



Laboratoire de météorologie physique
LaMP



Formation et propriétés des particules d'aérosols dans la troposphère

Habilitation à Diriger les Recherches

Soutenue le 16 avril 2012 devant le jury composé de

Eric	VILLENAVE	Rapporteur
Laurent	MENUT	Rapporteur
Stephane	ALFARO	Rapporteur
Paolo	LAJ	Examineur
Nadine	CHAUMERLIAC	Présidente du jury



Table des Matières

1. Introduction.....	5
1.1. <i>Les particules d'aérosol en atmosphère réelle.....</i>	5
1.2. <i>Le site du puy de Dôme.....</i>	8
2. Formation de particules primaires.....	11
2.1. <i>Rôle des composés organiques présents dans l'eau de mer sur la taille de l'aérosol primaire marin</i>	12
2.2. <i>Tentative de quantification du rapport primaire/secondaire en zone marine.....</i>	13
2.3. <i>Bilan sur l'aérosol primaire marin.....</i>	15
3. Formation de particules secondaires par nucléation.....	17
3.1. <i>Quelle instrumentation pour l'étude de la nucléation ?.....</i>	18
3.2. <i>Observation d'événements de nucléation et formation de nouvelles particules ultrafines en atmosphère naturelle.....</i>	20
3.2.1. <i>Au sein de la couche limite atmosphérique.....</i>	20
3.2.2. <i>En altitude.....</i>	26
3.3. <i>Nucléation en atmosphère contrôlée.....</i>	32
3.4. <i>La nucléation dans les modèles méso-échelle.....</i>	34
3.5. <i>Bilan sur la formation de particules ultrafines par nucléation.....</i>	36
4. Caractérisation physico-chimique de l'aérosol.....	39
4.1. <i>Distribution en taille.....</i>	39
4.1.1 <i>A proximité des sources.....</i>	39
4.1.2. <i>Aérosol d'altitude.....</i>	41
4.1.3. <i>Bilan sur les mesures de spectres dimensionnels en altitude et insertion dans les modèles.....</i>	44
4.2. <i>Propriétés chimiques.....</i>	45
4.2.1 <i>Aérosol océanique et marin.....</i>	45
4.2.2. <i>Aérosol d'altitude.....</i>	46
4.2.3. <i>Bilan sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol.....</i>	49
5. Interactions avec la vapeur d'eau et le rayonnement.....	51
5.1 <i>Hygroscopicité.....</i>	52
5.1.1. <i>HTDMA et VHTDMA.....</i>	52
5.1.2. <i>Propriétés de l'aérosol « source ».....</i>	53
5.1.3. <i>Effet du « vieillissement » sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol en atmosphère contrôlée.....</i>	53
5.1.4. <i>Propriétés hygroscopiques de l'aérosol sur site.....</i>	55
5.1.5. <i>Effet de la volatilisation sur l'aérosol ambiant.....</i>	58
5.1.6. <i>Bilan sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol.....</i>	58
5.2 <i>Activation de l'aérosol en gouttelettes de nuage.....</i>	59
5.2.1. <i>Méthodes de mesure des propriétés CCN de l'aérosol.....</i>	59
5.2.2. <i>Propriétés CCN de l'aérosol au puy de Dôme.....</i>	61
5.2.3. <i>Propriétés CCN de différentes fractions volatiles de l'aérosol.....</i>	64
5.2.4. <i>Bilan sur les propriétés CCN de l'aérosol.....</i>	65
5.3 <i>Interaction avec le rayonnement.....</i>	66
5.3.1. <i>Propriétés optiques et radiatives en conditions sèches.....</i>	66
5.3.2. <i>Prise en compte de l'hygroscopicité des aérosols.....</i>	69
6 – Dépôt par lessivage.....	71

7. Conclusions et Perspectives.....	75
7.1 Sources de nouvelles particules par nucléation	75
7.2 Sources de particules marines	78
7.3 Propriétés physico-chimiques de l'aérosol en lien avec son impact climatique	80
ANNEXES.....	89
A1- Insertion dans le contexte local, national et international	89
A2- Curriculum Vitae-Publications	91
Recherche	91
Formation	91
Encadrement	91
Enseignement	93
Animation de la recherche	93
Publications.....	94
Communications	100
Participation sur le terrain à des campagnes de mesures	104

1. Introduction

L'aérosol atmosphérique, défini comme une population de particules (solide, liquide ou mixte, à l'exception des hydrométéores) en suspension dans l'air, est au centre d'incertitudes liées à son rôle dans le climat, à son impact sur la qualité de l'air et ses conséquences sanitaires, et à son impact sur l'environnement. Mes activités ont eu pour objectifs de mieux caractériser les sources de particules d'aérosol, notamment lorsqu'ils sont formés par nucléation à partir d'une phase gazeuse, et de mieux caractériser leurs propriétés physico-chimiques, hygroscopiques et optiques.

1.1. Les particules d'aérosol en atmosphère réelle

Le rôle des particules d'aérosol dans le climat peut se scinder en plusieurs effets. Tout d'abord, les aérosols peuvent exercer un *effet direct* par diffusion et absorption du rayonnement électromagnétique solaire et tellurique, agissant ainsi sur les échanges d'énergie dans l'atmosphère (Charlson, 1991). Les fractions du rayonnement absorbée et diffusée dépendent à nouveau de la taille et de la composition chimique des aérosols. Une conséquence de l'effet direct est l'impact sur la formation et/ou le maintien des nuages en réponse aux changements thermodynamiques de l'atmosphère (*effet semi-direct*). Enfin, les aérosols peuvent influencer le développement et le cycle des nuages au travers de la microphysique nuageuse (*effet indirect*). La problématique liée au forçage radiatif indirect des aérosols est parmi les plus complexes et représente aujourd'hui une majeure partie de l'incertitude sur les prédictions climatiques générées par les modèles climatiques globaux (IPCC, 2007). L'effet radiatif indirect des aérosols découle du fait qu'ils jouent le rôle de noyaux de condensation nuageuse (CCN). L'effet indirect est souvent associé à l'effet Twomey, qui décrit, pour un contenu en eau donné, l'augmentation du nombre de gouttelettes d'eau nuageuse et la diminution de leur rayon moyen en réponse à une augmentation du nombre de particules servant de CCN (Twomey, 1977).

L'attrait pour l'étude des aérosols n'est pas seulement motivé par des raisons climatiques mais également par des raisons sanitaires. L'étude de la qualité de l'air dans les milieux urbains, initiée dans les années 50 à la suite d'épisodes de pollution, a clairement permis de documenter le lien entre les aérosols et la mortalité. On estime que la masse d'aérosols (PM10) présente en zone urbaine conduit à 800 000 décès prématurés par an dans le monde, dont 100 000 en Europe (Cohen et al. 2005). L'impact des aérosols sur la santé est également dépendant de leur taille et leur composition. Les aérosols submicroniques produits par combustion seraient plus nocifs que les aérosols naturels plus larges, en raison de la facilité qu'ils ont à pénétrer plus profondément dans l'appareil respiratoire et leur toxicité liée à la présence de métaux et hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) considérés comme cancérogènes (Oberdörster et al. 1994, Curtis et al. 2006 ; Russell et Brunekreef, 2009, Knibbs et al. 2011).

Enfin, les aérosols agissent également sur l'environnement, par le biais, entre autre, de dépôts de particules sur les sols et la végétation. Ces dépôts peuvent être bénéfiques dans le cas d'apports en nitrate et phosphore (Tyson et al. 2002), mais également néfastes en cas de pluies acides (principalement dues aux sulfates) qui ralentissent la croissance des végétaux en acidifiant les sols, en modifiant l'équilibre trophique des eaux de rivières. Lorsqu'ils se déposent sur les océans, les aérosols modifient également leur composition biogéochimique, notamment par l'apports de composés riches en fer (Martin et al. 1988). L'impact sur l'environnement peut être également du à une modification de la quantité de lumière accessible par la surface terrestre. On calcule une baisse de rendement de cultures dues aux aérosols qui altéreraient l'activité photosynthétique des végétaux (Steiner and Chameides 2005) et la quantité de rayonnement arrivant à la surface des océans en modifieraient également l'activité photosynthétique et par cascade tout le régime trophique.

On conçoit donc qu'il soit important de bien comprendre le cycle de vie de l'aérosol atmosphérique (Figure 1-1), et d'être capable de quantifier ses sources, ses puits et les transformations qu'il subit au cours de son transport dans l'atmosphère.

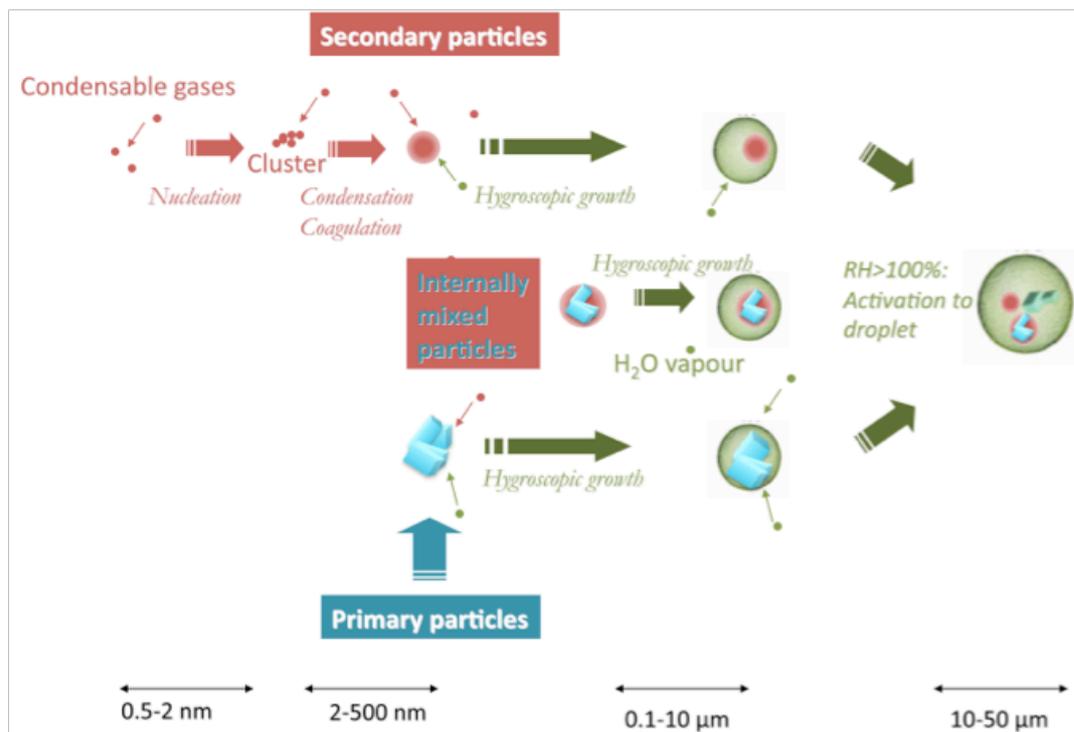


Figure 1-1 : Schématisation du cycle de vie de l'aérosol et principaux processus associés

Les particules sont formées soit de manière mécanique (par exemple par arrachement d'une partie de la surface du sol ou de l'océan par l'action du vent), soit par processus de condensation depuis la phase gaz vers la phase particulaire. Alors que le premier mode de formation (formation primaire) est relativement bien documenté d'un point de vue physique, il reste des incertitudes quant à la composition chimique de l'aérosol ainsi généré. Le second

mode de formation de l'aérosol (formation secondaire) est moins bien compris en raison de la diversité des précurseurs chimiques gazeux, et de la complexité des réactions chimiques et photochimiques qui ont lieu dans l'atmosphère. Les modifications physico-chimiques que l'aérosol subit entre le moment où il est produit et celui où il est éliminé du réservoir atmosphérique par dépôt sec ou humide sont considérables. L'aérosol est en effet le siège de (1) condensation de composés gazeux non-volatile ou semi-volatile formés par réaction photochimiques, (2) réactions chimiques hétérogènes à sa surface, et (3) il subit enfin des cycles nuageux menant à des modifications significatives de sa taille et composition. (1) La condensation de composés gazeux à la surface de l'aérosol augmente sa masse de manière significative et l'on estime que la fraction de l'aérosol formée par ces processus de formation secondaire peut représenter l'essentiel de sa masse dans certains environnements, en particulier en ce qui concerne sa composante organique (Kanakidou et al. 2005). (2) Une fois émis dans l'atmosphère, l'aérosol est exposé à des oxydants gazeux qui peuvent réagir avec les composés particulaires de surface, directement à leur contact (George et Abbatt, 2010) et il a été mis en évidence que ces réactions pouvaient également être photo-induites (Vione et al. 2006), ou favorisées par la présence de vapeur d'eau (Vesna et al. 2008). (3) La formation d'aérosols secondaires est enfin possible suite aux nombreuses réactions en phase aqueuse qui ont lieu dans une gouttelette de nuage pour donner lieu à des composés de plus faible volatilité que les composés parents. Ces processus ont été mis en évidence lors d'expériences de terrain (Heald et al., 2006; Sorooshian et al., 2007a,b), en laboratoire (Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2006, 2007, Perri et al. 2009), et par modélisation (Chen et al., 2007; Ervens et al., 2004).

Réduire les incertitudes liées aux aérosols implique d'améliorer la qualité de l'ensemble des données d'observation, en les couplant à des modèles numériques. Les observations de propriétés de l'aérosol se sont multipliées et complexifiées ces 15 dernières années. A l'aide d'une instrumentation *in situ* en ligne, les aérosols sont caractérisés par leur distribution en taille (en masse et en nombre), leur composition chimique (qui peut être discrétisée par gamme de taille), et par des propriétés découlant de ces deux caractéristiques principales, en lien avec leurs impacts climatiques. On mesure donc directement leur capacité à capter des molécules de vapeur d'eau dans l'atmosphère (hygroscopicité), leur capacité à former des gouttelettes de nuage (propriété CCN), ainsi que leur capacité à absorber et diffuser le rayonnement solaire. Les sites de surveillance de l'atmosphère comportant l'ensemble de ces mesures se sont multipliés en Europe, et se sont rassemblés pour une harmonisation de l'instrumentation et des techniques d'analyse (souvent disparates), dans le cadre du projet EUSAAR. Ce réseau international de mesures a ensuite évolué pour intégrer la dimension verticale de l'atmosphère, via la mesure du contenu en aérosol sur la colonne atmosphérique par LIDAR (projet ACTRIS). Au sein de ce réseau d'infrastructures qui nourrissent à l'heure actuelle la base de données EBAS gérée par le NILU, l'accent a été mis sur les stations représentatives d'une atmosphère de fond (non directement influencées par des sources de pollution directe). Parmi l'ensemble de mesures acquises, les mesures d'altitude permettent d'échantillonner des portions de l'atmosphère difficilement accessibles et donc l'empreinte géographique est plus importante que pour les stations de basse altitude (Henne et al. 2010).

Mes objectifs scientifiques dans ce contexte général ont été de mieux documenter les propriétés des aérosols (granulométrie, chimie, hygroscopicité, état de mélange, propriétés optiques) en atmosphère naturelle de fond, et de comprendre les processus impliqués dans chaque étape du cycle de vie de l'aérosol (Figure 1-1). L'approche est principalement axée sur l'observation in situ, avec une spécificité sur les atmosphères de haute altitude. En particulier, une grande partie de mes travaux porte sur l'aérosol échantillonné sur la station d'observation du puy de Dôme.

1.2. Le site du puy de Dôme

La station du puy de Dôme est située à 1465 m d'altitude, sur le sommet le plus élevé de la chaîne des puys, première barrière orographique orientée Nord-Sud dans un flux de vents d'ouest dominants. L'altitude de 1465 m est, selon l'heure de la journée et selon la saison, en dessous ou au dessus de la couche limite atmosphérique (Figure 1-2). Cette situation d'altitude intermédiaire permet donc d'étudier à la fois les propriétés de la couche limite atmosphérique, et les propriétés de la basse troposphère libre, ainsi que les éventuels échanges et zones de mélange entre ces deux portions de l'atmosphère.

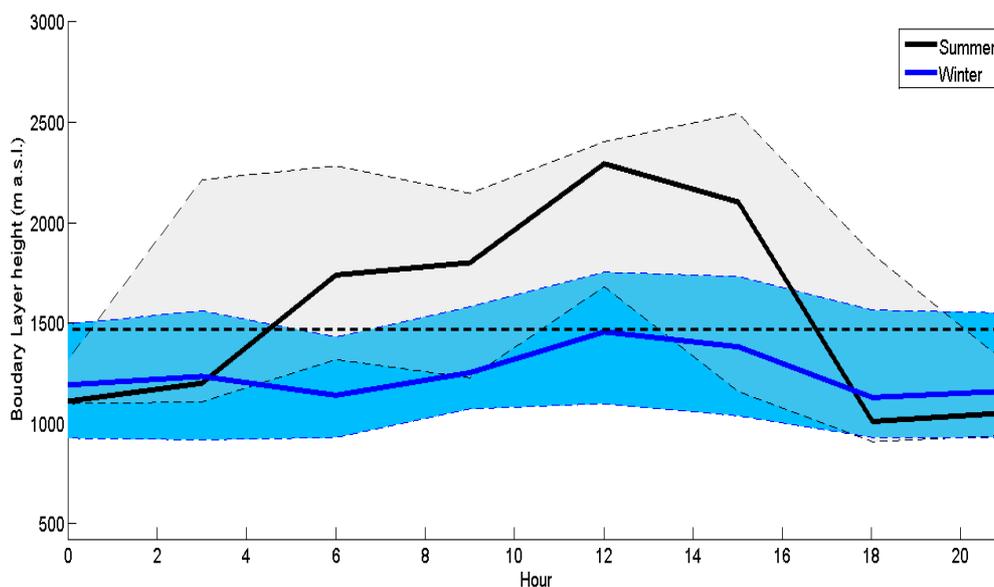


Figure 1-2 Variation journalière de la hauteur de couche limite (le jour) et couche résiduelle (le nuit) en 2011 en fonction de la saison, déterminée à partir de profils LIDAR. La ligne pointillée représente l'altitude du puy de Dôme relativement à la hauteur de couche limite (Hervo, 2012)

Le fait d'être la première barrière orographique aux vents d'ouest est en outre à l'origine de la formation fréquente de nuages à la station, ce qui en fait un lieu privilégié d'étude des processus d'interaction aérosol-nuage. La station a connu un essor important depuis une dizaine d'années dans la quantité et la complexité de l'instrumentation dédiée à l'étude des aérosols et des nuages. Elle est à présent équipée d'une quinzaine d'instruments de recherche

pour l'étude de l'aérosol, de veines de mesures développées pour l'échantillonnage du nuage, et d'une soufflerie de recherche pour l'adaptation de l'instrumentation aéroportée dédiée à l'étude de la microphysique du nuage. Les mesures aérosol ont été intégrées dans le projet EUSAAR puis ACTRIS, permettant un suivi du contrôle qualité et une évolution selon les standards européens. Dans le cadre de l'étude des échanges verticaux de polluants dans l'atmosphère, la station de Opme, située à plus basse altitude à une dizaine de km du puy de Dôme (Figure 1-3) a également été équipée d'instruments dupliqués de la station du puy de Dôme de manière ponctuelle.

