28 juillet 2020. Les figures du haut montrent à gauche les séries temporelles de M_{rBC} et l'incertitude associée, et à droite l'histogramme associé avec les M_{rBC} moyens et leurs incertitudes représentées respectivement par les lignes pleines et pointillées. Les figures du bas montrent le biais (estimé comme la différence entre le M_{rBC} estimé par PySP2 et celui estimé avec le SP2 PSI Toolkit) et son histogramme associé à droite. Les données M_{rBC} ont été ici mesurées pour des noyaux rBC entre 90 et 580 nm, sans correction de la fraction massique manquante.

3.3 État de mélange du rBC

L'exploitation des signaux mesurés par le capteur de diffusion du SP2 couplée avec celle des signaux précédemment présentés, permet de qualifier et de quantifier l'état de mélange du rBC (cf. Chapitre 2). A cet effet, deux filières de traitement en langage Python ont été développées : l'une basée sur la méthode « delay-time » décrite par [Moteki and Kondo \(2007\)](#), et l'autre en utilisant la méthode « Leading-Edge Only, LEO », décrite par [Gao et al. \(2007\)](#) et [Laborde et al. \(2012a\)](#). Ces filières de traitement n'ont cependant pas pu être appliquées dans cette thèse car le détecteur de diffusion bas gain n'a pas fonctionné sur les années 2019-2020, sur lesquelles se focalise cette thèse.

Le SP2 permet de mesurer le signal diffusion des particules individuelles à l'aide de 2 photodiodes avalanche. Comme expliqué dans le chapitre 2 et l'équation 2.6, le signal de diffusion d'une particule de rBC est proportionnel à sa section efficace de diffusion et à l'intensité du laser à laquelle la particule est exposée. L'intensité du laser à laquelle la particule est exposée varie avec le temps au cours d'un événement et est ajusté avant la mesure de manière à obtenir une forme gaussienne. Ainsi, la section efficace de diffusion peut être relié à la taille des particules en connaissant l'indice de réfraction et la morphologie de la particule. Si la particule contient du rBC, le signal possède deux inflexions, ce qui reflète l'évaporation des différents matériaux qui la composent, possédant des indices de réfraction différents également.

3.3.1 Méthode Delay Time

La méthode « Delay Time » est basée sur le fait que lorsqu'une particule contenant du rBC en mélange interne pénètre dans le faisceau laser, la chaleur produite par l'absorption du rayonnement par le noyau de rBC entraîne l'évaporation du coating avant celle du noyau. La différence de temps, notée Δt entre le pic le premier pic du signal de diffusion et le pic du signal d'incandescence du noyau rBC (voir figure 3.1) est utilisée comme indication du temps de vaporisation du coating. Les coating minces ou modérés sont associés à des valeurs quasi nulles ou très faibles de Δt , alors que les coating épais entraînent des valeurs positives. Le choix approprié d'un Δt seuil permet de distinguer les particules de rBC avec un coating fin ou épais. La méthode Delay Time est donc une méthode qualitative de caractérisation de l'état de mélange du rBC.

Elaboration du programme de traitement

Le diagramme 3.6 présente les différentes étapes de la méthode Delay-time. En partant du tableau contenant les signaux de diffusion de chaque particule en fonction du temps, le même prétraitement des signaux que sur la voie «incandescence» est réalisé (ligne de base, filtrages selon position et intensité du signal). Les signaux de diffusion dont le temps d'enregistrement correspond à un signal d'incandescence sont considérés comme particules contenant du rBC puisque réfractaires et diffusantes. Les signaux de diffusion n'étant pas associés à un signal d'incandescence sont classés comme particules purement diffusantes. La différence de temps entre le premier maxima du signal de diffusion et le maximum du signal d'incandescence, notée Δt , est ensuite calculée et comparée à la valeur seuil pour les particules de rBC. Si

Δt est inférieur au seuil, la particule de rBC a un coating faible ou modéré. Le cas échéant, la particule de rBC a un coating épais. A partir des différents diagnostics, il est possible de calculer parmi le total de particules analysées par le SP2 :

- la fraction de particules purement diffusantes
- la fraction de particules contenant du rBC
- la fraction de rBC avec un coating faible ou modéré
- la fraction de rBC avec un coating important

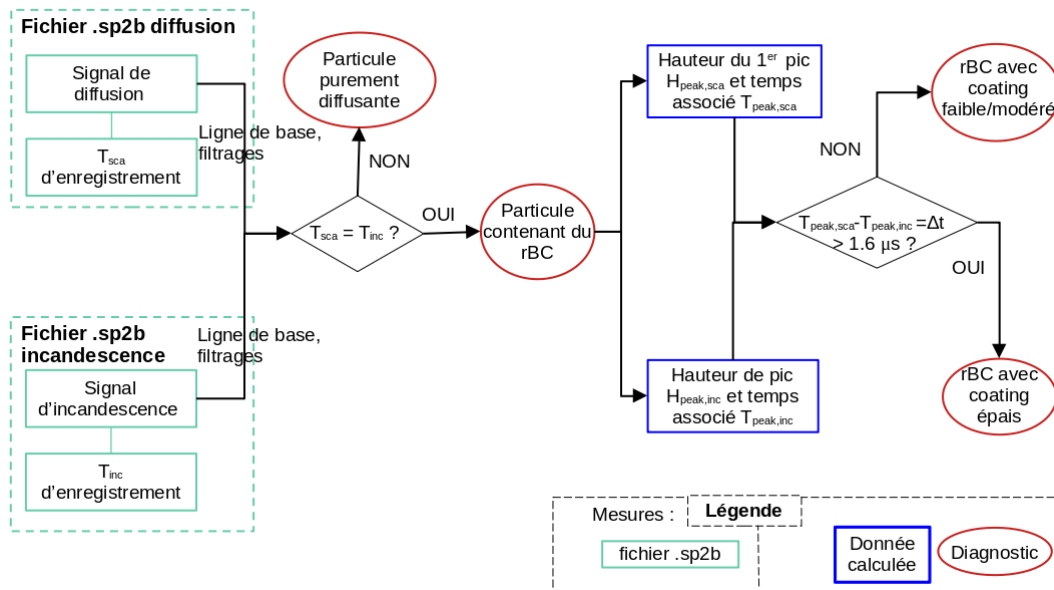


FIGURE 3.6 – Diagramme représentant la procédure de traitement appliquée dans la méthode "Delay-time", afin de déterminer si une particule contient du rBC et si oui, si elle présente un coating important ou non. Les données de sortie du programme sont entourées en rouge.

Détermination du Δt seuil pour classer les particules de rBC en mélange interne avec la méthode Delay Time

L'écart de temps seuil entre le premier pic de diffusion et le pic d'incandescence est déterminé en traçant l'histogramme des Δt sur un grand nombre de particules. La figure 3.7 présente les Δt calculés avec la méthode Delay Time pour 20368 particules contenant du rBC mesurées en 2019. L'histogramme des Δt est bimodal dans le cas où la population de rBC est composée d'un mélange de rBC présentant un coating fin/modéré et épais (Liu et al., 2010; McMeeking et al., 2010). Ici, les deux modes sont centrés sur 0.5 et 2.5 μs . Le Δt est défini comme le temps pour lequel la proportion de particules entre les deux modes est minimal, soit ici 1.6 μs .

Les seuils de Δt déterminés dans les précédentes études montrent une grande diversité. Le tableau 3.1 en présente quelques exemples. Ko et al. (2020) ont par exemple fixé ce seuil à 1.8 μs à partir de trois campagnes de mesure menées sur l'île de Catalina (Californie, USA), dont les émissions de rBC provenaient de feux de biomasse Californiens et d'émissions urbaines de Los Angeles. Cependant, Krasowsky et al. (2018), ont mesuré du rBC urbain dans le bassin de Los Angeles (Californie, USA) et ont fixé ce seuil à 1 μs . Des mesures de rBC au Jungfraujoch (Suisse) ont révélé un seuil intermédiaire de 1.5 μs (Motos et al., 2020). Le seuil Δt dépendant de la population d'aérosols étudiés, il est donc difficile de comparer les résultats du traitement Delay Time entre des campagnes de mesures réalisées sur différents sites, avec différentes conditions météorologiques, d'émission et de vieillissement de BC.

Cas des Δt négatifs

La figure 3.7 montre la présence de Δt négatifs, suggérant que la partie de carbone réfractaire des particules contenant du rBC a commencé à devenir incandescente avant l'évaporation de son coating, remettant en question la représentation "core-shell" du rBC, qui est sphérique avec un noyau réfractaire concentrique. Des Δt négatifs ont été relevés dans de nombreuses études (Dahlkötter et al., 2014; Metcalf et al., 2012; Ko et al., 2020; Moteki and Kondo, 2007; Moteki et al., 2014; Sedlacek et al., 2015; Sedlacek III et al., 2012). Dahlkötter et al. (2014) ont trouvé trois hypothèses pouvant expliquer ce phénomène :

- la particule contenant du rBC possède un coating très épais
- le carbone réfractaire est excentré dans une particule contenant du rBC avec un coating épais
- le rBC est situé à la surface d'une particule purement diffusante

Dans les trois cas, le passage du rBC dans le faisceau laser résulte en une séparation de la partie non-réfractaire, et de la partie contenant le carbone réfractaire du rBC. Sedlacek III et al. (2012) ont mis en évidence une corrélation positive entre l'occurrence de ce phénomène, également appelé "désintégration" de la particule contenant du rBC et les traceurs habituels de combustion de biomasse. La fraction de particules contenant du rBC désintégré serait donc une indication de l'influence de la combustion de biomasse.

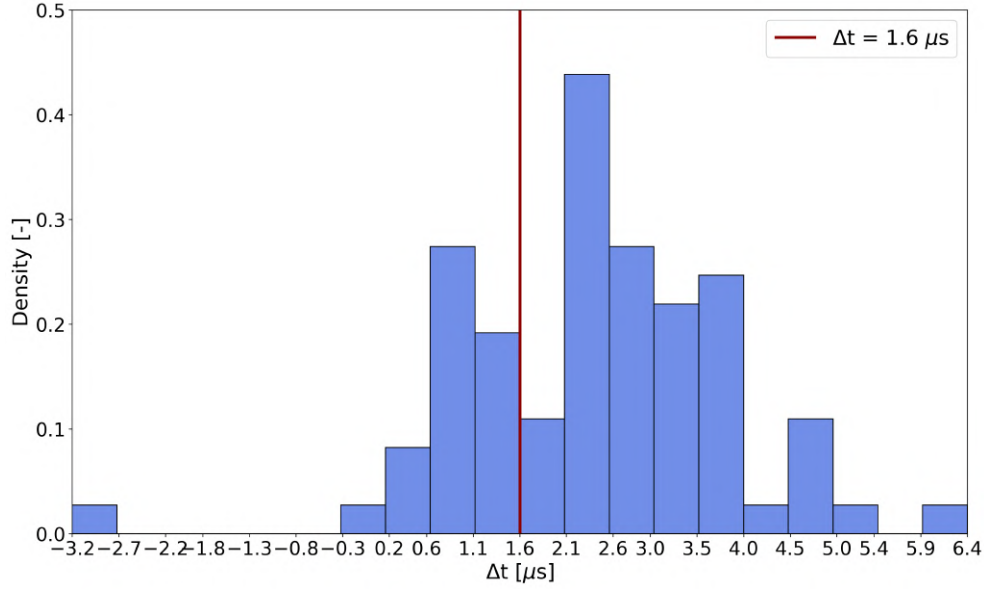


FIGURE 3.7 – Histogramme bimodal des Δt calculés pour 20368 particules contenant du rBC mesurées en 2019. La droite verticale rouge indique le Δt seuil utilisé pour distinguer les particules contenant du rBC avec un coating faible à modéré de celles avec un coating important. Ce seuil correspond à la valeur de Δt pour laquelle la densité de particules entre les deux modes est minimale.

3.3.2 Méthode Leading Edge Only : LEO

La deuxième méthode de détermination de l'état de mélange, appelée "Leading Edge Only", permet d'estimer quantitativement l'épaisseur du coating du rBC dans une plage de diamètres de noyau de rBC comprise entre 200 et 300 nm (Gao et al., 2007; Laborde et al., 2013; Ko et al., 2020; Dahlkötter et al., 2014). Bien que Krasowsky et al. (2016) ont montré une limite basse de détection du SP2 de 170 nm, ils précisent en effet que la quantification de l'état de mélange du rBC à ces diamètres reste bruitée en raison de la limite de détection du détecteur de position de la particule du SP2 (split). Le terme LEO fait référence à l'utilisation du début du signal de diffusion avant son premier maxima local, afin de modéliser un signal gaussien décrit par le profil du faisceau laser. La courbe en pointillés jaune sur la figure 3.8 schématise la reconstitution du signal gaussien à partir de la première partie du signal de diffusion. La hauteur de la courbe reconstituée, notée $H_{\text{peak,sca}}$, peut ensuite être convertie en diamètre optique de la particule totale de BC enrobée.

La hauteur du signal de diffusion gaussien d'une particule traversant la cavité laser est proportionnelle à sa section efficace diffusante vue dans l'angle de détection solide de l'optique (cf. partie 1.1.3.3 du chapitre 2). Le facteur empirique CF de l'équation 2.6 est déterminé par une calibration détaillée ci-après.

Calibration des signaux de diffusion pour la méthode LEO

Référence	Δt seuil pour Delay Time [μs]	Caractéristiques de l'étude
Schwarz et al. (2006)	10	Campagne aéroportée sur un large domaine en troposphère libre et couche limite
Krasowsky et al. (2018)	1	Bassin de Los Angeles, émissions urbaines
Motos et al. (2020)	1.5	Jungfrauoch, troposphère libre
Ko et al. (2020)	1.8	Ile de Catalina, émissions de feux de forêt et urbaines
Akagi et al. (2012)	1.1	Campagne aéroportée en Californie, feux de Chaparral
Liu et al. (2010)	4.2	Jungfrauoch, troposphère libre

TABLE 3.1 – Différents seuils Δt présents dans la littérature et utilisés dans la méthode Delay Time.

La calibration a pour objectif de relier la hauteur des $H_{\text{peak,sca}}$ mesurés par le SP2 et déterminée par la méthode de traitement LEO, à la section efficace de diffusion de cette particule. Pour cela, des particules purement diffusantes, sphériques, de diamètre et d'indice de réfraction connus sont générées et injectées dans le SP2. Le montage expérimental de cette opération est le même que la calibration en incandescence du SP2 (cf. chapitre 2). Préalablement, les sections efficaces de diffusion correspondant à chaque diamètre de particule de calibration, tenant compte de son indice de réfraction et des angles de collection du détecteur du SP2 ont été calculées. D'après l'équation 2.6 (voir chapitre 2), le signal de diffusion d'une particule mesurée par le détecteur du SP2 à un instant t est proportionnel à l'irradiance incidence de la puissance laser et à la section efficace de la particule au même instant t . La puissance du laser a été ajustée par le réglage du courant de la diode de pompage pour avoir une tension de 4.2 V sur le signal Laser Monitor. Cette valeur a été vérifiée tout au long de la campagne de mesures. I_{laser} , est donc supposée constante. Le facteur de calibration CF est calculé avec la formule suivante :

$$CF = \frac{H_{\text{peak,sca}}}{I_{\text{laser}} \times Q_{\text{sca}}} \quad (3.4)$$

avec $H_{\text{peak,sca}}$ la hauteur de pic du signal de diffusion de la particule et Q_{sca} sa section efficace de diffusion.

Un exemple de facteurs de calibration (notés CF) est montré sur la figure 3.9, en fonction des diamètres de particules de sulfate d'ammonium (noté SA) et des diamètres de billes synthétiques de PSL (Polystyrene Latex Sphere). Ces deux types de particules n'ayant pas le même indice de réfraction ($1.51 + 0i$ pour le SA et $1.59 + 0i$ pour les PSL), leur section efficace n'est pas la même. CF apparaît constant pour des particules aux diamètre compris entre environ 170 et 250 nm, avec une valeur de -35825. Cette valeur est cohérente avec la valeur obtenue par le SP2 PSI toolkit, avec moins de de 5% de biais sur la section efficace d'une particule diffusante d'environ 200 nm.

Procédure LEO

Dans le cas d'une particule contenant du rBC, le maximum du signal de diffusion ne se produit donc pas au centre du faisceau laser (comme précédemment), mais au moment où le

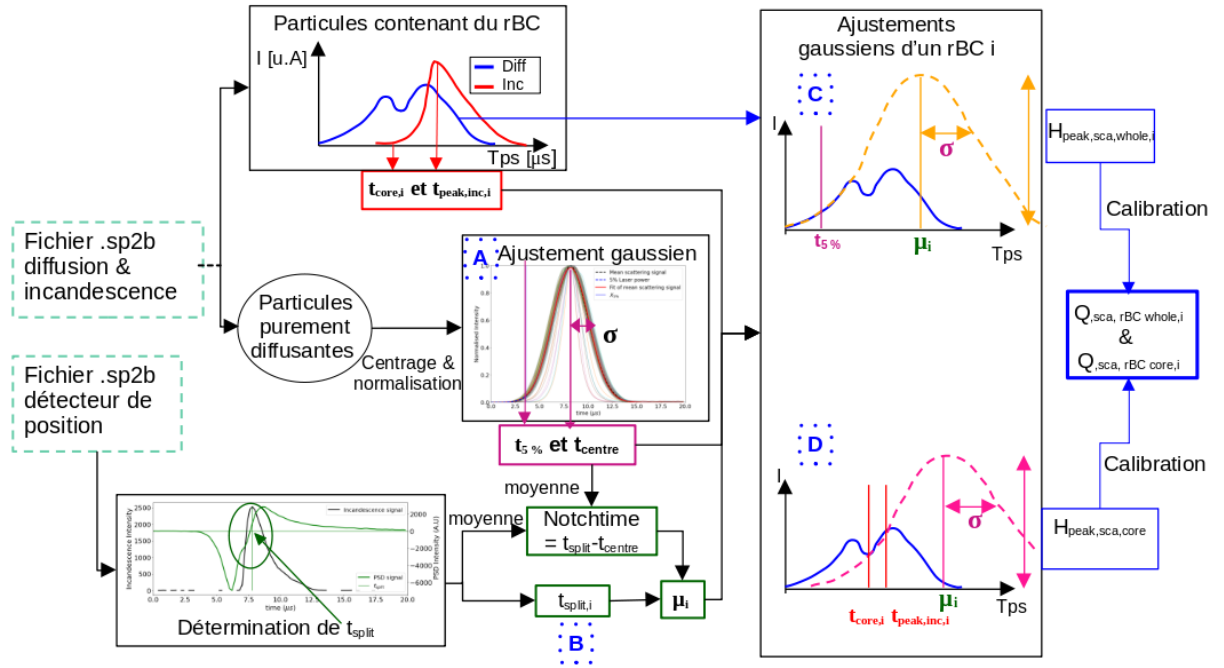


FIGURE 3.8 – Diagramme représentant la procédure de traitement appliquée dans la méthode "LEO" afin de déterminer les sections efficaces de diffusions vues par le SP2 de la particule de BC avec son éventuel coating, de celle du noyau de BC, notés $Q_{sca,rBC\ whole}$ et $Q_{sca,rBC\ core}$ respectivement. Ces paramètres de sortie sont encadré d'un trait bleu épais. Les repères A, B, C et D font référence aux étapes 1, 2, 3 et 4 de la procédure LEO décrites ci-après.

produit de l'intensité laser et de la section efficace de diffusion des particules est le plus élevé. La section de diffusion efficace de la particule contenant du rBC diminue avec le temps passé dans le laser en raison de l'évaporation du coating puis du noyau de rBC. Le premier pic du signal représente la diffusion de la lumière de la particule dans son ensemble, c'est-à-dire du noyau de rBC avec son coating avant le début de son évaporation, et le second pic représente la diffusion de la lumière du noyau rBC seul avant son évaporation (voir figure 3.1).

Pour représenter la section efficace de diffusion de l'ensemble de la particule contenant du rBC, le signal de diffusion est reconstruit selon une loi gaussienne sur le début du signal (premiers 5 % de l'intensité maximale, quel que soit le profil du laser). Un autre ajustement gaussien est effectué en utilisant le deuxième pic pour déterminer la section transversale de diffusion du noyau de rBC.

La fonction utilisée pour l'ajustement gaussien représente le signal laser dont l'intensité I est définie telle que :

$$I_{laser} = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(t - \mu)^2}{2\sigma^2} \quad (3.5)$$

avec μ le temps où I est maximal, σ l'écart-type de la gaussienne et A l'amplitude du

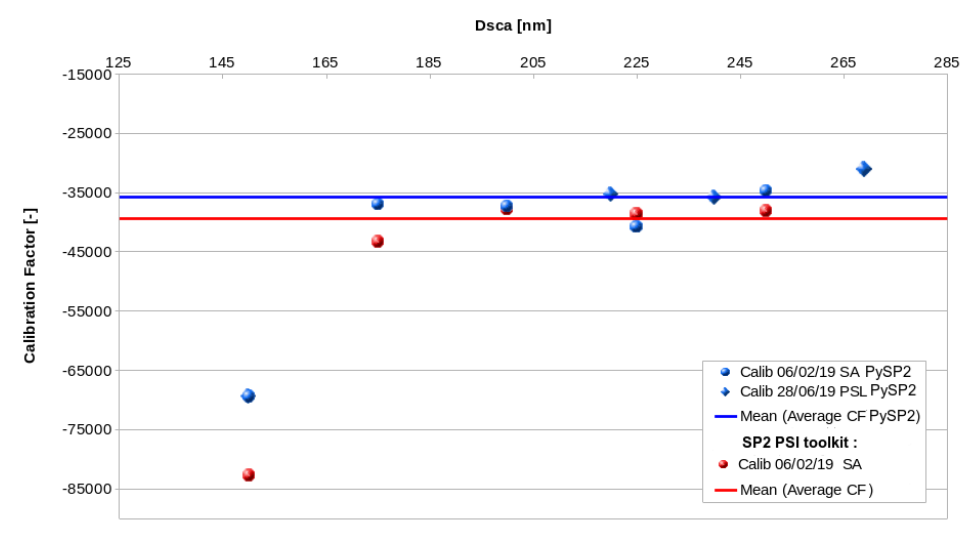


FIGURE 3.9 – Courbes de calibration de la voie diffusion tracées avec les hauteurs de pics obtenue avec PySP2 (en bleu) pour du sulfate d’ammonium (sphères) et des PSL (losanges pleins) et le SP2 PSI toolkit en rouge pour du sulfate d’ammonium.

signal.

La figure 3.8 présente les différentes étapes de ce traitement ainsi que les vérifications post-traitement. La procédure LEO se déroule en quatre étapes détaillées ci-après. Les paramètres μ et σ seront déterminés dans les étapes 1) et 2) (illustrées dans la figure 3.8 par les lettres A et B) et fixés pour le reste de la procédure. Le paramètre A sera donc la seule inconnue.

1) L’écart-type σ du signal laser est déterminé en modélisant la moyenne de tous les signaux des particules purement diffusantes, qui sont préalablement normalisés en terme de hauteur par leur intensité maximale, et décalés en terme de temps par rapport au centre du laser tels que leur maximum soient tous centrés sur le même temps (cf Fig 3.10, et repère A de la figure 3.8). De cet ajustement est également déduit t_{centre} , correspondant à l’abscisse du maximum du fit, et $t_{5\%}$, correspondant au temps pour lequel l’intensité du fit est égale à 5% de son maximum. Cet ajustement doit être effectué régulièrement et sur un grand nombre de signaux car le profil du signal laser peut fluctuer au cours du temps (inconstance de la puissance laser réelle, impuretés dans la cavité, petites variations du débit dans la cavité, etc...). Les paramètres optimaux pour cette étape, à savoir un ajustement du profil laser toutes les heures sur 10 % du total de particules diffusantes (pour des raisons de temps de calcul), ont été déterminés après plusieurs essais pour obtenir la meilleur concordance entre les hauteurs de pic reconstituées avec LEO et celles en moyennant les trois valeurs maximales pour des particules purement diffusantes (test n°1 du contrôle de la qualité de LEO, voir ci-après).

2) Le paramètre μ de l’équation 3.5 est ensuite déterminé à partir du signal de la détection de position de la particule (détecteur split), comme illustré sur la figure 3.8, repère B. Ce dernier voit son intensité changer de signe lorsque la particule passe dans le faisceau laser, au temps noté t_{split} . Le calcul de μ pour une certaine particule i contenant du rBC s’effectue

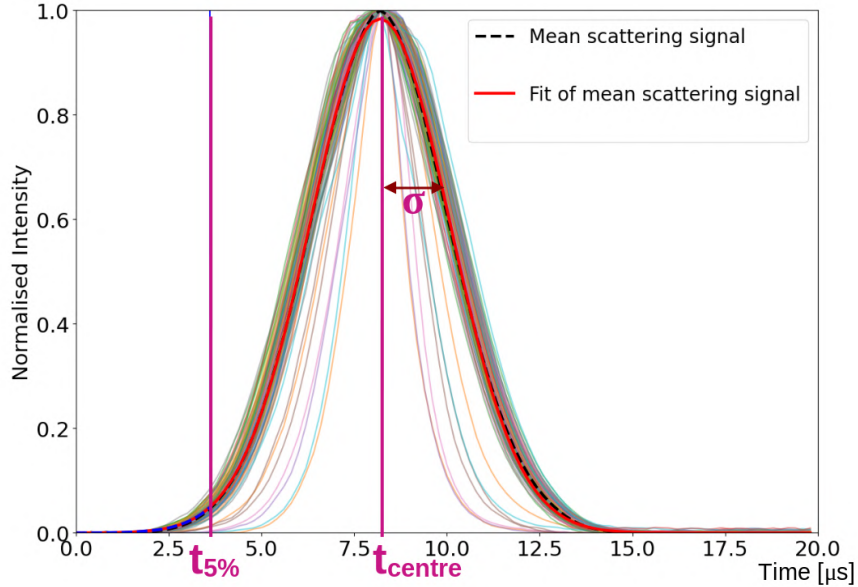


FIGURE 3.10 – Signaux de particules purement diffusantes détectées par le SP2, normalisés par leur intensité maximale et centrés sur le temps moyen auquel leur intensité est maximale. Les variables σ , $t_{5\%}$ et t_{centre} , nécessaires aux étapes 3 et 4 de LEO, sont annotées sur la figure.

avec la formule suivante :

$$\mu_i = t_{split,i} + notchtime \quad (3.6)$$

avec $t_{split,i}$ le t_{split} de la particule analysée, et $notchtime$ défini comme la différence entre la moyenne des t_{split} et le centre moyen de tous les signaux des particules purement diffusantes considérées en 1), c'est-à-dire la moyenne de tous les t_{centre} de la figure 3.10.

3) L'intensité du pic de diffusion de la particule entière contenant du rBC avec son éventuel mélange interne est ensuite modélisée (voir repère C sur la figure 3.8). Pour cela, l'ajustement gaussien est réalisé sur le début de l'augmentation du signal de diffusion. Ce critère est variable dans la littérature, allant de 5% de l'intensité laser pour Taylor et al. (2015) à <1% pour Laborde et al. (2012a). Dans cette étude, le début du signal gaussien correspondant aux intensités inférieures à 5% du maximum du signal a été utilisé. Ce pourcentage de 5% a été choisi car il permet d'obtenir la meilleure adéquation entre les hauteurs de pic modélisées avec la méthode LEO et celles obtenues en moyennant les trois valeurs maximales du signal, pour des particules purement diffusantes (voir plus loin le test de contrôle de qualité du traitement LEO n° 1). L'ajustement sur cette portion du signal est effectué en imposant σ et μ déterminé en 1) et en 2). La hauteur de la gaussienne modélisée est déterminée et sera

par la suite convertie en section efficace de diffusion de la particule entière contenant du rBC, notée $Q_{\text{sca,rBC whole}}$.

4) Afin de calculer le diamètre optique du noyau de rBC, le même ajustement gaussien est effectué avec les paramètres σ et μ précédents sur une portion du signal de diffusion entre t_{core} et $t_{\text{peak,inc}}$, correspondant respectivement au temps avant l'amorce du pic d'incandescence (arbitrairement pris 4 points avant le pic d'incandescence) et au maximum du pic d'incandescence (voir repère D de la figure 3.8). La hauteur de la gaussienne modélisée peut ensuite être convertie en section efficace du noyau de rBC vu par le SP2, notée $Q_{\text{sca,rBC core}}$.

Une table reposant sur la théorie de Mie pour particules sphériques enrobées, représentée sur le schéma de la figure 3.11, permet ensuite de relier $Q_{\text{sca,rBC whole}}$ et $Q_{\text{sca,rBC core}}$ aux diamètres du noyau de rBC, $D_{\text{sca,rBC core}}$, et de la particule entière, $D_{\text{sca,rBC whole}}$. Cette table contient la section efficace de diffusion d'une particule en fonction de son diamètre de noyau et de l'épaisseur de sa couche de mélange interne, pour 1064 nm. Ces valeurs de section efficace ont été calculées en utilisant la théorie de Mie et une morphologie de sphère enrobée concentrique " core-shell " avec un couple d'indices de réfraction : $2,26 + 1,26i$ pour le noyau BC, et $1,51 + 0i$ pour le matériau d'enrobage (Moteki and Kondo, 2010; Laborde et al., 2013; Taylor et al., 2014).

Le diamètre de la particule entière $D_{\text{sca,rBC whole}}$ est ensuite déduit de la table à l'aide de $D_{\text{sca,rBC core}}$ et la section efficace de la particule entière contenant du rBC, notée $Q_{\text{sca,rBC whole}}$. Suite au traitement LEO, une procédure de vérification en deux étapes est mise en place afin de vérifier la cohérence entre les traitements des voies incandescence et diffusion.

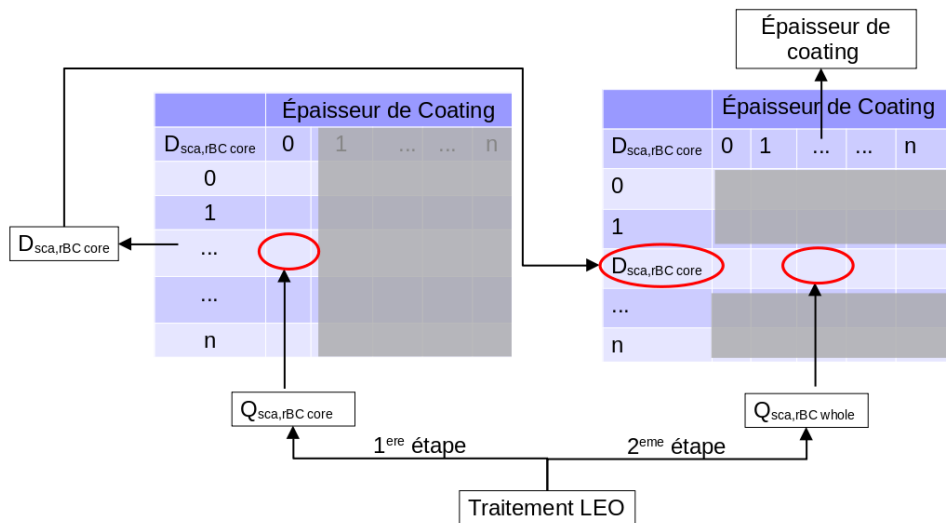


FIGURE 3.11 – Schéma explicitant l'utilisation de la table de Mie pour retrouver le diamètre totale de la particule contenant du rBC et de son noyau de rBC.

Contrôle de la qualité du traitement LEO

1) Ce traitement complexe est tout d'abord évalué en comparant les hauteurs des pics

restitués par la méthode LEO avec ceux restitués en moyennant les trois valeurs maximales du signal de diffusion (voir la partie calibration) pour des particules purement diffusantes. La figure 3.12 montre un exemple de cette vérification effectuée sur 88378 particules purement diffusantes mesurées le 28 mars 2019. Le degré élevé de corrélation entre les deux méthodes ($R = 0.97$) valide que la méthode LEO est suffisamment précise et correctement paramétrée pour être appliquée à la quantification de l'épaisseur du coating du rBC. La forte dispersion des valeurs provient du grand nombre de particules analysées, chacune représentées par un point, ainsi que d'autres sources de déviation telles que la variabilité de la vitesse des particules dans le faisceau laser, des phénomènes de coïncidence des particules dans le faisceau (phénomène rare pour les particules de rBC car elles représentent entre 10 % et 20 % du total de particules mais probablement plus fréquent pour les particules purement diffusantes) ou encore de légères fuites dans la cellule optique.

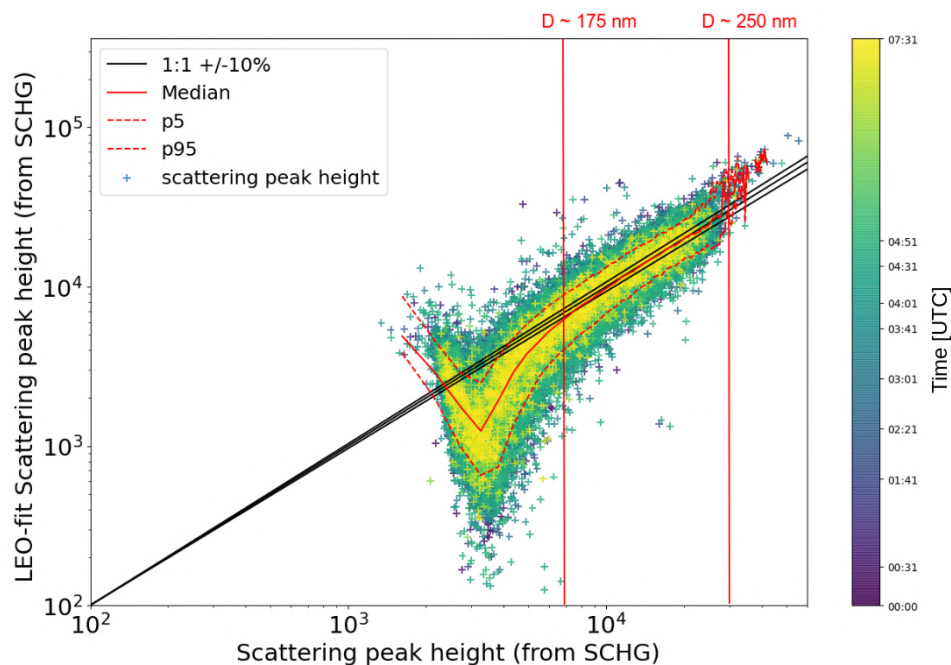


FIGURE 3.12 – Hauteurs maximales de 88378 signaux de particules purement diffusantes mesurées le 28 mars 2019 entre minuit et 7H31 UTC et traitées avec LEO en ordonnée et avec la méthode de calibration des signaux de diffusion (moyenne des trois points dont l'intensité est la plus forte). Les points sont colorés par date, pour vérifier si aucune déviation temporelle n'a eu lieu. Les droites verticales rouges indiquent la plage de diamètres valides pour le traitement LEO et les diamètres optiques correspondants.

2) La cohérence des diamètres équivalents de noyaux de rBC obtenus à partir des signaux d'incandescence et des diamètres optiques restitués par la méthode LEO est ensuite vérifiée. Ceci permet de vérifier les hypothèses faites sur l'indice de réfraction et la densité du noyau de rBC utilisé dans le traitement LEO, ainsi que sur la sphéricité des particules contenant du rBC. Les diamètres $D_{\text{rBC,core}}$ et $D_{\text{sca,rBC core}}$ obtenus avec la routine de traitement de la voie incandescence et de la voie diffusion avec la méthode LEO, respectivement sont comparés pour un grand nombre de particules contenant du rBC. La figure 3.13 présente un exemple de cette vérification sur 4665 particules de rBC mesurées le 28 mars 2019 entre minuit et 7h31 UTC. La figure montre que $D_{\text{sca,rBC core}}$ déterminé par la méthode LEO avec l'ensemble des hypothèses citées ci-dessus (indices de réfraction, densité, sphéricité) permet de reproduire les $D_{\text{rBC,core}}$ déterminés par la voie incandescence entre 175 et 210 nm, qui correspond à la gamme de diamètre pour laquelle le facteur de calibration en diffusion CF est constant et valide.

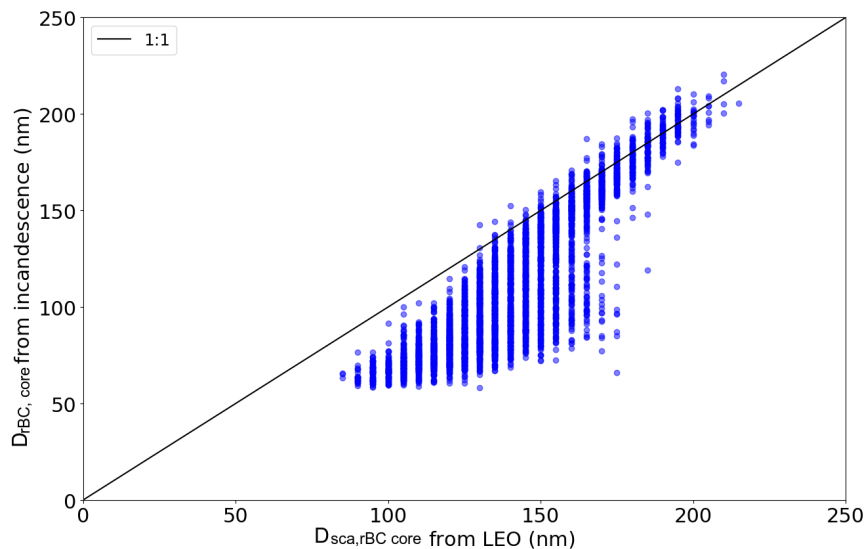


FIGURE 3.13 – Diamètres de noyau réfractaire de rBC déterminés avec la voie incandescence $D_{\text{rBC,core}}$ en fonction des diamètres optiques de noyau de BC déterminés avec la méthode LEO $D_{\text{sca,rBC,core}}$, pour 4665 particules de rBC mesurées le 28 mars 2019, entre minuit et 7h31 UTC. La cohérence est assurée au dessus de 175 nm.

3.3.3 Adéquation des deux méthodes Delay-time et LEO

Bien que la méthode Delay-time soit qualitative et LEO soit quantitative, il est possible de vérifier la concordance des résultats donnés par ces deux méthodes. Pour se faire, il est nécessaire de calculer la fraction de masse réfractaire dans le rBC, notée MF, définie comme la quantité de rBC dans une particule. Le paramètre MF combine les mesures de masse de rBC par incandescence, aux mesures de diamètre optique du rBC avec son coating par diffusion,

et est calculé avec l'équation suivante (Liu et al., 2010) :

$$MF = \frac{m_{rBC}}{\frac{\pi}{6} D_{sca,rBC}^{whole} \rho_{av}} \quad (3.7)$$

avec m_{rBC} la masse individuelle de rBC, $D_{sca,rBC}^{whole}$ le diamètre optique du rBC avec son coating, déterminé avec la méthode LEO, et ρ_{av} la densité massique moyenne du rBC, égale à 1.8 g cm^{-3} (Cross et al., 2007).

En suivant l'équation 3.7, plus le coating d'un rBC est important, plus son MF est faible. Le temps nécessaire à l'évaporation de son coating dans le SP2, représenté par Δt , est également plus important. La figure 3.14 présente les MF de 4665 particules mesurées le 28 mar 2019 en fonction des Δt calculés avec la méthode Delay-time. Les particules contenant du rBC se répartissent en deux modes de MF centrés sur 7% et 85% environ, représentant respectivement des rBC avec un faible coating et des rBC avec un coating plus important. Les points sur le graphique central sont majoritairement contenus dans les zones A et C. Aucune réelle corrélation entre MF et Δt n'est visible dans les zones A et B où $MF > 85\%$, signifiant que le coating de ces particules contenant du rBC est si fin qu'il n'est pas possible de déterminer une valeur de Δt significative. En revanche dans la zone C, Δt évolue proportionnellement à MF, montrant que le temps d'évaporation du coating est proportionnel à son épaisseur. (Laborde et al., 2012a; Metcalf et al., 2012; Ko et al., 2020). La délimitation verticale entre ces deux types de population de rBC correspond au Δt seuil de $1.6 \mu s$ déterminé pour Delay-time, ce qui montre la cohérence entre les deux méthodes pour caractériser l'état de mélange interne du rBC.

Limites des deux méthodes

En raison des deux ajustements effectués pour chaque signal de rBC, en plus de ceux réalisés pour modéliser le profil laser, LEO est une méthode bien plus chronophage que Delay-time. Son utilisation permet toutefois l'acquisition d'une information quantitative et ce avec une incertitude de 40 % environ (Metcalf et al., 2012). Les différents biais intervenant dans la méthode LEO sont liés à la détermination du profil laser, et aux densités et indices de réfraction utilisés pour calculer $Q_{sca,rBC}^{core}$ et $Q_{sca,rBC}^{whole}$. Il faut toutefois mentionner que Delay-time a été précédemment utilisée pour détecter l'influence d'émissions de combustion de biomasse, ce que ne permet pas LEO (Dahlkötter et al., 2014; Ko et al., 2020; Sedlacek III et al., 2012)

La zone B de la figure 3.14 met en évidence les limites de la méthode Delay-time. En effet, les points de la zone B qui ont un Δt supérieur à $1.6 \mu s$, seront considérés suivant la méthode Delay-time comme des rBC possédant un coating important alors que LEO révèle un $MR > 85\%$, donc un coating faible. Ce MR correspond à une épaisseur de coating d'environ 30 nm pour des particules de rBC d'environ 200 nm. Cette incohérence est due au fait que le temps d'évaporation du coating du rBC est également fonction de ses propriétés physico-chimiques et leur réaction à la température (Metcalf et al., 2012). Une plus grande confiance est généralement accordée à la méthode LEO par rapport à Delay-time pour détecter les coating faibles (Laborde et al., 2012a), notamment à cause de l'épaisseur de coating nécessaire (ici $MF < 85\%$,

donc un coating représentant en masse au moins 15% du rBC) pour obtenir une corrélation avec Δt . De plus, Delay-time tient directement compte des signaux d'incandescence et donc des incertitudes associées, qui s'ajoutent à celles concernant les signaux de diffusion. En effet, la méthode LEO a l'avantage d'être moins dépendante des signaux d'incandescence puisqu'ils n'interviennent que dans la détermination de la section efficace du noyau de rBC (voir figure 3.8).

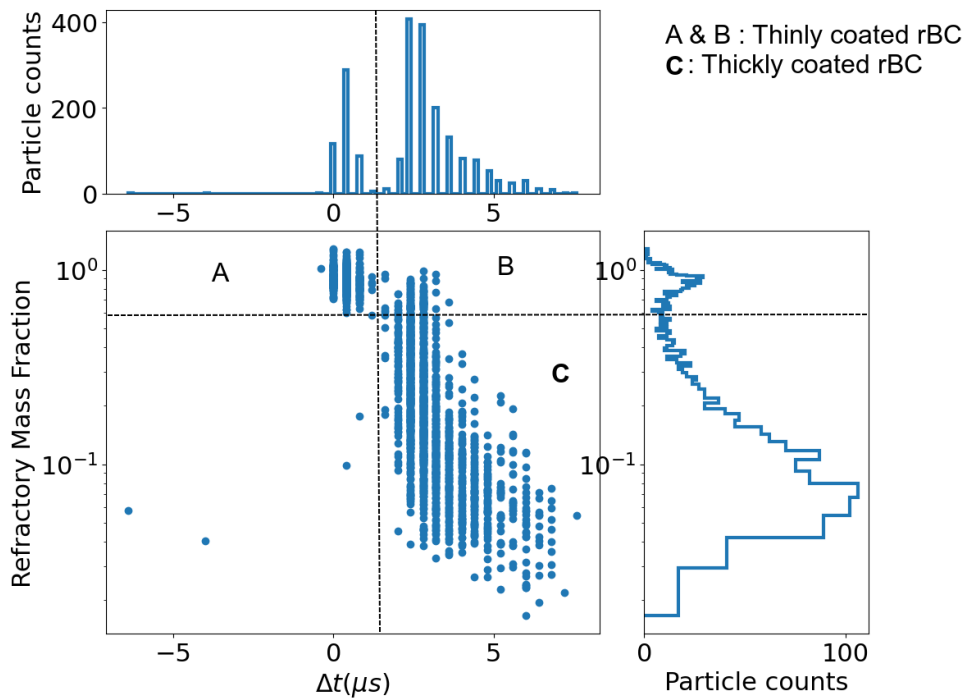


FIGURE 3.14 – Fraction massique de matière réfraction contenue dans les particules de rBC analysées MR_{rBC} , en fonction de l'écart de temps entre le pic de diffusion et le pic d'incandescence. Les figure du haut et de droite représentent les histogrammes de Δt et de MR_{rBC} , respectivement. Les lignes en pointillés délimitent les zones où les rBC possèdent un coating fin pour les repères A et B et épais pour le repère C.

3.4 Conclusion

Finalement, l'ensemble de filières de traitement codées sous python, nommé PySP2 comporte trois volets. Une première filière est dédiée à la restitution des concentrations en masse et en nombre des particules à partir de la détection de l'incandescence induite par laser des particules contenant du rBC. Deux autres filières permettent de caractériser de façon qualitative et quantitative leur état de mélange avec l'analyse couplée de leurs signaux d'incandescence

et de diffusion. PySP2 a permis d'outrepasser les difficultés techniques liées à l'important volume de données à traiter sur les deux ans et la contrainte d'un programme fonctionnant sous Linux. Il existe cependant d'autres méthodes moins coûteuses en temps et économiquement pour quantifier les particules contenant du BC, parmi lesquelles les méthodes optiques avec l'aéthalomètre et thermo-optiques avec le Sunset, présentées dans le chapitre 2. Le chapitre 4 vise à inter-comparer ces trois méthodes.

Intercomparaison de trois méthodes de mesures de la concentration en carbone suie

Sommaire

4.1	Introduction	88
4.2	Résumé de l'article en français	88
4.3	Article : <i>Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe</i>	89

4.1 Introduction

Le SP2 est un instrument qui nécessite un traitement de données relativement lourd tel que celui présenté dans le chapitre 3, à la différence de l'aethalomètre et du Sunset qui fournissent plus directement une concentration en masse de eBC et EC. Les concentrations de eBC sont soumises à plusieurs hypothèses faites sur le MAC_{BC} et sur les propriétés de diffusions des particules déposées sur le filtre (corrigées via le paramètre C). Les filtrés prélevés toutes les semaines au PDM ont aussi été analysés au Sunset pour obtenir la concentration en TC, et d'en discriminer la concentration en EC, qui elle aussi se base sur des hypothèses concernant leur absorption.

Ainsi, plusieurs questions peuvent se poser :

- Est-ce que les concentrations de rBC, eBC et EC sont équivalentes ?
- Quelles sont les conséquences des hypothèses faites sur les MAC_{BC} et sur C en terme de biais sur les concentrations en eBC ? Y a-t-il d'autres artefacts de mesure de l'aethalomètre ?
- De même, quelles sont les conséquences des hypothèses faites sur la part de EC dans le TC lors de l'analyse au Sunset ?
- Comment corriger ou limiter ces biais ?

La mesure simultanée de eBC, rBC et EC au PDM a fourni l'opportunité d'amener des éléments de réponse à ces questions. Cette étude d'inter-comparaison du SP2, de l'aethalomètre et du Sunset a été initiée dans le cadre du stage de Master 2 de Mathilde ARNAUD que j'ai co-encadré.

4.2 Résumé de l'article en français

Le carbone-suie (BC) est une des espèces atmosphériques clé dans le changement climatique avec des effets sur la santé importants. Il existe des incertitudes importantes quant à l'estimation de son forçage radiatif et à l'évaluation de son impact sur la santé en raison de l'absence d'un moyen standard pour mesurer la concentration massique de BC. Cette étude présente une analyse comparative sur deux ans de trois techniques de mesure du BC couramment utilisées à la station de recherche du Pic du Midi, située dans les Pyrénées françaises à une altitude de 2877 m au-dessus du niveau de la mer. L'aéthalomètre AE33 récemment amélioré, un analyseur thermo-optique Sunset et un photomètre SP2 ont été déployés pour mesurer simultanément la concentration massique de BC équivalent (M_{eBC}), de carbone élémentaire (M_{EC}) et de BC réfractaire (M_{rBC}), respectivement. Nous avons notamment observé des écarts importants dans la réponse des instruments. Cependant, toutes les techniques ont pu reproduire les variations saisonnières des concentrations en BC atmosphérique et ont montré une bonne corrélation tout au long de la période d'étude. Les résultats obtenus démontrent que, malgré les différents principes physiques sous-jacents aux différents instruments, ils ont pu quantifier le même type de particules. Néanmoins, les pentes et les coefficients de corrélation présentaient une variabilité entre les instruments considérés deux à deux. En particulier, l'AE33 a révélé les biais les plus importants, avec des valeurs de M_{eBC} environ 2.3 fois et

4.3. Article : *Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe* **89**

1.3 fois supérieures aux valeurs de M_{rBC} et M_{EC} , respectivement. Les ratios mensuels M_{eBC}/M_{rBC} et M_{EC}/M_{rBC} variaient entre 1,8 et 6,7 et 0,9-8,3, respectivement. La principale explication de ces écarts importants tient aux valeurs MAC_{BC} et C_{ref} trop faibles recommandées par le fabricant de l'AE33 et appliquées aux coefficients d'absorption mesurés par l'instrument. De plus, le transport longue distance de particules de poussières désertiques au PDM au printemps a entraîné une augmentation significative du biais entre AE33 et SP2, atteignant un facteur 8. Les mesures obtenues par le Sunset M_{EC} ont montré une concordance d'environ 17 % avec les valeurs M_{rBC} du SP2. Il a été observé que le M_{EC} surestimait significativement les valeurs lorsque la concentration totale de carbone était inférieure à $25 \mu GC cm^{-2}$. Cette surestimation peut être attribuée à la détermination incorrecte du point de discrimination OC-EC (appelé *split point*). De plus, il a été constaté que la plage de détection limitée du SP2 contribuait également à cet écart, car elle ne permettait pas la détection des plus petites particules de rBC.

4.3 Article : *Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe*

Cet article est en préparation pour soumission dans le journal "Atmospheric Measurements and Techniques".

Les suppléments de cet article sont disponibles en annexe A.

Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe

Sarah Tinorua¹, Cyrielle Denjean¹, Pierre Nabat¹, Mathilde Arnaud¹, Thierry Bourrienne¹,
Véronique Pont², Maria Diaz Alvez², and Eric Gardrat²

¹CNRM, Université de Toulouse, Météo-France, CNRS, Toulouse, France

²Laboratoire d'Aérologie, UPS Université Toulouse 3, CNRS (UMR 5560), Toulouse, France

Correspondence: Sarah Tinorua (sarah.tinorua@umr-cnrm.fr), Cyrielle Denjean (cyrielle.denjean@meteo.fr)

Abstract. Black carbon (BC) is one of the most important climate forcer with severe health effects. Large uncertainties in radiative forcing estimation and health impact assessment arise from the fact that there is no standardized method to measure BC mass concentration. This study presents a two-year comparison of three state-of-the-art BC measurement techniques at the high-altitude research station Pic du Midi located in the French Pyrenees at an altitude of 2877 m above sea level. A recently
5 upgraded aethalometer AE33, a thermal-optical analyzer Sunset and a single-particle soot photometer SP2 were deployed to measure simultaneously the mass concentration of equivalent black carbon (M_{eBC}), elemental carbon (M_{EC}) and refractory black carbon (M_{rBC}), respectively. Significant deviations in the response of the instruments were observed. All techniques responded to seasonal variations of the atmospheric changes in BC levels and exhibited good correlation during the whole study period. This indicates that the different instruments quantified the same particle type, despite the fact that they are based
10 on different physical principles. However the slopes and correlation coefficients varied between instrument pairs. The largest biases were observed for the AE33 with M_{eBC} values that were around 2 times greater than M_{rBC} and M_{EC} values. The principal reasons of such large discrepancy was explained by the too low MAC and C values recommended by the AE33 manufacturer and applied to the absorption coefficients measured by the AE33. In addition, the long-range transport of dust particles at PDM in spring caused significant increases in the bias between AE33 and SP2 by up to a factor 8. The Sunset M_{EC} measurements
15 agreed within around 17% with the SP2 M_{rBC} values. Large overestimations of M_{EC} were observed when the total carbon concentration were below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$, which is probably linked to the incorrect determination of the OC-EC split point. An other cause of this discrepancy was found to be the limited detection range of the SP2, which did not allow the total detection of fine rBC particles. The procedure used to estimate the missing mass fraction of rBC not covered by the measurement range of the SP2 was found to be critical. We found that a time-dependent correction based on fitting the observed rBC size distribution
20 with a multimodal lognormal distribution are needed to accurately estimate M_{rBC} over a larger size range.

1 Introduction

Black carbon (BC), which results from incomplete combustion of fossil fuels, biofuel, and biomass, is one of the most important short-lived climate forcer (IPCC, 2022). Due to its strong absorption in the visible wavelengths, it can reduce the amount

of sunlight reaching the surface, heat the atmospheric layer in which it resides and affects cloud formation, dissipation, precipitation with ensuing effects on atmosphere circulation through semi-direct radiative effects (Wang et al., 2016; Matsui et al., 2018; Tang et al., 2020). When deposited on the cryosphere (e.g. glaciers, snow cover, and sea ice), BC can reduce the surface albedo, thereby accelerating melt (Réveillet et al., 2022; Jacobi et al., 2015). Moreover, BC poses a threat to human health as it is considered as a carcinogen and source of respiratory disease due to its nanometer size (Janssen et al., 2012).

BC mass concentration (M_{BC}) data are required to develop, assess, and improve emission inventories, climate and chemical-transport model simulations, and mitigation strategies designed to both reducing air pollution and climate change. One major issue in M_{BC} measurements is related to the lack of internationally accepted standardized method to measure it. Bond et al. (2013) discussed limitations in inferring its atmospheric concentration and highlighted inconsistencies between different terminology and related measurement techniques. Petzold et al. (2013) defined a specific nomenclature for BC according to its quantification method. Following the recommendation of the authors M_{BC} can be categorized into three broad measurement techniques: (1) filter-based optical methods, which measure light attenuation and convert it to an equivalent BC mass concentration (M_{eBC}); (2) thermo-optical analysis methods, which report elemental carbon mass concentration (M_{EC}) as the mass concentration of carbon which is thermally refractory up to about 800 K (depending on the analysis protocol); and (3) laser-induced incandescence (LII) methods, which measure refractory BC mass concentration (M_{rBC}) as the incandescence signal of sampled particles after rapid heating to $\sim 4000K$. Since there is not yet a universally accepted M_{BC} quantification technique, it is extremely important to understand how the measurements vary between different instruments and techniques and what the reasons behind these potential differences are.

Filter-based optical methods are still commonly used for M_{eBC} measurements at long-term research sites such as the Global Atmosphere Watch (GAW), and the Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS) programs because they are inexpensive and easy to maintain. Comparison of the different optical methods revealed discrepancies up to 45% among instruments of the same type (Arnott et al., 2006; Chow et al., 2009; Müller et al., 2011; Laing et al., 2020; Wu et al., 2015; Mason et al., 2018; Davies et al., 2018; Cuesta-Mosquera et al., 2021) and up to a factor of 5 when comparing thermal-optical and LII methods (Healy et al., 2017; Laing et al., 2020; Slowik et al., 2007; Chirico et al., 2010; Sharma et al., 2017). Quantifying M_{eBC} acquired by optical methods is challenging because it requires the assumption of a mass absorption cross section (MAC) value translating the absorption coefficient (σ_{abs}). Field and laboratory measurements have indicated that MAC vary both temporally and spatially with values ranging from 3.8 to 58 $m^2 g^{-1}$ (Wei et al., 2020). The wide range of reported values is not surprising given that the MAC relies on the BC core diameter, coating thickness, chemical composition and shape, which are expected to be influenced by a variety of spatio-temporal factors such as source type, transport pathway and regional atmospheric composition and meteorology. Still further complications arise from the fact that the optical methods are prone to several filter artifacts, including dependence of light attenuation on the filter tape loading, the interference of aerosol light scattering with the absorption measurement and the multiple light scattering effects of the filter itself (Bond et al., 1999; Weingartner et al., 2003; Collaud Coen et al., 2010; Lack et al., 2014; Lioussse et al., 1993; Schmid et al., 2006).

Thermal-optical and LII techniques are the most direct methods to measure M_{BC} . Both techniques make use of the high refractoriness of BC to quantify its mass concentrations, although in different manners. There is considerable variability in results

of field campaigns comparing M_{EC} and M_{rBC} . Some studies have shown that M_{rBC} measured by a SP2 and M_{EC} measured
60 by a Sunset analyzer were consistent within measurement uncertainties (Laborde et al., 2012a; Corbin and Gysel-Beer, 2019;
Miyakawa et al., 2016). Other studies have shown they can systematically differ by factors of up to 2.5 (Pileci et al., 2021;
Zhang et al., 2016; Sharma et al., 2017). While the authors could not clearly assign the reasons for the discrepancies to one or
the other method, they found that various interferences from co-emitted species in the Sunset analyzer and the different particle
size range covered by the two methods could be the reason for the discrepancies.

65 Most instrument inter-comparisons took place in the planetary boundary layer (PBL), whereas very few intercomparisons at
upper altitudes are available in literature. Laing et al. (2020) found that M_{eBC} measured by an aethalometer at a US mountain
site in the summer was 2 times higher than M_{rBC} measured by a SP2 when using the aethalometer manufacturer's recommen-
dations for corrections. Observations in the free troposphere (FT) are more difficult to perform than at lower altitudes due
to the lack of availability of suitable sites and due to adverse meteorological conditions. Airborne studies can overcome such
70 problems but are usually limited to short time scales, and thus do not provide statistically representative information at seasonal
time scale. Moreover, distinguishing between signals, noise and inter-instrument uncertainty may become challenging at high
altitude, as M_{BC} can be several orders of magnitude lower in the FT than in the PBL (Sun et al., 2021). These aspects have
historically kept intercomparison of BC measurements in the FT very sparse.

In this work, we conducted a systematic comparison of three current state-of-the-art BC-monitoring instruments at the high-
75 altitude research site of Pic du Midi in the French Pyrenees (PDM, 2877 m asl.). More specifically, the recently upgraded
aethalometer (AE33, Magee Scientific, Berkeley, CA), analyses of filter samplings with a thermal-optical analyzer (Sunset)
and an online single-particle soot photometer (SP2) were deployed continuously during two years to measure M_{eBC} , M_{EC}
and M_{rBC} , respectively. The purpose of this study is to evaluate the agreement between the three measurement techniques, to
highlight the possible source of biases and to provide some recommendations on the use and data analysis of these different
80 instruments.

2 Methods

2.1 Measurements site

The Pic du Midi research station (PDM, 42.93642°N, 0.14260°E) located in the South-West of France, is part of the Pyrenees
mountain chain, with an altitude of 2877 m asl. This site belongs to the European Aerosols, Clouds, and Trace gases Research
85 InfraStructure (ACTRIS-Fr) and to the Global Atmosphere Watch (GAW) program of the World Meteorological Organisation.
It is often under the FT influence with limited local pollution around the site (Collaud Coen et al., 2018; Gheusi et al., 2016;
Tinorua et al., 2023). It is therefore considered as a background mountain site. In addition air masses arriving at the PDM have
various geographical origins coming from the Continental Europe, as well as over the Atlantic-Ocean, Iberian Peninsula and
North Africa. Therefore, the PDM is a suitable site to study BC long-range transport in the lower FT.

Parameter	Instrument	Abbr.	Time Res.	Averag. Time	Measurement principle	Measurement uncertainty	Other notes
Refractory black carbon (rBC)	Single Particle Soot Photometer	SP2	1 sec	hourly	Laser induced incandescence of single particle	24.5% (quadratic sum of sampling flow, anisokinetic sampling errors and $R_{fit/meas}$ factor errors)	Observed rBC mass distribution fitted by a multimodal lognormal size distribution
Equivalent black carbon (eBC)	7-wavelength Aethalometer with Dual Spot™ technology	AE-33	2 min	hourly	Light absorption	35% (Zanatta et al., 2016)	Applying filter type correction using $C = 1.39$ (filter M8060), $MAC = 7.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
Elemental carbon (EC)	Semi-continuous carbon aerosol analysis	Sunset	7 days	weekly	Light absorption and volatility	16% (Liu et al., 2013)	Analysing using EUSAAR-2 temperature protocol

Table 1. Summary of BC instruments and data analysis protocol used in this study

90 2.2 Instrumentation

From February 2019 to January 2021, an important set of instruments has been deployed to measure BC microphysical, chemical and optical properties in the framework of the h-BC project (Tinorua et al., 2023). Among them, three instruments were dedicated to the quantification of M_{BC} : a recently upgraded aethalometer (model AE33, Magee Scientific Company, Berkeley, CA, USA), a thermal-optical analyzer (Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, USA). and a single-particle soot photometer (SP2, 95 DMT, Longmont, CO, USA). Table 1 summarises the main instrument characteristics and the uncertainty estimates for reported M_{BC} . Ambient BC-containing particles were sampled by a Whole Air Inlet, suitable for long-term observations, and placed 2 m above the building rooftop of PDM measurement station. The air passing through the inlet was heated at $\sim 20^\circ\text{C}$ to prevent the relative humidity from exceeding 20% (Nessler et al., 2003).

2.2.1 The Single Particle Soot Photometer (SP2)

100 The SP2 measures M_{rBC} based on its incandescence capacity when heated to high temperatures. Its operating principle has been described previously (Baumgardner et al., 2012; Laborde et al., 2012b; Moteki and Kondo, 2010; Schwarz et al., 2006). To sum up, particles entering the instruments are passing through an Nd:YAG laser cavity, where they are heated up to 4000 K by the laser beam. If these particles contains rBC, they can then reach their incandescence point and produce a signal detected by two Avalanche Photodiodes. Since species internally mixed with BC particles will evaporate before the rBC incandescence, the 105 measured mass only takes into account the amount of rBC mass without interference from its potential coating. The intensity of this signal is proportional to the rBC mass. The incandescence peak height is converted to an individual rBC mass using a calibration factor and then a rBC density of 1800 kg m^{-3} (Bond and Bergstrom, 2006) is used to convert the rBC mass into an rBC mass equivalent diameter.

The calibration was performed using monodispersed fullerene soot (Alfa Aesar, lot #FS12S011) selected by a differential

110 mobility analyzer.

The SP2 data were processed using the PySP2 code, a computer code written in Python that derives the rBC mass concentration and mixing state from SP2 measurements (Tinorua et al., 2023). The rBC mass was quantified from ~ 0.68 to 320 fg, corresponding to $90 < D_{\text{rBC}} < 700$ nm. This size range was set by comparing the particle number concentration of the size-selected fullerene soot particles measured by the SP2 against the one measured by a Condensation Particle Counter (CPC, model 3772, 115 TSI Inc., Shoreview, USA). Typical rBC size distributions tend to fall a consistent larger range from a few nanometers to a few micrometers (Bond et al., 2013). To date, there have been three approaches to estimate and correct for the rBC mass undetected by the SP2. All these methods are based on fitting the measured rBC size distribution with lognormal distribution and extrapolating the measured rBC size distribution to larger and smaller sizes to estimate the “missing” rBC mass outside the measurement range. (i) The most widely used approach is to fit the campaign average size distribution with a single and 120 monomodal lognormal distribution and to derive a single correction factor of the mass concentration, hereafter called $R_{\text{fit/meas}}$ (Schwarz et al., 2006; Laborde et al., 2012a; Metcalf et al., 2012; Zanatta et al., 2018; Liu et al., 2010; Ko et al., 2020). (ii) Another method consists in fitting the campaign average size distribution with a multimodal lognormal distribution using the sum of two to four modes (Cappa et al., 2019; Raatikainen et al., 2017; Zhao et al., 2019). (iii) A last procedure proposed in this study consists in calculating a time-dependent correction factor by fitting with a sum of several lognormal modes the rBC size 125 distribution averaged on a shorter time period than the campaign duration. This approach is supported by the fact that rBC size distribution can vary as a function of the sources and aging processes (Cappa et al., 2019; Takahama et al., 2014). In this study, all three methods were applied in order to assess the sensitivity to the correction approach. Bounds of the fitting parameters d_g and σ_g were fixed as following : Mode 1 : $50 < d_g < 100$ nm and $1.2 < \sigma_g < 3$; Mode 2 : $150 < d_g < 250$ nm and $1.3 < \sigma_g < 2.9$; Mode 3 : $350 < d_g < 500$ nm and $1 < \sigma_g < 3$ with d_g and σ_g the geometric mean diameter and the geometric standard 130 deviation, respectively. The resulting uncertainty on M_{rBC} is estimated to be around 24.5 %, taking into account measurement uncertainties on the M_{rBC} correction (see section 3.1) and the relative precision of SP2-derived M_{rBC} (unit-to-unit variability as determined by Laborde et al. (2012a)).

2.2.2 The thermo-optical analyzer Sunset

Weekly integrated filter-sampled particles were analyzed using an EC/OC analyser (Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, USA), 135 hereafter referred to as Sunset. We used the EUSAAR-2 heating protocol with transmittance correction (Cavalli et al., 2010). This protocol was specifically developed for aerosol typically encountered at European background sites and it was recently selected as the European standard thermal protocol to be applied in air quality networks for the measurements of total carbon (TC), organic aerosol (OC) and EC in particulate matter samples (European Committee for Standardization Ambient air, 2017; EN16909:2017).

140 The measurement principle is based on the different volatilization temperatures of OC and EC (Bauer et al., 2009). Briefly, aerosols were collected on a pre-burnt quartz fiber filter at PDM and thermally desorbed in the Sunset Analyzer following a temperature gradient. A first step allowed the OC desorption by progressively heating to 500-700°C in an inert atmosphere with pure helium (He). A second step brought the filter at higher temperature (~ 850 °C) in an oxidizing atmosphere composed of

98% helium and 2% dioxygen to induce the EC desorption. At each temperature step the OC (in the inert atmosphere) and the
145 EC (in the oxydized atmosphere) are oxydized to carbon dioxide and then catalytically reduced to methane, which is quantified
by a nondispersive infrared (NDIR) detector, and associated to a mass of OC or M_{EC} .

Due to temperature elevation, some OC can be pyrolised and thus be desorbed during the second step of the procedure, leading
to an overestimation of the sampled M_{EC} . This artefact due to the so-called Pyrolytic Carbon (PyrC) is corrected using thermal-
optical transmittance correction. The split-point, determined in order to separate EC and refractory OC, is defined as the time
150 at which the transmission through the filter in the second step (oxidized atmosphere) during the EC and PC desorption equals
the transmission through the filter in the first step (inert atmosphere) before PC formation (i.e. initial value of transmission).
The distinction between PyrC and native EC is based on two assumptions : (1) During the oxidative phase, PyrC is the first to
completely evolve before native EC and (2) PyrC and native EC have the same mass absorption cross section (MAC) (Yang
and Yu, 2002). Thus, the total OC mass on the filter is the sum of the four OC fractions (OC1, OC2, OC3 and OC4) and the
155 total EC mass on the filter is the sum of the four EC fractions (EC1, EC2, EC3 and EC4) minus the PyrC mass determined
optically (which is converted in OC fraction).

The Sunset calibration was performed using a sucrose ($C_6H_{12}O_6$) solution containing two different known TC surface loading
(35.16 and 42.527 $\mu\text{gC cm}^{-2}$), spiked on blank filters. Several blank filters were analysed over the campaign and the resulting
transmission intensity was introduced as an offset in the data. The limit of detection (LOD) of M_{EC} is generally estimated
160 using different methods based on filter blank measurements. The first one consists in averaging M_{EC} across several blank
filter samples (Sciare et al., 2011). Bauer et al. (2009) estimated the LOD by calculating the 95th percentile off the standard
deviation over zero air measurements. The method recommended by EN16909:2017 consists in calculating the average Sunset
blank filter value from a high number of blank measurements and add two times its standard deviation (Jaffrezo et al., 2005;
Karanasiou et al., 2020). The last method that was used here consists in taking three times the standard deviation of several
165 blank measurements (Brown et al., 2019). By using 22 blank measurements, blank levels of 0.17 and 0.70 $\mu\text{gC cm}^{-2}$ were
obtained for EC and TC, respectively (using an average sampling volume of 440 m^3). The LOD on EC is similar to the one of
0.18 $\mu\text{gC cm}^{-2}$ obtained by Zheng et al. (2014), who studied the variations of the LOD among different protocols, and close
to the LOD of 0.1 $\mu\text{gC cm}^{-2}$ determined by Bauer et al. (2009).

2.2.3 The dual-spot aethalometer AE33

170 A dual-spot aethalometer (model AE33, Magee Scientific, USA) was used to quantify M_{eBC} . This instrument measures the
attenuation of light at seven wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) through a filter where particles are
continuously collected. M_{eBC} was calculated from the attenuation coefficient σ_{ATN} measured at 880 nm because other light-
absorbing particles, such as brown carbon (BrC) and mineral dust, absorb significantly less at this wavelength (Samset et al.,
2018). In the aethalometer, the change in attenuation with time is caused by both the increasing mass of eBC deposited
175 on the filter (i.e. loading effect), the scattering by particles and filter matrix (Weingartner et al., 2003; Segura et al., 2014).
To overcome the loading effect, a compensation algorithm has been incorporated into the AE33 using an on-line dual-spot
technology (Drinovec et al., 2015).

Following Drinovec et al. (2015) σ_{ATN} and M_{eBC} can be derived by applying Eq. 2 and Eq. 1, respectively:

$$\sigma_{ATN} = \frac{S \cdot \frac{\Delta ATN}{100}}{F(1 - \zeta) \cdot (1 - k\Delta ATN) \cdot \Delta T} \quad (1)$$

$$180 \quad M_{eBC} = \frac{S \cdot \frac{\Delta ATN}{100}}{F(1 - \zeta) \cdot C \cdot (1 - k\Delta ATN) \cdot \Delta T \cdot MAC} \quad (2)$$

where S is the filter surface area loaded with the sample, ΔATN the variation of attenuation on this surface on the spot, F the measured flow rate passing through the instrument corrected by the leakage factor ζ (here equals to 0.01), C the multiple scattering coefficient, k the loading factor parameter and Δt the sampling duration of aerosols in the aethalometer fixed at 20 minutes.

185 M_{eBC} was first determined using the default instrumental filter constant C of 1.39 for the M8060 filter tape and MAC of 7.77 $m^2 g^{-1}$ at 880 nm. In Section 3.5, we have estimated the hourly and weekly $C \times MAC$ values that allow to better match the M_{eBC} with M_{rBC} and M_{EC} at PDM.

To limit biases caused by extreme values, M_{eBC} under the lower detection limit of the AE33 ($0.005 \mu g m^{-3}$) and over the 95th percentile of the distribution were filtered before the analysis.

190 2.3 Other parameters

Aerosol scattering coefficients (σ_{sca}) were retrieved by an integrating nephelometer (model Aurora 3000, Ecotech Pty Ltd, Knoxfield, Australia) at 450, 525 and 635 nm and the Scattering Angström Exponent (SAE) was then calculated between 450 and 635 nm ($SAE_{450-635}$). Absorption coefficients were derived from the attenuation measurements of the AE33 at 470 and 660 nm, and then converted to 450 and 635 nm using the Absorption Angström Exponent calculated between 370 and 470 nm

195 ($AAE_{370-470}$) and between 590 and 660 nm ($AAE_{590-660}$), respectively.