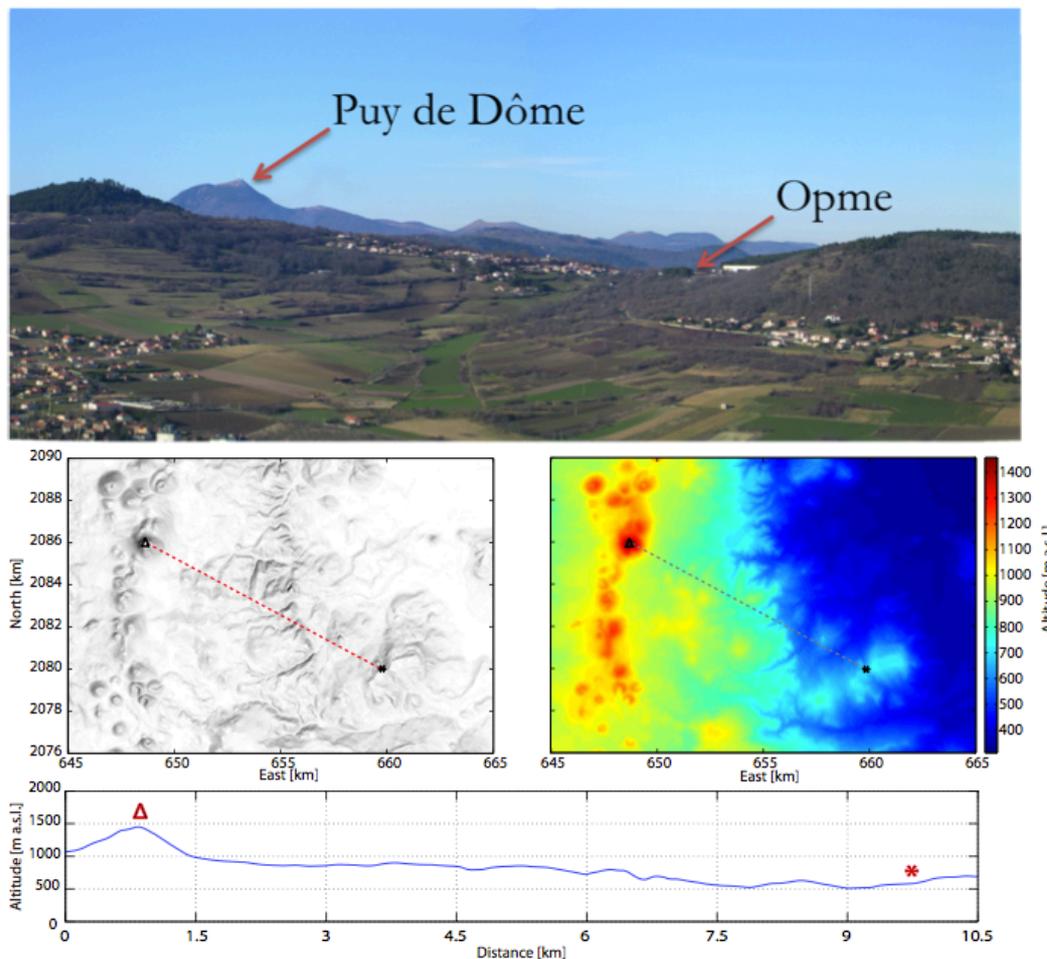


Figure 1-3 : Représentation spatiale de la localisation de la station du puy de Dôme, et de la station de Opme (J. Boulon, 2011)

Les mesures effectuées au puy de Dôme constituent la toile de fond de ce document, même si je comparerai régulièrement les résultats obtenus sur ce site d'altitude avec des mesures effectuées en zone source et de basse altitude. J'organiserai les résultats obtenus depuis 2002 (année d'obtention de mon doctorat) sur la base du cycle de vie de l'aérosol (Figure 1-1). J'aborderai tout d'abord les sources d'aérosols, par production primaire d'aérosols marin, mais également par formation de nouvelles particules ultrafines par nucléation. Je m'attacherai ensuite à décrire les propriétés chimiques et granulométriques de l'aérosol, ainsi que son état de mélange, dans différents environnements mais surtout en

altitude. Puis je décrirai les travaux que nous avons menés sur les propriétés d'interaction de l'aérosol avec la vapeur d'eau (propriétés hygroscopiques et CCN), en mettant l'accent sur l'impact de l'état de mélange de l'aérosol sur ces interactions. Les conséquences de la présence d'eau dans l'aérosol, souvent négligée dans les modèles, sur leurs propriétés optiques et radiatives seront également abordées. Enfin, je clorai le cycle de vie de l'aérosol en décrivant nos travaux menés sur le dépôt humide.

2. Formation de particules primaires

L'aérosol primaire est majoritairement produit par l'action du vent sur le sol ou l'océan. La mise en suspension de particules provenant du sol est considérable. En terme de masse émise, les poussières désertiques représentent environ 50% de la quantité totale d'aérosols injectés annuellement dans l'atmosphère à l'échelle globale ([IPCC, 2007]). L'autre moitié de la masse de particules primaires est principalement produite sous forme d'embruns marins. Globalement, le flux massique de sel de mer est évalué à 1 à 3.10^4 Tg an⁻¹ (Erickson&Duce 1988; Gong et al. 2002). Les embruns sont produits à la suite de l'éclatement de bulles générées lorsque la vitesse du vent à 10m au dessus de la surface de l'eau est supérieure à 4 m s^{-1} ou à proximité de côtes en zone de surf. Ce processus émet de gouttes de jet et des gouttes de film (Figure 2-1) qui, en s'évaporant, laissent en suspension dans l'atmosphère un aérosol d'un large spectre de taille (de la dizaine de nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres).

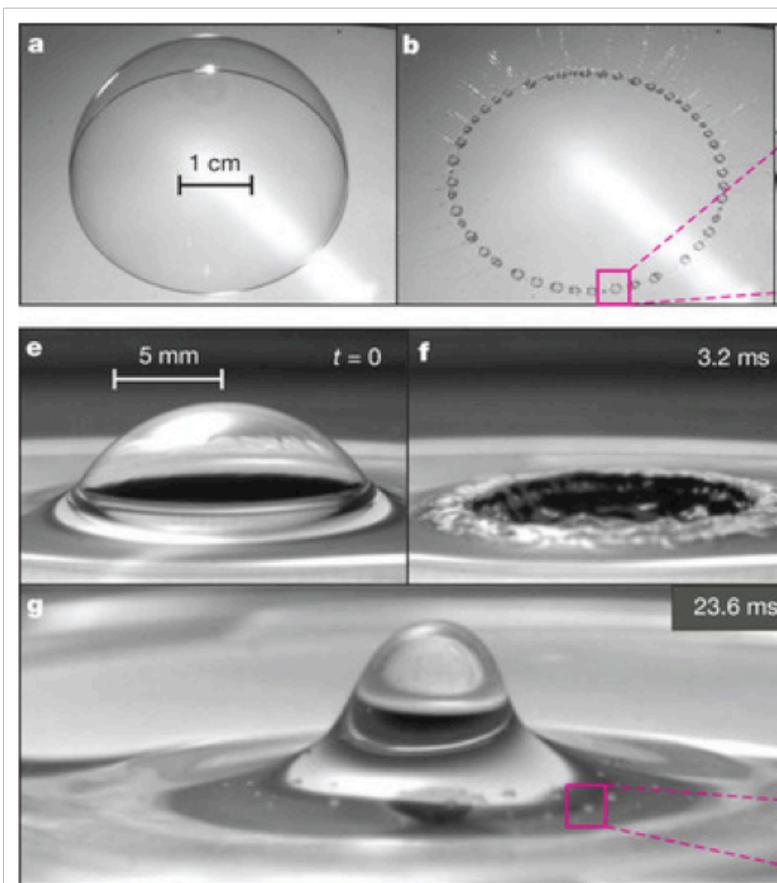


Figure 2-1: Clichés montrant l'expulsion de gouttes de film (successivement a) et b) produites lors de l'éclatement d'une bulle formée à la surface de la mer, et la formation d'une gouttelette de jet (e, f) et g)). Les encadrés roses mettent en évidence la présence de bulles secondaires lors de l'éclatement de la bulle principale. D'après Bird et al. Nature 2010.

Le sel de mer submicronique contribue en majorité au pouvoir diffusant de l'aérosol dans la plupart des régions océaniques (e.g. Kleefeld et al. 2002; Bates et al. 2006) et il contribue à hauteur de 44% à l'épaisseur optique globale. On décrit la fonction source de l'aérosol primaire marin comme un flux (typiquement mesuré à 10 mètres au dessus de l'océan), c'est-

à-dire un nombre de gouttelettes produites par unité de surface d'eau et par unité de temps. Le flux d'aérosol primaire marin est une fonction de la fraction de mouillage de la surface de l'eau, qui est elle-même une fonction de la vitesse du vent. Ces paramétrisations existent pour l'aérosol supermicronique depuis plusieurs dizaines d'années et sont en assez bonne adéquation avec les flux mesurés en atmosphère réelle. Cependant, les paramétrisations du flux d'aérosol submicronique le sont beaucoup moins, et ceci n'a été mis en évidence que depuis l'évolution plus récente des granulomètres submicroniques. Le flux d'aérosol marin submicronique a directement été quantifié en atmosphère réelle jusqu'à des diamètres de l'ordre de 10 nm pour la première fois par Nilsson et al. (2001) par la méthode d'eddy correlation, et plus récemment par Geever et al. 2005. En laboratoire, un flux d'aérosol submicronique a également été récemment évalué par Martensson et al. (2003) comme une fonction de la fraction de mouillage, puis à l'aide de la paramétrisation de Monahan's, comme une fonction du vent. Leur paramétrisation inclue également l'effet de la température sur la taille de l'aérosol généré (des températures basses engendrent un aérosol de plus petite taille).

2.1. Rôle des composés organiques présents dans l'eau de mer sur la taille de l'aérosol primaire marin

Outre la température, la composition de l'eau de mer peut avoir une influence sur la taille et la concentration de l'aérosol généré. Par exemple, une diminution de la salinité de l'eau de mer peut entraîner une diminution de sa concentration et taille (Tyree et al. 2007). Assez récemment, la présence d'une quantité importante de matière organique dans l'aérosol marin a été rapportée et caractérisée par O'Dowd et al. (2004) et Cavalli et al. (2004). Cette matière organique, qui pourrait être d'origine primaire (donc présente dans l'eau de mer), pourrait avoir un impact sur le spectre dimensionnel de l'aérosol marin du fait de l'ajout de matière par rapport à un sel de mer purement inorganique, mais aussi du fait des propriétés de surfactant de certains composés organiques. En effet, les surfactants modifient par définition la tension de surface air/eau et modifient donc les propriétés des bulles formées à la surface de l'eau (épaisseur du film, temps de vie). Ces surfactants présents dans l'eau de mer, peuvent être produits par voie naturelle biologique (par le phytoplancton ou le zooplancton) ou être apportés artificiellement en tant que polluants (présence de détergents par exemple). Dans Sellegri et al. 2006, nous avons étudié l'effet de surfactants ajoutés à de l'eau de mer sur la distribution en taille de l'aérosol marin primaire. Un aérosol marin est généré dans des solutions d'eau de mer artificielle, à laquelle on ajoute un surfactant organique (SDS) à diverses concentrations. A 23 °C, la distribution en taille de l'aérosol généré dans de l'eau de mer ne contenant pas de surfactant se décompose en trois modes : (i) un mode accumulation dominant dont le diamètre est situé à 110 nm, (ii) un mode Aitken dont le diamètre est à 45 nm, et (iii) un deuxième mode accumulation dont le diamètre est aux environs de 300 nm. Avec l'ajout de surfactant, une émulsion se forme à la surface de l'eau de mer artificielle. Cette émulsion peut occasionnellement être observée sur la côte atlantique par vent fort et houle favorable. L'aérosol généré en présence de surfactant diffère de celui généré sans surfactant en terme de diamètre. Il n'a pas été possible d'évaluer le

changement en terme de nombre en raison du fort décalage dans le temps de l'éclatement des bulles formées avec surfactant. Nous constatons un effet physique considérable de la présence de composés organiques surfactant dans l'eau de mer sur la taille de l'aérosol primaire marin. L'effet attendu était soit une augmentation de la taille de l'aérosol due à l'augmentation de la masse de résidus organiques après évaporation des gouttelettes d'eau de mer, soit une diminution de la taille de l'aérosol due à l'augmentation du temps de vie d'une bulle avant éclatement et affinement de l'épaisseur du film. Finalement, l'effet observé n'est ni une augmentation, ni une diminution de la taille de l'aérosol présent dans chaque mode mais une modification de la contribution d'un mode par rapport à l'autre. On constate que le deuxième mode d'accumulation (300 nm) est fortement accentué proportionnellement aux deux autres lorsque le surfactant est présent dans l'eau de mer artificielle. Cet effet est accentué lorsque les bulles générées à la surface de l'eau sont brisées artificiellement par un flux d'air qui, en atmosphère réelle, peut être assimilé à l'action du vent (Figure 2-2). Nous formulons donc l'hypothèse que l'aérosol primaire marin est plus gros avec l'ajout d'un composé organique surfactant non pas à cause de l'ajout de matière, mais surtout à cause de la modification du temps de vie et de l'épaisseur du film des bulles à l'origine de l'aérosol.

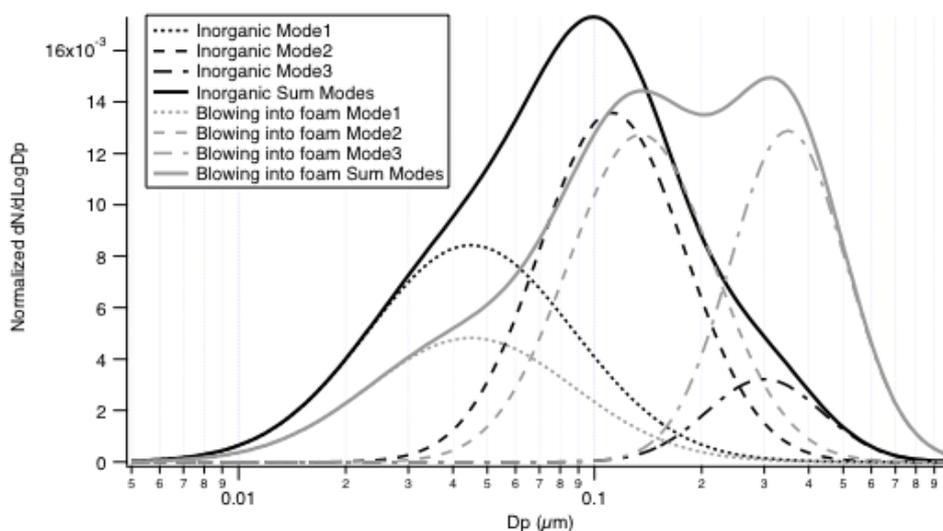


Figure 2-2 : Impact de l'introduction d'un composé organique surfactant dans de l'eau de mer synthétique (sels inorganiques) sur le spectre dimensionnel de l'aérosol primaire généré par éclatement de bulles. Expérience simulant ici la présence d'un vent horizontal forçant l'éclatement des bulles avant leur point de rupture naturel.

2.2. Tentative de quantification du rapport primaire/secondaire en zone marine

Le rôle des composés organiques présents dans l'eau de mer sur les propriétés de l'aérosol marin naturel est plus difficile à évaluer. Lorsque l'aérosol est échantillonné en un lieu donné, son temps de vie est en moyenne de 1.5 à 2.5 jours suivant sa taille (Tunved et al. 2005). Il a donc été produit à une distance significative du lieu d'échantillonnage, puis il a subi des transformations lors de son vieillissement comme la condensation de gaz à sa surface, et il comporte donc une fraction que l'on peut définir comme secondaire. L'étude

des propriétés hygroscopiques de l'aérosol marin permet de déterminer s'il contient uniquement du sel de mer inorganique, auquel cas son facteur de grossissement est d'environ 2.3 pour une particule de 100 nm à 90% d'humidité relative (Hämeri et al. 2001) (cf section 5.1). En fait, il est rare de trouver dans l'atmosphère océanique un aérosol qui soit purement constitué de sels de mers inorganiques. Les aérosols purement constitués de sels de mer n'ont été observés que pendant de courts intervalles de temps, et en conséquence, la présence de sel de mer dans la fraction submicronique de l'aérosol fait encore débat (Bigg and Leck, 2008), bien que l'on ait montré précédemment que cet aérosol était bien produit en laboratoire.

Dans Sellegri et al. 2008, l'aérosol marin est étudié à la fois dans l'atmosphère ambiante du site de Mace Head, Irlande, situé sur la côte atlantique, et en laboratoire en générant un aérosol primaire à partir d'eau de mer naturelle et artificielle, afin de quantifier les fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique ambiant. Les propriétés d'hygroscopicité et de volatilité de l'aérosol, ainsi que les propriétés hygroscopiques de l'aérosol dont on a évaporé la fraction la plus volatile, sont utilisées pour déterminer ces fractions primaire/secondaire de l'aérosol organique marin, à l'aide de la technique VHTDMA (5.1.1. HTDMA et VHTDMA). La mesure de l'hygroscopicité d'un aérosol primaire généré en laboratoire à partir d'eau de mer naturelle montre tout d'abord qu'une partie de cet aérosol contient des composés organiques primaires volatiles qui abaissent sa croissance hygroscopique. Nous observons ensuite que l'aérosol marin ambiant possède des propriétés différentes de cet aérosol marin primaire, et contient donc une fraction d'aérosols secondaires. Les particules de 85 nm (représentatives du mode accumulation) sont divisées en deux sous-populations ayant des propriétés hygroscopiques et volatiles distinctes (Figure 2-3). L'une de ces deux sous-populations a les propriétés des particules marines primaires générées en laboratoire (mode le plus hygroscopique), alors que la deuxième sous-population a les propriétés d'un mélange de sels inorganiques de type sulfate d'ammonium combiné à des composés organiques hydrophobes.

La fraction d'organiques présente dans cette deuxième sous-population serait donc d'origine secondaire. En appliquant des lois de combinaison des propriétés hygroscopiques de chaque fraction de l'aérosol (loi ZSR, section 5.1), il est possible d'évaluer qu'environ 50% de l'aérosol marin échantillonné dans le mode accumulation serait de l'aérosol organique, dont au moins la moitié serait d'origine secondaire. La technique d'analyse VHTDMA est une technique complexe qui permet de fournir des informations sur l'état de mélange de l'aérosol (présence de sous-populations de plusieurs types d'aérosols pour une taille donnée), sa composition chimique, et des indications sur son origine. Toutefois c'est une méthode indirecte, qu'il est bon de coupler avec des méthodes directes d'analyse chimique.

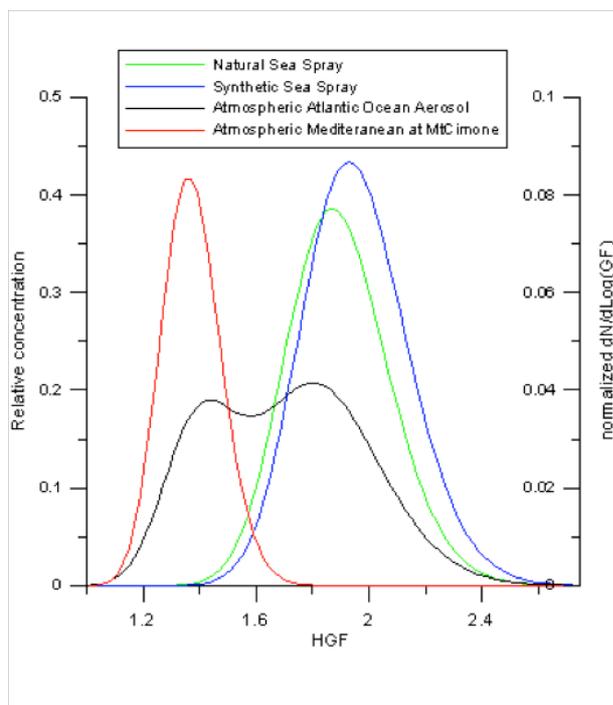


Figure 2-3 : Croissance hygroscopique du mode accumulation de l'aérosol marin échantillonné au sein d'une masse d'air de secteur Nord Atlantique sur la station de mesure de Mace Head, Irlande, en comparaison de l'aérosol méditerranéen, et d'un aerosol généré artificiellement en laboratoire par bullage dans une eau de mer (adapté de Sellegri et al. 2008)

2.3. Bilan sur l'aérosol primaire marin

La mise en évidence du fait qu'une fraction importante de l'aérosol marin ambiant soit composée d'espèces organiques (O'Dowd et al. 2004) nous amène à nous intéresser à l'origine (biogénique/anthropique, primaire/secondaire) de ces composés organiques. Depuis les résultats présentés dans cette section, de nombreux travaux ont rapporté des avancées significatives sur ces questions. O'Dowd et al. 2004 postulait déjà que les organiques présents en plus grande quantité dans l'aérosol marin en été étaient liés à la présence d'une population phytoplanctonique plus importante dans l'océan Atlantique en cette saison. Fuentes et al. (2010) montrent que le phytoplancton présent dans l'eau de mer augmente en effet le nombre d'aérosols générés de manière primaire, mais décroît leur taille. Dans Yoon et al. (2007), nous montrons au contraire que l'aérosol marin a un diamètre plus grand l'été que l'hiver. Ces résultats indiquent donc que la matière organique présente dans l'aérosol l'été est le résultat combiné d'une augmentation des organiques primaires dans l'eau de mer et d'une augmentation des organiques secondaires formés par conversion gaz particule. Sur la contribution des organiques primaires à l'aérosol organique ambiant, un débat subsiste. Les expériences de génération d'aérosol primaire à partir d'eau de mer naturelle menées par Facchini et al. (2008) montrent que la fraction organique mesurée est de 77,5% de la masse d'aérosol générés alors que celles de Modini et al. (2011) ne montrent qu'une fraction de moins de 10%, alors que les eaux de mer étudiées contiennent toutes deux des concentrations en chlorophylle-a élevées.

La quantification des fractions secondaire/primaire de l'aérosol organique marin reste donc un challenge en atmosphère réelle, car il n'existe pas de signature chimique ou de

propriété physique univoque des organiques primaires, par rapport aux secondaires, qui puisse aider à valider l'une ou l'autre de ces estimations.

Collaborations principales: P. Laj (LaMP/LGGE), C. O'Dowd (NUIG, Irlande) ; G. Jennings (NUIG, Irlande)

3. Formation de particules secondaires par nucléation

On a longtemps considéré que les gaz condensables présents dans l'atmosphère, d'une manière similaire à la vapeur d'eau, condensaient sur des particules préexistantes au lieu d'en former de nouvelles. Toutefois, depuis environ une quinzaine d'années, les mesures en atmosphère réelle se sont multipliées pour montrer que le phénomène de formation de particules ultrafines par nucléation est un phénomène fréquent et répandu.

La formation de nouvelles particules dans l'atmosphère serait un processus en deux étapes : 1- un embryon thermodynamiquement stable de l'ordre de 1 nm serait formé à partir de précurseurs gazeux par nucléation et 2- cet embryon peut atteindre une taille critique au delà de laquelle sa croissance par condensation est spontanée (théorie de l'activation, [Kulmala et al.2006](#)). La nucléation elle-même est donc difficilement observable à cause des limitations expérimentales en terme de taille minimale détectable. On parlera donc de formation de nouvelles particules (FNP) plutôt que de nucléation, lorsque la taille des entités mesurées est supérieure à 2 nm. La théorie de nucléation la plus ancienne est la théorie de la nucléation homogène bimoléculaire H₂SO₄-H₂O ([Seinfeld et Pandis 1997](#)). L'efficacité de formation d'embryons de particules est supérieure si les molécules d'acide sulfurique sont associées à des molécules d'ammoniac (théorie de la nucléation homogène trimoléculaire). On a trouvé dans de nombreux environnements que l'acide sulfurique était lié au taux de formation de nouvelles particules J selon :

$$J=k_1[H_2SO_4]^{k_2} \quad (\text{Equation 1-1})$$

ou k_2 varie entre 1 et 2 ([Laaksonen et al. 2008](#)). Toutefois, les concentrations en acide sulfurique nécessaires pour initier la formation de nouvelles particules en laboratoire ont longtemps été de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles nécessaires en atmosphère réelle. De plus, en atmosphère réelle, le facteur k_1 varie lui même sur plusieurs ordres de grandeurs, montrant que d'autres espèces que l'acide sulfurique sont impliquées dans la formation de nouvelles particules. La présence d'ions a été évoquée comme élément favorisant la nucléation, car ils portent des énergies supplémentaires par rapport aux énergies thermodynamiques classiques. La nucléation induite par les ions a été, et est actuellement l'objet d'une attention particulière en raison du débat sur le rôle des rayonnements cosmiques sur la présence de nuages bas ([Marsh and Svensmark, 2000](#) ; et donc sur le climat. Les mécanismes à l'origine de cette relation seraient la formation d'aérosols à partir d'ions générés par le rayonnement cosmique modulé par l'activité solaire. Les hypothèses sous-jacentes sont que la modulation de l'activité solaire est un facteur prédominant (devant les activités anthropiques) dans la détermination de la concentration en aérosol à l'altitude des nuages bas, et que la quantité d'aérosols formés ainsi naturellement est directement liée au nombre de CCN et à la formation de nuages. Il apparaît à l'heure actuelle que le processus de formation de nouvelles particules ultrafines par nucléation peut être en partie responsable du contrôle du nombre de particules à grande échelle dans l'atmosphère ([Spracklen et al. \(2006\)](#)) et avoir une influence non négligeable sur le nombre de noyaux de condensation

nuageuse (CCN) (Pierce and Adams 2008). Certains modèles estiment que 45% des CCN à 0.2% de sursaturation sont issus de processus de nucléation, dont 35% ont été produits à haute altitude (Merikanto 2009).

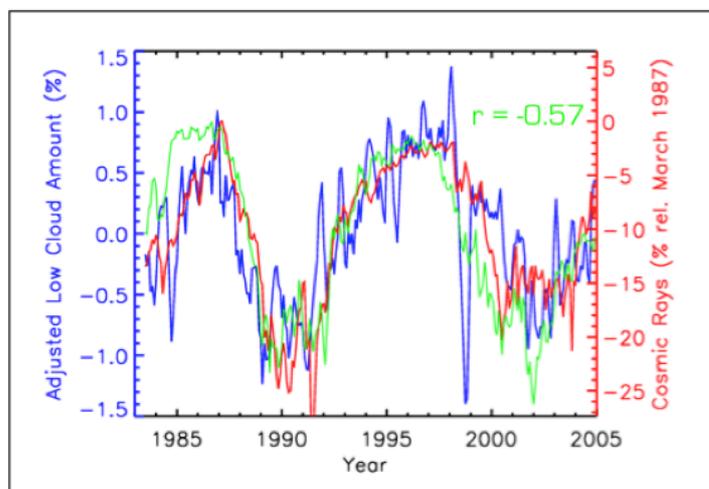


Figure 3-1 : Corrélation entre l'anomalie nuageuse pour les nuages bas et le pourcentage de rayons cosmiques mesurés. D'après Marsh et Swensmark, 2000.

Dans ces modélisations, la nucléation est prise en compte sous forme de paramétrisation simple impliquant toujours l'acide sulfurique, associé soit à l'ammoniac gazeux, la vapeur d'eau, ou d'autres composés organiques encore non identifiés (Kerminen et al. 2011). Or, ces paramétrisations sont difficiles à vérifier en raison de la difficulté à échantillonner des particules de l'ordre du nanomètre, et surtout d'en déterminer la nature chimique. Il est donc essentiel d'améliorer nos connaissances de ces questions afin, à terme, de quantifier les sources d'aérosols secondaires.

3.1. *Quelle instrumentation pour l'étude de la nucléation ?*

L'instrumentation classique qui permet de caractériser les événements de formation de nouvelles particules est le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), car il fournit une distribution en taille des particules dès les petites tailles (de l'ordre de la dizaine de nm) avec une résolution temporelle adaptée (de l'ordre de la minute). Le SMPS est composé principalement d'une colonne de sélection de l'aérosol basée sur sa mobilité électrique (Differential Mobility Analyser, DMA) et d'un détecteur de particules (Condensation Particle Counter, CPC). Dans le cadre de la thèse de Hervé Venzac, nous avons assemblé au LaMP un nano-SMPS, permettant de fournir un spectre granulométrique des particules de 3 à 40nm. Cette technique de détection des nano-particules a été complétée par une version classique du SMPS afin d'élargir le spectre dimensionnel des particules échantillonnées aux diamètres 20-300 nm (twin-SMPS). L'ensemble de l'instrumentation a été adapté à l'échantillonnage en atmosphère de fond telle que celle rencontrée au puy de Dôme (installation en 2005) ou à la station NCO-Pyr au Nepal (installation en 2006), afin de fonctionner de manière optimale dans les stations de surveillance de l'atmosphère. Dans le cadre du projet EUSAAR, cette instrumentation subit depuis 2007 des tests

d'intercomparaisons annuels organisés par l'IFT, Leipzig, afin d'homogénéiser la mesure du spectre granulométrique en Europe.

Détecté par un SMPS, un événement de formation de nouvelles particules se caractérise par l'apparition de concentrations élevées en particules à la limite basse en diamètre de l'instrument (10 nm sur la Figure 3-2), qui croissent au cours du temps vers des tailles plus grandes par condensation/coagulation, de manière continue si l'atmosphère est homogène et si le processus a eu lieu sur une grande échelle spatiale. La représentation 3D de cette formation et croissance de l'aérosol fait apparaître une forme de « banane » souvent évoquée pour témoigner d'un événement de nucléation. La détection de particules à partir de 10 nm renseigne sur l'apparition de particules ultrafines mais ces informations ne sont pas une preuve univoque du processus de nucléation en lui-même. En effet, les vitesses de croissance de l'aérosol en atmosphère naturelle étant de l'ordre de quelques nanomètres par heure, une particule de 10 nm aura voyagé plusieurs kilomètres avant d'être détectée par un SMPS. Afin de relier les paramètres météorologiques et chimiques intrinsèques à un lieu d'échantillonnage avec l'apparition d'événements de nucléation, il est essentiel de pouvoir détecter les particules dès leur formation, c'est-à-dire à des tailles proches de celles d'un agglomérat de molécules. L'instrument permettant d'échantillonner les embryons de particules chargées dès des tailles de 0.4 nm est un spectromètre ionique (AIS) commercialisé depuis quelques années en Europe. Le fonctionnement d'un AIS est également basé sur la mobilité électrique des ions ou particules chargées, que l'on dévie vers une série d'électromètres placés le long d'une colonne. Les résultats fournis par l'AIS mettent en évidence la présence quasi permanente d'embryons de particules ioniques, autant négatifs que positifs à des tailles proches du nanomètre (Figure 3-2), et permettent de détecter le moment précis à partir duquel ces embryons de particules croissent vers des tailles plus élevées. Une version de l'AIS permet de détecter les particules neutres à partir de 2 nm (NAIS).

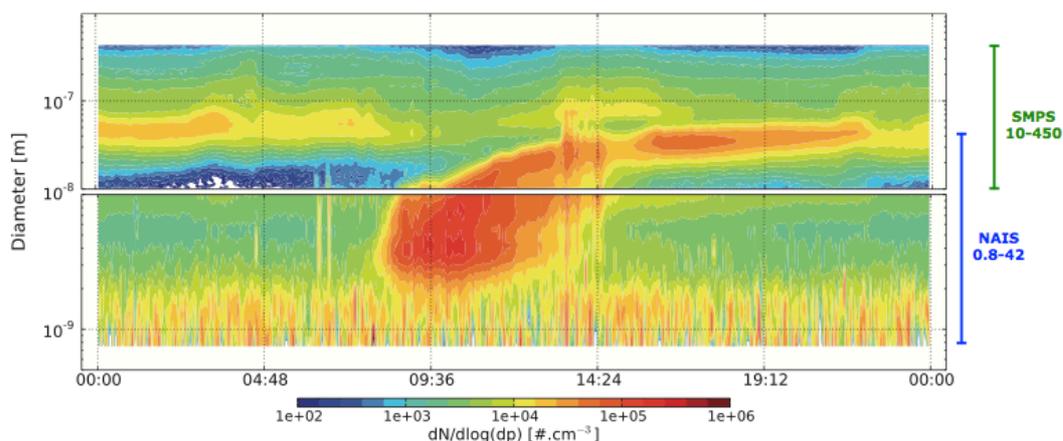


Figure 3-2 : Distribution en taille en fonction du temps des particules détectées au sommet du puy de Dôme à l'aide de l'instrumentation classique (SMPS), et apport de la mesure NAIS. On observe la présence quasi continue d'embryons d'environ 1 nm, qui croissent par condensation de gaz de faible tension de vapeur à la mi-journée. Cette évolution journalière est typique d'un événement de nucléation (Bouillon, Thèse, 2011).

Dans la suite de ce document, nous parlerons d'embryons pour les particules ou ions plus petits que 1.6 nm.

3.2. Observation d'événements de nucléation et formation de nouvelles particules ultrafines en atmosphère naturelle

3.2.1. Au sein de la couche limite atmosphérique

La plupart des observations d'événements de nucléation ont été faites à partir de mesures mises en place au sol à des altitudes inférieures à 1000 m au dessus du niveau de la mer, donc en couche limite. Parmi les 124 références que reprend M. Kulmala dans son article de revue (Kulmala et al. 2005), 104 reportent des événements de formation de nouvelles particules ultrafines dans la couche limite. L'étendue spatiale et la fréquence significatives de ces événements de formation ne sont plus à démontrer. Toutefois, les mécanismes et les conditions environnementales favorisant la nucléation ne sont toujours pas élucidés, même si l'on retrouve, en règle générale, des constantes telles que la nécessité d'une présence de lumière et donc un rôle important de la photochimie. Le facteur inhibiteur de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère est la présence d'une surface de condensation disponible importante pour les composés condensables en présence. On définit donc le paramètre environnemental « puits de condensation » (condensational sink, CS) qui est proportionnel à la surface que représente la population préexistante en particules. Il semble que chaque site montre une dépendance propre de la formation de nouvelles particules à l'ensoleillement et au puits de condensation. Le site sans doute le mieux documenté en terme de formation de nouvelles particules et de nucléation est le site de la station SMEAR II, Hyytiälä, située dans le cœur de la forêt boréale finlandaise.

3.2.1.1. Forêt Boréale

En forêt boréale, les événements de formation de particules sont observés environ un quart du temps depuis janvier 1996 (Dal Maso et al. 2005). Les conditions environnementales favorables sont des conditions synoptiques de transition entre un air arctique marin vers un air arctique continental et des journées ensoleillées. Ces conditions génèrent une saisonnalité marquée dans la fréquence de formation de nouvelles particules avec un maximum observé au printemps (Nilsson and Kulmala 2006). Les espèces gazeuses que l'on croit impliquées dans la nucléation sont principalement l'acide sulfurique, l'ammoniac et la vapeur d'eau (nucléation homogène trimoléculaire) et depuis récemment certains organiques tels que des amines (Murphy et al. 2007, Balsanti et al. 2008). La croissance des embryons formés après nucléation peut ensuite continuer vers des tailles plus grandes par condensation d'espèces dont la pression de vapeur saturante peut être plus élevée que celles impliquées dans la nucléation elle-même. A nouveau, les composés organiques sont candidats à la croissance des embryons de particules. Avant la campagne de mesures internationales QUEST (printemps 2003), les espèces organiques avaient été mesurées sur le site de Hyytiälä avec une résolution temporelle faible (de l'ordre de deux heures) à l'aide de

prélèvements sur cartouches (Hakola et al., 2000 ; Spirig et al. 2003), limitant ainsi l'étude des relations qu'il existe entre les concentrations en gaz organiques et la formation et croissance des embryons nanométriques. Lors de la campagne QUEST, un Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS) a été utilisé pour la première fois sur la station SMEAR pendant cinq semaines. Cet instrument a été développé au MPI de Heidelberg par le groupe de F. Arnold dans le but de déterminer les concentration en gaz traces lors de campagnes aéroportées (Arnold et al., 1997; Wohlfrom et al., 1999; Schröder et al. 2003). La technique était en fonctionnement pour la première fois au sol, et en mode positif, dans le but de déterminer les concentrations en espèces organiques impliquées dans la croissance des particules nouvellement formées en forêt boréale. L'analyse des données n'est pas triviale car la spectrométrie de masse de type CIMS appliquée en basse troposphère est fortement influencée par la présence de vapeur d'eau, et il a donc fallu en premier lieu déterminer une méthode de traitement et d'analyse des données brutes (Sellegri et al. 2005a). La technique d'ionisation chimique est basée sur des réactions ion-molécules qui engendrent moins de fragmentation des composés atmosphériques à analyser que les méthodes d'impact électronique (utilisée dans un spectromètre de masse de type AMS, Aerodyne) ou de photo ionisation. Toutefois, l'identification des composés est délicate lorsque les molécules sont présentes sous forme d'hydrates. Dans Sellegri et al (2005a), nous proposons une analyse des familles de masses hydratées afin de dégager des candidats pour les gaz détectés par la méthode CIMS durant QUEST. Cette méthode d'analyse a permis de détecter, entre autres, les amines (DMA, TMA) que l'on sait à présent contribuer aux premières étapes de la formation de nouvelles particules (Smith et al., PNAS 2010), à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ppt avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute.

La méthode a ensuite été appliquée à l'analyse des évolutions journalières des composés organiques atmosphériques principaux en relation avec l'apparition (ou l'absence) d'événement de formation de nouvelles particules ultrafines (Sellegri et al. 2005b). Durant QUEST, un événement de nucléation a eu lieu avec une intensité plus ou moins grande presque tous les jours sur deux semaines. Dans Sellegri et al 2005b, nous montrons que les produits d'oxydation des composés organiques biogéniques (BVOC) (MVK, MaCR et MTOP) ont un rapport concentration/puits de condensation supérieur lors des jours de nucléation par rapport aux jours de non-nucléation, indiquant que ces composés sont impliqués, directement ou indirectement, dans l'apparition de nouvelles particules ultrafines. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les produits d'oxydation des BVOC sont significativement corrélés au puits de condensation (CS) et sont donc liés à la croissance des particules qui, en forêt boréale, sont principalement issues de la nucléation. En particulier, l'augmentation des MTOP en fonction du CS est multipliée par un facteur 3 à 4 les jours de nucléation en comparaison des jours de non-nucléation (Figure 3-3).