To avoid biases linked to inlet artifacts and local pollution, periods where precipitation events, high humidity (95%) and high CO concentrations (>200 ppb) occurred were removed from the dataset. Weekly averages were calculated from hourly SP2 and AE33 data when at least 70% of the hourly data were available. All data were converted to standard temperature and pressure (STP) using local meteorological data.

200 3 Results

3.1 Sensitivity of rBC mass concentration to size distribution processing from the SP2 measurements

Figure 1 presents the campaign-average mass weighted rBC size distribution derived from the SP2. Two distinct peaks can be seen at $D_{rBC} = 130$ nm and $D_{rBC} = 180$ nm. A third coarse mode seems to raise around 490 nm. From this figure, it can clearly be seen that SP2 does not measure the rBC size distribution over its full size range. We evaluated three different approaches

205 described in Section 2.2.1 to correct M_{rBC} for the rBC mass undetected by the SP2. The extent to which the different approaches
 contributes to uncertainty on the overall M_{rBC} was quantified by comparing the fitted to observed M_{rBC} on the SP2 detection
 size range ($90 < D_{rBC} < 700$ nm). When using a 1-mode representation, the fitting procedure gave a mode centered on D_g
 $= 153$ nm on average over the 2-year campaign while the three modes of the trimodal fit peaks at $D_{g,1} = 98$ nm, $D_{g,2} = 177$
 nm and $D_{g,3} = 377$ nm. A first direct comparison between the fitting procedure shows that both approaches represent well the
 210 measurements for D_{rBC} between 90 and 150 nm. However, the 1-mode fit overestimates M_{rBC} for D_{rBC} between 150 and 230
 nm and completely misses the largest mode above 400 nm, while both are well represented by the trimodal approach. As a first
 conclusion, the trimodal curve generally better follows the measurements, and in particular for rBC diameter above 150 nm.

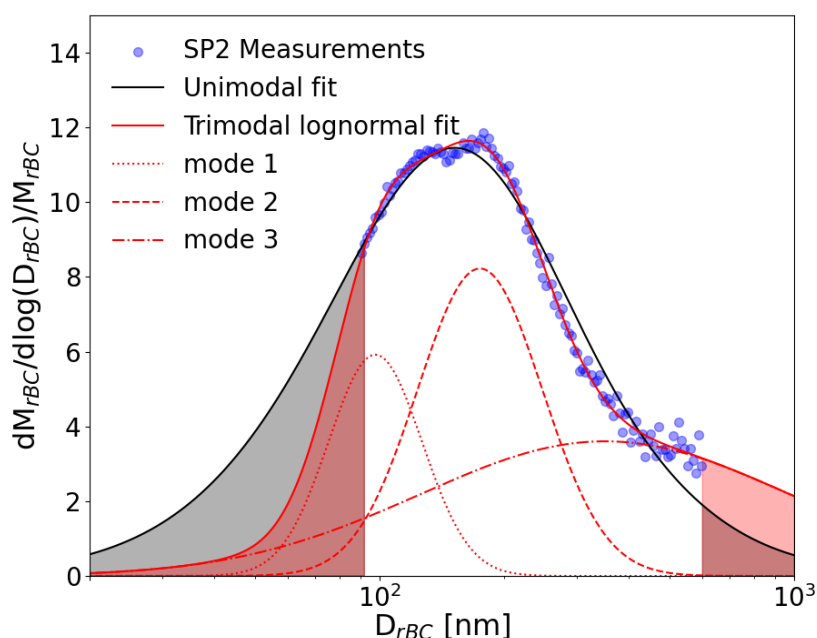


Figure 1. rBC core size distribution averaged over the campaign and fitted with a unique (in black lines) or a sum of three log-normal functions (in red line). The three modes are in red dotted lines. Blue dots represent the SP2 measurements over its size detection range. The black and red shaded areas represent the rBC mass fraction missed by the SP2 and recalculated when applying a unimodal or a trimodal fitting procedure, respectively. Data were normalized by the sum of M_{rBC} and averaged over the campaign.

Figure 2 shows the ratio between M_{rBC} estimated from the fitting approaches and derived from the observation ($M_{rBC,fit}/M_{rBC,meas}$)
 over the D_{rBC} range covered by the SP2 for the different fitting approaches throughout the campaign (Figure 2a) and the overall
 215 statistical results (Figure 2b). Considering all data points from the campaign, the unimodal fit tends to slightly underestimate
 M_{rBC} by around 1.6% regardless of the selected averaging time. When using a trimodal lognormal function, the overall statis-

tics for these two quantities agree more closely within 0.4 %. However, both the variability and the systematic bias in the $M_{\text{rBC,fit}}/M_{\text{rBC,meas}}$ ratio are considerably smaller when fitting the rBC size distribution with a trimodal lognormal distribution and on a daily basis. The evolution of the $M_{\text{rBC,fit}}/M_{\text{rBC,meas}}$ ratio over the 2-year measurement period shown in Fig. 2a illustrates that $M_{\text{rBC,fit}}$ differs regularly from $M_{\text{rBC,meas}}$ by more than 5% for every fitting procedure, and even more on autumn and winter. In fact, as shown in Figure S1 in the Supplements, the averaged rBC size distribution observed in autumn and winter are more noisy than the one in summer and spring. In particular, the second mode usually peaking at around 170-180 nm is less clearly defined in autumn and winter with some outliers above the general distribution. The third coarse mode at $D_{\text{rBC}} \sim 500$ nm exhibits also a higher variability in cold seasons compared to the ones fitted in spring and summer. Tinorua et al. (2023) showed that winter was characterized by lower M_{rBC} with some rBC-containing particles injected from the boundary layer during the day, compared to summer when an additional long-range transport of rBC-containing particles occurred. Thus, the noisier rBC size distributions in winter and autumn could be due to the low daily M_{rBC} which leads to greater uncertainties in the fitting procedure, and/or more sporadic variability in M_{rBC} due to the PBL dynamics in winter. Overall these results suggests that neglecting the day-to-day variability of rBC size distribution at PDM may lead to an overestimation of M_{rBC} . Although the overall bias between $M_{\text{rBC,meas}}$ and $M_{\text{rBC,fit}}$ remained low (<2% on average over the 2-year campaign) regardless the approach chosen, larger differences in rBC size distribution can be observed for $D_{\text{rBC}} < 90$ nm (Fig. 2a) . The extrapolation of rBC size distribution towards lower and larger sizes lead to a missed mass fraction $R_{\text{fit/meas}}$ - calculated as (fitted M_{rBC} - measured M_{rBC}) / measured M_{rBC} - of around 25% and 15% for the unimodal and multimodal fit, respectively. Therefore, in the following, all reported M_{rBC} are corrected with the multimodal fit on a daily basis. It can be seen in Figure 1 that the largest differences between the 1-mode and the 3-modes fitting approaches occurs for $D_{\text{rBC}} < 90$ nm. The lack of measurements below 90 nm complicates the estimation of the missing mass fraction. Since it is possible that discrepancies between instruments arise from the extrapolation of rBC size distribution towards lower and larger sizes, the influence of the estimated fraction of undetected rBC particles on the biases between instruments will be investigated in Section 3.4.

3.2 Overview of rBC, EC and eBC mass concentrations measured by the SP2, Sunset and AE33 and their relationship

Figure 3 shows the temporal variation and frequency distribution of M_{rBC} , M_{EC} and M_{eBC} , which are respectively BC mass concentrations measured by the SP2, Sunset and AE33 from January 2019 to February 2021. Table S1 in the Supplements reports statistical analysis of M_{rBC} , M_{EC} and M_{eBC} . Over the whole period the mean values (\pm GSD) of M_{EC} , M_{rBC} , and M_{eBC} were 54.7 (\pm 25.3), 36.4 (\pm 28.4), and 75.5 (\pm 54.3) ng m⁻³, respectively. All techniques respond to seasonal variations of the atmospheric changes in BC levels. Average concentrations were around 2-4 times (depending on the measurement technique) higher in summertime than in wintertime, with monthly averages ranging from a minimum of 14.2-44.8 ng m⁻³ in December to a maximum of 65.6-142.3 ng m⁻³ in July. This seasonal variation is similar to those reported at the high-altitude European sites of Jungfraujoch in Switzerland for M_{eBC} measurements (Bukowiecki et al., 2021) and Montseny in Spain for M_{EC} measurements (Zanatta et al., 2016). At the PDM, this seasonality was attributed to the combined effects of less precipitation and a larger contribution of long-range transport from biomass burning sources during summer (Tinorua et al., 2023).

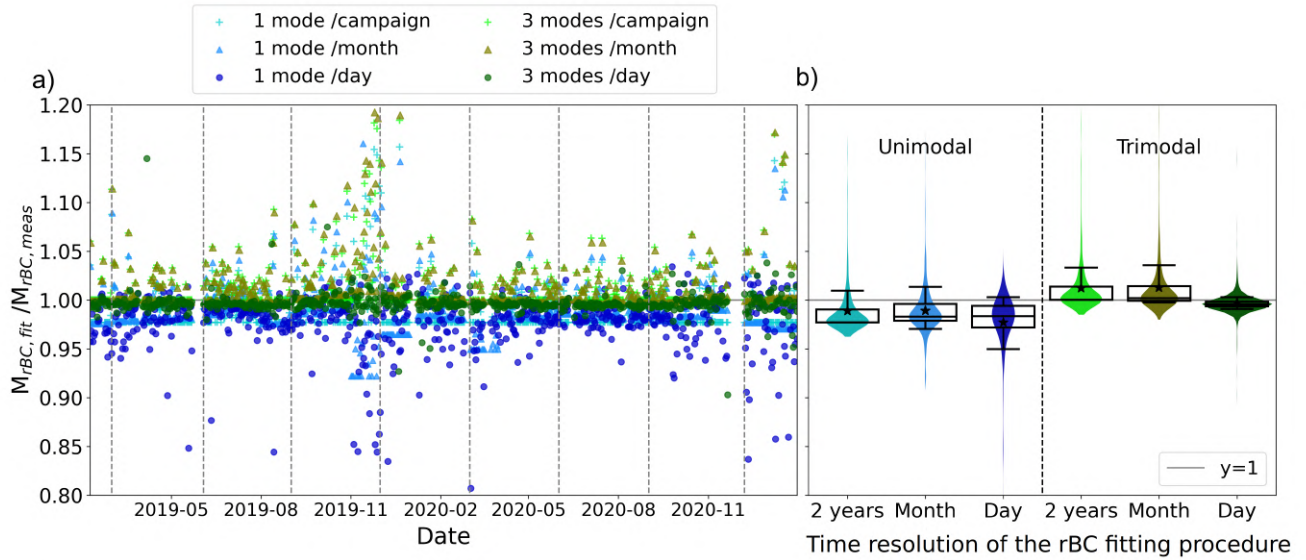


Figure 2. a) Time series and b) statistics of $M_{rBC,fit}/M_{rBC,meas}$ calculated between 90 and 700 nm when representing the rBC size distribution with one (lightblue and darkblue) or three (light green and green) modes and when fitting on the mean campaign (crosses), monthly (triangles) or daily (plain circles) size distribution. Violin plot represent the probability density function of $M_{rBC,fit}/M_{rBC,meas}$. Boxes and whiskers represent the 25th, 75th, 10th and 90th percentiles. Lines and stars shows medians and mean values.

Figure 4 shows scatterplots of time-resolved relationship between M_{rBC} , M_{EC} and M_{eBC} over the campaign using distinct colors for each month. Positive correlations were observed between all instruments with Pearson's r values ranging from 0.66 to 0.80. All linear regressions were based on an assumption of a zero intercept.

Considering all data points, the largest bias is observed between the AE33 and the SP2 measurements (fig. 4c.), with M_{eBC} higher by a factor 1.96 than M_{rBC} on average. The good Pearson's r value of 0.80 shows that the bias is systematic. The correlation slope is almost parallel with the 1:1 line, meaning that there is an offset error of M_{eBC} compared to M_{rBC} . Considering the colors of the points, there is no link between the time of the year and the value of the bias.

The SP2 and Sunset measurements appear to have the best agreement but with a correlation slope of 1.17 between M_{EC} and M_{rBC} . As shown in Figure 4a, the correlation between the Sunset and the SP2 measurements degrades for M_{EC} lower than 50 ng m⁻³. The threshold M_{EC} value can also be observed to a lesser extent on the relationship between the AE33 and Sunset measurements with a slight break in the correlation slope below 50 ng m⁻³ (Figure 4b). These results point to a loss of Sunset sensitivity below this limit value. The reasons behind these results will be investigated in the next section.

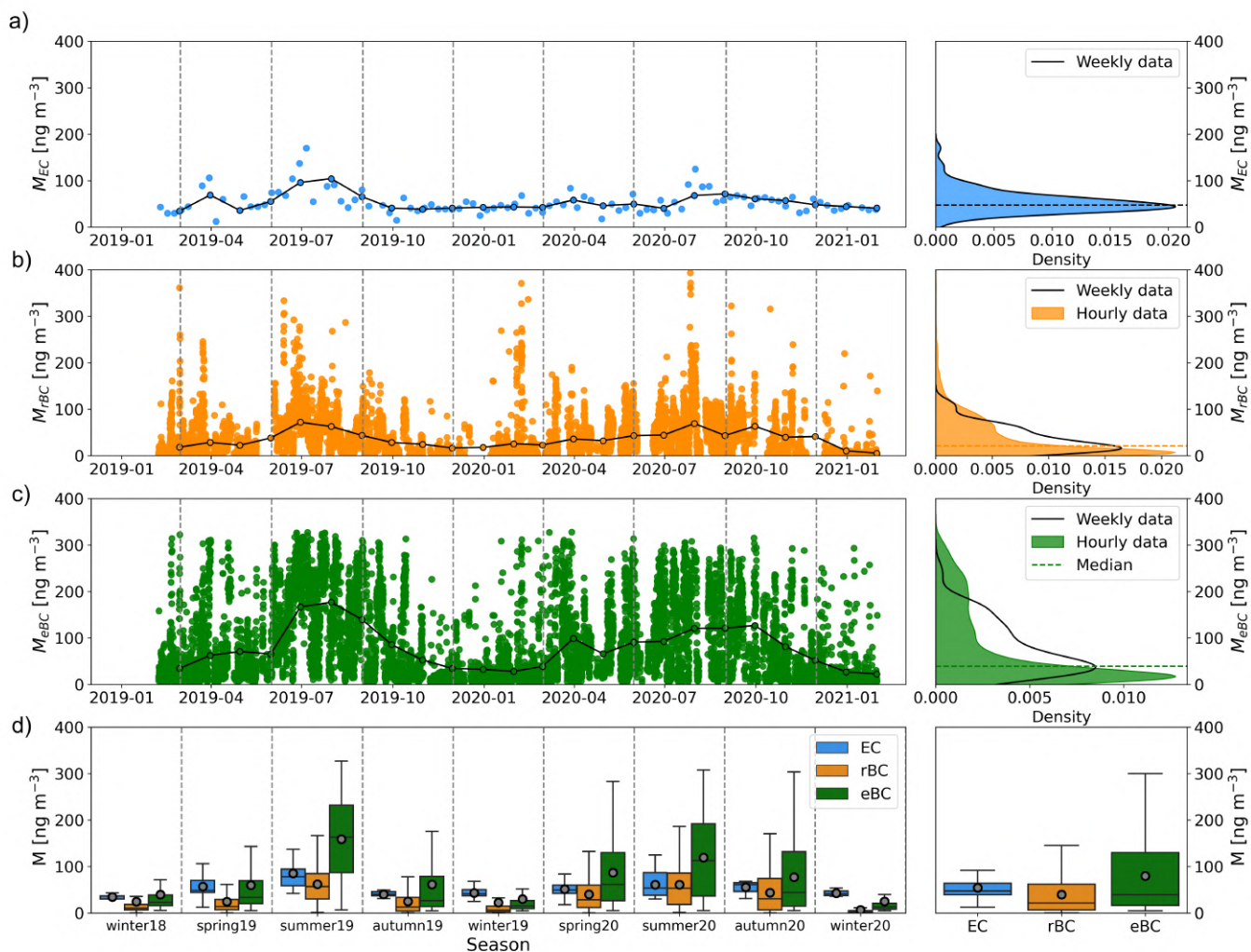


Figure 3. Time series (left) and statistical analysis (right) of (a) M_{EC} , (b) M_{rBC} and (c) M_{eBC} measured during the campaign. Dots connected with lines represent monthly averages and little dots represent hourly data. For (b) and (c), Probability Distribution Functions of M_{rBC} and M_{eBC} was calculated over hourly data in colors and over resampled data on the time resolution of the Sunset in black lines. (d) Seasonal boxplot of M_{EC} , M_{rBC} and M_{eBC} .

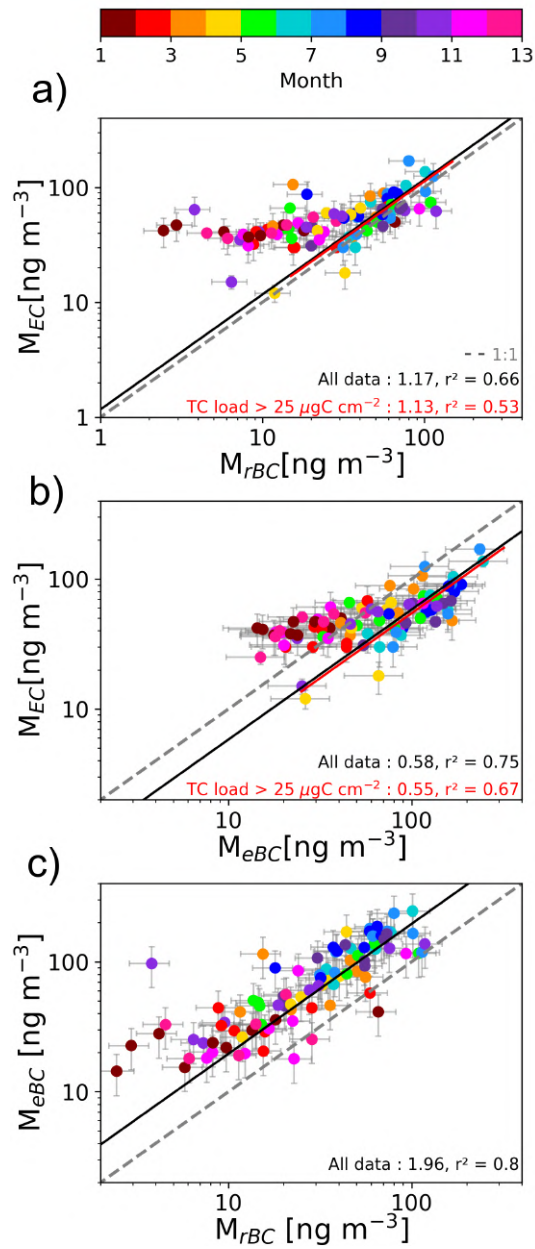


Figure 4. Scatterplot of the relationship between (a) M_{EC} versus M_{rBC} , (b) M_{EC} versus M_{eBC} and (c) M_{eBC} versus M_{rBC} over to the two measurement period. The correlation coefficients are shown for each plot. *For M_{EC} vs. M_{rBC} and M_{EC} vs. M_{eBC} , the slope excluding data where the TC load was lower than 25 $\mu\text{gC cm}^{-2}$ has been calculated.

3.3 Biases on EC mass concentration measured by the Sunset : filter underloading and charring effect

The main challenges in isolating EC from TC analysis are the possible artifacts during OC/EC separation. In a study from the
265 EMEP Co-operative Programm for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe im-
plying 36 instruments measuring M_{EC} over Europe (EMEP/CCC – Report 1/2018, [https://projects.nilu.no/ccc/reports/cccr1_2018_](https://projects.nilu.no/ccc/reports/cccr1_2018_Data_Report_2016_FINAL.pdf)
[Data_Report_2016_FINAL.pdf](https://projects.nilu.no/ccc/reports/cccr1_2018_Data_Report_2016_FINAL.pdf)), bias is mentioned in the determination of the OC/EC split point at low TC concentrations,
which usually led to an overestimation of M_{EC} . However there is no detail provided to explain the effects.

Figure 5a shows how the filter TC loading influence the biases between M_{EC} and M_{rBC} . The same analysis has not been
270 carried out for M_{EC} to M_{eBC} ratio because of the multiple sources of biases in M_{eBC} (i.e. section 3.5). A systematic positive
bias and a wide dispersion of the M_{EC}/M_{rBC} ratio can be observed at TC contents below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ (Mean \pm GSD of $3.08 \pm$
 2.71). Above this TC value, no significant dependence on the filter loading can be distinguished with a lower mean (\pm GSD)
 M_{EC}/M_{rBC} ratio of 2.35 ± 3.29 . A large fraction of samples (42%) with TC loading below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ was measured in winter.
When data with a TC load below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ are eliminated, the bias between M_{rBC} and M_{EC} is reduced, with a reduction in
275 the slope from 1.17 to 1.13 (see Fig. 4). By contrast, excluding data with a TC load below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ leads to a slope of M_{EC}
vs. M_{eBC} farthest from unity (0.55 against 0.58 considering all data, see Fig. 4). This is for sure due to the compensating effect
of data with a TC load lower than $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ on the overestimation of M_{eBC} compared to M_{EC} , thus leading to a slope slightly
closer to 1.

Our results are consistent with the sharp reduction in the repeatability and reproducibility at low TC (below $10 \mu\text{gC cm}^{-2}$)
280 loadings reported during an inter-laboratory comparison for the measurement of M_{EC} performed within the European project
ACTRIS-2 on ambient aerosol samples collected at a regional background site in Italy (EMEP/CCC–Report 1/2018). Con-
versely, Pileci et al. (2021) did not find any increased random noise or systematic bias caused by low TC surface loading.
However, Fig S2 in the Supplement shows that superposing our data with theirs indicate a similar trend with a wide dispersion
of M_{EC}/M_{rBC} ratio below $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$. As explained in Zheng et al. (2014), the threshold TC load for accurate thermo-optical
285 analysis can vary with location and season due to the variation of thermal properties among carbonaceous particles collected
on the filter.

We further investigate the potential causes of the Sunset bias with a special focus on the charring correction used to derive
 M_{EC} with the EUSAAR-2 protocol. Optical correction is an essential component of the thermo-optical method to remove
measurement artifacts in OC and EC caused by charring of some OC components. Without correction, the charred fraction of
290 OC, also called PyrC, would be reported as part of EC, leading to an overestimate of M_{EC} . Charring depends on many factors,
including the amount and type of organic compounds, temperature steps in the analysis, the residence time at each temperature
step, and the presence of certain inorganic constituents or BrC (Yu et al., 2002; Subramanian et al., 2007; McMeeking et al.,
2009).

Figure 5b presents the M_{EC}/M_{rBC} ratio as a function of the M_{EC}/M_{TC} ratio to investigate if biases arise from the split between
295 OC and EC. No dependence of M_{EC}/M_{rBC} to M_{EC}/M_{TC} ratio can be observed. This result differs from that obtained by Pileci
et al. (2021) for five different field campaigns performed with different instruments. This could suggest that the quantification of

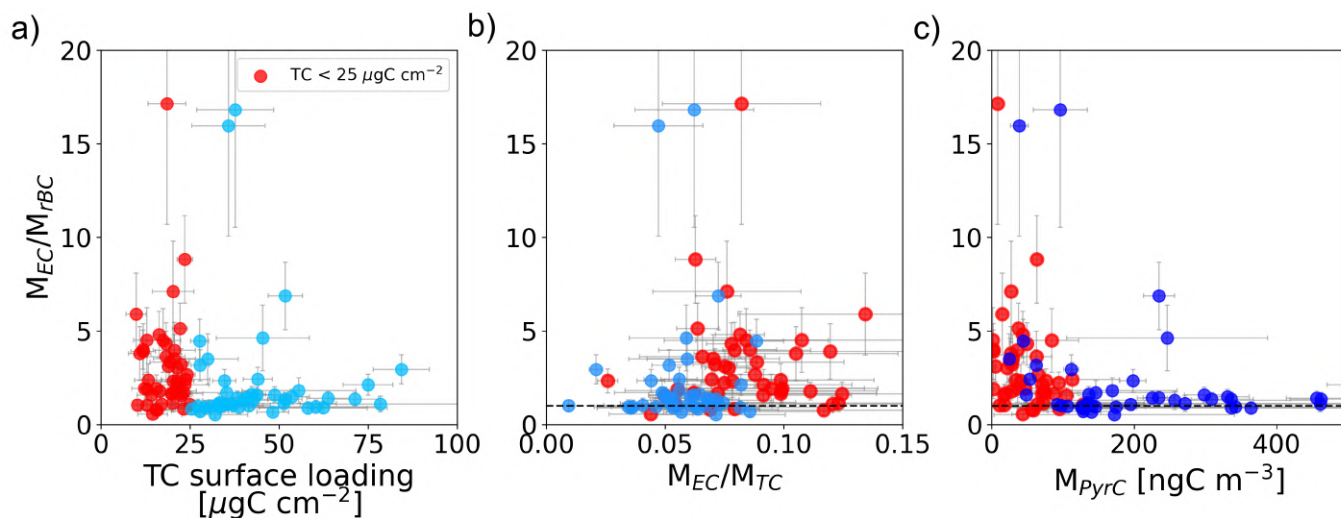


Figure 5. M_{EC}/M_{rBC} as a function of a) Total Carbon surface loading, b) M_{EC}/M_{TC} and c) M_{Pyrc} . Points have a weekly time resolution. Red circles highlights data where the TC loading is under $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$

M_{EC}/M_{TC} ratio is more controlled by the instrument characteristic and set-up than the instrument-specific analysis-by-analysis variability.

Two distinct different patterns can be distinguished for M_{EC}/M_{rBC} as a function of M_{Pyrc} in Figure 5c. A wide dispersion of M_{EC}/M_{rBC} ratio for M_{Pyrc} below 140 ngC cm^{-3} can be observed with a mean (\pm GSD) of $3.17 (\pm 3.40)$, whereas M_{EC}/M_{rBC} are closer to 1 (1.63 ± 1.29) above this threshold value. All the data with M_{Pyrc} above 140 ngC cm^{-3} exhibited a TC loading over $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$. By contrast below M_{Pyrc} of 140 ngC m^{-3} most samples (73%) exhibit a TC loading lower than $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$. Interestingly the remaining samples with M_{Pyrc} below 140 ngC cm^{-3} and TC loading above $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ show a mean M_{EC}/M_{rBC} value of around 3.40. This result indicates a possible underestimation of M_{Pyrc} for these samples that could explain some of the bias between M_{EC} and M_{rBC} .

Another possible measurement artifact can arise from the presence of dust and BrC particles as mentioned previously by Liu et al. (2022) and Karanasiou et al. (2020). However, as will be explained in section 3.5, the sporadic nature of dust events at PDM compared to the long sampling duration of the Sunset did not allow to identify samples with significant Saharan dust contribution. Furthermore, Tinorua et al. (2023) found a very low contribution of BrC to the aerosol absorption at PDM. Ammerlaan et al. (2015) also highlighted a possible influence of the laser stability on M_{EC} bias. Here, a deep analysis of the blank filters did not reveal laser instabilities. In addition, the analysis of the baseline of the transmission signal in the thermograms did not allow us to identify potential causes of the overestimation of M_{EC} .

In the following, all Sunset data for which TC content is lower than $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ have been eliminated of the analysis.

3.4 Biases on rBC mass concentration measured by the SP2 due to the presence of undetected small/large rBC-containing particles

315

As shown in section 3.1 and Figure 1, the limited SP2 detection range ($90 < D_{rBC} < 700$ nm) can lead to an underestimation of M_{rBC} . In this section we investigate if the M_{EC}/M_{rBC} mass discrepancy could be partially explained by the presence of BC particles outside the SP2 detection size range. M_{rBC} has been corrected for the missing mass concentration outside the SP2 detection range using an extrapolation method based on daily multi-modal fits to the measurement (i.e. section 2.2.1 and 3.1).

320 Figure 6 shows the campaign-averaged mass-weighted rBC size distribution classified into four ranges of fractional amount of missing mass fraction ($R_{fit/meas}$). $R_{fit/meas}$ increases strongly as the proportion of mode 1 (i.e. centered at around 100 nm) increases. This mode 1 becomes predominant when $R_{fit/meas}$ exceed 0.1 while the mode 2 (i.e. centered at around 180 nm) becomes secondary. Meanwhile, the proportion of the mode 3 (i.e. centered at around 500 nm) remain rather constant for all ranges of $R_{fit/meas}$. As shown in Table 2, the extrapolated mass fraction under the lower detection range of the SP2 ($D_{rBC} < 90$ nm) increases from 7.9 to 19 % as $R_{fit/meas}$ increases from values ≤ 0.1 to values > 0.3 . By contrast, above the higher detection range ($D_{rBC} > 700$ nm), the extrapolated mass fraction is very low with values around 2.5 % and is not correlated to $R_{fit/meas}$ values. Overall, these results show that the presence of small rBC particles below the lower detection limit of the SP2 is the main contributor to the extrapolation calculations, whereas the contribution of large rBC particles above the higher detection limit is rather negligible.

330 Given the remote location in the Pyrenees and apparent distance from fresh BC source regions of the PDM site, it is expected that rBC particles sampled at this site are aged with relatively large sizes. Regarding the large contribution of ultrafine rBC particles, their presence at PDM is surprising, but could be explained by two hypotheses. First, it is possible that some periods with local influences of rBC emission may still remain despite the filtering of isolating spikes of CO (i.e. Section 2). However, the $R_{fit/meas}$ shows no correlation with M_{rBC} (see figure S3 in the Supplements), meaning that the presence of ultrafine rBC does not preferentially occur during local pollution event when M_{rBC} were sporadically very high. In fact, an opposite trend can be observed with higher $R_{fit/meas}$ (> 0.2) under low M_{rBC} conditions (< 30 ng m⁻³). Second, these ultrafine rBC-containing particles could be produced by aviation emissions. Modal diameters of nonvolatile particle size distributions in aircraft turbine exhaust range from 15 to 40 nm (Lobo et al., 2015; Durdina et al., 2017, 2019) while unfiltered gasoline direct injection and diesel engines have larger count mean diameter values ranging from 50 to 100 nm (Burtscher, 2005; Momenimovahed and Olfert, 2015). Recently, BC mass emissions was estimated to be around 100-1000 g/km² per year above the Pyrenees region (Zhang et al., 2019b) if only taking into account the global civil aviation. Tinorua et al. (2023) showed that the dominant air mass origin at PDM is the North-Atlantic Ocean, where around 14% of the total BC mass emissions from civil aviation occurs (Zhang et al., 2019a).

340

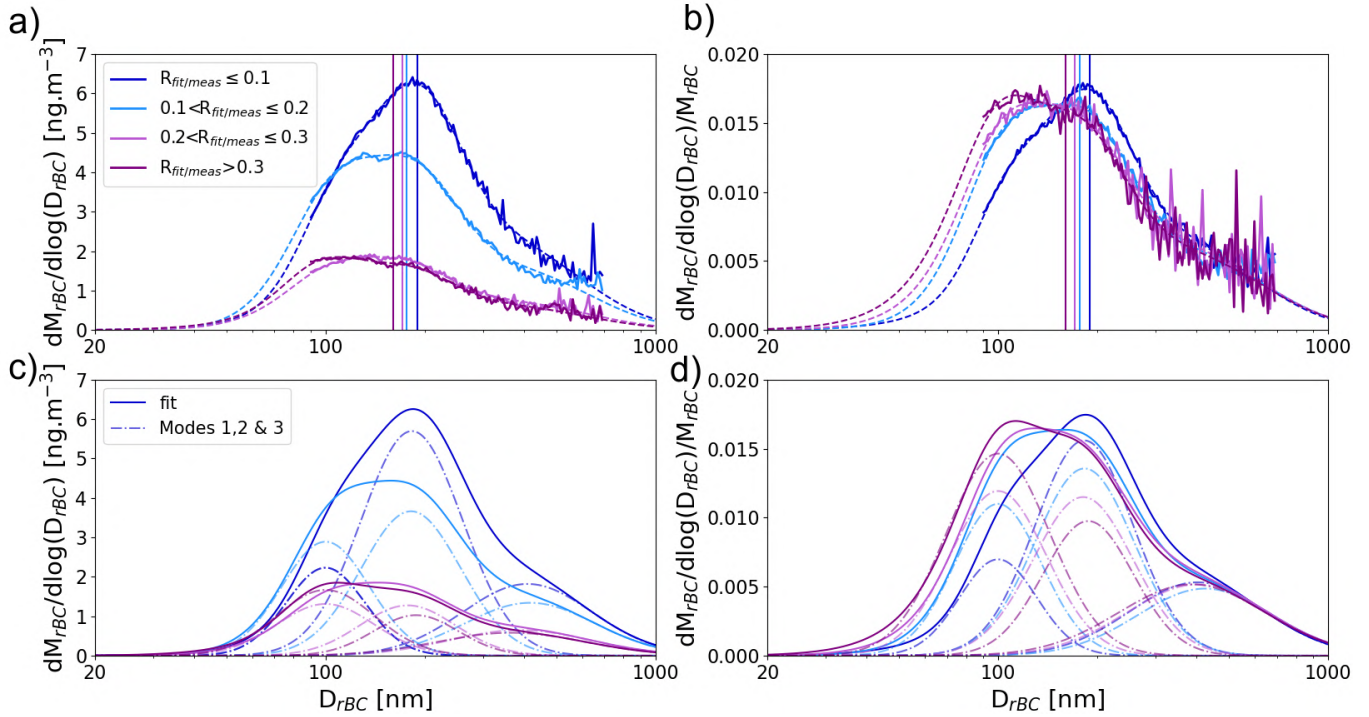


Figure 6. a) Mass size distribution of rBC core measured by the SP2 colored as a function of the missing mass correction factor $R_{fit/meas}$. Vertical lines show the geometric diameter of each rBC mass size distribution. The fitting procedure is represented by dotted lines. b) same as a) but normalized by the total rBC mass. c) Same as a) but showing the position of the three modes. d) Same as c) but normalized by the total rBC mass.

In order to estimate the extent to which the extrapolation in rBC size distribution contributes to uncertainty in the overall M_{rBC} , Figure 7 shows the mass-weighted rBC size distribution classified into different ranges of M_{EC}/M_{rBC} ratio : a significant negative bias ($M_{EC}/M_{rBC} \leq 1 - \Delta(M_{EC}/M_{rBC})$, with $\Delta(M_{EC}/M_{rBC})$ representing the uncertainty in M_{EC}/M_{rBC}), an agreement within the uncertainty range ($1 - \Delta(M_{EC}/M_{rBC}) < M_{EC}/M_{rBC} \leq 1 + \Delta(M_{EC}/M_{rBC})$) and a significant positive bias ($M_{EC}/M_{rBC} > 1 + \Delta(M_{EC}/M_{rBC})$). An examination of the shape of mass size distribution of rBC core in figure 7 did not reveal any variability for the different ranges of M_{EC}/M_{rBC} values. From these results we can not conclude any influence of the SP2 limiting size range on the discrepancy between the SP2 and Sunset. It is important to note that the modal diameters and widths for Mode 1 and 3 are particularly uncertain as these modes occur near the lower and higher detection limit of the SP2. Uncertainties in the position and width for these mode may contribute to uncertainty in the total M_{rBC} . In addition it is possible that (1) the extrapolation of the first mode peaking at ~ 100 nm is inaccurate for masses lower than 90 nm as a large part of this mode occurs below the lower size detection limit of the SP2 or (2) the SP2 missed the detection of a mode that is centered at lower diameter than the lower limit of detection of the SP2.

$R_{fit/meas}$	Total fitted mass	M_{rBC} for	Extrapolated % age	M_{rBC} for	Extrapolated % age
	M_{rBC} [$ng\ m^{-3}$]	$D_{rBC} < 90\ nm$ [$ng\ m^{-3}$]	to $D_{rBC} < 90\ nm$	$D_{rBC} > 700\ nm$ [$ng\ m^{-3}$]	to $D_{rBC} > 700\ nm$
≤ 0.1					
Mean (GSD)	3.74 (4.16)	0.295 (0.366)	7.90 (8.79)	$8.49 \cdot 10^{-5}$ ($9.75 \cdot 10^{-5}$)	2.27 (2.35)
]0.1 ;0.2]					
Mean (GSD)	3.00 (2.62)	0.385 (0.354)	12.8 (13.5)	$6.79 \cdot 10^{-5}$ ($6.56 \cdot 10^{-5}$)	2.26 (2.51)
]0.2 ;0.3]					
Mean (GSD)	1.29 (1.54)	0.195 (0.234)	15.2 (15.2)	$3.10 \cdot 10^{-5}$ ($4.27 \cdot 10^{-5}$)	2.41 (2.76)
> 0.3					
Mean (GSD)	1.28 (1.91)	0.247 (0.447)	19.4 (23.5)	$2.52 \cdot 10^{-5}$ ($3.57 \cdot 10^{-5}$)	1.97 (1.87)
All					
Mean (GSD)	2.46	0.290 (0.360)	11.8 (12.1)	$5.49 \cdot 10^{-5}$ ($6.97 \cdot 10^{-5}$)	2.23 (2.34)

Table 2.

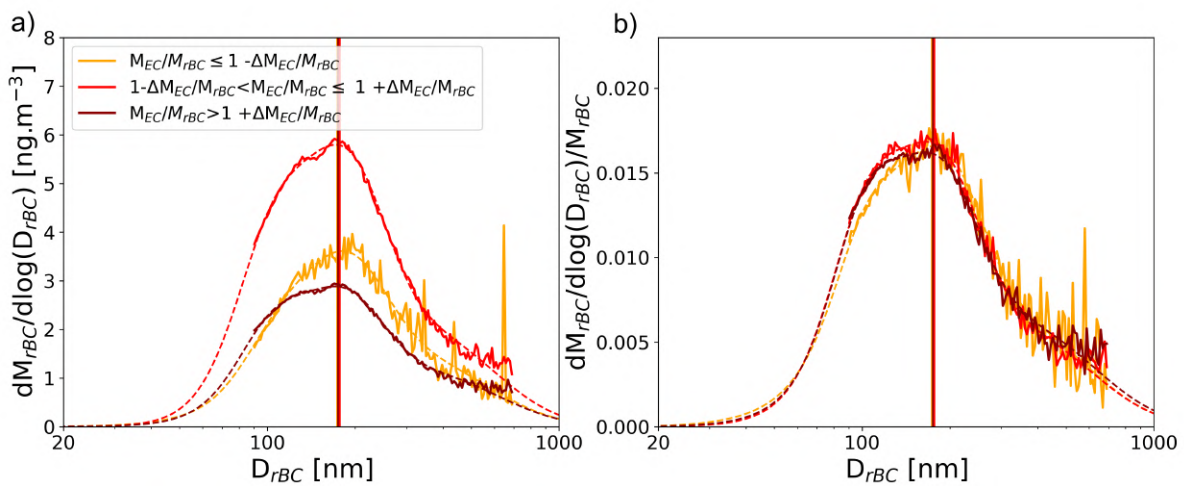


Figure 7. a) Mass size distribution of rBC core measured by the SP2, colored by M_{EC}/M_{rBC} , grouped by ranges of values. b) is the same as a) but normalized by the total rBC mass. Vertical lines highlights geometrical diameter corresponding to the color of the M_{EC}/M_{rBC} range.

3.5 Biases on eBC mass concentration measured by the AE33

The following sections will first address the different factors influencing the MAC and C correction factors implied in the M_{eBC} retrieving and then the effects of other light absorbing particles on M_{eBC} bias.

The main uncertainties in the M_{eBC} inferred from the AE33 measurement are the MAC used to calculate M_{eBC} from the absorption coefficient and the correction due to multiple scattering of particles sampled on the filter (Arnott et al., 2005; Bond

et al., 1999; Collaud Coen et al., 2010; Weingartner et al., 2003). The multiple-scattering correction factor C depends on the optical properties of the aerosol collected on the filter and the filter tape used. A constant MAC value of $7.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is recommended by the AE33's manufacturer to convert $\sigma_{\text{ap},880}$ to M_{eBC} , which is representative of optical properties of fresh BC particles (Bond et al., 2013). A wide range of MAC of BC from 5.9 to $54.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at 880 nm has been reported from
365 field and laboratory measurements (Wei et al., 2020). This variability is due to the diversity of BC microphysical and chemical properties, which are related to their emission sources (Schwarz et al., 2008) and the effects of ageing processes during the transport in the atmosphere (Ko et al., 2020; Sedlacek et al., 2022; Peng et al., 2016).

We first recalculated hourly (weekly) $C \times \text{MAC}$ values obtained at PDM by dividing σ_{ATN} at 880 nm by M_{rBC} (M_{EC}). Figure 8a) shows that daily $C \times \text{MAC}$ values calculated with M_{rBC} are around 2 to 3 times higher than those recommended by the
370 manufacturer, with a median value of $27.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, against $10.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the constructor's value. In addition, a clear seasonal pattern can be observed with median values of $24.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $31.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in spring and summer, respectively. $C \times \text{MAC}$ values calculated using M_{rBC} from the SP2 are around 21 % higher than those obtained using M_{EC} from the Sunset (Figure 8c)) with median values of 25.2 and 20.8 g^{-1} , respectively, despite averaging SP2 over the same time resolution as Sunset (Figure 8b)). However, similar seasonal variability in the $C \times \text{MAC}$ values was obtained using M_{EC} measured by the Sunset, although no
375 statistical values could be obtained in winter due to too low M_{EC} values during this season. This is consistent with the seasonal trend of C values obtained at Montsec d' Ares in the Spanish Pyrenees by Yus-Díez et al. (2021) using absorption coefficients measured by a MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer). In addition, Pandolfi et al. (2014) found also higher MAC values at 637 nm in summer than in spring at this site. At PDM in summertime, BC particles are mainly long-range transported in the FT and emitted from biomass combustion, whereas fossil sources transported from the boundary layer dominate in winter.

In order to investigate the cause of the seasonal variation of $C \times \text{MAC}$, we plotted on Figure 9a to d the correlation between $C \times \text{MAC}$ and $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ ratio for each season. The $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ ratio has been shown to be a good tracer of the rBC combustion source and wet deposition (Baumgardner et al., 2002; Taylor et al., 2014). Here ΔM_{rBC} and ΔCO were estimated using the approach presented in Tinorua et al. (2023). Briefly, the hourly ΔCO were obtained by subtracting the hourly CO concentrations by the background CO concentrations estimated from the rolling 5th percentile of the values on a 14-day time
385 window. ΔM_{rBC} was considered to be equal to M_{rBC} , thus assuming that the background M_{rBC} is zero. Air masses for which precipitation occurred along 72-h back trajectories performed with the Hysplit model were removed in order to investigate the influence of rBC sources only. A significant increase of $C \times \text{MAC}$ can be observed for $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO} < 2 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ in every season except for spring, suggesting that a BC source-dependant correction should be applied to the AE33. This is in agreement with the lowest C and MAC values generally observed in the literature for rBC-containing particles emitted
390 from fossil combustion compared to the one emitted from biomass combustion (Laing et al., 2020; Sedlacek et al., 2022; Healy et al., 2015; McMeeking et al., 2014; Denjean et al., 2020). The absence of clear correlation between $C \times \text{MAC}$ and $\Delta_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ in spring may be due to the diversity of BC origins during this season, when both biomass burning influence from stubble burning (Tinorua et al., 2023) and fossil fuel emissions from human activities may equally contribute to BC loading at PDM. In addition, Figure 9b shows that $C \times \text{MAC}$ increased significantly for $\text{SSA} > 0.95$ in autumn and summer while a
395 decrease of $C \times \text{MAC}$ with SSA occurs in summer. These seasonal patterns may come from the dominant presence of rBC in

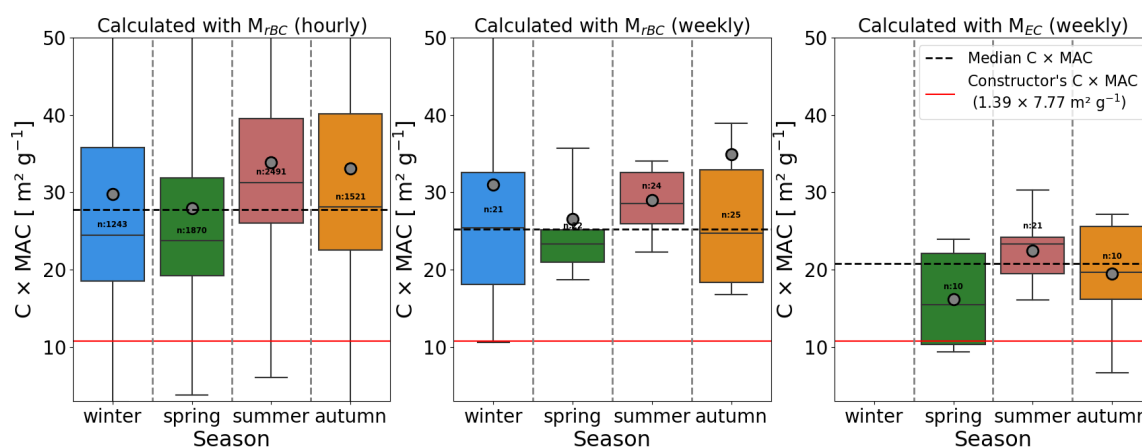


Figure 8. $C \times MAC$ as a function of the season calculated with a) M_{rBC} in an hourly basis, b) M_{rBC} averaged over the sampling period of the Sunset, and c) M_{EC} , excluding TC loading $< 25 \mu\text{gC cm}^{-2}$. Constructor's values are represented with a red solid line while median values are represented with a black dashed line. For b), the median is calculated excluding winter's value to be in agreement with c). Boxes, lines, black dots and whiskers indicate 25th percentile, 75th percentile, median, mean, 10th percentile and 90th percentile, respectively.

summer, which drives aerosol optical properties and lower the SSA, whereas in winter, a higher proportion of marine aerosols at PDM with high SSA values. Thus, the higher $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ values, associated with the higher SSA in summer may reflect a presence of aged rBC from biomass burning, leading to lower $C \times MAC$ values than the one for lower $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ values, probably corresponding to rBC from fossil fuel emission. In winter, the overall low presence of rBC at PDM may lead to an

400 SSA-dependant C correction as previously observed by Yus-Díez et al. (2021).

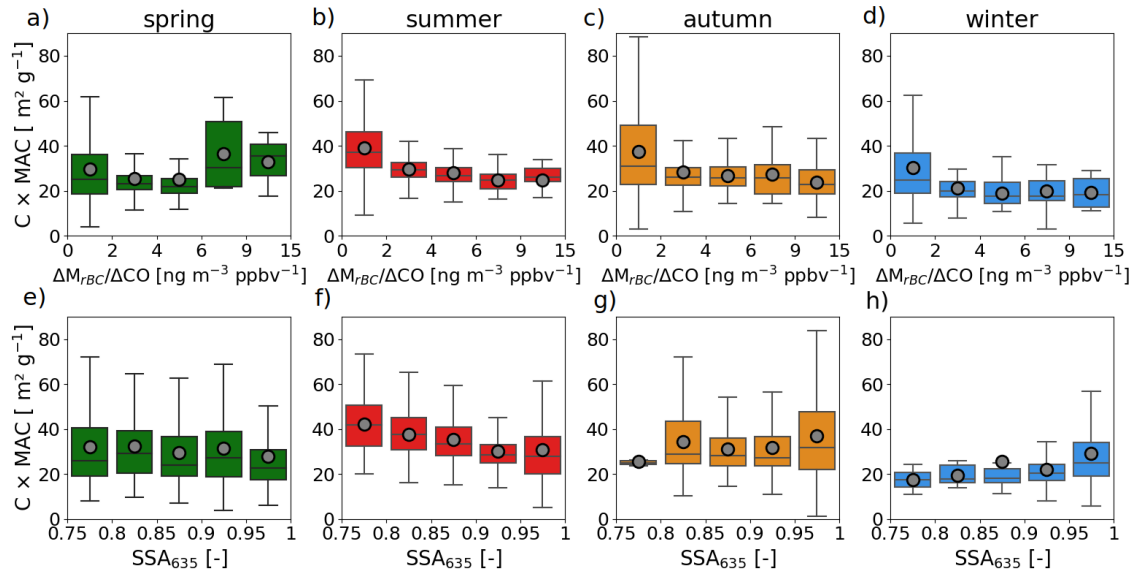


Figure 9. a) to d) $C \times \text{MAC}$ as a function of the $\Delta M_{rBC}/\Delta \text{CO}$ emission ratio for spring, summer, autumn and winter, respectively. Boxes, lines, black dots and whiskers indicate 25th percentile, 75th percentile, median, mean, 10th percentile and 90th percentile, respectively. e) to h) same as a) to d) but for the SSA at 635 nm.

The contributions of other co-existing light-absorbing particles such as BrC and mineral dust may also complicate relationships between σ_{ATN} measured by AE33 and M_{eBC} (Lack and Cappa, 2010). In order to study the influence of other co-existing light-absorbing particles on $C \times \text{MAC}$, a classification of the dominant aerosol type sampled at the PDM was performed. This classification, detailed in Tinorua et al. (2023), is based on the analysis of the spectral aerosol optical parameters AAE and SAE. Shortly, aerosol with $\text{AAE} > 2$ and $\text{SAE} < 0.25$ (Kirchstetter et al., 2004; Lack and Cappa, 2010).
 405 Figure 10b shows $M_{\text{eBC}}/M_{\text{rBC}}$ ratio as a function of the season and the dominant aerosol type. The same analysis could not be carried out for $M_{\text{eBC}}/M_{\text{EC}}$ ratio due to the short duration of the dust events reaching PDM (<1-2 days) compared with the duration of -aerosol sampling for Sunset analyses (1 week). The level of agreement between M_{eBC} and M_{rBC} over the 2-year campaign degrades by a factor of 2 when aerosols were dominated by dust particles (averaged $M_{\text{eBC}}/M_{\text{rBC}} \pm \text{STD}$ of 6.7 ± 3.6 and 3.2 ± 6.3 during and outside dust events, respectively). The bias is the greatest in spring with $M_{\text{eBC}}/M_{\text{rBC}}$ ratio reaching 8.6 ± 3.7 (see Fig 10a). This seasonality is due to a stronger influence of dust events transported in the Pyrenees in spring (57%) (Tinorua et al., 2023). It should be noted that no BrC-dominated events were observed at PDM, probably due to their low lifetime in the atmosphere (around 1 day, Forrister et al. (2015); Wong et al. (2019)). By contrast, no increase of $M_{\text{eBC}}/M_{\text{rBC}}$ ratio is observed for aerosols composed of a mixing of rBC with dust and/or BrC particles, suggesting that only the pre-
 415 dominance of dust particles in the aerosol lead to significant biases in M_{eBC} retrieval. Previous studies showed that a higher C value should be applied for dust samples (Yus-Díez et al., 2021; Di Biagio et al., 2017). Using the same instrumentation as this study, Yus-Díez et al. (2021) showed that a C value of around 3.95 should be used for correcting multiple scattering artefacts

in the AE33 during Saharan dust outbreaks. As shown in the equation (2), an increase of C value would lead to decrease of M_{eBC} values and thus a decrease of M_{eBC}/M_{rBC} ratio from 6.7 to 2.3. Thus, a C readjustment taking into account the presence of dusts significantly improves the M_{eBC}/M_{rBC} ratio.

Thus, the M_{eBC} bias during dust events is probably due to the contribution of dust absorption on the $\sigma_{ab,880}$ measured by the aethalometer. Nonetheless, a bias is still present even without the presence of dusts, suggesting an inappropriate MAC value regarding BC measured at PDM.

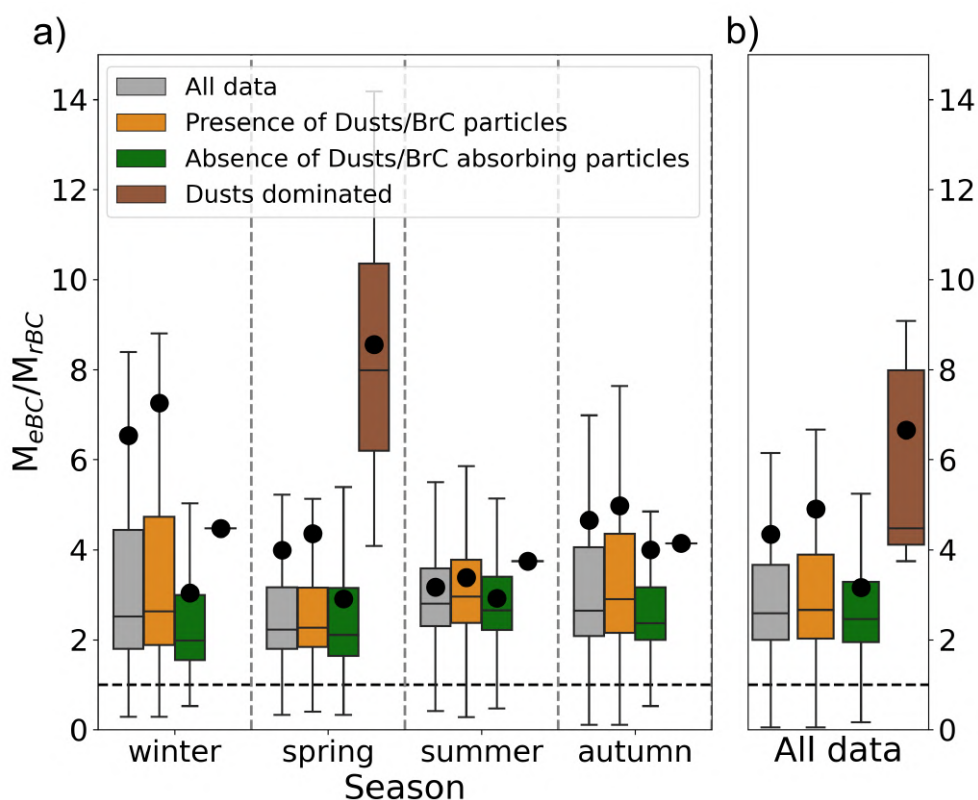


Figure 10. M_{eBC}/M_{rBC} as a function of the dominant aerosol type a) as a function of the season and b) over the 2-year measurement campaign. Boxes, lines, black dots and whiskers indicate 25th percentile, 75th percentile, median, mean, 10th percentile and 90th percentile, respectively.

425 4 Summary, conclusions, and recommendations

Three of the most widely used instruments to measure BC mass concentration have been compared during a two-years measurement campaign at the high altitude site Pic du Midi in the french Pyrenees. The agreement between a Single Particle Soot Photometer (SP2), an aethalometer equipped with the Dual-Spot technology (AE33) and an EC/OC analyser (Sunset) measuring refractive BC (rBC), equivalent BC (eBC) and elemental carbon (EC), respectively, have been studied and the causes of
430 variability investigated.

All techniques responded to seasonal variations of the atmospheric changes in BC levels and exhibited good correlation during the whole study period. This indicates that the different instruments quantified the same particle type, despite the fact that they are based on different physical principle. However the slopes varied between instrument pairs. The largest biases were observed for the AE33 with M_{eBC} values that were larger by an average factor of 2 than SP2 M_{rBC} and Sunset M_{EC} values. The SP2 and
435 Sunset measurements appear to have the best agreement with an average bias by around 17 % between M_{EC} and M_{rBC} .

A large overestimation of M_{EC} compared to M_{rBC} and M_{eBC} is observed when M_{TC} was lower than $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$ of Total Carbon. Our analyses indicate a possible underestimation of M_{PyTC} for some of these samples that could partly explain the positive bias in Sunset measurements. This threshold TC value is higher than the value of $10 \mu\text{gC cm}^{-2}$ obtained during the multiple-Sunset intercomparison study performed at a PBL background site in Italy (EMEP/CCC–Report 1/2018). We note
440 that the aerosol types measured in this last intercomparison study may be very different to those studied here, and therefore this result could indicate a dependence of the lower quantification limit of the Sunset to the thermal properties of the sampled carbonaceous particles. This threshold is a real issue for remote sites where low aerosol concentrations prevail and raises the need for alternative measurement techniques at low TC loading.

The main source of bias in M_{rBC} measurements is found to be the limited size detection range of the SP2, which do not allow
445 the detection of all rBC particles. Sensitivity tests based on different fitting approaches varying in terms of time resolution and number of lognormal modes has been carried out. While most studies use a fit with a single mode and averaged over the entire campaign, this approach does not adequately reproduce the rBC size distribution observed at PDM. Our results indicate that considering the daily variation and multimodal shape of rBC size distribution is required in the fitting procedure for accurately quantify M_{rBC} at PDM.

The systematic positive bias in AE33 compared to SP2 and Sunset was attributed to the CxMAC values applied for the M_{eBC}
450 retrievals. The best agreement between M_{eBC} and both M_{rBC} and M_{EC} was obtained when CxMAC values were around 1.9 to 2.3 times higher than those recommended by the manufacturer. CxMAC values were found to be seasonal-depend and strongly linked to both $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ and SSA. This suggests that the AE33 correction is BC source-dependent and depends on the fraction of aerosol absorption relative to scattering. Another cause of bias in AE33 is found to be the sampling of dust particles
455 that causes a large overestimation of M_{eBC} by up to a factor of 8. The lower MAC_{dust} and incorrect C value applied during dust events may be the cause of such a discrepancy.

Based on the results and specific issues presented above, this study points out some recommendations for improving the assessment of EC, rBC and eBC mass concentrations :

- 460 1. The low sensitivity of detection in separating accurately OC and EC at low TC contents of Sunset Analyser makes the use of this instrument tricky at some remote and background measurement sites under low pollution conditions.
2. A special attention should be paid to the rBC procedure used to estimate the missing mass fraction of rBC not covered by the SP2 measurement range. The temporal resolution and the number of modes required to fit the rBC size distribution can vary greatly from one region to another and from one season to another.
- 465 3. Concerning AE33 measurements, we recommend to remove periods under strong dust events from the dataset, which could lead to a large overestimation M_{eBC} .
4. If possible, the systematic deployment of an additional on-line instrument to measure absorption coefficient unaffected by filter artefacts would be very useful to constrain the correction factor C applied in AE33 retrievals.

Data availability. rBC, EC and eBC data are available upon request to the authors.

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

470 *Acknowledgements.* This work received funding from the French national program LEFE/INSU and Météo-France. Observation data were collected at the Pyrenean Platform for Observation of the Atmosphere P2OA (<http://p2oa.aero.obs-mip.fr>) in the frame of the SNO-CLAP (National Observatory Service for CLOUDS and Aerosols Properties). P2OA facilities and staff are funded and supported by the University Paul Sabatier Toulouse 3, France, and CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique). We especially thank the staff of the Pic du Midi platform (Observatoire Midi-Pyrénées) for their technical assistance. We acknowledge the SNO ICOS-France and ACTRIS-France for
475 supporting aerosol observations at PDM, data collection, processing and dissemination.

References

- Ammerlaan, B. A. J., Jedynska, A. D., Henzing, J. S., and Holzinger, R.: On a possible bias in elemental carbon measurements with the Sunset thermal/optical carbon analyser caused by unstable laser signal, *Atmospheric Environment*, 122, 571–576, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.076>, 2015.
- 480 Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer, *Aerosol Science and Technology*, 39, 17–29, <https://doi.org/10.1080/027868290901972>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/027868290901972>, 2005.
- 485 Arnott, W. P., Walker, J. W., Moosmüller, H., Elleman, R. A., Jonsson, H. H., Buzorius, G., Conant, W. C., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Photoacoustic insight for aerosol light absorption aloft from meteorological aircraft and comparison with particle soot absorption photometer measurements: DOE Southern Great Plains climate research facility and the coastal stratocumulus imposed perturbation experiments, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2005JD005964>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2005JD005964>, 2006.
- 490 Bauer, J. J., Yu, X.-Y., Cary, R., Laulainen, N., and Berkowitz, C.: Characterization of the Sunset Semi-Continuous Carbon Aerosol Analyzer, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59, 826–833, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.7.826>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.7.826>, 2009.
- Baumgardner, D., Raga, G., Peralta, O., Rosas, I., Castro, T., Kuhlbusch, T., John, A., and Petzold, A.: Diagnosing black carbon trends in large urban areas using carbon monoxide measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, ICC 4–1–ICC 4–9, <https://doi.org/10.1029/2001JD000626>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD000626>, 2002.
- 495 Baumgardner, D., Popovicheva, O., Allan, J., Bernardoni, V., Cao, J., Cavalli, F., Cozic, J., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Genberg, P. J., Gonzalez, C., Gysel, M., John, A., Kirchstetter, T. W., Kuhlbusch, T. a. J., Laborde, M., Lack, D., Müller, T., Niessner, R., Petzold, A., Piazzalunga, A., Putaud, J. P., Schwarz, J., Sheridan, P., Subramanian, R., Swietlicki, E., Valli, G., Vecchi, R., and Viana, M.: Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons: a workshop summary with recommendations, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 1869–1887, <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/amt-5-1869-2012>, publisher: Copernicus GmbH, 2012.
- 500 Bond, T. and Bergstrom: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27–67, <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>, 2006.
- Bond, T. C., Anderson, T. L., and Campbell, D.: Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 30, 582–600, <https://doi.org/10.1080/027868299304435>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/027868299304435>, 1999.
- 505 Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380–5552, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50171>, 2013.
- 510

- Brown, S., Minor, H., O'Brien, T., Hameed, Y., Feenstra, B., Kuebler, D., Wetherell, W., Day, R., Tun, R., Landis, E., and Rice, J.: Review of Sunset OC/EC Instrument Measurements During the EPA's Sunset Carbon Evaluation Project, *Atmosphere*, 10, 287, <https://doi.org/10.3390/atmos10050287>, 2019.
- 515 Bukowiecki, N., Brem, B. T., Wehrle, G., Močnik, G., Affolter, S., Leuenberger, M., Coen, M. C., Hervo, M., Baltensperger, U., and Gysel-Beer, M.: Elucidating local pollution and site representativeness at the Jungfrauoch, Switzerland through parallel aerosol measurements at an adjacent mountain ridge, *Environmental Research Communications*, 3, 021 001, <https://doi.org/10.1088/2515-7620/abe987>, publisher: IOP Publishing, 2021.
- Burtscher, H.: Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, *Journal of Aerosol Science*, 36, 896–932, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.12.001>, 2005.
- 520 Cappa, C. D., Zhang, X., Russell, L. M., Collier, S., Lee, A. K. Y., Chen, C.-L., Betha, R., Chen, S., Liu, J., Price, D. J., Sanchez, K. J., McMeeking, G. R., Williams, L. R., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Abbatt, J., and Zhang, Q.: Light Absorption by Ambient Black and Brown Carbon and its Dependence on Black Carbon Coating State for Two California, USA, Cities in Winter and Summer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 1550–1577, <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2018JD029501>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JD029501>, 2019.
- 525 Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79–89, <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., and Baltensperger, U.: Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation
530 potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11 545–11 563, <https://doi.org/10.5194/acp-10-11545-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Doraiswamy, P., Chen, L.-W. A., Sodeman, D. A., Lowenthal, D. H., Park, K., Arnott, W. P., and Motallebi, N.: Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California, *Atmospheric Research*, 93, 874–887, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.04.010>, 2009.
- 535 Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J. S., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., and Baltensperger, U.: Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 457–474, <https://doi.org/10.5194/amt-3-457-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- Collaud Coen, M., Andrews, E., Aliaga, D., Andrade, M., Angelov, H., Bukowiecki, N., Ealo, M., Fialho, P., Flentje, H., Hallar, A. G., Hooda,
540 R., Kalapov, I., Krejci, R., Lin, N.-H., Marinoni, A., Ming, J., Nguyen, N. A., Pandolfi, M., Pont, V., Ries, L., Rodríguez, S., Schauer, G., Sellegri, K., Sharma, S., Sun, J., Tunved, P., Velasquez, P., and Ruffieux, D.: Identification of topographic features influencing aerosol observations at high altitude stations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 12 289–12 313, <https://doi.org/10.5194/acp-18-12289-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- Corbin, J. C. and Gysel-Beer, M.: Detection of tar brown carbon with a single particle soot photometer (SP2), *Atmospheric Chemistry and
545 Physics*, 19, 15 673–15 690, <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-19-15673-2019>, publisher: Copernicus GmbH, 2019.
- Cuesta-Mosquera, A., Močnik, G., Drinovec, L., Müller, T., Pfeifer, S., Minguillón, M. C., Briel, B., Buckley, P., Dudoitis, V., Fernández-García, J., Fernández-Amado, M., Ferreira De Brito, J., Riffault, V., Flentje, H., Heffernan, E., Kalivitis, N., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Marmureanu, L., Luoma, K., Marinoni, A., Pikridas, M., Schauer, G., Serfozo, N., Servomaa, H., Titos, G., Yus-Díez, J., Ziola, N., and

- Wiedensohler, A.: Intercomparison and characterization of 23 Aethalometers under laboratory and ambient air conditions: procedures and unit-to-unit variabilities, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 3195–3216, <https://doi.org/10.5194/amt-14-3195-2021>, publisher: Copernicus GmbH, 2021.
- 550 Davies, N. W., Cotterell, M. I., Fox, C., Szpek, K., Haywood, J. M., and Langridge, J. M.: On the accuracy of aerosol photoacoustic spectrometer calibrations using absorption by ozone, *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 2313–2324, <https://doi.org/10.5194/amt-11-2313-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- 555 Denjean, C., Brito, J., Libois, Q., Mallet, M., Bourrienne, T., Burnet, F., Dupuy, R., Flamant, C., and Knippertz, P.: Unexpected Biomass Burning Aerosol Absorption Enhancement Explained by Black Carbon Mixing State, *Geophysical Research Letters*, 47, e2020GL089 055, <https://doi.org/10.1029/2020GL089055>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2020.
- Di Biagio, C., Formenti, P., Cazaunau, M., Pangui, E., Marchand, N., and Doussin, J.-F.: Aethalometer multiple scattering correction C_{ref} for mineral dust aerosols, *Atmospheric Measurement Techniques*, 10, 2923–2939, <https://doi.org/10.5194/amt-10-2923-2017>, publisher: Copernicus GmbH, 2017.
- 560 Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 1965–1979, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>, publisher: Copernicus GmbH, 2015.
- Durdina, L., Brem, B. T., Setyan, A., Siegerist, F., Rindlisbacher, T., and Wang, J.: Assessment of Particle Pollution from Jetliners: from Smoke Visibility to Nanoparticle Counting, *Environmental Science & Technology*, 51, 3534–3541, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05801>, publisher: American Chemical Society, 2017.
- 565 Durdina, L., Brem, B. T., Schönenberger, D., Siegerist, F., Anet, J. G., and Rindlisbacher, T.: Nonvolatile Particulate Matter Emissions of a Business Jet Measured at Ground Level and Estimated for Cruising Altitudes, *Environmental Science & Technology*, 53, 12 865–12 872, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02513>, publisher: American Chemical Society, 2019.
- 570 Forrister, H., Liu, J., Scheuer, E., Dibb, J., Ziemba, L., Thornhill, K. L., Anderson, B., Diskin, G., Perring, A. E., Schwarz, J. P., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Palm, B. B., Jimenez, J. L., Nenes, A., and Weber, R. J.: Evolution of brown carbon in wildfire plumes, *Geophysical Research Letters*, 42, 4623–4630, <https://doi.org/10.1002/2015GL063897>, [_eprint: https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015GL063897](https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015GL063897), 2015.
- Gheusi, F., Durand, P., Verdier, N., Dulac, F., Attié, J.-L., Commun, P., Barret, B., Basdevant, C., Clenet, A., Derrien, S., Doerenbecher, A., El Amraoui, L., Fontaine, A., Hache, E., Jambert, C., Jaumouillé, E., Meyerfeld, Y., Roblou, L., and Tocquer, F.: Adapted ECC ozonesonde for long-duration flights aboard boundary-layer pressurised balloons, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 5811–5832, <https://doi.org/10.5194/amt-9-5811-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- 575 Healy, R. M., Wang, J. M., Jeong, C.-H., Lee, A. K. Y., Willis, M. D., Jaroudi, E., Zimmerman, N., Hilker, N., Murphy, M., Eckhardt, S., Stohl, A., Abbatt, J. P. D., Wenger, J. C., and Evans, G. J.: Light-absorbing properties of ambient black carbon and brown carbon from fossil fuel and biomass burning sources, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 6619–6633, <https://doi.org/10.1002/2015JD023382>, [_eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD023382](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD023382), 2015.
- 580 Healy, R. M., Sofowote, U., Su, Y., Deboz, J., Noble, M., Jeong, C. H., Wang, J. M., Hilker, N., Evans, G. J., Doerksen, G., Jones, K., and Munoz, A.: Ambient measurements and source apportionment of fossil fuel and biomass burning black carbon in Ontario, *Atmospheric Environment*, 161, 34–47, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.034>, 2017.