Surtout, nos mesures ont fourni les premières concentrations en amines dans la forêt boréale ($[DMA] < 32 \text{ppt}$ et $34 \text{ppt} < [TMA] < 80 \text{ppt}$). Les amines sont à présent suspectées jouer un rôle majeur dans le processus de nucléation lui-même, comme le montrent les travaux de simulations de dynamique moléculaire que nous avons menés en collaboration avec les chercheurs de l'Université d'Helsinki (Loukonen et al. 2010) et leur étude dans des projets tels que le projet européen ITN CLOUD. Les résultats présentés dans Sellegri et al. (2005b)

ont été ensuite utilisés dans une analyse plus vaste de l'ensemble de la campagne de mesure QUEST. La première étude porte sur le rôle des composés organiques volatiles (COV) dans les événements de formation de nouvelles particules ultrafines en atmosphère continentale, faisant intervenir les résultats des autres groupes impliqués dans le projet QUEST (Laaksonen et al. 2008a).

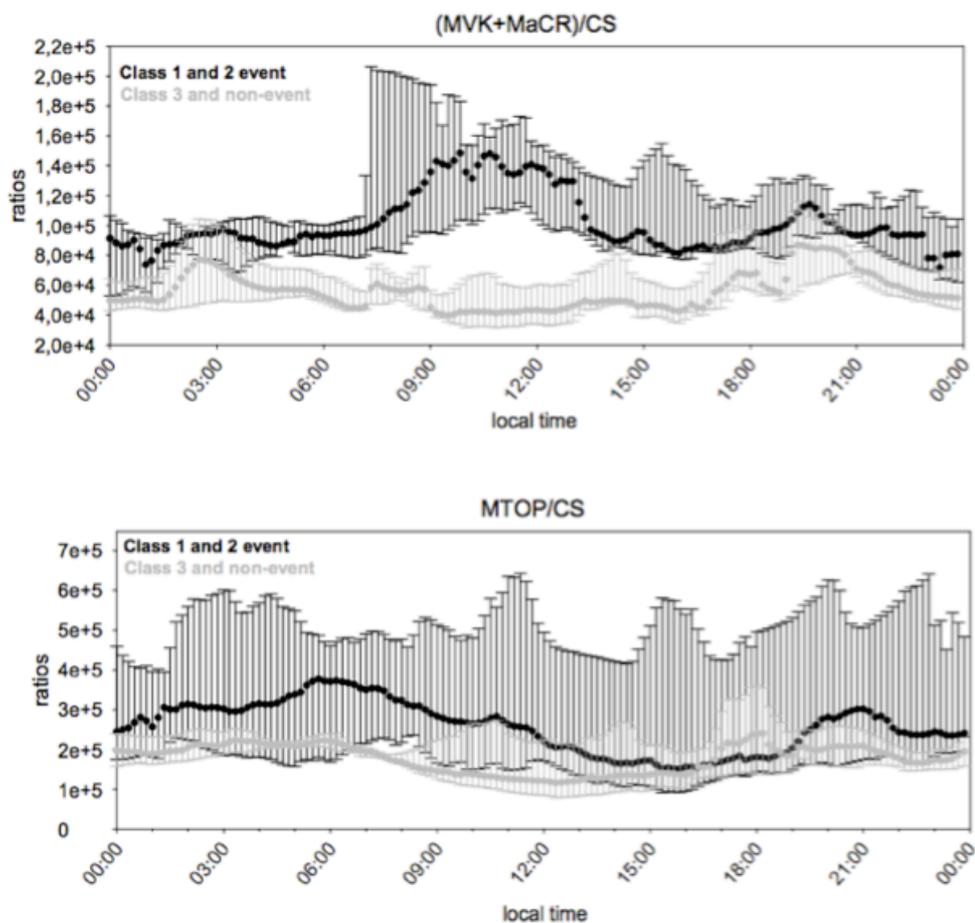


Figure 3-3 : Variations journalières des concentrations en composés organiques gazeux normalisées au puits de condensation que représentent les particules préexistantes (CS). On remarque que les concentrations de ces composés choisis sont plus élevées les jours de nucléation (Sellegrì et al. 2005b)

En utilisant la composition chimique de l'aérosol mesurée par spectrométrie de masse (Aerodyne AMS) (Allan et al. 2006) et analysée par plusieurs techniques à partir d'échantillons d'impacteur en cascade (Cavalli et al 2006), il est montré que les particules de plus de 50 nm analysées lors d'événements de nucléation et dans les heures qui les suivent contiennent, en accord avec les conclusions de l'article Sellegrì et al 2005b, des composés organiques probablement identifiés comme des produits d'oxydation de mono- et sesquiterpènes. Les produits d'oxydation identifiés dans les échantillons d'aérosols récoltés à

haut débit sont principalement des aldéhydes. Pour avoir accès à la composition chimique des particules plus petites que 50 nm (difficilement accessible par échantillonnage par impacteur en cascade, filtre, ou directement par analyse par spectrométrie de masse), [Laaksonen et al. 2008a](#) utilisent les résultats de TDMA (O-TDMA et H-TDMA). Les résultats montrent que les facteurs de croissance subie dans des vapeurs saturées en éthanol sont corrélés aux concentrations en MTOP analysés par [Sellegri et al. 2005b](#), à la fois pour les particules de 10 et de 50 nm. Ceci indique que les constituants organiques contenus dans les particules de moins de 50 nm sont au moins similaires à ceux contenus dans les particules plus larges. De plus, il est montré que les taux de croissance (par condensation) des particules détectées lors des événements de nucléation sont également corrélés aux concentrations en MTOP gazeux, indiquant que les produits d'oxydation des COV émis en forêt boréale pourraient avoir un rôle clef dans la détermination la structure spatio-temporelle des événements de nucléation. Cette conclusion est appuyée par des mesures aéroportées de concentrations en particules de 3-10 nm, qui montrent que l'événement de nucléation du 28 mars 2003 commence dans la couche de surface, i.e. proche des sources de COV, et évolue dans la journée avec le développement de la couche de mélange. D'autre part, aucun événement de nucléation n'a été détecté en amont de la forêt boréale.

La deuxième étude utilisant les résultats généraux de la campagne QUEST est plus mécanistique, et porte sur la nature des produits d'oxydation du SO₂ responsables de la formation de nouvelles particules ultrafines dans l'atmosphère troposphérique ([Laaksonen et al. 2008b](#)). Cet article compare les observations en atmosphère réelle menées lors de QUEST à des expériences en chambre de simulation. Pour faire correspondre observations et simulations, il faut faire intervenir l'hypothèse selon laquelle des radicaux HSO₅ sont formés en même temps que H₂SO₄ lors de l'oxydation de SO₂, et qu'à des températures supérieures à 250 K, ces radicaux produisent des embryons de particules beaucoup plus efficacement que H₂SO₄. Ces embryons de particules sont activés par H₂SO₄ et éventuellement d'autres gaz traces.

Les recherches sur la nucléation avancent très rapidement et une théorie est remplacée par une autre au rythme du développement instrumental qui est en pleine explosion dans ce domaine. A la lumière des travaux de [Sipilä et al. \(Science 2010\)](#) montrant des corrélations entre acide sulfurique et taux de nucléation très différentes en utilisant des méthodes de détection des nanoparticules plus performantes, les expériences en chambre mentionnées dans [Laaksonen et al. \(2008b\)](#) souffraient probablement de contaminations en embryons de particules présentes en dessous de la limite de détection de l'instrumentation de l'époque. Il convient donc d'être prudents dans l'utilisation de paramétrisations de la nucléation empiriques souvent dépendantes de facteurs non encore identifiés.

3.2.1.2. Côte Atlantique Nord

En atmosphère marine, les événements de formation de nouvelles particules ont été mis en évidence sur le site de Mace Head, Irlande avec une fréquence élevée et une intensité

jusqu'alors jamais observée (O'Dowd et al. 1998). En effet, près d'un million de particules (de diamètre supérieur à 10 nm) par cm^3 peuvent être formées lors de certains événements de nucléation (O'Dowd et al. 2002). La structure des événements de nucléation observés à Mace Head est de plus très différente de celle en forme de « banane » observée régulièrement à Hyytiälä et sur la majorité des sites. On observe des panaches dans lesquels une gamme de taille étendue de particules ultrafines arrive simultanément sur le site, correspondant à une croissance d'apparence instantanée des particules, puis une disparition des particules ainsi formées dans les heures qui suivent la nucléation (on a alors un événement en forme de « pomme »..). Lors de la campagne PARFORCE qui a eu lieu en 1998, les conditions environnementales favorisant l'apparition de nouvelles particules sont étudiées en détail, et en particulier le rôle de l'acide sulfurique. En fait, Berresheim et al. (2002) ont montré que, contrairement aux observations faites en forêt boréale, l'acide sulfurique ne semble pas contribuer de manière significative à l'apparition d'événements de formation de nouvelles particules. Les événements de formation de nouvelles particules semblent liés à la fois à la présence de lumière, et aux marées basses. Ainsi, les algues découvertes lors des marées basses émettent des composés iodés qui pourraient être responsables de la production de nouvelles particules en zone côtière (O'Dowd et al. 2005, Saiz-Lopez et al. 2006). C'est dans ce contexte que des expériences en chambre de simulation installée en site naturel ont été menées afin de quantifier la quantité de particules formées par les algues macroscopiques trouvées sur le site de Mace Head, afin d'étudier le lien entre l'un de ces composés iodés, l'iode moléculaire I_2 , et le nombre de particules formées.

Dans Sellegri et al. 2006, nous décrivons une expérience dans laquelle une chambre de simulation remplie de quantités variables d'algues prélevées sur le site de Mace Head a été ventilée par un flux constant d'air atmosphérique ambiant filtré en particules. Le but d'un tel dispositif était de quantifier en conditions quasi-réelles la quantité de particules produites uniquement à partir de précurseurs émis par les algues. Le nombre de particules produites par ce dispositif a été considérable, et directement proportionnel à la quantité d'algues présentes dans la chambre (Figure 3-4), avec un taux de formation de particules de 3-3,4 nm de $6 \cdot 10^4 \# \text{cm}^{-3} \text{kg}^{-1}$. De plus, nous montrons que la quantité d'iode moléculaire émise par les algues est également proportionnelle à la masse d'algues présentes dans la chambre de simulation, et qu'elle pourrait donc être un précurseur majeur de nanoparticules, avec un taux de $2800 \# \text{cm}^{-3} \text{ppt}_{12}^{-1}$. Enfin la vitesse de croissance des particules ainsi formées a pu être calculée par le biais de la connaissance du spectre dimensionnel et de la distribution du temps de résidence dans la chambre de simulation.

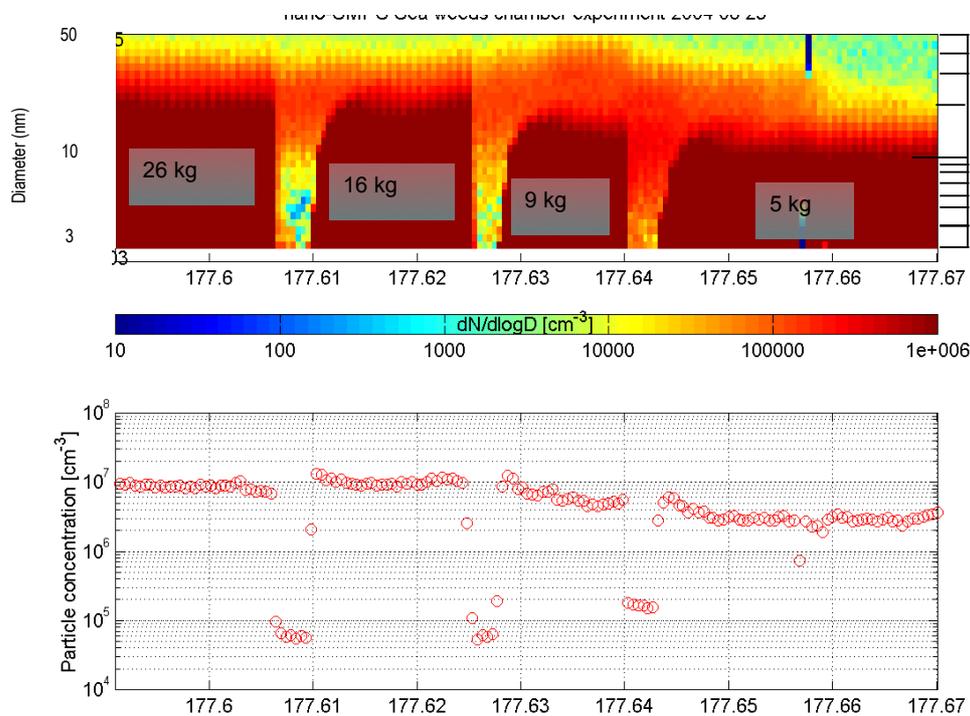


Figure 3-4 : Evolution temporelle du spectre dimensionnel de l'aérosol formé par nucléation dans une chambre de simulation atmosphérique remplie de différentes quantités d'algues macroscopiques récoltées sur la côte Atlantique Nord (haut) ; concentrations correspondantes (bas) (Sellegrì et al. 2006).

L'ensemble de ces paramètres (taux de formation de particules par unité de masse d'algues et taux de croissance des particules) a ensuite été introduit dans un modèle de transport (RAMS) dans lequel chaque maille de la zone côtière étudiée a été associée à une fraction de champs d'algues découverts à marée basse, et donc à une masse d'algues par unité de surface. Ce cadastre d'émissions mis au point, le modèle a pu simuler les distributions en taille de l'aérosol formé par nucléation sur la zone d'étude, et en particulier sur le site de Mace Head. La comparaison entre les distributions en taille mesurées et celles simulées par la paramétrisation des émissions et le modèle de dispersion RAMS donne de très bons résultats, au vu des approximations faites, et l'on peut en conclure que le processus de formation de nouvelles particules par nucléation à partir d'algues macroscopiques a correctement été quantifié dans cette étude. Il faut également souligner que les flux de particules calculés par cette méthode sont du même ordre de grandeur que les flux calculés par une méthode indépendante (eddy correlation, Geever et al. 2005).

Bien que l'on ait montré que l'iode moléculaire pouvait être impliqué dans les mécanismes de formation de nouvelles particules ultrafines d'aérosol, les mécanismes de nucléation qui ont eu lieu avant la détection des particules de 3 nm (limite de détection du nano-SMPS utilisé lors de ces campagnes) n'ont pas pu être élucidés. Dans Pirjola et al. (2006), les mesures de nucléation en chambre de simulation contenant des algues macroscopiques sont utilisées afin de tester notre compréhension des processus par une approche théorique. Dans ce travail, le modèle « boîte » de chimie atmosphérique et de dynamique de l'aérosol AEROFOR est amélioré pour simuler la formation et la croissance de nouvelles particules à partir de précurseurs iodés dans des conditions de chambre de simulation. Dans un premier temps, des embryons thermodynamiquement stables sont

formés par nucléation de dimères de OIO gazeux, que l'on suspecte être les produits d'oxydation de I₂ émis par les algues. Les flux de I₂ mesurés dans la chambre de simulation sont utilisés pour cette modélisation. Pour des flux de $(0.5-1.5) \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, le modèle prédit de fortes bouffées de nucléation, des concentrations stationnaires de I₂ de $4 \times 10^9 - 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et des concentrations de particules de diamètre supérieur à 3nm de $5.0 \times 10^6 - 9.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. L'équilibre stationnaire est atteint dès 150 secondes et le facteur de croissance des particules de 3 à 6 nm prédit est de 1.2 à 3.6 nm min⁻¹. La mesure donne $3.0 \times 10^6 - 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ en concentration de I₂ pour des masses d'algues de 5 à 26 kg et des concentrations en particules de plus de 3 nm de $3 \times 10^9 - 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Le modèle est donc en bon accord avec les mesures effectuées dans la chambre de simulation, ce qui confirmerait que la photooxydation de l'iode moléculaire en OIO pourrait expliquer la majorité des particules formées.

Collaborations principales: F. Arnold (MPIK, Heidelberg, Allemagne); M. Kulmala (U. Helsinki, Finlande); A. Laaksonen (U. Helsinki, Finlande); C. O'Dowd (NUIG, Irlande); L. Pirjola (U. Helsinki, Finlande); P. Laj (LaMP/LGGE); S. Cautenet (LaMP); J. Piazzola (U. Var, Toulon)

3.2.2. En altitude

Les modèles grande échelle actuels estiment que la majorité du nombre de particules formées à la surface du globe par nucléation le sont au sein de la haute troposphère (Merikanto et al. 2009). Or, comme mentionné précédemment, la formation de nouvelles particules ultrafines a été abondamment caractérisée en couche limite et peu d'études extensives font état de tels événements en haute altitude. De plus, les observations aéropoortées de particules ultrafines en altitude ne sont, d'une part, pas toujours univoques de la nucléation *in situ*, car la taille des particules détectées est souvent déjà élevée, impliquant que les particules ultrafines ont pu être formées dans une autre partie de l'atmosphère puis être transportées. D'autre part, ces observations de formation de nouvelles particules en haute troposphère sont contradictoires. Hamburger et al. (2010) montrent que la formation de nouvelles particules a lieu dans la troposphère libre, alors que Crumeyrolle et al (2010) n'observe la présence de particules ultrafines qu'au sein de la couche limite, et Wehner et al. (2010) à l'interface entre la couche limite et la troposphère libre. Il est donc nécessaire de déterminer d'une manière statistiquement représentative la fréquence d'occurrence de la formation de nouvelles particules en altitude, à partir de tailles représentatives de la nucléation, ainsi que les conditions thermodynamiques et dynamiques qui sont associées à ces événements.

3.3.2.1. Site de moyenne altitude européen (puy de Dôme, 1465 m)

Une première étude statistique du spectre granulométrique de l'aérosol a été menée sur une période de deux ans au puy de Dôme à partir de mesures SMPS. Les distributions en taille moyennes saisonnières montrent un impact non négligeable de la formation de particules ultrafines (Venzac, Sellegri et al. 2009). La variation journalière moyenne du

spectre granulométrique montre, pour chaque saison, une structure bien spécifique. 1- la nuit, un mode Aitken domine, 2- le matin, des concentrations élevées en particules ultrafines apparaissent autour à 09 :00 UTC, et 3- grossissent pour atteindre la taille représentative du mode Aitken durant les heures suivantes. Se superpose à cette structure un mode accumulation qui apparaît également en fin de matinée, mais qui est décorrélié du mode nucléation. Un événement de formation de nouvelles particules se définit justement comme l'apparition de particules ultrafines et de leur croissance sur plusieurs heures. La fréquence des événements de formation de nouvelles particules est nécessairement relativement élevée pour que le phénomène impacte les distributions saisonnières moyennes.

Le mode nucléation détecté par le SMPS est un mode de particules ultrafines déjà âgées de plusieurs heures (au rythme d'environ 5 nm h⁻¹). L'AIS (section 3.1) a donc également été installé sur le site du puy de Dôme, et pour la première fois sur un site d'altitude, au printemps 2006. La mesure du spectre de taille de l'aérosol depuis des tailles nanométriques a permis de mettre en évidence l'occurrence d'événements de nucléation en haute altitude, phénomène qui n'avait pas été observé d'une manière statistiquement représentative auparavant. Globalement, nous observons un événement de nucléation avec une fréquence correspondant à 30% des jours de mesures (Venzac, Sellegri et al. 2007), ce qui est une fréquence relativement élevée par rapport à la plupart des environnements européens de basse troposphère (Maninnen et al. 2010).

Cette étude sur le long terme a d'autre part permis de montrer que la fréquence d'apparition d'événements de nucléation a une variation saisonnière marquée, avec des maxima au printemps et à l'automne (Boulon, Sellegri et al. 2011). L'un des facteurs influençant l'apparition de ces événements est probablement liée à des processus photochimiques, puisqu'ils sont favorisés par l'ensoleillement (H. Venzac, Thèse). Toutefois, l'ensoleillement à lui seul n'explique pas la variabilité saisonnière de la fréquence de formation de nouvelles particules (puisque cette fréquence n'est pas maximale en été), et d'autres facteurs liés aux sources (composés gazeux primaires impliqués dans les processus photochimiques) et aux puits (surface de condensation) de nouvelles particules rentrent en jeu.

En lien avec cette dernière observation, et ceci représente une spécificité supplémentaire de nos mesures, nous avons pu montrer que les nuages avaient un effet significatif sur la nucléation. La présence de nuages diminue considérablement la quantité d'embryons de particules nanométriques, donc de noyaux de nucléation, ainsi que la quantité de gaz condensables. Nous montrons ainsi que les nuages ont un effet clairement inhibiteur du processus de nucléation (Venzac et al. 2007). En effet, la surface de condensation que représente une population de gouttelettes de nuage est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que pour une population d'aérosols, et constitue donc un puits considérable.

Une question essentielle à laquelle il est important de répondre porte sur l'extension verticale de ces événements de formation de nouvelles particules. Le phénomène observé au puy de Dôme est-il spécifique de la haute altitude ou s'étend-il sur toute la troposphère ? Une étude plus poussée a donc été menée dans le cadre de la thèse de Julien Boulon sur la base d'une détection simultanée d'événements de nucléation à Opme (660 m) et au puy de

Dôme à l'aide d'une instrumentation identique sur les deux sites. Cette configuration unique est de plus couplée à la présence d'un LIDAR sur le site de basse altitude, permettant de caractériser la structure de l'atmosphère à proximité des stations, et ainsi de déterminer la hauteur de la couche limite planétaire (PBL) relativement à l'altitude du puy de Dôme. Sur près de deux ans de mesures, nous avons ainsi pu observer que :

- Dans près de 30% des cas de nucléation, l'événement est observé simultanément dans toute la colonne atmosphérique (elle est donc détectée en même temps sur les deux sites).

- Dans 25 % des cas de nucléation, l'événement est détecté dans toute la basse troposphère mais avec un décalage d'environ une heure entre Opme, où il est déclenché en premier, et le puy de Dôme .

- Dans 45% des cas de nucléation, l'événement n'est observée qu'en altitude au puy de Dôme et non en couche limite (Figure 3-5).

Il est très rare d'observer un événement à 660 m d'altitude (Opme) et non au puy de Dôme (seulement 4 cas se sont présentés), et systématiquement, cette configuration correspond à la présence de nuages au puy de Dôme.

L'altitude de la station du puy de Dôme, à l'interface entre couche limite et troposphère libre, ne nous permet pas de conclure sur la présence d'événements de nucléation en troposphère libre. Des stations de plus haute altitude ont donc été instrumentées afin de répondre à cette question.

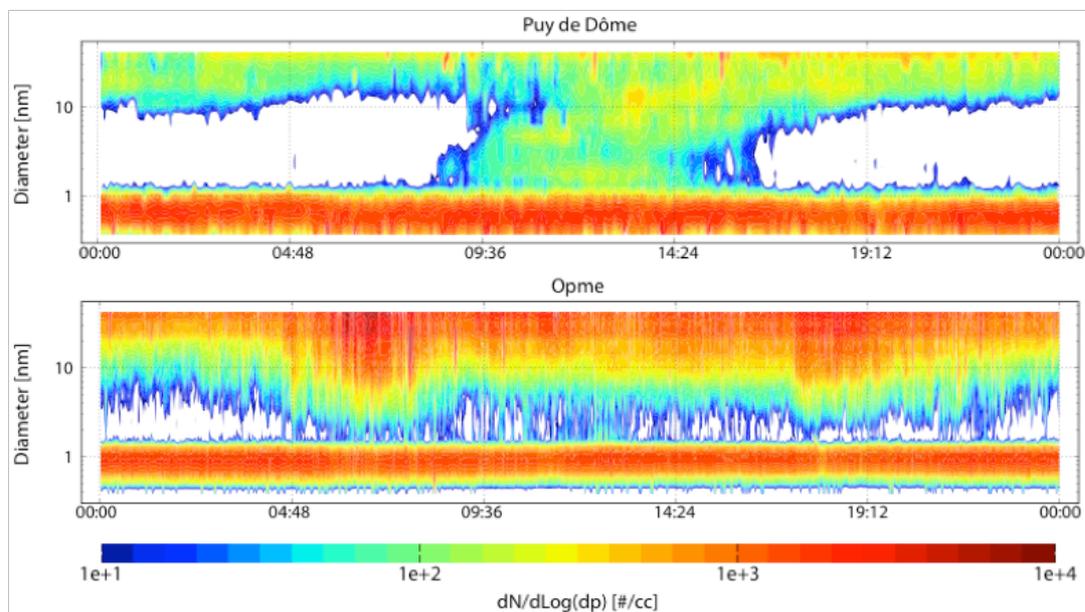


Figure 3-5 : Exemple de spectres dimensionnels de l'aérosol observés simultanément au puy de Dôme (figures du haut) et à Opme (alt. 660 m) montrant simultanément un cas de nucléation observée en altitude et non en couche limite.

2.3.2.2 Site de haute altitude européen (Jungfraujoch, Suisse, 3580 m)

La formation et croissance de nouvelles particules ont été étudiées sur le site de haute altitude Jungfraujoch, 3580 m, dans les Alpes suisses dans le cadre du projet européen EUCAARI. (Boulon, Sellegri et al. 2010). Des mesures NAIS ont été effectuées d'avril 2008 à avril 2009. A cette altitude également, la concentration en particules décrit un cycle journalier très marqué, sans doute lié ici à la présence de vents catabatiques. La concentration en embryons de particules, toujours présents à une taille proche de 1 nm, suit également ce cycle journalier, mais l'on observe que leur concentration n'est pas négligeable la nuit, en conditions de troposphère libre. La formation de nouvelles particules a lieu 17.5 % du temps, avec une faible saisonnalité montrant un minimum en hiver. La mesure simultanée des fractions chargée et non chargée des particules nous permet d'évaluer la contribution du processus de nucléation induite par les ions à la formation totale de particules par nucléation, que nous avons évaluée à 22%. Cette contribution est supérieure aux sites de plus basse altitude. Enfin, un calcul approximatif de la concentration en acide sulfurique indique que ce (Figure 3-6), et d'autres composés, probablement organiques sont évoqués.

Au Jungfraujoch, environnement naturellement pauvre en vapeurs condensables, la nucléation est favorisée en cas de masses d'air venant de l'Est (plus polluées), bien que le puits de condensation γ soit plus élevé. Nous voyons donc que la fréquence de nucléation au Jungfraujoch est plus faible qu'au puy de Dôme, ce qui indiquerait que le processus ne serait favorisé à haute altitude que sur une épaisseur de l'atmosphère limitée, représentative de l'interface couche limite atmosphérique/troposphère libre. Les mesures que nous avons effectuées au Népal montrent pourtant une configuration encore différente.

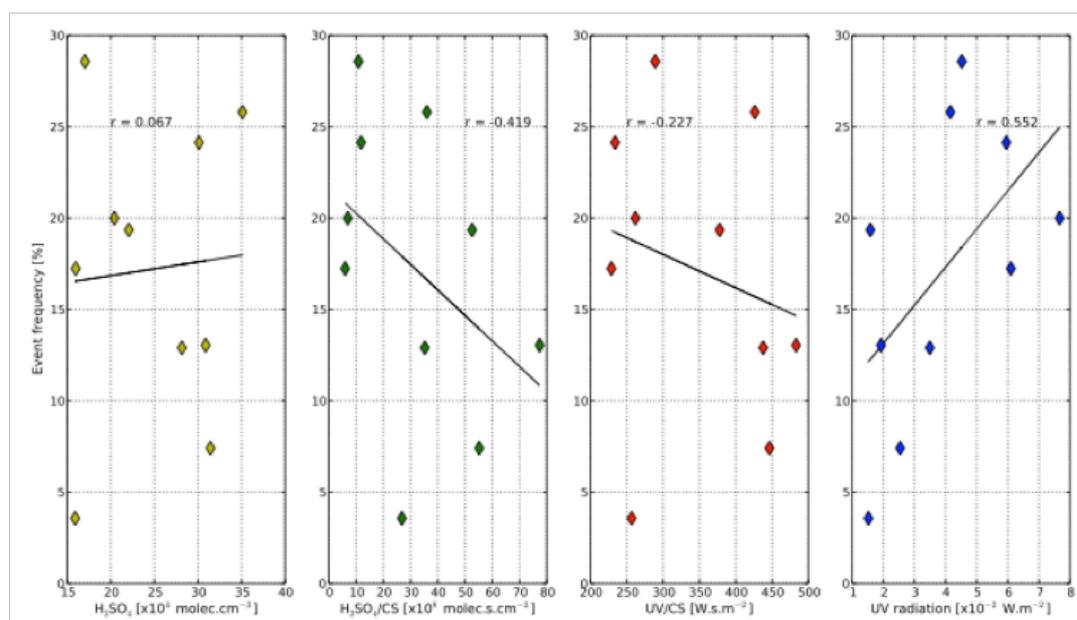


Figure 3-6 : Relations entre la fréquence d'événements de formation de nouvelles particules et différents paramètres atmosphériques au Jungfraujoch, Suisse, d'après Boulon, Sellegri et al. 2010.

2.3.2.3. Site de haute altitude asiatique (NCO-P, Himalaya, Nepal, 5000 m)

A partir du jeu de données obtenues à la station NCO-Pyr située au pied de l'Everest, nous avons pu observer, sur 16 mois de mesures, la formation de nouvelles particules à plus de 5000m d'altitude. Une analyse statistique des spectres dimensionnels SMPS nous a permis de mettre en évidence la fréquence importante de l'apparition d'un mode ultrafin à cette altitude, soit lors de plus de 35% des jours de mesures. Jusqu'alors, seules des mesures en avion avaient mis en évidence quelques uns de ces événements à de telles altitudes. La fréquence d'apparition d'événements de formation de nouvelles particules ultrafines a un impact significatif sur la distribution en taille moyenne de l'aérosol comme en témoignent les variations journalières moyennes des spectres d'aérosol calculés pour chaque saison (Figure 3-7). Comme nous l'avons observé au puy de Dôme, la formation de nouvelles particules est influencée par le puits de condensation (CS) que représentent les particules de pollution préexistantes, ainsi que par le degré d'ensoleillement de la station. On observe également que la formation de nouvelles particules correspond à un changement de direction de vent entre un vent de pente diurne ascendant et un vent de pente nocturne descendant. La concentration en aérosols dans la troposphère libre, c'est-à-dire mesurée lors des vents de pente nocturnes, est de l'ordre de 550 \# cm^{-3} .

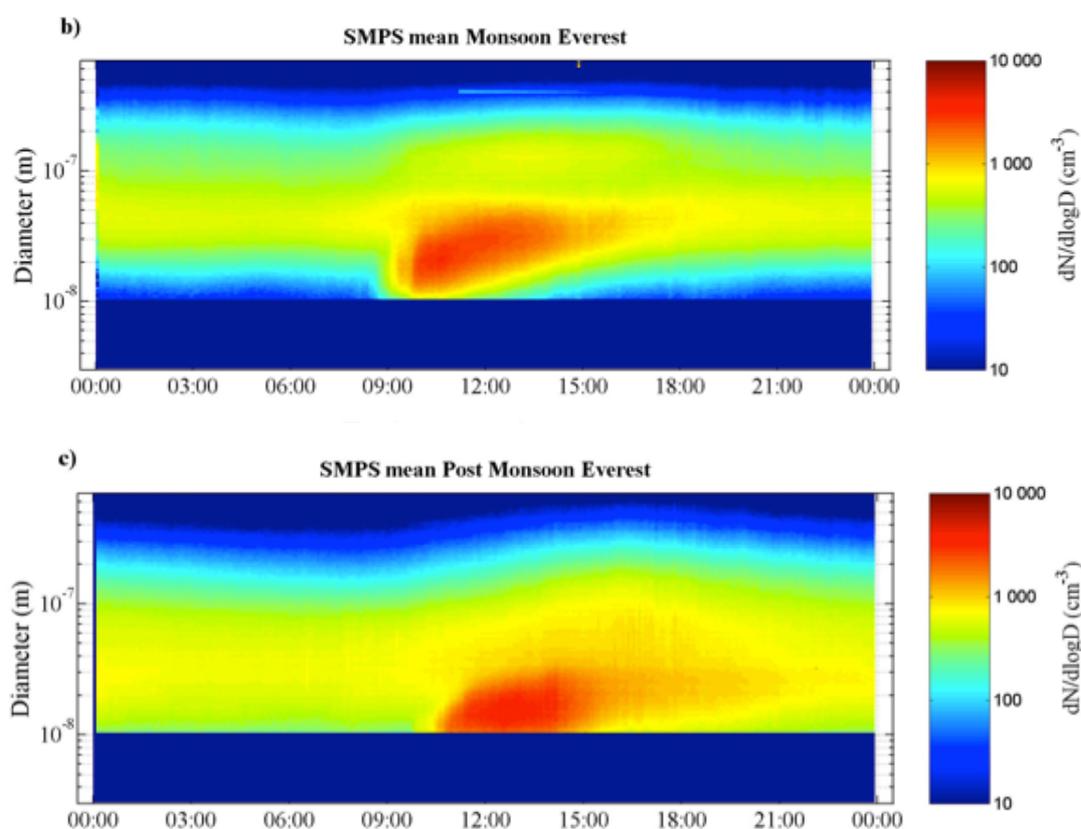


Figure 3-7: Mesures granulométriques de l'aérosol sur la station NCO-pyr au Népal, moyennées sur chaque saison. On observe sur toute l'année l'apparition de particules ultrafines de 10 nm dont la croissance peut être observée sur plusieurs heures, montrant l'étendue spatiale importante du phénomène (Venzac, Sellegri et al. PNAS).

Le vent de pente diurne est responsable de l'advection d'une masse d'air plus polluée venant de la vallée sur la station. Cette masse d'air, en se mélangeant avec l'atmosphère résiduelle nocturne qui est moins chargée en particules préexistantes, rendrait possible la formation de nouvelles particules. La mesure de spectres dimensionnels de noyaux de nucléation dès 0.4 nm a mis en évidence le fait que les événements de formation de particules ultrafines ont commencé par une croissance des embryons de 1 nm. Cette observation indique que la nucléation a eu lieu in situ à plus de 5000 m d'altitude. Lors d'un événement de nucléation, la quantité de particules formées peut atteindre 5000 # cm^{-3} , et ce phénomène permettrait d'alimenter localement en particules la troposphère libre (Venzac et al. 2008, PNAS).

3.2.2.4. La formation de nouvelles particules serait-elle favorisée en altitude ?

Sur les trois sites de haute altitude étudiés, le rôle de la dynamique atmosphérique sur les processus de nucléation de nouvelles particules est fondamental. Dans les deux environnements de très haute altitude qui sont le Jungfraujoch (JFJ) et la station himalayenne NCO-Pyr, les masses d'air riches en polluants (venant de la vallée pour la station NCO-Pyr, et venant d'Est pour le JFJ) apportent certes un puits de condensation élevé, mais aussi des vapeurs précurseurs en espèces condensables. Dans ces cas, celles-ci semblent être le facteur clef déclenchant le processus de nucléation. Au puy de Dôme, qui est certainement un environnement naturellement plus riche en vapeurs condensables, nous montrons au contraire que le puits de condensation est limitant dans le processus de nucléation. Dans tous les environnements de haute montagne, les embryons de particules sont toujours présents, et semblent en concentrations assez élevées pour ne pas représenter un facteur limitant dans la formation de nouvelles particules. La fréquence d'événements de formation de nouvelles particules est la plus élevée au Nepal, puis au puy de Dôme et enfin minimale au JFJ. On ne voit donc pas de lien direct entre fréquence de nucléation et altitude, même si des conclusions sont difficiles à tirer à partir de ce seul facteur, au vu de la différence géographique importante entre les sites étudiés. Les mesures effectuées à deux altitudes différentes au puy de Dôme montrent en outre que la nucléation a lieu de manière accrue en haute altitude mais sur une épaisseur de la troposphère limitée. Ceci indiquerait que les fréquences d'apparition d'événements de nucléation pourraient être deux fois plus élevées que celles rapportées dans la littérature, souvent depuis des observations de basse altitude. Cette conclusion est appuyée par des mesures aéroportées effectuées dans le cadre du projet EUCAARI sur l'Europe de l'ouest. Lors de ces vols, nous montrons que bien que la formation de nouvelles particules soit confinée à la couche limite, son intensité augmente avec l'altitude (Crumeyrolle et al. 2010).

Collaborations principales: P. Laj (LaMP/LGGE). U. Baltensberger (PSI, Suisse); E. Weingartner (PSI, Suisse); A. Schwarzenboeck (LaMP)

3.3. Nucléation en atmosphère contrôlée

Les processus atmosphériques que l'on étudie en atmosphère naturelle sont souvent complexes à isoler les uns des autres et il est incontournable, pour les comprendre, de les simuler en atmosphère contrôlée. Dans le projet LEFE 2010-2013 «Processus de nucleation impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'ozonolyse de composés organiques biogéniques», notre objectif a été de reproduire des événements de nucléation dans la chambre de simulation atmosphérique (CSA) CESAM du LISA. Deux terpenes de structures différentes mais de réactivités chimiques similaires ont été oxydés afin de générer des aérosols organiques secondaires (AOS) en étudiant la dynamique de la formation de ces aérosols depuis leur plus petite taille. Les résultats montrent qu'alors que les deux composés ont un même rendement en masse (rapport entre la quantité massique gazeuse oxydée et la quantité massique d'AOS formée), l'un des composés a des capacités plus « nucléantes » que l'autre c'est à dire qu'il forme une population de particules plus petites, mais plus nombreuses (Figure 3-8). L'impact climatique de nombreuses petites particules n'étant pas le même que celui de peu de grosses particules, il est essentiel de bien appréhender les processus de nucléation dans l'atmosphère, à un niveau de compréhension mécanistique, puisque le phénomène dépend de la structure fine des composés présents. Pour l'instant, les paramétrisations permettant de lier un taux de formation de nouvelles particules à une structure moléculaire ou même une famille de structures moléculaires n'existent pas encore, et l'on commence à peine à intégrer les composés organiques dans leur ensemble (Kerminen et al. 2010).