- 585 Jacobi, H.-W., Lim, S., Ménégos, M., Ginot, P., Laj, P., Bonasoni, P., Stocchi, P., Marinoni, A., and Arnaud, Y.: Black carbon in snow in the upper Himalayan Khumbu Valley, Nepal: observations and modeling of the impact on snow albedo, melting, and radiative forcing, *The Cryosphere*, 9, 1685–1699, <https://doi.org/10.5194/tc-9-1685-2015>, publisher: Copernicus GmbH, 2015.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2809–2821, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2809-2005>, publisher: Copernicus GmbH, 2005.
- 590 Janssen, N. A., Gerlofs-Nijland, M. E., Lanki, T., Salonen, R. O., Cassee, F., Hoek, G., Fischer, P., Brunekreef, B., and Krzyzanowski, M.: Health effects of black carbon, World Health Organization. Regional Office for Europe, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/352615>, 2012.
- Karanasiou, A., Panteliadis, P., Perez, N., Minguillón, M. C., Pandolfi, M., Titos, G., Viana, M., Moreno, T., Querol, X., and Alastuey, A.: Evaluation of the Semi-Continuous OCEC analyzer performance with the EUSAAR2 protocol, *Science of The Total Environment*, 747, 141 266, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141266>, 2020.
- 595 Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, <https://doi.org/10.1029/2004JD004999>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2004JD004999>, 2004.
- 600 Ko, J., Krasowsky, T., and Ban-Weiss, G.: Measurements to determine the mixing state of black carbon emitted from the 2017–2018 California wildfires and urban Los Angeles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 15 635–15 664, <https://doi.org/10.5194/acp-20-15635-2020>, publisher: Copernicus GmbH, 2020.
- Laborde, M., Mertes, P., Zieger, P., Dommen, J., Baltensperger, U., and Gysel, M.: Sensitivity of the Single Particle Soot Photometer to different black carbon types, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 1031–1043, <https://doi.org/10.5194/amt-5-1031-2012>, publisher: Copernicus GmbH, 2012a.
- 605 Laborde, M., Schnaiter, M., Linke, C., Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Berlenz, S., Wagner, U., Taylor, J. W., Liu, D., Flynn, M., Allan, J. D., Coe, H., Heimerl, K., Dahlkötter, F., Weinzierl, B., Wollny, A. G., Zanutta, M., Cozic, J., Laj, P., Hitzenberger, R., Schwarz, J. P., and Gysel, M.: Single Particle Soot Photometer intercomparison at the AIDA chamber, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 3077–3097, <https://doi.org/10.5194/amt-5-3077-2012>, 2012b.
- 610 Lack, D. A. and Cappa, C. D.: Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4207–4220, <https://doi.org/10.5194/acp-10-4207-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- Lack, D. A., Moosmüller, H., McMeeking, G. R., Chakrabarty, R. K., and Baumgardner, D.: Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 99–122, <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7402-3>, 2014.
- 615 Laing, J. R., Jaffe, D. A., and Arthur J. Sedlacek, I. I. I.: Comparison of Filter-based Absorption Measurements of Biomass Burning Aerosol and Background Aerosol at the Mt. Bachelor Observatory, *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 663–678, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.06.0298>, publisher: Taiwan Association for Aerosol Research, 2020.
- Lioussé, C., Cachier, H., and Jennings, S. G.: Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, σ (λ), *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 1203–1211, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90246-U](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90246-U), 1993.
- 620

- Liu, D., Flynn, M., Gysel, M., Targino, A., Crawford, I., Bower, K., Choulaton, T., Jurányi, Z., Steinbacher, M., Hüglin, C., Curtius, J., Kampus, M., Petzold, A., Weingartner, E., Baltensperger, U., and Coe, H.: Single particle characterization of black carbon aerosols at a tropospheric alpine site in Switzerland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7389–7407, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7389-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- 625 Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., and Weber, R. J.: Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 12389–12404, <https://doi.org/10.5194/acp-13-12389-2013>, publisher: Copernicus GmbH, 2013.
- Liu, X., Zheng, M., Liu, Y., Jin, Y., Liu, J., Zhang, B., Yang, X., Wu, Y., Zhang, T., Xiang, Y., Liu, B., and Yan, C.: Intercomparison of equivalent black carbon (eBC) and elemental carbon (EC) concentrations with three-year continuous measurement in Beijing, China, *Environmental Research*, 209, 112791, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112791>, 2022.
- 630 Lobo, P., Durdina, L., Smallwood, G. J., Rindlisbacher, T., Siegerist, F., Black, E. A., Yu, Z., Mensah, A. A., Hagen, D. E., Miake-Lye, R. C., Thomson, K. A., Brem, B. T., Corbin, J. C., Abegglen, M., Sierau, B., Whitefield, P. D., and Wang, J.: Measurement of Aircraft Engine Non-Volatile PM Emissions: Results of the Aviation-Particle Regulatory Instrumentation Demonstration Experiment (A-PRIDE) 4 Campaign, *Aerosol Science and Technology*, 49, 472–484, <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1047012>, publisher: Taylor & Francis
_eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1047012>, 2015.
- 635 Mason, B., Wagner, N. L., Adler, G., Andrews, E., Brock, C. A., Gordon, T. D., Lack, D. A., Perring, A. E., Richardson, M. S., Schwarz, J. P., Shook, M. A., Thornhill, K. L., Ziemba, L. D., and Murphy, D. M.: An intercomparison of aerosol absorption measurements conducted during the SEAC4RS campaign, *Aerosol Science and Technology*, 52, 1012–1027, <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1500012>, publisher: Taylor & Francis
_eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1500012>, 2018.
- 640 Matsui, H., Hamilton, D. S., and Mahowald, N. M.: Black carbon radiative effects highly sensitive to emitted particle size when resolving mixing-state diversity, *Nature Communications*, 9, 3446, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05635-1>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2018.
- McMeeking, G. R., Kreidenweis, S. M., Baker, S., Carrico, C. M., Chow, J. C., Collett Jr., J. L., Hao, W. M., Holden, A. S., Kirchstetter, T. W., Malm, W. C., Moosmüller, H., Sullivan, A. P., and Wold, C. E.: Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, <https://doi.org/10.1029/2009JD011836>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2009JD011836>, 2009.
- 645 McMeeking, G. R., Fortner, E., Onasch, T. B., Taylor, J. W., Flynn, M., Coe, H., and Kreidenweis, S. M.: Impacts of nonrefractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119, 12,272–12,286, <https://doi.org/10.1002/2014JD021750>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014JD021750>, 2014.
- Metcalfe, A. R., Craven, J. S., Ensberg, J. J., Brioude, J., Angevine, W., Sorooshian, A., Duong, H. T., Jonsson, H. H., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Black carbon aerosol over the Los Angeles Basin during CalNex, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD017255>, 2012.
- Miyakawa, T., Kanaya, Y., Komazaki, Y., Taketani, F., Pan, X., Irwin, M., and Symonds, J.: Intercomparison between a single particle soot photometer and evolved gas analysis in an industrial area in Japan: Implications for the consistency of soot aerosol mass concentration measurements, *Atmospheric Environment*, 127, 14–21, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.018>, 2016.
- 655 Momenimovahed, A. and Olfert, J. S.: Effective Density and Volatility of Particles Emitted from Gasoline Direct Injection Vehicles and Implications for Particle Mass Measurement, *Aerosol Science and Technology*, 49, 1051–1062,

- 660 <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1094181>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1094181>, 2015.
- Moteki, N. and Kondo, Y.: Dependence of Laser-Induced Incandescence on Physical Properties of Black Carbon Aerosols: Measurements and Theoretical Interpretation, *Aerosol Science and Technology*, 44, 663–675, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>, 2010.
- Müller, T., Laborde, M., Kassell, G., and Wiedensohler, A.: Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and
665 backscatter integrating nephelometer, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 1291–1303, <https://doi.org/10.5194/amt-4-1291-2011>, publisher: Copernicus GmbH, 2011.
- Nessler, R., Bukowiecki, N., Henning, S., Weingartner, E., Calpini, B., and Baltensperger, U.: Simultaneous dry and ambient measurements of aerosol size distributions at the Jungfrauoch, *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 55, 808–819, <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.2003.00067.x>, aDS Bibcode: 2003TellB..55..808N, 2003.
- 670 Pandolfi, M., Ripoll, A., Querol, X., and Alastuey, A.: Climatology of aerosol optical properties and black carbon mass absorption cross section at a remote high-altitude site in the western Mediterranean Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6443–6460, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6443-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Levy Zamora, M., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, J., Wang, Y., Glen, C. R., Collins, D. R., Molina, M. J., and Zhang, R.: Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 4266–4271, <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>,
675 publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting "black carbon" measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8365–8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>, publisher: Copernicus GmbH, 2013.
- 680 Pileci, R. E., Modini, R. L., Bertò, M., Yuan, J., Corbin, J. C., Marinoni, A., Henzing, B., Moerman, M. M., Putaud, J. P., Spindler, G., Wehner, B., Müller, T., Tuch, T., Trentini, A., Zanatta, M., Baltensperger, U., and Gysel-Beer, M.: Comparison of co-located refractory black carbon (rBC) and elemental carbon (EC) mass concentration measurements during field campaigns at several European sites, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 1379–1403, <https://doi.org/10.5194/amt-14-1379-2021>, 2021.
- Raatikainen, T., Brus, D., Hooda, R. K., Hyvärinen, A.-P., Asmi, E., Sharma, V. P., Arola, A., and Lihavainen, H.: Size-selected black
685 carbon mass distributions and mixing state in polluted and clean environments of northern India, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 371–383, <https://doi.org/10.5194/acp-17-371-2017>, 2017.
- Réveillet, M., Dumont, M., Gascoin, S., Lafaysse, M., Nabat, P., Ribes, A., Nheili, R., Tuzet, F., Ménégos, M., Morin, S., Picard, G., and Ginoux, P.: Black carbon and dust alter the response of mountain snow cover under climate change, *Nature Communications*, 13, 5279, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32501-y>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2022.
- 690 Samset, B. H., Stjern, C. W., Andrews, E., Kahn, R. A., Myhre, G., Schulz, M., and Schuster, G. L.: Aerosol Absorption: Progress Towards Global and Regional Constraints, *Current Climate Change Reports*, 4, 65–83, <https://doi.org/10.1007/s40641-018-0091-4>, 2018.
- Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., Hoffer, A., Schnaiter, M., and Andreae, M. O.: Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3443–3462, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3443-2006>, publisher:
695 Copernicus GmbH, 2006.

- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M., and Aikin, K. C.: Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2006JD007076>, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006JD007076>, 2006.
- Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and Reeves, J. M.: Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2007JD009042>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, <https://doi.org/10.1029/2011JD015756>, eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2011JD015756>, 2011.
- Sedlacek, A. J. I., Lewis, E. R., Onasch, T. B., Zuidema, P., Redemann, J., Jaffe, D., and Kleinman, L. I.: Using the Black Carbon Particle Mixing State to Characterize the Lifecycle of Biomass Burning Aerosols, *Environmental Science & Technology*, 56, 14 315–14 325, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c03851>, publisher: American Chemical Society, 2022.
- Segura, S., Estellés, V., Titos, G., Lyamani, H., Utrillas, M. P., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Močnik, G., Alados-Arboledas, L., and Martínez-Lozano, J. A.: Determination and analysis of in situ spectral aerosol optical properties by a multi-instrumental approach, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 2373–2387, <https://doi.org/10.5194/amt-7-2373-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- Sharma, S., Leaitch, W. R., Huang, L., Veber, D., Kolonjari, F., Zhang, W., Hanna, S. J., Bertram, A. K., and Ogren, J. A.: An evaluation of three methods for measuring black carbon in Alert, Canada, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 15 225–15 243, 2017.
- Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Williams, L. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Schwarz, J. P., Gao, R.-S., Fahey, D. W., Kok, G. L., and Petzold, A.: An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles, *Aerosol Science and Technology*, 41, 295–314, <https://doi.org/10.1080/02786820701197078>, publisher: Taylor & Francis eprint: <https://doi.org/10.1080/02786820701197078>, 2007.
- Subramanian, R., Roden, C. A., Boparai, P., and Bond, T. C.: Yellow Beads and Missing Particles: Trouble Ahead for Filter-Based Absorption Measurements, *Aerosol Science and Technology*, 41, 630–637, <https://doi.org/10.1080/02786820701344589>, publisher: Taylor & Francis eprint: <https://doi.org/10.1080/02786820701344589>, 2007.
- Sun, J., Hermann, M., Yuan, Y., Birmili, W., Collaud Coen, M., Weinhold, K., Madueño, L., Poulain, L., Tuch, T., Ries, L., Sohmer, R., Couret, C., Frank, G., Brem, B. T., Gysel-Beer, M., Ma, N., and Wiedensohler, A.: Long-term trends of black carbon and particle number concentration in the lower free troposphere in Central Europe, *Environmental Sciences Europe*, 33, 47, <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00488-w>, 2021.
- Takahama, S., Russell, L. M., Shores, C. A., Marr, L. C., Zheng, J., Levy, M., Zhang, R., Castillo, E., Rodriguez-Ventura, J. G., Quintana, P. J. E., Subramanian, R., Zavala, M., and Molina, L. T.: Diesel vehicle and urban burning contributions to black carbon concentrations and size distributions in Tijuana, Mexico, during the Cal-Mex 2010 campaign, *Atmospheric Environment*, 88, 341–352, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.057>, 2014.

- Tang, T., Shindell, D., Zhang, Y., Voulgarakis, A., Lamarque, J.-F., Myhre, G., Stjern, C. W., Faluvegi, G., and Samset, B. H.: Response of surface shortwave cloud radiative effect to greenhouse gases and aerosols and its impact on summer maximum temperature, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 8251–8266, <https://doi.org/10.5194/acp-20-8251-2020>, 2020.
- 735 Taylor, J. W., Allan, J. D., Allen, G., Coe, H., Williams, P. I., Flynn, M. J., Le Breton, M., Muller, J. B. A., Percival, C. J., Oram, D., Forster, G., Lee, J. D., Rickard, A. R., Parrington, M., and Palmer, P. I.: Size-dependent wet removal of black carbon in Canadian biomass burning plumes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 13 755–13 771, <https://doi.org/10.5194/acp-14-13755-2014>, 2014.
- Tinorua, S., Denjean, C., Nabat, P., Bourriane, T., Pont, V., Gheusi, F., and Leclerc, E.: Two-year measurements of Black Carbon properties at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees, *EGUsphere*, pp. 1–33, <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-570>, publisher: Copernicus GmbH, 2023.
- 740 Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Ciais, P., Schuster, G. L., Chevallier, F., Samset, B. H., Liu, J., Piao, S., Valari, M., and Tao, S.: Estimation of global black carbon direct radiative forcing and its uncertainty constrained by observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 5948–5971, <https://doi.org/10.1002/2015JD024326>, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD024326>, 2016.
- 745 Wei, X., Zhu, Y., Hu, J., Liu, C., Ge, X., Guo, S., Liu, D., Liao, H., and Wang, H.: Recent Progress in Impacts of Mixing State on Optical Properties of Black Carbon Aerosol, *Current Pollution Reports*, 6, 380–398, <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00158-0>, 2020.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1445–1463, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8), 2003.
- 750 Wong, J. P. S., Tsagkaraki, M., Tsiadra, I., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Kanakidou, M., Sciare, J., Nenes, A., and Weber, R. J.: Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 7319–7334, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7319-2019>, publisher: Copernicus GmbH, 2019.
- Wu, Y., Yan, P., Tian, P., Tao, J., Li, L., Chen, J., Zhang, Y., Cao, N., Chen, C., and Zhang, R.: Spectral Light Absorption of Ambient Aerosols in Urban Beijing during Summer: An Intercomparison of Measurements from a Range of Instruments, *Aerosol and Air Quality Research*, 755 15, 1178–1187, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.09.0224>, publisher: Taiwan Association for Aerosol Research, 2015.
- Yang, H. and Yu, J. Z.: Uncertainties in Charring Correction in the Analysis of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Particles by Thermal/Optical Methods, *Environmental Science & Technology*, 36, 5199–5204, <https://doi.org/10.1021/es025672z>, publisher: American Chemical Society, 2002.
- 760 Yu, J. Z., Xu, J., and Yang, H.: Charring Characteristics of Atmospheric Organic Particulate Matter in Thermal Analysis, *Environmental Science & Technology*, 36, 754–761, <https://doi.org/10.1021/es015540q>, publisher: American Chemical Society, 2002.
- Yus-Díez, J., Bernardoni, V., Močnik, G., Alastuey, A., Ciniglia, D., Ivančič, M., Querol, X., Perez, N., Reche, C., Rigler, M., Vecchi, R., Valentini, S., and Pandolfi, M.: Determination of the multiple-scattering correction factor and its cross-sensitivity to scattering and wavelength dependence for different AE33 Aethalometer filter tapes: a multi-instrumental approach, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 6335–6355, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6335-2021>, publisher: Copernicus GmbH, 2021.
- 765 Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskou, H., Fiebig, M., Yttri, K., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Beddows, D., Harrison, R., Cavalli, F., Putaud, J., Spindler, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Sellegri, K., Swietlicki, E., Jaffrezo, J., Baltensperger, U., and Laj, P.: A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 145, 346–364, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.035>, 2016.

- 770 Zanatta, M., Laj, P., Gysel, M., Baltensperger, U., Vratolis, S., Eleftheriadis, K., Kondo, Y., Dubuisson, P., Winiarek, V., Kazadzis, S., Tunved, P., and Jacobi, H.-W.: Effects of mixing state on optical and radiative properties of black carbon in the European Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 14 037–14 057, <https://doi.org/10.5194/acp-18-14037-2018>, 2018.
- Zhang, X., Kim, H., Parworth, C. L., Young, D. E., Zhang, Q., Metcalf, A. R., and Cappa, C. D.: Optical Properties of Wintertime Aerosols from Residential Wood Burning in Fresno, CA: Results from DISCOVER-AQ 2013, *Environmental Science & Technology*, 50, 1681–
775 1690, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04134>, publisher: American Chemical Society, 2016.
- Zhang, X., Chen, X., and Wang, J.: A number-based inventory of size-resolved black carbon particle emissions by global civil aviation, *Nature Communications*, 10, 534, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08491-9>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2019a.
- Zhang, Y., Gao, T., Kang, S., and Sillanpää, M.: Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas, *Environmental Pollution*, 254, 112 953, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.121>, 2019b.
- 780 Zhao, G., Tao, J., Kuang, Y., Shen, C., Yu, Y., and Zhao, C.: Role of black carbon mass size distribution in the direct aerosol radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 13 175–13 188, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13175-2019>, 2019.
- Zheng, G., Cheng, Y., He, K., Duan, F., and Ma, Y.: A newly identified calculation discrepancy of the Sunset semi-continuous carbon analyzer, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 1969–1977, 2014.

Etude des processus influençant la variabilité des propriétés microphysiques et optiques des aérosols et du carbone suie au Pic du Midi

Sommaire

5.1	Introduction	124
5.2	Résumé de l'article en français	124
5.3	Article : <i>Higher absorption enhancement of black carbon in summer shown by two year measurements at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees</i>	125
5.4	Résultats complémentaires : Overview des analyses en microscopie .	166
5.4.1	Cas d'étude : Grille n°4	166

5.1 Introduction

L'inter-comparaison réalisée dans le chapitre 4 a montré les limitations des analyses au Sunset rencontrées sur des sites avec des valeurs de fond de M_{EC} . Les mesures de M_{eBC} se sont révélées très dépendantes du MAC_{BC} et du C_{ref} fixés à une valeur trop basse par le constructeur. Au vu des hypothèses faites sur M_{eBC} , les mesures du SP2 apparaissent donc plus fiables pour quantifier la concentration en particules contenant du BC dans le cadre de cette thèse.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les propriétés optiques et microphysiques du BC au PDM, ainsi que leurs variations et d'identifier les causes de ces variations temporelles. Grâce à l'étude menée dans le chapitre précédent, la méthode de correction la plus fiable de M_{rBC} tenant compte de la gamme de détection en taille du SP2 a été déterminée. De plus, les biais sur M_{eBC} ont montré l'impact des particules de poussières désertiques sur l'absorption mesurée par l'aethalomètre. Cet artefact a été pris en compte pour quantifier les M_{rBC} et MAC_{rBC} sur les deux années de mesure au PDM analysées dans cette thèse.

5.2 Résumé de l'article en français

Les particules contenant du carbone-suie (BC) absorbent le rayonnement solaire et sont à l'origine d'un réchauffement conséquent de l'atmosphère. Les propriétés d'intérêt climatiques du BC sont peu documentées en régions d'altitude, où des phénomènes complexes liant le BC, le rayonnement, les nuages et la neige impactent le climat. Cette étude présente deux années de mesures des propriétés microphysiques et optiques de BC à la station de recherches du Pic du Midi (PDM), située dans la chaîne des Pyrénées à 2877 mètres au dessus du niveau de la mer. Parmi les sites de mesures long-terme à travers le monde, le PDM est l'un des sites soumis à une faible influence de la Couche Limite Atmosphérique (CLA, ou PBL en anglais), ce qui le rend adéquat pour mesurer le BC dans la troposphère libre (TL, ou FT en anglais).

Une discrimination du type d'aérosols dominants, basée sur la dépendance spectrale des propriétés optiques des aérosols, a révélé une contribution prédominante du BC dans l'absorption des aérosols au PDM, contrôlant de ce fait les variations temporelles de l'albédo de Simple Diffusion (SSA). Une concentration massique (M_{rBC}) moyenne de 35 ng m^{-3} de BC réfractaire (rBC) a été mesurée avec le SP2 (Single Particle Soot Photometer), ainsi qu'un diamètre équivalent en masse relativement constant d'environ 180 nm, ce qui est typique des sites de montagne. En combinant M_{rBC} avec des mesures in-situ d'absorption, une section efficace d'absorption (MAC_{rBC}) du rBC de $9.2 \pm 3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $\lambda=880 \text{ nm}$ a été obtenue, correspondant à une augmentation de l'absorption (E_{abs}) d'environ un facteur 2.2 comparé à l'absorption d'un rBC à l'émission et en mélange externe. Une diminution significative du quotient $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ en présence de précipitations lors du transport du rBC suggère son élimination par dépôt humide. Cependant, il semble que ce processus soit indépendant de la taille du rBC, et n'influe donc pas sur le E_{abs} . Un fort contraste saisonnier a été observé avec des M_{rBC} et E_{abs} plus importants en été qu'en hiver.

En hiver, la grande variabilité journalière du M_{rBC} (E_{abs}) combinée à de plus fortes (faibles) valeurs en milieu de journée correspondait à une injection de rBC provenant de la PBL. A l'inverse, l'été était caractérisé par des M_{rBC} constants au cours de la journée malgré une influence de la PBL plus fréquente, ce qui tend à montrer que les variations de M_{rBC} sont en majorité gouvernées par le transport régional et de grande échelle en FT. L'analyse couplée du rapport $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ et du transport des masses d'air a révélé des sources supplémentaires de rBC issues de la combustion de biomasse en été, à l'origine d'une augmentation de M_{rBC} et de E_{abs} . La tendance journalière estivale de E_{abs} était inversée par rapport à celle d'hiver, avec des maximas en mi-journée autour de ~ 2.9 . Nous émettons l'hypothèse que cette variation journalière pourrait être due à des processus photochimiques affectant l'état de mélange du rBC plutôt qu'à un changement de source de BC.

Les deux années d'observations des propriétés du BC présentées dans cette étude fournissent des données quantitatives nécessaires aux modèles de climat régionaux et globaux, et peuvent contribuer à réduire les biais entre les effets prédits et mesurés du BC sur le bilan radiatif et le climat. Ces résultats mettent en évidence les apports complexes de la source d'émission du BC, des voies de transport, de la dynamique atmosphérique et de la réactivité chimique à l'absorption lumineuse du BC.

5.3 Article : *Higher absorption enhancement of black carbon in summer shown by two year measurements at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees*

Cet article a été accepté pour publication dans le journal "Atmospheric Chemistry and Physics".

Les suppléments de cet article sont disponibles en annexe B.

Higher absorption enhancement of black carbon in summer shown by two year measurements at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees

Sarah Tinorua¹, Cyrielle Denjean¹, Pierre Nabat¹, Thierry Bourrienne¹, Véronique Pont², François Gheusi², and Emmanuel Leclerc²

¹CNRM, Université de Toulouse, Météo-France, CNRS, Toulouse, France

²Laboratoire d'Aérodologie, UPS Université Toulouse 3, CNRS (UMR 5560), Toulouse, France

Correspondence: Sarah Tinorua (sarah.tinorua@umr-cnrm.fr), Cyrielle Denjean (cyrielle.denjean@meteo.fr)

Abstract. Particles containing Black Carbon (BC) strongly absorb light, causing substantial radiative heating of the atmosphere. The climate-relevant properties of BC are poorly constrained in high-altitude mountain regions, where many complex interactions between BC, radiation, clouds and snow have important climate implications. This study presents two-year measurements of BC microphysical and optical properties at the Pic du Midi (PDM) research station, a high-altitude observatory located at 2877 m above sea level in the French Pyrenees. Among the long-term monitoring sites in the world, PDM is subject to limited influence from the planetary boundary layer (PBL), making it a suitable site for characterizing the BC in the free troposphere (FT).

The classification of the dominant aerosol type using aerosol spectral optical properties indicates that BC is the predominant aerosol absorption component at PDM and controls the variation in Single Scattering Albedo (SSA) throughout the two years. Single-particle soot photometer (SP2) measurements of refractory BC (rBC) show a mean mass concentration (M_{rBC}) of 35 ng m^{-3} and a relatively constant rBC core mass-equivalent diameter of about 180 nm, which are typical values for remote mountain sites. Combining the M_{rBC} with in situ absorption measurements a rBC mass absorption coefficient (MAC_{rBC}) of $9.2 \pm 3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at $\lambda=880 \text{ nm}$ has been obtained, which corresponds to an absorption enhancement (E_{abs}) of ~ 2.2 compared to that of bare rBC particles with equal rBC core size distribution. A significant reduction in the $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ ratio when precipitation occurred along the air mass transport suggests wet removal of rBC. However we found that the wet removal process did not affect the rBC size, resulting in unchanged E_{abs} . We observed a large seasonal contrast in rBC properties with higher M_{rBC} and E_{abs} in summer than in winter. In winter a high diurnal variability of M_{rBC} (E_{abs}) with higher (lower) values in the middle of the day was linked to the injection of rBC originating from the PBL. On the contrary, in summer, M_{rBC} showed no diurnal variation despite more frequent PBL conditions, implying that M_{rBC} fluctuations are rather dominated by regional and long-range transport in the FT. Combining the $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ ratio with air mass transport analysis, we observed additional sources from biomass burning in summer leading to an increase in M_{rBC} and E_{abs} . The diurnal pattern of E_{abs} in summer was opposite to that observed in winter with maximum values of ~ 2.9 observed at midday. We suggest that this daily variation may result from a photochemical process driving rBC mixing state rather than a change in BC emission sources.

Such direct two-year observations of BC properties provide quantitative constraints for both regional and global climate models and have the potential to close the gap between model predicted and observed effects of BC on regional radiation budget and climate. The results demonstrates the complex influence of BC emission sources, transport pathways, atmospheric dynamics and chemical reactivity in driving the light absorption of BC.

1 Introduction

Black Carbon (BC) is a light-absorbing carbonaceous aerosol produced by incomplete combustion of fossil fuels, including anthropogenic emissions from traffic, residential heating and cooking, power plants, industries, but also natural emissions such as biomass burning (Bond et al., 2013; Bond and Bergstrom, 2006). Recent scientific assessments of the 6th IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) report (Szopa et al., 2021) estimates that BC is the most absorbing atmospheric aerosol with a best estimate of effective radiative forcing around $+0.107 \text{ W m}^{-2}$, thereby increasing the global mean surface air temperature by $0.063 \text{ }^\circ\text{C}$ for the period 1750–2019 (Szopa et al., 2021). The contribution of BC to climate change is estimated to be among the highest uncertainties ($\sim 90\%$) in climate models, limiting their accuracy (Bellouin et al., 2020). The large uncertainty of BC direct radiative forcing due to BC-radiation interactions can be attributed, in addition to uncertainties in BC emissions and lifetime, to variations of its optical properties that are neglected by climate models (Matsui et al., 2018).

A crucial factor in estimating the BC radiative effect is the mass absorption cross-section (MAC_{BC}), which is defined as the light absorption-equivalent cross-section of BC per unit of mass concentration (M_{BC}). The MAC_{BC} can be calculated either by dividing the measured absorption coefficient of BC by its mass concentration or by using Mie's Theory and the BC size distribution and coating thickness as input variables. Observations show that the BC radiative forcing is likely underestimated by around 10 to 40% in current climate models due to too low simulated MAC_{BC} (Bond et al., 2013; Boucher et al., 2016; Matsui et al., 2018; Myhre and Samset, 2015). In-situ measurements of MAC_{BC} have reported a wide range of values, from $3.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wei et al., 2020). Although such high variability can be attributed, in part, to the determination method of the MAC_{BC} based on M_{BC} and absorption measurement techniques, differences in MAC_{BC} values were found even for the same measurement technique.

Values of MAC_{BC} depend on BC microphysical and chemical properties, which are related to their emission sources (Schwarz et al., 2008) and the effects of aging processes during the transport in the atmosphere (Ko et al., 2020; Laborde et al., 2013; Sedlacek et al., 2022). Freshly emitted BC is made of porous, fractal-like aggregates of nanoparticles (Beeler and Chakrabarty, 2022; China et al., 2013) that can become coated by condensation and/or coagulation with non-BC components (such as sulfate, nitrate, and organic components) during atmospheric aging (Fierce et al., 2020). Conversely this coating can be removed through evaporation and/or chemical processing via the production of more volatile substances (Sedlacek et al., 2022). Numerous studies have demonstrated that coating of BC with non-absorbing materials is accompanied by an enhancement of light absorption (E_{abs}) through the so-called lensing effect (Cappa et al., 2012; Denjean et al., 2020; Yuan et al., 2021; Healy et al., 2015; Liu et al., 2015; McMeeking et al., 2014; Peng et al., 2016; Van de Hulst, 1957; Xie et al., 2019; Schwarz

et al., 2006; Yus-Díez et al., 2022). However, most of these measurements were performed in the Planetary Boundary Layer (PBL) and over short periods from a few hours to as long as a season.

Both observations and model simulations pointed out an amplification of the warming rate by greenhouse gases and absorbing aerosols at high-mountain sites compared to PBL areas (Gao et al., 2018; Liu et al., 2009; Pepin et al., 2019; Rangwala, 2013). López-Moreno et al. (2014) have shown by running several regional climate models that the occurrence of winter warm events in the Spanish Pyrenees will gradually increase until 2080. This includes an increase in the number of warm days and nights and the number of snow/ice melting days at altitudes above 2000 m above sea level (asl). This so-called Elevation Dependent Warming (EDW) has been reviewed by the Mountain Research Initiative EDW Working Group, 2015, who listed the possible mechanisms behind this phenomenon (Pepin et al., 2015). Among the reasons given, BC is a potential driver of EDW by both absorbing solar radiation in the troposphere and decreasing the surface albedo when deposited on the cryosphere, thereby accelerating snow melt (Réveillet et al., 2022). In addition, BC has been found to have a higher radiative effect when it is located above clouds rather than near the surface (Samset and Myhre, 2015; Sanroma et al., 2010). All these findings highlight the importance of studying BC at high altitude mountain sites, where its effects on climate could be even more significant.

This study presents two-year continuous measurements of BC and aerosol properties conducted during the Hygroscopic properties of Black Carbon (h- BC) campaign at the high-altitude long-term monitoring station Pic du Midi (PDM). Located at 2877 m asl in the French Pyrenees, PDM has been early identified as a clean remote station (Marenco et al., 1994).

This paper aims to provide comprehensive picture of the seasonal and diurnal variability of rBC properties at PDM, and to explore the processes driving these properties. Specifically, the following questions are addressed:

1. What are the air mass transport pathways impacting PDM ?
2. What is the seasonal variability of aerosol optical properties and dominant aerosol types ? What is the specific contribution of rBC to aerosol absorption ?
3. How do the microphysical and optical properties of rBC vary on a seasonal and daily basis ?
4. What are the roles of wet deposition, source and transport pathway in driving rBC absorption ?

2 Methods

2.1 Measurement site and observation period

Measurements were performed at the Pic du Midi (PDM, 42.9° N, 0.1° E, 2877 m. asl) mountain research station in the French Pyrenees. This station is part of the Pyrenean Platform for Observation of the Atmosphere (P2OA)¹.

As shown in Fig. 1, the site is located 150 km east of the Atlantic coast. The high isolated summit lies around 20 km north of the main ridge of the Pyrenees (on the France-Spain border) and thus closely overlooks the French plain. Using a backward

¹<http://p2oa.aeris-data.fr>

particle dispersion model, Henne et al. (2010) found the influence of local anthropogenic emissions to be very limited at PDM, and classified the station in the “mostly remote” category. Collaud Coen et al. (2018) defined an “ABL-Topoindex” as a metrics of the atmospheric boundary layer influence for a mountain site. PDM has been found to have a low ABL-Topoindex, similar to other Alpine high altitude stations. PDM is thus a suitable site to study both the background lower free troposphere (FT) over
90 long timescales and injection of air masses from the PBL (Hulin et al., 2019; Tsamalis et al., 2014; Fu et al., 2016; Maruszczak et al., 2017). Long-term monitoring of numerous meteorological, gas and aerosol parameters has been conducted for mostly two decades, notably through the Global Atmospheric Watch (GAW) program of the World Meteorological Organization (WMO), as well as the national research infrastructure ACTRIS-France. Results from the h-BC campaign performed from February 2019 to January 2021 at PDM (in addition to the routine measurements) are presented in this paper.

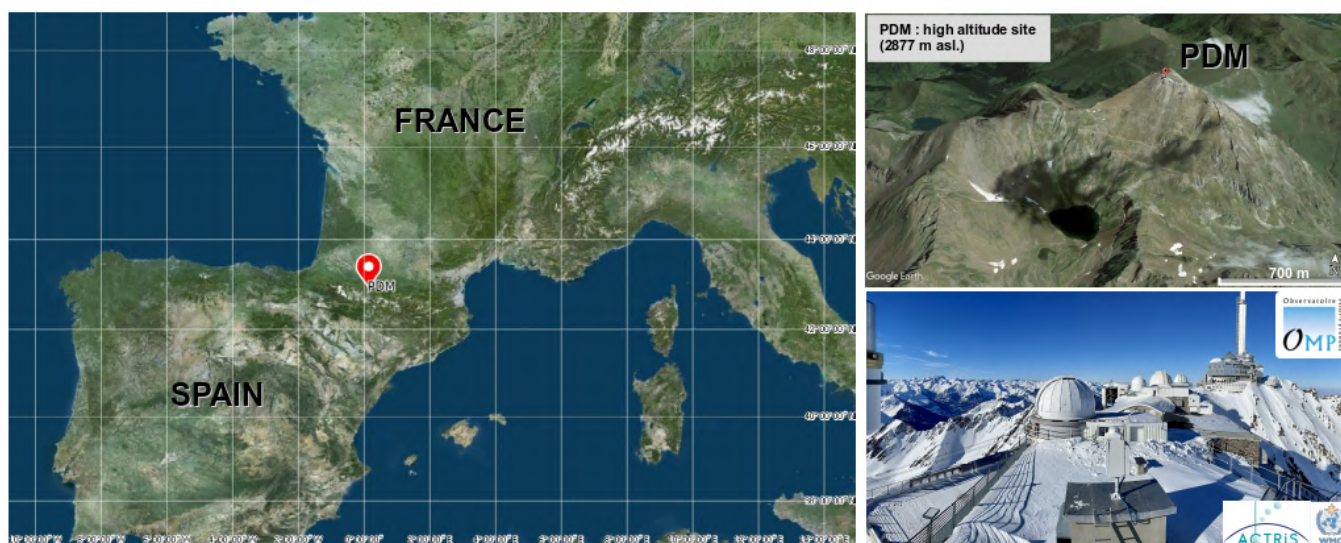


Figure 1. Geographical location of the Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees (©IGN and ©Google Earth).

95 2.2 Instrumentation

2.2.1 Total inlet

All particle-measuring instruments sampled air taken in parallel from a whole air inlet, located 2 m above the building roof. This inlet is used for the long-term observations in mountainous sites and designed to maintain an isokinetic and laminar flow. The main flow rate was fixed at about 460 l min^{-1} . The splitter was fixed at the end of the stainless tube. The hat of the whole
100 air inlet and the stainless tube were both thermo-regulated in order to avoid frost and gradually regulate the temperature of the sampled air to the measurement room. The air was heated to around 20°C in order to perform aerosol in-situ measurements at a relative humidity lower than 30 %. The instrumental room temperature was regulated at around 20°C . The annual cycle of the dew point temperature varied between about -10° and $+5^\circ\text{C}$.

2.2.2 Black carbon measurements

105 BC can be measured by different methods which are based on different BC properties. Petzold et al. (2013) defined a specific nomenclature for BC according to the BC quantification method. Following the recommendation of the authors, BC quantified by laser-induced incandescence, filter-based absorption and thermal-optical analysis will be referred to as refractory black carbon (rBC), equivalent black carbon (eBC) and elemental carbon (EC), respectively. More general discussion on BC without focusing on its measurement technique will be referred to as BC. The mass concentration of rBC and rBC size distribution were
110 measured by a single-particle soot photometer (SP2, Droplet Measurement Technology, Longmont, CO, USA). Its operating principles have been described in previous articles (Gao et al., 2007; Moteki and Kondo, 2007; Schwarz et al., 2006). In short, this instrument uses a laser-induced incandescence technique which quantifies rBC mass in single particles. A continuous intracavity laser beam (Nd:YAG; $\lambda=1064$ nm) is used to heat rBC-containing particles to their vaporization point. The measured incandescence signal of an individual rBC-containing particle can be converted to a rBC mass, using a calibration curve
115 obtained by recording the incandescence signal peak height of mobility size-selected fullerene soot (Alfa Aesar, lot #FS12S011) and assuming BC mass density of 1.8 g cm^{-3} (Moteki and Kondo, 2010). This calibration was performed twice a year and did not change during the two-year of the measurement campaign.

The SP2 data were processed using a Python code following the method used in the SP2 Toolkit from the Paul Scherer Institute (Gysel et al., 2009). A comparison of M_{rBC} resulting from the SP2 Toolkit with our Python processing is presented
120 in the Text S1 in the Supplement. The SP2 used in this study measured rBC cores over a size range between 90 and 580 nm. However, the observed size distributions showed that an important fraction (around 12%) of M_{rBC} at diameters below 90 nm is not measured by the SP2 (Fig. S2 in the Supplement). Because of these small-mode particles outside the SP2 detection range, the quantification of M_{rBC} could be underestimated. To compensate the missing mass the observed rBC size distributions have been fitted daily using the sum of three individual lognormal distribution to extrapolate rBC size distribution in the range 1
125 to 1000 nm. The position of the three modes were constrained in the following ranges : Mode 1 : $50 < D_{\text{g}} < 100$ nm and $1.2 < \sigma_{\text{g}} < 3$; Mode 2 : $150 < D_{\text{g}} < 250$ nm and $1.3 < \sigma_{\text{g}} < 2.9$; Mode 3 : $350 < D_{\text{g}} < 500$ nm and $1 < \sigma_{\text{g}} < 3$, with D_{g} and σ_{g} the geometric mean diameter and the geometric standard deviation, respectively. Using the fitting procedure, a time-dependent missing mass correction was applied to the observed M_{rBC} to calculate to overall M_{rBC} . The average missing mass correction factor over the campaign was 1.2 ± 1.1 (Mean value \pm STD). More details on the SP2 data procedure can be found in the
130 Text S2 in the Supplement. The extent to which the uncertainty of this fitting procedure contributes to the overall M_{rBC} was quantified by comparing the M_{rBC} calculated from the observed BC size distribution and the fit curve over the SP2 size range. An excellent match was obtained between the measured and fitted size distribution, resulting in differences of less than 0.2 %. The combined uncertainty on the M_{rBC} was estimated to be about 24.5 % by calculating the quadratic sum of the measurement uncertainties on sampling flow, anisokinetic sampling errors, and missing mass correction factor.

135 2.2.3 Aerosol properties

A Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), combining a differential mobility analyzer (DMA, model 3071, TSI Inc., Shoreview, USA) and a CPC (model 3772, TSI Inc., Shoreview, USA) allowed the determination of aerosols size distribution between 12.6 nm and 532.6 nm.

140 Aerosol scattering coefficients (σ_{sca}) at three wavelengths (450, 525 and 635 nm) were measured with an integrating nephelometer (model Aurora 3000, Ecotech Pty Ltd, Knoxfield, Australia). A calibration with carbon dioxide and filtered air was performed every three months. The instrument measures σ_{sca} in the angular range 10-170°, and the correction of Müller et al. (2011) was used to account for the angular truncation errors.

145 Aerosol absorption coefficients (σ_{abs}) were measured by a seven-wavelength aethalometer (model AE33, Magee Scientific Company, Berkeley, USA, measuring wavelengths : 370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm). This instrument measures light attenuation through a filter on which aerosol sample is deposited. The aethalometer filter loading effect was corrected online by the dual-spot manufacturer correction proposed by Drinovec et al. (2015). The multiple scattering parameter used to correct the measured attenuation was set to 3.22, according to the value obtained at $\lambda=880$ nm by Yus-Díez et al. (2021) at the mountainous site of Montsec d'Ares located less than 200 km from the PDM (see the Table S3 in the Supplement of Yus-Díez et al. (2021)). Uncertainty on the corrected σ_{abs} was estimated to be 35 % (Zanatta et al., 2016). The detection limit of the
150 aethalometer is 0.039 Mm^{-1} (corresponding to an equivalent black carbon mass concentration of $0.005 \mu\text{g m}^{-3}$).

2.2.4 Gas-phase measurements

Two different instruments have been deployed to measure carbon monoxide (CO) with a final time resolution of one hour: an IR-absorption analyser (model 48CTL, TEI Thermo Environment Instruments, New Delhi, India) placed close to the aerosol instrumentation in order to detect pollution plumes produced locally at PDM and a Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS,
155 model G2401, Picarro, Santa Clara, USA), located in an other building, used to measure the background carbon monoxide (CO) concentration (See Section 2.3).

A key issue in our study is the distinction between FT and PBL-influenced air masses. Optical properties of BC depend on its aging and transport pathways in the atmosphere, so it is crucial to determine whether it has been transported over the PBL or in the FT. For this purpose, we routinely monitor the diurnal cycle of radon (^{222}Rn) volumetric activity at PDM with a 1500-L
160 high-sensitivity radon monitor (model D1500, ANSTO Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australia) (Whittlestone and Zahorowski, 1998). Radon is an inert radioactive gas emitted from ice-free soils with a half-life of 3.8 days, making it the most reliable tracer to discriminate between the FT and PBL- influenced air masses (Chambers et al., 2013).

2.3 Determination of intensive aerosol and BC properties

165 The spectral dependence of σ_{abs} was characterized by the Absorption Ångström Exponent ($\text{AAE}_{\text{aer},450-635}$) calculated between 450 and 635 nm as follows :

$$AAE_{aer,450-635} = \frac{-\log\left(\frac{\sigma_{abs,450}}{\sigma_{abs,635}}\right)}{\left(\log\left(\frac{450}{635}\right)\right)} \quad (1)$$

For this calculation, $\sigma_{abs,470}$ and $\sigma_{abs,660}$ from the aethalometer were adjusted at the wavelengths of 450 and 635 nm measured by the nephelometer using the AAE calculated from the aethalometer between 370-470 nm and 590-660 nm. $AAE_{aer,450-635}$ provides information about the chemical composition of atmospheric aerosols. Pure BC absorbs radiation across the whole solar spectrum with the same efficiency; thus, it is characterized by $AAE_{aer,450-635}$ around 1 (Bond et al., 2013). Conversely light-absorbing organic particles known as brown carbon (BrC), as well as dust particles generally have an $AAE_{aer,450-635}$ greater than 2 (Sun et al., 2007; Bergstrom et al., 2007; Schuster et al., 2016).

The wavelength dependence of σ_{sca} can be characterized by the Scattering Ångström Exponent ($SAE_{aer,450-635}$) calculated between 450 and 635 nm, as :

$$SAE_{aer,450-635} = \frac{-\log\left(\frac{\sigma_{sca,450}}{\sigma_{sca,635}}\right)}{\left(\log\left(\frac{450}{635}\right)\right)} \quad (2)$$

$SAE_{aer,450-635}$ describes the relative contribution of fine and coarse mode particles (Clarke and Kapustin, 2010). Small values of $SAE_{aer,450-635}$ indicate a higher contribution of large aerosol particles (e.g. dust and sea salt), while large values of $SAE_{aer,450-635}$ indicate relatively smaller aerosol particles (Cappa et al., 2016).

The aerosol Single Scattering Albedo ($SSA_{aer,\lambda}$) was calculated at the wavelengths of $\lambda = 450, 525$ and 635 nm using the following equation :

$$SSA_{aer,\lambda} = \frac{\sigma_{sca,\lambda}}{\sigma_{sca,\lambda} + \sigma_{abs,\lambda}} \quad (3)$$

$SSA_{aer,\lambda}$ describes the relative importance of scattering and absorption to the total light extinction. Thus, it indicates the potential of aerosols to cool or warm the atmosphere. To calculate $SSA_{aer,\lambda}$, σ_{abs} was first calculated at the proper wavelength λ using the AAE calculated at the closest wavelengths ($AAE_{aer,370-470}$ to retrieve $\sigma_{abs,450}$, $AAE_{aer,520-590}$ for the $\sigma_{abs,525}$, and $AAE_{aer,590-660}$ for the $\sigma_{abs,635}$).

The $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ emission ratio was calculated to provide information on the combustion sources, as well as on BC wet deposition (Baumgardner et al., 2002). First, the background CO concentrations were estimated by taking the rolling 5th percentile of the values on a 14-day time window and then calculating a monthly mean (see Fig. S3 in the Supplement) based on the method of Kanaya et al. (2016). ΔCO was then calculated by subtracting the monthly background CO concentration to any measured hourly CO value. ΔM_{rBC} was considered to be equal to M_{rBC} , because we assume that the background BC is zero since the atmospheric lifetime of BC is known to be of a few days (Park et al., 2005). By contrast CO lifetime is estimated at several days (Bey et al., 2001).

The Mass Absorption cross-section of rBC (MAC_{rBC}) was determined as :

$$MAC_{rBC} = \frac{\sigma_{abs,880}}{M_{rBC}} \quad (4)$$

195 M_{rBC} below the 5th and above the 95th percentile were filtered before MAC_{rBC} calculations to reduce the influence of outliers in statistical analyses. In addition, we filtered out periods when dust were sampled at PDM for the calculation of MAC_{rBC} since Yus-Díez et al. (2021) observed significant biases in the multiple scattering correction of the aethalometer AE33 during such events.

The light-absorption enhancement factor E_{abs} can be determined as the MAC_{rBC} value normalized by a reference value for
200 pure, uncoated (bare) rBC:

$$E_{abs} = \frac{MAC_{rBC}}{MAC_{bare,rBC}} \quad (5)$$

Three different methods are generally used to estimate $MAC_{bare,rBC}$: the first one is to remove the coating of BC with a thermodenuder and measure the corresponding absorption (Cappa et al., 2012; Healy et al., 2015; Yuan et al., 2021); the second one is to extrapolate measurements of MAC_{rBC} as a function of the measured rBC mixing ratio (Cappa et al., 2019; Yuan et al.,
205 2021); and the third one consists in calculating $MAC_{bare,rBC}$ from the measured rBC size distribution using Mie's theory and the mean geometric rBC diameter (Zanatta et al., 2018; Liu et al., 2017, see the Supplementary Fig. 4). Here we used the latter method by assuming a rBC refractive index of $1.95 - 0.79i$ at $\lambda=880$ nm (Bond and Bergstrom, 2006). The calculation of $MAC_{bare,rBC}$ using Mie's theory assume a simplified spherical assumption of rBC morphology. However rBC may exhibit complex morphologies whose optical behavior is imperfectly predicted by Mie's theory, introducing a bias in the retrieved
210 $MAC_{bare,rBC}$ (Saleh et al., 2016). It might be considered that Mie's theory is suitable for estimating the absorption of highly aged rBC, which exhibit an internally mixed core-shell structure. China et al. (2015) used this method to calculate the E_{abs} of rBC in a high-altitude site of the Azores Islands because the large majority (70%) of these long-range transported particles were found highly compacted. Several studies found that Mie's scattering model captures basic optical properties of BC in biomass burning plumes (Liu et al., 2017; Denjean et al., 2020). Zanatta et al. (2018) calculated MAC_{rBC} of heavily coated
215 rBC particles from the Arctic region using Mie's theory and found consistent results with direct measurements. In addition to the morphology, the $MAC_{bare,rBC}$ calculation is also very sensitive to the refractive index of rBC core (Sorensen et al., 2018). Liu et al. (2020b) summarized the changes in MAC values induced by the use of different refractive indexes. They reported deviations from -7 % to -35 % to the MAC_{BC} value of $7.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ recommended by Bond and Bergstrom (2006).

Time periods with high humidity (95%) or precipitation were filtered before analysis to avoid artifacts in the sampling inlet.
220 Under precipitation some water droplet may indeed enter in the aerosol inlet and change both the inlet cut off diameter and the measured aerosol size distribution. This would bias all the measured aerosol properties. We also filtered periods where hourly CO concentrations exceeded 200 ppb in order to exclude local pollution events, e.g. due to snow removal of the touristic platform.

All aerosol and gas measurements were converted to standard temperature and pressure (273.15 K and 1013.25 hPa).

225 2.4 Identification of air mass origins

The Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) (Draxler and Hess, 1997) was used to calculate air masses backtrajectories. This model uses 3-hourly atmospheric data from the Global Data Assimilation System (GDAS) of the National Center for Environmental Prediction (NCEP) in a $1^{\circ}\times 1^{\circ}$ spatial resolution. More information can be found on <https://www.ready.noaa.gov/index.php>. A backtrajectory was run at 12:00 UTC for each day, going back 72 hours, for the two
230 years of the campaign. Precipitation rates along the back trajectories were also computed from the HYSPLIT calculations, in order to classify days when the air masses arriving at PDM encountered precipitation or not in the past 72 hours.

To discriminate FT and PBL-influenced air masses (hereafter referred as PBL/FT conditions), we followed a methodology proposed initially by Griffiths et al. (2014), assuming that the diurnal radon increase, which is typically observed at mountain sites during the daytime, is the result of transport of PBL air by thermal anabatic winds up to the summits. The method first
235 consists in ranking the days of the sampling period by decreasing anabatic influence (details in the Supplement and in Griffiths et al. (2014)). A threshold rank (here 282, see Fig. S5 and the associated Text S3 in the Supplement) can then be determined to separate days with or without anabatic influence in the daytime.

In our study, it was necessary to select the observation hours strongly influenced by the boundary layer. To do this, we selected the first 200 anabatic days in the ranking, and from these days, all the hours when radon activity was greater than the
240 median value for the current day.

We also needed an ensemble of observation hours with minimum influence of the PBL. In the latter case, we selected hours in the non-anabatic days (i.e. ranked after 282) with radon activity below the median value for the current day.

3 Results

3.1 Meteorology and air mass classification

245 In the following, seasons are defined as follows: winter (December, January, February), spring (March, April, May), summer (June, July, August), and autumn (September, October, November). The meteorological conditions at PDM during the campaign are described in Fig. S6 and the associated Text S4 in the Supplement.

The backward trajectories performed with the HYSPLIT model on 72-hour time periods of time were assigned to six geographical zones, according to the position of their starting point (shown in Fig. 2): North-west Europe, Continental Europe,
250 Med-Africa, Atlantic Spain, North Atlantic and Local (within a circular zone of 100 km radius around PDM). The transport to PDM was generally from the west or south, ie. from the North Atlantic and Atlantic Spain zones. It should also be noted that 99% of all atmospheric backward trajectories modelled to PDM reveal long-range transport (>100 km).

The analyses of the diurnal cycle of radon concentrations allowed to determine the FT and PBL conditions prevailing at the site following the methodology presented in Section 2.4. Details on the statistical results can be found in Table S1 in the
255 Supplement. Over the campaign, 1149 hours were clearly identified as FT-influenced conditions, which represents 56% of the total classified hours. In winter, FT and PBL conditions occurred roughly 74% and 26% of the analyzed time, respectively,

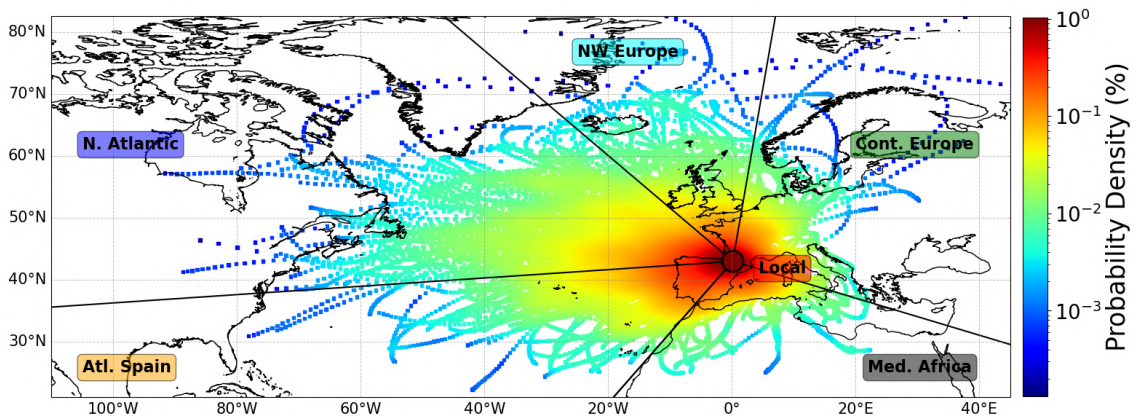


Figure 2. 72-hour Back trajectories of air masses measured at PDM over the measurement period 2019-2020. Geographical boundaries of the sectors used to classify the air mass back-trajectories are overlaid.

against 48% and 52% for summer, respectively. These results are broadly in agreement with the previous study by Hulin et al. (2019) at PDM, which quantified around 47 % of the days as PBL-influenced over a 10 years period. The PBL conditions occurred mostly around 15:00 UTC (see Fig. S5 in the Supplement), consistent with the dynamics at mountain sites where
 260 plain-to-mountain winds and along-valley winds become the strongest in the afternoon (Whiteman, 2000).

3.2 Aerosol optical properties and classification of aerosol types

Figure 3 presents daily time series and statistics of aerosol optical properties over the two-year measurement period. The average SSA \pm GSD (Geometric Standard Deviation) were 0.94 ± 0.06 , 0.94 ± 0.07 and 0.95 ± 0.08 at 450, 525 and 635 nm, respectively (Fig. 3a). These values are in the range of those observed at mountain sites in Southern Europe (Bukowiecki et al., 2016; Laj et al., 2020; Pandolfi et al., 2014). The mean value \pm GSD of $\sigma_{\text{abs},880}$ was $0.27 \pm 0.25 \text{ Mm}^{-1}$ (Fig. 3b),
 265 which falls in the range of 0.14 to 1.23 Mm^{-1} obtained at Jungfraujoch and Montsec (Bukowiecki et al., 2016; Pandolfi et al., 2014). The average $\sigma_{\text{sca}} \pm$ GSD were $15.5 \pm 16.1 \text{ Mm}^{-1}$, $13.4 \pm 13.9 \text{ Mm}^{-1}$ and $12.2 \pm 12.9 \text{ Mm}^{-1}$ at 450, 525 and 635 nm, respectively (Fig. 3c). These weak values of σ_{abs} and σ_{sca} can be explained by the remote mountain site type, where almost no aerosols are locally emitted. There was a clear seasonality of aerosol optical properties. SSA at the three wavelengths exhibited
 270 the lowest monthly mean values in spring-summer (0.94 ± 0.02 at $\lambda = 525 \text{ nm}$) and the highest in autumn-winter (0.99 ± 0.01 at $\lambda = 525 \text{ nm}$), as shown in Fig. 3a). Simultaneously, the highest monthly mean SAE values were observed in spring-summer (1.23 ± 0.70) and reached a minimum in the winter (-0.25 ± 0.16) (Fig. 3d). This anticorrelation suggests a higher fraction of absorbing and fine particles relative to purely scattering and coarse particles at PDM during the spring-summer. Interestingly different trends can be observed between the summer and spring seasons. During spring 2019 the decrease of
 275 SSA is correlated with a slight enhancement of $\sigma_{\text{abs},880}$ (Fig. 3b) and a decrease of σ_{sca} at all wavelengths. In summer the increase of $\sigma_{\text{abs},880}$ lead to values multiplied by a factor of four, while both SSA and SAE remained rather constant. All

these parameters combined indicate a similar dominant aerosol type reaching PDM but with stronger contribution in summer. This noteworthy seasonality of aerosol optical properties has previously been observed at other high mountain sites in Europe (Andrews et al., 2011; Collaud Coen et al., 2011; Laj et al., 2020; Pandolfi et al., 2018). The higher concentration of small and absorbing particles in summer at PDM could be attributed to a higher anthropogenic BC influence favored by strong vertical mixing and a higher PBL height, a higher occurrence of wildfires emitting large amounts of BC and Brown Carbon (BrC), or a lower precipitation rate.

In order to investigate these different hypotheses, a classification of the dominant aerosol type sampled at PDM was performed by using the spectral dependency of aerosol optical properties. Figure 4 shows AAE as a function of SAE, overlaid with the aerosol classification matrix from Cappa et al. (2016). Aerosols with the highest SSA values (violet points) tend to fall on the left-hand side of the plot with SAE values below 0, indicative of large particles such as marine sea salt, continental dust or highly processed/coated particles. The presence of large marine and dust aerosols is in line with backward trajectories showing a dominant origin of air masses coming from the Atlantic Ocean and Iberian Peninsula as far as North Africa (e.g. Fig. 2). Dust being a strong light absorber, it is expected to lower the mean aerosol SSA. However Fig. 4 shows that SSA for dust-dominated aerosol (classified as having AAE values above 2) are quite similar as those for remote marine aerosol (classified as having AAE values below 1). Although Europe frequently experiences African dust events (Denjean et al., 2016; Dumont et al., 2023), our results indicate that these dust events were not absorbing enough to substantially lower the aerosol SSA at PDM. This is supported by previous estimates of SSA ranging between 0.90 and 1.00 for dust particles transported in the Mediterranean region (Mallet et al., 2013; Denjean et al., 2016).

There was a natural clustering of the most light absorbing aerosols with $SSA < 0.9$ (pink to yellow points) on the middle of the plot, with sections on the lower side with AAE between 0.5 and 1.5, which Cappa et al. (2016) defined as the sections dominated by BC or a mix of BC and large particles. The success of aerosol classification schemes is largely dependent on uncertainties in AAE attribution for each aerosol species. Although $AAE = 1$ is often considered to be BC such as that in the classification by Cappa et al. (2016), observational and numerical estimates show a wide range of BC AAE from 0.6 to 1.3 (Kirchstetter et al., 2004; Liu et al., 2018) due to the variation of BC core size, coating thickness, composition and morphology (Liu et al., 2018; Zhang et al., 2018). Therefore it is possible that the large range of AAE values observed for the most light-absorbing aerosols were due to different microphysical and chemical properties of the BC sampled at PDM.

Interestingly almost none of the aerosols were classified as strong BrC and BC/BrC mixture (AAE and SAE values above 1.5), revealing a very low contribution of BrC to the aerosol absorption at PDM. An explanation could be the rapid BrC depletion within the first day after emission, by photobleaching or volatilization that has been observed in several studies (Forrister et al., 2015; Wong et al., 2019; Zeng et al., 2020). Altogether these results suggest that BC was the predominant absorption component of aerosols at PDM and controlled the variation of SSA throughout the two observation years.

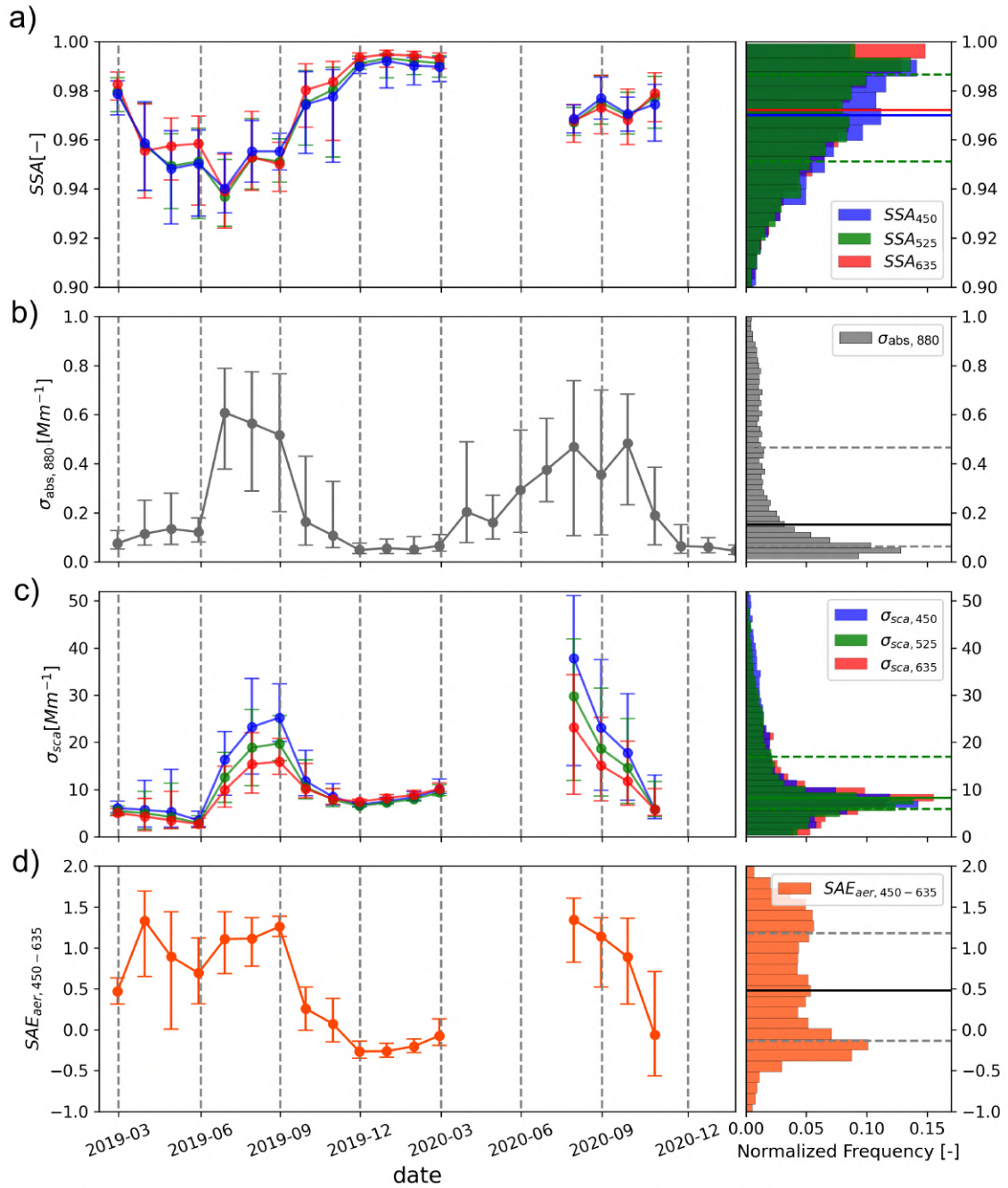


Figure 3. Time series (left) and statistical distributions (median, 25th and 75th percentiles, right) of aerosols optical properties measured at PDM in 2019-2020 with (a) Single Scattering Albedo at 450, 525 and 635 nm, (b) Absorption coefficient at 880 nm, (c) Scattering coefficients at 450, 525 and 635 nm and (d) Scattering Angström Exponent at 450-635 nm. The dots and bars on the time series represent the median, the 25th and 75th percentiles, respectively, with a monthly frequency. Histograms was computed using a 1-day time frequency. Vertical dashed lines represent the seasons boundaries.

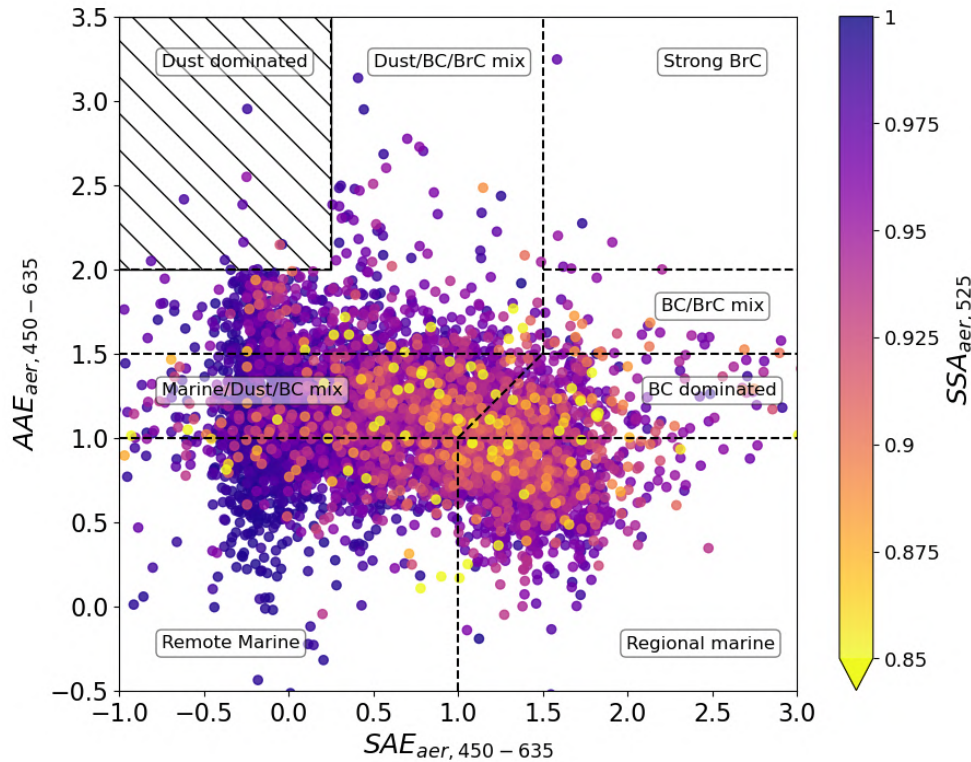


Figure 4. Hourly average Aerosols Absorption Angström Exponent vs. Scattering Angström Exponent calculated at 450-635 nm and colored as a function of the Single Scattering Albedo at 525 nm. The classification of aerosol type by Cappa et al. (2016) is also shown. The points in the dashed zone, representing dust events, were filtered before analyses of BC properties to avoid artifacts in the calculation of MAC_{rBC} .

3.3 rBC sources and properties

3.3.1 rBC mass concentration

310 Figure 5 shows the time series of the microphysical and optical properties of rBC. The mean M_{rBC} , shown in Fig. 5a, was 34.8 ± 35.7 (Mean \pm STD) $ng\ m^{-3}$, which is a typical level for remote mountain sites. For instance, Sun et al. (2021) observed M_{eBC} around $20\ ng\ m^{-3}$ from 9-years of measurements with a Multi-Angle Absorption Photometers (MAAP, model 5012, Thermo Scientific) at the Zugspitze-Schneefernerhaus station, Germany (2671 m asl). Motos et al. (2020) measured M_{rBC} around $9\ ng\ m^{-3}$ in summer at Jungfrauoch, Switzerland (3580 m asl). rBC represented around $7 \pm 5\ %$ of the total aerosol
 315 number concentration measured by the SMPS over the campaign. An increase of rBC number fraction by a factor 2.5 was found in summer ($9 \pm 5\ %$) compared to winter ($4 \pm 3\ %$). Simultaneously, $\sigma_{abs,880}$ increased by a factor 4 between winter and summer. Thus, it confirms that rBC contributed to a significant part of the aerosol absorption at PDM.

3.3.2 rBC emission sources

Figure 6 shows bivariate polar plots obtained by combining wind analysis and M_{rBC} with 1-hour time resolution in winter and summer. The densities of M_{rBC} data weighted by M_{rBC} values, and normalized by the maximum density of M_{rBC} were plotted as a function of wind direction and speed. The darkest areas of the wind pattern are those where the highest M_{rBC} was measured with a high occurrence, whereas lightest zones exhibit lowest measured M_{rBC} and/or a little occurrence of measurements. Note that locally emitted pollution at the measurement station was filtered before the analysis, limiting local M_{rBC} contributions emitted from the PDM station (i.e. section 2.3).

In summer, the highest M_{rBC} values were mainly associated with moderate wind speeds (above 5 m s^{-1}) and from the west and south west, suggesting a dominant regional transport (Fig. 6a). By contrast in winter (Fig. 6b), the highest M_{rBC} occurred mainly under more static atmospheric conditions (ie. for wind speeds below 5 m s^{-1}) and no evident wind direction dependency. These results suggest that local-scale emissions could be a major contributor to M_{rBC} in winter unlike summer. Further discussion on the role of PBL influence on M_{rBC} will be addressed in Section 3.4.2.

The $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ emission ratio, presented in Fig. 5b, shows a wide range of values from 0 to $10 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$, with a mean value of $1.93 \pm 2.12 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$. Summer ratios were generally higher than winter emission ratios, which could reflect either lower rBC scavenging during transport or different emission sources of rBC between seasons. Indeed, $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ emission ratio varies as a function of fuel types, combustion efficiencies and wet deposition by precipitation (Baumgardner et al., 2002; Taylor et al., 2014). This explains the high diversity of $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ emission ratios obtained in the literature worldwide, going from $0.5 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ at Jungfrauoch, Switzerland (Liu et al., 2010), to $9 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ in a biomass burning plume above Texas region during TexAQS 2006 campaign, USA (Spackman et al., 2010), if only studies using SP2 measurements are considered. Overall $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ from fossil fuel tends to exhibit lower values than those from biomass combustion (Guo et al., 2017; Pan et al., 2011; Zhu et al., 2019). To our knowledge the only available $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ measurements in Europe were performed during airborne measurements in the Cabauw industrial region, Netherlands, by McMeeking et al. (2010), who found very low values around $0.8 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$. The high time variability of $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ reflects important differences concerning the scavenging processes impacting BC and/or the relative contribution of biomass burning and fossil fuel emissions in the production of BC measured at PDM. These two different factors will be addressed in Section 3.4.

3.3.3 rBC mass size distribution

rBC mass median core size diameter ($D_{\text{rBC,core}}$) was quite constant during the campaign with a mean geometric diameter of $179 \pm 28 \text{ nm}$ (Fig. 5c). An exception occurred in early December 2019, where we detected the presence of large rBC particles with $D_{\text{rBC,core}}$ around 400 nm . However observations during this period may be the results of measurement uncertainties due to too low M_{rBC} (less than 10 ng m^{-3}). The $D_{\text{rBC,core}}$ values obtained at PDM are generally comparable to $D_{\text{rBC,core}}$ that has been reported ranging from 180 to 225 nm for well-aged background rBC (Liu et al., 2010; McMeeking et al., 2010; Schwarz et al., 2010; Shiraiwa et al., 2008). However, our values are slightly higher than previous observations at Jungfrauoch by Motos et al. (2020) who reported $D_{\text{rBC,core}}$ ranging from 130 and 150 nm in summer and winter. Instead of fitting the SP2

observations with a multimodal individual lognormal modes (e.g. Section 2.2.2), Motos et al. (2020) only took into account rBC particles with $D_{rBC,core} > 50$ nm (the lower detection limit of their SP2 version), which may bias the estimated SP2 mode of $D_{rBC,core}$ (Tinorua et al., in preparation).

355 3.3.4 rBC absorption

The ambient MAC_{rBC} was around 9.2 ± 3.7 $m^2 g^{-1}$ at $\lambda = 880$ nm (Fig. 5d). Several studies previously reported MAC_{BC} values between 8.9 and 13.1 $m^2 g^{-1}$ for measurements at $\lambda = 637$ nm in European mountain stations (Pandolfi et al., 2014; Yus-Díez et al., 2022; Zanatta et al., 2016). By using a AAE of unity, these values can be converted to MAC_{BC} between 6.4 and 9.5 $m^2 g^{-1}$ at $\lambda = 880$ nm. These studies used different measurement techniques, analysis method and correction factors
360 from ours for estimating MAC_{BC} that makes difficult the comparison of MAC_{rBC} derived from different instruments. Pandolfi et al. (2014) performed a linear regression between $\sigma_{abs,637}$ measured by a MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer) and daily M_{BC} values from off-line filter-based measurements by a SUNSET OCEC Analyser. Yus-Díez et al. (2022) and Zanatta et al. (2016) retrieved MAC_{BC} with these instruments by calculating the ratio between the two parameters instead of a linear regression. Because of the absence of a standard method for quantifying M_{BC} , the absolute uncertainties on the MAC_{BC}
365 obtained in the literature are very high ranging from ± 29 to $\pm 63\%$ (Zanatta et al., 2016).

In terms of seasonality we found systematically higher values of MAC_{rBC} in summer (monthly mean \pm STD of 10.3 ± 3.3 $m^2 g^{-1}$) compared to winter (8.3 ± 3.8 $m^2 g^{-1}$). Similar seasonal pattern was observed in Europe at Puy de Dôme (Zanatta et al., 2016, central France) and at Jungfraujoch (Swiss Alps) mountain sites (Motos et al., 2020). An opposite trend was observed at mountain sites affected by strong precipitation during monsoon such as the Tibetan Plateau and Himalayas regions
370 where both MAC_{BC} and M_{BC} exhibit maximum values in winter or autumn (Zhao et al., 2017; Srivastava et al., 2022). The same seasonal pattern with elevated values in winter/autumn compared to summer/spring was observed at several rural and urban sites in the PBL, which was attributed to greater emissions from residential heating combined to a lower PBL height (Zanatta et al., 2016; Kanaya et al., 2016; Yttri et al., 2007). However maximum of MAC_{BC} and M_{BC} in the PBL during cold periods is not a recurring observation even for a same measurement site. For instance Sun et al. (2022) showed that in Beijing
375 (China), due to the reduction of some predominant BC sources in winter consecutive to environmental policies, the annual cycle of M_{BC} changed over the years between 2012 and 2020.

Variations in MAC_{rBC} may exist for different reasons. We first addressed the question of whether the MAC_{rBC} depends on $D_{rBC,core}$ in Fig. S7 in the Supplement. There was no clear correlation between MAC_{rBC} and $D_{rBC,core}$, which indicates that the variation in BC size was not the cause of the MAC_{rBC} variability. This is because $D_{rBC,core}$ only varied within a relatively
380 narrow range (the 25th and 75th percentiles around 164 and 195 nm) during the campaign. The observed MAC_{rBC} values were converted to equivalent E_{abs} by dividing them by a reference MAC for pure uncoated BC ($MAC_{bare,BC}$). While values of $MAC_{bare,BC}$ are reported in the literature, estimation of campaign-specific $MAC_{bare,BC}$ allows for more robust determination of E_{abs} than using values from the literature since $MAC_{bare,BC}$ is dependent of the size of uncoated BC (Bond and Bergstrom, 2006; Adachi et al., 2007, 2010; Adachi and Buseck, 2013; Cappa et al., 2012). Here the mean $MAC_{bare,BC}$ was 4.15 $m^2 g^{-1}$

385 with values ranging from 3.90 to 4.37 m² g⁻¹ considering the standard deviation of the mean $D_{rBC,core}$, which is in reasonable agreement with literature assessments (Liu et al., 2020b).

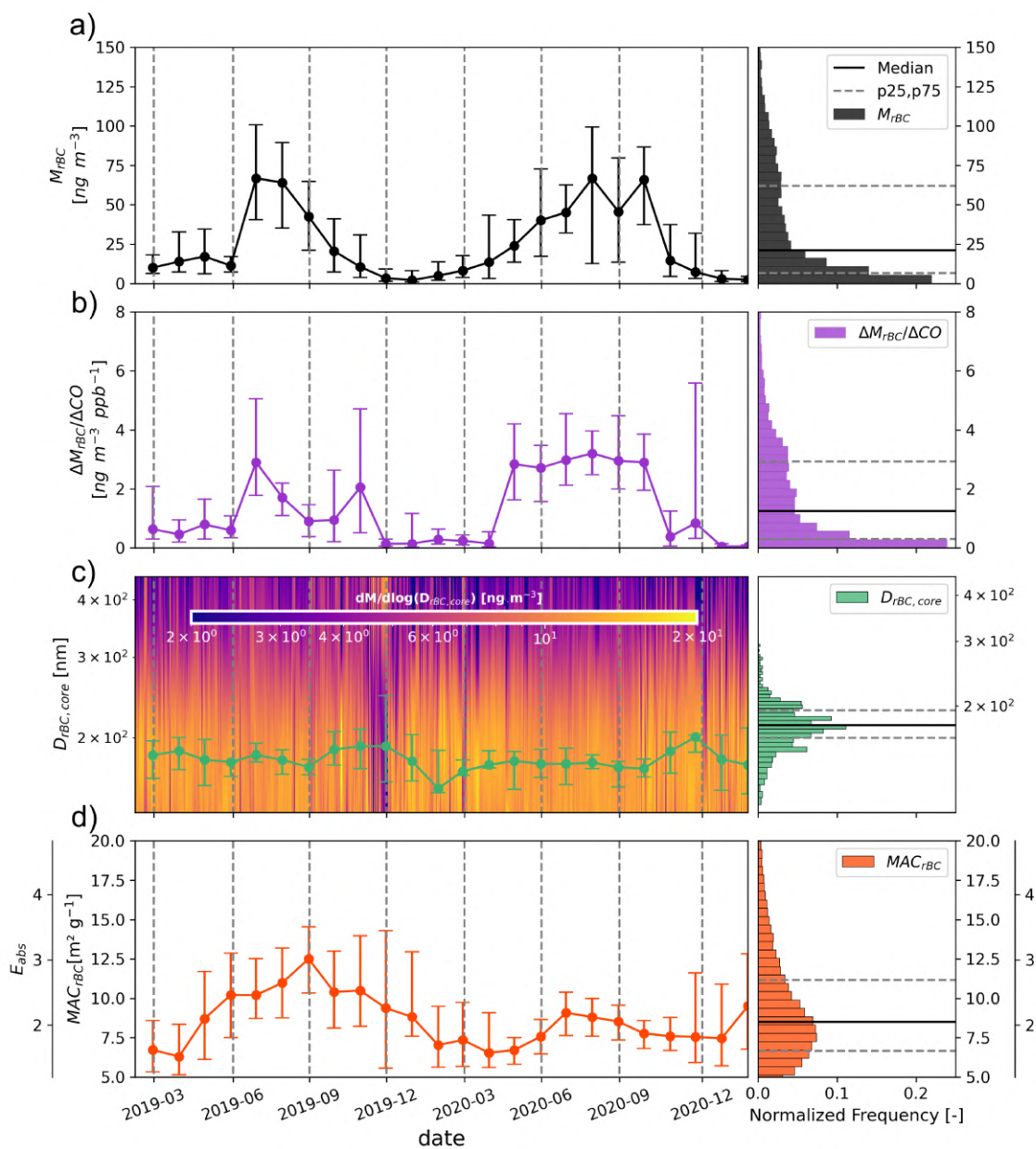


Figure 5. Time series (left) and statistical distributions (median, 25th and 75th percentiles, right) of rBC properties measured at PDM in 2019-2020. (a) rBC mass concentration, (b) $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ emission ratio, (c) rBC core mass size distribution with geometric diameter in green solid line, (d) rBC Mass Absorption Cross-Section and Absorption Enhancement at 880 nm. The dots and bars on the time series represent the median, the 25th and 75th percentiles, respectively, with a monthly frequency. Histograms was computed using a 1-day time frequency, as well as the colored background of the rBC core size distribution. Vertical dashed lines represent the seasons boundaries.

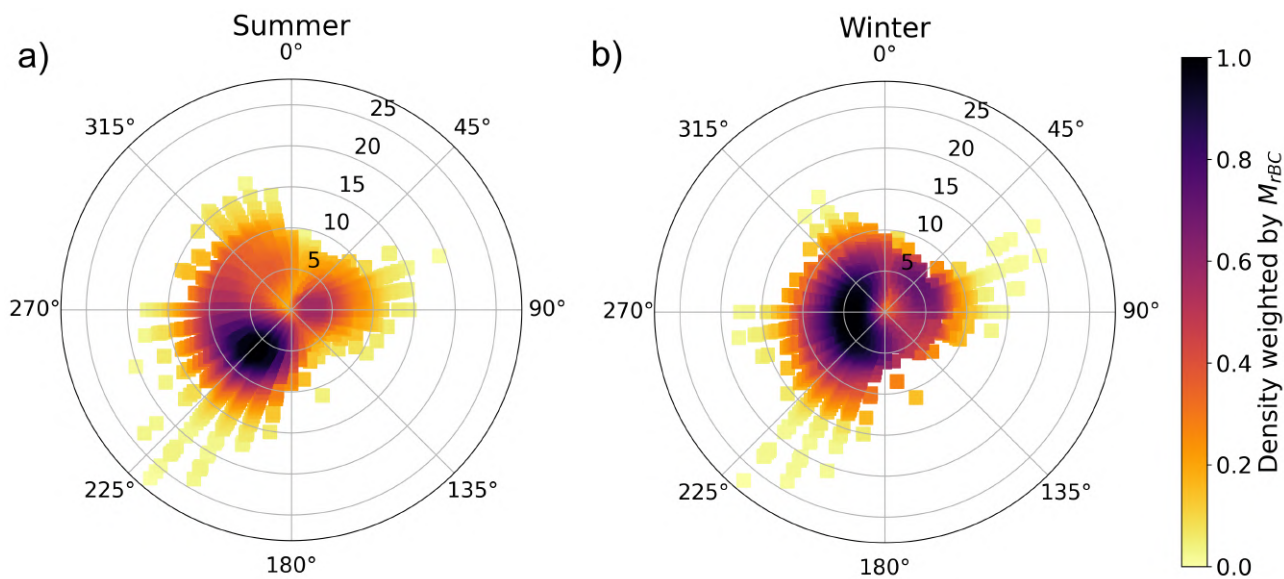


Figure 6. Bivariate polar plots of the density of M_{rBC} , weighted by M_{rBC} values as a function of wind direction and speed in a) summer and b) winter. The color scale shows the M_{rBC} density data weighted by M_{rBC} . The radial scale shows the wind speed, which increases from the centre of the plot radially outwards. Both plots use hourly data. The weighted densities was normalised by their maxima.

The E_{abs} values relative to $MAC_{bare,BC} = 4.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at $\lambda = 880 \text{ nm}$ were significantly greater than unity with mean value of 2.2 ± 0.9 (Fig. 5d). Given the remote mountain location and presumable distance from fresh rBC sources, rBC particles reaching PDM may have undergone aging and have gained a consistent coating. Previous studies found an absorption enhancement of BC due to its coating with the aging time (Yus-Díez et al., 2022; Sedlacek et al., 2022; Peng et al., 2016). The most likely cause of the strong E_{abs} at PDM is a lensing effect due to the internal mixing of rBC with other particles that drives MAC_{rBC} variability, though we cannot eliminate changes in rBC morphology that can result from coating onto rBC. There was a significant seasonal trend in E_{abs} with higher values observed in summer, indicating that rBC reaching the PDM station has undergone longer aging processes during this season. These results are consistent with the measurements of Motos et al. (2020) at Jungfraujoch, which also indicated a strong seasonality in rBC mixing state with larger coating in summer.

Figure 7 further shows the diurnal variation of E_{abs} for every season. There was a notable opposite diurnal profile between seasons in E_{abs} with midday showing a minimum around 1.7 in winter, and a maximum around 2.9 in summer. Spring and autumn showed intermediate patterns with less regular E_{abs} throughout the day. These observations suggest that different sources and/or processes drove the seasonal contrast in rBC properties. Nonetheless, it cannot be ruled out that some of the variability in MAC_{rBC} (and E_{abs}) can be explained by the use of a fixed multiple scattering correction applied to calculate σ_{abs} , since this parameter has been shown to vary as a function of time and atmospheric conditions (Yus-Díez et al., 2021). The following section aims to investigate potential drivers of E_{abs} variations, including rBC wet scavenging, dominant rBC

sources and transport pathways. Particular attention will be paid to winter and summer because these seasons differ greatly, whereas spring and autumn behaviors appear intermediate.

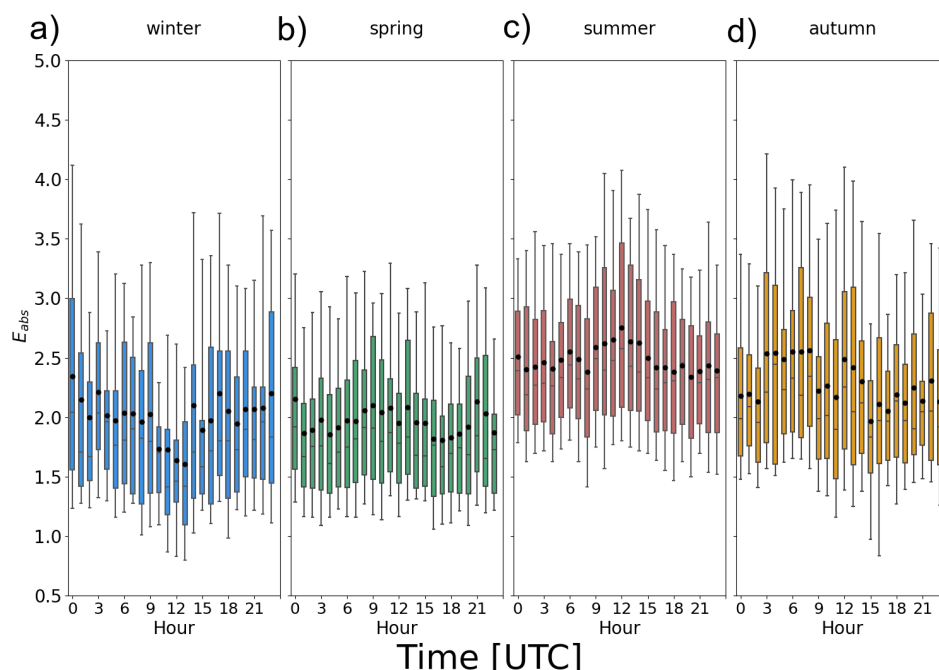


Figure 7. Diurnal cycles of E_{abs} for each season during 2019-2020 period. Seasons are defined as follows: winter (December, January, February), spring (March, April, May), summer (June, July, August), and autumn (September, October, November). Boxes, lines, black dots and whiskers indicate 25th percentile, 75th percentile, median, mean, 10th percentile and 90th percentile, respectively.

405 3.4 Investigation of factors influencing rBC properties

3.4.1 The impact of wet scavenging on rBC properties

We first investigated whether E_{abs} was modulated by a size-dependent rBC wet scavenging process during precipitation along their transport pathway. This hypothesis is based on the fact that the removal of particles is favored for the largest and thickly coated rBC because the activation of aerosols to cloud droplets is predominantly controlled by the particle size (Moteki et al., 2012; Mori et al., 2021; Ohata et al., 2016; Zhang et al., 2021). The wet removal of rBC was investigated by performing a cluster analysis using $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ data for which precipitation occurred or not along 72-h back trajectories computed by the HYSPLIT model. In order to decrease the influence of the difference sources on $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ compared to the effect of wet scavenging, periods for which the site was under PBL influence were filtered.

Figure 8a shows median $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ of $0.7 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ for air masses affected by precipitation, against $2.1 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ without precipitation during the transport of the air masses. The reduction of $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ by a factor of three

suggests that a significant removal process of rBC from the precipitation occurred along the transport pathway, apart from vertical transport from the PBL. As a reminder, time periods when PDM was under precipitations or humidity > 95 % have been filtered before the analysis. This result is confirmed by the dependence of $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ to RH in Fig. 8b, where a sudden decline of $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ appeared for highest RH > 80%, going from median $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ between 2.0 and 2.4 ng m^{-3} ppbv⁻¹ for RH < 80% to a median $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta \text{CO}$ of $\sim 0.4 \text{ ng m}^{-3}$ ppbv⁻¹ above 80% of RH. This high rBC removal by wet deposition result is in line with measurements performed in regions at similar altitudes, such as Puy de Dôme, Mt. Nanling, and Mt. Sonnblick, where wet deposition represents 30 to 70 % of the BC removing processes in the troposphere (Yang et al., 2019).

Figures 8 c-d show in contrast little influence of precipitation and RH on the rBC absorption enhancement, with a constant median E_{abs} value of around ~ 2.1 .

To better understand the negligible impact of rBC wet scavenging on MAC_{rBC} , we compared the measured rBC core size distribution of air masses affected or not by precipitation during their transport and under high RH conditions or not (Fig. 9). A two-fold lower M_{rBC} in precipitation conditions compared to that without precipitation provides additional evidence for the dominant role of wet scavenging for rBC. The same result appeared by comparing rBC core size distribution under wet or dry conditions. However no significant change on the mean rBC core diameter was noticed between wet and dry conditions (mean $D_{\text{rBC,core}}$ of 177 and 182 nm, respectively), as well as in the presence of precipitations during the transport of rBC or not (mean $D_{\text{rBC,core}}$ of 178 and 185 nm, respectively).

This result contrasts with previous studies conducted in the FT showing a decrease in rBC size due to wet scavenging (Kondo et al., 2016; Moteki et al., 2012; Taylor et al., 2014; Liu et al., 2020a). For example, Kondo et al. (2016) found a change in $D_{\text{rBC,core}}$ between 13 and 20 nm depending on the season, while Liu et al. (2020a) and Moteki et al. (2012) measured rBC cores ~ 32 nm lower in air masses affected by wet removal. The insignificant effect of wet scavenging on the modal diameter of rBC core size distribution could be explained by the size of rBC core sampled at PDM that was higher than the one described in these studies. Hoyle et al. (2016) evidenced at the Jungfraujoch a threshold diameter of around 90 nm above which a particle activates to a droplet upon cloud formation. The majority of rBC sampled at PDM exhibited $D_{\text{rBC,core}}$ above this critical diameter. In addition droplet activation of an aerosol particle occurs when the supersaturation of the surrounding water vapor exceeds a critical value of supersaturation. Thus, it is not likely for freshly emitted BC particles to act as cloud condensation nuclei due to their hydrophobic nature unless the water vapor supersaturation is higher than 2% (Wittbom et al., 2014), far beyond the actual supersaturation (0.1–0.6%) in ambient air. Furthermore, the rBC wet removal by impaction is also a size-dependent process which could have been responsible for the removal of small rBC particles (Croft et al., 2010). However interstitial scavenging affects mostly particles smaller than 100 nm (Pierce et al., 2015), which have a very low presence at PDM (rBC mean diameter of 180 nm). As the ambient supersaturation varies depending on the environment, it is difficult to conclude whether the insensitivity of rBC size distribution and E_{abs} to precipitation occurrence was solely due to the presence of large rBC particles at the sampling site or to a high ambient supersaturation in the precipitating clouds. Further measurements of simultaneous rBC wet removal and effective supersaturation are needed to test all these assumptions.

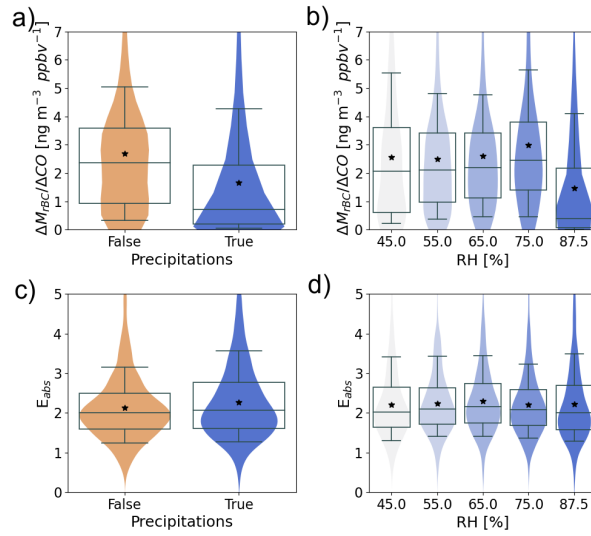


Figure 8. $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ emission ratio and E_{abs} vs. a) and c) precipitation along the air mass back trajectory calculated with HYSPLIT model and b) and d) Relative Humidity measured at PDM. Violin plots represent the probability density function of each parameter. Statistics of the boxplots are the same as Fig. 7. PBL conditions were filtered before analysis.

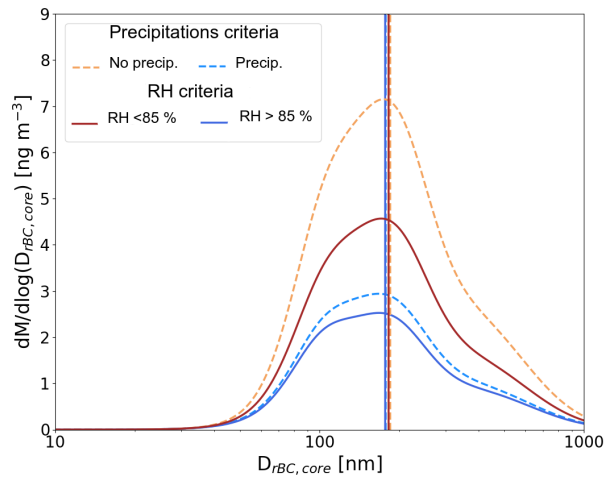


Figure 9. Mass size distributions of rBC core measured by the SP2 as a function of the presence or not of precipitation along the path of airmasses arriving at PDM, and whether the relative humidity was over 85 % or not. Vertical lines show the geometric mean rBC core diameter colored by the criteria described in the legend.

450 3.4.2 The contrasted seasonal influence of FT and PBL on rBC properties

Figure 10 shows the rBC properties classified by FT and PBL conditions (methodology in Section 2.5) and by seasons. As explained in Section 3.3.2, $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ ratio depends on the condition of combustion (fuel type, efficiency) and wet deposition by precipitation (Baumgardner et al., 2002; Taylor et al., 2014). We observed in Section 3.4.1 a large decrease of $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ when precipitation occurred during the transport of the air masses. In order to investigate the influence of rBC sources on rBC properties, precipitation events (air masses for which precipitation occurred along 72-h back trajectories) were removed in this section.

In winter, we measured higher M_{rBC} values and variability in PBL conditions (39.5, 30.0 and 105 ng m^{-3} for the median, 25th, and 75th percentiles, respectively) than in FT conditions (33.5, 10.4 and 45.4 ng m^{-3} for the median, 25th, and 75th percentiles, respectively) (Fig. 10a). Furthermore the diurnal cycle of M_{rBC} in winter PBL conditions showed an enhancement in the daytime (Fig. S8 in the Supplement). This trend is consistent with intrusions of pollutants transported from PBL sources through convective mixing. During the night, pollution from the surface is trapped by the low height of the PBL and cannot reach the PDM. At the same time, the cleaner air transported in the FT may contribute to the dilution of M_{rBC} at the PDM. The higher $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ in PBL conditions ($2.5 \pm 2.3 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ for the mean \pm STD) than in FT conditions ($0.6 \pm 0.1 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ for the mean \pm STD) may indicate additional sources from biomass combustion from the valley (Fig. 10b), which could be attributed to either residential wood heating or stubble-burning that is still a common practice in the Pyrenees (González-Olabarria et al., 2015). Figure 10c shows that PBL conditions were associated with lower E_{abs} values (1.5 ± 0.3 for the mean \pm STD) than FT conditions (1.9 ± 0.4 for the mean \pm STD). Therefore, E_{abs} was strongly modulated by atmospheric dynamics in winter.

During summer vertical transport from the PBL occurred about half of the days analyzed in this study. Surprisingly, the M_{rBC} did not vary between BL and FT influence with values of $75.4 \pm 33.2 \text{ ng m}^{-3}$ (Mean \pm STD) and $80.2 \pm 46.6 \text{ ng m}^{-3}$ respectively, meaning that the thermally driven PBL injection did not significantly impact M_{rBC} measured at PDM (Figure 10d). This contrasts with our winter observations and most previous surface measurements at mountain sites, where the daytime PBL development has been shown to enhance aerosol mass concentration (Herrmann et al., 2015; Motos et al., 2020). The summer M_{rBC} values at PDM are twice as high as those observed in winter, which indicates a massive additional regional transport of rBC in the FT and a lower contribution of rBC from PBL injection. $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ in PBL and FT conditions were close to each other, with values around $2.8 \pm 1.6 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ (Mean \pm STD) and $3.3 \pm 1.7 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$, respectively (Fig. 10e). This result indicates that the FT exhibited a significant background load of rBC at the continental scale, thus limiting the relative influence of PBL injection on M_{rBC} during summer. The resulting E_{abs} was remarkably similar for PBL vs. FT air mass categories (Fig. 10f). The high rBC loading transported in the FT, coupled with the higher $\Delta M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ observed in the summertime (Fig. 10d and e), could be due to a strong influence of biomass burning emissions on the background FT in Europe. The majority of trajectories reaching PDM in summer have crossed the Iberian Peninsula and, previously, North Africa and North America (Fig. S9 in the Supplement). In these regions large fire events frequently occur, which may explain the high concentrations of strongly absorbing rBC observed at PDM during summer. This hypothesis is supported by Petetin et al.

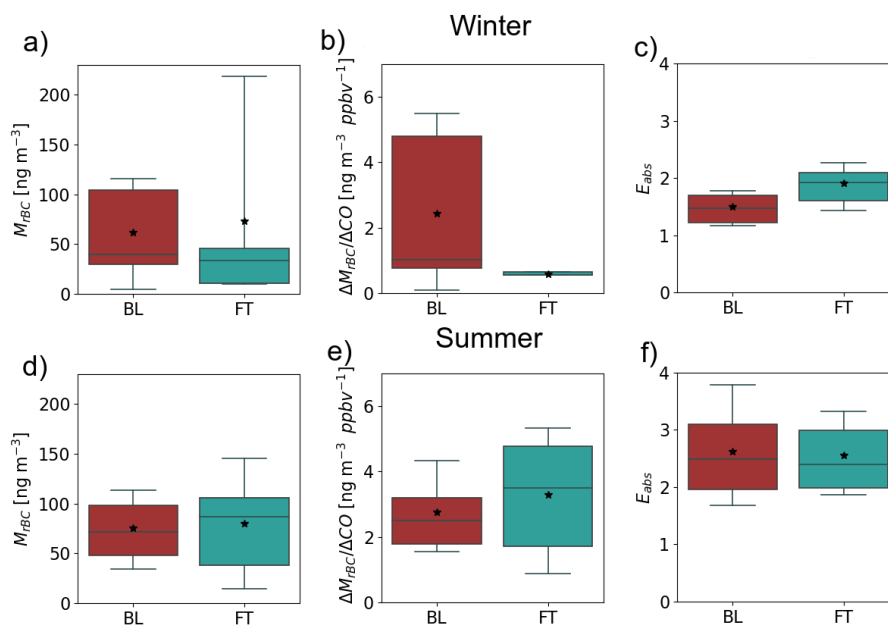


Figure 10. (a) rBC mass concentrations, (b) $\Delta M_{rBC}/\Delta \text{CO}$ emission ratio and (c) E_{abs} as a function of the predominant influence at PDM in winter. The same for summer are given in d), e) and f). Red boxplots represents PBL conditions and green boxes are FT conditions. Precipitation events were filtered before analyses.

(2018) who showed that biomass burning aerosol accounts for about 43 - 81% of the CO concentration in lower FT in summer
 485 using in-situ airborne observations of CO from the IAGOS (In-service Aircraft for a Global Observing System) program. The ubiquitous presence of dilute biomass burning in the FT and its significant contribution to aerosol mass loading was also established using airborne measurements of ozone and precursor source tracers from the NASA Atmospheric Tomography mission (Bourgeois et al., 2021; Schill et al., 2020). Additional measurements of the aerosol chemical composition and in particular of a tracer of biomass burning in the atmosphere such as levoglucosan should be performed at PDM to confirm this.

490 A question remains about the cause of the diurnal variation of E_{abs} in summer (Fig. 7c). As shown in Fig. 11, the E_{abs} increase was not temporally correlated with the wind direction change from West-South-West to South, as evidenced by the 2-h delay between the two events. Furthermore, while the E_{abs} increase occurs when $\Delta M_{rBC}/\Delta \text{CO}$ decreases, the E_{abs} drop in the afternoon was not accompanied by an increase in $\Delta M_{rBC}/\Delta \text{CO}$. Then increase of E_{abs} in the morning was most likely due to further aging and the appearance of heavily coated rBC rather than a change in rBC emission source. Several
 495 studies highlighted the major role of photochemical processes and extensive secondary aerosol generation to promote the light absorption enhancement of BC (Knox et al., 2009; Krasowsky et al., 2016; Liu et al., 2019; Wang et al., 2017; Xu et al.,

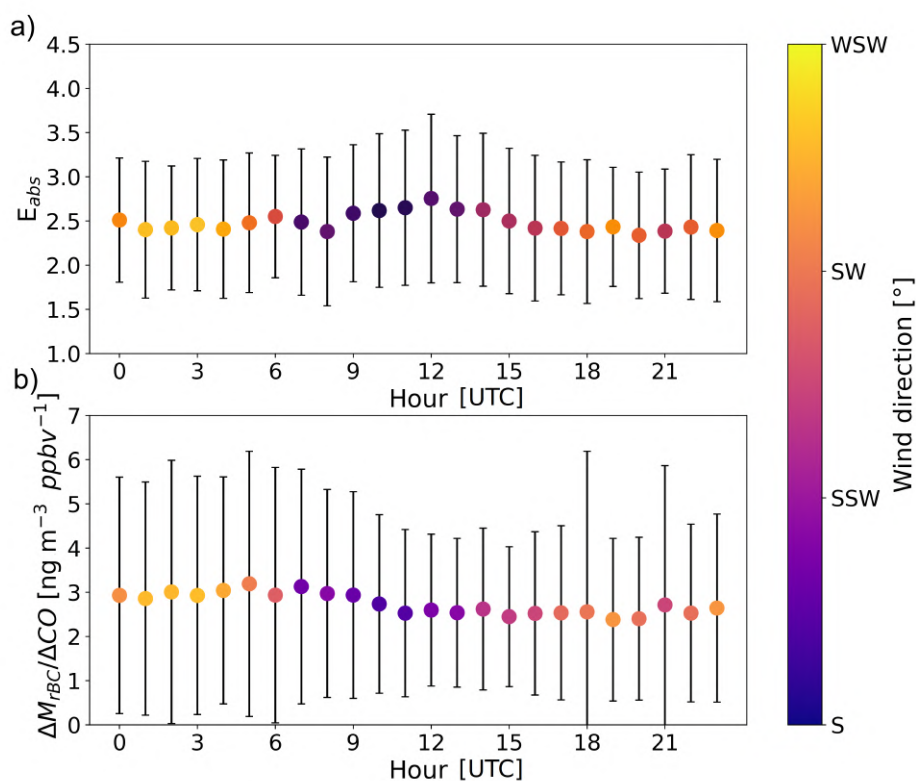


Figure 11. Hourly variation of (a) E_{abs} and (b) $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ values in summer. Dots represent mean values and whiskers are one standard deviation. Dots are colored as a function of the wind direction.

2018; Yus-Díez et al., 2022). At PDM the enhanced E_{abs} at noon was accompanied by a shift of the aerosol accumulation mode towards larger sizes, which may be due to the condensation of gaseous species on aerosol particles (Fig. S10 in the Supplement). Simultaneously, a strong elevation of particle number concentration in the diameter range 10-30 nm can be observed, revealing new particle formation most likely produced by photochemical reactions at this time of the day. It is thus possible that rBC particles became more coated via condensation of species produced by photochemical reactions at noon. However, it cannot be ruled out that the evolution of aerosol size distribution is a poor indicator of the rBC mixing state.

4 Summary and implications for climate models

Continuous two-year measurements of refractory BC (rBC) properties and additional aerosol characteristics have been performed at the high-altitude mountain site Pic du Midi in the French Pyrenees. The classification of the dominant aerosol type using the spectral aerosol optical properties indicates that rBC is the predominant absorption component of aerosols at PDM

and controls the variation of SSA throughout the two years. The lower SSA in summer (~ 0.93) than in winter (~ 0.97) is correlated with a higher rBC number fraction, whereas the influence of BrC and dust was found negligible.

510 One key parameter to constrain BC absorption and associated radiative forcing in climate models is the refractive index of BC, and in particular the resulting MAC_{BC} . It was not clear if BC at high-altitude mountain sites should have a thicker or thinner coating than in urban or plain sites or even should be coated at all. On the one hand, the longer BC lifetime and the low temperature in the free troposphere (FT) favor thicker coating due to enhanced condensation of low-volatility compounds in colder environment. On the other hand, the low concentrations of particles and gaseous precursors in the FT may limit the coating processes. Our two-year long observations show that the overall net effect is a strong absorption enhancement with a
515 mean E_{abs} value of 2.2 ± 0.9 .

The value of $7.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at $\lambda = 550 \text{ nm}$ of Bond and Bergstrom (2006) is the most common MAC_{BC} used in climate models. The recommendation was based on a compilation of experimental results for freshly generated BC at and near sources obtained earlier than the early-2000s. Nevertheless this value is largely under the MAC_{rBC} found in this study ($9.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at $\lambda = 880 \text{ nm}$, which can be converted to $14.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at $\lambda = 550 \text{ nm}$ assuming $AAE = 1$). The review by Moteki (2023) has also come
520 to a similar conclusion. The reasons behind this bias should be better understood, in the light of observations such as those provided in the present study.

This study has notably shown the high variability of rBC properties measured in a remote site, where rBC have undergone long-range transport and aging. Certain causes of the large variability in MAC_{rBC} have been eliminated and highlighted:

– Wet deposition is considered to be the main sink of BC, constraining its lifetime and size distribution, and thus its at-
525 mospheric concentration and optical properties. Our direct $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ measurements show the important role of wet deposition as a sink of rBC with around 67 % removed in the atmosphere by precipitation. However, we found a negligible impact of rBC wet removal process on both rBC size distribution and E_{abs} . This result may be due to the combination of large rBC particles reaching PDM ($D_{rBC,core}$ around 180 nm) and high critical supersaturation in precipitating clouds. The BC wet removal process was found to be one of the most misrepresented process in the representation of BC in mod-
530 els (Textor et al., 2006; Yu et al., 2019), leading to overestimated BC tropospheric concentrations and lifetime and *in fine*, a higher simulated radiative forcing (Samset et al., 2014; Schwarz et al., 2013). Substantial controversial and ambiguous issues in the wet scavenging processes of BC are apparent in current studies (Yang et al., 2019). Our results suggest that a bulk wet deposition parameterization (which does not account for particle size dependent scavenging) could realistically represent the actual BC wet scavenging at this site.

535 – rBC core was found to have a mean $D_{rBC,core}$ of $179 \text{ nm} \pm 28 \text{ nm}$, being reasonably independent of the season and day. There was no clear relationship between MAC_{rBC} and $D_{rBC,core}$, which indicates that the variation in rBC core size was not responsible for the MAC_{rBC} variability. Similar observations of rBC core size distribution in the atmosphere provided observational evidence of the stable distribution with a mode centered of around 200 nm approximately one day after emission (Liu et al., 2010; Schwarz et al., 2010; Shiraiwa et al., 2008). This self-similarity could greatly simplify

540 the representation of MAC_{BC} in model simulations since a description of BC mixing state becomes the determinant factor of model performance when estimating BC optical properties and radiative forcing.

– Different time scales of air movements and atmospheric processes affect MAC_{rBC} throughout the year. MAC_{rBC} values were found higher in summer (geometric mean of $10.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), when the influence of regional-scale motions dominates the rBC load, than in winter (geometric mean of $8.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), when the influence of local-scale motions outweighs the rBC load. There are three possible explanations for this. (i) The plumes traveling in the FT tend to have a longer lifetime providing sufficient time for rBC aging during transport. In winter this results in a strong diurnal variability of M_{rBC} (E_{abs}) with higher (lower) values in the middle of the day linked to the injection of rBC originating from the planetary boundary layer (PBL). However the aging timescale can not be the only explanatory factor since thermally driven PBL injection did not significantly impact M_{rBC} and E_{abs} in summer and higher values have been observed in summer than in winter for similar FT conditions. (ii) The source of rBC emission was different between the winter and summer seasons. Combining $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ with air mass transport analysis, we observed additional sources from biomass burning in summertime leading to higher M_{rBC} and E_{abs} . (iii) Different aging processes occur between seasons, such as photochemical activity that could explain the observed amplification of light absorption by rBC around noon. However, the latter effect could not be rigorously demonstrated in this study.

555 The complexity and diversity of BC mixing states in the real atmosphere cannot be represented in climate models, and therefore these models generally use simplified schemes. A fixed e-folding timescale (1–3 days) is commonly used as the turn-over time for converting fresh BC particles into aged ones (Myhre et al., 2013). In addition, atmospheric models necessarily approximate the full complexity and diversity of BC composition, which can lead to mismatches with observed E_{abs} (Fierce et al., 2020). The findings presented here suggest that different dynamic processes governing rBC light absorption occur during the day and night, and between summer and winter. A parameterization of BC aging explicitly based on aerosol microphysical processes, in which the conversion rate is considered to vary depending on the environmental conditions (e.g., temperature, photochemical activity,...) and some key species (e.g., aerosol, coating precursors,...) may be required to accurately represent the true variability of MAC_{BC} .

565 *Data availability.* Aerosol microphysical and optical properties are freely available at <http://ebas.nilu.no/> (NILU, 2018). CO data are available on the ICOS platform at <https://www.icos-cp.eu/>. rBC data are available upon request to the authors.

Author contributions. ST and CD designed the study, developed the analysis protocols, and wrote the initial manuscript. PN contributed to the data analysis. FG and VP provided data and methods to analyse them. TB, FG, EL, ST, VP and CD contributed to the measurement campaign. All authors reviewed the final manuscript.

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

570 *Acknowledgements.* This work received funding from the French national program LEFE/INSU and Météo-France. Observation data were
collected at the Pyrenean Platform for Observation of the Atmosphere P2OA (<http://p2oa.aero.obs-mip.fr>). P2OA facilities and staff are
funded and supported by the University Paul Sabatier Toulouse 3, France, and CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique). We
especially thank the staff of the Pic du Midi platform (Observatoire Midi-Pyrénées) for their technical assistance. We acknowledge the
SNO ICOS-France and ACTRIS-France for supporting greenhouse gases and aerosol observations at PDM, data collection, processing and
575 dissemination. We also acknowledge the use of the HYSPLIT model and READY website from the NOAA Air Resources Laboratory
(<http://ready.arl.noaa.gov>). The authors would like to thank the reviewers for their useful comments, which helped to improve the quality of
the document. A final acknowledgement goes to Dr. Martin Gysel Beer, who brought his expertise to review this manuscript.

References

- Adachi, K. and Buseck, P. R.: Changes of ns-soot mixing states and shapes in an urban area during Cal-
580 Nex, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 3723–3730, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50321>, _eprint:
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50321>, 2013.
- Adachi, K., Chung, S. H., Friedrich, H., and Buseck, P. R.: Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomog-
raphy: Implications for optical properties, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD008296>,
_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006JD008296>, 2007.
- 585 Adachi, K., Chung, S. H., and Buseck, P. R.: Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects
on climate, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, <https://doi.org/10.1029/2009JD012868>, _eprint:
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2009JD012868>, 2010.
- Andrews, E., Ogren, J. A., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., Sun, J. Y., Jaffe, D. A., Fischer, E. V., Baltensperger,
U., Weingartner, E., Coen, M. C., Sharma, S., Macdonald, A. M., Leaitch, W. R., Lin, N. H., Laj, P., Arsov, T., Kalapov, I., Jeffer-
590 son, A., and Sheridan, P.: Climatology of aerosol radiative properties in the free troposphere, *Atmospheric Research*, 102, 365–393,
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.08.017>, 2011.
- Baumgardner, D., Raga, G., Peralta, O., Rosas, I., Castro, T., Kuhlbusch, T., John, A., and Petzold, A.: Diagnosing black carbon trends
in large urban areas using carbon monoxide measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, ICC 4–1–ICC 4–9,
<https://doi.org/10.1029/2001JD000626>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD000626>, 2002.
- 595 Beeler, P. and Chakrabarty, R. K.: Constraining the particle-scale diversity of black carbon light absorption using a unified framework,
Atmospheric Chemistry and Physics, 22, 14 825–14 836, <https://doi.org/10.5194/acp-22-14825-2022>, publisher: Copernicus GmbH, 2022.
- Bellouin, N., Quaas, J., Gryspeerdt, E., Kinne, S., Stier, P., Watson-Parris, D., Boucher, O., Carslaw, K. S., Christensen, M., Da-
niau, A.-L., Dufresne, J.-L., Feingold, G., Fiedler, S., Forster, P., Gettelman, A., Haywood, J. M., Lohmann, U., Malavelle,
F., Mauritsen, T., McCoy, D. T., Myhre, G., Mülmenstädt, J., Neubauer, D., Possner, A., Rugenstein, M., Sato, Y., Schulz,
600 M., Schwartz, S. E., Sourdeval, O., Storelvmo, T., Toll, V., Winker, D., and Stevens, B.: Bounding Global Aerosol Radia-
tive Forcing of Climate Change, *Reviews of Geophysics*, 58, e2019RG000 660, <https://doi.org/10.1029/2019RG000660>, _eprint:
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019RG000660>, 2020.
- Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Russell, P. B., Redemann, J., Bond, T. C., Quinn, P. K., and Sierau, B.: Spectral absorption properties of at-
mospheric aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5937–5943, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5937-2007>, publisher: Copernicus
605 GmbH, 2007.
- Bey, I., Jacob, D. J., Logan, J. A., and Yantosca, R. M.: Asian chemical outflow to the Pacific in spring: Origins, pathways,
and budgets, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 23 097–23 113, <https://doi.org/10.1029/2001JD000806>, _eprint:
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD000806>, 2001.
- Bond, T. and Bergstrom: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27–67,
610 <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>, 2006.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch,
D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bel-
louin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell,
D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific as-

- 615 assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380–5552, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50171>, 2013.
- Boucher, O., Balkanski, Y., Hodnebrog, , Myhre, C. L., Myhre, G., Quaas, J., Samset, B. H., Schutgens, N., Stier, P., and Wang, R.: Jury is still out on the radiative forcing by black carbon, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, E5092–E5093, <https://doi.org/10.1073/pnas.1607005113>, publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016.
- 620 Bourgeois, I., Peischl, J., Neuman, J. A., Brown, S. S., Thompson, C. R., Aikin, K. C., Allen, H. M., Angot, H., Apel, E. C., Baublitz, C. B., Brewer, J. F., Campuzano-Jost, P., Commane, R., Crouse, J. D., Daube, B. C., DiGangi, J. P., Diskin, G. S., Emmons, L. K., Fiore, A. M., Gkatzelis, G. I., Hills, A., Hornbrook, R. S., Huey, L. G., Jimenez, J. L., Kim, M., Lacey, F., McKain, K., Murray, L. T., Nault, B. A., Parrish, D. D., Ray, E., Sweeney, C., Tanner, D., Wofsy, S. C., and Ryerson, T. B.: Large contribution of biomass burning emissions to ozone throughout the global remote troposphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, e2109628 118, <https://doi.org/10.1073/pnas.2109628118>, publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021.
- 625 Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Coen, M. C., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., Gaggeler, H. W., and Baltensperger, U.: A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfraujoch, Switzerland (3580 m asl), *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 764–788, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0305>, publisher: Taiwan Association for Aerosol Research, 2016.
- 630 Cappa, C. D., Onasch, T. B., Massoli, P., Worsnop, D. R., Bates, T. S., Cross, E. S., Davidovits, P., Hakala, J., Hayden, K. L., Jobson, B. T., Kolesar, K. R., Lack, D. A., Lerner, B. M., Li, S.-M., Mellon, D., Nuaaman, I., Olfert, J. S., Petäjä, T., Quinn, P. K., Song, C., Subramanian, R., Williams, E. J., and Zaveri, R. A.: Radiative Absorption Enhancements Due to the Mixing State of Atmospheric Black Carbon, *Science*, 337, 1078–1081, <https://doi.org/10.1126/science.1223447>, publisher: American Association for the Advancement of Science, 2012.
- 635 Cappa, C. D., Kolesar, K. R., Zhang, X., Atkinson, D. B., Pekour, M. S., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., and Zhang, Q.: Understanding the optical properties of ambient sub- and supermicron particulate matter: results from the CARES 2010 field study in northern California, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6511–6535, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6511-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- Cappa, C. D., Zhang, X., Russell, L. M., Collier, S., Lee, A. K. Y., Chen, C.-L., Betha, R., Chen, S., Liu, J., Price, D. J., Sanchez, K. J., McMeeking, G. R., Williams, L. R., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Abbatt, J., and Zhang, Q.: Light Absorption by Ambient
- 640 Black and Brown Carbon and its Dependence on Black Carbon Coating State for Two California, USA, Cities in Winter and Summer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 1550–1577, <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2018JD029501>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JD029501>, 2019.
- Chambers, S. D., Zadorowski, W., Williams, A. G., Crawford, J., and Griffiths, A. D.: Identifying tropospheric baseline air masses at Mauna Loa Observatory between 2004 and 2010 using Radon-222 and back trajectories, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 992–1004, <https://doi.org/10.1029/2012JD018212>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2012JD018212>, 2013.
- China, S., Mazzoleni, C., Gorkowski, K., Aiken, A. C., and Dubey, M. K.: Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles, *Nat Commun*, 4, 2122, <https://doi.org/10.1038/ncomms3122>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2013.
- 650 China, S., Scarnato, B., Owen, R. C., Zhang, B., Ampadu, M. T., Kumar, S., Dzepina, K., Dziobak, M. P., Fialho, P., Perlinger, J. A., Hueber, J., Helmig, D., Mazzoleni, L. R., and Mazzoleni, C.: Morphology and mixing state of aged soot particles at a remote marine free tro-

- posphere site: Implications for optical properties, *Geophysical Research Letters*, 42, 1243–1250, <https://doi.org/10.1002/2014GL062404>,
_eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014GL062404>, 2015.
- Clarke, A. and Kapustin, V.: Hemispheric Aerosol Vertical Profiles: Anthropogenic Impacts on Optical Depth and Cloud Nuclei, *Science*,
655 329, 1488–1492, <https://doi.org/10.1126/science.1188838>, publisher: American Association for the Advancement of Science, 2010.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Furger, M., Nyeki, S., Prévôt, A. S. H., Steinbacher, M., and Baltensperger, U.: Aerosol climatology and
planetary boundary influence at the Jungfraujoch analyzed by synoptic weather types, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 5931–
5944, <https://doi.org/10.5194/acp-11-5931-2011>, publisher: Copernicus GmbH, 2011.
- Collaud Coen, M., Andrews, E., Aliaga, D., Andrade, M., Angelov, H., Bukowiecki, N., Ealo, M., Fialho, P., Flentje, H., Hallar, A. G., Hooda,
660 R., Kalapov, I., Krejci, R., Lin, N.-H., Marinoni, A., Ming, J., Nguyen, N. A., Pandolfi, M., Pont, V., Ries, L., Rodríguez, S., Schauer,
G., Sellegri, K., Sharma, S., Sun, J., Tunved, P., Velasquez, P., and Ruffieux, D.: Identification of topographic features influencing aerosol
observations at high altitude stations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 12 289–12 313, [https://doi.org/10.5194/acp-18-12289-
2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-12289-2018), publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- Croft, B., Lohmann, U., Martin, R. V., Stier, P., Wurzler, S., Feichter, J., Hoose, C., Heikkilä, U., van Donkelaar, A., and Ferrachat, S.: Influ-
665 ences of in-cloud aerosol scavenging parameterizations on aerosol concentrations and wet deposition in ECHAM5-HAM, *Atmospheric
Chemistry and Physics*, 10, 1511–1543, <https://doi.org/10.5194/acp-10-1511-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- Denjean, C., Formenti, P., Desboeufs, K., Chevaillier, S., Triquet, S., Maillé, M., Cazaunau, M., Laurent, B., Mayol-Bracero, O. L.,
Vallejo, P., Quiñones, M., Gutierrez-Molina, I. E., Cassola, F., Prati, P., Andrews, E., and Ogren, J.: Size distribution and optical
properties of African mineral dust after intercontinental transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 7117–7138,
670 <https://doi.org/10.1002/2016JD024783>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2016JD024783>, 2016.
- Denjean, C., Brito, J., Libois, Q., Mallet, M., Bourriane, T., Burnet, F., Dupuy, R., Flamant, C., and Knippertz, P.: Unexpected Biomass
Burning Aerosol Absorption Enhancement Explained by Black Carbon Mixing State, *Geophysical Research Letters*, 47, e2020GL089 055,
<https://doi.org/10.1029/2020GL089055>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2020.
- Draxler, R. R. and Hess, G. D.: Description of the HYSPLIT_4 modeling system. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, 24, 1997.
- 675 Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and
Hansen, A. D. A.: The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation,
Atmospheric Measurement Techniques, 8, 1965–1979, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>, publisher: Copernicus GmbH, 2015.
- Dumont, M., Gascoin, S., Réveillet, M., Voisin, D., Tuzet, F., Arnaud, L., Bonnefoy, M., Bacardit Peñarroya, M., Carmagnola, C., Deguine,
A., Diacre, A., Dürr, L., Evrard, O., Fontaine, F., Frankl, A., Fructus, M., Gandois, L., Gouttevin, I., Gherab, A., Hagenmuller, P., Hansson,
680 S., Herbin, H., Josse, B., Jourdain, B., Lefevre, I., Le Roux, G., Libois, Q., Liger, L., Morin, S., Petitprez, D., Robledano, A., Schneebeli,
M., Salze, P., Six, D., Thibert, E., Trachsel, J., Vernay, M., Viallon-Galinier, L., and Voiron, C.: Spatial variability of Saharan dust
deposition revealed through a citizen science campaign, *Earth System Science Data Discussions*, pp. 1–31, [https://doi.org/10.5194/essd-
2023-16](https://doi.org/10.5194/essd-2023-16), publisher: Copernicus GmbH, 2023.
- Fierce, L., Onasch, T. B., Cappa, C. D., Mazzoleni, C., China, S., Bhandari, J., Davidovits, P., Fischer, D. A., Helgestad, T., Lambe, A. T.,
685 Sedlacek, A. J., Smith, G. D., and Wolff, L.: Radiative absorption enhancements by black carbon controlled by particle-to-particle hetero-
geneity in composition, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 5196–5203, <https://doi.org/10.1073/pnas.1919723117>,
publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020.
- Forrister, H., Liu, J., Scheuer, E., Dibb, J., Ziemba, L., Thornhill, K. L., Anderson, B., Diskin, G., Perring, A. E.,
Schwarz, J. P., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Palm, B. B., Jimenez, J. L., Nenes, A., and Weber, R. J.: Evolution of

- 690 brown carbon in wildfire plumes, *Geophysical Research Letters*, 42, 4623–4630, <https://doi.org/10.1002/2015GL063897>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015GL063897>, 2015.
- Fu, X., Maruszczak, N., Heimbürger, L.-E., Sauvage, B., Gheusi, F., Prestbo, E. M., and Sonke, J. E.: Atmospheric mercury speciation dynamics at the high-altitude Pic du Midi Observatory, southern France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 5623–5639, <https://doi.org/10.5194/acp-16-5623-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- 695 Gao, R. S., Schwarz, J. P., Kelly, K. K., Fahey, D. W., Watts, L. A., Thompson, T. L., Spackman, J. R., Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., and Worsnop, D. R.: A Novel Method for Estimating Light-Scattering Properties of Soot Aerosols Using a Modified Single-Particle Soot Photometer, *Journal of Aerosol Science*, 41, 125–135, <https://doi.org/10.1080/02786820601118398>, publisher: Taylor & Francis, 2007.
- Gao, Y., Chen, F., Lettenmaier, D. P., Xu, J., Xiao, L., and Li, X.: Does elevation-dependent warming hold true above 5000 m elevation? Lessons from the Tibetan Plateau, *npj Clim Atmos Sci*, 1, 1–7, <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0030-z>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2018.
- González-Olabarria, J. R., Mola-Yudego, B., and Coll, L.: Different Factors for Different Causes: Analysis of the Spatial Aggregations of Fire Ignitions in Catalonia (Spain), *Risk Analysis*, 35, 1197–1209, <https://doi.org/10.1111/risa.12339>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/risa.12339>, 2015.
- 705 Griffiths, A. D., Conen, F., Weingartner, E., Zimmermann, L., Chambers, S. D., Williams, A. G., and Steinbacher, M.: Surface-to-mountaintop transport characterised by radon observations at the Jungfrauoch, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12 763–12 779, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12763-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- Guo, Q., Hu, M., Guo, S., Wu, Z., Peng, J., and Wu, Y.: The variability in the relationship between black carbon and carbon monoxide over the eastern coast of China: BC aging during transport, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 10 395–10 403, <https://doi.org/10.5194/acp-17-10395-2017>, 2017.
- 710 Gysel, M., McFiggans, G. B., and Coe, H.: Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements, *Journal of Aerosol Science*, 40, 134–151, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.07.013>, 2009.
- Healy, R. M., Wang, J. M., Jeong, C.-H., Lee, A. K. Y., Willis, M. D., Jaroudi, E., Zimmerman, N., Hilker, N., Murphy, M., Eckhardt, S., Stohl, A., Abbatt, J. P. D., Wenger, J. C., and Evans, G. J.: Light-absorbing properties of ambient black carbon and brown carbon from fossil fuel and biomass burning sources, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 6619–6633, <https://doi.org/10.1002/2015JD023382>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD023382>, 2015.
- 715 Henne, S., Brunner, D., Folini, D., Solberg, S., Klausen, J., and Buchmann, B.: Assessment of parameters describing representativeness of air quality in-situ measurement sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3561–3581, <https://doi.org/10.5194/acp-10-3561-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- 720 Herrmann, E., Weingartner, E., Henne, S., Vuilleumier, L., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Conen, F., Collaud Coen, M., Hammer, E., Jurányi, Z., Baltensperger, U., and Gysel, M.: Analysis of long-term aerosol size distribution data from Jungfrauoch with emphasis on free tropospheric conditions, cloud influence, and air mass transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 9459–9480, <https://doi.org/10.1002/2015JD023660>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- Hoyle, C. R., Webster, C. S., Rieder, H. E., Nenes, A., Hammer, E., Herrmann, E., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Steinbacher, M., and Baltensperger, U.: Chemical and physical influences on aerosol activation in liquid clouds: a study based on observations from the Jungfrauoch, Switzerland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4043–4061, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4043-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- 725

- Hulin, M., Gheusi, F., Lathon, M., Pont, V., Lohou, F., Ramonet, M., Delmotte, M., Derrien, S., Athier, G., Meyerfeld, Y., Bezombes, Y., Augustin, P., and Ravetta, F.: Observations of Thermally Driven Circulations in the Pyrenees: Comparison of Detection Methods and Impact on Atmospheric Composition Measured at a Mountaintop, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 58, 717–740, <https://doi.org/10.1175/JAMC-D-17-0268.1>, publisher: American Meteorological Society Section: Journal of Applied Meteorology and Climatology, 2019.
- 730 Kanaya, Y., Pan, X., Miyakawa, T., Komazaki, Y., Taketani, F., Uno, I., and Kondo, Y.: Long-term observations of black carbon mass concentrations at Fukue Island, western Japan, during 2009–2015: constraining wet removal rates and emission strengths from East Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 10 689–10 705, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10689-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- 735 Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, <https://doi.org/10.1029/2004JD004999>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2004JD004999>, 2004.
- Knox, A., Evans, G. J., Brook, J. R., Yao, X., Jeong, C.-H., Godri, K. J., Sabaliauskas, K., and Slowik, J. G.: Mass Absorption Cross-Section of Ambient Black Carbon Aerosol in Relation to Chemical Age, *Aerosol Science and Technology*, 43, 522–532, <https://doi.org/10.1080/02786820902777207>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786820902777207>, 2009.
- 740 Ko, J., Krasowsky, T., and Ban-Weiss, G.: Measurements to determine the mixing state of black carbon emitted from the 2017–2018 California wildfires and urban Los Angeles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 15 635–15 664, <https://doi.org/10.5194/acp-20-15635-2020>, publisher: Copernicus GmbH, 2020.
- 745 Kondo, Y., Moteki, N., Oshima, N., Ohata, S., Koike, M., Shibano, Y., Takegawa, N., and Kita, K.: Effects of wet deposition on the abundance and size distribution of black carbon in East Asia, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 4691–4712, <https://doi.org/10.1002/2015JD024479>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD024479>, 2016.
- Krasowsky, T. S., McMeeking, G. R., Wang, D., Sioutas, C., and Ban-Weiss, G. A.: Measurements of the impact of atmospheric aging on physical and optical properties of ambient black carbon particles in Los Angeles, *Atmospheric Environment*, 142, 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.010>, 2016.
- 750 Laborde, M., Crippa, M., Tritscher, T., Jurányi, Z., Decarlo, P. F., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Eckhardt, S., Stohl, A., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., and Gysel, M.: Black carbon physical properties and mixing state in the European megacity Paris, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5831–5856, <https://doi.org/10.5194/acp-13-5831-2013>, publisher: European Geosciences Union, 2013.
- 755 Laj, P., Bigi, A., Rose, C., Andrews, E., Lund Myhre, C., Collaud Coen, M., Lin, Y., Wiedensohler, A., Schulz, M., Ogren, J. A., Fiebig, M., Gliß, J., Mortier, A., Pandolfi, M., Petäjä, T., Kim, S.-W., Aas, W., Putaud, J.-P., Mayol-Bracero, O., Keywood, M., Labrador, L., Aalto, P., Ahlberg, E., Alados Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Artíñano, B., Ausmeel, S., Arsov, T., Asmi, E., Backman, J., Baltensperger, U., Bastian, S., Bath, O., Beukes, J. P., Brem, B. T., Bukowiecki, N., Conil, S., Couret, C., Day, D., Dayantolis, W., Degorska, A., Eleftheriadis, K., Fetfatzis, P., Favez, O., Flentje, H., Gini, M. I., Gregorič, A., Gysel-Beer, M., Hallar, A. G., Hand, J., Hoffer, A., Hueglin, C., Hooda, R. K., Hyvärinen, A., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kasper-Giebl, A., Kim, J. E., Kouvarakis, G., Kranjc, I., Krejci, R., Kulmala, M., Labuschagne, C., Lee, H.-J., Lihavainen, H., Lin, N.-H., Löschau, G., Luoma, K., Marinoni, A., Martins Dos Santos, S., Meinhardt, F., Merkel, M., Metzger, J.-M., Mihalopoulos, N., Nguyen, N. A., Ondracek, J., Pérez, N., Perrone, M. R., Petit, J.-E., Picard, D., Pichon, J.-M., Pont, V., Prats, N., Prenni, A., Reisen, F., Romano, S., Sellegri, K., Sharma, S., Schauer, G., Sheridan, P., Sherman, J. P., Schütze, M., Schwerin, A., Sohmer, R., Sorribas, M., Steinbacher, M., Sun, J., Titos, G., Toczko, B., Tuch, T., Tulet, P., Tunved, P., Vakkari, V., Velarde, F., Velasquez, P., Villani, P., Vratolis, S., Wang, S.-H., Weinhold, K., Weller, R., Yela, M., Yús-Diez, J., Zdimal, V., Zieger, P.,
- 765

- and Zikova, N.: A global analysis of climate-relevant aerosol properties retrieved from the network of Global Atmosphere Watch (GAW) near-surface observatories, *Atmospheric Measurement Techniques*, 13, 4353–4392, <https://doi.org/10.5194/amt-13-4353-2020>, publisher: Copernicus GmbH, 2020.
- 770 Liu, C., Chung, C. E., Yin, Y., and Schnaiter, M.: The absorption Ångström exponent of black carbon: from numerical aspects, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 6259–6273, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6259-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- Liu, D., Flynn, M., Gysel, M., Targino, A., Crawford, I., Bower, K., Choulaton, T., Jurányi, Z., Steinbacher, M., Hüglin, C., Curtius, J., Kampus, M., Petzold, A., Weingartner, E., Baltensperger, U., and Coe, H.: Single particle characterization of black carbon aerosols at a tropospheric alpine site in Switzerland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7389–7407, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7389-2010>, publisher: Copernicus GmbH, 2010.
- 775 Liu, D., Whitehead, J., Alfarrá, M. R., Reyes-Villegas, E., Spracklen, D. V., Reddington, C. L., Kong, S., Williams, P. I., Ting, Y.-C., Haslett, S., Taylor, J. W., Flynn, M. J., Morgan, W. T., McFiggans, G., Coe, H., and Allan, J. D.: Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state, *Nature Geosci*, 10, 184–188, <https://doi.org/10.1038/ngeo2901>, number: 3 Publisher: Nature Publishing Group, 2017.
- 780 Liu, D., Ding, S., Zhao, D., Hu, K., Yu, C., Hu, D., Wu, Y., Zhou, C., Tian, P., Liu, Q., Wu, Y., Zhang, J., Kong, S., Huang, M., and Ding, D.: Black Carbon Emission and Wet Scavenging From Surface to the Top of Boundary Layer Over Beijing Region, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125, e2020JD033096, <https://doi.org/10.1029/2020JD033096>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2020JD033096>, 2020a.
- 785 Liu, F., Yon, J., Fuentes, A., Lobo, P., Smallwood, G. J., and Corbin, J. C.: Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function, *Aerosol Science and Technology*, 54, 33–51, <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1676878>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1676878>, 2020b.
- Liu, H., Pan, X., Liu, D., Liu, X., Chen, X., Tian, Y., Sun, Y., Fu, P., and Wang, Z.: Mixing characteristics of refractory black carbon aerosols determined by a tandem CPMA-SP2 system at an urban site in Beijing, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pp. 1–25, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-244>, 2019.
- 790 Liu, S., Aiken, A. C., Gorkowski, K., Dubey, M. K., Cappa, C. D., Williams, L. R., Herndon, S. C., Massoli, P., Fortner, E. C., Chhabra, P. S., Brooks, W. A., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., China, S., Sharma, N., Mazzoleni, C., Xu, L., Ng, N. L., Liu, D., Allan, J. D., Lee, J. D., Fleming, Z. L., Mohr, C., Zotter, P., Szidat, S., and Prévôt, A. S. H.: Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter, *Nature Communications*, 6, 8435, <https://doi.org/10.1038/ncomms9435>, 2015.
- 795 Liu, X., Cheng, Z., Yan, L., and Yin, Z.-Y.: Elevation dependency of recent and future minimum surface air temperature trends in the Tibetan Plateau and its surroundings, *Global and Planetary Change*, 68, 164–174, <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.03.017>, 2009.
- López-Moreno, J. I., El-Kenawy, A., Revuelto, J., Azorín-Molina, C., Morán-Tejeda, E., Lorenzo-Lacruz, J., Zabalza, J., and Vicente-Serrano, S. M.: Observed trends and future projections for winter warm events in the Ebro basin, northeast Iberian Peninsula, *International Journal of Climatology*, 34, 49–60, <https://doi.org/10.1002/joc.3665>, _eprint: <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/joc.3665>, 2014.
- 800 Mallet, M., Dubovik, O., Nabat, P., Dulac, F., Kahn, R., Sciare, J., Paronis, D., and Léon, J. F.: Absorption properties of Mediterranean aerosols obtained from multi-year ground-based remote sensing observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9195–9210, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9195-2013>, publisher: Copernicus GmbH, 2013.

- Marengo, A., Gouget, H., Nédélec, P., Pagés, J.-P., and Karcher, F.: Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99, 16 617–16 632, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/94JD00021>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 1994.
- 805 Marusczak, N., Sonke, J. E., Fu, X., and Jiskra, M.: Tropospheric GOM at the Pic du Midi Observatory—Correcting Bias in Denuder Based Observations, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 863–869, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04999>, publisher: American Chemical Society, 2017.
- Matsui, H., Hamilton, D. S., and Mahowald, N. M.: Black carbon radiative effects highly sensitive to emitted particle size when resolving mixing-state diversity, *Nat Commun*, 9, 3446, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05635-1>, number: 1 Publisher: Nature Publishing
- 810 Group, 2018.
- McMeeking, G. R., Hamburger, T., Liu, D., Flynn, M., Morgan, W. T., Northway, M., Highwood, E. J., Krejci, R., Allan, J. D., Minikin, A., and Coe, H.: Black carbon measurements in the boundary layer over western and northern Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9393–9414, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9393-2010>, 2010.
- McMeeking, G. R., Fortner, E., Onasch, T. B., Taylor, J. W., Flynn, M., Coe, H., and Kreidenweis, S. M.: Impacts of nonrefractory material
- 815 on light absorption by aerosols emitted from biomass burning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119, 12,272–12,286, <https://doi.org/10.1002/2014JD021750>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014JD021750>, 2014.
- Mori, T., Kondo, Y., Ohata, S., Goto-Azuma, K., Fukuda, K., Ogawa-Tsukagawa, Y., Moteki, N., Yoshida, A., Koike, M., Sinha, P. R., Oshima, N., Matsui, H., Tobo, Y., Yabuki, M., and Aas, W.: Seasonal Variation of Wet Deposition of Black Carbon at Ny-Ålesund, Svalbard, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126, e2020JD034 110, <https://doi.org/10.1029/2020JD034110>,
- 820 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2020JD034110>, 2021.
- Moteki, N.: Climate-relevant properties of black carbon aerosols revealed by in situ measurements: a review, *Progress in Earth and Planetary Science*, 10, 12, <https://doi.org/10.1186/s40645-023-00544-4>, 2023.
- Moteki, N. and Kondo, Y.: Effects of Mixing State on Black Carbon Measurements by Laser-Induced Incandescence, *null*, 41, 398–417, <https://doi.org/10.1080/02786820701199728>, publisher: Taylor & Francis, 2007.
- 825 Moteki, N. and Kondo, Y.: Dependence of Laser-Induced Incandescence on Physical Properties of Black Carbon Aerosols: Measurements and Theoretical Interpretation, *Aerosol Science and Technology*, 44, 663–675, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>, 2010.
- Moteki, N., Kondo, Y., Oshima, N., Takegawa, N., Koike, M., Kita, K., Matsui, H., and Kajino, M.: Size dependence of wet removal of black carbon aerosols during transport from the boundary layer to the free troposphere, *Geophysical Research Letters*, 39, <https://doi.org/10.1029/2012GL052034>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2012GL052034>, 2012.
- 830 Motos, G., Corbin, J. C., Schmale, J., Modini, R. L., Bertò, M., Kupiszewski, P., Baltensperger, U., and Gysel-Beer, M.: Black Carbon Aerosols in the Lower Free Troposphere are Heavily Coated in Summer but Largely Uncoated in Winter at Jungfraujoch in the Swiss Alps, *Geophysical Research Letters*, 47, e2020GL088 011, <https://doi.org/10.1029/2020GL088011>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2020.
- 835 Myhre, G. and Samset, B. H.: Standard climate models radiation codes underestimate black carbon radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 2883–2888, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2883-2015>, 2015.
- Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T. K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Feichter, J., Ghan, S. J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Lund, M. T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J. E., Rasch, P. J., Ruiz, A., Seland, , Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu,
- 840 L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.-H., Zhang, K., Zhang, H., and Zhou, C.: Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase

- II simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1853–1877, <https://doi.org/10.5194/acp-13-1853-2013>, publisher: Copernicus GmbH, 2013.
- Müller, T., Laborde, M., Kassell, G., and Wiedensohler, A.: Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 1291–1303, <https://doi.org/10.5194/amt-4-1291-2011>, publisher: Copernicus GmbH, 2011.
- 845 Ohata, S., Schwarz, J. P., Moteki, N., Koike, M., Takami, A., and Kondo, Y.: Hygroscopicity of materials internally mixed with black carbon measured in Tokyo, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 362–381, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/2015JD024153>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD024153>, 2016.
- Pan, X. L., Kanaya, Y., Wang, Z. F., Liu, Y., Pochanart, P., Akimoto, H., Sun, Y. L., Dong, H. B., Li, J., Irie, H., and Takigawa, M.: Correlation of black carbon aerosol and carbon monoxide in the high-altitude environment of Mt. Huang in Eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 9735–9747, <https://doi.org/10.5194/acp-11-9735-2011>, publisher: Copernicus GmbH, 2011.
- 850 Pandolfi, M., Ripoll, A., Querol, X., and Alastuey, A.: Climatology of aerosol optical properties and black carbon mass absorption cross section at a remote high-altitude site in the western Mediterranean Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6443–6460, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6443-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- 855 Pandolfi, M., Alados-Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Angelov, C., Artiñano, B., Backman, J., Baltensperger, U., Bonasoni, P., Bukowiecki, N., Collaud Coen, M., Conil, S., Coz, E., Crenn, V., Dudoitis, V., Ealo, M., Eleftheriadis, K., Favez, O., Fetfatzis, P., Fiebig, M., Flentje, H., Ginot, P., Gysel, M., Henzing, B., Hoffer, A., Holubova Smejkalova, A., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Kristensson, A., Kulmala, M., Lihavainen, H., Lunder, C., Luoma, K., Lyamani, H., Marinoni, A., Mihalopoulos, N., Moerman, M., Nicolas, J., O’Dowd, C., Petäjä, T., Petit, J.-E., Pichon, J. M., Prokopciuk, N., Putaud, J.-P., Rodríguez, S., Sciare, J., Sellegri, K., Swietlicki, E., Titos, G., Tuch, T., Tunved, P., Ulevicius, V., Vaishya, A., Vana, M., Virkkula, A., Vratolis, S., Weingartner, E., Wiedensohler, A., and Laj, P.: A European aerosol phenomenology – 6: scattering properties of atmospheric aerosol particles from 28 ACTRIS sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 7877–7911, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7877-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- 860 Park, R. J., Jacob, D. J., Palmer, P. I., Clarke, A. D., Weber, R. J., Zondlo, M. A., Eisele, F. L., Bandy, A. R., Thornton, D. C., Sachse, G. W., and Bond, T. C.: Export efficiency of black carbon aerosol in continental outflow: Global implications, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, <https://doi.org/10.1029/2004JD005432>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2004JD005432>, 2005.
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Levy Zamora, M., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, J., Wang, Y., Glen, C. R., Collins, D. R., Molina, M. J., and Zhang, R.: Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 4266–4271, <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>, publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016.
- 870 Pepin, N., Bradley, R. S., Diaz, H. F., Baraer, M., Caceres, E. B., Forsythe, N., Fowler, H., Greenwood, G., Hashmi, M. Z., Liu, X. D., Miller, J. R., Ning, L., Ohmura, A., Palazzi, E., Rangwala, I., Schöner, W., Severskiy, I., Shahgedanova, M., Wang, M. B., Williamson, S. N., Yang, D. Q., and Mountain Research Initiative EDW Working Group: Elevation-dependent warming in mountain regions of the world, *Nature Clim Change*, 5, 424–430, <https://doi.org/10.1038/nclimate2563>, number: 5 Publisher: Nature Publishing Group, 2015.
- 875 Pepin, N., Deng, H., Zhang, H., Zhang, F., Kang, S., and Yao, T.: An Examination of Temperature Trends at High Elevations Across the Tibetan Plateau: The Use of MODIS LST to Understand Patterns of Elevation-Dependent Warming, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 5738–5756, <https://doi.org/10.1029/2018JD029798>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JD029798>, 2019.