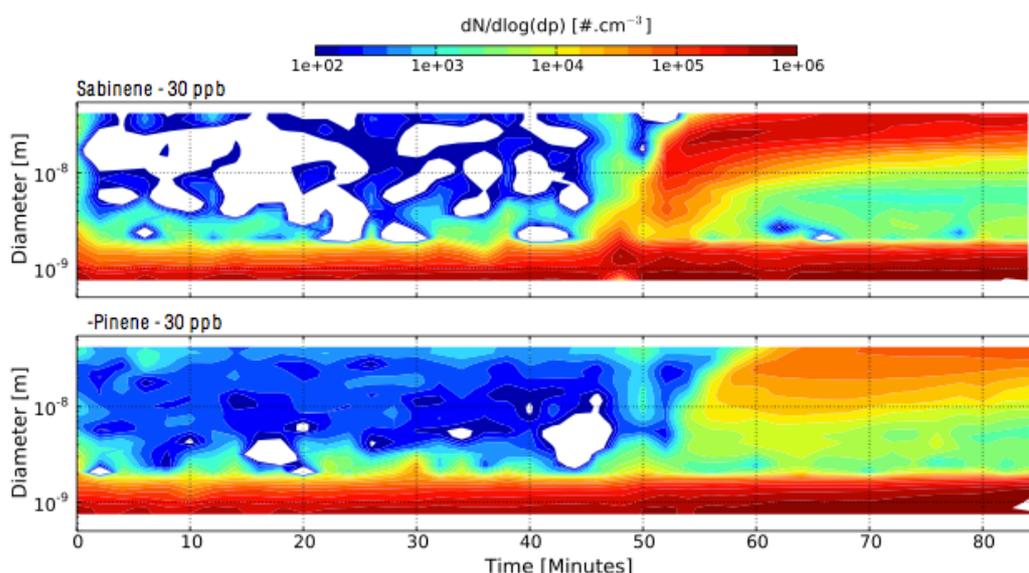


Figure 3-8: Nucléation et formation de nouvelles particules à partir de deux composés organiques biogéniques de même rendement (Gaz/particule) en masse, dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM du LISA. Mis en évidence de capacités nucléantes différentes (Boulon, 2011).

La deuxième information importante issue de ces expériences en atmosphère contrôlée est la présence d'une population importante d'embryons nanométriques dans la chambre de simulation avant que les réactifs n'y soient introduits. Ces embryons de 1 nm présents en chambre de simulation n'ont jusqu'à présent pas été reportés dans la littérature, en raison du manque d'instrumentation pour les détecter. Il n'est donc pas obligatoire qu'il y ait réellement nucléation de nouveaux embryons stables à partir de vapeur condensables formés dans la CSA. Les embryons peuvent à la place jouer le rôle de support de condensation pour les vapeurs condensables formés lors de l'ozonolyse du terpène. Nous suspectons donc que toute expérience de « nucléation » en CSA soit en fait des expériences de croissance (ou activation) d'embryons de particules pré-existants (Boulon, Sellegri et al. 2012).

Nous avons introduit cette approche d'activation d'embryons préexistants dans un exercice de modélisation des expériences de formation de nouvelles particules dans CESAM. L'activation est simulée en imposant une concentration constante en embryons. Seules les concentrations en espèces gazeuses capables de condenser sur ces embryons détermineront si la formation de nouvelles particules a lieu. Le modèle utilisé est le modèle M4-NPF modifié à partir du module de microphysique de l'aérosol résolu en taille M7, qui est habituellement couplé au modèle de transport REMOTE (Vignati et al. 2004). Nous montrons à partir de ces simulations que l'approche qui consiste à faire croître des embryons de particules pré-existants par condensation de vapeur condensable, réussit à représenter la formation de nouvelles particules observée en chambre de simulation (Figure 3-9), dès lors que certaines hypothèses sont imposées. 1) Les concentrations en embryons introduits en début de simulation doivent être contraints par le nombre de particules de plus de 10 nm formées à la fin de l'expérience. Les concentrations en embryons ainsi déterminés représentent alors entre 15 et 65% des embryons effectivement mesurés par le NAIS pour les expériences utilisant le sabinène, (Boulon, Sellegri et al. 2012). On pourrait donc être en présence d'un phénomène d'activation seulement d'une fraction des embryons présents dans la chambre. 2) la coagulation des embryons entre eux et avec le reste du spectre dimensionnel doit être coupée dans le modèle pour que la population d'embryons ne disparaisse pas instantanément. Ceci implique que soit la source d'embryons dans CESAM est plus rapide que celle imposée dans le modèle, soit que les processus physiques classiques tels que la coagulation ne s'applique pas à des tailles de particules proches de la taille de molécules de gaz.

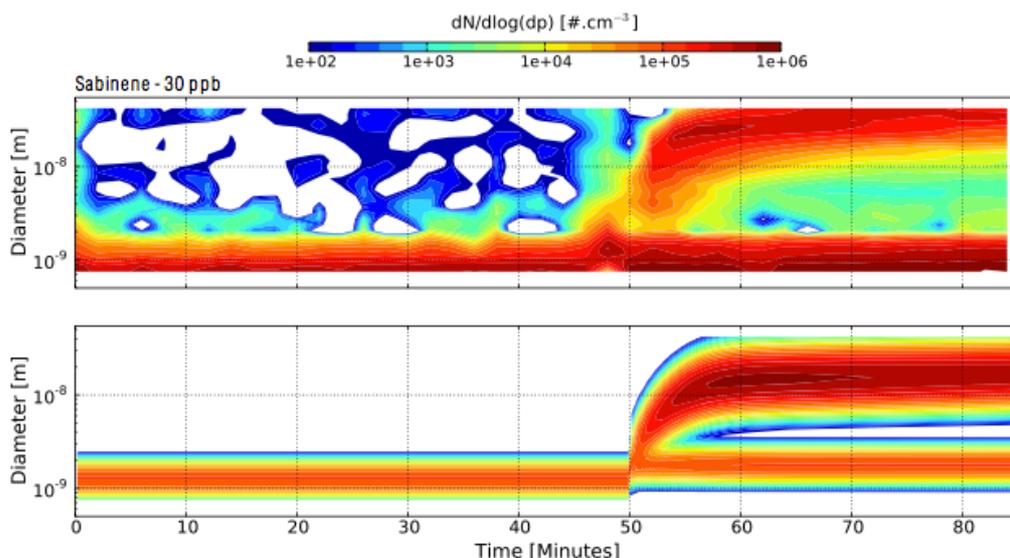


Figure 3-9 : Simulation numérique de la croissance d'embryons de particules nanométriques dans des vapeurs de produits d'ozonolyse du Sabinene à l'aide du module de la dynamique microphysique de l'aérosol M4-NPF , en comparaison avec les mesures effectuées dans la chambre CESAM (Boulon, 2011).

3.4. La nucléation dans les modèles méso-échelle

Dans le cadre de la thèse d'Aurelia Lupascu, les sorties de simulations du modèle de chimie transport CHIMERE contraintes par la dynamique du modèle méso échelle WRF ont pu être comparées aux mesures effectuées sur le site du puy de Dôme lors des campagnes de mesures intensives. Trois différentes paramétrisations de la nucléation ont été testées dans le modèle. La première paramétrisation est celle codée dans le modèle par défaut, c'est la paramétrisation de Kulmala (Kulmala et al. 1998), basée sur un taux de nucléation J du type :

$$J = \exp(\alpha * H_2SO_4 + \beta)$$

La deuxième paramétrisation testée est celle de Vehkamäki (Vehkamäki et al. 2002), basée sur une expression de J plus complexe :

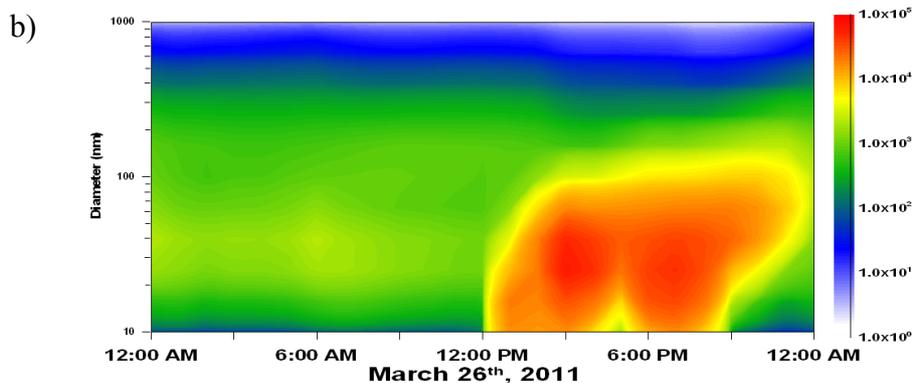
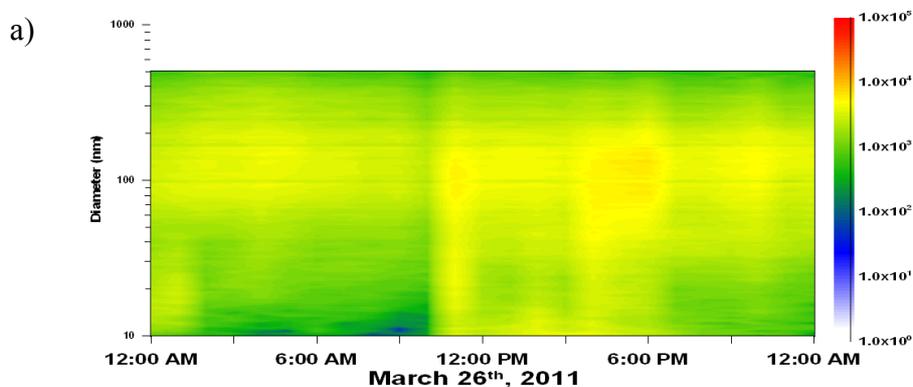
$$J = \exp(\alpha * H_2SO_4 + \beta * H_2SO_4^2 + \delta * H_2SO_4^3 + \gamma)$$

Les facteurs α , β , γ etc. sont des facteurs empiriques dépendants de l'humidité relative et de la température. Enfin, la troisième paramétrisation testée est basée sur les travaux récents de Metzger et al (2010), issue de l'observation en chambre de simulation de la contribution de composés organiques au taux de nucléation :

$$J_{mic} = k[H_2SO_4][organic]$$

Dans les simulations WRF-CHIMERE, les composés organiques utilisés sont les composés organiques classés comme anthropique et biogénique de pression de vapeur saturante modérée et anthropiques de pression de vapeur saturante faible.

Les résultats montrent que l'utilisation de la paramétrisation de Vehkamäki dans le modèle permet de reproduire le mieux l'intensité des événements de nucléation et croissance de nouvelles particules, comme illustré sur un cas (Figure 3-10). La paramétrisation de Kulmala surestime fortement la fréquence et l'intensité de la nucléation dans tous les cas où la masse d'air étudiée a subi un lessivage par des pluies récentes. Dans ces cas, les particules du mode accumulation sont lessivées dans les simulations avec une plus grande efficacité que dans la réalité, et le puits de condensation que représente ces particules préexistantes est fortement sous-estimé, provoquant, à tort, la nucléation de concentrations élevées de nouvelles particules dans le modèle. On trouve également que la paramétrisation de Metzger et al (2010) donne de moins bons résultats en terme de distribution granulométrique en nombre. Cette paramétrisation ne prend pas en compte une dépendance de la nucléation à la température ni à l'humidité relative, et l'on doit également faire des hypothèses sur le type de composés organiques susceptibles de contribuer à la nucléation. Sachant que, de surcroît, le modèle sous-estime fortement la masse totale de composés organiques particulaires (par comparaison aux mesures de chimie rapide effectuée par spectrométrie de masse), il devient évident que l'utilisation d'une telle paramétrisation est trop précoce et demande encore des développements dans notre compréhension du rôle des organiques dans les mécanismes de nucléation et dans notre capacité à simuler les composés organiques de faible volatilité qui pourraient y contribuer.



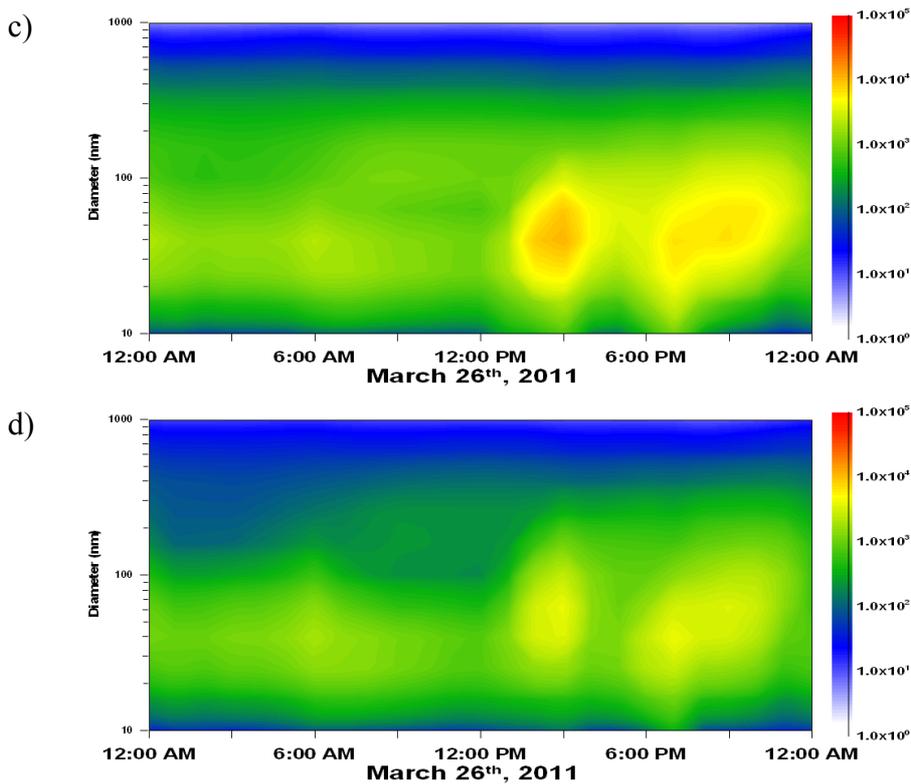


Figure 3-10 : Variation journalière des distributions en taille de l'aérosol observées (a) et simulées par WRF-CHIMERE avec les paramétrisations de nucléation de Kulmala (b) Vehkamäki (c) Metzger (d)

3.5. Bilan sur la formation de particules ultrafines par nucléation

En terme de processus, nous avons constaté en atmosphère naturelle que les embryons de particules de l'ordre de 1 nm étaient toujours présents. Nous formulons donc l'hypothèse que la formation de nouvelles particules n'est pas limitée par la présence d'embryons formés par nucléation homogène, mais qu'elle est conduite par l'activation de ces embryons en particules de plus grosses tailles. Cette observation est également vérifiée en chambre de simulation alimentée en flux d'azote pur, dans laquelle on détecte des concentrations importantes d'embryons de particules avant que les composés réactifs ne soient introduits dans la chambre (Boulon, Sellegri et al. 2012). Nos expériences de « nucléation » seraient donc plutôt des expériences d'activation d'embryons nanométriques pré-existants. L'approche statistique menée sur différents sites d'altitude montre également que la présence de vapeurs condensables semble être le facteur limitant dans le déclenchement d'un événement de formation de nouvelles particules à très haute altitude (i.e. supérieure à 2000 m au dessus de la mer). Toutefois, ce constat n'est pas toujours applicable à la moyenne altitude (puy de Dôme) ou les apports en espèces condensables semblent moins limitants.

En modélisation méso-échelle, la formation de nouvelles particules est principalement basée sur des paramétrisations impliquant l'acide sulfurique, sans que l'adéquation modèle-mesures soit satisfaisante, en particulier en cas de puits de condensation sous-estimés par le modèle. La prise en compte du rôle des composés organiques dans la formation de nouvelles

particules semble incontournable, mais elle se heurte encore à de nombreuses incertitudes sur les mécanismes et la nature des composés impliqués (amélioration des paramétrisations), ainsi qu'à la difficulté des modèles à simuler les concentrations en espèces organiques précurseurs et leurs propriétés (amélioration du modèle chimique).

Pour être important dans la problématique climatique, l'aérosol ultrafin formé par nucléation doit croître vers des tailles suffisamment grandes pour efficacement intercepter les rayonnements solaire et tellurique, et/ou pour jouer le rôle de noyau de condensation nuageuse. Ces aérosols peuvent alors se mélanger aux aérosols primaires (naturels et anthropiques), et une partie de mes travaux a porté sur la caractérisation physique et chimique de la résultante de ce mélange complexe de sources en atmosphère réelle.

4. Caractérisation physico-chimique de l'aérosol

4.1. *Distribution en taille*

La distribution en taille numérique de l'aérosol est un paramètre qui est pertinent au regard des enjeux climatiques et de qualité de l'air. Par conséquent, ce paramètre est de plus en plus utilisé dans les modèles de climat et de transport méso-échelle. Bien que non mesurées en routine dans les réseaux de qualité de l'air, les distributions en taille sont de plus en plus fréquemment mesurées dans les stations de recherche atmosphérique. Ainsi, dans le cadre des projets EUSAAR (FP6) et ACTRIS (FP7) auxquels le LaMP (avec la station du puy de Dôme) participe, la mesure de la distribution en taille fait l'objet d'une attention particulière, et une activité spécifique (NA3) est centrée sur l'harmonisation du parc instrumental européen, et sur la mise en place de critères et recommandations pour le contrôle qualité des mesures. La distribution en taille des aérosols supermicroniques peut être obtenue par une détection optique (à l'aide d' Optical Particle Counters, OPC) . La caractérisation de la fraction plus fine de l'aérosol s'effectue à l'aide de méthodes de sélection par mobilité électrique (DMA) puis détection après grossissement dans des vapeurs sursaturées (CPC) (le tout formant alors un SMPS ou DMPS) ou détection par électromètre (ELPI, AIS/NAIS) comme décrit dans la section 3.1. La distribution en taille est généralement analysée en la décomposant en une somme de modes log-normaux. Le premier est le mode nucléation ($D_p < 25$ nm), le second le mode Aitken ($25 < D_p < 100$ nm) et enfin le mode accumulation ($100 < D_p < 1000$ nm) pour les aérosols submicroniques. Le rapport entre ces différents modes peut donner des informations sur les sources d'aérosols, ainsi que sur les modifications qu'a subies l'aérosol en un lieu donné.

Dans un premier temps, il convient de caractériser l'aérosol près de ses sources de production, afin de pouvoir interpréter les signaux détectés en atmosphère de fond.