- Petetin, H., Sauvage, B., Parrington, M., Clark, H., Fontaine, A., Athier, G., Blot, R., Boulanger, D., Cousin, J.-M., Nédélec, P., and Thouret, V.: The role of biomass burning as derived from the tropospheric CO vertical profiles measured by IAGOS aircraft in 2002–2017, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 17 277–17 306, <https://doi.org/10.5194/acp-18-17277-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting "black carbon" measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8365–8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>, publisher: Copernicus GmbH, 2013.
- Pierce, J. R., Croft, B., Kodros, J. K., D'Andrea, S. D., and Martin, R. V.: The importance of interstitial particle scavenging by cloud droplets in shaping the remote aerosol size distribution and global aerosol-climate effects, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 6147–6158, <https://doi.org/10.5194/acp-15-6147-2015>, publisher: Copernicus GmbH, 2015.
- Rangwala, I.: Amplified water vapour feedback at high altitudes during winter, *International Journal of Climatology*, 33, 897–903, <https://doi.org/10.1002/joc.3477>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/joc.3477>, 2013.
- Réveillet, M., Dumont, M., Gascoïn, S., Lafaysse, M., Nabat, P., Ribes, A., Nheili, R., Tuzet, F., Ménégos, M., Morin, S., Picard, G., and Ginoux, P.: Black carbon and dust alter the response of mountain snow cover under climate change, *Nat Commun*, 13, 5279, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32501-y>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2022.
- Saleh, R., Adams, P. J., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: The interplay between assumed morphology and the direct radiative effect of light-absorbing organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 43, 8735–8743, <https://doi.org/10.1002/2016GL069786>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2016GL069786>, 2016.
- Samset, B. H. and Myhre, G.: Climate response to externally mixed black carbon as a function of altitude, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 2913–2927, <https://doi.org/10.1002/2014JD022849>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014JD022849>, 2015.
- Samset, B. H., Myhre, G., Herber, A., Kondo, Y., Li, S.-M., Moteki, N., Koike, M., Oshima, N., Schwarz, J. P., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Berntsen, T. K., Bian, H., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Iversen, T., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Penner, J. E., Schulz, M., Seland, , Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., and Zhang, K.: Modelled black carbon radiative forcing and atmospheric lifetime in AeroCom Phase II constrained by aircraft observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12 465–12 477, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12465-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- Sanroma, E., Palle, E., and Sanchez-Lorenzo, A.: Long-term changes in insolation and temperatures at different altitudes, *Environ. Res. Lett.*, 5, 024 006, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/5/2/024006>, 2010.
- Schill, G. P., Froyd, K. D., Bian, H., Kupc, A., Williamson, C., Brock, C. A., Ray, E., Hornbrook, R. S., Hills, A. J., Apel, E. C., Chin, M., Colarco, P. R., and Murphy, D. M.: Widespread biomass burning smoke throughout the remote troposphere, *Nat. Geosci.*, 13, 422–427, <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0586-1>, number: 6 Publisher: Nature Publishing Group, 2020.
- Schuster, G. L., Dubovik, O., and Arola, A.: Remote sensing of soot carbon – Part 1: Distinguishing different absorbing aerosol species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1565–1585, <https://doi.org/10.5194/acp-16-1565-2016>, publisher: Copernicus GmbH, 2016.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M., and Aikin, K. C.: Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2006JD007076>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006JD007076>, 2006.

- Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and Reeves, J. M.: Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2007JD009042>, publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- 920 Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Gao, R. S., Perring, A. E., Cross, E., Onasch, T. B., Ahern, A., Wrobel, W., Davidovits, P., Olfert, J., Dubey, M. K., Mazzoleni, C., and Fahey, D. W.: The Detection Efficiency of the Single Particle Soot Photometer, *Aerosol Science and Technology*, 44, 612–628, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.481298>, publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.481298>, 2010.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Perring, A. E., Spackman, J. R., and Fahey, D. W.: Black carbon aerosol size in snow, *Scientific Reports*, 3, 1356, 925 <https://doi.org/10.1038/srep01356>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2013.
- Sedlacek, A. J. I., Lewis, E. R., Onasch, T. B., Zuidema, P., Redemann, J., Jaffe, D., and Kleinman, L. I.: Using the Black Carbon Particle Mixing State to Characterize the Lifecycle of Biomass Burning Aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 14 315–14 325, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c03851>, publisher: American Chemical Society, 2022.
- Shiraiwa, M., Kondo, Y., Moteki, N., Takegawa, N., Sahu, L. K., Takami, A., Hatakeyama, S., Yonemura, S., and Blake, D. R.: 930 Radiative impact of mixing state of black carbon aerosol in Asian outflow, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2008JD010546>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2008JD010546>, 2008.
- Sorensen, C. M., Yon, J., Liu, F., Maughan, J., Heinson, W. R., and Berg, M. J.: Light scattering and absorption by fractal aggregates including soot, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 217, 459–473, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.05.016>, 2018.
- Spackman, J. R., Gao, R. S., Neff, W. D., Schwarz, J. P., Watts, L. A., Fahey, D. W., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Peischl, J., and Brock, 935 C. A.: Aircraft observations of enhancement and depletion of black carbon mass in the springtime Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9667–9680, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9667-2010>, 2010.
- Srivastava, P., Naja, M., Seshadri, T. R., Joshi, H., Dumka, U. C., Gogoi, M. M., and Babu, S. S.: Implications of Site-specific Mass Absorption Cross-section (MAC) to Black Carbon Observations at a High-altitude Site in the Central Himalaya, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 58, 83–96, <https://doi.org/10.1007/s13143-021-00241-6>, 2022.
- 940 Sun, H., Biedermann, L., and Bond, T. C.: Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol, *Geophysical Research Letters*, 34, <https://doi.org/10.1029/2007GL029797>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2007GL029797>, 2007.
- Sun, J., Hermann, M., Yuan, Y., Birmili, W., Collaud Coen, M., Weinhold, K., Madueño, L., Poulain, L., Tuch, T., Ries, L., Sohmer, R., Couret, C., Frank, G., Brem, B. T., Gysel-Beer, M., Ma, N., and Wiedensohler, A.: Long-term trends of black carbon and particle number 945 concentration in the lower free troposphere in Central Europe, *Environmental Sciences Europe*, 33, 47, <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00488-w>, 2021.
- Sun, J., Wang, Z., Zhou, W., Xie, C., Wu, C., Chen, C., Han, T., Wang, Q., Li, Z., Li, J., Fu, P., Wang, Z., and Sun, Y.: Measurement report: Long-term changes in black carbon and aerosol optical properties from 2012 to 2020 in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 561–575, <https://doi.org/10.5194/acp-22-561-2022>, publisher: Copernicus GmbH, 2022.
- 950 Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., Zanis, P., and Kuo, C.: Short-Lived Climate Forcers, in: AGU Fall Meeting Abstracts, vol. 2021, pp. U13B–06, 2021.

- Taylor, J. W., Allan, J. D., Allen, G., Coe, H., Williams, P. I., Flynn, M. J., Le Breton, M., Muller, J. B. A., Percival, C. J., Oram, D., Forster, G., Lee, J. D., Rickard, A. R., Parrington, M., and Palmer, P. I.: Size-dependent wet removal of black carbon in Canadian biomass burning plumes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 13 755–13 771, <https://doi.org/10.5194/acp-14-13755-2014>, 2014.
- 955 Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, I., Kloster, S., Koch, D., Kirkevåg, A., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, , Stier, P., Takemura, T., and Tie, X.: Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1777–1813, <https://doi.org/10.5194/acp-6-1777-2006>, publisher: Copernicus GmbH, 2006.
- 960 Tsamalis, C., Ravetta, F., Gheusi, F., Delbarre, H., and Augustin, P.: Mixing of free-tropospheric air with the lowland boundary layer during anabatic transport to a high altitude station, *Atmospheric Research*, 143, 425–437, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.03.011>, 2014.
- Van de Hulst, H.: Light scattering by small particles, John Wiley & Sons, Chapman & Hall, New York, 1957.
- Wang, Q., Huang, R., Zhao, Z., Cao, J., Ni, H., Tie, X., Zhu, C., Shen, Z., Wang, M., Dai, W., Han, Y., Zhang, N., and Prévôt, A. S. H.: Effects of photochemical oxidation on the mixing state and light absorption of black carbon in the urban atmosphere of China, *Environ. Res. Lett.*, 12, 044 012, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa64ea>, publisher: IOP Publishing, 2017.
- 965 Wei, X., Zhu, Y., Hu, J., Liu, C., Ge, X., Guo, S., Liu, D., Liao, H., and Wang, H.: Recent Progress in Impacts of Mixing State on Optical Properties of Black Carbon Aerosol, *Curr Pollution Rep*, 6, 380–398, <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00158-0>, 2020.
- Whiteman, C. D.: Mountain meteorology: fundamentals and applications, New York, Oxford, oxford university press edn., 2000.
- 970 Whittlestone, S. and Zahorowski, W.: Baseline radon detectors for shipboard use: Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 16 743–16 751, <https://doi.org/10.1029/98JD00687>, _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/98JD00687>, 1998.
- Wittbom, C., Eriksson, A. C., Rissler, J., Carlsson, J. E., Roldin, P., Nordin, E. Z., Nilsson, P. T., Swietlicki, E., Pagels, J. H., and Svenningsson, B.: Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9831–9854, <https://doi.org/10.5194/acp-14-9831-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- 975 Wong, J. P. S., Tsagkaraki, M., Tsiadra, I., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Kanakidou, M., Sciare, J., Nenes, A., and Weber, R. J.: Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 7319–7334, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7319-2019>, publisher: Copernicus GmbH, 2019.
- Xie, C., Xu, W., Wang, J., Liu, D., Ge, X., Zhang, Q., Wang, Q., Du, W., Zhao, J., Zhou, W., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Worsnop, D., and Sun, Y.: Light absorption enhancement of black carbon in urban Beijing in summer, *Atmospheric Environment*, 213, 499–504, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.041>, 2019.
- 980 Xu, X., Zhao, W., Qian, X., Wang, S., Fang, B., Zhang, Q., Zhang, W., Venables, D. S., Chen, W., Huang, Y., Deng, X., Wu, B., Lin, X., Zhao, S., and Tong, Y.: The influence of photochemical aging on light absorption of atmospheric black carbon and aerosol single-scattering albedo, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 16 829–16 844, <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-18-16829-2018>, publisher: Copernicus GmbH, 2018.
- 985 Yang, Y., Fu, Y., Lin, Q., Jiang, F., Lian, X., Li, L., Wang, Z., Zhang, G., Bi, X., Wang, X., and Sheng, G.: Recent Advances in Quantifying Wet Scavenging Efficiency of Black Carbon Aerosol, *Atmosphere*, 10, 175, <https://doi.org/10.3390/atmos10040175>, number: 4 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019.

- 990 Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E.,
Hansson, H. C., Jennings, S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P., and Tørseth, K.: Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measure-
ment campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5711–5725,
<https://doi.org/10.5194/acp-7-5711-2007>, publisher: Copernicus GmbH, 2007.
- 995 Yu, P., Froyd, K. D., Portmann, R. W., Toon, O. B., Freitas, S. R., Bardeen, C. G., Brock, C., Fan, T., Gao, R.-S., Katich, J. M., Kupc,
A., Liu, S., Maloney, C., Murphy, D. M., Rosenlof, K. H., Schill, G., Schwarz, J. P., and Williamson, C.: Efficient In-Cloud Re-
moval of Aerosols by Deep Convection, *Geophysical Research Letters*, 46, 1061–1069, <https://doi.org/10.1029/2018GL080544>,
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018GL080544>, 2019.
- 1000 Yuan, J., Modini, R. L., Zanatta, M., Herber, A. B., Müller, T., Wehner, B., Poulain, L., Tuch, T., Baltensperger, U., and Gysel-Beer, M.:
Variability in the mass absorption cross section of black carbon (BC) aerosols is driven by BC internal mixing state at a central European
background site (Melpitz, Germany) in winter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 635–655, <https://doi.org/10.5194/acp-21-635-2021>,
publisher: Copernicus GmbH, 2021.
- 1005 Yus-Díez, J., Bernardoni, V., Močnik, G., Alastuey, A., Ciniglia, D., Ivančič, M., Querol, X., Perez, N., Reche, C., Rigler, M., Vecchi, R.,
Valentini, S., and Pandolfi, M.: Determination of the multiple-scattering correction factor and its cross-sensitivity to scattering and wave-
length dependence for different AE33 Aethalometer filter tapes: a multi-instrumental approach, *Atmospheric Measurement Techniques*,
14, 6335–6355, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6335-2021>, publisher: Copernicus GmbH, 2021.
- 1010 Yus-Díez, J., Via, M., Alastuey, A., Karanasiou, A., Minguillón, M. C., Perez, N., Querol, X., Reche, C., Ivančič, M., Rigler, M., and
Pandolfi, M.: Absorption enhancement of black carbon particles in a Mediterranean city and countryside: effect of particulate matter
chemistry, ageing and trend analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 8439–8456, <https://doi.org/10.5194/acp-22-8439-2022>,
publisher: Copernicus GmbH, 2022.
- 1015 Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskou, H., Fiebig, M., Yttri, K., Mihalopoulos, N., Kouvarakis,
G., Beddows, D., Harrison, R., Cavalli, F., Putaud, J., Spindler, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Sellegri, K., Swietlicki,
E., Jaffrezo, J., Baltensperger, U., and Laj, P.: A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties
at 9 regional background sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 145, 346–364, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.035>,
2016.
- 1020 Zanatta, M., Laj, P., Gysel, M., Baltensperger, U., Vratolis, S., Eleftheriadis, K., Kondo, Y., Dubuisson, P., Winiarek, V., Kazadzis, S., Tunved,
P., and Jacobi, H.-W.: Effects of mixing state on optical and radiative properties of black carbon in the European Arctic, *Atmospheric
Chemistry and Physics*, 18, 14 037–14 057, <https://doi.org/10.5194/acp-18-14037-2018>, 2018.
- 1025 Zeng, L., Zhang, A., Wang, Y., Wagner, N. L., Katich, J. M., Schwarz, J. P., Schill, G. P., Brock, C., Froyd, K. D., Murphy,
D. M., Williamson, C. J., Kupc, A., Scheuer, E., Dibb, J., and Weber, R. J.: Global Measurements of Brown Carbon and Esti-
mated Direct Radiative Effects, *Geophysical Research Letters*, 47, e2020GL088 747, <https://doi.org/10.1029/2020GL088747>,
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2020GL088747>, 2020.
- Zhang, Y., Favez, O., Canonaco, F., Liu, D., Močnik, G., Amodeo, T., Sciare, J., Prévôt, A. S. H., Gros, V., and Albinet, A.: Evidence
of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement, *npj Clim Atmos Sci*, 1, 1–8,
<https://doi.org/10.1038/s41612-018-0056-2>, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 2018.
- Zhang, Y., Liu, H., Lei, S., Xu, W., Tian, Y., Yao, W., Liu, X., Liao, Q., Li, J., Chen, C., Sun, Y., Fu, P., Xin, J., Cao, J., Pan, X., and Wang,
Z.: Mixing state of refractory black carbon in fog and haze at rural sites in winter on the North China Plain, *Atmos. Chem. Phys.*, 21,
17 631–17 648, <https://doi.org/10.5194/acp-21-17631-2021>, 2021.

- Zhao, Z., Wang, Q., Xu, B., Shen, Z., Huang, R., Zhu, C., Su, X., Zhao, S., Long, X., Liu, S., and Cao, J.: Black carbon aerosol and its radiative impact at a high-altitude remote site on the southeastern Tibet Plateau, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 5515–5530, <https://doi.org/10.1002/2016JD026032>, _eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2016JD026032>, 2017.
- 1030 Zhu, C., Kanaya, Y., Yoshikawa-Inoue, H., Irino, T., Seki, O., and Tohjima, Y.: Sources of atmospheric black carbon and related carbonaceous components at Rishiri Island, Japan: The roles of Siberian wildfires and of crop residue burning in China, *Environmental Pollution*, 247, 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.003>, 2019.

5.4 Résultats complémentaires : Overview des analyses en microscopie

En complément des mesures long-termes des propriétés microphysiques et optiques du rBC entre 2019 et 2021, des prélèvements sur grille pour analyse au MET-EDS ont été réalisés en 2021 (voir chapitre 2). Cette section complémentaire se veut descriptive de l'ensemble des particules analysées en vue d'une future analyse plus complète, qui sera illustrée ici par un cas d'étude. Le tableau 5.1 présente les 8 grilles analysées avec le nombre de particules sur lesquelles ont été réalisé une analyse de la composition chimique.

A titre illustratif, la suite de cette section se concentre sur le prélèvement sur grille n° 1, en gras dans le tableau 5.1.

Grille #	Date	Nb de particules analysées /-Nb de particules de suie	Origine masse d'air	M_{rBC}^* [ng m ³]	MF*
1	01/04/21 à 09h	77-69	Sud	8	0.9
2	10/08/21 à 7H48	103-98	Sud	29	3.8
3	27/07/21 à 8h	9-7	Ouest	20	7.1
4	27/07/21 à 10h25	64-63	Ouest	21	5.1
5	10/08/21 à 10h17	6-6	Sud	/	/
6	22/08/21 à 08H50	13-7	Sud	12	2
7	16/09/21 à 08h50	54-52	Sud	33	1.3
8	29/09/21 à 07h40	114-112	Ouest	23	1.8

TABLE 5.1 – Description des grilles analysées au MET-EDS. Les origines des masses d'air ont été déterminées avec Hysplit, et les M_{rBC} et létat de mélange du rBC caractérisé ici par le MF.

5.4.1 Cas d'étude : Grille n°4

Comme le montre les rétrotrajectoires de la figure 5.1 les masses d'air sont passées au dessus de l'Afrique du nord-ouest, et de l'Espagne avant d'arriver au PDM le 01/04/21 à 9h. Un M_{rBC} plutôt faible de 9 ng m⁻³ et un MF d'environ 0.9 ont été mesurés par le SP2, ce qui indique un enrobage global du rBC très fin ou nul. Les propriétés microphysiques (taille et forme) et chimiques (composition chimique et répartition du coating) des particules contenant de la suie ont été observées afin de les caractériser.

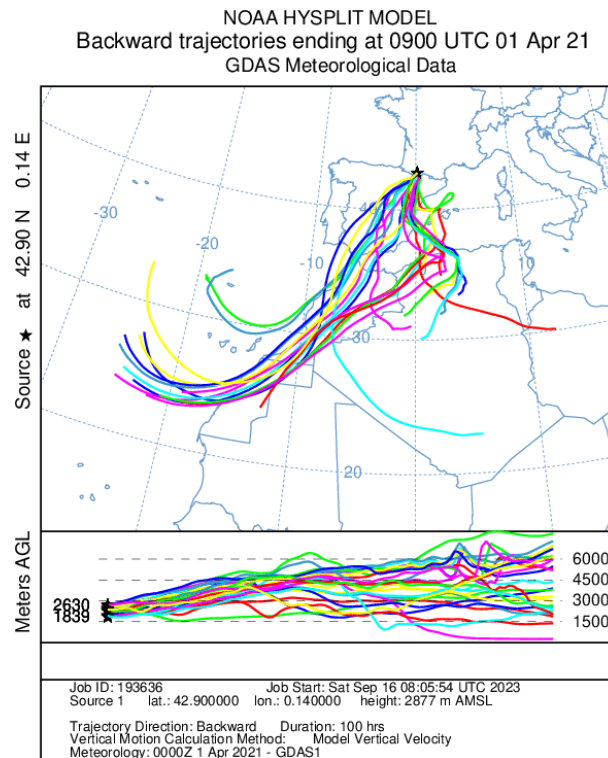


FIGURE 5.1 – Ensemble de rétrotrajectoires de masses d'air arrivant au PDM le 01/04/21

Propriétés microphysiques :

La figure 5.2 montre plusieurs types de morphologies observées, de la plus fractale à la plus sphérique (forme majoritaire observée sur cet échantillon). Différentes tailles de particules contenant de la suie ont été observées, allant de quelques dizaines de nanomètre à environ 800 nm. Toutefois, il est possible que ces tailles ne soient pas représentatives des diamètres réels des particules dans l'atmosphère suite à leur impaction sur la grille lors du prélèvement et de l'évaporation possible d'une partie de l'enrobage des particules de suie sous l'action du faisceau d'électrons.

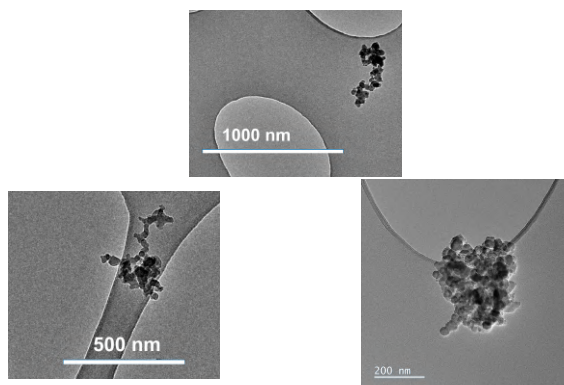


FIGURE 5.2 – Différentes morphologies de particules contenant de la suie, de la plus fractale en haut à la plus sphérique en bas à droite.

Propriétés chimiques :

Il est possible d'extraire deux informations des analyses MET-EDS concernant la chimie des particules contenant de la suie : la manière dont le coating est réparti dans la particule, et sa composition chimique.

Lorsque les particules de suies étaient en mélange interne, les différentes répartitions du coating au sein de la particule ont pu être réparties en trois catégories :

- "embedded" : la suie est totalement enrobée de coating, les sphérules se distinguent moins, sauf après évaporation du coating suite à la focalisation du faisceau d'électrons.
- "partially coated" : le coating est localisé sur une partie de la particule contenant de la suie, les sphérules de suie sont bien distinguables.
- "attached" : la particule de suie est "collée" à une autre particule.

La figure 5.3 présente ces trois types de répartition de coating ainsi qu'une particule contenant de la suie avec un coating non-visible au microscope - à cause d'une évaporation du coating au cours de l'analyse ou un coating trop faible pour être observé sur les images MET - ou inexistant.

La composition chimique du coating de la particule contenant de la suie peut être étudiée pour déterminer son origine car certains éléments chimiques sont considérés comme des traceurs de sources d'émissions du BC (Li et al., 2003; Adachi and Buseck, 2013).

Le diagramme de la figure 5.4 présente la composition chimique moyenne de l'ensemble des particules contenant de la suie analysées. Seuls les pourcentages massiques supérieurs à l'incertitude de la mesure ont été considérés. De plus, les éléments chimiques présents dans la membrane de la grille de prélèvement (Si, Cl, Cu, Fe) ont été filtrés, de même que les artefacts de mesures liés aux pièces polaires du TEM également. Une composition majoritaire de carbone (C, à 82 %) et d'oxygène (O, à 6.4 %) a été quantifiée, qui est caractéristique des suies. De plus, une présence notable de sulfate (S) et de potassium (K) est présente à hauteur de 2%. En considérant la composition élémentaire individuelle particulaire, il est également possible de faire des statistiques sur le nombre de particules contenant du S, du K, du N ou des métaux, comme dans le tableau 5.2. Le K est révélateur de particules provenant de combustion de biomasse, lors de laquelle l'évaporation de potassium au sein du panache de combustion va former des sels de K qui vont ensuite condenser sur les particules contenant de la suie (Li

et al., 2003). Une faible présence d'éléments Aluminium (Al) et Zinc (Zn) concerne $\sim 38\%$ des particules. Ces éléments, typiques des éléments du sol absorbés par les plantes, confirme l'hypothèse qu'une partie des particules analysée provient de combustion de biomasse (Jahn et al., 2021).

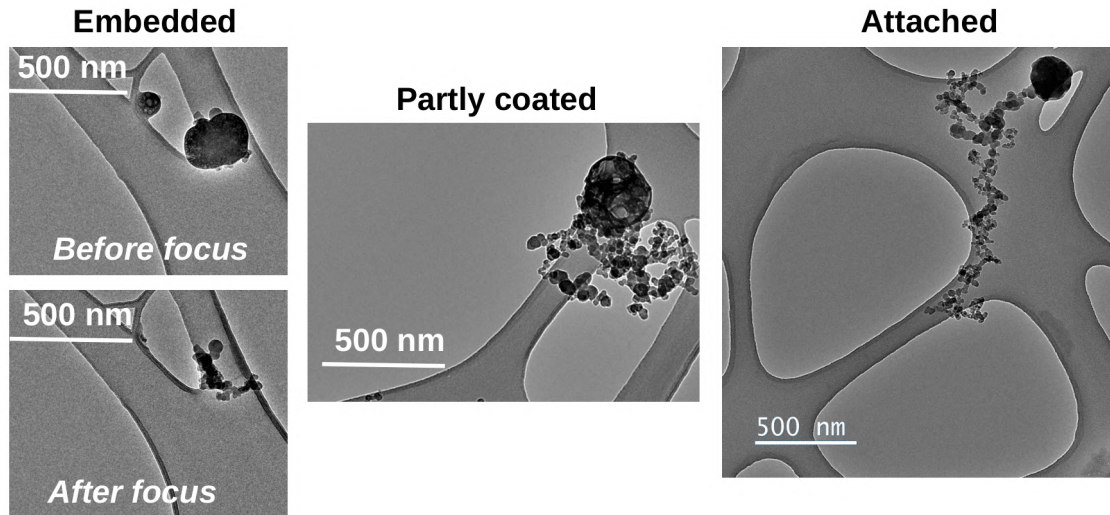


FIGURE 5.3 – Différentes répartitions du coating observées sur les particules contenant de la suie de la grille analysée.

Coating	Nombre de particules	Pourcentage
Evaporation lors de la focalisation du faisceau	33	44.6
Présence de K	52	70.3
Présence de S	69	93.2
Présence de N	57	77.0
Présence de Al et Zn	28	37.8
Total	74	100

TABLE 5.2 – Compositions chimiques des particules contenant de la suie analysées.

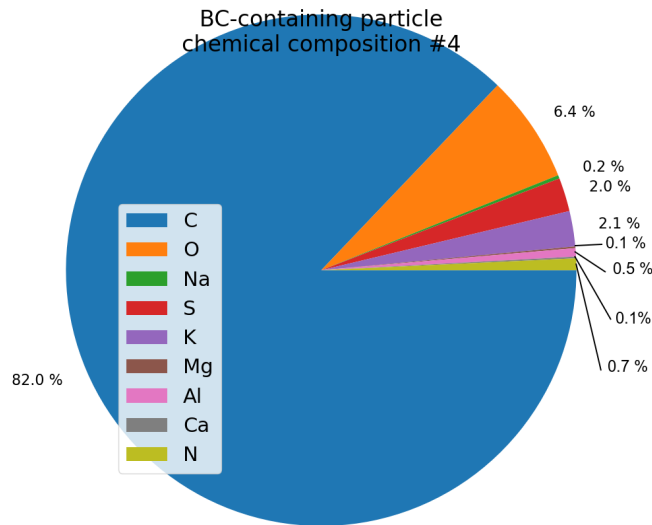


FIGURE 5.4 – Composition élémentaire moyenne des particules contenant de la suie analysées.

Enfin, le mode scan du TEM-EDS permet de coupler les deux informations - répartition du coating dans la particule et composition chimique. En effet, en balayant une petite zone de la grille avec le faisceau d'électrons, il est possible de cartographier une ou plusieurs particules et de localiser les différents éléments chimiques au sein de chacune des particules. La figure 5.5 présente un exemple de cartographie sur une particule contenant de la suie. Alors que le C, le O et le Cu sont répartis de façon homogène au sein de la particule, le K et le S sont plus localisés dans la partie basse de la particule.

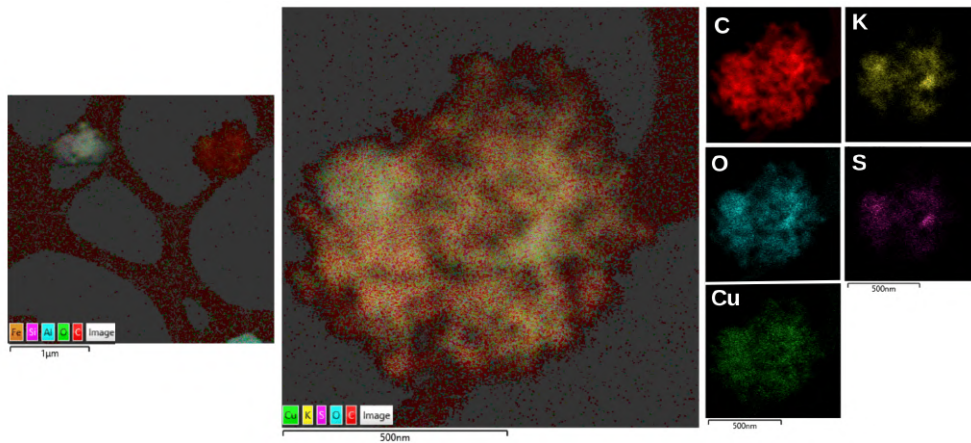


FIGURE 5.5 – Cartographie d'une particule contenant de la suie réalisée avec le mode scan du MET-EDS. Les différents éléments chimiques composant la particule sont symbolisés par différents couleurs.

Modélisation du BC dans le modèle de climat CNRM-ALADIN

Sommaire

6.1	Introduction	172
6.2	Évaluation générale du BC au PDM	175
6.2.1	Évaluation des concentrations de BC et choix du point de grille	175
6.2.2	Propriétés optiques des aérosols et du BC au PDM	177
6.2.3	Apport des différentes sources de BC sur sa concentration	180
6.3	Etude de cas	184
6.3.1	Présentation des trois cas	184
6.3.2	Évaluation des paramètres météorologiques et optiques sur les trois cas d'étude	189
6.4	Sensibilité de l'effet climatique du BC à son absorption	191
6.4.1	Impact d'un changement du MAC_{BC} sur les trois cas d'étude	192
6.4.2	L'effet radiatif direct du BC au Pic du Midi	193
6.4.3	L'effet radiatif direct du BC à l'échelle régionale	195
6.4.4	Sensibilité des effets direct et semi-direct du BC au changement de MAC	196
6.5	Conclusion	199

6.1 Introduction

La figure 6.1 présente a) l'épaisseur optique d'absorption (AAOD) des aérosols à 550 nm, b) l'épaisseur optique du BC à 550 nm, et les concentrations de BC simulées c) à la surface du modèle et d) à 3 km d'altitude. Les trois colonnes montrent les moyennes mensuelles estivales, hivernales et maximales annuelles pour chacun des paramètres.

Une différence saisonnière importante est présente sur tous les paramètres avec des valeurs d' $AAOD_{aer,550}$ moyen sur tout le domaine (domaine entier du modèle ALADIN) quasi deux fois supérieures pour l'été que pour l'hiver (0.0169 contre 0.0089, respectivement). Les deux espèces d'aérosols pouvant contribuer à l' $AAOD_{aer,550}$ sont les poussières désertiques et le BC. L'écart saisonnier pour l' $AOD_{BC,550}$ est légèrement moins fort avec un rapport de 1.66 et des valeurs de 0.0030 et 0.0018 pour l'été et l'hiver, respectivement. Ces différences saisonnières sont bien plus modérées concernant $M_{BC,sim}$ avec des moyennes estivales 12 et 20 % plus fortes que les moyennes hivernales en surface et à 3 km d'altitude. Cette plus légère augmentation de $M_{BC,sim}$ en été ne suffit donc pas à expliquer l'augmentation plus franche de $AAOD_{aer,550}$. De plus, l' $AAOD$ des aérosols apparaît maximal en Afrique du Nord avec des valeurs aux alentours de 0.032 (0.005) en été (hiver) contre des $AAOD_{aer,550}$ n'excédant pas 0.015 sur le reste du domaine, avec un écart saisonnier plus modéré. Les valeurs d' $AOD_{BC,550}$ sont réparties de façon plus homogène. En effet, bien que les maxima d' $AOD_{BC,550}$ soient également localisées en Afrique du Nord et plus précisément sur les côtes algériennes et marocaines, d'autres valeurs d' $AOD_{BC,550}$ supérieures à 0.008 sont présentes dans la vallée du Pô et l'Europe de l'est. Ainsi, l' $AOD_{BC,550}$ semble majoritairement contribuer à l' $AAOD_{aer,550}$ en Europe de l'est alors qu'une autre source d'aérosols absorbants - probablement des poussières désertiques - s'ajoute au BC en Afrique du Nord. L'occurrence plus forte des épisodes de poussières désertiques en été explique également l' $AAOD_{aer,550}$ moyen sur le domaine maximal en été.

Malgré des moyennes de $M_{BC,sim}$ sur tout le domaine relativement proches pour les deux saisons, des différences de répartition spatiales peuvent être soulignées. Certaines zones telles que le littoral ouest de l'Afrique du Nord, la vallée du Pô, le nord de la Grèce et Madrid ont des $M_{BC,sim}$ similaires pour les deux saisons. Toutes ces zones, fortement industrialisées, présentent donc une source de BC issu de la combustion d'énergie fossile dont les émissions sont quasiment constantes au cours de l'année. Une contribution additionnelle de BC en été apparaît dans d'autres zones comme les Pyrénées, le Benelux ou la zone littorale autour de la Corse. Dans la suite de ce chapitre, nous essaierons de mieux comprendre les différences d'émissions saisonnières de BC, la contribution du BC à l'absorption des aérosols, ainsi que le transport du BC dans le modèle. Pour ce faire, le PDM semble être un site d'intérêt pour plusieurs raisons :

- une forte différence saisonnière : les moyennes mensuelles de $M_{BC,sim}$ en surface sont 1.8 fois plus fortes en été (69.2 ng m⁻³) qu'en hiver (37.6 ng m⁻³)
- une contribution majeure de l'épaisseur optique du BC à l' $AAOD$: 51 et 67% pour l'été et l'hiver, respectivement.
- un éloignement des sources persistantes de BC qui rendrait l'étude de son transport plus complexe.

Bien que certaines comparaisons ont montré une bonne concordance des concentrations en

BC simulées et mesurées avec un facteur maximal de 2 entre les deux (Matsui and Mahowald, 2017), les concentrations de BC en troposphère libre sont soumises à de plus forts biais (Samset et al., 2014). Comme il a été vu dans le chapitre 1, ces biais sont dus aux inventaires d'émissions utilisés, mais aussi et surtout au cycle de vie du BC dans le modèle. Ce dernier est lié à son état de mélange, à ses propriétés microphysiques et aux différents processus que le BC peut subir durant son transport (dépôt humide ou sec, activation en CCN, condensation ou coagulation, etc...).

Cette section présente dans un premier temps l'évaluation du BC simulé par le modèle de climat ALADIN à travers la comparaison de ses sorties (concentrations de BC et propriétés optiques des aérosols) avec les mesures de la campagne. Une étude de sensibilité au point de grille choisi pour représenter le PDM, de l'apport des émissions de BC en dehors du domaine, et de la contribution des différentes sources (combustion de biomasse ou d'énergies fossiles) a été réalisée. Pour ce faire, la simulation nommée "ref" (cf table 2.4 de la partie 2), dans laquelle toutes les émissions (issues de combustion de biomasse et énergies fossiles), y compris celles en dehors du domaine Euro-Méditerranéen sont prises en compte, est considérée. Pour mieux comprendre la pertinence du modèle à représenter le BC, une étude de cas est ensuite réalisée pour illustrer les émissions issues de combustion de biomasse et d'énergie fossiles régionales, et les transports longue-distance. Dans un dernier temps, la valeur du MAC_{BC} dans le modèle a été changée afin d'évaluer l'effet sur le climat et sur le forçage radiatif du BC.

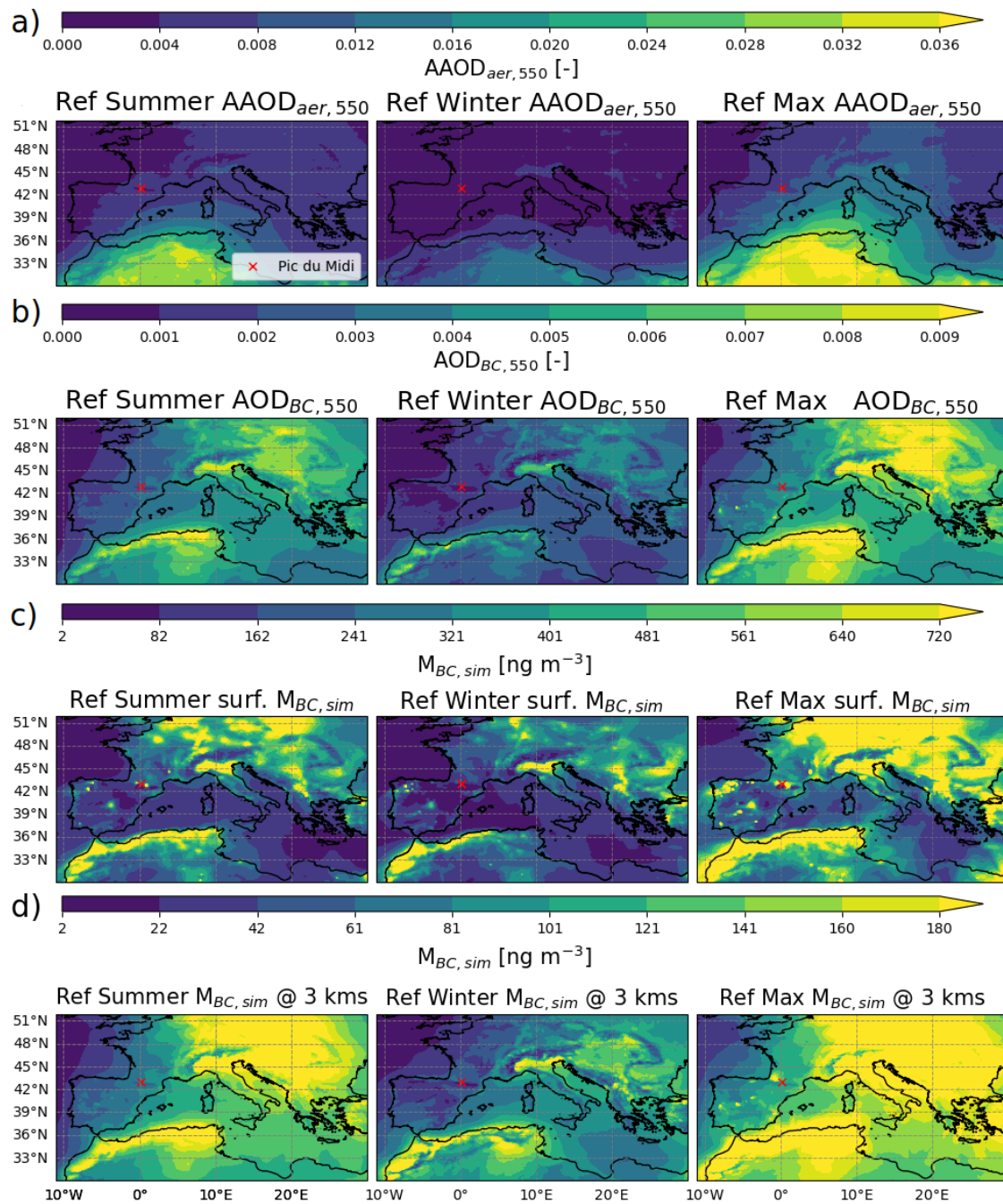


FIGURE 6.1 – a) Épaisseurs optiques d'absorption des aérosols, b) épaisseur optiques du BC simulées à 550 nm, c) $M_{BC,sim}$ moyens surfaciques et d) à 3 kms d'altitude en été et en hiver et maximum à la surface du modèle issu de la simulation de référence. Le PDM est représenté par une croix rouge.

6.2 Évaluation générale du BC au PDM

6.2.1 Évaluation des concentrations de BC et choix du point de grille

Même si ALADIN est un modèle régional de climat présentant une résolution horizontale (12.5 km) bien plus fine que les modèles globaux (100 à 250 km), les zones à fort relief sont lissées dans le modèle, de telle sorte que chaque maille est associée à une altitude correspondant à l'altitude moyenne du domaine réel couvert par cette maille. Le PDM est à 2877 m au dessus du niveau de la mer, et une pression moyenne de 719 ± 52 (valeur moyenne \pm écart-type) hPa y a été mesurée pendant la campagne de mesures.

Cependant, la maille de surface contenant les coordonnées latitude-longitude du PDM est située à une pression moyenne de 821 hPa, soit environ 1799 m au-dessus du niveau de la mer. La figure 6.2 montre les valeurs de pression atmosphérique en fonction du niveau vertical au point de grille du PDM. La pression atmosphérique mesurée au PDM est située entre les pressions des niveaux 77 et 78, et plus proche du niveau 78 (pression de 723 hPa).

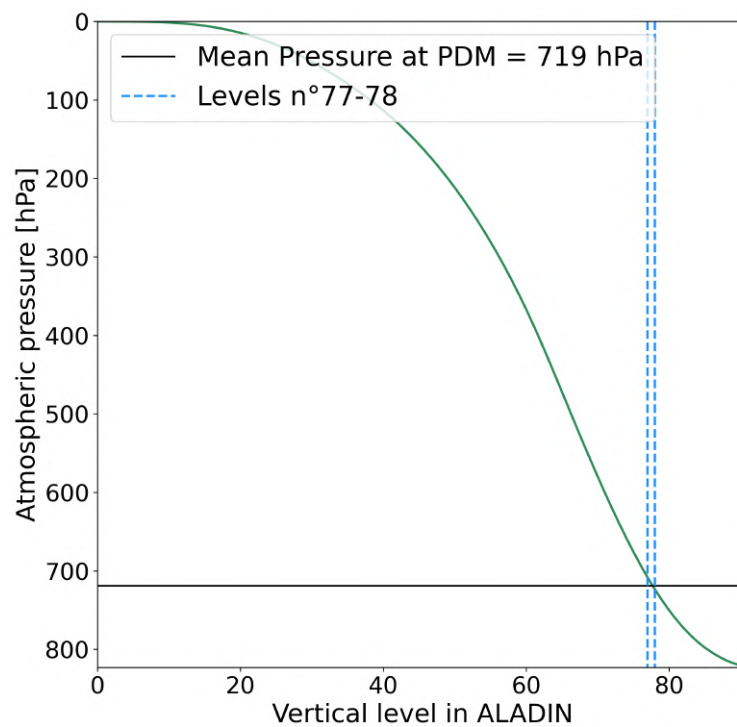


FIGURE 6.2 – Pression atmosphérique aux différents niveaux verticaux simulée dans ALADIN-Climat pour la maille horizontale contenant le PDM. Le trait horizontal noir correspond à la pression atmosphérique moyenne mesurée au PDM et les niveaux verticaux correspondants sont représentés par des traits verticaux en pointillés bleus.

La question se pose donc de savoir si pour comparer les sorties du modèle aux mesures, il vaut mieux prendre directement le point de grille à la surface du modèle (niveau 91), ou le même point mais à l'altitude réelle du PDM, soit le niveau 78. Afin d'évaluer laquelle de ces deux solutions permet de mieux représenter les concentrations en rBC mesurées, ces dernières ont été comparées aux concentrations en BC simulées $M_{BC,sim}$, prises aux niveaux 78 et 91 (correspondant à la surface du PDM) du modèle. La figure 6.3 représente les séries temporelles de M_{rBC} et $M_{BC,sim}$ pour les deux niveaux ainsi que le rapport $M_{BC,sim}/M_{rBC}$. Les variations temporelles de M_{rBC} sont bien simulées comme en témoigne l'allure générale similaire des trois courbes. Les concentrations supérieures en été par rapport à l'hiver sont aussi présentes dans le modèle. Cependant, le $M_{BC,sim}$ moyen sur 2019-2020 à la surface est surestimé d'un facteur 1.9, avec des valeurs de 37.2 ± 36.2 et 70.9 ± 50.2 (moyenne \pm écart-type) $m^2 g^{-1}$ pour M_{rBC} mesuré et $M_{BC,sim}$ simulé à la surface, respectivement. Cette surestimation du modèle est systématique, avec un rapport $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ moyen de 4.6 et des surestimations ponctuelles jusqu'à un facteur 58. La différence entre le facteur de surestimation du M_{BC} moyen sur 2019-2020 par le modèle (1.9) et la moyenne des ratios $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ (4.6) illustre les hétérogénéités temporelles de ces biais mesures/modèle. En effet, les rapports mesures/modèle les plus importants apparaissent en hiver et en automne avec en moyenne 8.4 et 5.6 respectivement. Les rapports $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ moyens au printemps et en été sont plus faibles avec 3.7 et 2.5, respectivement. En effet, alors qu'une grande différence de M_{rBC} a été mesurée entre l'hiver et l'été (un facteur d'environ 2.8 entre les M_{rBC} d'été et d'hiver, voir chapitre 4), la variabilité saisonnière simulée est plus modérée (un facteur d'environ 1.4 entre les $M_{BC,sim}$ d'été et d'hiver). Les concentrations en BC simulées au niveau 78 dont la valeur de pression atmosphérique correspond à celle mesurée au PDM, sont bien plus proches de M_{rBC} avec en moyenne 31.0 ± 34.6 $ng m^{-3}$ et un rapport $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ moyen de 1.3 ± 1.6 . Une légère sous-estimation de $M_{BC,sim}$ au niveau 78 est mise en évidence avec une valeur médiane de rapport $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ égale à 0.9. A ce niveau, les rapports $M_{BC,sim}/M_{rBC}$ sont bien plus constants au cours du temps, oscillant entre 1.7 en automne et 1.0 au printemps. Une variabilité saisonnière plus grande qu'en surface du modèle est constatée au niveau 78, avec des $M_{BC,sim}$ 4 fois supérieurs en été qu'en hiver, ce qui est également supérieur aux variations mesurées. L'écart saisonnier plus important dans les niveaux verticaux supérieurs du modèle sont dus aux altitudes lissées du PDM dans le modèle, impliquant que les phénomènes de remontée de couche limite en hiver, qui sont une source de BC au PDM comme vu dans le chapitre 4, n'ont pas ou peu d'effets au niveau 78 (bien au-dessus du relief dans le modèle). Du fait de la meilleure représentativité des $M_{BC,sim}$ au niveau 78, concernant les valeurs moyennes, la saisonnalité, mais aussi les variations temporelles, le niveau 78 sera choisi pour évaluer le BC simulé par le modèle au PDM. Il convient toutefois de préciser que l'utilisation des concentrations en BC à un niveau plus élevé en altitude que celui de la surface dans le modèle pour les comparer avec M_{rBC} suppose que la dynamique liée aux reliefs telle que les vents anabatiques (vents thermiques partant de la plaine aux sommets) ou les effets de Foehn (vents chauds et sec descendant le long de la pente) évoqués en partie 2.1.1 ne seront pas ou mal représentés. Les phénomènes d'élimination du BC (activation du BC dans les nuages et dépôt humide et sec) seront quant à eux mieux pris en compte puisque pris à l'altitude réelle du PDM.

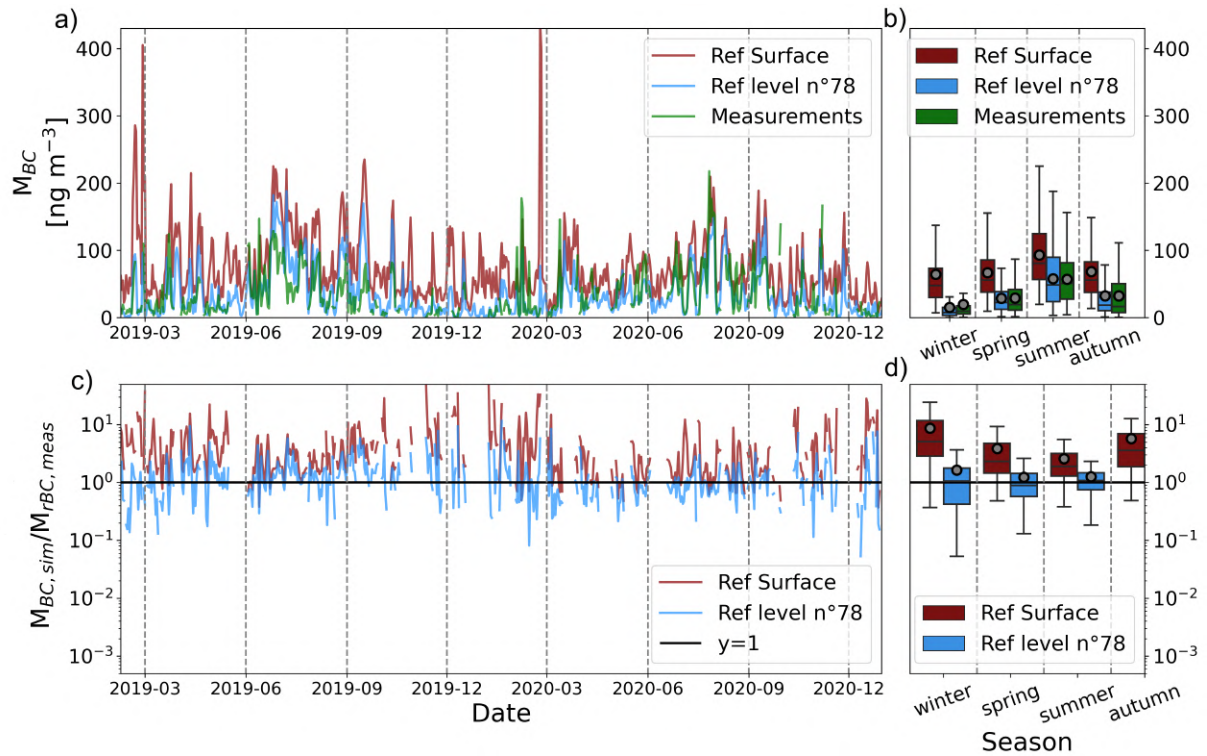


FIGURE 6.3 – a) Série temporelle et b) statistiques saisonnières des concentrations en BC simulées par ALADIN $M_{BC,sim}$ à la surface du modèle en rouge et à la pression atmosphérique moyenne mesurée au PDM en bleu, comparées à $M_{rBC,meas}$ mesuré en vert. Les graphiques c) et d) présentent la série temporelle et les statistiques du rapport $M_{BC,sim}/M_{BC,meas}$ pour ces deux niveaux verticaux. Concernant b) et d), les boîtes, et leurs moustaches indiquent les 25e, 75e, 10e et 90e centiles. Les lignes horizontales et les points gris représentent les valeurs médianes et moyennes. Données moyennées par jour.

6.2.2 Propriétés optiques des aérosols et du BC au PDM

La figure 6.4 présente une comparaison des moyennes journalières mesurées (en noir) et simulées (en rouge) pour M_{BC} , $\sigma_{sca,550}$, $\sigma_{ap,550}$, $SSA_{aer,550}$ et $MAC_{BC,880}$. Les encadrés colorés font référence aux cas d'études qui seront développés dans la partie 1.3.

Malgré une générale bonne représentativité des variations de $\sigma_{sca,550}$ dans le modèle, et une valeur moyenne sur la campagne s'approchant du $\sigma_{sca,550}$ moyen mesuré (respectivement 13.2 et 12.9 Mm^{-1} en prenant les périodes de temps comportant des valeurs mesurées et simulées), le modèle simule à plusieurs reprises des $\sigma_{sca,550} > 40 Mm^{-1}$ qui n'ont pas été mesurés. Cependant, plusieurs des pics simulés ont eu lieu lorsqu'il n'y avait pas de mesures de $\sigma_{sca,550}$. Ces surestimations conduisent à un coefficient de corrélation relativement faible, d'environ 0.45. De meilleures corrélations mesures/modèle sont observées sur certaines périodes comme le printemps 2019 ou encore l'été 2020 (respectivement 0.60 et 0.76).

Les valeurs moyennes de $\sigma_{ap,550}$ sont fortement surestimées par le modèle avec 0.62 contre 0.31 Mm^{-1} mesuré au PDM. Le faible coefficient de corrélation (0.52 sur la campagne) témoigne

d'un $\sigma_{ap,550}$ souvent surestimé par le modèle. Seul le printemps 2020 montre une meilleure corrélation (0.62), probablement liée à la présence de conditions anticycloniques persistantes en Europe de l'ouest.

Une sous-estimation du $SSA_{aer,550}$ moyen par le modèle (0.94 contre 0.97 mesuré) montre une contribution de l'absorption relativement plus forte dans le modèle, et ce, quelle que soit la saison, et d'autant plus en hiver (0.92 contre 0.98 mesuré). Alors que le $SSA_{aer,550}$ mesuré est en moyenne plus faible en été et plus fort en hiver, les moyennes saisonnières du modèle sont plus faibles en hiver ; résultant vraisemblablement d'une sous-estimation de la diffusion dans le modèle, ce qui est contraire avec la conclusion énoncée plus haut. Il faut toutefois souligner que le $SSA_{aer,550}$ du modèle est intégré sur toute la colonne alors que le $SSA_{aer,550}$ mesuré est pris au point du PDM, ce qui peut expliquer les contradictions entre les conclusions faites sur $\sigma_{scat,550}$ et celles concernant $SSA_{aer,550}$.

Enfin, le $MAC_{BC,880}$ est systématiquement sous-estimé par le modèle (pour rappel, il est fixe dans toute la simulation), d'un facteur variant de 1 à 3. Les plus fortes surestimations ont lieu en été (rapport moyen de 2.06), saisons où le $MAC_{BC,880}$ mesuré a été le plus fort (voir chapitre 4).

Dans l'objectif d'étudier plus en détail l'origine de ces biais, l'origine du BC a été examinée en distinguant dans un premier temps le BC issu de la combustion de biomasse de celui issu de la combustion d'énergie fossile, puis celui provenant de l'extérieur du domaine ALADIN.

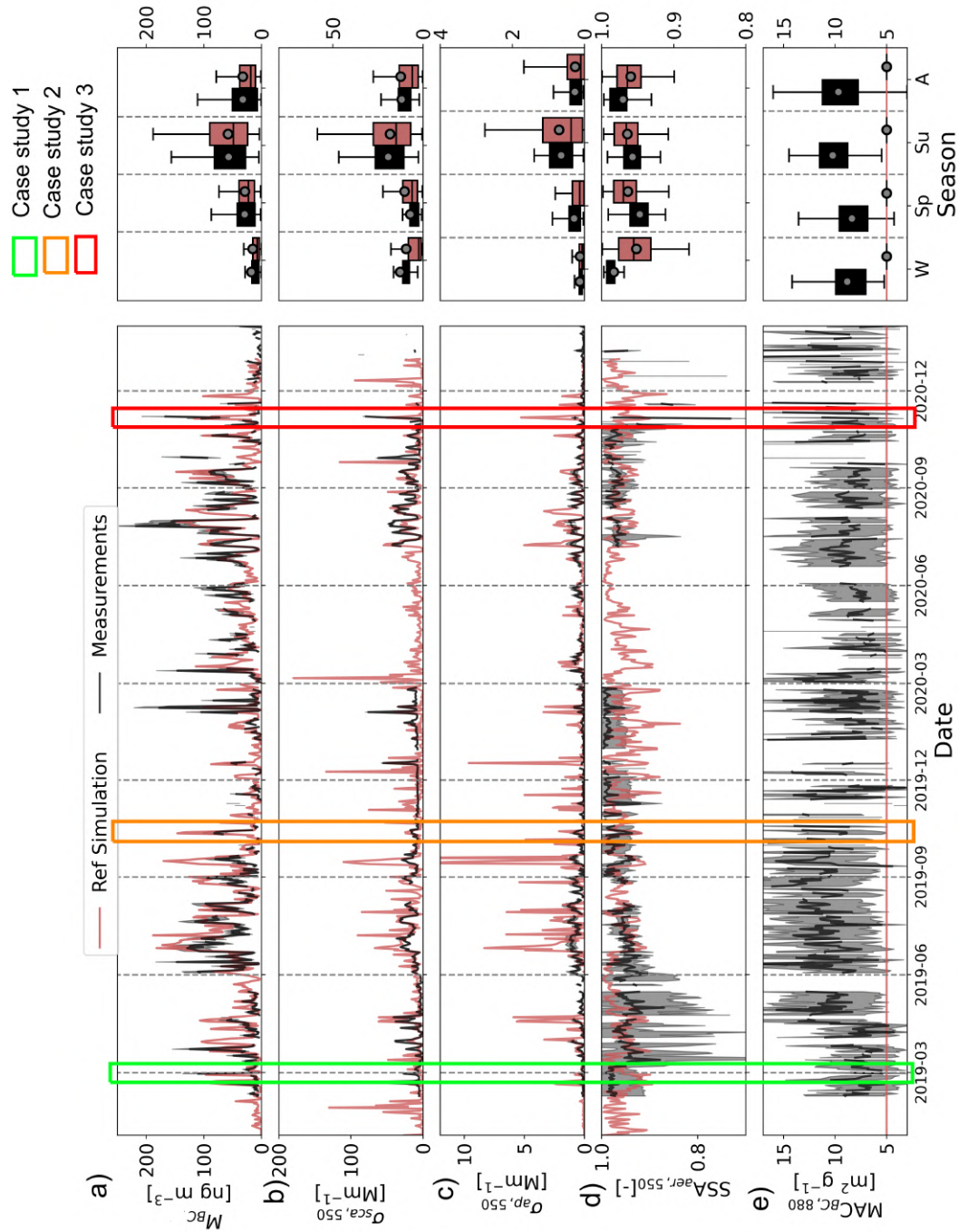


FIGURE 6.4 – Séries temporelles et statistiques saisonnières de a) M_{BC} , b) $\sigma_{\text{scat},550}$, c) $\sigma_{\text{abs},550}$ et d) $SSA_{\text{aer},550}$ et e) $MAC_{BC,880}$ simulés par ALADIN en rouge et mesurés en noir au PDM. Les encadrés vert, orange et rouge mettent en évidence les cas d'études 1 (émission régionale de feux de biomasse), 2 (émission régionale de combustion d'énergie fossile) et 3 (émission et transport longue distance de combustion de biomasse), respectivement. Ces trois cas seront présentés par la suite. La description des boîtes dans les panneaux de droite est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour.

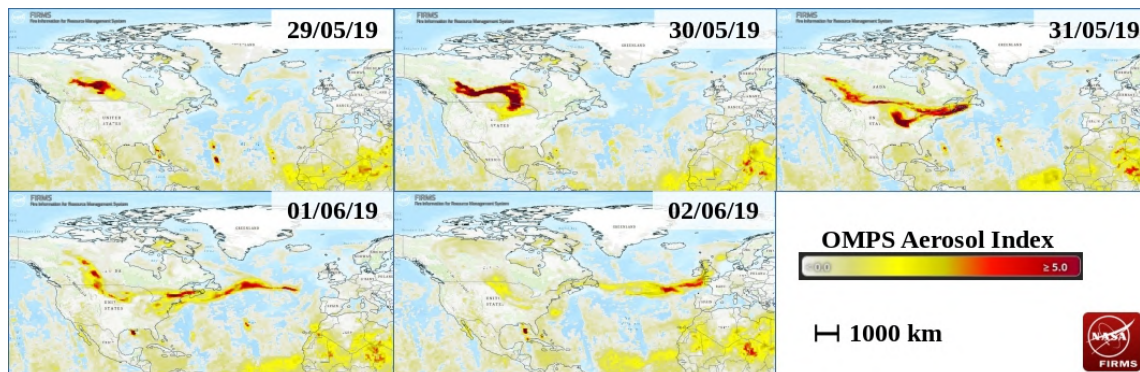


FIGURE 6.5 – Images du satellite MODIS montrant le transport d’aérosols transatlantique dans un cas de feux extrêmes en Californie (USA), entre le 28 mai 2019 et le 2 juin 2019. L’échelle de couleur superposée au planisphère quantifie l’Aerosol index, une mesurande de l’extinction lumineuse des aérosols. Source : FIRMS, le service de surveillance des feux de la NASA.

6.2.3 Apport des différentes sources de BC sur sa concentration

Le modèle ALADIN est un modèle régional utilisé ici uniquement sur la zone Euro-Méditerranéenne. Les émissions de BC dans la configuration par défaut du modèle ne tiennent donc pas compte des sources en dehors de ce domaine. Toutefois, la durée de vie du BC étant de plusieurs jours voire semaines (Bond et al., 2013), il peut être transporté sur de très longues distances, comme le témoignent les images du satellite MODIS de la figure 6.5, où l’on peut voir le déplacement transatlantique d’un panache de fumée provenant de la Californie.

Pour palier cette problématique, il est possible de rajouter les aérosols issus d’émissions de régions non comprises dans le domaine aux bords de celui-ci. Ces émissions sont d’abord utilisées dans une simulation avec le modèle global ARPEGE (Roehrig et al., 2020), générant des concentrations d’aérosols sur toute la planète qui peuvent être ensuite ajoutées dans les conditions latérales du modèle prises en entrée des simulations ALADIN.

Une autre source majeure des biais dans les concentrations en BC simulées est l’émission du BC, notée E_{BC} . Elle est issue d’inventaires d’émissions, l’un pour la combustion d’énergies fossiles (FF) et l’autre pour la combustion de biomasse (BB).

La contribution de BC provenant soit de sources extérieures au domaine, soit de sources internes au domaine, par la combustion d’énergies fossiles ou de feux de biomasse, a pu être discriminée en faisant tourner les trois simulations suivantes :

- une simulation No_glob_aer où les aérosols provenant de sources extérieures au domaine ne sont pas pris en compte
- Une simulation No_FF où seul le BC provenant des inventaires de feux de biomasse (GFAS) a été mis en entrée
- Une simulation No_BB où seul le BC provenant des inventaires anthropiques a été mis en entrée

Afin de pouvoir utiliser les simulations No_BB et No_FF pour discuter de la contribution relative des sources de BC, il a d'abord été vérifié que la somme des concentrations de ces deux simulations permet de retrouver la somme de la simulation de référence. Un coefficient de corrélation de 0.99 a été obtenu entre le $M_{BC,sim}$ de la simulation de référence et la somme de ceux des simulations No_BB et No_FF, montrant que la climatologie des deux simulations est suffisamment proche pour affirmer que $M_{BC,sim}$ de la simulation de référence est bien la somme directe des $M_{BC,sim}$ issus de combustion de biomasse et ceux issus de combustion d'énergie fossiles (voir figure 6.18 en annexe C).

Au vu des propriétés du rBC très contrastées entre l'hiver et l'été, comme le détaille le chapitre 5, ces deux saisons seront distinguées dans les prochaines analyses. En effet, il a été montré que les processus de transport, les sources et le vieillissement que subissait le BC en été étaient différents de ceux ayant lieu en hiver. Il a notamment été noté une contribution plus forte des feux de forêts en été, un transport longue-distance en troposphère prédominant, et un rBC plus mélangé qu'en hiver.

La figure 6.6 présente les émissions de BC moyennées des deux hivers et étés 2019 et 2020, pour les deux types d'émissions. La contribution globale de la combustion d'énergies fossiles aux émissions de BC est plus de dix fois supérieure à celle de combustion de biomasse, avec en moyenne sur tout le domaine 0.665 (0.700) $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en été (en hiver) pour les E_{BC} de FF, et 0.058 (0.056) pour les E_{BC} de combustion de biomasse. Ces résultats sont en adéquation avec la littérature, où entre 15 et 30% des émissions globales de BC sont issues de la combustion de biomasse (cf. chapitre 1, [Hoesly et al. \(2018\)](#); [Xu et al. \(2021\)](#)).

La similarité des cartes d'émissions FF entre l'hiver et l'été témoigne de la constance des activités humaines au cours de l'année. En effet [Briggs and Long \(2016\)](#) ont montré qu'en Europe, les émissions de FF étaient sur l'année 2000 dominées à près de 75 % par les secteurs du transport (55.5 %) et de l'industrie (19 %), secteurs dont l'émission est moins saisonnière que les émissions issues du chauffage urbain. Les zones les plus émettrices de BC sont les plus industrialisées, parmi lesquelles les capitales européennes (Madrid, Paris, Rome, Athènes) et les grands ports (Porto au Portugal, Marseille et Le Havre en France, le littoral du Benelux par exemple). Une zone plus claire au large de la France et de l'Espagne souligne les routes maritimes et l'importance du transport maritime dans les émissions de BC. Concernant la combustion de biomasse, les zones d'émissions sont bien différentes entre l'hiver et l'été. Une présence importante de sources de combustion de biomasse apparaît dans les régions d'Afrique du Nord, du Portugal et du centre de l'Espagne en été, probablement dû aux nombreux incendies de feux de forêts qui y sévissent régulièrement et intensément ([Bilgiç et al., 2023](#); [Castagna et al., 2021](#); [Quintano et al., 2018](#); [Teodoro and Amaral, 2019](#)).

Les zones d'émissions de combustion de biomasse sont à l'inverse plutôt localisées sur la chaîne des Pyrénées et le nord de l'Espagne en hiver. Ces feux sont consécutifs à la pratique de l'écobuage, une technique agricole consistant à brûler la surface des champs pour augmenter leur fertilité, grandement répandue dans ces zones ([González-Olabarria et al., 2015](#)).

Afin d'analyser plus en détail les différences temporelles de sources de BC dans le modèle ainsi que leur transport jusqu'au PDM, les figures 6.7 b) et c) présentent les séries temporelles au PDM des simulations No_BB et No_FF respectivement.

La prédominance du BC issu de combustion d'énergies fossiles y transparait de nouveau, avec des concentrations moyennes journalières 6 fois supérieures (31 ng m^{-3} pour No_BB contre

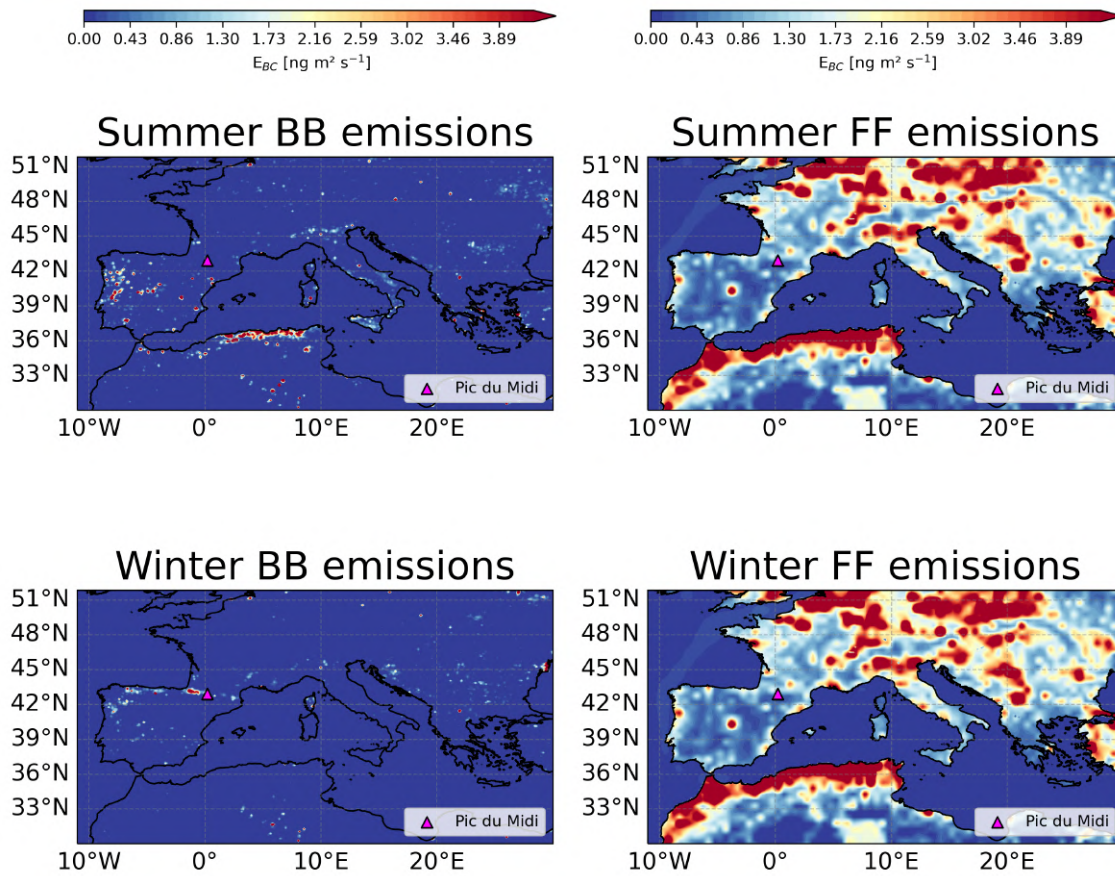


FIGURE 6.6 – Émissions de BC issu de combustion de biomasse (BB) ou d'énergie fossile (FF) dans ALADIN en hiver et en été

6 ng m^{-3} pour No_FF). Le printemps et l'automne sont les saisons pour lesquelles la contribution de combustion d'énergies fossiles au M_{BC} totale est la plus forte (87 et 86 %), devant l'été et l'hiver (83 et 73 %). La plus grande part de combustion de biomasse en hiver est probablement due aux écobuages hivernaux dans la région et à la hauteur de la couche limite plus basse en hiver, qui limite les transports longue distance jusqu'au PDM. Les hausses de M_{BC} provenant de combustion de biomasse apparaissent plus sporadiques dans le temps, témoignant de leur impact intense mais bref.

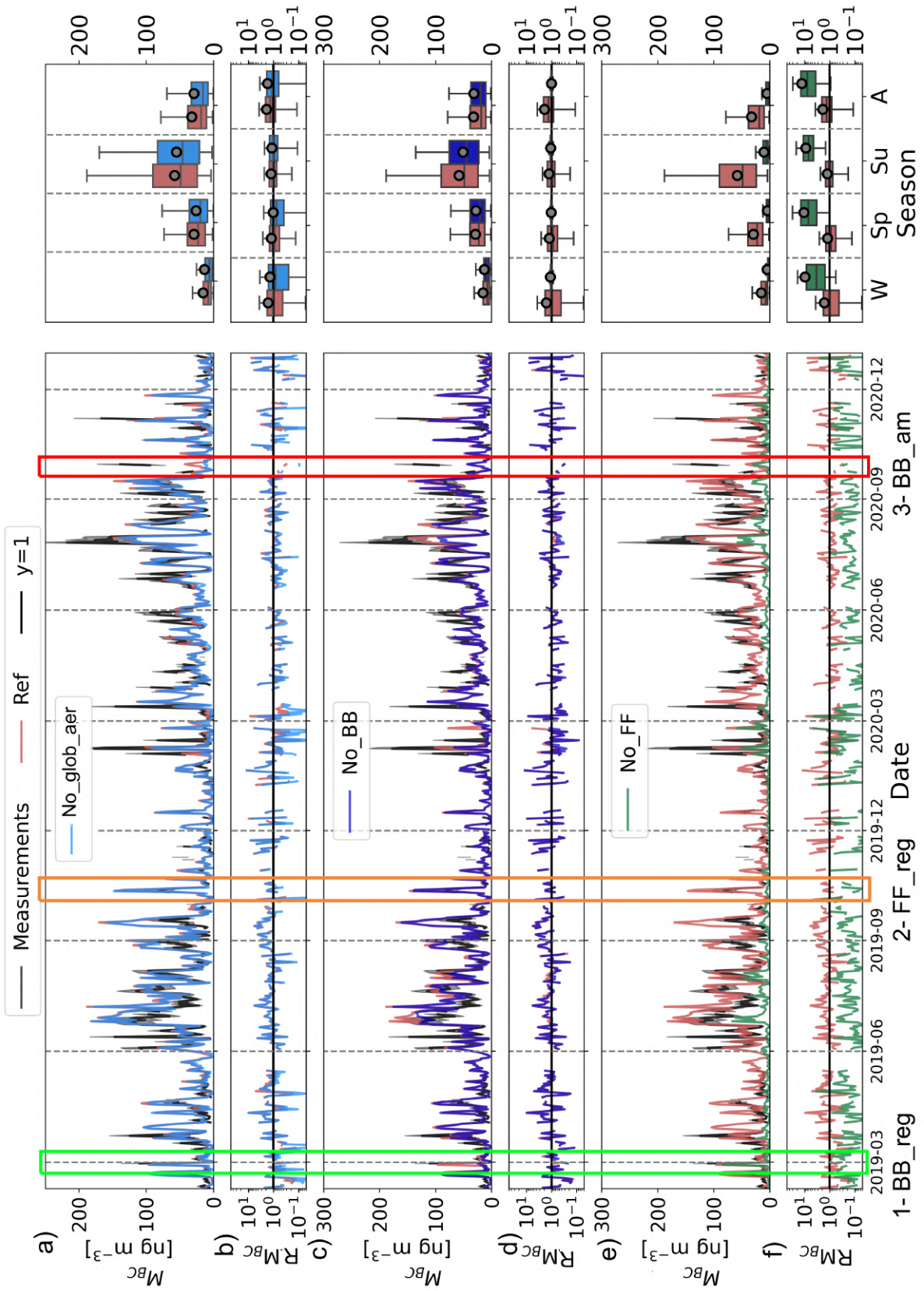


FIGURE 6.7 – Séries temporelles et statistiques saisonnières de $M_{BC, sim}$ dans a) et b) la simulation No_glob_aer , c) et d) la simulation No_BB et e) et f) la simulation No_FF comparés à M_{BC} mesuré au PDM en noir. Les graphiques b), d) et f) montrent le rapport $RM_{BC} = M_{BC, sim}/M_{BC, mes}$ avec la ligne horizontale indiquant $y=1$. La description des boîtes dans les panneaux de droite est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour.

Pour la suite de cette étude, une étude de cas a été menée sur trois situations différentes de transport de BC jusqu’au PDM : Un cas de transport régional de combustion de biomasse, un cas de transport régional du BC issu de combustion d’énergies fossiles, et un cas de transport longue distance. Chacune de ces situations a été choisie selon la disponibilité des données de M_{rBC} . Les encadrés vert, orange et rouge sur les figure 6.4 et 6.7 montrent chacune de ces situations, qui sont détaillées dans la partie suivante.

6.3 Etude de cas

6.3.1 Présentation des trois cas

Cas de combustion de biomasse régionale : février 2019

Le pic de $M_{BC,sim}$ de la simulation No_FF les 27 et 28 février 2019 (encadré vert) met en évidence un transport de BC issu de combustion de biomasse d’origine régionale, puisque ce pic est également présent dans la simulation No_glob_aer. La figure 6.8 montre les émissions des simulations No_FF à gauche et No_BB à droite pour la journée du 27 février avec la rétrotrajectoire de la masse d’air arrivant au PDM le 28 février à 12h UTC, calculée avec Hysplit. La carte de No_FF met en évidence une très importante zone d’émission de combustion de biomasse sur la partie ouest des Pyrénées, avec des émissions intenses supérieures à $11 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Cette zone d’émissions a été survolée la veille par la masse d’air arrivant au PDM le 28, alors qu’elle ne survole aucune zone d’émission de No_BB. Il est donc réaliste de déduire que le pic de $M_{BC,sim}$ du 28 octobre fait suite à des émissions de combustion de biomasse dans les Pyrénées. La région des Pyrénées occidentales et Hautes-Pyrénées est connue pour sa réglementation sur les feux pastoraux que pratiquent les agriculteurs. La figure 6.9 montre une carte des feux d’écobuages déclarés par les agriculteurs pendant le mois de février 2019. Ces émissions viennent renforcer les hypothèses émises concernant la source du rBC hivernal mesuré en hiver au PDM (pour rappel, un rapport d’émission $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ en hiver, combiné à une influence de la couche limite atmosphérique tendait à montrer un apport d’émissions de feux pastoraux).

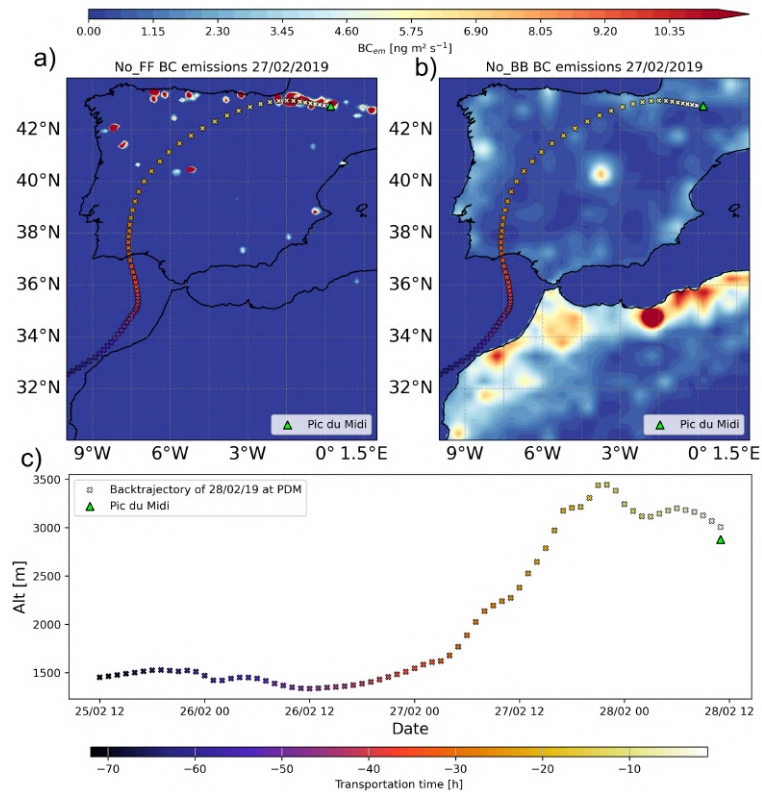


FIGURE 6.8 – Cas d'étude 1 : Transport de BC issu de combustion de biomasse avec en a) les émissions de feux de biomasse issues de la simulation No_FF, en b) les émissions de combustion d'énergies fossiles issues de la simulation No_FF, et en c) l'altitude de la masse d'air arrivant au PDM le 28 février 2019 à 22h UTC. Les émissions sont des moyennes journalières pour les émissions de feux de biomasse et mensuelles pour les émissions anthropiques.

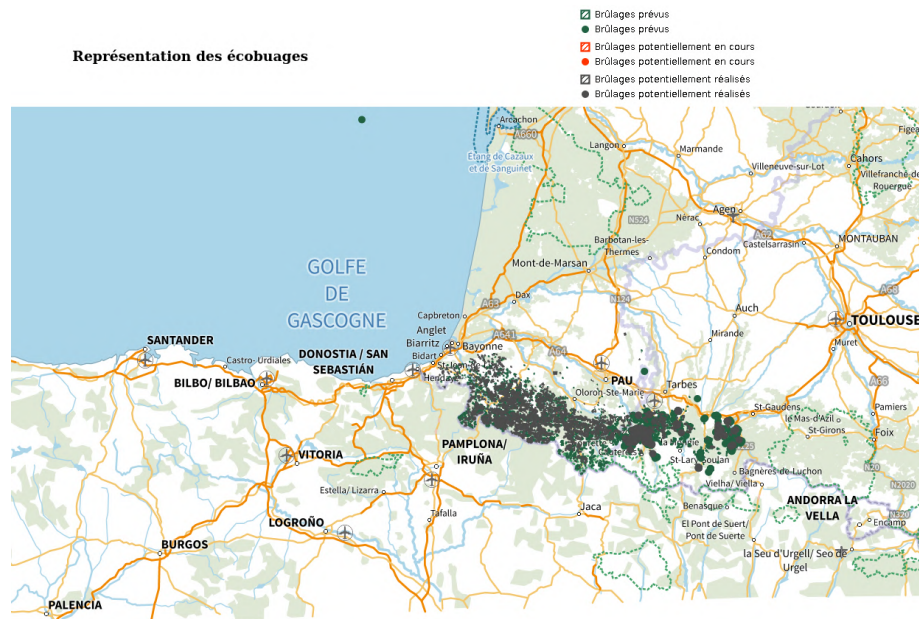


FIGURE 6.9 – Carte d’écobuages prévus pour février 2019 dans la zone pyrénéenne. Source : <https://www.serpice.net/sdis/carte/>

Cas de transport de BC d’origine urbaine : octobre 2019

L’encadré orange de la figure 6.7 met en exergue un pic de BC au PDM dans les simulations de référence et No_BB, signifiant que ce pic fait suite à des émissions issues de combustion d’énergies fossiles. Cet épisode de pollution a eu lieu les 12 et 13 octobre 2019, avec à son apogée une valeur moyenne journalière de $M_{BC,sim}$ de 145.9 ng m^{-3} .

La figure 6.10, de façon analogue à la figure 6.8, montre les émissions de BC dans les simulations No_BB et No_FF pour la journée du 11 octobre 2019, sur lesquelles ont été rajoutées la rétrotrajectoire de la masse d’air arrivant au PDM le 12 octobre 2019 à 12h UTC. La rétrotrajectoire croise une petite zone d’émission de feux de biomasse à 39°N , 6°O dans le sud-ouest de l’Espagne, et deux zones d’émissions de combustion d’énergies fossiles centrées sur Madrid et à l’ouest de l’Afrique du Nord. Cependant le suivi de l’altitude de la rétrotrajectoire montre que sa descente à son altitude minimale de 2300 m asl correspond au survol de Madrid, source de BC issu de la combustion d’énergies fossiles à laquelle il est donc possible de relier le pic de $M_{BC,sim}$ du 12 octobre. Le survol de l’Afrique est effectué à trop haute altitude pour permettre d’attribuer une origine africaine au BC mesuré au PDM le 12 octobre.

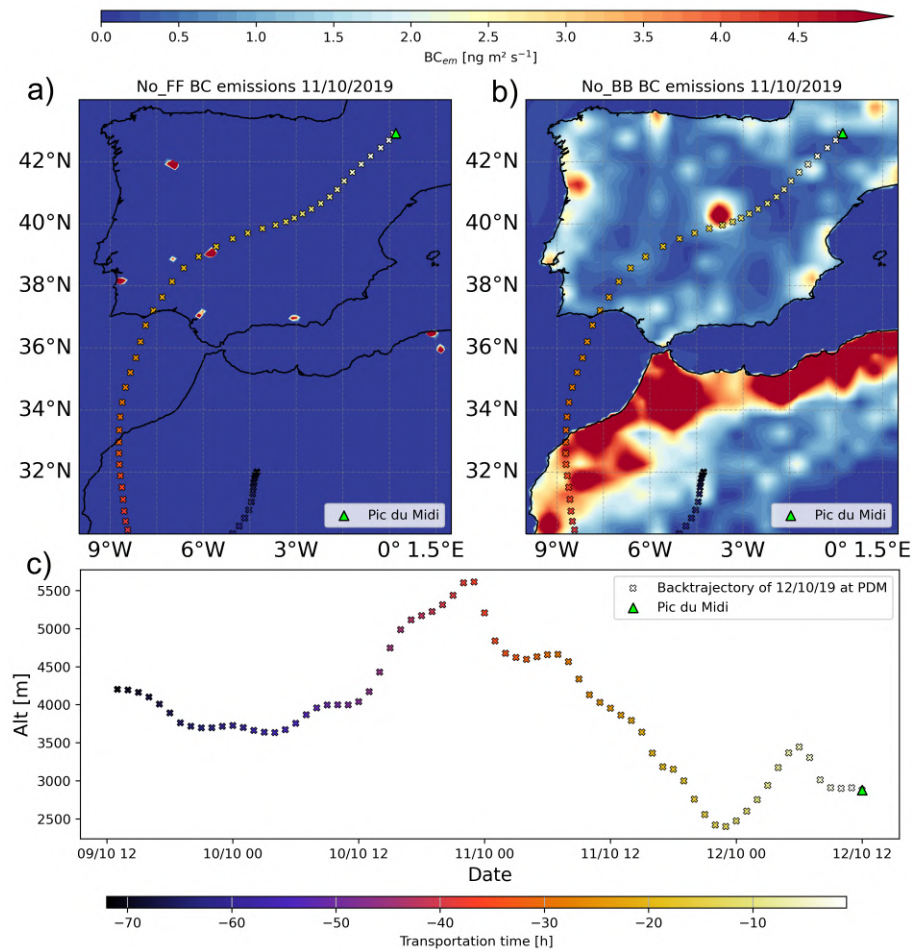


FIGURE 6.10 – Cas d'étude 2 : Transport de BC issu de combustion d'énergies fossiles avec en a) les émissions de feux de biomasse issues de la simulation No_FF, en b) les émissions anthropiques issues de la simulation No_FF, et en c) l'altitude de la masse d'air arrivant au PDM le 12 octobre 2019 à 12h UTC. Les émissions sont des moyennes journalières pour les émissions de feux de biomasse et mensuelles pour les émissions anthropiques.

Cas de transport longue distance : septembre 2020

L'encadré rouge de la figure 6.7 a) montre un apport de BC provenant d'émissions en dehors du domaine régional de simulation le 29 septembre 2020 à 12h UTC. La figure 6.11 montre les foyers d'incendies détectés par le satellite MODIS (Source : FIRM, service de surveillance des feux de la NASA, url : <https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/>) pour le Canada, le Mexique et les Etats-Unis. La rétrotrajectoire de la masse d'air arrivant au PDM le 29 septembre superposée sur la carte montre une origine ouest avec un survol des foyers d'incendies californiens entre le 15 et le 17 septembre 2020. La masse d'air a également croisé la trajectoire du satellite Calipso le 24 septembre à 15 h UTC au-dessus de l'océan Atlantique, dont le profil de rétrodiffusion totale lidar est montré sur la figure 6.12. L'encadré rouge du profil lidar souligne la présence d'un panache d'aérosols fortement diffusants aux latitudes et longitudes correspondant au passage de la masse d'air. Ces aérosols sont situés entre 2 et 5 km d'altitude, ce qui correspond à l'altitude de la masse d'air à la même date (voir panneau du bas de la figure 6.11).

Il est donc possible d'attribuer une origine transatlantique et issue de feux de biomasse au BC mesuré au PDM le 29 septembre 2020.

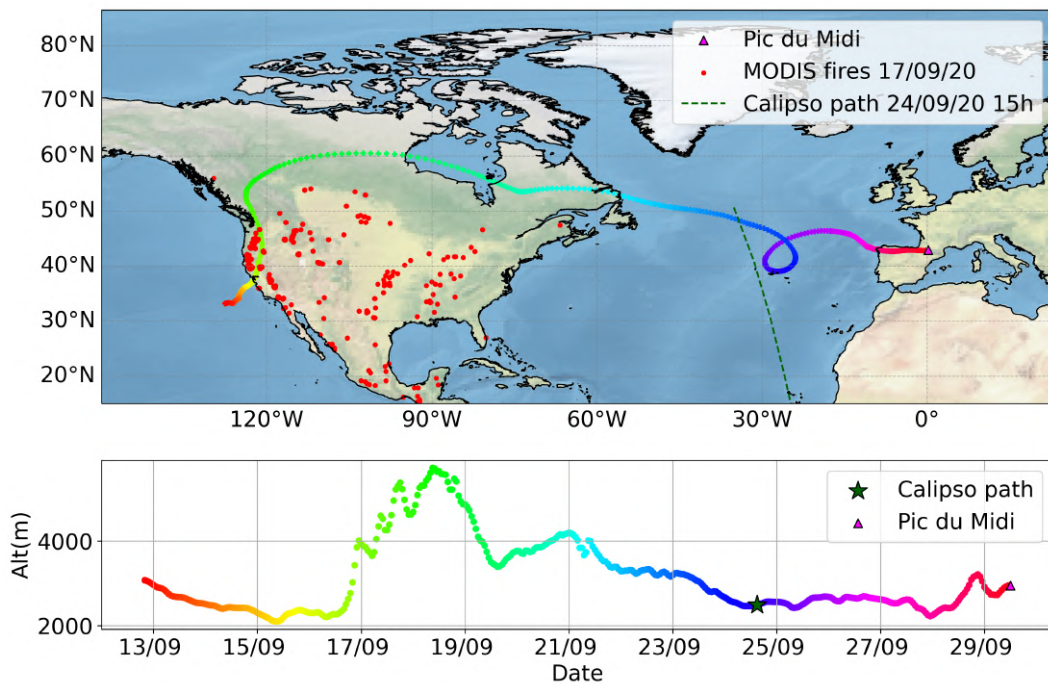


FIGURE 6.11 – Rétrotrajectoire de la masse d'air arrivant au PDM le 29 septembre 2020 à 12h avec sur le panneau du haut sa progression spatiale, et sur le panneau du bas sa progression temporelle en altitude. Les points rouges représentent tous les feux détectés par le satellite MODIS, aux Etats-Unis d'Amérique et au Mexique pour la journée du 17 septembre 2020. Le trait en pointillés vert représente une partie du chemin orbital du 24 septembre 2020 vers 15h (UTC) du satellite embarquant le lidar CALIPSO. L'étoile verte sur la panneau du bas représente le moment où la rétrotrajectoire de la masse d'air aurait rencontré cette orbite.

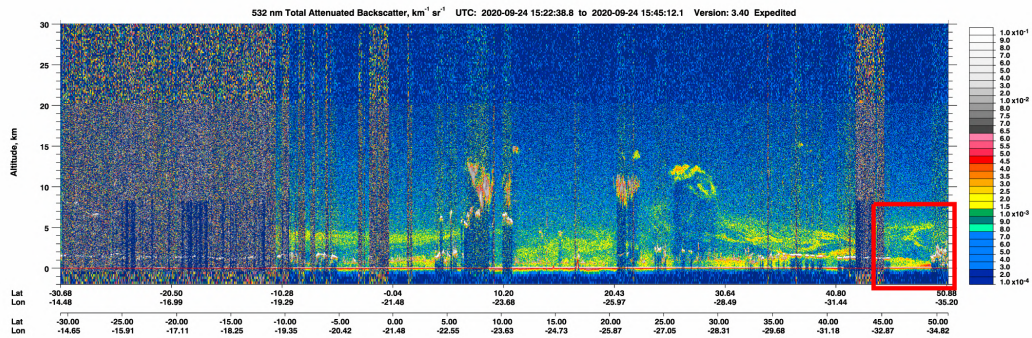


FIGURE 6.12 – Rétrodiffusion totale (parallèle et perpendiculaire) mesurée à 532 nm par le lidar embarqué (sur satellite) CALIPSO le 24 septembre 2020 aux alentours de 15h. L’encadré rouge met en évidence la partie du panache d’aérosols qu’ a pu rencontrer la masse d’air arrivant au PDM le 29 septembre 2020.

6.3.2 Évaluation des paramètres météorologiques et optiques sur les trois cas d’étude

Le tableau 6.1 répertorie les M_{BC} , $\sigma_{sca,550}$, $\sigma_{ap,550}$, $SSA_{aer,550}$ et $MAC_{BC,880}$ mesurés et simulés pour les trois cas d’étude présentés.

La simulation de référence sous-estime légèrement le $SSA_{aer,550}$ avec des rapports simulation/mesures entre 0.97 et 0.98. Cette sous-estimation peut-être due 1) à une surestimation de la contribution des aérosols absorbants ($\sigma_{ap,550}$) et/ou 2) à une sous-estimation de la contribution des aérosols diffusants ($\sigma_{sca,550}$). Il convient de préciser que $\sigma_{ap,550}$ pourrait également être lié à d’autres aérosols absorbants tels que les poussières désertiques ou le BrC. Cependant, l’analyse sur les propriétés optiques des aérosols menée dans le chapitre 5 a montré une faible présence de BrC au PDM. De plus, la période hivernale du cas BB_reg n’est pas propice à des épisodes de poussières sahariennes. Nous pouvons donc conjecturer que le BC est le principal et seul contributeur à $\sigma_{ap,550}$. En outre, le calcul du $SSA_{aer,550}$ à partir des $\sigma_{ap,550}$ et $\sigma_{sca,550}$ ne donne pas les mêmes valeurs que le $SSA_{aer,550}$ en sortie du modèle, car cette variable de sortie est intégrée sur toute la colonne. Le $SSA_{aer,550}$ obtenu par le calcul étant très bruité, le choix a été fait de prendre la variable de sortie du modèle, sachant que le PDM est situé en altitude, ce qui laisserait supposer que la majorité des aérosols au point de grille correspondant est bien située à l’altitude du PDM, avec une faible part d’aérosols aux niveaux supérieurs. Toutefois, M_{BC} a été pris à un niveau correspondant à l’altitude du PDM, et donc au-dessus de la surface dans le modèle. Les biais importants sur M_{BC} pour les trois cas d’études pourraient donc être liés au choix du niveau 78, qui ne permet pas de prendre en compte les effets de l’orographie sur les concentrations en aérosols (transport des aérosols le long de la pente par exemple).

Le premier cas d’étude BB_reg illustre bien la relation directe entre ces trois variables puisque $\sigma_{ap,550}$ est bien surestimé de 83 % et $\sigma_{sca,550}$ est sous-estimé de 75 %. La concentration massique d’aérosols diffusants ou leur section efficace de diffusion est donc sous-estimée au PDM. La rétrotrajectoire de la fig. 6.8 montre qu’avant de traverser l’Espagne et d’arriver au PDM,

la masse d'air a survolé l'Atlantique, ce qui aurait pu ajouter une contribution des sels marins diffusants peut-être sous-estimés dans le modèle. Une surestimation du MAC des aérosols absorbants ou de leur concentration massique aurait pu expliquer la surestimation de $\sigma_{ap,550}$. Le tableau 6.1 montre toutefois une sous-estimation de 21% et 8% de M_{BC} et de MAC_{BC} , respectivement. Par conséquent, ce premier cas montre donc une sous-estimation des concentrations de BC au PDM (peut-être liée à des émissions d'écobuage sous-estimées?), qui entraîne une sous-estimation de l'absorption des aérosols, malgré une sous-estimation du SSA probablement due à une sous-estimation de la concentration d'autres espèces d'aérosols plus diffusants. Sur ce cas, le MAC du BC dans ALADIN est par ailleurs assez proche de celui mesuré ($MAC_{BC,sim}/MAC_{rBC,mes}$ de 0.92).

Dans le deuxième cas d'étude `FF_reg`, la sous-estimation du $SSA_{aer,550}$ est liée à une forte surestimation de $\sigma_{ap,550}$ de près de 140%, qui domine la surestimation plus légère de $\sigma_{sca,550}$. La trop forte valeur de $M_{BC,sim}$ pourrait être en partie responsable de la surestimation de $\sigma_{ap,550}$, bien que sur ce cas et sur `BB_am`, les MAC_{BC} moyens mesurés aient été bien supérieurs - de 43 et 59 %, respectivement - au MAC_{BC} fixé dans ALADIN. En résumé, ce deuxième cas souligne à la fois une surestimation des concentrations de BC, et une sous-estimation de son caractère absorbant.

Dans le dernier cas d'étude, l'absorption et la diffusion des aérosols sont fortement sous-estimés, de même que M_{BC} . En comparant ce cas avec le cas `FF_reg`, il est possible de conjecturer que la mauvaise représentation de $\sigma_{ap,550}$ soit majoritairement liée à une mauvaise estimation de M_{BC} dans le modèle, plutôt qu'à une mauvaise estimation du MAC_{BC} . Cette sous-estimation de la concentration de BC pourrait s'expliquer par plusieurs raisons : sous-estimation des émissions de feux dans la simulation globale ARPEGE, surestimation des processus d'élimination de ces aérosols au cours de leur transport, surestimation des précipitations ou du couvert nuageux entre les sources d'émissions et le PDM.

Pour synthétiser les conclusions de ces trois différents cas, on peut constater que les biais dans les concentrations ou les propriétés d'absorption du modèle peuvent avoir différentes causes qui varient selon le cas considéré : sous-estimation des émissions de BC, sous-estimation du MAC_{BC} ou surestimation des processus de dépôt pendant le transport. Toutefois, on a pu montrer que de manière générale la valeur fixe du MAC_{BC} utilisée dans ALADIN sous-estime les mesures de MAC dans de nombreux cas, notamment en été. C'est pourquoi dans la section suivante nous allons considérer une révision de cette valeur dans le modèle, et étudier la sensibilité de l'impact du BC sur le climat régional à cette valeur.

Paramètre	Cas	Mesures	Simulation ref	Simulation MAC_sum +MAC_wim	Simulation/Mesures	
					Ref/Mesures	MAC_mod/Mesures
M_{BC} [ng m ⁻³]	1- BB_reg	110 ± 27,0	87,3	89,7	0,79	0,82
	2- FF_reg	82,0 ± 20,1	146	148	1,78	1,80
	3 BB_am	94,0 ± 22,8	42,4	41,9	0,45	0,44
$\sigma_{sca,550}$ [Mm ⁻¹]	1- BB_reg	26,4 ± 1,3	6,56	6,7	0,25	0,25
	2- FF_reg	15,3 ± 0,77	21,9	21,2	1,43	1,39
	3 BB_am	36,3 ± 1,8	3,27	5,79	0,09	0,16
$\sigma_{ap,550}$ [Mm ⁻¹]	1- BB_reg	0,41 ± 0,14	0,75	1,24	1,83	3,02
	2- FF_reg	0,89 ± 0,31	2,14	3,42	2,40	3,84
	3 BB_am	0,45 ± 0,16	0,12	0,71	0,27	1,58
SSA _{aer,550}	1- BB_reg	0,97 ± 0,01	0,95	0,93	0,98	0,96
	2- FF_reg	0,94 ± 0,02	0,91	0,87	0,97	0,93
	3 BB_am	0,98 ± 0,01	0,96	0,91	0,98	0,93
MAC _{BC,880} [m ⁻² g ⁻¹]	1- BB_reg	5,4 ± 2,3	4,98	8,3	0,92	1,54
	2- FF_reg	8,8 ± 3,8	4,98	10,3	0,57	1,17
	3 BB_am	12,3 ± 5,3	4,98	10,3	0,40	0,84

TABLE 6.1 – Comparaison des propriétés optiques et du BC mesurés et simulés au PDM pour les trois cas d'études, colorées par valeur du biais Simulation/mesures allant du rouge foncé pour les surestimations les plus fortes du modèle, au bleu foncé pour ses plus fortes sous-estimations. Les valeurs sont des moyennes journalières calculées sur les journées du 30/09/20 pour le cas 1 (long-transport de combustion de biomasse), du 28/02/19 pour le cas 2 (combustion de biomasse régionale) et du 12/10/19 pour le cas 3 (combustion d'énergie fossile régionale). Les mesures sont données avec leurs incertitudes associées.

6.4 Sensibilité de l'effet climatique du BC à son absorption

Les mesures des propriétés optiques du rBC exposées dans la partie 4 ont mis en évidence un MAC_{rBC} moyen de $9.2 \pm 3.7 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ à $\lambda = 880 \text{ nm}$ avec des valeurs estivales et hivernales respectives de $10.3 \pm 3.3 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ et $8.3 \pm 3.8 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$. Ces valeurs sont respectivement 2 et 1.7 fois supérieures au MAC implémenté dans ALADIN, qui est de $7.96 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ à $\lambda = 550 \text{ nm}$, soit $4.98 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ à $\lambda = 880 \text{ nm}$, en supposant un AAE égal à 1. Dans l'objectif d'évaluer l'impact radiatif qu'aurait un BC avec un MAC plus important, des simulations ALADIN ont été lancées avec la même configuration que précédemment mais en changeant la valeur du MAC_{BC} sur les étés et hivers 2019 et 2020, en prenant les valeurs expérimentales de chacune des saisons citées. Ces deux simulations sont nommées MAC_sum et MAC_win , respectivement lancées sur les périodes estivales et hivernales. Ceci constitue un changement abrupt de MAC pour le BC puisque tout le BC est concerné quel que soit sa source et son temps de résidence, on peut donc qualifier ce test de test "académique" qui nous permettra de voir l'effet maximal qu'un MAC_{BC} plus élevé pourrait avoir sur le climat. D'autre part, un deuxième test a été réalisé pour l'été, en ne changeant la valeur du MAC_{BC} que pour le bin hydrophile, ce qui revient à considérer que le MAC plus élevé correspond davantage à des particules ayant résidé suffisamment longtemps dans l'atmosphère pour avoir subi un vieillissement. Ce test paraît donc plus réaliste.

Dans un premier temps, les concentrations en BC simulées $M_{BC,sim}$ ont été comparées à celles de la simulation de référence pour déceler d'éventuels changements dus à la météorologie qui peut légèrement différer entre la simulation de référence et les simulations MAC_sum et

MAC_win (voir figure 6.19 en annexe C). Les concentrations en BC à la surface du modèle au PDM montrent une corrélation de 0.996 entre la simulation de référence et les deux simulations MAC_sum et MAC_win réunies, ce qui permet d'exclure le rôle d'un changement de $M_{BC,sim}$ sur les paramètres étudiés dans cette partie.

Ces nouvelles simulations ont ensuite été évaluées en terme de propriétés optiques des aérosols sur les trois cas d'étude précédents, BB_reg, FF_reg et BB_am. L'impact radiatif induit par un tel changement a ensuite été quantifié au PDM puis à l'échelle régionale.

6.4.1 Impact d'un changement du MAC_{BC} sur les trois cas d'étude

La colonne du tableau 6.1 intitulée "Simulation MAC_sum + MAC_win" présente les valeurs des propriétés optiques des aérosols à 550 nm pour les simulations MAC_sum et MAC_win sur les trois cas d'étude.

Comme mentionné précédemment, les changements de $M_{BC,sim}$ sont minimes et dus à de légères différences entre les champs météorologiques de la simulation Ref et MAC_sum et MAC_win. De même, $\sigma_{sca,550}$ est très légèrement différent mais ses variations ne sont pas liées au changement du MAC_{BC} dans le modèle.

Les changements prédominants sur les propriétés optiques concernent donc le $SSA_{aer,550}$ et $\sigma_{ap,550}$, pour lesquels l'augmentation du MAC_{BC} a entraîné une diminution du premier et une augmentation du second. Or le $SSA_{aer,550}$ étant déjà sous-estimé dans la simulation ref et le $\sigma_{ap,550}$ surestimé (sauf dans le cas BB_am), ces nouvelles simulations ont donc des biais mesures/modèles plus forts, hormis pour $\sigma_{ap,550}$ du cas BB_am, pour lequel la large sous-estimation s'est changée en surestimation de 58 %.

Finalement, sur ces cas d'étude, un changement du MAC_{BC} dans le modèle n'a pas permis de réduire les biais sur les propriétés optiques des aérosols mesurées et simulées au PDM. Il faut toutefois souligner que bien que le MAC_{BC} paramétrisé dans les simulations MAC_sum et MAC_win soit plus proche des observations (sauf pour le cas BB_reg), la grande variabilité du $MAC_{BC,880}$ mesuré au PDM, ainsi que la grande incertitude de mesures sur sa valeur, rend sa paramétrisation par une valeur fixe particulièrement délicate. De plus, cela montre aussi que les concentrations du BC sont très importantes pour l'estimation de ses propriétés optiques, et que pour améliorer les comparaisons aux observations, il faudrait d'abord pouvoir améliorer les paramètres jouant sur les concentrations (émissions, transport, dépôt). L'étude des biais sur les paramètres météorologiques (rayonnement aux courtes longueurs d'ondes, température de surface et couvert nuageux) en figure 6.13 a permis de mettre en évidence de potentiels biais sur le couvert nuageux, qui pourraient fausser la représentation du dépôt des aérosols dans le modèle. Ce couvert nuageux peut être impacté par l'effet semi-direct des aérosols qui sera étudié dans la partie 6.4.4.

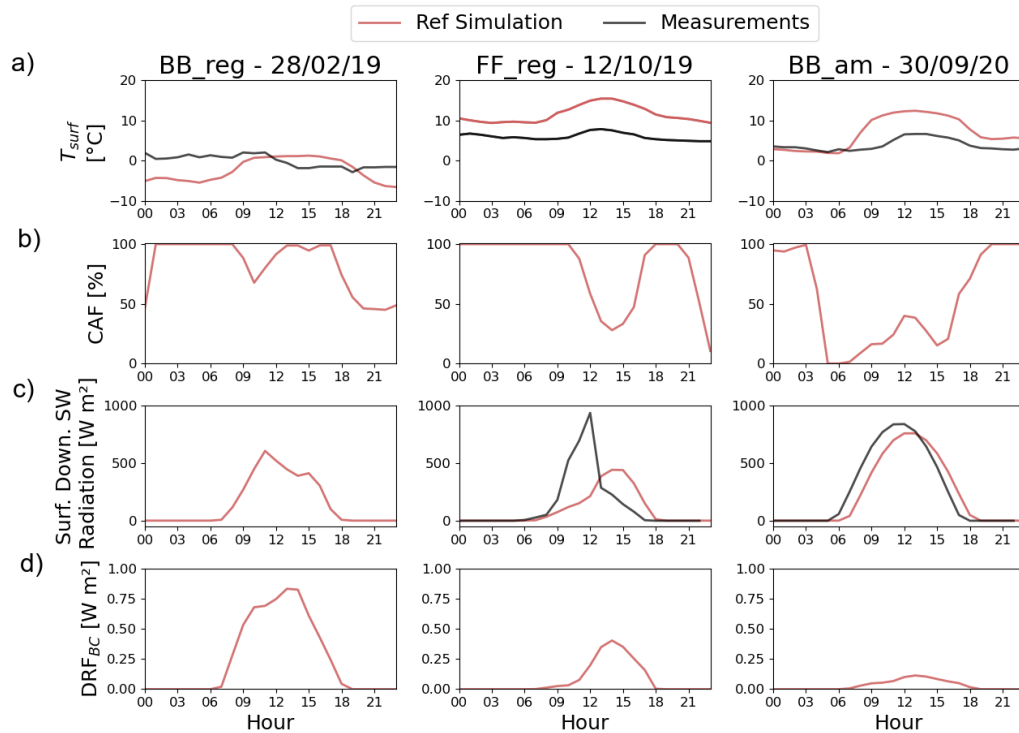


FIGURE 6.13 – a) Températures de surface T_{surf} , b) Fraction de couvert nuageux CAF, c) Rayonnement reçu en surface et d) DRF_{BC} horaires simulés et mesurés (sauf pour le DRF_{BC}) au PDM pour les trois cas d'études BB_reg, FF_reg et BB_am

6.4.2 L'effet radiatif direct du BC au Pic du Midi

La figure 6.14 montre l'effet radiatif direct DRE, calculé au sommet de l'atmosphère avec l'équation 1.7 (cf. partie Méthodologie 2), du BC calculé avec le MAC_{BC} de référence du modèle en noir, avec le MAC_{rBC} expérimental appliqué à tout le BC en rouge, et appliqué seulement au bin hydrophile en bleu. Les valeurs de DRE_{BC} pour la simulation de référence sont en moyenne de $0.14 \pm 0.17 \text{ W m}^{-2}$ pour toute la campagne, correspondant aux valeurs du dernier rapport du GIEC à l'échelle globale ($0.1 \pm 0.4 \text{ W m}^{-2}$). Il existe une différence notable entre le DRE_{BC} estival et hivernal (0.21 ± 0.21 et $0.08 \pm 0.11 \text{ W m}^{-2}$, respectivement). Cette saisonnalité peut s'expliquer en grande partie par la différence de rayonnement solaire incident en terme de durée et d'intensité, et par les conditions météorologiques différentes (précipitations et couvert nuageux plus importants en hiver par exemple). Comme le détaille la partie 3.3 du chapitre 1, le DRE du BC est, dans un moindre mesure, dépendant de la distribution verticale du BC, et notamment sa position relative par rapport aux nuages, qui peut varier au cours du temps. Cette répartition du BC sur la verticale peut varier suivant les conditions météorologiques (vent, humidité relative, température) mais aussi les propriétés microphysiques (taille, forme) et optiques (absorption) du BC.

Une différence d'un facteur 2 entre le DRE_{BC} de la simulation de référence et celui de

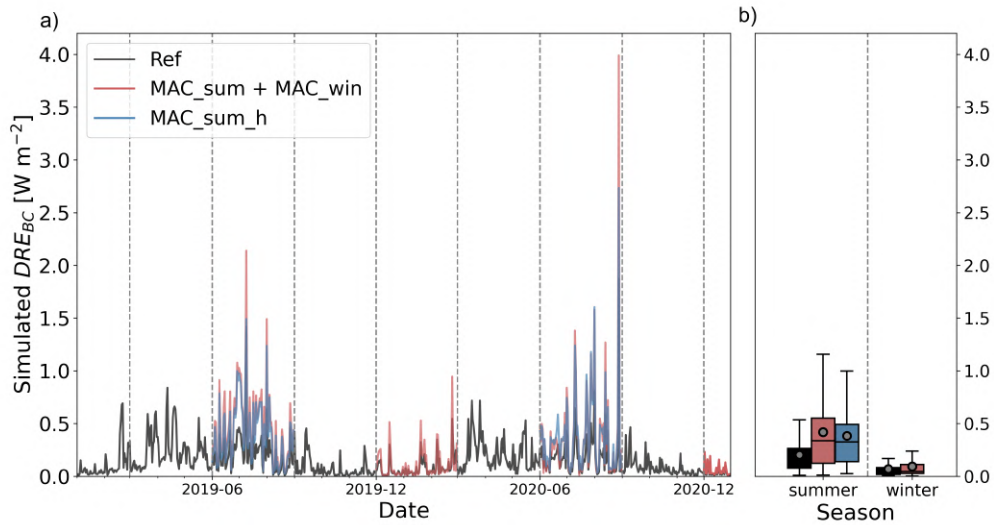


FIGURE 6.14 – a) Série temporelle et b) statistiques saisonnières du DRE_{BC} pour la simulation de référence (valeur de MAC_{BC} par défaut) en noir, la simulation MAC_sum et MAC_win en rouge (Valeurs de MAC_{BC} expérimentales de l’été et de hiver pour les deux bins du BC) et la simulation MAC_sum_h (Valeurs de MAC_{BC} expérimentales de l’été pour le bin hydrophile du BC) en bleu. La description des boîtes de b) est la même que dans la figure 6.3. Données moyennées par jour.

MAC_sum est constatée en été, avec une valeur moyenne de $0.42 \pm 0.42 \text{ W m}^{-2}$. En hiver, le changement de $MAC_{BC,sim}$, plus faible que le changement effectué en été, n’induit qu’une très faible augmentation du DRE_{BC} ($+ 0.02 \text{ W m}^{-2}$ en moyenne).

Toutefois, les valeurs de MAC_{BC} qui ont été implémentées dans ALADIN n’ont été mesurées qu’au PDM, site d’altitude, où du BC majoritairement âgé a été mesuré (cf chapitre 4). Ces absorptions sont donc représentatives uniquement des sites de troposphère libre, puisque le MAC du BC fraîchement émis est généralement plus faible (Peng et al., 2016; Sedlacek et al., 2022; Cappa et al., 2019). Un test plus réaliste de changement du MAC_{BC} a donc été réalisé en changeant le MAC_{BC} seulement pour le BC dans le bin hydrophile, c’est-à-dire le BC qui a subi un vieillissement caractéristique de 1.63 jour (cf tableau 2.3 du chapitre 2). Compte tenu de la faible augmentation du DRE_{BC} en hiver dans MAC_sum , la simulation plus réaliste, notée MAC_sum_h n’a été lancée que pour les étés 2019 et 2020.

Le DRE_{BC} résultant est très proche de celui de MAC_sum , avec en moyenne $0.38 \pm 0.33 \text{ W m}^{-2}$. Le temps de vie moyen du BC à son arrivée au PDM, généralement supérieur à 1.63 jour, laisse supposer que dans le modèle, le BC du PDM est majoritairement dans le bin hydrophile, bin dont le MAC a été changé.

Le DRE_{BC} est proportionnel à la quantité de BC intégrée sur la colonne. Or dans la partie 1.2.1, il a été montré que le BC à la surface du modèle était largement surestimé au PDM comparé à M_{rBC} mesuré, signifiant que le BC intégré sur la colonne est également surestimé. Nous pouvons donc supposer que la vraie valeur du DRE au PDM est inférieure à celle donnée précédemment par ALADIN et que par conséquent ces valeurs ne sont pas quantitatives mais

indicatives et peuvent donner une idée de la variation relative du DRE en cas de réajustement à la hausse de MAC_{BC} .

6.4.3 L'effet radiatif direct du BC à l'échelle régionale

La figure 6.15 présente le DRE_{BC} au sommet de l'atmosphère simulé dans la simulation de référence, les simulations MAC_sum_h et MAC_sum , et la différence de Ref avec MAC_sum_h ou MAC_sum .

Les concentrations de BC au PDM étant très faibles (entre 69.2 et 37.6 ng m⁻³ en moyenne mensuelle en surface au PDM contre entre 171 et 153 ng m⁻³ sur tout le domaine de simulation) comparées à celles des zones urbaines, le DRE_{BC} y est également plus faible comparé au DRE_{BC} moyen estival sur tout le domaine de simulation, qui est de 0.44 ± 0.32 W m⁻². Le changement de $MAC_{BC,sim}$ (figures 6.15 c1 et c2) a également un impact moins important dans les zones avec de plus faibles concentrations en BC et *a contrario*, les majorations les plus grandes du DRE_{BC} suite à une augmentation du MAC_{BC} peuvent s'observer en Afrique du Nord, dans la vallée du Pô et l'Europe de l'Est avec des valeurs d'environ 2.7, 1.5 et 1.5 W m⁻².

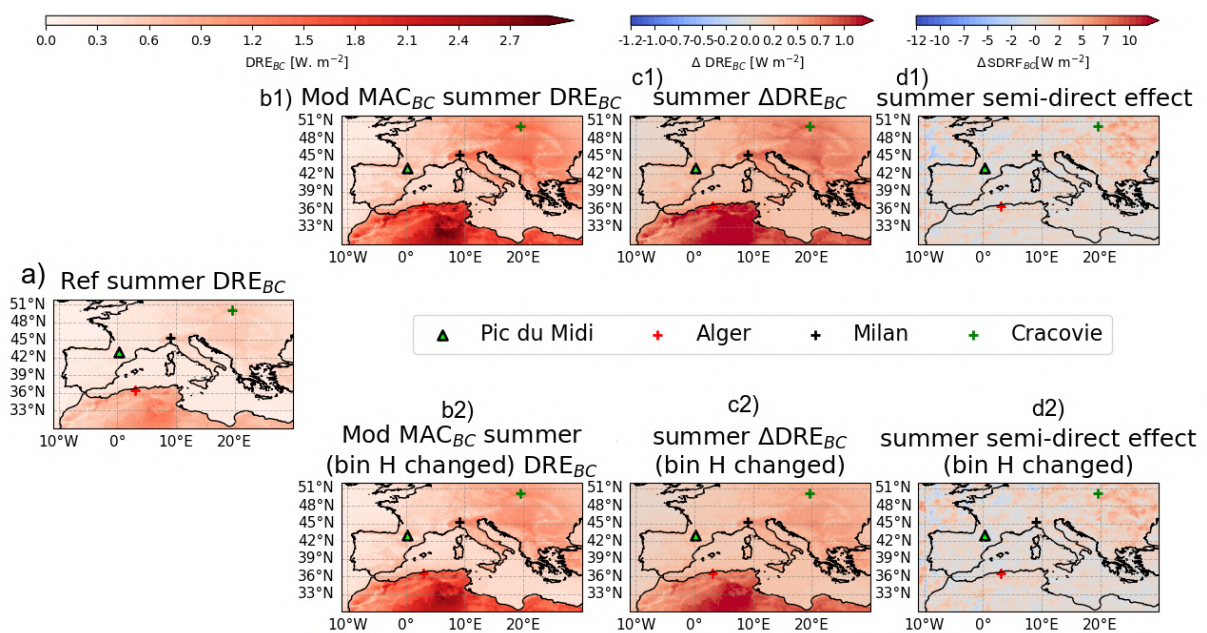


FIGURE 6.15 – Répartition spatiale des valeurs de DRE_{BC} au sommet de l'atmosphère calculés pour les étés 2019-2020 avec a) le MAC_{BC} par défaut, b1) et b2) le MAC_{rBC} mesuré au PDM, c1) et c2) la différence de DRE_{BC} induite par le changement de MAC_{BC} dans le modèle, et d1) et d2) la représentation de l'effet semi-direct. Pour b1), c1) et d1) le MAC est changé pour les deux bins du BC, hydrophile et hydrophobe, et pour b2) c2) et d2) seul le MAC du bin hydrophile est changé.

6.4.4 Sensibilité des effets direct et semi-direct du BC au changement de MAC

Hétérogénéités spatiales sur le domaine

L'impact du changement de MAC sur le forçage radiatif du BC peut entraîner une modification des effets du BC sur le climat régional, notamment à travers ses effets direct et semi-direct. En particulier, selon sa position relative avec les nuages, il peut favoriser ou limiter leur développement en modifiant la température et l'humidité relative sur la colonne atmosphérique (cf. Chapitre 1). Pour étudier cet effet, les différences moyennes de couverture nuageuse, de température à la surface et à 3 km d'altitude, et de précipitations entre la simulation MAC_sum_h et la simulation de référence ont été tracées sur la figure 6.16.

Les variations moyennes relatives au changement du MAC_{BC} dans le modèle sont très légères et toujours positives pour les températures à 3 km (6.16 b) et les précipitations (6.16 c) avec des valeurs maximales de 0.1 °C et 0.01 g m⁻² s⁻¹, respectivement. Ces changements modérés sont globalement homogènes sur tout le domaine. Des variations un peu plus marquées sont présentes pour la couverture nuageuse (6.16 a) et la température de surface (6.16 d), avec des valeurs comprises entre -1.1 et + 1.1 % pour la couverture nuageuse, et entre -1 et +1 °C pour la température de surface. Deux zones se distinguent sur le domaine : l'Europe occidentale et l'Afrique du Nord avec des différences de température de surface et de couverture nuageuses négatives d'un côté, et l'Europe orientale avec différences de température de surface et de couverture nuageuses positives de l'autre. La limite verticale entre ces deux zones s'étend du massif Alpin au Danemark. La couverture nuageuse et la température sont liées à travers une boucle de rétroaction. L'augmentation de l'absorption du BC en dessous des nuages va limiter le développement des nuages (effet semi-direct des aérosols dans leur interaction avec les nuages ERFaci), donc induire un ΔCAF négatif, ce qui va augmenter le rayonnement solaire arrivant en surface et augmenter la température de surface (ΔT positif). Ainsi, le rôle de la position du BC par rapport aux nuages et en général sur la verticale est un paramètre clé. La suite de cette partie vise à étudier les profils verticaux du BC et de la température pour trois lieux différents : Milan, où la couverture nuageuse augmente avec MAC_{BC} alors que la température à la surface diminue, Cracovie, avec une situation inverse (ΔCAF négatif et ΔT positif) et Alger où la température comme la couverture nuageuse diminuent avec l'augmentation du MAC_{BC} pour le bin hydrophile.

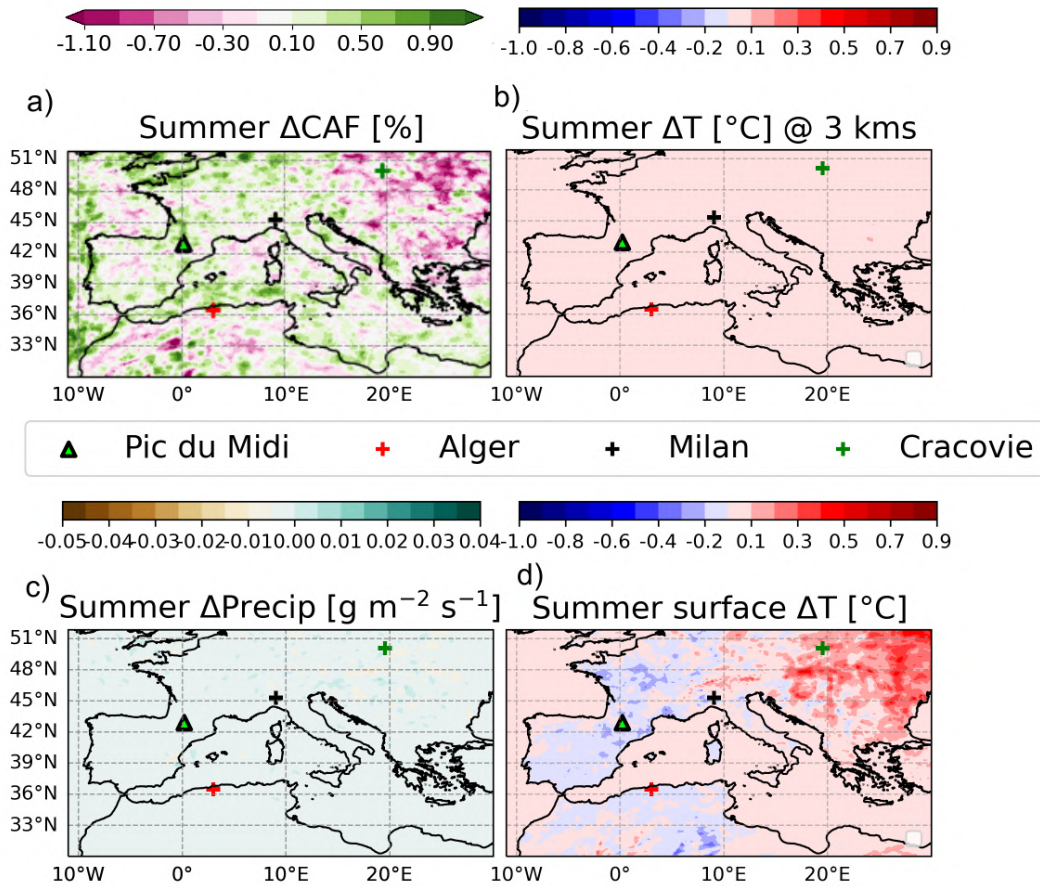


FIGURE 6.16 – Effets d'un changement du MAC_{BC} sur a) la fraction nuageuse (Cloud Area Fraction, CAF), c) les précipitations et la température de l'air à c) 3 km d'altitude et d) en surface. Pour chaque variable, Δ représente la différence entre les simulations où le MAC a été modifié pour le bin hydrophile 'MAC_sum_h' et la simulation 'Ref'. Les données sont moyennées sur les étés de la campagne.

Distribution verticale du BC et réchauffement induit

La figure 6.17 présente les profils verticaux moyens de changement de température ΔT entre la simulation de référence et MAC_sum_h (période estivale et augmentation du MAC_{BC,880} à $10.3 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ pour le bin hydrophile) ou MAC_sum (période estivale et augmentation du MAC_{BC,880} à $10.3 \text{ m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ pour les deux bins de BC) et les $M_{BC,sim}$ issus des trois simulations pour Milan en noir, Alger en rouge et Cracovie en vert.

Au-dessus de 700 hPa (soit en dessous d'environ 3 km), ΔT suit deux tendances différentes selon les villes. Pour Milan et Alger le ΔT à la surface est de -0.10 et -0.12 °C et augmente avec l'altitude puis devient positif à partir d'environ 800 hPa, soit environ 2000 m. asl, pour se stabiliser aux alentours de 0.01 °C à 700 hPa (environ 3000 m asl). Le ΔT de Cracovie quant à lui positif à la surface avec $+0.09$ et $+0.11$ °C pour les simulations MAC_sum_h et MAC_sum, respectivement, atteint son maximum à 770 m asl environ puis diminue brutalement pour se stabiliser autour de zéro à 700 hPa également. Les ΔT à la surface sont

cohérents avec la figure 6.16.

Ces différences de températures à la surface entre les simulations ne semblent pas induire de différences de $M_{BC,sim}$ à la surface et jusqu'à environ 200 hPa (soit environ 11700 m asl) zone dans laquelle $M_{BC,sim}$ décroît de façon exponentielle. Les valeurs de $M_{BC,sim}$ à la surface sont pour les trois villes représentatives des zones urbaines avec 1067, 734 et 1724 $ng\ m^{-3}$ pour Milan, Alger et Cracovie en moyenne estivale, respectivement.

Tout comme au PDM pour la variable DRE_{BC} en été, les deux simulations MAC_sum et MAC_sum_h donnent des profils de M_{BC} quasi-égaux et ΔT très similaires. Ce résultat laisse à penser que malgré la présence d'importantes sources de BC dans les trois villes, le BC hydrophile, donc plus âgé en moyenne a une contribution forte sur $M_{BC,sim}$ et ΔT . Afin d'approfondir les raisons des différences de profils verticaux de ΔT entre Alger, Cracovie et Milan et leur relation avec la couverture nuageuse, une nouvelle variable $\Delta SDRF_{BC}$ (pour *semi-direct radiative forcing*) a été calculée. $\Delta SDRF_{BC}$ donne une indication sur la différence d'effet semi-direct des aérosols des simulations MAC_sum et MAC_sum_h par rapport à la simulation de référence. $\Delta SDRF_{BC}$ est calculé avec l'équation suivante (calculé comme dans [Nabat et al. \(2015\)](#)) :

$$\Delta SDRF_{BC} = \Delta RSDS - \Delta DRE_{BC} \quad (6.1)$$

avec RSDS le rayonnement solaire descendant aux courtes longueurs d'ondes, et Δ la différence de chaque paramètre entre la simulation MAC_sum ou MAC_sum_h et la simulation de référence.

Les cartes d) et g) de la figure 6.15 montrent la répartition de la variable $\Delta SDRF_{BC}$. Les valeurs de $\Delta SDRF_{BC}$ pour Milan, Alger et Cracovie sont respectivement de -0.79, 0.20 et 0.77 $W\ m^{-2}$ pour la simulation MAC_sum . Lorsque seul le MAC_{BC} du bin hydrophile est modifié, $\Delta SDRF_{BC}$ change de valeurs avec -0.24, -0.60 et 1.88 $W\ m^{-2}$ pour Milan, Alger et Cracovie, respectivement. Le changement de MAC entraîne donc une augmentation plus forte de l'effet semi-direct des aérosols sur Cracovie, ce qui peut expliquer les changements de température et de nébulosité différents des deux autres villes.

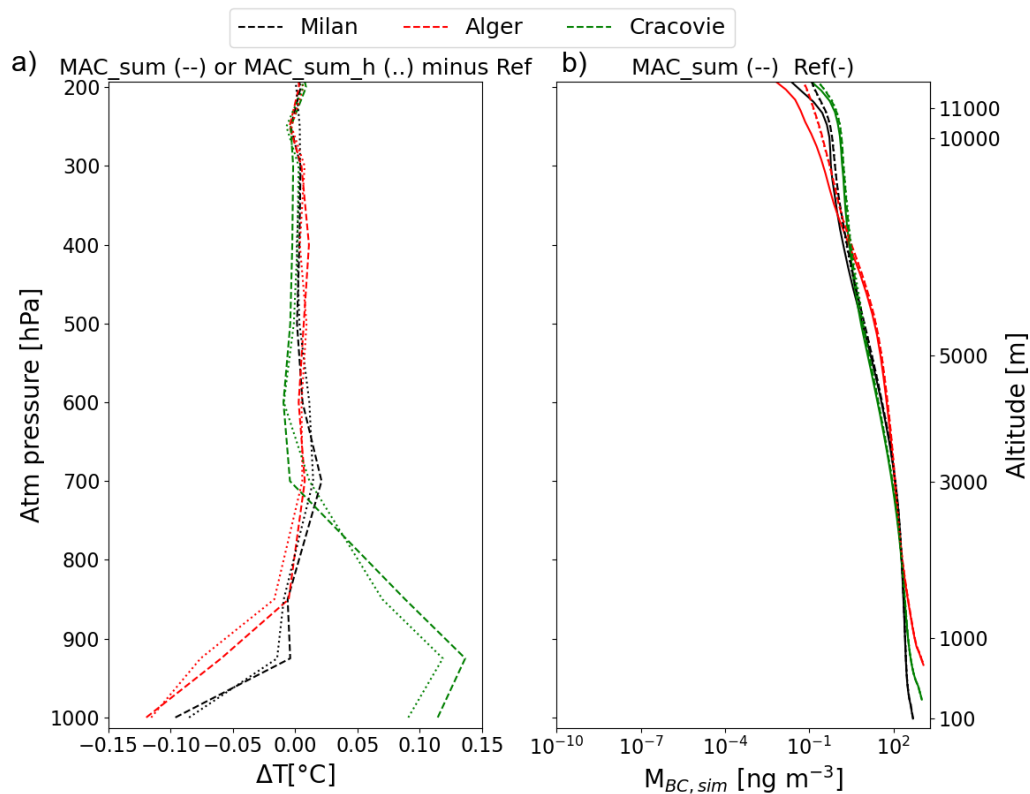


FIGURE 6.17 – Changement de a) température et b) concentration en BC induits par le changement du $\text{MAC}_{\text{BC},sim}$ pour Milan, Alger et Cracovie

6.5 Conclusion

La mise en place de différentes simulations avec le modèle ALADIN a permis d'évaluer la représentation du BC dans un premier temps à travers la comparaison des concentrations en BC, de l'absorption et de la diffusion des aérosols. Une surestimation générale de M_{BC} en surface a été mise en évidence, impliquant pour la suite de l'étude la prise en compte des M_{BC} à un niveau vertical correspondant à la pression atmosphérique au PDM. A ce niveau, les concentrations moyennes sont bien représentées par le modèle en terme de variations temporelles et de moyennes saisonnières, avec un rapport moyen simulation/mesures de 1.3 ± 1.6 . Une contribution moyenne annuelle de près de 84 % des émissions de FF sur le M_{BC} a été rapportée, avec une valeur diminuant à 77 % en hiver, suite aux écobuages fréquents dans la région.

Une étude de cas a été menée sur des émissions régionales de feux de biomasse et de combustion d'énergie fossile, et sur un cas de transport de BC transatlantique. Cette étude a permis de mettre en évidence des biais différents sur la représentation des M_{BC} , $\text{SSA}_{\text{aer},550}$ et coefficients d'absorption et de diffusion des aérosols, probablement liés à une mauvaise prise en compte du transport des aérosols jusqu'au PDM, mais aussi au choix de niveau vertical

pour l'évaluation de $\sigma_{\text{sca},550}$, $\sigma_{\text{ap},550}$ et M_{BC} qui ne permet pas de considérer l'effet du relief sur le transport des aérosols.

Enfin, une étude de sensibilité du DRE_{BC} au MAC_{BC} a été menée, en modifiant la valeur du MAC_{BC} dans le modèle avec les mesures moyennes estivales et hivernales de la campagne. Bien que le changement du MAC_{BC} n'a pas permis la réduction des biais sur les propriétés optiques pour les trois cas d'études, il a révélé une augmentation du DRE_{BC} d'un facteur 2 en été, passant de 0.21 à 0.42 W m^{-2} , qui sont toutes deux des valeurs cohérentes avec le dernier rapport du GIEC.

Une étude sur les changements de température (ΔT) à la surface et de couverture nuageuse consécutive à l'augmentation du MAC_{BC} a souligné un dipôle entre d'une part l'Europe occidentale avec une augmentation de la couverture nuageuse jusqu'à 1.1 % et une diminution de la température de surface jusqu'à -1°C et d'autre part l'Europe orientale avec une diminution maximale du couvert nuageux de 1.1 % et une augmentation des températures de surface jusqu'à 1°C . Le tracé des profils verticaux de ΔT et de M_{BC} pour Alger, Cracovie et Milan a montré une augmentation des M_{BC} au-dessus de 11 km d'altitude ainsi qu'une évolution verticale de ΔT différente. En effet, alors qu'à Alger et Milan, l'augmentation du MAC_{BC} en été semble induire un refroidissement à la surface de 0.12 et 0.10 $^\circ\text{C}$ et une augmentation de la couverture nuageuse, à Cracovie la nouvelle simulation met en évidence un réchauffement à la surface de près de 0.1 $^\circ\text{C}$ et une diminution de la couverture nuageuse. Ces différences d'effet du MAC_{BC} sur les températures à la surface pourraient être liées à un effet semi-direct différent. Ce résultat souligne l'importance cruciale de la représentation de la distribution verticale du BC dans les modèles de climat afin de mieux quantifier son impact radiatif mais aussi des effets semi-directs du BC sur le climat. De plus, la faible différence de ΔT entre la simulation "académique" où le MAC_{BC} a été changé pour l'ensemble du BC et la simulation plus réaliste où seul le MAC_{BC} du BC dans le bin hydrophile a été changé semble mettre en exergue une présence prépondérante du BC hydrophile dans le modèle.

D'autres tests de sensibilité pourraient être envisagés pour tenter d'améliorer la représentation du BC dans ALADIN, comme une modification du temps de conversion entre les bins hydrophobe et hydrophile, une modification des paramètres de lessivage, ou à plus long terme la modification du calcul des propriétés optiques comme le MAC en cours de simulation en fonction de l'état de mélange du BC.

Conclusions et perspectives

Le carbone-suie (BC) est un aérosol issu de la combustion incomplète d'énergie fossile ou de biomasse. C'est une espèce particulièrement absorbante capable de réchauffer la couche de l'atmosphère dans laquelle il se trouve. Cependant, de grandes incertitudes persistent sur la quantification de son forçage radiatif (entre -0.2 et $+0.42 \text{ W m}^{-2}$ d'après le dernier rapport du GIEC) et ce notamment à cause des incertitudes dans la représentation de ses concentrations et de l'évolution temporelle de ses propriétés optiques et en particulier sa section efficace d'absorption (MAC) dans les modèles de climat. En effet, au cours de son cycle de vie, le BC peut subir des processus de vieillissement qui peuvent amplifier sa capacité d'absorption du rayonnement solaire (quantifié par le paramètre E_{abs}) (Bond and Bergstrom, 2006). Malgré les récents progrès dans la compréhension de l'interdépendance des propriétés optiques, microphysiques et chimiques du BC (Wei et al., 2020), peu d'études expérimentales ont été menées en altitude sur le long terme, où l'éloignement des sources de BC permet d'étudier son vieillissement et ses propriétés en zone de fond. Dans le but de réduire les incertitudes dans l'estimation de son effet radiatif, il est donc crucial d'étudier les propriétés optiques et microphysiques du BC en altitude.

La campagne expérimentale h-BC avait pour objectif de caractériser les propriétés du BC au Pic du Midi, station de recherche de haute altitude dans les Pyrénées. Les travaux présentés dans cette thèse reposent sur deux années de mesures (2019 et 2020) effectuées pendant cette campagne de mesures, et sur l'utilisation d'un modèle régional de climat pour estimer les effets du BC sur le climat régional. Plusieurs questions scientifiques ont été traitées dans cette thèse, pour lesquelles les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

Développement d'un programme de traitement des données du SP2

La quantification et la caractérisation du BC s'est faite avec un SP2, instrument qui fournit une information pour chaque particule individuelle de la masse de BC réfractaire (rBC) et d'espèces en mélange qu'elle contient. Une partie conséquente de cette thèse a résidé en l'élaboration d'un programme de traitement des concentrations en masse et de l'état de mélange des particules contenant du rBC en langage Python. Ce programme permet de calculer les concentrations en rBC à partir de ses signaux d'incandescence et d'exploiter les signaux de diffusion du rBC pour 1) discriminer les rBC avec un coating faible/modéré de ceux avec un coating épais avec la méthode Delay-Time et 2) retrouver l'épaisseur du coating de chaque particule contenant du rBC avec la méthode LEO (Leading Edge Only) pour les rBC de diamètres compris entre 175 et 250 nm. En raison d'un dysfonctionnement du détecteur de diffusion *Low Gain*, sur la période de campagne traitée dans cette thèse, le programme n'a pas pu être appliqué au jeu de données obtenu au PDM pour traiter l'état de mélange du rBC.

Perspectives : Bien que la comparaison de ce programme avec le PSI toolkit ait donné de bons résultats en terme de concentration massique en rBC, il serait intéressant d'étendre l'évaluation sur une plus longue période et à d'autres programmes de traitement existants du SP2. En utilisant les mêmes paramètres d'entrée (indice de réfraction, calibration,...),

l'étude des biais observés pourrait permettre d'identifier les avantages et limites de chacun des programmes. De plus, le programme de traitement des données du SP2 gagnerait à être enrichi d'une filière dédiée au calcul du *color ratio* à partir des signaux d'incandescence mesurés aux deux plages de longueur d'ondes différentes. Le color ratio est utile pour détecter la présence d'oxyde de fer présent dans les poussières désertiques, qui est un autre aérosol absorbant pouvant induire de forts biais dans la détermination de M_{eBC} , comme montré dans le chapitre 4.

Évaluation des techniques de quantification du BC atmosphérique

La littérature montre que l'absence de méthode de référence pour quantifier le BC atmosphérique est à l'origine de biais sur les mesures de concentrations massiques jusqu'à un facteur 3 en fonction des instruments de mesures. La seconde partie de cette thèse a consisté à inter-comparer les trois méthodes de quantification les plus courantes du BC : la méthode thermo-optique avec l'utilisation d'un analyseur EC/OC, la méthode optique avec un aethalomètre AE33, et la méthode par incandescence induite par laser avec le SP2.

Ces trois instruments, donnant respectivement les concentrations de EC, eBC et rBC - notées M_{EC} , M_{eBC} et M_{rBC} - selon la nomenclature de [Petzold et al. \(2013\)](#), ont été comparés sur les deux ans de mesures au PDM. Afin d'homogénéiser les gammes de tailles mesurées par les trois instruments, celle du SP2 a été étendue en réalisant un ajustement selon une loi log-normale. Une étude de sensibilité a montré la nécessité de réaliser cet ajustement avec une résolution quotidienne et en utilisant une somme de plusieurs modes log-normaux pour représenter correctement la distribution en taille mesurée. Les plus gros biais observés entre les instruments sont ceux de l'AE33 avec un M_{eBC} moyen 2.3 et 1.3 fois plus fort que les M_{rBC} et M_{EC} moyens. Les principales raisons identifiées sont les valeurs de MAC_{BC} et C_{ref} recommandées par le constructeur pour convertir le coefficient d'absorption mesuré en M_{eBC} qui sont trop faibles, et la présence de poussières désertiques qui créent un biais jusqu'à un facteur 8. L'accord entre le SP2 et le Sunset est d'environ 17%. Les mesures de EC ont souligné une limite de quantification sur le carbone total autour de $25 \mu\text{gC}$, en dessous de laquelle une surestimation moyenne d'un facteur 2.3 de M_{EC} par rapport à M_{rBC} a été constatée. Une autre cause de biais liée à la limite de détection du SP2 qui, malgré l'ajustement de la distribution en taille réalisé, pourrait sous-estimer la présence de particules très fines et grossières, a été étudiée. Cependant, les analyses effectuées dans cette thèse n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse.

Recommandations et perspectives : Suite à l'identification de ces principaux biais dans la mesure de M_{rBC} , M_{eBC} et M_{EC} dans cette étude, une liste de recommandations sur l'usage des instruments associés et de leurs données a été dressée pour permettre d'éviter ces biais. En particulier, la mesure de M_{EC} avec la technique thermo-optique sur des sites avec de faibles concentrations (haute altitude ou sites éloignés) ne nous semble pas recommandée, au regard de la limite de quantification élevée mise en évidence dans le chapitre 4. La procédure de correction de M_{rBC} devrait être réalisée avec soin pour étendre la distribution granulométrique mesurée par le SP2 à une gamme de taille plus large. Les épisodes de poussières désertiques devraient être filtrés des mesures de M_{eBC} car ils peuvent engendrer une surestimation très élevée de M_{eBC} .

Ainsi, dans une future campagne de mesure, il serait intéressant d'ajouter une mesure de l'extinction des aérosols avec un CAPS (*Cavity Attenuated Phase Shift*) afin de recalculer un σ_{abs} avec la différence de σ_{ext} moins σ_{sca} . Cette méthode faisant intervenir deux instruments indépendants, le CAPS et le néphélomètre, est la méthode de référence pour la mesure de l'absorption. Cependant, la loi de propagation des incertitudes rend cette méthode moins précise lorsque la concentration en aérosols est basse et que le $\text{SSA}_{\text{aer},550}$ est proche de 1, comme c'est le cas au PDM. La mesure de σ_{ap} avec un MAAP (Multi Angle Absorption Photometer), dont l'algorithme de restitution est plus complexe et plus robuste que l'aethalomètre, permettrait de recalculer le facteur C de l'aethalomètre en ajustant les valeurs de σ_{abs} des deux instruments. Une étude de la dépendance du C à l'état de mélange du rBC pourrait venir enrichir les résultats de [Yus-Díez et al. \(2021\)](#), qui ont montré que C dépendait du $\text{SSA}_{\text{aer},550}$, donc de la diffusion des aérosols.

Étude des propriétés microphysiques et optiques du BC en troposphère libre

Une classification du type d'aérosols en fonction de la dépendance spectrale de leurs propriétés optiques a montré une faible présence du BrC au PDM ainsi qu'une contribution dominante du rBC à l'absorption, avec un $\text{SSA}_{\text{aer},550}$ moyen de 0.94, valeur typique des sites de montagne. Une concentration moyenne de 35 ng m^{-3} et un diamètre relativement stable autour de 180 nm ont été observés. Une importante variabilité saisonnière des propriétés du rBC a été mise en évidence, avec une concentration et un MAC à 880 nm plus importants en été qu'en hiver ($10.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contre $8.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivement). Cette variabilité a été attribuée à la combinaison de différentes sources d'émission et de conditions de dynamique et de chimie atmosphérique. En effet, l'exploitation des mesures de radon, gaz émis par les sols permettant d'identifier l'influence de la couche limite atmosphérique sur un site d'altitude, combinées aux mesures du rapport $M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ a souligné un apport de rBC provenant de la couche limite et issu de la combustion d'énergies fossiles vers le PDM en hiver, faisant diminuer le E_{abs} en milieu de journée. En été, l'analyse du rapport $M_{\text{rBC}}/\Delta\text{CO}$ et de l'influence de la couche limite a montré une contribution plus importante de rBC émis à partir de feux de biomasse transportés en troposphère libre qui semble être la cause d'un M_{rBC} plus stable au cours de la journée. Un effet de processus photochimiques est suspecté pour expliquer l'augmentation de E_{abs} au milieu de la journée ; l'apparition de petites particules du mode Aitken vers 9h UTC venant renforcer cette hypothèse.

Enfin, une étude préliminaire des analyses au MET de BC prélevé au PDM en 2021 a mis en exergue une diversité de morphologies (fractales ou plus compactes) et de tailles (de quelques dizaines de nm à $2\text{-}3 \mu\text{m}$) des particules contenant du BC. Selon le jour de prélèvement, un état de mélange très différent a été observé, avec une composition chimique plutôt homogène pour les particules contenant du BC d'un même prélèvement mais variant d'un échantillon à l'autre.

Perspectives : Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur les propriétés microphysiques en termes de concentration, de taille et de MAC_{rBC} pour les deux premières années de la campagne. Cependant, des données du SP2 permettant de traiter l'état de mélange du rBC sont disponibles pour une partie de l'année 2021. Une étude complémentaire consisterait à déterminer l'état de mélange du rBC au PDM avec les méthodes Delay Time et LEO et de le relier au MAC_{rBC} pour quantifier le E_{abs} plus précisément (c'est-à-dire sans hypothèse faite

sur le $MAC_{bare,BC}$).