4.1.1 *A proximité des sources*

4.1.1.1. Aérosol océanique

De nombreuses études fournissent des descriptions de la distribution en taille de l'aérosol mesuré lors de campagnes océanographiques, mais elles sont souvent limitées à une courte période. Or, la variabilité saisonnière de la production d'aérosol marin, ainsi que la variabilité saisonnière de la dynamique atmosphérique ne permettent pas d'extrapoler ces observations sur toute l'année. Dans [Yoon et al. 2007](#), nous fournissons une climatologie complète de l'aérosol marin Nord Atlantique échantillonné de manière continue entre janvier 2002 et juin 2004 sur la station de surveillance atmosphérique de Mace Head. L'aérosol est étudié dans des masses d'air originaires de secteur océanique, n'ayant pas eu de contact avec le continent pendant les trois jours qui ont précédé l'échantillonnage. Les mesures SMPS

montrent que l'aérosol submicronique marin Nord Atlantique est typiquement bimodal avec un mode Aitken et un mode accumulation. Ces modes montrent une forte saisonnalité en terme de taille et de concentration. Le diamètre médian du mode Aitken est plus élevé en été (31 nm en hiver et 49 nm en été), ainsi que le diamètre médian du mode accumulation (103 nm en hiver et 177 nm en été). Ces observations sont à mettre en relation avec les expériences en laboratoire présentées [section 2.1](#) qui mettent en évidence un changement de taille de l'aérosol marin primaire induit par la présence de surfactants dans l'eau de mer et par la température de l'eau de mer. Dans [Sellegri et al \(2006\)](#), nous avons montré qu'à 23 °C, la distribution en taille de l'aérosol produit par éclatement de bulles à la surface de l'eau comprenait un mode principal à 110 nm, un mode Aitken à 45 nm et un mode à 300 nm accentué par la présence de surfactants. Le diamètre du mode Aitken trouvé en laboratoire pour 23 °C est très similaire à celui trouvé dans l'atmosphère de Mace Head l'été. D'autre part, si les modes de l'aérosol primaire synthétique présents à 110 et 300 nm étaient mergés en un seul mode, celui-ci serait également situé dans une gamme de taille proche de celle observé dans l'atmosphère réelle océanique en été. A 4°C, on observe un décalage du spectre dimensionnel vers les petites tailles, déjà mis en évidence par [Martensson et al \(2003\)](#), avec des modes à 30 nm, 85 nm et 200 nm. Ces diamètres correspondent aux observations effectuées en atmosphère réelle en hiver. On peut donc expliquer une large part de la variabilité du spectre dimensionnel de l'aérosol marin observée in situ par une influence de facteurs tels que la température et la présence de surfactants dans l'eau de mer sur la production primaire d'aérosol marin. Toutefois, il est nécessaire d'avoir recours à des processus supplémentaires pour expliquer la totalité de cette variabilité. En particulier, la formation d'aérosols secondaires pourrait expliquer non pas la taille mais la concentration en aérosols dans le mode Aitken en été (très supérieure à celle générée en laboratoire à 23°C, relativement à celle du mode accumulation).

4.1.1.2. Aérosol marin

La mesure par SMPS de la distribution en taille de l'aérosol sur l'île de Porquerolles en mai 2007 nous a permis de montrer de fortes spécificités de la zone méditerranéenne comparée à l'Atlantique ([Piazzola, Sellegri et al. 2012](#)). Au sein de masses d'air d'origine marine, les concentrations enregistrées sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles habituellement mesurées dans des masses d'air océaniques à Mace Head. Lorsque les masses d'air passant au dessus de la côte méditerranéenne ont une vitesse faible, les concentrations totales sont alors 20 fois plus élevées qu'en zone Atlantique. Ces concentrations sont également plus élevées que celles reportées par [Eleftheriadis et al. \(2006\)](#) pour la méditerranée orientale, qui mentionnent des concentrations moyennes de 1340 cm⁻³ dans des masses d'air marines et de 3470 cm⁻³ lorsque les masses d'air ont eu un contact avec la zone côtière. Les concentrations élevées qui ont été observées à Porquerolles sont partiellement dues à des événements de nucléation. Ces événements sont suspectés être la conséquence du changement du régimes de vent local entre la brise de terre nocturne et la brise de mer diurne. En effet, la brise de mer diurne ramène à la côte des composés anthropiques ayant été apportés au large pendant la nuit, puis photolysés en début de matinée. En dehors de ces

événements de nucléation, les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur que celles de [Eleftheriadis et al. \(2006\)](#), indiquant une certaine homogénéité sur une zone géographique large. Le mode accumulation est détecté à 100 nm, donc proche de celui mesuré en Atlantique. Toutefois, les concentrations étant significativement plus élevées qu'en zone océanique, la contribution à ce mode de la production naturelle par éclatement de bulles est sans doute mineure.

4.1.2. Aérosol d'altitude

En altitude, l'étude des variations journalières et saisonnières des propriétés de l'aérosol est plus complexe, car, comme nous l'avons montré pour la nucléation, les échanges verticaux ont une influence considérable sur la variabilité temporelle de l'aérosol.

4.1.2.1. Puy de Dôme

Au puy de Dôme, plus de 5 ans de mesures de concentrations totales, et deux ans de mesures de distributions en taille nous ont permis de caractériser de manière statistiquement robuste l'aérosol pour chaque moment de la journée, saison, et type de masse d'air. Dans [Venzac, Sellegri et al. \(2009\)](#), nous observons que l'aérosol submicronique d'altitude peut être représenté par la superposition des trois mode nucléation, Aitken et accumulation, dont le diamètre varie en fonction de la saison et la journée.

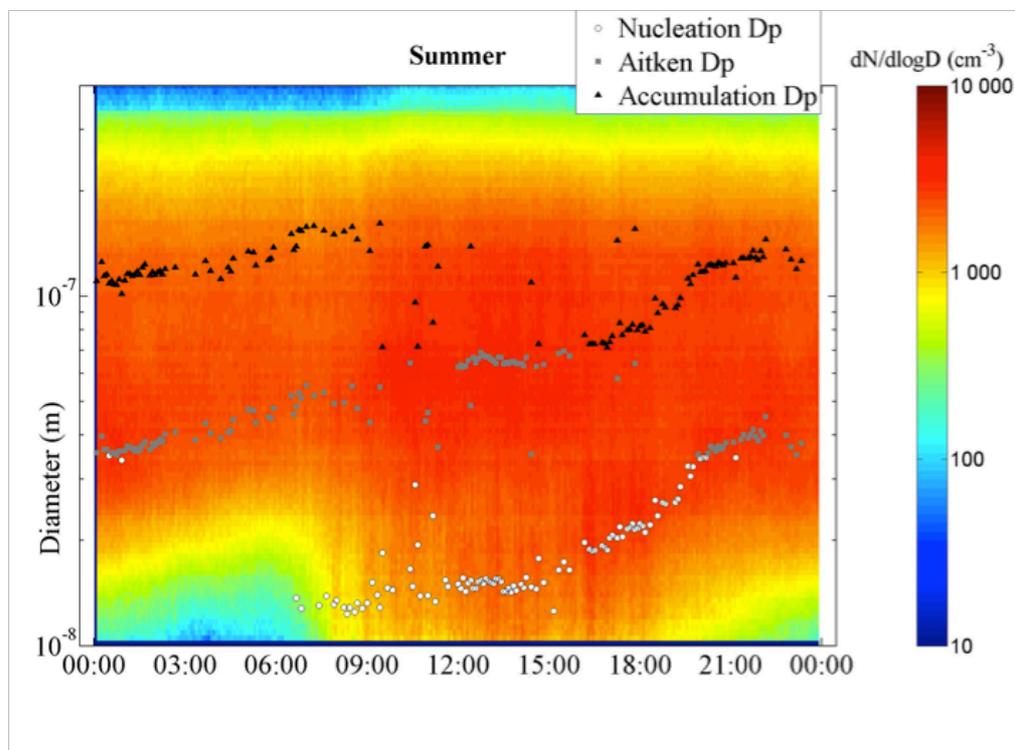


Figure 4-1 : Evolution journalière médiane de la distribution en taille de l'aérosol échantillonné en été au puy de Dôme, et superposition des diamètres médian obtenus après décomposition des spectres en lois log-normales.

L'aérosol est plus petit le jour que la nuit (pendant laquelle il continue de croître) (Figure 4-1) et plus petit l'hiver que l'été, probablement en raison d'une source plus importante de

composés secondaires produits par photochimie pendant la saison chaude. Les variations de diamètre sont les plus marquées pour l'aérosol du mode nucléation, dont la taille varie de 15 à 25 nm la nuit, et de 15 à 19 nm le jour, respectivement pour l'hiver et l'été. En terme de concentrations, nous identifions une variation saisonnière marquée avec un maximum durant l'été, ce qui est contraire à ce qui est habituellement observé en couche limite. Un cycle journalier est également très clair, avec des maxima le jour. Ces variations saisonnières et journalières s'expliquent par une combinaison de facteurs dont un rôle fondamental de la dynamique de la couche limite et de ses échanges avec la troposphère libre, ainsi qu'un impact non négligeable de la nucléation sur le spectre granulométrique.

Le jour, la hauteur de couche limite augmente jusqu'à atteindre le sommet du puy de Dôme, transportant en altitude les aérosols émis depuis la surface. Ce transport vertical par mélange convectif est plus marqué l'été que l'hiver. La nuit, les concentrations sont plus représentatives de la troposphère libre/couche nocturne résiduelle, et la base de donnée acquise pendant plusieurs années nous permet de fournir des spectres granulométriques de masses d'air de fond. Il est clair que la couche résiduelle nocturne est largement influencée par la couche limite diurne comme le témoigne la variabilité saisonnière des concentrations persistant la nuit (Figure 4-2).

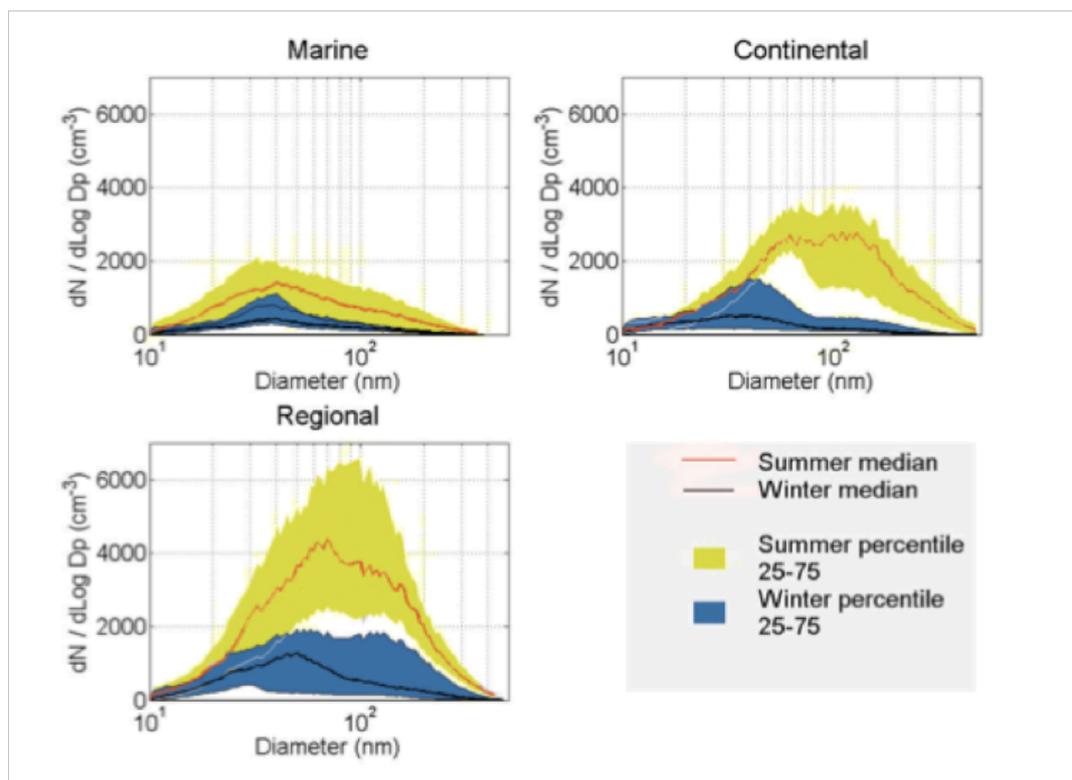


Figure 4-2: Spectres dimensionnels médians de l'aérosol échantillonné au sommet du puy de Dôme dans différents types de masse d'air en été et hiver (adapté de Venzac et al. 2009)

Nous avons également classé les distributions en taille de l'aérosol selon leur origine (marine, continentale, régionale) (Figure 4-2). Nous constatons sans surprise que l'aérosol marin est moins concentré que l'aérosol continental, en particulier l'été. L'aérosol

échantillonné dans des masses d'air ayant circulé principalement à proximité de la région de prélèvement durant les dernières 36 heures (masses d'air classées « locale ») est le plus concentré.

Le puy de Dôme n'étant pas clairement en dehors de la couche résiduelle la nuit, nous ne pouvons pas affirmer que les spectres dimensionnels moyens que nous avons calculés soient représentatifs de la troposphère libre. Les stations de plus haute altitude que le puy de Dôme sont plus appropriées pour caractériser cette partie de l'atmosphère peu documentée.

4.1.2.2. Station NCO-P (Himalaya)

A partir des mesures de spectres granulométriques obtenus sur la station NCO-P entre janvier 2006 et février 2008, au Népal, nous avons pu fournir une climatologie de la taille et de la concentration de l'aérosol à très haute altitude (Sellegrì et al. 2010). Les concentrations moyennes annuelles sont relativement basses (860 cm^{-3}), et décrivent une forte saisonnalité avec des maxima pendant les saisons de pré-mousson et post-mousson (printemps et automne). Ces maxima sont dus à deux processus différents. En saison de pré-mousson, les concentrations élevées sont principalement dues aux aérosols du mode accumulation, représentatif du transport grande échelle de polluants. Durant la saison de post-mousson, les concentrations élevées sont principalement dues à une fréquence plus élevée d'événements de nucléation. Pendant la mousson, les concentrations en aérosols sont globalement faibles en raison de leur lessivage par les pluies. La nuit, les concentrations sont environ deux fois moins élevées que le jour (moyenne de 580 cm^{-3}) (Figure 4-3).

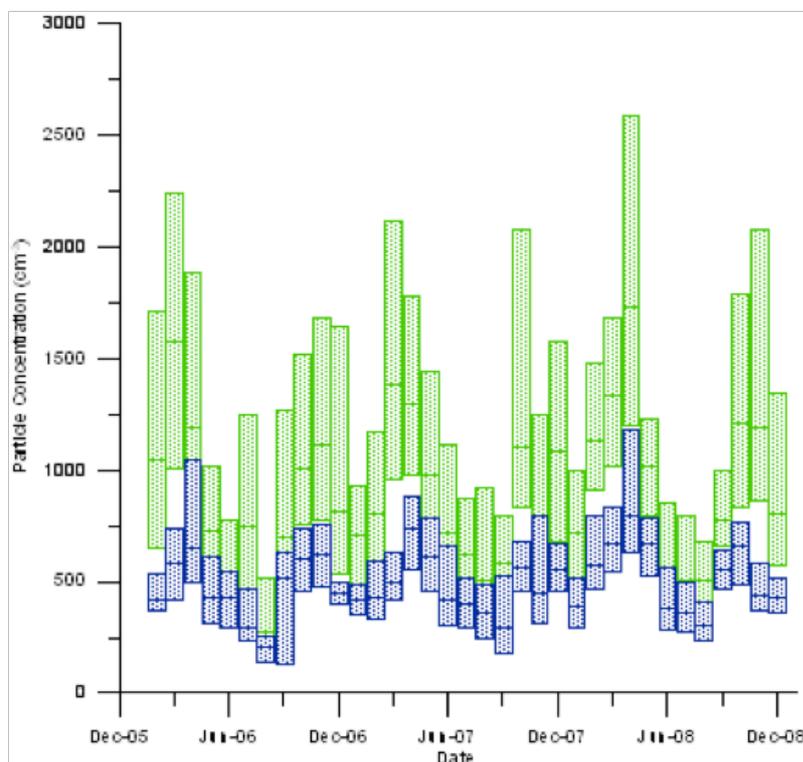


Figure 4-3 :
Concentrations totales en aérosols mesurées à la station NCO-P, Népal, le jour (en vert) et la nuit (en bleu). Les concentrations de nuit sont représentatives de la troposphère libre.

Les deux maxima en concentration observés le jour sont également observés la nuit, période de la journée pendant laquelle les masses d'air échantillonnées à la station sont représentatives de la troposphère libre (car les vents de pente sont principalement descendants).

4.1.3. Bilan sur les mesures de spectres dimensionnels en altitude et insertion dans les modèles

Au Népal, les concentrations de troposphère libre (nocturnes) sont influencées par les concentrations de couche limite (diurnes), puisqu'elles décrivent la même saisonnalité. Dans cette région, la saisonnalité est fortement influencée par les pluies de mousson, qui ont lieu à moyenne échelle. Par conséquent, l'influence de la couche limite sur la troposphère libre serait un processus de moyenne échelle. D'autre part, les concentrations nocturnes mesurées au Népal sont deux fois plus élevées que celles observées sur d'autres sites continentaux de plus basse altitude en Europe (tel que le JFJ), ce qui confirme le fait que les concentrations en troposphère libre, bien que transportées sur de longues distances ne sont pas généralisables à l'échelle globale.

Les observations sur sites de fond sont donc importantes pour la validation de modèles grandes échelles. Les mesures du puy de Dôme, ainsi que celles de plusieurs stations européennes, ont été utilisées pour mettre en place une climatologie des propriétés de l'aérosol directement comparables aux sorties de modélisation grande échelle (Asmi et al. 2011).

Les mesures de l'année 2008 ont également été directement confrontées aux simulations du modèle grande échelle de transport chimie TOMCAT 3-D (Chipperfield 2006) comportant le module de microphysique de l'aérosol GLOMAP (Spracklen et al. 2005a). Dans Spracklen et al. (2010), il est montré, à l'aide notamment des mesures acquises au puy de Dôme, que les émissions d'aérosol primaires suffisent à expliquer les différences spatiales de concentrations en aérosol entre les stations européennes, mais ne peuvent pas reproduire les différents cycles saisonniers. Les concentrations en nombre dans la troposphère libre sont sous-estimées par le modèle à moins qu'une source supplémentaire de particules secondaires soit incluse (par exemple, par nucléation homogène binaire acide sulfurique-eau). L'étude plus approfondie de Reddington et al. (2012) à partir du même jeu de données, montre que la taille des particules primaires de combustion dans les cadastres d'émission a également une forte influence sur le nombre de CCN dans la troposphère. Ces deux études de modélisation grande échelle mettent en évidence la difficulté de comprendre et modéliser les concentrations numériques d'aérosols d'une manière générale, et les concentrations de haute altitude en particulier.

La distribution en taille des particules d'aérosol découle de leurs sources et des transformations qui ont lieu dans l'atmosphère. Ces sources et transformations ont des

signatures chimiques et la connaissance de la composition chimique de l'aérosol en un lieu donné peut fournir des indications précieuses sur l'histoire des particules échantillonnées.

4.2. Propriétés chimiques

4.2.1 Aérosol océanique et marin

A l'instar des propriétés granulométriques, les propriétés chimiques de l'aérosol marin ont été rapportées dans [Yoon et al 2007](#) pour la zone Atlantique Nord, et [Piazzola, Sellegri et al. 2012](#) pour la zone méditerranéenne. La première étude est issue d'observations longues durées sur le site de Mace Head, la deuxième est basée sur une campagne de mesures intensive en mai 2007 sur l'île de Porquerolles.

En Atlantique nord, on observe une saisonnalité du sel de mer avec un maximum en hiver que l'on attribue à la dépendance de la masse de sel de mer à la vitesse du vent (maximale en hiver). Par contraste, le sulfate non-sel-de-mer (nss-sulfate) montre des concentrations maximales en été et minimales en hiver et le carbone organique soluble est maximum durant la période d'activité biologique intense et minimum pendant les périodes pauvres en production phytoplanctonique.