La contribution plus importante de rBC issu de feux de biomasse en été pourrait être confirmée avec les mesures de microscopie MET-EDS qui renseigne sur la présence de potassium K - traceur de combustion de biomasse - dans les particules individuelles de BC. A plus long terme, une détermination plus précise des sources d'émission serait pertinente au PDM avec la quantification du levoglucosan, traceur le plus efficace de la combustion de biomasse. De plus, la restitution de la morphologie avec le MET-EDS couplée aux analyses SP2 d'épaisseur de coating et de MAC restitué des propriétés optiques permettrait d'évaluer si le code de Mie permet de reproduire les propriétés optiques du rBC et dans le cas échéant de développer une paramétrisation optique plus adéquate. L'utilisation d'un SP-AMS permettrait également d'analyser plus finement la composition chimique du coating et confirmer ou non le rôle de processus photochimique dans l'augmentation diurne du E_{abs} en journée.

Utilisation d'un modèle de climat régional pour l'étude des interactions entre BC et climat

Afin d'estimer les effets du BC sur le climat régional, des simulations ont été réalisées avec le modèle régional de climat du CNRM, ALADIN, sur les années 2019 et 2020 étudiées précédemment. Une première évaluation du modèle ALADIN a montré une bonne simulation des concentrations de BC au PDM malgré une plus forte variabilité que les mesures. Une sous-estimation du $SSA_{aer,550}$ a été constatée, notamment en hiver et en automne, probablement liée à une sous-estimation de la diffusion des aérosols. L'absorption totale des aérosols est quant à elle mieux représentée, mais avec des biais parfois importants certains jours. De plus, la valeur fixe du MAC_{BC} dans ALADIN est sous-estimée d'un facteur deux environ par rapport à celui qui a été mesuré dans le chapitre 4. Pour en comprendre les raisons, une étude de cas sur trois types d'émissions différentes a été menée : un cas d'émissions de feux de forêts régionaux, un cas d'émissions anthropiques régionales, et un cas de feux de forêt avec un transport transatlantique, extérieur au domaine de simulation. L'évaluation des concentrations de BC et des propriétés optiques des aérosols et du BC a mis en évidence des biais d'origine différente : la surestimation des processus de dépôt du BC au cours de son transport ainsi que la sous-estimation de ses concentration et de son MAC, de surcroît en été. Une dernière partie a donc consisté en une évaluation de la sensibilité de l'effet du BC sur le climat à son MAC avec ALADIN, et ce en augmentant le MAC du BC à $10.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse en altitude et en accord avec ceux observés pour du BC âgé dans la littérature dans la couche limite atmosphérique), et ce, indépendamment de sa source et de son temps de vie dans l'atmosphère. Cette modification du MAC a été testée à la fois pour l'ensemble du BC émis, et uniquement pour la partie hydrophile du BC simulé (BC âgé). Une augmentation du forçage radiatif direct du BC (DRE_{BC}) d'un facteur 2 au PDM entre la simulation de référence et ces deux nouvelles simulations a été obtenue. Le peu de différence de DRE_{BC} entre les deux nouvelles simulations où le MAC a été changé pour tout le BC ou seulement le plus âgé, pourrait provenir de la présence prédominante du BC âgé dans le modèle. Enfin, la sensibilité des effets radiatifs du BC à son MAC a été étudiée à travers l'analyse de paramètres météorologiques suite au changement du MAC_{BC} dans ALADIN. Cette analyse a mis en exergue les conséquences de l'effet semi-direct sur deux régions distinctes. En Europe occidentale, on note une augmentation générale de la nébulosité moyenne (jusqu'à 1% de couverture nuageuse surfacique) associée à une diminution de la

température de surface (jusqu'à 1°C) et en Europe de l'est la situation inverse. Une attention particulière a été portée à trois villes du domaine, une ville dans chaque zone et une dernière à l'interface. Les différents profils verticaux de ΔT et de M_{BC} sur les 3 villes ont mis en exergue l'importance de la représentation de la distribution verticale du BC dans l'estimation de son effet radiatif semi-direct.

Perspectives : La grande variabilité du MAC_{BC} mesuré au PDM suggère qu'une paramétrisation des propriétés optiques avec un MAC_{BC} différent en fonction des saisons et des sources du BC (combustion d'énergie fossile ou de biomasse) serait plus adaptée. La littérature a mis en évidence une évolution du coating du BC, et donc de son MAC_{BC} , en fonction de son temps de vie dans l'atmosphère. Une représentation plus réaliste de l'absorption du BC serait d'intégrer la notion de temps de vie dans l'atmosphère, ainsi l'environnement dans lequel le BC évolue. En effet, la littérature montre que le BC a généralement un coating plus important dans un environnement pollué. Les résultats des analyses au MET pourraient être utilisés pour implémenter également un facteur de morphologie du BC - qui d'après de précédentes études influe sur son absorption - dépendant du temps de vie dans l'atmosphère et de la source du BC, dans le calcul du MAC_{BC} . Toutes ces différentes méthodes de paramétrisation du MAC_{BC} nécessiteraient d'être testées et évaluées avec les propriétés optiques mesurées et exposées dans le chapitre 4.

Annexes

Annexe A : Supplements of Two-year intercomparison of three methods for measuring black carbon concentration at a high-altitude research station in Europe

Supplement

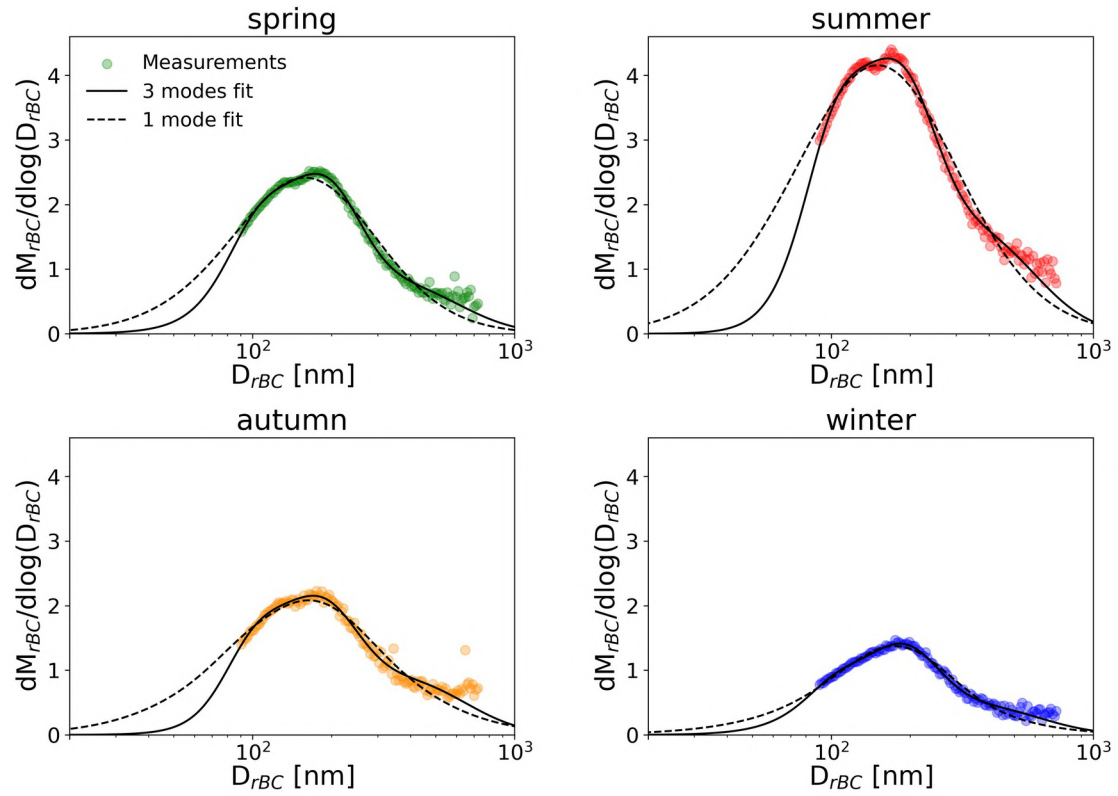


Figure S1: rBC size distribution observed and fitted with one (dashed black line) or three (solid black line) lognormal modes for 2019 and 2020 at the PDM grouped by seasons.

		Winter (DJF)	Spring (MAM)	Summer (JJA)	Autumn (SON)	All data
Mass conc. all data [ng.m⁻³]	rBC median (25th, 75th)	5.59 (2.12,12.0)	17.9 (8.42, 43.3)	55.3 (24.6 85.5)	16.9 (4.61 156.1)	21.2 (6.54, 62.0)
	rBC mean (stand. dev.)	17.7 (42.0)	31.6 (34.7)	61.4 (48.8)	33.5 (39.4)	39.4 (45.7)
	EC median (25th, 75th)	41.0 (36.0, 47.0)	48.0 (42.0, 66.0)	59.0 (54.0, 88.0)	46.0 (39.0, 62.0)	47.0 (38.0, 63.3)
	EC mean (stand. dev.)	40.1 (12.4)	49.6 (25.0)	72.6 (34.0)	48.2 (13.7)	52.6 (26.0)
	eBC median (25th, 75th)	20.7 (12.1, 48.3)	73.4 (31.4, 151)	124 (37.9, 201)	18.1 (10.4, 46.2)	39.0 (16.0, 130)
	eBC mean (stand. dev.)	47.4 (63.4)	98.4 (78.8)	127 (89.2)	42.6 (55.6)	78.5 (81.7)
Mass conc. (only include data when pairs values are available) [ng.m⁻³]*	rBC median (25th, 75th)	11.4 (8.21,18.1)	32.3 (14.8, 46.3)	59.1 (37.7,66.6)	22.6 (8.21,55.2)	28.6 (14.1,55.5)
	rBC mean (stand. dev.)	17.1 (16.7)	34.4 (23.8)	57.4 (24.9)	35.2 (31.1)	36.4 (28.4)
	EC median (25th, 75th)	41.0 (37.0 , 47.0)	50.0 (42.0, 66.0)	59.0 (54.0 ,89.5)	45.5 (38.8, 62.3)	47.0 (39.0, 65.0)
	EC mean (stand. dev.)	42.2 (9.18)	54.5 (22.6)	73.5 (35.3)	47.7 (14.0)	54.7 (25.3)
	eBC median (25th, 75th)	29.4 (21.8, 35.8)	66.1 (46.2, 84.3)	129 (104, 167)	57.5 (29.3, 105)	65.5 (32.8, 118)
	eBC mean (stand. dev.)	30.7 (12.2)	69.7 (31.8)	138 (48.3)	70.9 (47.4)	78.5 (54.3)

Table S1. rBC, EC and eBC mean and median mass concentrations grouped by season and over the campaign. Standard deviations and 25th and 75th percentiles are given in parenthesis. *Statistics are given for pairwise data (i. e. data when all variables were available) in order to compare the results of the different measurement methods.

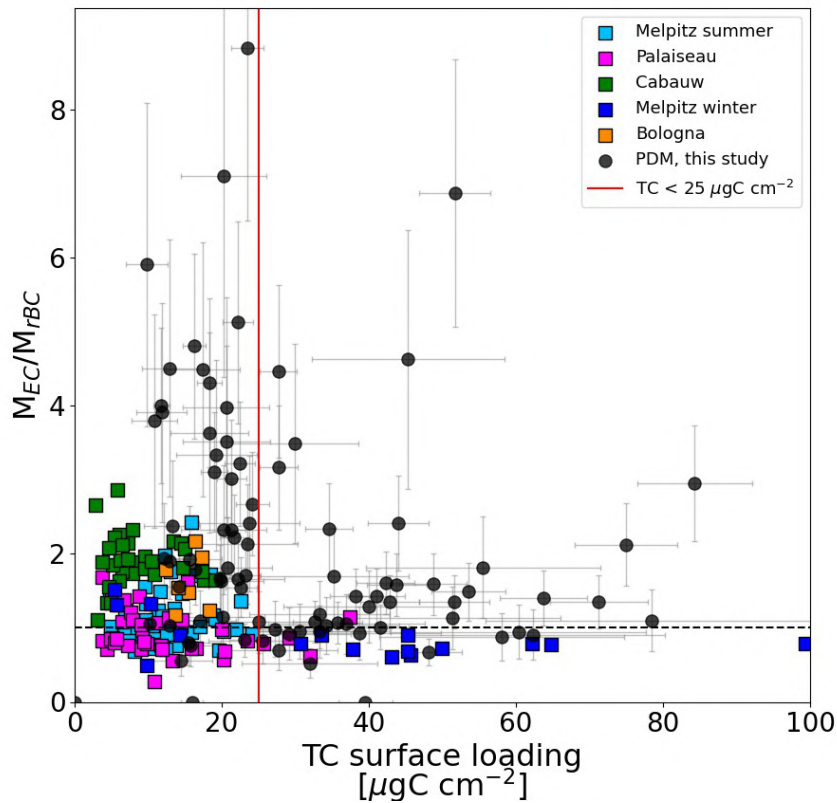


Figure S2: M_{EC}/M_{rBC} ratios as a function of the TC surface loading on the filter. The red line correspond to a TC surface loading of $25 \mu\text{gC cm}^{-2}$, which is the threshold below which M_{EC} values were invalidated. The colored points are from Pileci et al. (2021) and the black dots are the PDM data.

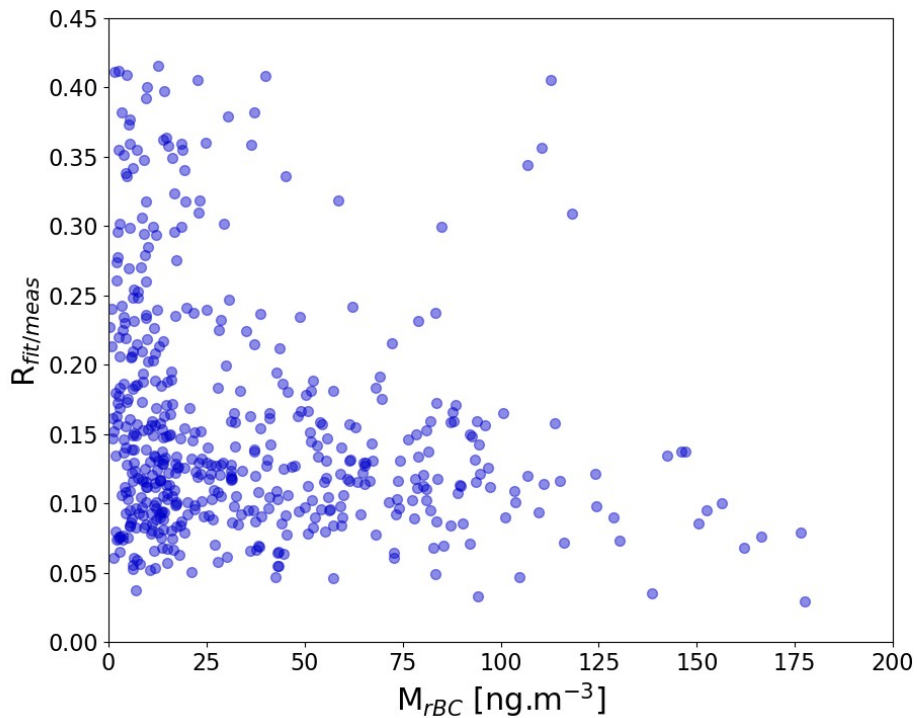


Figure S3: $R_{fit/meas}$ as a function of M_{rBC} . Data are in a 1-day time resolution.

Annexe B : Supplements of *Higher absorption enhancement of black carbon in summer shown by two year measurements at the high-altitude mountain site of Pic du Midi Observatory in the French Pyrenees*

Supplement

S1: Data processing for retrieving SP2 mass concentrations

The Paul Scherrer Institute's SP2 toolkit is a software developed using IGOR to provide quantitative analysis of rBC mass concentration. However, this software is not suitable to analyze large amounts of data. During the PDM campaign, more than 1.2 To of data has been recorded. Processing it with the PSI toolkit would be too much time-consuming. This is why we developed a software on Python. The data analysis was validated by comparing our M_{rBC} to the one obtained by the SP2 toolkit.

Supplementary S1 presents a comparison between the M_{rBC} retrieved with our Python program in blue, and the M_{rBC} calculated with the PSI SP2 toolkit in red. The output M_{rBC} from the toolkit does not take into account the rBC mass fraction below and above the SP2 size detection range corresponding to $90 < D_{rBC} < 580$ nm. Therefore M_{rBC} without correction of the missing mass fraction is presented here. Globally over the 3 days, the two processing yielded M_{rBC} values in agreement taking into account the 14% of uncertainties on M_{rBC} (shaded areas), with a mean M_{rBC} of 101.1 ± 14.2 and 82.3 ± 11.5 ng m^{-3} for our method and the SP2 toolkit, respectively. The SP2 toolkit seems to generate more M_{rBC} peaks compared to our method, which smooths a bit more the time series. Such high peaks of M_{rBC} don't seem realistic, given the situation of the site (remote station, without the presence of local rBC sources). The values provided by the PSI toolkit may be more noisy than the Python software due to different filters applied to the individual signals, a difference in the flowrate sampling, or a different estimation of the baseline of the incandescence peak height, leading to bias in individual masses. These different possibilities have not been explored in detail.

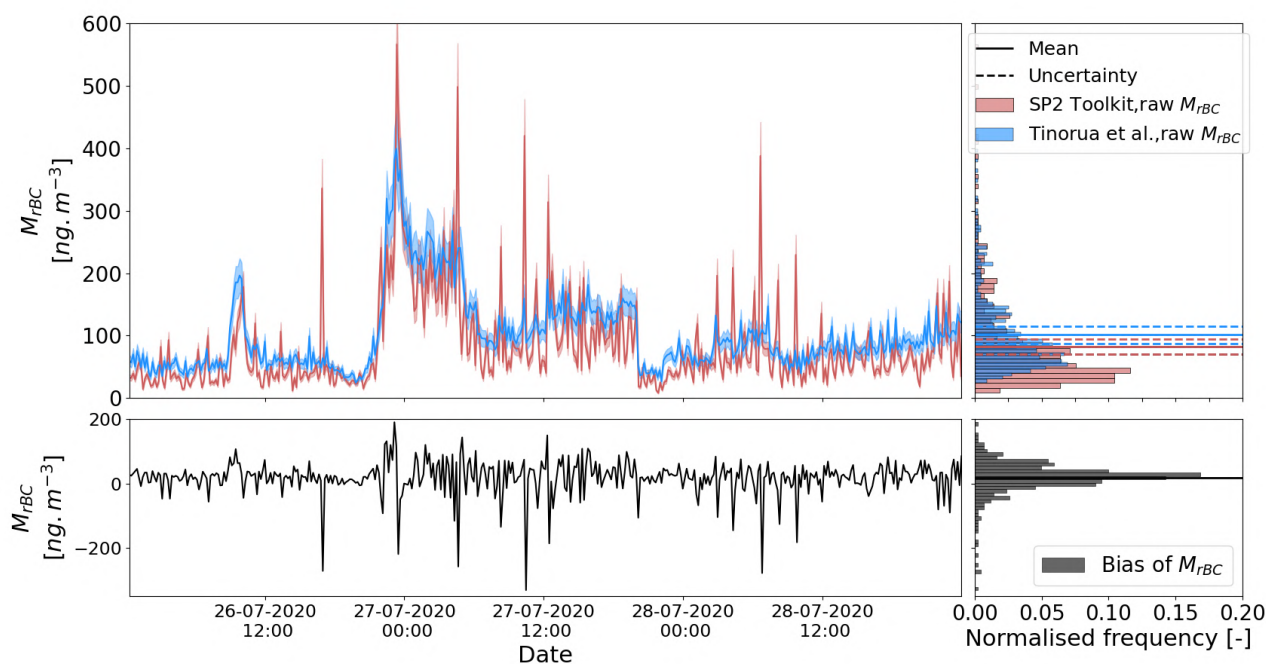


Figure S1: 72-h comparison between M_{rBC} calculated with the PSI SP2 toolkit and M_{rBC} calculated with the Python program developed in this study. Data was 10-min averaged on the period from 26th to 28th July, 2020. The top left panel shows M_{rBC} time series with the shaded area representing the M_{rBC} uncertainties, and the associated histogram on the right-hand side with the mean M_{rBC} and its uncertainties represented by the solid and dashed lines, respectively. The bottom panel shows the bias (M_{rBC} from our processing minus M_{rBC} from the SP2 toolkit) and its associated histogram on the right-hand side. M_{rBC} data was here measured for rBC cores between 90 to 580 nm, without correction of the missing mass fraction.

S2 : Information about the rBC size distribution processing

The SP2 measures rBC cores from mass equivalent diameters of 90 to 580 nm. Fig. S2 shows the two-year average of the daily rBC cores size distributions. It can be noticed in Fig. S2 that the number size distribution measured by the SP2 did not cover the full size range of rBC at PDM. This is particularly true for the rBC particles below 90 nm, where the major fraction of the M_{rBC} was missed by the SP2. In order to estimate the missing rBC mass fraction undetected by the SP2 (e.g. the mass size distribution under 90 nm and over 580 nm), the daily rBC mass size distributions were fitted with a sum of three lognormal functions as :

$$\frac{dM}{d\ln(D_p)} = \sum_{i=0}^3 \left(\frac{M_i}{\sqrt{2\pi\ln(\sigma_{g,i})}} \exp\left[\frac{-\ln^2(D/D_{g,i})}{2\ln^2(\sigma_{g,i})}\right] \right)$$

with M_i , $D_{g,i}$ and $\sigma_{g,i}$ representing the rBC mass concentration, the geometric mean diameter and the geometric standard deviation of the mode i , respectively. The same function with two modes has been used to fit the number size distribution.

The fitting parameters were constrained in the following ranges : Mode 1 : $50 < D_{g,1} < 100$ nm and $1.2 < \sigma_{g,1} < 3$; Mode 2 : $150 < D_{g,2} < 250$ nm and $1.3 < \sigma_{g,2} < 2.9$; Mode 3 : $350 < D_{g,3} < 500$ nm and $1 < \sigma_{g,3} < 3$.

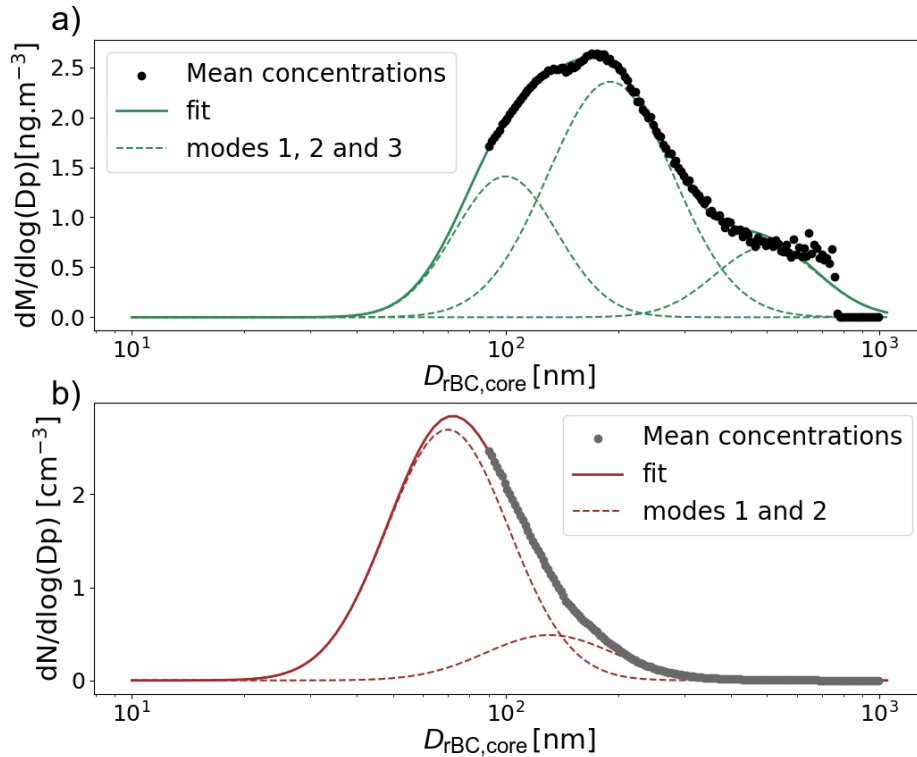


Figure S2: rBC core mass (top) and number (bottom) size distribution measured by the SP2 and fitted with a sum of three and two modes, respectively. Lognormal fits are overlaid in plain colored line with the three (respectively two) modes detailed in dashed colored lines.

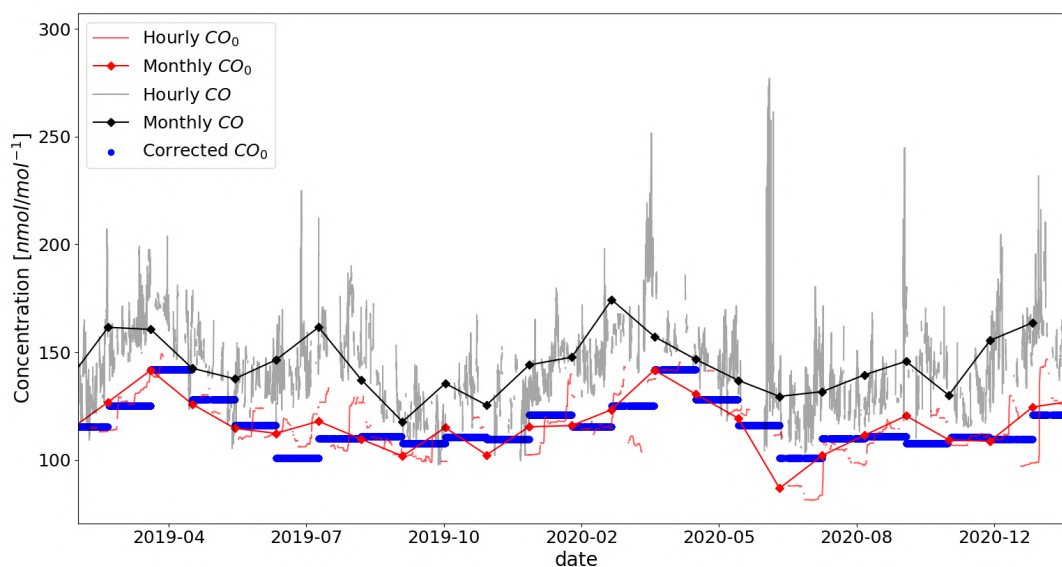


Figure S3: Determination of $\Delta M_{rBC}/\Delta CO$ emission ratios. Hourly background CO (red line) was calculated as the 14-day rolling 5th percentile of CO hourly concentrations (in gray). Then these values were averaged by months (red and blue dots)

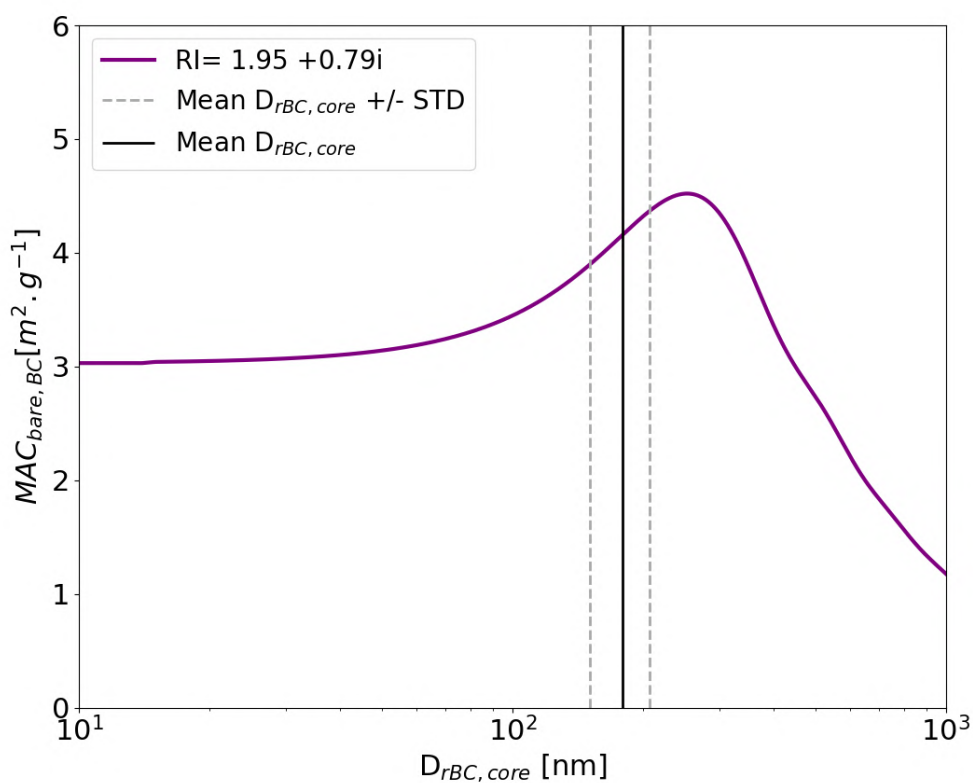


Figure S4: Bare BC MAC calculation with Mie theory at 880 nm as a function of the rBC core diameter. Vertical solid and dashed lines are the mean $D_{rBC,core}$ and standard deviation, respectively. $MAC_{bare,BC}$ has been calculated with a refractive index of $1.95 + 0.79i$.

S3: Discrimination of FT/PBL conditions with the radon activity data

In the present study, the method used to discriminate anabatic vs. non-anabatic days follows the method by Griffiths et al. (2014) based on radon measurements, and the recognition that the anabatic influence can be measured by the amplitude of a diurnal radon cycle, properly phased with a maximum in the afternoon. The method mainly consists in ranking days by decreasing anabatic influence. All details of the ranking algorithm are given in Griffiths et al. (2014), but in overview (citing the authors) “the procedure involves computing the diurnal composite of the set of all observed days and then removing days from the set in the order which most quickly reduces the mean square amplitude of the set’s composite diurnal cycle.”

In our study, the procedure to compute the ranking strictly follows the steps described in Griffiths et al. (2014), except on this only point: as input data for the ranking procedure, these authors use the absolute deviation between the hourly radon data and the daily mean of the current day. In our case, we alternatively used the relative deviation (i.e. the absolute deviation normalized by the current-day mean). This considerably improved the result because the radon regional background at PDM is suspected to be much more variable than at the Jungfrauoch (see discussion below).

Then, a diagnostic value called “anabatic radon” is calculated for each day, which represents (in short) the average deviation of radon above a nocturnal background (see full detail of the calculation in Griffiths et al. (2014), which we again strictly followed). Anabatic radon mostly decreases with increasing anabatic rank (Fig. S5), at least up to a threshold rank (282) corresponding to its first minimum. The inserted graph in Fig. S5 shows that the amplitude of the diurnal composite of radon activity decreases with increasing anabatic rank. Days ranked before this threshold are considered as anabatically-influenced (or more simply called “anabatic days”), and the days after this rank are considered as non-anabatic.

After this rank, anabatic radon values should expectedly be zero. This is obviously the case neither in Fig. S5, nor in the similar graph by Griffiths et al. (2014 – their Fig.3). The reason is that intraday radon variations due to any reason but anabatic transport, may occur out of phase with the thermally-driven cycle. Because of incoherent phasing, such variations contribute little to the set’s composite diurnal cycle, and as a consequence, such days appear far in the ranking. But such variations may nevertheless be above the background (i.e. the minimum value) of the current day, and produce non negligible values of the “anabatic radon” diagnostic – which has thus little sense for non anabatic days.

A question arises, however, why anabatic radon appear more noisy in our Fig. S5 than in the similar graph in Griffiths et al. (their Fig.3). We have no definitive explanation to this, but may speculate that radon sources at the regional scale around Pic du Midi are more heterogeneous and intense than around the Jungfrauoch. Supporting this idea are radon exhalation maps by soils presented in (Karstens et al. (2015) or (Quérel et al. (2022), showing radon hot spots in the western Iberian peninsula, in the French Massif Central, and (to a lesser extent) locally in the Pyrenees. In such conditions, the radon background at Pic du Midi may be much more variable than at JFJ, and other transport processes than anabatic transport may thus contribute more strongly to radon variability at PDM. This would deserve specific investigation, but is out of the scope of the present study.

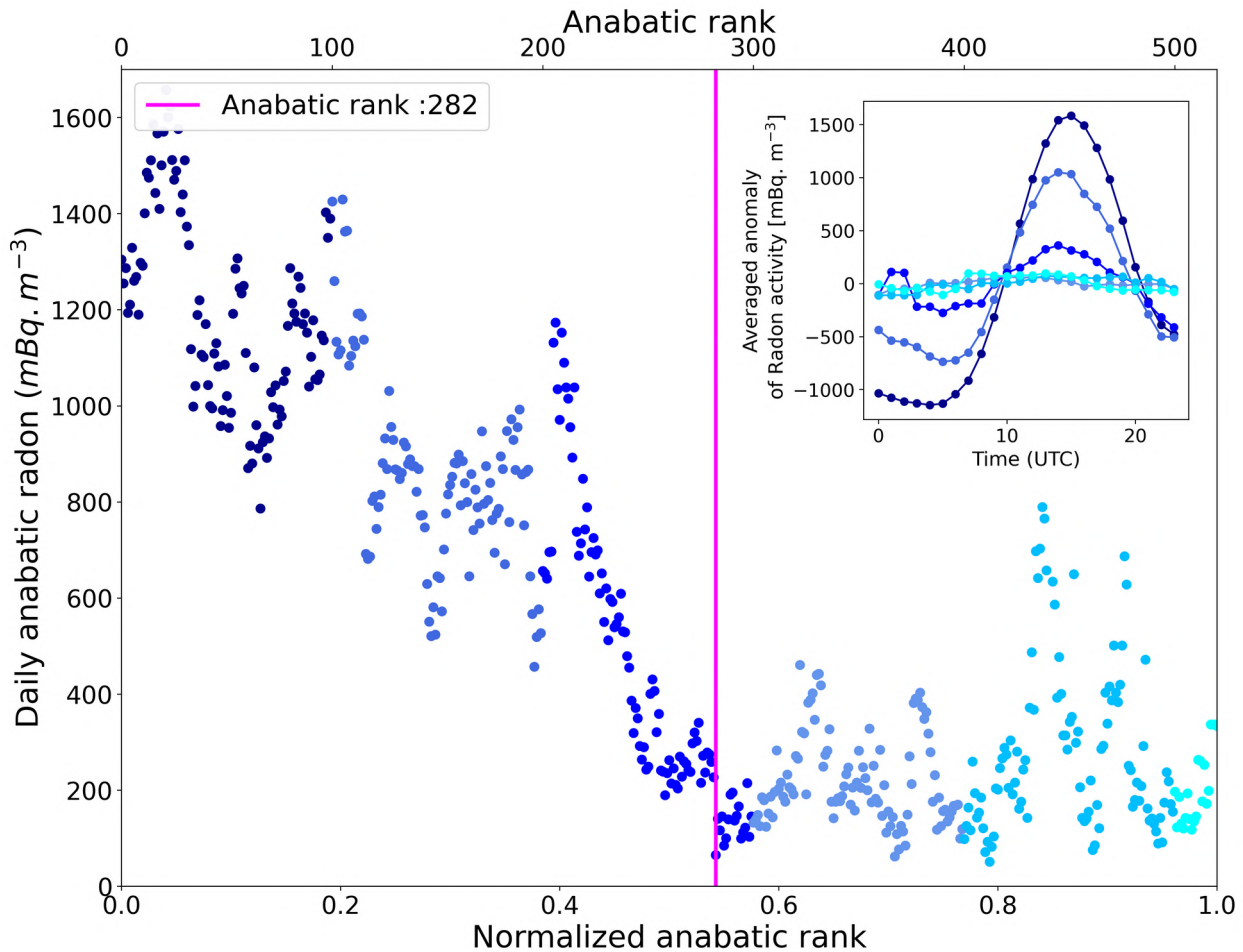


Figure S5: Daily anabatic radon as a function of the day anabatic rank (see text for details). Each dot represent an observation day ranked from the most anabatically-influenced day (left) to the least one (right). The vertical pink line represents the cut-off rank before which days can be considered as PBL-influenced. The insert shows diurnal composites of radon activity anomaly according to different ranges of ranks, using the same color code as in the main plot.

S4 : Description of the meteorological variability at PDM

The meteorological conditions at PDM during the campaign were characterized by a strong seasonal trend of temperatures, with daily means ranging between -15 and $+15^{\circ}\text{C}$ (Fig. S6). The time series of relative humidity (RH) covered a wide range between 5 % and 100 % with an annual mean value of 71.2 %. Lower ambient RH was observed in summer compared to winter with median values of 67 % and 78 %, respectively. Irrespective of the season, the wind direction was dominated by westerly and south-westerly winds and a median speed of 7 m s^{-1} .

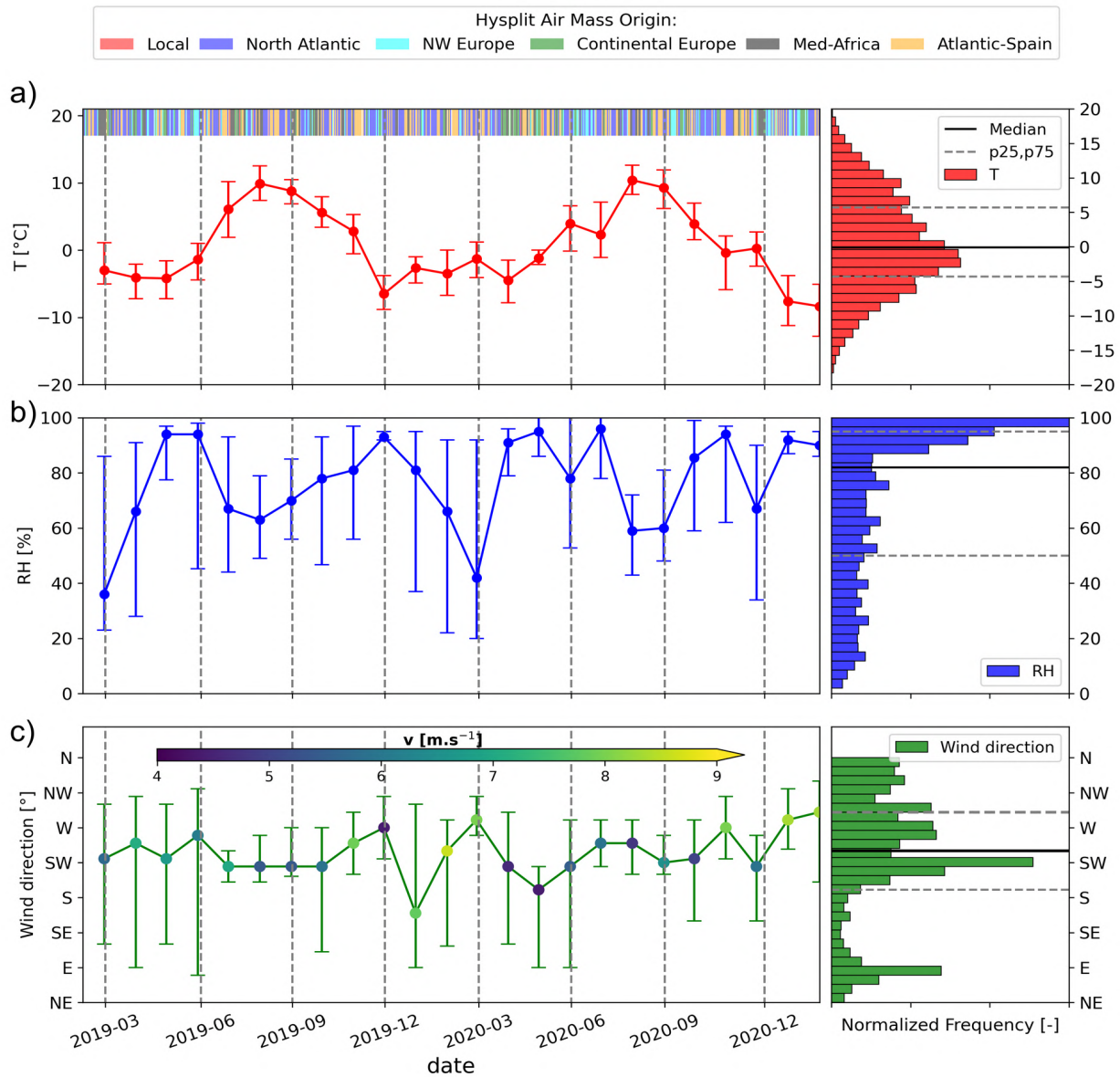


Figure S6: Time series (left) and statistical distributions (median, 25th and 75th percentiles, right) of meteorological parameters measured at PDM in 2019-2020 with (a) the temperature and Hysplit air mass origin, (b) the relative humidity and (c) the wind direction and speed. The dots and bars on the time series represent the median, the 25th and 75th percentiles, respectively, with a monthly frequency. Histograms was computed using a 1-day time frequency. Vertical dashed lines represent the seasons boundaries.

Table S1 : Statistics of BL/FT cases determination at PDM

	All the campaign	Winter	Summer
FT conditions (h)	1149	294	293
BL influence (h)	894	105	318
%age of FT influence	56.2	73.2	47.9

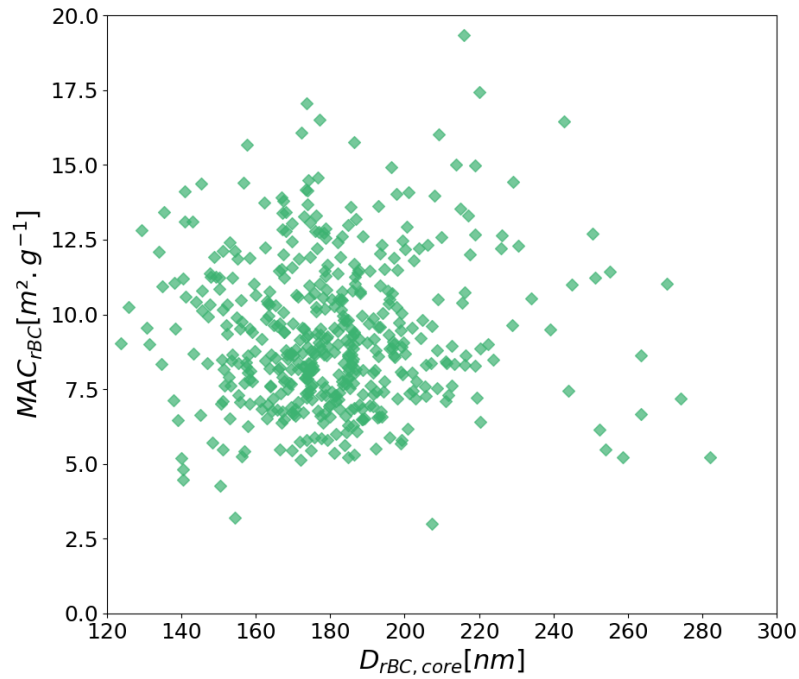


Figure S7: MAC_{rBC} as a function of $D_{rBC,core}$ over the campaign. Each point represents 1 day average data.

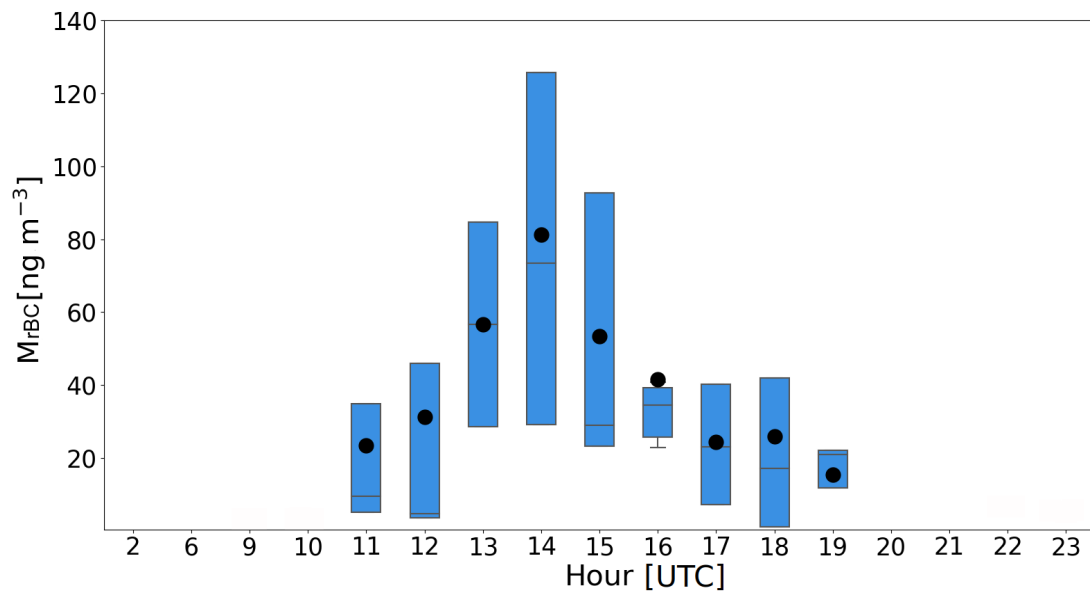


Figure S8: Hourly variation of rBC mass concentration in winter under PBL-influenced conditions. Statistics of the boxplot are the same as Fig. 7. Times without boxplot are due to the selected PBL-influenced hours, which are mostly during the daytime.

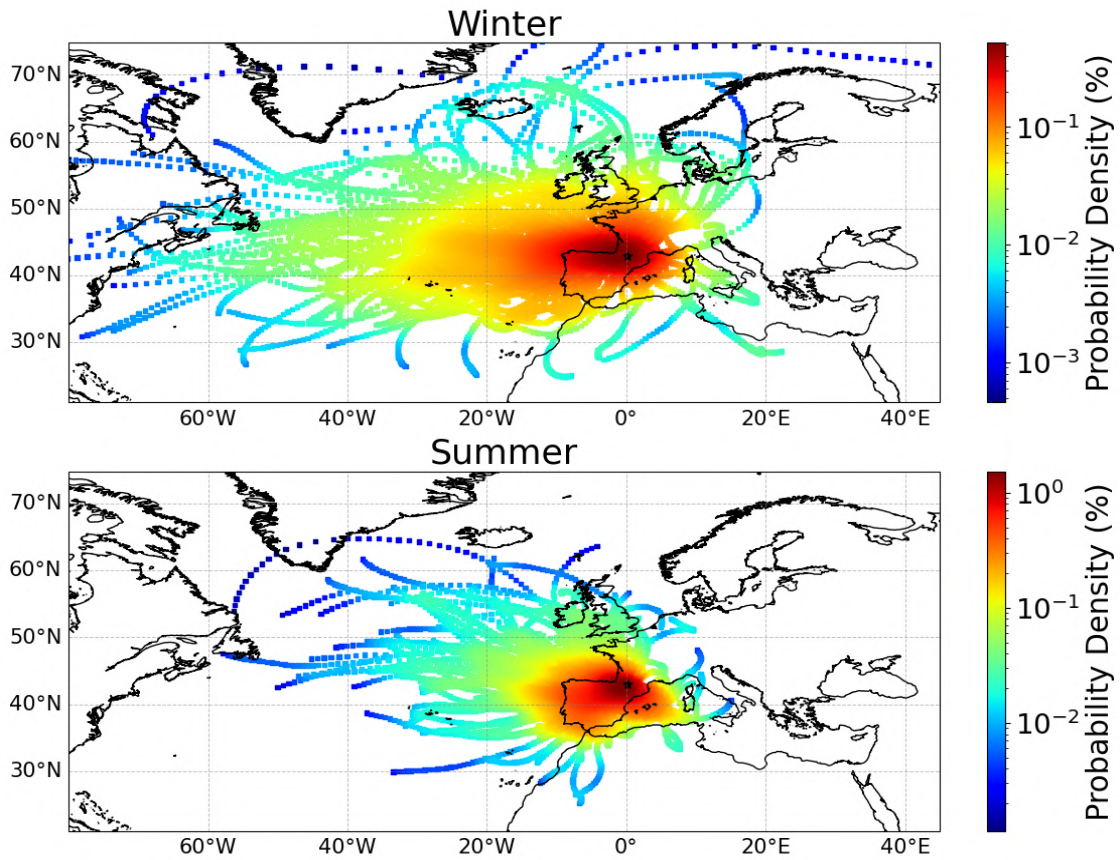


Figure S9: Computed density of air mass backtrajectories reaching PDM during the campaign calculated with the HYSPLIT model for winter and summer.

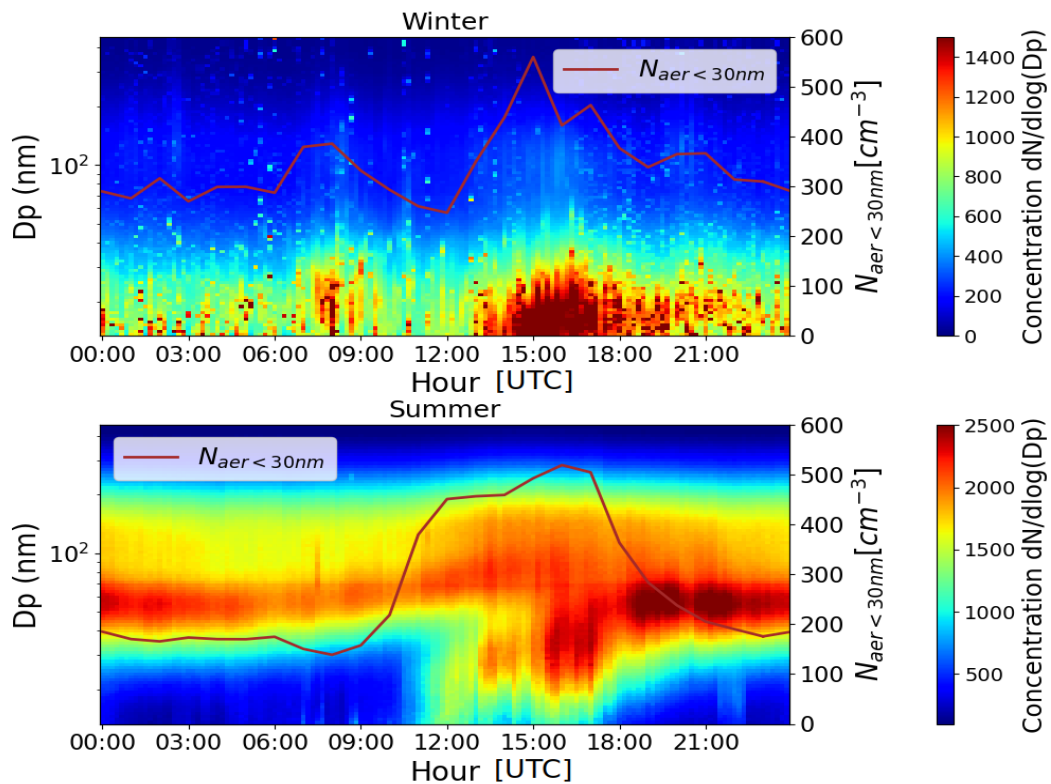


Figure S10: Average diurnal cycle of aerosols number size distribution in (a) winter and (b) summer. Number concentrations of the lower Aitken mode ($<30nm$) are overlaid in red.

References:

- Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Coen, M. C., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., Gäggeler, H. W., and Baltensperger, U.: A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfrauoch, Switzerland (3580 m asl), *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 764–788, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0305>, publisher: Taiwan Association for Aerosol Research, 2016.
- Griffiths, A. D., Conen, F., Weingartner, E., Zimmermann, L., Chambers, S. D., Williams, A. G., & Steinbacher, M. (2014). Surface-to-mountaintop transport characterised by radon observations at the Jungfrauoch. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 12763-12779. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12763-2014>
- Karstens, U., Schwingshackl, C., Schmithüsen, D., & Levin, I. (2015). A process-based ²²²radon flux map for Europe and its comparison to long-term observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(22), 12845-12865. <https://doi.org/10.5194/acp-15-12845-2015>
- Laj, P., Bigi, A., Rose, C., Andrews, E., Lund Myhre, C., Collaud Coen, M., Lin, Y., Wiedensohler, A., Schulz, M., Ogren, J. A., Fiebig, M., Gliß, J., Mortier, A., Pandolfi, M., Petäja, T., Kim, S.-W., Aas, W., Putaud, J.-P., Mayol-Bracero, O., Keywood, M., Labrador, L., Aalto, P., Ahlberg, E., Alados Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Artíñano, B., Ausmeel, S., Arsov, T., Asmi, E., Backman, J., Baltensperger, U., Bastian, S., Bath, O., Beukes, J. P., Brem, B. T., Bukowiecki, N., Conil, S., Couret, C., Day, D., Dayantolis, W., Degorska, A., Eleftheriadis, K., Fetfatzis, P., Favez, O., Flentje, H., Gini, M. I., Gregorič, A., Gysel-Beer, M., Hallar, A. G., Hand, J., Hoffer, A., Hueglin, C., Hooda, R. K., Hyvärinen, A., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kasper-Giebl, A., Kim, J. E., Kouvarakis, G., Kranjc, I., Krejci, R., Kulmala, M., Labuschagne, C., Lee, H.-J., Lihavainen, H., Lin, N.-H., Löschau, G., Luoma, K., Marinoni, A., Martins Dos Santos, S., Meinhardt, F., Merkel, M., Metzger, J.-M., Mihalopoulos, N., Nguyen, N. A., Ondracek, J., Pérez, N., Perrone, M. R., Petit, J.-E., Picard, D., Pichon, J.-M., Pont, V., Prats, N., Prenni, A., Reisen, F., Romano, S., Sellegri, K., Sharma, S., Schauer, G., Sheridan, P., Sherman, J. P., Schütze, M., Schwerin, A., Sohmer, R., Sorribas, M., Steinbacher, M., Sun, J., Titos, G., Toczko, B., Tuch, T., Tulet, P., Tunved, P., Vakkari, V., Velarde, F., Velasquez, P., Villani, P., Vratolis, S., Wang, S.-H., Weinhold, K., Weller, R., Yela, M., Yus-Diez, J., Zdimal, V., Zieger, P., and Zikova, N.: A global analysis of climate-relevant aerosol properties retrieved from the network of Global Atmosphere Watch (GAW) near-surface observatories, *Atmospheric Measurement Techniques*, 13, 4353–4392, <https://doi.org/10.5194/amt-13-4353-2020>, publisher: Copernicus GmbH, 2020.
- Pandolfi, M., Ripoll, A., Querol, X., and Alastuey, A.: Climatology of aerosol optical properties and black carbon mass absorption cross section at a remote high-altitude site in the western Mediterranean Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6443–6460, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6443-2014>, publisher: Copernicus GmbH, 2014.
- Quérel, A., Meddouni, K., Quélo, D., Doursout, T., & Chuzel, S. (2022). Statistical approach to assess radon-222 long-range atmospheric transport modelling and its associated gamma dose rate peaks. *Advances in Geosciences*, 57, 109-124. <https://doi.org/10.5194/adgeo-57-109-2022>

Annexe C : Figures complémentaires du chapitre 6 : Modélisation du BC dans le modèle de climat régional CNRM-ALADIN

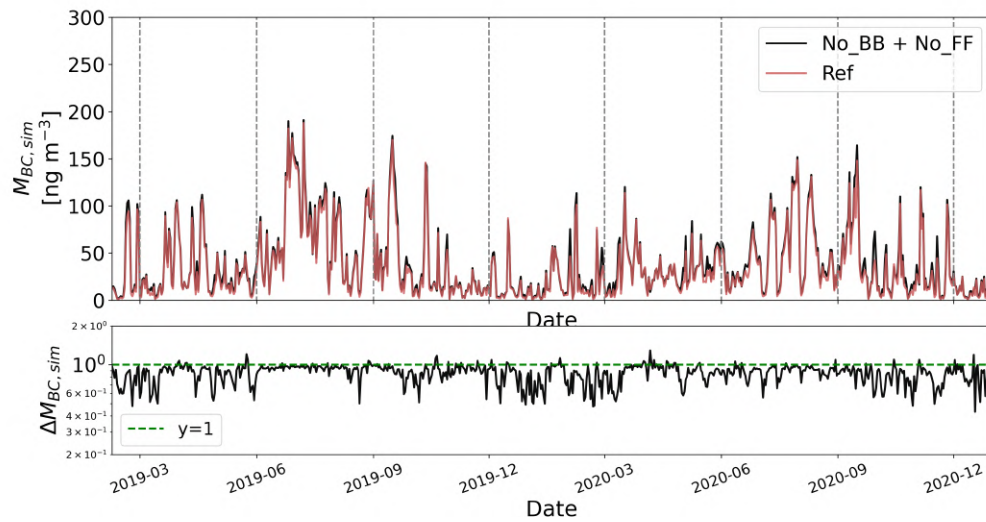


FIGURE 7.1 – Comparaison de $M_{BC,sim}$ dans la simulation de référence avec la somme des $M_{BC,sim}$ des simulations No_FF et No_BB.

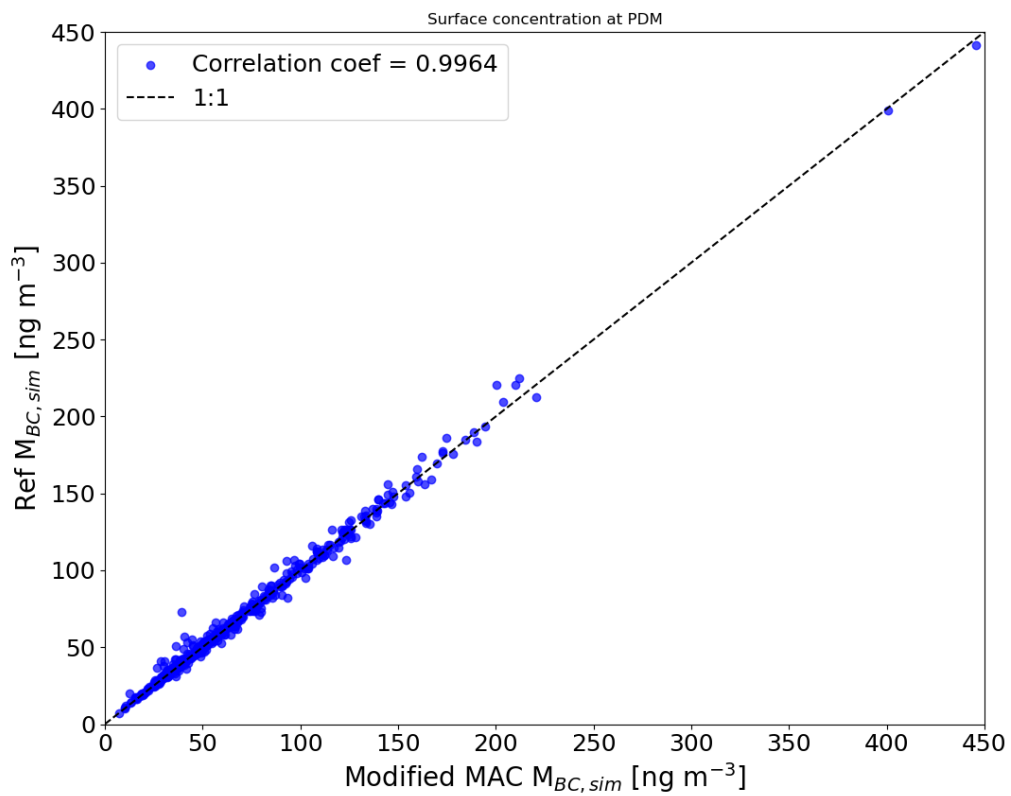


FIGURE 7.2 – Comparaison de $M_{BC,sim}$ dans la simulation de référence avec $M_{BC,sim}$ dans les simulations MAC_sum et MAC_win.

Bibliographie

- Ackerman, A. S., Toon, O., Stevens, D., Heymsfield, A., Ramanathan, V., and Welton, E. (2000). Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*, 288(5468) :1042–1047.
- Adachi, K. and Buseck, P. R. (2013). Changes of ns-soot mixing states and shapes in an urban area during CalNex. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(9) :3723–3730.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50321>.
- Adachi, K., Chung, S. H., and Buseck, P. R. (2010). Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D15).
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2009JD012868>.
- Adachi, K., Chung, S. H., Friedrich, H., and Buseck, P. R. (2007). Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography : Implications for optical properties. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112(D14).
_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006JD008296>.
- Adebiyi, A., Kok, J. F., Murray, B. J., Ryder, C. L., Stuut, J.-B. W., Kahn, R. A., Knippertz, P., Formenti, P., Mahowald, N. M., Perez García-Pando, C., Klose, M., Ansmann, A., Samset, B. H., Ito, A., Balkanski, Y., Di Biagio, C., Romanias, M. N., Huang, Y., and Meng, J. (2023). A review of coarse mineral dust in the Earth system. *Aeolian Research*, 60 :100849.
- Akagi, S. K., Craven, J. S., Taylor, J. W., McMeeking, G. R., Yokelson, R. J., Burling, I. R., Urbanski, S. P., Wold, C. E., Seinfeld, J. H., Coe, H., Alvarado, M. J., and Weise, D. R. (2012). Evolution of trace gases and particles emitted by a chaparral fire in California. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3) :1397–1421. Publisher : Copernicus GmbH.
- Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923) :1227–1230.
- Andreae, M. O., Acevedo, O. C., Araùjo, A., Artaxo, P., Barbosa, C. G. G., Barbosa, H. M. J., Brito, J., Carbone, S., Chi, X., Cintra, B. B. L., da Silva, N. F., Dias, N. L., Dias-Júnior, C. Q., Ditas, F., Ditz, R., Godoi, A. F. L., Godoi, R. H. M., Heimann, M., Hoffmann, T., Kesselmeier, J., Könemann, T., Krüger, M. L., Lavric, J. V., Manzi, A. O., Lopes, A. P., Martins, D. L., Mikhailov, E. F., Moran-Zuloaga, D., Nelson, B. W., Nölscher, A. C., Santos Nogueira, D., Piedade, M. T. F., Pöhlker, C., Pöschl, U., Quesada, C. A., Rizzo, L. V., Ro, C.-U., Ruckteschler, N., Sá, L. D. A., de Oliveira Sá, M., Sales, C. B., dos Santos, R. M. N., Saturno, J., Schöngart, J., Sörgel, M., de Souza, C. M., de Souza, R. a. F., Su, H., Targhetta, N., Tóta, J., Trebs, I., Trumbore, S., van Eijck, A., Walter, D., Wang, Z., Weber, B., Williams, J., Winderlich, J., Wittmann, F., Wolff, S., and Yáñez-Serrano, A. M. (2015). The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) : overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(18) :10723–10776. Publisher : Copernicus GmbH.

- Barrett, T. E., Ponette-González, A. G., Rindy, J. E., and Weathers, K. C. (2019). Wet deposition of black carbon : A synthesis. *Atmospheric Environment*, 213 :558–567.
- Bauer, S. E., Tsigaridis, K., Faluvegi, G., Kelley, M., Lo, K. K., Miller, R. L., Nazarenko, L., Schmidt, G. A., and Wu, J. (2020). Historical (1850–2014) Aerosol Evolution and Role on Climate Forcing Using the GISS ModelE2.1 Contribution to CMIP6. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 12(8) :e2019MS001978. __eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019MS001978>.
- Bellouin, N., Mann, G. W., Woodhouse, M. T., Johnson, C., Carslaw, K. S., and Dalvi, M. (2013). Impact of the modal aerosol scheme GLOMAP-mode on aerosol forcing in the Hadley Centre Global Environmental Model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6) :3027–3044. Publisher : Copernicus GmbH.
- Bianchi, F., Tröstl, J., Junninen, H., Frege, C., Henne, S., Hoyle, C. R., Molteni, U., Herrmann, E., Adamov, A., Bukowiecki, N., Chen, X., Duplissy, J., Gysel, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Kürten, A., Manninen, H. E., Münch, S., Peräkylä, O., Petäjä, T., Rondo, L., Williamson, C., Weingartner, E., Curtius, J., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Dommen, J., and Baltensperger, U. (2016). New particle formation in the free troposphere : A question of chemistry and timing. *Science*, 352(6289) :1109–1112. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- Bilgiç, E., Tuna Tuygun, G., and Gündüz, O. (2023). Development of an emission estimation method with satellite observations for significant forest fires and comparison with global fire emission inventories : Application to catastrophic fires of summer 2021 over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 308 :119871.
- Bond, T. and Bergstrom (2006). Light Absorption by Carbonaceous Particles : An Investigative Review. *Aerosol Sci. Technol.*, 40 :27–67.
- Bond, T. C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D. G., and Trautmann, N. M. (2007). Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2). __eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006GB002840>.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system : A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(11) :5380–5552. __eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50171>.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H., and Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D14). __eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2003JD003697>.

- Boucher, O., Balkanski, Y., Hodnebrog, O., Myhre, C. L., Myhre, G., Quaas, J., Samset, B. H., Schutgens, N., Stier, P., and Wang, R. (2016). Jury is still out on the radiative forcing by black carbon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(35) :E5092–E5093. Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences.
- Boucher, O. and Haywood, J. (2001). On summing the components of radiative forcing of climate change. *Climate Dynamics*, 18 :297–302.
- Briggs, N. L. and Long, C. M. (2016). Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. *Atmospheric Environment*, 144 :409–427.
- Brown, S., Minor, H., O'Brien, T., Hameed, Y., Feenstra, B., Kuebler, D., Wetherell, W., Day, R., Tun, R., Landis, E., and Rice, J. (2019). Review of Sunset OC/EC Instrument Measurements During the EPA's Sunset Carbon Evaluation Project. *Atmosphere*, 10(5) :287.
- Bubnová, R., Hello, G., Benard, P., and Geleyn, J.-F. (1995). Integration of the Fully Elastic Equations Cast in the Hydrostatic Pressure Terrain-Following Coordinate in the Framework of the ARPEGE/Aladin NWP System. *Monthly Weather Review*, 123(2) :515–535. Publisher : American Meteorological Society Section : Monthly Weather Review.
- Burtscher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines : a review. *Journal of Aerosol Science*, 36(7) :896–932.
- Bücher, A. and Dessens, J. (1991). Secular Trend of Surface Temperature at an Elevated Observatory in the Pyrenees. *Journal of Climate*, 4(8) :859–868. Publisher : American Meteorological Society Section : Journal of Climate.
- Cappa, C. D., Onasch, T. B., Massoli, P., Worsnop, D. R., Bates, T. S., Cross, E. S., Davidovits, P., Hakala, J., Hayden, K. L., Jobson, B. T., Kolesar, K. R., Lack, D. A., Lerner, B. M., Li, S.-M., Mellon, D., Nuaaman, I., Olfert, J. S., Petäjä, T., Quinn, P. K., Song, C., Subramanian, R., Williams, E. J., and Zaveri, R. A. (2012). Radiative Absorption Enhancements Due to the Mixing State of Atmospheric Black Carbon. *Science*, 337(6098) :1078–1081. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- Cappa, C. D., Zhang, X., Russell, L. M., Collier, S., Lee, A. K. Y., Chen, C.-L., Betha, R., Chen, S., Liu, J., Price, D. J., Sanchez, K. J., McMeeking, G. R., Williams, L. R., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Abbatt, J., and Zhang, Q. (2019). Light Absorption by Ambient Black and Brown Carbon and its Dependence on Black Carbon Coating State for Two California, USA, Cities in Winter and Summer. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124(3) :1550–1577. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JD029501>.
- Castagna, J., Senatore, A., Bencardino, M., and Mendicino, G. (2021). Concurrent Influence of Different Natural Sources on the Particulate Matter in the Central Mediterranean Region during a Wildfire Season. *Atmosphere*, 12(2) :144. Number : 2 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon : the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1) :79–89. Publisher : Copernicus GmbH.
- Chakrabarty, R. K., Beres, N. D., Moosmüller, H., China, S., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Liu, L., and Mishchenko, M. I. (2014). Soot superaggregates from flaming wildfires and their direct radiative forcing. *Scientific Reports*, 4(1) :5508. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Chakrabarty, R. K. and Heinson, W. R. (2018). Scaling Laws for Light Absorption Enhancement Due to Nonrefractory Coating of Atmospheric Black Carbon Aerosol. *Physical Review Letters*, 121(21) :218701. Publisher : American Physical Society.
- Chambers, S. D., Zahorowski, W., Williams, A. G., Crawford, J., and Griffiths, A. D. (2013). Identifying tropospheric baseline air masses at Mauna Loa Observatory between 2004 and 2010 using Radon-222 and back trajectories. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(2) :992–1004. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2012JD018212>.
- Chatterjee, A., Dutta, M., Ghosh, A., Ghosh, S. K., and Roy, A. (2020). Relative role of black carbon and sea-salt aerosols as cloud condensation nuclei over a high altitude urban atmosphere in eastern Himalaya. *Science of The Total Environment*, 742 :140468.
- Chen, J., Zhao, C. S., Ma, N., Liu, P. F., Göbel, T., Hallbauer, E., Deng, Z. Z., Ran, L., Xu, W. Y., Liang, Z., Liu, H. J., Yan, P., Zhou, X. J., and Wiedensohler, A. (2012). A parameterization of low visibilities for hazy days in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(11) :4935–4950. Publisher : Copernicus GmbH.
- Chen, S., Xu, L., Zhang, Y., Chen, B., Wang, X., Zhang, X., Zheng, M., Chen, J., Wang, W., Sun, Y., Fu, P., Wang, Z., and Li, W. (2017). Direct observations of organic aerosols in common wintertime hazes in North China : insights into direct emissions from Chinese residential stoves. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(2) :1259–1270. Publisher : Copernicus GmbH.
- Chen, W., Meng, H., Song, H., and Zheng, H. (2022). Progress in Dust Modelling, Global Dust Budgets, and Soil Organic Carbon Dynamics. *Land*, 11(2) :176. Number : 2 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordóñez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., and Cousin, J.-M. (2007). Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16) :4311–4326. Publisher : Copernicus GmbH.
- China, S., Mazzoleni, C., Gorkowski, K., Aiken, A. C., and Dubey, M. K. (2013). Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles. *Nature Communications*, 4(1) :2122. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

- China, S., Scarnato, B., Owen, R. C., Zhang, B., Ampadu, M. T., Kumar, S., Dzepina, K., Dziobak, M. P., Fialho, P., Perlinger, J. A., Hueber, J., Helmig, D., Mazzoleni, L. R., and Mazzoleni, C. (2015). Morphology and mixing state of aged soot particles at a remote marine free troposphere site : Implications for optical properties. *Geophysical Research Letters*, 42(4) :1243–1250. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014GL062404>.
- Ching, J., Zaveri, R. A., Easter, R. C., Riemer, N., and Fast, J. D. (2016). A three-dimensional sectional representation of aerosol mixing state for simulating optical properties and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(10) :5912–5929. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD024323>.
- Cho, C., Schwarz, J. P., Perring, A. E., Lamb, K. D., Kondo, Y., Park, J.-U., Park, D.-H., Shim, K., Park, J.-S., Park, R. J., Lee, M., Song, C.-K., and Kim, S.-W. (2021). Light-absorption enhancement of black carbon in the Asian outflow inferred from airborne SP2 and in-situ measurements during KORUS-AQ. *Science of The Total Environment*, 773 :145531.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L.-W. A., Chang, M. O., Robinson, N. F., Trimble, D., and Kohl, S. (2007). The IMPROVE_a Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis : Maintaining Consistency with a Long-Term Database. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(9) :1014–1023. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1014>.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G. (1993). The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system : description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8) :1185–1201.
- Chylek, P., Lee, J. E., Romonosky, D. E., Gallo, F., Lou, S., Shrivastava, M., Carrico, C. M., Aiken, A. C., and Dubey, M. K. (2019). Mie scattering captures observed optical properties of ambient biomass burning plumes assuming uniform black, brown, and organic carbon mixtures. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124(21) :11406–11427.
- Clarke, A. and Kapustin, V. (2010). Hemispheric Aerosol Vertical Profiles : Anthropogenic Impacts on Optical Depth and Cloud Nuclei. *Science*, 329(5998) :1488–1492. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- Cohen, A. J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R., et al. (2017). Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution : an analysis of data from the global burden of diseases study 2015. *The lancet*, 389(10082) :1907–1918.
- Cohen, J. B. and Wang, C. (2014). Estimating global black carbon emissions using a top-down Kalman Filter approach. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(1) :307–323. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2013JD019912>.

- Contini, D., Lin, Y.-H., Hänninen, O., and Viana, M. (2021). Contribution of Aerosol Sources to Health Impacts. *Atmosphere*, 12(6) :730. Number : 6 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Corbin, J. C. and Gysel-Beer, M. (2019). Detection of tar brown carbon with a single particle soot photometer (SP2). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(24) :15673–15690. Publisher : Copernicus GmbH.
- Cross, E. S., Slowik, J. G., Davidovits, P., Allan, J. D., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Lewis †, D. K., Canagaratna, M., and Onasch, T. B. (2007). Laboratory and Ambient Particle Density Determinations using Light Scattering in Conjunction with Aerosol Mass Spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 41(4) :343–359. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/02786820701199736>.
- Crouse, D. L., Philip, S., van Donkelaar, A., Martin, R. V., Jessiman, B., Peters, P. A., Weichenthal, S., Brook, J. R., Hubbell, B., and Burnett, R. T. (2016). A New Method to Jointly Estimate the Mortality Risk of Long-Term Exposure to Fine Particulate Matter and its Components. *Scientific Reports*, 6(1) :18916. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Dahlkötter, F., Gysel, M., Sauer, D., Minikin, A., Baumann, R., Seifert, P., Ansmann, A., Fromm, M., Voigt, C., and Weinzierl, B. (2014). The Pagami Creek smoke plume after long-range transport to the upper troposphere over Europe – aerosol properties and black carbon mixing state. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(12) :6111–6137.
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, L., Kállberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thepaut, J.-N., and Vitart, F. (2011). The ERA-Interim reanalysis : configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(656) :553–597. _eprint : <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qj.828>.
- Denjean, C., Brito, J., Libois, Q., Mallet, M., Bourriane, T., Burnet, F., Dupuy, R., Flamant, C., and Knippertz, P. (2020). Unexpected Biomass Burning Aerosol Absorption Enhancement Explained by Black Carbon Mixing State. *Geophysical Research Letters*, 47(19) :e2020GL089055. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.
- Deque, M., Drevet, C., Braun, A., and Cariolle, D. (1994). The ARPEGE/IFS atmosphere model : a contribution to the French community climate modelling. *Climate Dynamics*, 10(4) :249–266.
- DESSENS, J. and BÜCHER, A. (1997). A CRITICAL EXAMINATION OF THE PRECIPITATION RECORDS AT THE PIC DU MIDI OBSERVATORY, PYRENEES, FRANCE. *Climatic Change*, 36(3) :345–353.

- Dessens, J. and Bücher, A. (1995). Changes in minimum and maximum temperatures at the Pic du Midi in relation with humidity and cloudiness, 1882–1984. *Atmospheric Research*, 37(1) :147–162.
- Dickinson, R. E., Errico, R. M., Giorgi, F., and Bates, G. T. (1989). A regional climate model for the western united states. *Climatic change*, 15 :383–422.
- Ding, S., Liu, D., Hu, K., Zhao, D., Tian, P., Wang, F., Li, R., Chen, Y., He, H., Huang, M., and Ding, D. (2021). Optical and hygroscopic properties of black carbon influenced by particle microphysics at the top of the anthropogenically polluted boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(2) :681–694. Publisher : Copernicus GmbH.
- Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M. (1991). Absorption and scattering of light by poly-disperse aggregates. *Applied Optics*, 30(33) :4747–4754. Publisher : Optica Publishing Group.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prevôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A. (2015). The "dual-spot" Aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(5) :1965–1979. Publisher : Copernicus GmbH.
- Drüge, T., Nabat, P., Mallet, M., and Somot, S. (2019). Model simulation of ammonium and nitrate aerosols distribution in the Euro-Mediterranean region and their radiative and climatic effects over 1979–2016. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6) :3707–3731.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O. (2006). Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles. *Science*, 312(5778) :1375–1378. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- Ekman, A. M. L. (2014). Do sophisticated parameterizations of aerosol-cloud interactions in CMIP5 models improve the representation of recent observed temperature trends? *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(2) :817–832. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2013JD020511>.
- El Yazidi, A., Ramonet, M., Ciais, P., Broquet, G., Pison, I., Abbaris, A., Brunner, D., Conil, S., Delmotte, M., Gheusi, F., et al. (2018). Identification of spikes associated with local sources in continuous time series of atmospheric co, co₂ and ch₄. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(3) :1599–1614.
- Fierce, L., Bond, T. C., Bauer, S. E., Mena, F., and Riemer, N. (2016). Black carbon absorption at the global scale is affected by particle-scale diversity in composition. *Nat. Commun.*, 7 :12361.
- Fierce, L., Onasch, T. B., Cappa, C. D., Mazzoleni, C., China, S., Bhandari, J., Davidovits, P., Fischer, D. A., Helgestad, T., Lambe, A. T., Sedlacek, A. J., Smith, G. D., and Wolff,

- L. (2020). Radiative absorption enhancements by black carbon controlled by particle-to-particle heterogeneity in composition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(10) :5196–5203. Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences.
- Fierce, L., Riemer, N., and Bond, T. C. (2017). Toward Reduced Representation of Mixing State for Simulating Aerosol Effects on Climate. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 98(5) :971–980. Publisher : American Meteorological Society Section : Bulletin of the American Meteorological Society.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Van Dorland, R. (2007). *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Chapter 2*. Cambridge University Press, United Kingdom.
- Friedlingstein, P., O’Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quere, C., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S., Aragão, L. E. O. C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N. R., Becker, M., Benoit-Cattin, A., Bittig, H. C., Bopp, L., Bultan, S., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L. P., Evans, W., Florentie, L., Forster, P. M., Gasser, T., Gehlen, M., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Gregor, L., Gruber, N., Harris, I., Hartung, K., Haverd, V., Houghton, R. A., Ilyina, T., Jain, A. K., Joetzjer, E., Kadono, K., Kato, E., Kitidis, V., Korsbakken, J. I., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Marland, G., Metzl, N., Munro, D. R., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., O’Brien, K., Ono, T., Palmer, P. I., Pierrot, D., Poulter, B., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Seferian, R., Skjelvan, I., Smith, A. J. P., Sutton, A. J., Tanhua, T., Tans, P. P., Tian, H., Tilbrook, B., van der Werf, G., Vuichard, N., Walker, A. P., Wanninkhof, R., Watson, A. J., Willis, D., Wiltshire, A. J., Yuan, W., Yue, X., and Zaehle, S. (2020). Global Carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, 12(4) :3269–3340. Publisher : Copernicus GmbH.
- Gao, R. S., Schwarz, J. P., Kelly, K. K., Fahey, D. W., Watts, L. A., Thompson, T. L., Spackman, J. R., Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., and Worsnop, D. R. (2007). A Novel Method for Estimating Light-Scattering Properties of Soot Aerosols Using a Modified Single-Particle Soot Photometer. *Aerosol Science and Technology*, 41(2) :125–135. Publisher : Taylor & Francis.
- Gao, Y., Chen, F., Lettenmaier, D. P., Xu, J., Xiao, L., and Li, X. (2018). Does elevation-dependent warming hold true above 5000 m elevation? Lessons from the Tibetan Plateau. *npj Climate and Atmospheric Science*, 1(1) :1–7. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Garratt, J. R. (1994). Review : the atmospheric boundary layer. *Earth-Science Reviews*, 37(1) :89–134.
- George, I. J. and Abbatt, J. P. D. (2010). Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nature Chemistry*, 2(9) :713–722.
- Ghan, S. J. (2013). Technical Note : Estimating aerosol effects on cloud radiative forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(19) :9971–9974. Publisher : Copernicus GmbH.

- Ghan, S. J. and Schwartz, S. E. (2007). Aerosol Properties and Processes : A Path from Field and Laboratory Measurements to Global Climate Models. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 88(7) :1059–1084. Publisher : American Meteorological Society Section : Bulletin of the American Meteorological Society.
- Gheusi, F., Ravetta, F., Delbarre, H., Tsamalis, C., Chevalier-Rosso, A., Leroy, C., Augustin, P., Delmas, R., Ancellet, G., Athier, G., Bouchou, P., Campistron, B., Cousin, J. M., Fourmentin, M., and Meyerfeld, Y. (2011). Pic 2005, a field campaign to investigate low-tropospheric ozone variability in the Pyrenees. *Atmospheric Research*, 101(3) :640–665.
- Giglio, L., Randerson, J. T., van der Werf, G. R., Kasibhatla, P. S., Collatz, G. J., Morton, D. C., and DeFries, R. S. (2010). Assessing variability and long-term trends in burned area by merging multiple satellite fire products. *Biogeosciences*, 7(3) :1171–1186. Publisher : Copernicus GmbH.
- Giorgi, F. and Bates, G. T. (1989). The climatological skill of a regional model over complex terrain. *Monthly Weather Review*, 117(11) :2325–2347.
- Gliß, J., Mortier, A., Schulz, M., Andrews, E., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Benedictow, A. M. K., Bian, H., Checa-Garcia, R., Chin, M., Ginoux, P., Griesfeller, J. J., Heckel, A., Kipling, Z., Kirkevåg, A., Kokkola, H., Laj, P., Le Sager, P., Lund, M. T., Lund Myhre, C., Matsui, H., Myhre, G., Neubauer, D., van Noije, T., North, P., Olivie, D. J. L., Remy, S., Sogacheva, L., Takemura, T., Tsigaridis, K., and Tsyro, S. G. (2021). AeroCom phase III multi-model evaluation of the aerosol life cycle and optical properties using ground- and space-based remote sensing as well as surface in situ observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(1) :87–128.
- González-Olabarria, J. R., Mola-Yudego, B., and Coll, L. (2015). Different Factors for Different Causes : Analysis of the Spatial Aggregations of Fire Ignitions in Catalonia (Spain). *Risk Analysis*, 35(7) :1197–1209. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/risa.12339>.
- Griffiths, A. D., Conen, F., Weingartner, E., Zimmermann, L., Chambers, S. D., Williams, A. G., and Steinbacher, M. (2014). Surface-to-mountaintop transport characterised by radon observations at the Jungfraujoeh. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23) :12763–12779. Publisher : Copernicus GmbH.
- Guarnieri, M. and Balmes, J. R. (2014). Outdoor air pollution and asthma. *The Lancet*, 383(9928) :1581–1592.
- Gundel, L. A., Dod, R. L., Rosen, H., and Novakov, T. (1984). The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Science of The Total Environment*, 36 :197–202.
- Gutierrez, A. A., Hantson, S., Langenbrunner, B., Chen, B., Jin, Y., Goulden, M. L., and Randerson, J. T. (2021). Wildfire response to changing daily temperature extremes in California’s Sierra Nevada. *Science Advances*, 7(47) :eabe6417. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

- Gysel, M., Laborde, M., Olfert, J. S., Subramanian, R., and Gröhn, A. J. (2011). Effective density of Aquadag and fullerene soot black carbon reference materials used for SP2 calibration. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(12) :2851–2858. Publisher : Copernicus GmbH.
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Nazarenko, L., Lacis, A., Schmidt, G. A., Russell, G., Aleinov, I., Bauer, M., Bauer, S., Bell, N., Cairns, B., Canuto, V., Chandler, M., Cheng, Y., Del Genio, A., Faluvegi, G., Fleming, E., Friend, A., Hall, T., Jackman, C., Kelley, M., Kiang, N., Koch, D., Lean, J., Lerner, J., Lo, K., Menon, S., Miller, R., Minnis, P., Novakov, T., Oinas, V., Perlwitz, J., Perlwitz, J., Rind, D., Romanou, A., Shindell, D., Stone, P., Sun, S., Tausnev, N., Thresher, D., Wielicki, B., Wong, T., Yao, M., and Zhang, S. (2005). Efficacy of climate forcings. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D18).
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2005JD005776>.
- Hantson, S., Arneth, A., Harrison, S. P., Kelley, D. I., Prentice, I. C., Rabin, S. S., Archibald, S., Mouillot, F., Arnold, S. R., Artaxo, P., Bachelet, D., Ciais, P., Forrest, M., Friedlingstein, P., Hickler, T., Kaplan, J. O., Kloster, S., Knorr, W., Lasslop, G., Li, F., Mangeon, S., Melton, J. R., Meyn, A., Sitch, S., Spessa, A., van der Werf, G. R., Voulgarakis, A., and Yue, C. (2016). The status and challenge of global fire modelling. *Biogeosciences*, 13(11) :3359–3375. Publisher : Copernicus GmbH.
- Haywood, J. M., Jones, A., Johnson, B. T., and McFarlane Smith, W. (2022). Assessing the consequences of including aerosol absorption in potential stratospheric aerosol injection climate intervention strategies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(9) :6135–6150. Publisher : Copernicus GmbH.
- Haywood, J. M. and Shine, K. P. (1995). The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget. *Geophysical Research Letters*, 22 :603–606. ADS Bibcode : 1995GeoRL..22..603H.
- He, C., Li, Q., Liou, K.-N., Qi, L., Tao, S., and Schwarz, J. P. (2016). Microphysics-based black carbon aging in a global CTM : constraints from HIPPO observations and implications for global black carbon budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5) :3077–3098. Publisher : Copernicus GmbH.
- Healy, R. M., Wang, J. M., Jeong, C.-H., Lee, A. K. Y., Willis, M. D., Jaroudi, E., Zimmerman, N., Hilker, N., Murphy, M., Eckhardt, S., Stohl, A., Abbatt, J. P. D., Wenger, J. C., and Evans, G. J. (2015). Light-absorbing properties of ambient black carbon and brown carbon from fossil fuel and biomass burning sources. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(13) :6619–6633. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD023382>.
- Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neininger, B., de Wekker, S. F. J., Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A., and Prevôt, A. S. H. (2003). Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3(5) :5205–5236. Publisher : European Geosciences Union.

- Herring, J. A. and Hobbs, P. V. (1994). Radiatively driven dynamics of the plume from 1991 Kuwait oil fires. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99(D9) :18809–18826.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/94JD01753>.
- Hoesly, R. M., Smith, S. J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J. J., Vu, L., Andres, R. J., Bolt, R. M., Bond, T. C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.-i., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M. C. P., O'Rourke, P. R., and Zhang, Q. (2018). Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geoscientific Model Development*, 11(1) :369–408. Publisher : Copernicus GmbH.
- Holmgren, H., Sellegri, K., Hervo, M., Rose, C., Freney, E., Villani, P., and Laj, P. (2014). Hygroscopic properties and mixing state of aerosol measured at the high-altitude site Puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(18) :9537–9554. Publisher : Copernicus GmbH.
- Hulin, M., Gheusi, F., Lothon, M., Pont, V., Lohou, F., Ramonet, M., Delmotte, M., Derrien, S., Athier, G., Meyerfeld, Y., Bezombes, Y., Augustin, P., and Ravetta, F. (2019). Observations of Thermally Driven Circulations in the Pyrenees : Comparison of Detection Methods and Impact on Atmospheric Composition Measured at a Mountaintop. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 58(4) :717–740. Publisher : American Meteorological Society Section : Journal of Applied Meteorology and Climatology.
- Jacobson, M. Z. (2012). Investigating cloud absorption effects : Global absorption properties of black carbon, tar balls, and soil dust in clouds and aerosols : CLOUD ABSORPTION EFFECTS. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D6) :n/a–n/a.
- Jahn, L. G., Jahl, L. G., Bland, G. D., Bowers, B. B., Monroe, L. W., and Sullivan, R. C. (2021). Metallic and Crustal Elements in Biomass-Burning Aerosol and Ash : Prevalence, Significance, and Similarity to Soil Particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(1) :136–148. Publisher : American Chemical Society.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R. (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326(5959) :1525–1529. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- Johnson, B. T. and Haywood, J. M. (2023). Assessing the Impact of Self-Lofting on Increasing the Altitude of Black Carbon in a Global Climate Model. *Journal of Geo-*

- physical Research : Atmospheres*, 128(8) :e2022JD038039. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2022JD038039>.
- Johnson, B. T., Shine, K. P., and Forster, P. M. (2004). The semi-direct aerosol effect : Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130(599) :1407–1422. _eprint : <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1256/qj.03.61>.
- Kahnert, M. and Kanngießer, F. (2020). Modelling optical properties of atmospheric black carbon aerosols. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 244 :106849.
- 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. (2012). Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. *Biogeosciences*, 9(1) :527–554. Publisher : Copernicus GmbH.
- Karanasiou, A., Minguillón, M. C., Viana, M., Alastuey, A., Putaud, J.-P., Maenhaut, W., Panteliadis, P., Močnik, G., Favez, O., and Kuhlbusch, T. a. J. (2015). Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 8(9) :9649–9712. Publisher : Copernicus GmbH.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl Jr., C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S., and Chin, J. F. S. (1976). Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, 28(6) :538–551. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.2153-3490.1976.tb00701.x>.
- Kelesidis, G. A., Neubauer, D., Fan, L.-S., Lohmann, U., and Pratsinis, S. E. (2022). Enhanced Light Absorption and Radiative Forcing by Black Carbon Agglomerates. *Environmental Science & Technology*, 56(12) :8610–8618.
- Kingsmill, D. E., French, J. R., and Lareau, N. P. (2023). In situ microphysics observations of intense pyroconvection from a large wildfire. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(1) :1–21. Publisher : Copernicus GmbH.
- Kleinman, L. I., Sedlacek III, A. J., Adachi, K., Buseck, P. R., Collier, S., Dubey, M. K., Hodshire, A. L., Lewis, E., Onasch, T. B., Pierce, J. R., Shilling, J., Springston, S. R., Wang, J., Zhang, Q., Zhou, S., and Yokelson, R. J. (2020). Rapid evolution of aerosol particles and their optical properties downwind of wildfires in the western US. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(21) :13319–13341. Publisher : Copernicus GmbH.
- Ko, J., Krasowsky, T., and Ban-Weiss, G. (2020). Measurements to determine the mixing state of black carbon emitted from the 2017–2018 California wildfires and urban Los Angeles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(24) :15635–15664. Publisher : Copernicus GmbH.
- Koch, D. (2001). Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISS GCM. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D17) :20311–20332. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD900038>.

- Koch, D. and Del Genio, A. D. (2010). Black carbon semi-direct effects on cloud cover : review and synthesis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(16) :7685–7696. Publisher : Copernicus GmbH.
- Koch, D., Schulz, M., Kinne, S., McNaughton, C., Spackman, J. R., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Bond, T. C., Boucher, O., Chin, M., Clarke, A., De Luca, N., Dentener, F., Diehl, T., Dubovik, O., Easter, R., Fahey, D. W., Feichter, J., Fillmore, D., Freitag, S., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Horowitz, L., Iversen, T., Kirkevå, G, A., Klimont, Z., Kondo, Y., Krol, M., Liu, X., Miller, R., Montanaro, V., Moteki, N., Myhre, G., Penner, J. E., Perlwitz, J., Pitari, G., Reddy, S., Sahu, L., Sakamoto, H., Schuster, G., Schwarz, J. P., Seland, O., Stier, P., Takegawa, N., Takemura, T., Textor, C., van Aardenne, J. A., and Zhao, Y. (2009). Evaluation of black carbon estimations in global aerosol models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(22) :9001–9026. Publisher : Copernicus GmbH.
- Kok, J. F., Ridley, D. A., Zhou, Q., Miller, R. L., Zhao, C., Heald, C. L., Ward, D. S., Albani, S., and Haustein, K. (2017). Smaller desert dust cooling effect estimated from analysis of dust size and abundance. *Nature Geoscience*, 10(4) :274–278. Number : 4 Publisher : Nature Publishing Group.
- Krasowsky, T. S., McMeeking, G. R., Sioutas, C., and Ban-Weiss, G. (2018). Characterizing the evolution of physical properties and mixing state of black carbon particles : from near a major highway to the broader urban plume in Los Angeles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16) :11991–12010. Publisher : Copernicus GmbH.
- Krasowsky, T. S., McMeeking, G. R., Wang, D., Sioutas, C., and Ban-Weiss, G. A. (2016). Measurements of the impact of atmospheric aging on physical and optical properties of ambient black carbon particles in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 142 :496–504.
- Laborde, M., Crippa, M., Tritscher, T., Jurányi, Z., Decarlo, P. F., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Eckhardt, S., Stohl, A., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., and Gysel, M. (2013). Black carbon physical properties and mixing state in the European megacity Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(11) :5831–5856. Publisher : European Geosciences Union.
- Laborde, M., Mertes, P., Zieger, P., Dommen, J., Baltensperger, U., and Gysel, M. (2012a). Sensitivity of the Single Particle Soot Photometer to different black carbon types. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(5) :1031–1043. Publisher : Copernicus GmbH.
- Laborde, M., Schnaiter, M., Linke, C., Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Berlenz, S., Wagner, U., Taylor, J. W., Liu, D., Flynn, M., Allan, J. D., Coe, H., Heimerl, K., Dahlkötter, F., Weinzierl, B., Wollny, A. G., Zanatta, M., Cozic, J., Laj, P., Hitzenberger, R., Schwarz, J. P., and Gysel, M. (2012b). Single Particle Soot Photometer intercomparison at the AIDA chamber. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(12) :3077–3097.
- Lack, D. A. and Cappa, C. D. (2010). Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9) :4207–4220. Publisher : Copernicus GmbH.

- Laj, P., Bigi, A., Rose, C., Andrews, E., Lund Myhre, C., Collaud Coen, M., Lin, Y., Wiedensohler, A., Schulz, M., Ogren, J. A., Fiebig, M., Gliß, J., Mortier, A., Pandolfi, M., Petäjä, T., Kim, S.-W., Aas, W., Putaud, J.-P., Mayol-Bracero, O., Keywood, M., Labrador, L., Aalto, P., Ahlberg, E., Alados Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Artíñano, B., Ausmeel, S., Arsov, T., Asmi, E., Backman, J., Baltensperger, U., Bastian, S., Bath, O., Beukes, J. P., Brem, B. T., Bukowiecki, N., Conil, S., Couret, C., Day, D., Dayantolis, W., Degorska, A., Eleftheriadis, K., Fetfatzis, P., Favez, O., Flentje, H., Gini, M. I., Gregorič, A., Gysel-Beer, M., Hallar, A. G., Hand, J., Hoffer, A., Hueglin, C., Hooda, R. K., Hyvärinen, A., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kasper-Giebl, A., Kim, J. E., Kouvarakis, G., Kranjc, I., Krejci, R., Kulmala, M., Labuschagne, C., Lee, H.-J., Lihavainen, H., Lin, N.-H., Löschau, G., Luoma, K., Marinoni, A., Martins Dos Santos, S., Meinhardt, F., Merkel, M., Metzger, J.-M., Mihalopoulos, N., Nguyen, N. A., Ondracek, J., Perez, N., Perrone, M. R., Petit, J.-E., Picard, D., Pichon, J.-M., Pont, V., Prats, N., Prenni, A., Reisen, F., Romano, S., Sellegri, K., Sharma, S., Schauer, G., Sheridan, P., Sherman, J. P., Schütze, M., Schwerin, A., Sohmer, R., Sorribas, M., Steinbacher, M., Sun, J., Titos, G., Toczko, B., Tuch, T., Tulet, P., Tunved, P., Vakkari, V., Velarde, F., Velasquez, P., Villani, P., Vratolis, S., Wang, S.-H., Weinhold, K., Weller, R., Yela, M., Yus-Diez, J., Zdimal, V., Zieger, P., and Zikova, N. (2020). A global analysis of climate-relevant aerosol properties retrieved from the network of Global Atmosphere Watch (GAW) near-surface observatories. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(8) :4353–4392. Publisher : Copernicus GmbH.
- Lauer, A., Hendricks, J., Ackermann, I., Schell, B., Hass, H., and Metzger, S. (2005). Simulating aerosol microphysics with the ECHAM/MADE GCM &ndash ; Part I : Model description and comparison with observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12) :3251–3276. Publisher : Copernicus GmbH.
- Lelieveld, J. and Pöschl, U. (2017). Chemists can help to solve the air-pollution health crisis. *Nature*, 551(7680) :291–293.
- Lequy, E., Siemiatycki, J., de Hoogh, K., Vienneau, D., Dupuy, J.-F., Garès, V., Hertel, O., Christensen, J. H., Zhivin, S., Goldberg, M., Zins, M., and Jacquemin, B. (2021). Contribution of Long-Term Exposure to Outdoor Black Carbon to the Carcinogenicity of Air Pollution : Evidence regarding Risk of Cancer in the Gazel Cohort. *Environmental Health Perspectives*, 129(3) :037005.
- Li, J., Pósfai, M., Hobbs, P. V., and Buseck, P. R. (2003). Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa : 2, Compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D13). _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2002JD002310>.
- Li, K., Ye, X., Pang, H., Lu, X., Chen, H., Wang, X., Yang, X., Chen, J., and Chen, Y. (2018). Temporal variations in the hygroscopicity and mixing state of black carbon aerosols in a polluted megacity area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(20) :15201–15218.
- Liu, C., Chung, C. E., Yin, Y., and Schnaiter, M. (2018). The absorption Ångström exponent of black carbon : from numerical aspects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(9) :6259–6273. Publisher : Copernicus GmbH.

- Liu, D., Allan, J., Whitehead, J., Young, D., Flynn, M., Coe, H., McFiggans, G., Fleming, Z. L., and Bandy, B. (2013a). Ambient black carbon particle hygroscopic properties controlled by mixing state and composition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4) :2015–2029. Publisher : Copernicus GmbH.
- Liu, D., Flynn, M., Gysel, M., Targino, A., Crawford, I., Bower, K., Choularton, T., Jurányi, Z., Steinbacher, M., Hüglin, C., Curtius, J., Kampus, M., Petzold, A., Weingartner, E., Baltensperger, U., and Coe, H. (2010). Single particle characterization of black carbon aerosols at a tropospheric alpine site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15) :7389–7407. Publisher : Copernicus GmbH.
- Liu, D., He, C., Schwarz, J. P., and Wang, X. (2020). Lifecycle of light-absorbing carbonaceous aerosols in the atmosphere. *npj Climate and Atmospheric Science*, 3(1) :1–18. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Liu, D., Whitehead, J., Alfarra, M. R., Reyes-Villegas, E., Spracklen, D. V., Reddington, C. L., Kong, S., Williams, P. I., Ting, Y.-C., Haslett, S., Taylor, J. W., Flynn, M. J., Morgan, W. T., McFiggans, G., Coe, H., and Allan, J. D. (2017). Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state. *Nature Geoscience*, 10(3) :184–188. Number : 3 Publisher : Nature Publishing Group.
- Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., and Weber, R. J. (2013b). Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(24) :12389–12404. Publisher : Copernicus GmbH.
- Liu, J., Fan, S., Horowitz, L. W., and Levy II, H. (2011). Evaluation of factors controlling long-range transport of black carbon to the Arctic. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D4). _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2010JD015145>.
- Liu, L. and Mishchenko, M. I. (2007). Scattering and radiative properties of complex soot and soot-containing aggregate particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106(1) :262–273.
- Liu, S., Aiken, A. C., Gorkowski, K., Dubey, M. K., Cappa, C. D., Williams, L. R., Herndon, S. C., Massoli, P., Fortner, E. C., Chhabra, P. S., Brooks, W. A., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., China, S., Sharma, N., Mazzoleni, C., Xu, L., Ng, N. L., Liu, D., Allan, J. D., Lee, J. D., Fleming, Z. L., Mohr, C., Zotter, P., Szidat, S., and Prevôt, A. S. H. (2015). Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter. *Nature Communications*, 6(1) :8435.
- Liu, X., Cheng, Z., Yan, L., and Yin, Z.-Y. (2009). Elevation dependency of recent and future minimum surface air temperature trends in the Tibetan Plateau and its surroundings. *Global and Planetary Change*, 68(3) :164–174.
- Liu, X., Ma, P.-L., Wang, H., Tilmes, S., Singh, B., Easter, R. C., Ghan, S. J., and Rasch, P. J. (2016). Description and evaluation of a new four-mode version of the Modal Aerosol

- Module (MAM4) within version 5.3 of the Community Atmosphere Model. *Geoscientific Model Development*, 9(2) :505–522. Publisher : Copernicus GmbH.
- Lobo, P., Durdina, L., Smallwood, G. J., Rindlisbacher, T., Siegerist, F., Black, E. A., Yu, Z., Mensah, A. A., Hagen, D. E., Miake-Lye, R. C., Thomson, K. A., Brem, B. T., Corbin, J. C., Abegglen, M., Sierau, B., Whitefield, P. D., and Wang, J. (2015). Measurement of Aircraft Engine Non-Volatile PM Emissions : Results of the Aviation-Particle Regulatory Instrumentation Demonstration Experiment (A-PRIDE) 4 Campaign. *Aerosol Science and Technology*, 49(7) :472–484. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1047012>.
- Lund, M. T., Samset, B. H., Skeie, R. B., Watson-Parris, D., Katich, J. M., Schwarz, J. P., and Weinzierl, B. (2018). Short Black Carbon lifetime inferred from a global set of aircraft observations. *npj Climate and Atmospheric Science*, 1(1) :1–8. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Macdonald, A. M., Anlauf, K. G., Leaitch, W. R., Chan, E., and Tarasick, D. W. (2011). Interannual variability of ozone and carbon monoxide at the Whistler high elevation site : 2002–2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(22) :11431–11446. Publisher : Copernicus GmbH.
- Malavelle, F. F., Haywood, J. M., Jones, A., Gettelman, A., Clarisse, L., Bauduin, S., Allan, R. P., Karset, I. H. H., Kristjánsson, J. E., Oreopoulos, L., Cho, N., Lee, D., Bellouin, N., Boucher, O., Grosvenor, D. P., Carslaw, K. S., Dhomse, S., Mann, G. W., Schmidt, A., Coe, H., Hartley, M. E., Dalvi, M., Hill, A. A., Johnson, B. T., Johnson, C. E., Knight, J. R., O'Connor, F. M., Partridge, D. G., Stier, P., Myhre, G., Platnick, S., Stephens, G. L., Takahashi, H., and Thordarson, T. (2017). Strong constraints on aerosol–cloud interactions from volcanic eruptions. *Nature*, 546(7659) :485–491. Number : 7659 Publisher : Nature Publishing Group.
- Mallet, M., Nabat, P., Zuidema, P., Redemann, J., Sayer, A. M., Stengel, M., Schmidt, S., Cochrane, S., Burton, S., Ferrare, R., Meyer, K., Saide, P., Jethva, H., Torres, O., Wood, R., Saint Martin, D., Roehrig, R., Hsu, C., and Formenti, P. (2019). Simulation of the transport, vertical distribution, optical properties and radiative impact of smoke aerosols with the ALADIN regional climate model during the ORACLES-2016 and LASIC experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(7) :4963–4990. Publisher : Copernicus GmbH.
- Marenco, A., Gouget, H., Nedelec, P., Pages, J.-P., and Karcher, F. (1994). Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : Consequences : Positive radiative forcing. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99(D8) :16617–16632. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.
- Martins, J. V., Hobbs, P. V., Weiss, R. E., and Artaxo, P. (1998). Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D24) :32051–32057. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/98JD01153>.

- Masson, V., Le Moigne, P., Martin, E., Faroux, S., Alias, A., Alkama, R., Belamari, S., Barbu, A., Boone, A., Bouyssel, F., Brousseau, P., Brun, E., Calvet, J.-C., Carrer, D., Decharme, B., Delire, C., Donier, S., Essauouini, K., Gibelin, A.-L., Giordani, H., Habets, F., Jidane, M., Kerdraon, G., Kourzeneva, E., Lafaysse, M., Lafont, S., Lebeaupin Brossier, C., Lemonsu, A., Mahfouf, J.-F., Marguinaud, P., Mokhtari, M., Morin, S., Pigeon, G., Salgado, R., Seity, Y., Taillefer, F., Tanguy, G., Tulet, P., Vincendon, B., Vionnet, V., and Voldoire, A. (2013). The SURFEXv7.2 land and ocean surface platform for coupled or offline simulation of earth surface variables and fluxes. *Geoscientific Model Development*, 6(4) :929–960. Publisher : Copernicus GmbH.
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M., et al. (2021). Climate change 2021 : the physical science basis. *Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, 2.
- Matsui, H. (2020). Black Carbon Absorption Efficiency Under Preindustrial and Present-Day Conditions Simulated by a Size- and Mixing-State-Resolved Global Aerosol Model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 125(18) :e2019JD032316. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019JD032316>.
- Matsui, H., Hamilton, D. S., and Mahowald, N. M. (2018). Black carbon radiative effects highly sensitive to emitted particle size when resolving mixing-state diversity. *Nature Communications*, 9(1) :3446. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Matsui, H. and Mahowald, N. (2017). Development of a global aerosol model using a two-dimensional sectional method : 2. Evaluation and sensitivity simulations. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 9(4) :1887–1920. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2017MS000937>.
- McCarthy, N., McGowan, H., Guyot, A., and Dowdy, A. (2018). Mobile X-Pol Radar : A New Tool for Investigating Pyroconvection and Associated Wildfire Meteorology. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 99(6) :1177–1195. Publisher : American Meteorological Society Section : Bulletin of the American Meteorological Society.
- McMeeking, G. R., Fortner, E., Onasch, T. B., Taylor, J. W., Flynn, M., Coe, H., and Kreidenweis, S. M. (2014). Impacts of nonrefractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(21) :12,272–12,286. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2014JD021750>.
- McMeeking, G. R., Hamburger, T., Liu, D., Flynn, M., Morgan, W. T., Northway, M., Highwood, E. J., Krejci, R., Allan, J. D., Minikin, A., and Coe, H. (2010). Black carbon measurements in the boundary layer over western and northern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19) :9393–9414.
- Metcalf, A. R., Craven, J. S., Ensberg, J. J., Brioude, J., Angevine, W., Sorooshian, A., Duong, H. T., Jonsson, H. H., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (2012). Black carbon aerosol over

- the Los Angeles Basin during CalNex. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(8).
- Miller, R. M., McFarquhar, G. M., Rauber, R. M., O'Brien, J. R., Gupta, S., Segal-Rozenhaimer, M., Dobracki, A. N., Sedlacek, A. J., Burton, S. P., Howell, S. G., Freitag, S., and Dang, C. (2021). Observations of supermicron-sized aerosols originating from biomass burning in southern Central Africa. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(19) :14815–14831. Publisher : Copernicus GmbH.
- Moffet, R. C., O'Brien, R. E., Alpert, P. A., Kelly, S. T., Pham, D. Q., Gilles, M. K., Knopf, D. A., and Laskin, A. (2016). Morphology and mixing of black carbon particles collected in central California during the CARES field study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(22) :14515–14525. Publisher : Copernicus GmbH.
- Moffet, R. C. and Prather, K. A. (2009). In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(29) :11872–11877. Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences.
- Momenimovahed, A. and Olfert, J. S. (2015). Effective Density and Volatility of Particles Emitted from Gasoline Direct Injection Vehicles and Implications for Particle Mass Measurement. *Aerosol Science and Technology*, 49(11) :1051–1062. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1094181>.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., and Arnott, W. P. (2009). Aerosol light absorption and its measurement : A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11) :844–878.
- Moteki, N., Adachi, K., Ohata, S., Yoshida, A., Harigaya, T., Koike, M., and Kondo, Y. (2017). Anthropogenic iron oxide aerosols enhance atmospheric heating. *Nature Communications*, 8(1) :15329. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Moteki, N. and Kondo, Y. (2007). Effects of Mixing State on Black Carbon Measurements by Laser-Induced Incandescence. *Aerosol Science and Technology*, 41(4) :398–417. Publisher : Taylor & Francis.
- Moteki, N. and Kondo, Y. (2010). Dependence of Laser-Induced Incandescence on Physical Properties of Black Carbon Aerosols : Measurements and Theoretical Interpretation. *Aerosol Science and Technology*, 44(8) :663–675. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>.
- Moteki, N., Kondo, Y., and Adachi, K. (2014). Identification by single-particle soot photometer of black carbon particles attached to other particles : Laboratory experiments and ground observations in Tokyo. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(2) :1031–1043. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2013JD020655>.
- Motos, G., Corbin, J. C., Schmale, J., Modini, R. L., Bertò, M., Kupiszewski, P., Baltensperger, U., and Gysel-Ber, M. (2020). Black Carbon Aerosols in the Lower Free Troposphere

- are Heavily Coated in Summer but Largely Uncoated in Winter at Jungfraujoch in the Swiss Alps. *Geophysical Research Letters*, 47(14) :e2020GL088011. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.
- Myhre, G., Bellouin, N., Berglen, T. F., Berntsen, T. K., Boucher, O., Grini, A., Isaksen, I. S. A., Johnsrud, M., Mishchenko, M. I., Stordal, F., and Tanre, D. (2007). Comparison of the radiative properties and direct radiative effect of aerosols from a global aerosol model and remote sensing data over ocean. *Tellus B*, 59(1) :115–129. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1600-0889.2006.00226.x>.
- Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T. K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Feichter, J., Ghan, S. J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Lund, M. T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J. E., Rasch, P. J., Ruiz, A., Seland, O., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu, L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.-H., Zhang, K., Zhang, H., and Zhou, C. (2013). Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4) :1853–1877. Publisher : Copernicus GmbH.
- Müller, T., Laborde, M., Kassell, G., and Wiedensohler, A. (2011). Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(6) :1291–1303. Publisher : Copernicus GmbH.
- Nabat, P., Somot, S., Cassou, C., Mallet, M., Michou, M., Bouniol, D., Decharme, B., Druge, T., Roehrig, R., and Saint-Martin, D. (2020). Modulation of radiative aerosols effects by atmospheric circulation over the Euro-Mediterranean region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(14) :8315–8349.
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., Leon, J.-F., and Bouin, M.-N. (2015). Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol–atmosphere–ocean model over the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(6) :3303–3326.
- Nessler, R., Bukowiecki, N., Henning, S., Weingartner, E., Calpini, B., and Baltensperger, U. (2003). Simultaneous dry and ambient measurements of aerosol size distributions at the Jungfraujoch. *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 55 :808–819. ADS Bibcode : 2003TellB..55..808N.
- Oki, T. and Sud, Y. C. (1998). Design of Total Runoff Integrating Pathways (TRIP)—A Global River Channel Network. *Earth Interactions*, 2(1) :1–37. Publisher : American Meteorological Society Section : Earth Interactions.
- Palm, B. B., Peng, Q., Fredrickson, C. D., Lee, B. H., Garofalo, L. A., Pothier, M. A., Kreidenweis, S. M., Farmer, D. K., Pokhrel, R. P., Shen, Y., Murphy, S. M., Permar, W., Hu, L., Campos, T. L., Hall, S. R., Ullmann, K., Zhang, X., Flocke, F., Fischer, E. V., and Thornton, J. A. (2020). Quantification of organic aerosol and brown carbon evolution in

- fresh wildfire plumes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(47) :29469–29477.
- Parrish, D. D., Lamarque, J.-F., Naik, V., Horowitz, L., Shindell, D. T., Staehelin, J., Derwent, R., Cooper, O. R., Tanimoto, H., Volz-Thomas, A., Gilge, S., Scheel, H.-E., Steinbacher, M., and Fröhlich, M. (2014). Long-term changes in lower tropospheric baseline ozone concentrations : Comparing chemistry-climate models and observations at northern midlatitudes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(9) :5719–5736. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2013JD021435>.
- Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C., and Madamwar, D. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, toxicity, and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11 :562813.
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Levy Zamora, M., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, J., Wang, Y., Glen, C. R., Collins, D. R., Molina, M. J., and Zhang, R. (2016). Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(16) :4266–4271. Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences.
- Pepin, N., Deng, H., Zhang, H., Zhang, F., Kang, S., and Yao, T. (2019). An Examination of Temperature Trends at High Elevations Across the Tibetan Plateau : The Use of MODIS LST to Understand Patterns of Elevation-Dependent Warming. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124(11) :5738–5756. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JD029798>.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrl, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y. (2013). Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16) :8365–8379. Publisher : Copernicus GmbH.
- Prados-Roman, C., Fernández, M., Gómez-Martín, L., Cuevas, E., Gil-Ojeda, M., Maruszczak, N., Puentedura, O., Sonke, J. E., and Saiz-Lopez, A. (2020). Atmospheric formaldehyde at El Teide and Pic du Midi remote high-altitude sites. *Atmospheric Environment*, 234 :117618.
- Pósfai, M., Anderson, J. R., Buseck, P. R., and Sievering, H. (1999). Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 104(D17) :21685–21693. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/1999JD900208>.
- Pósfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P. V., and Buseck, P. R. (2003). Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa : 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D13). _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2002JD002291>.
- Quintano, C., Fernández-Manso, A., and Fernández-Manso, O. (2018). Combination of Landsat and Sentinel-2 MSI data for initial assessing of burn severity. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 64 :221–225.

- Raatikainen, T., Brus, D., Hooda, R. K., Hyvärinen, A.-P., Asmi, E., Sharma, V. P., Arola, A., and Lihavainen, H. (2017). Size-selected black carbon mass distributions and mixing state in polluted and clean environments of northern India. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(1) :371–383.
- Radke, L. F., Lyons, J. H., Hobbs, P. V., and Weiss, R. E. (1990). Smokes from the burning of aviation fuel and their self-lofting by solar heating. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 95(D9) :14071–14076. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/JD095iD09p14071>.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1(4) :221–227. Number : 4 Publisher : Nature Publishing Group.
- Ramaswamy, V., Boucher, O., Haigh, J., Hauglustaine, D., Haywood, J., Myhre, G., Nakajima, T., Shi, G., Solomon, S., Betts, R., et al. (2001). Climate change 2001 : The scientific basis. contribution of working group i to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Kapitel*, 6 :347–416.
- Ramonet, M., Ciais, P., Apadula, F., Bartyzel, J., Bastos, A., Bergamaschi, P., Blanc, P. E., Brunner, D., Caracciolo di Torchiareolo, L., Calzolari, F., Chen, H., Chmura, L., Colomb, A., Conil, S., Cristofanelli, P., Cuevas, E., Curcoll, R., Delmotte, M., di Sarra, A., Emmenegger, L., Forster, G., Frumau, A., Gerbig, C., Gheusi, F., Hammer, S., Haszpra, L., Hatakka, J., Hazan, L., Heliasz, M., Henne, S., Hensen, A., Hermansen, O., Keronen, P., Kivi, R., Komínková, K., Kubistin, D., Laurent, O., Laurila, T., Lavric, J. V., Lehner, I., Lehtinen, K. E. J., Leskinen, A., Leuenberger, M., Levin, I., Lindauer, M., Lopez, M., Myhre, C. L., Mammarella, I., Manca, G., Manning, A., Marek, M. V., Marklund, P., Martin, D., Meinhardt, F., Mihalopoulos, N., Mölder, M., Morgui, J. A., Necki, J., O’Doherty, S., O’Dowd, C., Ottosson, M., Philippon, C., Piacentino, S., Pichon, J. M., Plass-Duelmer, C., Resovsky, A., Rivier, L., Rodó, X., Sha, M. K., Scheeren, H. A., Sferlazzo, D., Spain, T. G., Stanley, K. M., Steinbacher, M., Trisolino, P., Vermeulen, A., Vítková, G., Weyrauch, D., Xueref-Remy, I., Yala, K., and Yver Kwok, C. (2020). The fingerprint of the summer 2018 drought in Europe on ground-based atmospheric CO₂ measurements. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 375(1810) :20190513. Publisher : Royal Society.
- Rangwala, I. (2013). Amplified water vapour feedback at high altitudes during winter. *International Journal of Climatology*, 33(4) :897–903. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/joc.3477>.
- Reddy, M. S. and Boucher, O. (2004). A study of the global cycle of carbonaceous aerosols in the LMDZT general circulation model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D14). _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2003JD004048>.
- Remy, S., Kipling, Z., Flemming, J., Boucher, O., Nabat, P., Michou, M., Bozzo, A., Ades, M., Huijnen, V., Benedetti, A., Engelen, R., Peuch, V.-H., and Morcrette, J.-J. (2019).

- Description and evaluation of the tropospheric aerosol scheme in the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) Integrated Forecasting System (IFS-AER, cycle 45R1). *Geoscientific Model Development*, 12(11) :4627–4659. Publisher : Copernicus GmbH.
- Remy, S., Kipling, Z., Huijnen, V., Flemming, J., Nabat, P., Michou, M., Ades, M., Engelen, R., and Peuch, V.-H. (2022). Description and evaluation of the tropospheric aerosol scheme in the Integrated Forecasting System (IFS-AER, cycle 47R1) of ECMWF. *Geoscientific Model Development*, 15(12) :4881–4912. Publisher : Copernicus GmbH.
- Reveillet, M., Dumont, M., Gascoïn, S., Lafaysse, M., Nabat, P., Ribes, A., Nheili, R., Tuzet, F., Menegoz, M., Morin, S., Picard, G., and Ginoux, P. (2022). Black carbon and dust alter the response of mountain snow cover under climate change. *Nature Communications*, 13(1) :5279. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Riemer, N., Vogel, H., and Vogel, B. (2004). Soot aging time scales in polluted regions during day and night. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(7) :1885–1893. Publisher : Copernicus GmbH.
- Roehrig, R., Beau, I., Saint-Martin, D., Alias, A., Decharme, B., Gueremy, J.-F., Voldoire, A., Abdel-Lathif, A. Y., Bazile, E., Belamari, S., Blein, S., Bouniol, D., Bouteloup, Y., Cattiaux, J., Chauvin, F., Chevallier, M., Colin, J., Douville, H., Marquet, P., Michou, M., Nabat, P., Oudar, T., Peyrille, P., Piriou, J.-M., Salas y Melia, D., Seferian, R., and Senesi, S. (2020). The CNRM Global Atmosphere Model ARPEGE-Climat 6.3 : Description and Evaluation. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 12(7) :e2020MS002075.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2020MS002075>.
- Román-Cascón, C., Yagüe, C., Arrillaga, J. A., Lothon, M., Pardyjak, E. R., Lohou, F., Inclán, R. M., Sastre, M., Maqueda, G., Derrien, S., Meyerfeld, Y., Hang, C., Campargue-Rodríguez, P., and Turki, I. (2019). Comparing mountain breezes and their impacts on CO₂ mixing ratios at three contrasting areas. *Atmospheric Research*, 221 :111–126.
- Rönkkö, T., Saarikoski, S., Kuittinen, N., Karjalainen, P., Keskinen, H., Järvinen, A., Mylläri, F., Aakko-Saksa, P., and Timonen, H. (2023). Review of black carbon emission factors from different anthropogenic sources. *Environmental Research Letters*, 18(3) :033004. Publisher : IOP Publishing.
- Salas y Melia, D., Chauvin, F., M., D., Douville, H., Gueremy, J.-F., Marquet, P., S., P., J., R., and S., T. (2005). Description and validation of cnrm- cm3 global coupled climate model.
- Samset, B. H., Myhre, G., Forster, P. M., Hodnebrog, O., Andrews, T., Faluvegi, G., Fläschner, D., Kasoar, M., Kharin, V., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Olivie, D., Richardson, T., Shindell, D., Shine, K. P., Takemura, T., and Voulgarakis, A. (2016). Fast and slow precipitation responses to individual climate forcings : A PDRMIP multimodel study. *Geophysical Research Letters*, 43(6) :2782–2791.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2016GL068064>.

- Samset, B. H., Myhre, G., Herber, A., Kondo, Y., Li, S.-M., Moteki, N., Koike, M., Oshima, N., Schwarz, J. P., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Berntsen, T. K., Bian, H., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Iversen, T., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Penner, J. E., Schulz, M., Seland, O., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., and Zhang, K. (2014). Modelled black carbon radiative forcing and atmospheric lifetime in AeroCom Phase II constrained by aircraft observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22) :12465–12477. Publisher : Copernicus GmbH.
- Samset, B. H., Stjern, C. W., Andrews, E., Kahn, R. A., Myhre, G., Schulz, M., and Schuster, G. L. (2018). Aerosol Absorption : Progress Towards Global and Regional Constraints. *Current Climate Change Reports*, 4(2) :65–83.
- Sand, M., Berntsen, T. K., Seland, O., and Kristjánsson, J. E. (2013). Arctic surface temperature change to emissions of black carbon within Arctic or midlatitudes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(14) :7788–7798. __eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jgrd.50613>.
- Sand, M., Samset, B. H., Myhre, G., Gliß, J., Bauer, S., Bian, H., Chin, M., Checa-Garcia, R., Ginoux, P., Kipling, Z., Kirkevåg, A., Kokkola, H., Sager, P., Lund, M., Matsui, H., Noije, T., Remy, S., Michael, S., Stier, P., and Watson-Parris, D. (2021). *Aerosol absorption in global models from AeroCom Phase III*.
- Sand, M., Samset, B. H., Tsigaridis, K., Bauer, S. E., and Myhre, G. (2020). Black Carbon and Precipitation : An Energetics Perspective. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 125(13) :e2019JD032239. __eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019JD032239>.
- Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Wagner, R., Schurath, U., and Wehner, B. (2005). Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D19).
- Schulz, M., Textor, C., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Dentener, F., Guibert, S., Isaksen, I. S. A., Iversen, T., Koch, D., Kirkevåg, A., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J. E., Pitari, G., Reddy, S., Seland, O., Stier, P., and Takemura, T. (2006). Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12) :5225–5246. Publisher : Copernicus GmbH.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M., and Aikin, K. C. (2006). Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D16). __eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2006JD007076>.

- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Perring, A. E., Spackman, J. R., and Fahey, D. W. (2013). Black carbon aerosol size in snow. *Scientific Reports*, 3(1) :1356. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and Reeves, J. M. (2008). Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D3). Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.
- Sedlacek, A. J., Lewis, E. R., Onasch, T. B., Lambe, A. T., and Davidovits, P. (2015). Investigation of Refractory Black Carbon-Containing Particle Morphologies Using the Single-Particle Soot Photometer (SP2). *Aerosol Science and Technology*, 49(10) :872–885. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1074978>.
- Sedlacek, A. J. I., Lewis, E. R., Onasch, T. B., Zuidema, P., Redemann, J., Jaffe, D., and Kleinman, L. I. (2022). Using the Black Carbon Particle Mixing State to Characterize the Life-cycle of Biomass Burning Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 56(20) :14315–14325. Publisher : American Chemical Society.
- Sedlacek III, A. J., Lewis, E. R., Kleinman, L., Xu, J., and Zhang, Q. (2012). Determination of and evidence for non-core-shell structure of particles containing black carbon using the Single-Particle Soot Photometer (SP2). *Geophysical Research Letters*, 39(6). _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2012GL050905>.
- Seferian, R., Nabat, P., Michou, M., Saint-Martin, D., Voldoire, A., Colin, J., Decharme, B., Delire, C., Berthet, S., Chevallier, M., Senesi, S., Franchisteguy, L., Vial, J., Mallet, M., Joetzjer, E., Geoffroy, O., Gueremy, J.-F., Moine, M.-P., Msadek, R., Ribes, A., Rocher, M., Roehrig, R., Salas-y Melia, D., Sanchez, E., Terray, L., Valcke, S., Waldman, R., Aumont, O., Bopp, L., Deshayes, J., ethe, C., and Madec, G. (2019). Evaluation of CNRM Earth System Model, CNRM-ESM2-1 : Role of Earth System Processes in Present-Day and Future Climate. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 11(12) :4182–4227. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019MS001791>.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Sellegrri, K., Rose, C., Marinoni, A., Lupi, A., Wiedensohler, A., Andrade, M., Bonasoni, P., and Laj, P. (2019). New Particle Formation : A Review of Ground-Based Observations at Mountain Research Stations. *Atmosphere*, 10(9) :493. Number : 9 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Shen, Z., Liu, J., Horowitz, L. W., Henze, D. K., Fan, S., H., L. I., Mauzerall, D. L., Lin, J.-T., and Tao, S. (2014). Analysis of transpacific transport of black carbon during HIPPO-3 : implications for black carbon aging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(12) :6315–6327. Publisher : Copernicus GmbH.

- Sherwood, S. C., Bony, S., Boucher, O., Bretherton, C., Forster, P. M., Gregory, J. M., and Stevens, B. (2015). Adjustments in the forcing-feedback framework for understanding climate change. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(2) :217–228.
- Singh, N., Mhawish, A., Banerjee, T., Ghosh, S., Singh, R. S., and Mall, R. K. (2021). Association of aerosols, trace gases and black carbon with mortality in an urban pollution hotspot over central Indo-Gangetic Plain. *Atmospheric Environment*, 246 :118088.
- Smith, C. J., Kramer, R. J., Myhre, G., Forster, P. M., Soden, B. J., Andrews, T., Boucher, O., Faluvegi, G., Fläschner, D., Hodnebrog, O., Kasoar, M., Kharin, V., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Miltenstädt, J., Olivie, D., Richardson, T., Samset, B. H., Shindell, D., Stier, P., Takemura, T., Voulgarakis, A., and Watson-Parris, D. (2018). Understanding Rapid Adjustments to Diverse Forcing Agents. *Geophysical Research Letters*, 45(21) :12,023–12,031. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018GL079826>.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M., and Miller, H. (2007). Ipcc fourth assessment report (ar4). *Climate change*, 374.
- Stier, P., Seinfeld, J. H., Kinne, S., and Boucher, O. (2007). Aerosol absorption and radiative forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(19) :5237–5261. Publisher : Copernicus GmbH.
- Stjern, C. W., Samset, B. H., Myhre, G., Forster, P. M., Hodnebrog, O., Andrews, T., Boucher, O., Faluvegi, G., Iversen, T., Kasoar, M., Kharin, V., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Olivie, D., Richardson, T., Shawki, D., Shindell, D., Smith, C. J., Takemura, T., and Voulgarakis, A. (2017). Rapid Adjustments Cause Weak Surface Temperature Response to Increased Black Carbon Concentrations. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 122(21) :11,462–11,481. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2017JD027326>.
- Stocker, T., Plattner, G.-K., and Dahe, Q. (2014). Ipcc climate change 2013 : the physical science basis-findings and lessons learned. In *EGU general assembly conference abstracts*, page 17003.
- Sun, J., Hermann, M., Yuan, Y., Birmili, W., Collaud Coen, M., Weinhold, K., Madueño, L., Poulain, L., Tuch, T., Ries, L., Sohmer, R., Couret, C., Frank, G., Brem, B. T., Gysel-Beer, M., Ma, N., and Wiedensohler, A. (2021). Long-term trends of black carbon and particle number concentration in the lower free troposphere in Central Europe. *Environmental Sciences Europe*, 33(1) :47.
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., Zanis, P., and Kuo, C. (2021). Short-Lived Climate Forcers. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, volume 2021, pages U13B–06.
- Takemura, T., Egashira, M., Matsuzawa, K., Ichijo, H., O’ishi, R., and Abe-Ouchi, A. (2009). A simulation of the global distribution and radiative forcing of soil dust aerosols at the Last Glacial Maximum. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9) :3061–3073. Publisher : Copernicus GmbH.

- Takemura, T., Nakajima, T., Dubovik, O., Holben, B. N., and Kinne, S. (2002). Single-Scattering Albedo and Radiative Forcing of Various Aerosol Species with a Global Three-Dimensional Model. *Journal of Climate*, 15(4) :333–352. Publisher : American Meteorological Society Section : Journal of Climate.
- Takemura, T., Nozawa, T., Emori, S., Nakajima, T. Y., and Nakajima, T. (2005). Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transport-radiation model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D2). _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2004JD005029>.
- Takemura, T. and Suzuki, K. (2019). Weak global warming mitigation by reducing black carbon emissions. *Scientific Reports*, 9(1) :4419. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Tatebe, H., Ogura, T., Nitta, T., Komuro, Y., Ogochi, K., Takemura, T., Sudo, K., Sekiguchi, M., Abe, M., Saito, F., Chikira, M., Watanabe, S., Mori, M., Hirota, N., Kawatani, Y., Mochizuki, T., Yoshimura, K., Takata, K., O'ishi, R., Yamazaki, D., Suzuki, T., Kurogi, M., Kataoka, T., Watanabe, M., and Kimoto, M. (2019). Description and basic evaluation of simulated mean state, internal variability, and climate sensitivity in MIROC6. *Geoscientific Model Development*, 12(7) :2727–2765. Publisher : Copernicus GmbH.
- Taylor, J. W., Allan, J. D., Allen, G., Coe, H., Williams, P. I., Flynn, M. J., Le Breton, M., Muller, J. B. A., Percival, C. J., Oram, D., Forster, G., Lee, J. D., Rickard, A. R., Parrington, M., and Palmer, P. I. (2014). Size-dependent wet removal of black carbon in Canadian biomass burning plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(24) :13755–13771.
- Taylor, J. W., Allan, J. D., Liu, D., Flynn, M., Weber, R., Zhang, X., Lefer, B. L., Grossberg, N., Flynn, J., and Coe, H. (2015). Assessment of the sensitivity of core / shell parameters derived using the single-particle soot photometer to density and refractive index. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(4) :1701–1718. Publisher : Copernicus GmbH.
- Teodoro, A. and Amaral, A. (2019). A Statistical and Spatial Analysis of Portuguese Forest Fires in Summer 2016 Considering Landsat 8 and Sentinel 2A Data. *Environments*, 6(3) :36. Number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Tsamalis, C., Ravetta, F., Gheusi, F., Delbarre, H., and Augustin, P. (2014). Mixing of free-tropospheric air with the lowland boundary layer during anabatic transport to a high altitude station. *Atmospheric Research*, 143 :425–437.
- Twomey, S. (1974). Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment (1967)*, 8(12) :1251–1256.
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y., and van Leeuwen, T. T. (2010). Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23) :11707–11735. Publisher : Copernicus GmbH.

- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J., and Kasibhatla, P. S. (2017). Global fire emissions estimates during 1997–2016. *Earth System Science Data*, 9(2) :697–720. Publisher : Copernicus GmbH.
- van Noije, T. P. C., Le Sager, P., Segers, A. J., van Velthoven, P. F. J., Krol, M. C., Hazeleger, W., Williams, A. G., and Chambers, S. D. (2014). Simulation of tropospheric chemistry and aerosols with the climate model EC-Earth. *Geoscientific Model Development*, 7(5) :2435–2475. Publisher : Copernicus GmbH.
- van Poppel, L. H., Friedrich, H., Spinsby, J., Chung, S. H., Seinfeld, J. H., and Buseck, P. R. (2005). Electron tomography of nanoparticle clusters : Implications for atmospheric lifetimes and radiative forcing of soot. *Geophysical Research Letters*, 32(24). _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2005GL024461>.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D., and Laj, P. (2009). Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4) :1465–1478. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, J., Wang, J., Cai, R., Liu, C., Jiang, J., Nie, W., Wang, J., Moteki, N., Zaveri, R. A., Huang, X., Ma, N., Chen, G., Wang, Z., Jin, Y., Cai, J., Zhang, Y., Chi, X., Holanda, B. A., Xing, J., Liu, T., Qi, X., Wang, Q., Pöhlker, C., Su, H., Cheng, Y., Wang, S., Hao, J., Andreae, M. O., and Ding, A. (2023). Unified theoretical framework for black carbon mixing state allows greater accuracy of climate effect estimation. *Nature Communications*, 14(1) :2703. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- Wang, J., Zhang, Q., Chen, M., Collier, S., Zhou, S., Ge, X., Xu, J., Shi, J., Xie, C., Hu, J., Ge, S., Sun, Y., and Coe, H. (2017a). First Chemical Characterization of Refractory Black Carbon Aerosols and Associated Coatings over the Tibetan Plateau (4730 m a.s.l.). *Environmental Science & Technology*, 51(24) :14072–14082. Publisher : American Chemical Society.
- Wang, M., Ghan, S., Ovchinnikov, M., Liu, X., Easter, R., Kassianov, E., Qian, Y., and Morrison, H. (2011). Aerosol indirect effects in a multi-scale aerosol-climate model PNNL-MMF. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(11) :5431–5455. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, Q., Cao, J., Han, Y., Tian, J., Zhu, C., Zhang, Y., Zhang, N., Shen, Z., Ni, H., Zhao, S., and Wu, J. (2018a). Sources and physicochemical characteristics of black carbon aerosol from the southeastern Tibetan Plateau : internal mixing enhances light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(7) :4639–4656. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Ciais, P., Schuster, G. L., Chevallier, F., Samset, B. H., Liu, J., Piao, S., Valari, M., and Tao, S. (2016). Estimation of global black carbon direct radiative forcing and its uncertainty constrained by observations. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(10) :5948–5971. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015JD024326>.

- Wang, R., Tao, S., Wang, W., Liu, J., Shen, H., Shen, G., Wang, B., Liu, X., Li, W., Huang, Y., Zhang, Y., Lu, Y., Chen, H., Chen, Y., Wang, C., Zhu, D., Wang, X., Li, B., Liu, W., and Ma, J. (2012). Black Carbon Emissions in China from 1949 to 2050. *Environmental Science & Technology*, 46(14) :7595–7603. Publisher : American Chemical Society.
- Wang, X., Heald, C. L., Liu, J., Weber, R. J., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., Schwarz, J. P., and Perring, A. E. (2018b). Exploring the observational constraints on the simulation of brown carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(2) :635–653. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, X., Heald, C. L., Ridley, D. A., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Perring, A. E., Coe, H., Liu, D., and Clarke, A. D. (2014a). Exploiting simultaneous observational constraints on mass and absorption to estimate the global direct radiative forcing of black carbon and brown carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20) :10989–11010. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, X., Heald, C. L., Ridley, D. A., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Perring, A. E., Coe, H., Liu, D., and Clarke, A. D. (2014b). Exploiting simultaneous observational constraints on mass and absorption to estimate the global direct radiative forcing of black carbon and brown carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20) :10989–11010. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wang, Y., Li, W., Huang, J., Liu, L., Pang, Y., He, C., Liu, F., Liu, D., Bi, L., Zhang, X., and Shi, Z. (2021a). Nonlinear Enhancement of Radiative Absorption by Black Carbon in Response to Particle Mixing Structure. *Geophysical Research Letters*, 48(24) :e2021GL096437.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2021GL096437>.
- Wang, Y., Liu, F., He, C., Bi, L., Cheng, T., Wang, Z., Zhang, H., Zhang, X., Shi, Z., and Li, W. (2017b). Fractal Dimensions and Mixing Structures of Soot Particles during Atmospheric Processing. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(11) :487–493. Publisher : American Chemical Society.
- Wang, Y., Pang, Y., Huang, J., Bi, L., Che, H., Zhang, X., and Li, W. (2021b). Constructing Shapes and Mixing Structures of Black Carbon Particles With Applications to Optical Calculations. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 126(10) :e2021JD034620.
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2021JD034620>.
- Wang, Z. W., Gallet, J. C., Pedersen, C. A., Zhang, X. S., Ström, J., and Ci, Z. J. (2014c). Elemental carbon in snow at Changbai Mountain, northeastern China : concentrations, scavenging ratios, and dry deposition velocities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(2) :629–640. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wei, X., Zhu, Y., Hu, J., Liu, C., Ge, X., Guo, S., Liu, D., Liao, H., and Wang, H. (2020). Recent Progress in Impacts of Mixing State on Optical Properties of Black Carbon Aerosol. *Current Pollution Reports*, 6(4) :380–398.
- Weingartner, E., Burtscher, H., and Baltensperger, U. (1997). Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31(15) :2311–2327.

- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles : determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10) :1445–1463.
- Weinzierl, B. B. (2008). *Radiatively-driven processes in forest fire and desert dust plumes*. Text.PhDThesis, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K.-H., Saathoff, H., and Weinbruch, S. (2003). Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10) :1347–1370.
- Whiteman, C. D. (2000). *Mountain meteorology : fundamentals and applications*. New York, Oxford, oxford university press edition.
- Whittlestone, S. and Zahorowski, W. (1998). Baseline radon detectors for shipboard use : Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D13) :16743–16751. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/98JD00687>.
- Williams, A. P., Abatzoglou, J. T., Gershunov, A., Guzman-Morales, J., Bishop, D. A., Balch, J. K., and Lettenmaier, D. P. (2019). Observed Impacts of Anthropogenic Climate Change on Wildfire in California. *Earth's Future*, 7(8) :892–910. _eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019EF001210>.
- Wu, H., Taylor, J. W., Langridge, J. M., Yu, C., Allan, J. D., Szpek, K., Cotterell, M. I., Williams, P. I., Flynn, M., Barker, P., Fox, C., Allen, G., Lee, J., and Coe, H. (2021). Rapid transformation of ambient absorbing aerosols from West African biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(12) :9417–9440. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wu, M., Liu, X., Zhang, L., Wu, C., Lu, Z., Ma, P.-L., Wang, H., Tilmes, S., Mahowald, N., Matsui, H., and Easter, R. C. (2018a). Impacts of Aerosol Dry Deposition on Black Carbon Spatial Distributions and Radiative Effects in the Community Atmosphere Model CAM5. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 10(5) :1150–1171. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2017MS001219>.
- Wu, Y., Cheng, T., Liu, D., Allan, J. D., Zheng, L., and Chen, H. (2018b). Light Absorption Enhancement of Black Carbon Aerosol Constrained by Particle Morphology. *Environmental Science & Technology*, 52(12) :6912–6919. Publisher : American Chemical Society.
- Xie, C., Xu, W., Wang, J., Liu, D., Ge, X., Zhang, Q., Wang, Q., Du, W., Zhao, J., Zhou, W., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Worsnop, D., and Sun, Y. (2019). Light absorption enhancement of black carbon in urban Beijing in summer. *Atmospheric Environment*, 213 :499–504.
- Xu, H., Ren, Y., Zhang, W., Meng, W., Yun, X., Yu, X., Li, J., Zhang, Y., Shen, G., Ma, J., Li, B., Cheng, H., Wang, X., Wan, Y., and Tao, S. (2021). Updated Global Black Carbon Emissions from 1960 to 2017 : Improvements, Trends, and Drivers. *Environmental Science & Technology*, 55(12) :7869–7879. Publisher : American Chemical Society.

- Yang, J., Sakhvidi, M. J. Z., de Hoogh, K., Vienneau, D., Siemiatyck, J., Zins, M., Goldberg, M., Chen, J., Lequy, E., and Jacquemin, B. (2021). Long-term exposure to black carbon and mortality : A 28-year follow-up of the GAZEL cohort. *Environment International*, 157 :106805.
- Yang, Y., Fu, Y., Lin, Q., Jiang, F., Lian, X., Li, L., Wang, Z., Zhang, G., Bi, X., Wang, X., and Sheng, G. (2019). Recent Advances in Quantifying Wet Scavenging Efficiency of Black Carbon Aerosol. *Atmosphere*, 10(4) :175. Number : 4 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Yuan, J. (2020). *Optical properties of atmospheric black carbon aerosols (BC) and BC mass measurements with laser-induced incandescence (LII) instruments in the laboratory and the field*. PhD thesis, ETH ZURICH, Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute.
- Yus-Díez, J., Bernardoni, V., Močnik, G., Alastuey, A., Ciniglia, D., Ivančič, M., Querol, X., Perez, N., Reche, C., Rigler, M., Vecchi, R., Valentini, S., and Pandolfi, M. (2021). Determination of the multiple-scattering correction factor and its cross-sensitivity to scattering and wavelength dependence for different AE33 Aethalometer filter tapes : a multi-instrumental approach. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(10) :6335–6355. Publisher : Copernicus GmbH.
- Yus-Díez, J., Via, M., Alastuey, A., Karanasiou, A., Minguillón, M. C., Perez, N., Querol, X., Reche, C., Ivančič, M., Rigler, M., and Pandolfi, M. (2022). Absorption enhancement of black carbon particles in a Mediterranean city and countryside : effect of particulate matter chemistry, ageing and trend analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(13) :8439–8456. Publisher : Copernicus GmbH.
- Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskoug, H., Fiebig, M., Yttri, K., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Beddows, D., Harrison, R., Cavalli, F., Putaud, J., Spindler, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Sellegri, K., Swietlicki, E., Jaffrezo, J., Baltensperger, U., and Laj, P. (2016). A European aerosol phenomenology-5 : Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 145 :346–364.
- Zanatta, M., Laj, P., Gysel, M., Baltensperger, U., Vratolis, S., Eleftheriadis, K., Kondo, Y., Dubuisson, P., Winiarek, V., Kazadzis, S., Tunved, P., and Jacobi, H.-W. (2018). Effects of mixing state on optical and radiative properties of black carbon in the European Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19) :14037–14057.
- Zarzycki, C. M. and Bond, T. C. (2010). How much can the vertical distribution of black carbon affect its global direct radiative forcing? *Geophysical Research Letters*, 37(20).
_eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2010GL044555>.
- Zhang, H., Zhou, C., Wang, Z., Zhao, S., and Li, J. (2015). The influence of different black carbon and sulfate mixing methods on their optical and radiative properties. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 161 :105–116.

- Zhang, K., O'Donnell, D., Kazil, J., Stier, P., Kinne, S., Lohmann, U., Ferrachat, S., Croft, B., Quaas, J., Wan, H., Rast, S., and Feichter, J. (2012). The global aerosol-climate model ECHAM-HAM, version 2 : sensitivity to improvements in process representations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(19) :8911–8949. Publisher : Copernicus GmbH.
- Zhang, M., Zhao, C., Cong, Z., Du, Q., Xu, M., Chen, Y., Chen, M., Li, R., Fu, Y., Zhong, L., Kang, S., Zhao, D., and Yang, Y. (2020). Impact of topography on black carbon transport to the southern Tibetan Plateau during the pre-monsoon season and its climatic implication. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(10) :5923–5943. Publisher : Copernicus GmbH.
- Zhang, X., Kim, H., Parworth, C. L., Young, D. E., Zhang, Q., Metcalf, A. R., and Cappa, C. D. (2016). Optical Properties of Wintertime Aerosols from Residential Wood Burning in Fresno, CA : Results from DISCOVER-AQ 2013. *Environmental Science & Technology*, 50(4) :1681–1690. Publisher : American Chemical Society.
- Zhao, D., Huang, M., Tian, P., He, H., Lowe, D., Zhou, W., Sheng, J., Wang, F., Bi, K., Kong, S., Yang, Y., Liu, Q., Liu, D., and Ding, D. (2019). Vertical characteristics of black carbon physical properties over Beijing region in warm and cold seasons. *Atmospheric Environment*, 213 :296–310.
- Zhao, G., Tan, T., Zhu, Y., Hu, M., and Zhao, C. (2021). Method to quantify black carbon aerosol light absorption enhancement with a mixing state index. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(23) :18055–18063. Publisher : Copernicus GmbH.
- Zhao, S. and Suzuki, K. (2019). Differing Impacts of Black Carbon and Sulfate Aerosols on Global Precipitation and the ITCZ Location via Atmosphere and Ocean Energy Perturbations. *Journal of Climate*, 32(17) :5567–5582. Publisher : American Meteorological Society Section : Journal of Climate.