En proportion, pas plus de 15% de la masse submicronique peut être attribué aux sulfates secondaires, alors que la fraction du carbone organique secondaire pourrait être majoritaire. Une méthode de déconvolution des fractions primaire/secondaire de l'aérosol marin organique découle de la solubilité de ces fractions. En effet, [O'Dowd et al 2008](#) suggèrent que la fraction insoluble du carbone organique serait d'origine primaire, alors que la fraction soluble serait d'origine secondaire, sur la base de mesures de solubilité d'aérosol marin générés en laboratoire. Puisque dans [Yoon et al 2007](#), il est montré que 20-25% de la masse du carbone organique submicronique est soluble, ceci nous donne une valeur approximative de la contribution des processus secondaires aux concentrations atmosphériques mesurées dans l'Atlantique. Cette estimation est relativement en accord avec celle menée à partir des mesures VHTDMA présentées dans [Sellegri et al. \(2008\)](#) (section 2.2).

En Méditerranée, les concentrations de carbone organique sont également élevées, et contribuent de 15% à 40% de la masse submicronique selon l'historique des masses d'air ([Piazzola et al. 2012](#)). Toutefois, les mesures effectuées au sein de masses d'air ayant voyagé au moins trois jours au dessus de la mer méditerranée, montrent le pourcentage et masse en carbone organique les plus faibles (15%). De plus, une fraction non négligeable de ce carbone organique est probablement d'origine secondaire non biogénique, au vu des concentrations importantes de nitrate supermicronique trouvé dans ces échantillons, témoin d'une interaction forte entre polluants gazeux anthropiques et sels de mer. Ce faible contenu en aérosol organique biogénique peut être lié au fait que le mois de mai est une période pauvre en activité phytoplanctonique en Méditerranée.

4.2.2. Aérosol d'altitude

Une observation longue durée des fractions chimiques de l'aérosol de fond permet de calculer des variabilités saisonnières et journalières, utiles pour améliorer notre connaissance des sources et des processus de transformation de l'aérosol. L'étude des caractéristiques chimiques de l'aérosol échantillonné au puy de Dôme a pu être mise en place dans le contexte de la thèse de Lauréline Bourcier (2006-2008), qui a été l'occasion de rendre opérationnel un suivi bi-hebdomadaire de la chimie classique (inorganique, EC/OC) et des radionucléides dans l'aérosol au puy de Dôme. Une description de la composition chimique de l'aérosol en fonction de sa taille, de la saison et du type de masse d'air (marin, continental, méditerranéen) a pu être mise en place à partir d'une année de mesures hebdomadaires par impacteur en cascade. Dans [Bourcier et al. \(2012\)](#), nous montrons que la variabilité saisonnière en concentrations en nombre de particules calculée dans [Venzac et al. \(2009\)](#) est également observée en concentrations massiques de particules submicroniques (maximale en été). Les contributions organique/inorganique ne varient toutefois pas beaucoup en fonction de la saison (entre 45% de composés organiques en hiver et 60% en été). Toutefois, alors qu'en couche limite, la fraction de carbone organique est maximale en hiver, c'est l'inverse qui est observé au puy de Dôme. L'explication de ce phénomène peut résider dans la combinaison de sources supplémentaires de carbone organique secondaire en altitude par rapport à la couche limite en été (Bilan du projet Carbosol), et du « tassement » des concentrations en composés organiques primaires dans une couche limite plus basse en hiver. La variation saisonnière des concentrations massiques supermicroniques est différente de celle des concentrations massiques submicroniques. Les concentrations massiques en aérosols supermicroniques montrent un maxima en automne-hiver, dus à la présence de plus de sels de mers en hiver (déjà mentionné sur le site de Mace Head), et du nitrate associé aux sels de mer en automne (Figure 4-4).

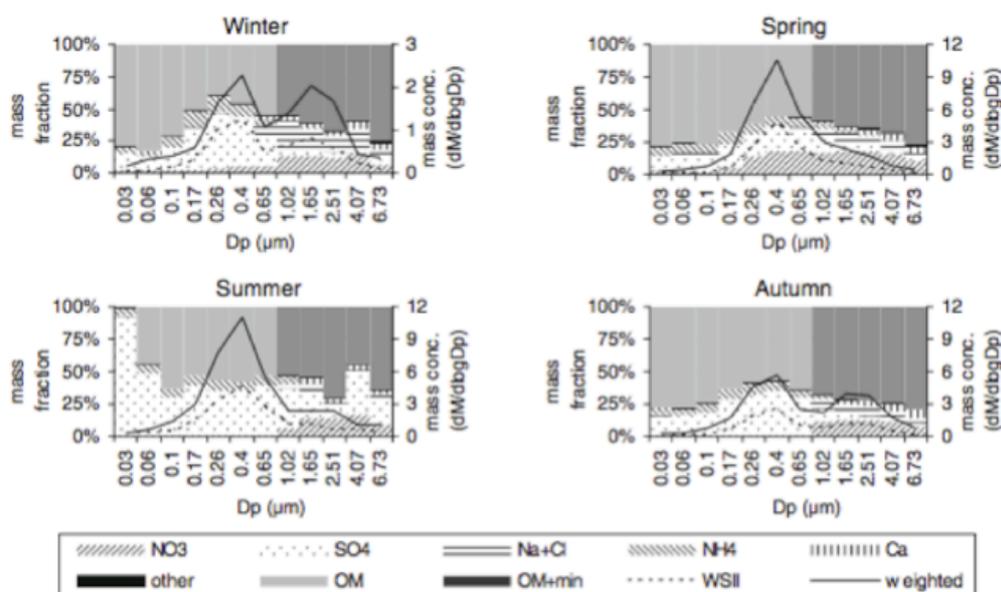


Figure 4-4 : Distribution en taille de la composition chimique massique de l'aérosol échantillonné au puy de Dôme.

La variabilité de la composition chimique en fonction du type de masse d'air est surtout marquée pour le mode supermicronique, présent dans les masses d'air marines et méditerranéennes et non dans les masses d'air continentales.

Enfin, les analyses en radionucléides, très bons traceurs non réactifs, nous donnent plusieurs indications sur les sources et le mode de transport de l'aérosol sur ce site. Par exemple, l'étude des variations de concentrations en Cesium137 au sommet du puy de Dôme a permis de mettre en évidence les contributions relatives des feux de biomasse et des événements de poussières désertiques aux concentrations de ^{137}Cs (Bourcier et al. 2010). La méthodologie est basée sur l'analyse de traceurs chimiques spécifiques, notamment le calcium qui est un traceur des sources terrigènes, ainsi que le potassium et le levoglucosan qui sont des traceurs des feux de biomasse. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que, durant la période considérée, le ^{137}Cs présent dans le compartiment atmosphérique est apporté à la fois par des feux de biomasse et ponctuellement par des poussières désertiques d'Afrique. Dans Bourcier et al. (2011), plusieurs radionucléides sont utilisés conjointement, et à deux altitudes différentes (puy de Dôme et Opme, 660 m), pour mieux comprendre comment est transporté l'aérosol sur le site d'altitude du puy de Dôme. On observe pour le ^{137}Cs , ^7Be et ^{210}Pb une variation saisonnière montrant un maximum en été, sur les deux sites. Les concentrations en ^{210}Pb sont homogènes sur la colonne atmosphérique, alors que les concentrations en ^7Be et ^{137}Cs sont plus élevées en altitude. Le ^7Be est plus concentré en altitude à cause de sa source stratosphérique connue, et le ^{137}Cs est mieux transporté en altitude à la fois lorsqu'il est associé aux particules de feux de biomasse, et lorsqu'il est associé aux poussières désertiques. En effet, les particules de feux sont plus présentes en altitude à cause de la hauteur d'injection élevée, et les particules désertiques ne sont transportées efficacement sur de longues distances que par vents forts, prédominant en altitude. Le maximum estival de ces deux composés en couche limite montre un mélange efficace à cette saison de l'atmosphère sur les premiers 2 kms, avec un transport qui a également lieu depuis les hautes vers les basses altitudes. Nous voyons à nouveau avec l'analyse de mesures chimiques long terme que la dynamique de l'atmosphère joue un rôle primordial sur les concentrations en aérosols mesurés en altitude, mais aussi sur les concentrations en composés chimiques présents en couche limite.

Plus récemment, dans le cadre du séjour post-doctoral d'Evelyn Freney (2010-2012), notre étude de la composition de l'aérosol s'est axée sur l'analyse chimique rapide par spectrométrie de masse (AMS communautaire). Cette technique permet d'étudier les variations temporelles plus fines, en particulier les variations journalières des diverses fractions de l'aérosol (Figure 4-5). L'AMS étant un instrument lourd à mettre en œuvre, ces études n'ont pu avoir lieu que sous forme de campagnes intensives, que nous avons menées à trois reprises dans le cadre du projet EMEP, en concordance avec plusieurs stations de surveillance de l'atmosphère européennes. De manière similaire aux variations saisonnières, les variations journalières de la concentration en masse totale sont marquées, mais la contribution de chaque espèce à la masse totale reste relativement constante au cours de la journée. Les mesures AMS montrent en outre que l'aérosol organique détecté au puy de

Dôme peut se décomposer en trois fractions d'origines différentes : une fraction dominante de composés semi-volatiles oxygénés représentatifs d'aérosols âgés et transportés sur de longues distances, une fraction de composés organiques issus de combustion de biomasse, significative en hiver, et une fraction d'organiques primaires plus minoritaire (Freney et al. 2012). Cette analyse nous permet d'être quantitatifs en terme de sources d'aérosols contribuant à la masse échantillonnée au puy de Dôme.

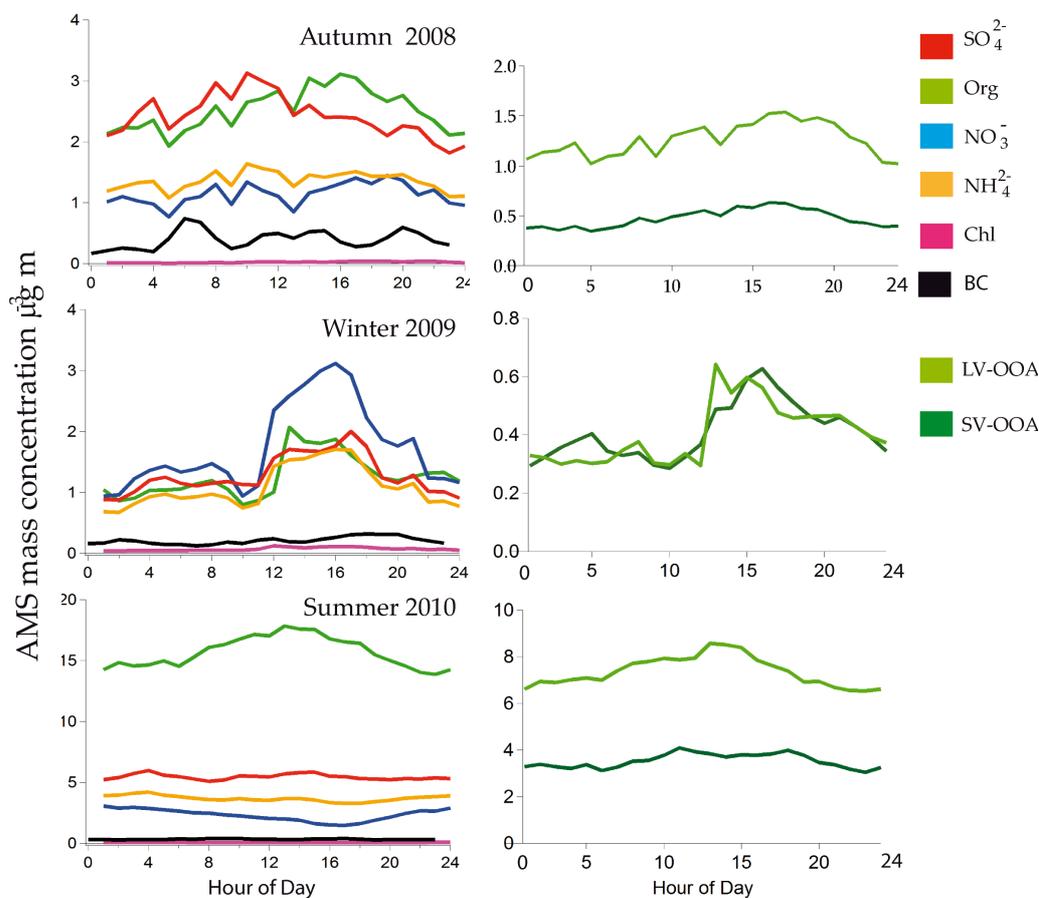


Figure 4-5 : Variations journalières des diverses fractions chimiques de l'aérosol au puy de Dôme mesurées par AMS, lors de trois campagnes de mesures intensives menées à différentes saisons (Freney et al. 2012).

4.2.3. Bilan sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol

De nombreuses informations sur les sources d'aérosols, leur transport dans l'atmosphère, et les transformations qu'ils subissent en vieillissant peuvent être obtenues à partir de la composition chimique de l'aérosol en fonction de sa taille. Nous avons notamment montré que certains aérosols sont principalement transportés en altitude, que l'aérosol organique est omniprésent en quantités importantes. Toutefois, alors que certains traceurs ne laissent pas de doute sur l'origine de l'aérosol échantillonné (par exemple les traceurs marins), la plupart des espèces ont des origines multiples (primaires et secondaire, biogénique et anthropique). Parce que nous ne possédons pas les outils analytiques pour affiner nos études (spéciation chimique fine, analyse en ^{14}C , spectrométrie de masse haute résolution...), l'apport de nos travaux a surtout été descriptif, et permet principalement de servir d'entrées aux études suivantes sur les impacts de l'aérosol.

5. Interactions avec la vapeur d'eau et le rayonnement

Pour évaluer l'impact des particules dans l'atmosphère, autant du point de vue radiatif (direct, indirect) que du point de vue sanitaire, il est essentiel de connaître la quantité d'eau que les particules d'aérosol contiennent à une humidité relative donnée. Cette quantité d'eau détermine la taille effective ambiante des particules (qui est différente de celle mesurée par SMPS dans lequel les particules sont séchées) et caractérise leur capacité à être activées dès que la vapeur d'eau devient sursaturée et qu'un nuage se forme.

Les paramètres qui définissent la quantité d'eau qui condense à la surface d'un aérosol donné sont principalement sa composition chimique (et en particulier la proportion de composés solubles et hygroscopiques) (effet Raoult) et sa taille (effet Kelvin). La combinaison de ces deux facteurs antagonistes (plus l'aérosol est gros, plus les sels qui le composent sont dilués) détermine la taille d'équilibre de l'aérosol humide dans des conditions de pression de vapeur et température données. Cet équilibre est décrit par l'équation de Köhler (Figure 5-1) :

$$S = \frac{P}{P_{sat}} = \exp \left[\frac{2M_e \sigma}{RT r_g \rho_e} - \frac{\nu \Phi_s \varepsilon M_e \rho r_p^3}{M_s \rho_e (r_g^3 - r_p^3)} \right] \quad \text{Équation 5-1}$$

Où l'indice e est relatif à l'eau et l'indice s relatif au soluté, r_p le rayon de la particule sèche, r_g le rayon de la particule humide, M la masse moléculaire, ρ la densité, σ la tension de surface, ν le nombre d'ions solubles, Φ le coefficient de dissolution, ε la fraction soluble.

On observe sur la courbe de Köhler deux zones distinctes. Pour des sous-saturations en vapeur d'eau, la taille de l'aérosol est liée à l'humidité relative principalement sous l'effet de soluté (ou effet Raoult). En sursaturation (au delà de 100 % d'humidité relative), l'aérosol peut croître spontanément pour former une gouttelette de nuage dès lors qu'il dépasse un rayon critique, principalement sous l'effet de courbure (ou effet Kelvin). Dans cette section, nous nous intéressons premièrement à la croissance hygroscopique en sous-saturation (hygroscopicité), puis à l'activation des aérosols en gouttelettes de nuage en conditions de sursaturation, puis enfin à l'impact de la croissance hygroscopique de l'aérosol sur ses propriétés optiques et radiatives.

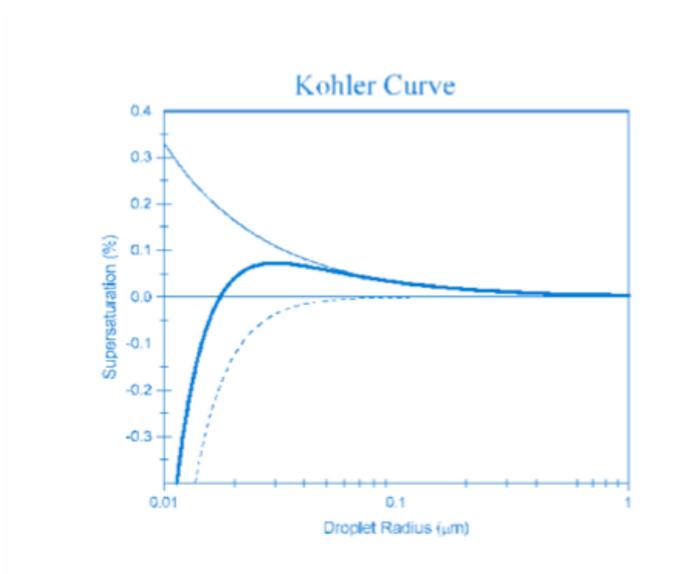


Figure 5-1: Relation entre sursaturation et diamètre d'aérosol donnée par la relation de Köhler. En pointillés est représentée la contribution due à l'effet soluté (ou effet Raoult, deuxième terme de l'exponentielle dans l'équation de Köhler), la courbe en trait fin représente la contribution due à l'effet de courbure (ou effet Kelvin, premier terme de l'exponentielle dans l'équation de Köhler).

5.1 Hygroscopicité

Pour l'étude de l'hygroscopicité des particules en sous-saturation, le LaMP a développé depuis plusieurs années une expertise dans la mesure des propriétés hygroscopiques et volatiles des aérosols, avec la construction des H-TDMA et VH-TDMA (Hygroscopicity-Tandem DMA et Volatility-Hygroscopicity-Tandem DMA), dans le cadre de la thèse de Paolo Villani, encadrée par P. Laj.

5.1.1. HTDMA et VHTDMA

Dans un HTDMA, l'aérosol est sélectionné par sa taille par un premier DMA, conditionné dans une section contrôlée en humidité, puis scanné en taille par un système DMPS également contrôlé en humidité. Le HTDMA fournit, pour une taille d'aérosol donnée, son facteur de croissance hygroscopique à une humidité relative donnée $(HGF)_{RH}$, qui est le rapport entre le diamètre humide et le diamètre sec de cet aérosol. En général, le HGF est mesuré à 90% d'humidité relative. Le VHTDMA est légèrement plus complexe mais permet d'étudier la structure de l'aérosol plus en détail. Dans le VHTDMA, l'aérosol est sélectionné en taille, puis il est soit humidifié, soit volatilisé, soit volatilisé puis humidifié avant d'être scanné en taille. Ainsi, il est possible d'avoir accès aux propriétés hygroscopiques de plusieurs fractions volatiles de l'aérosol. Une volatilisation légère (moins de 100 °C) permet en théorie d'évaluer les effets de surface de l'aérosol sur sa croissance hygroscopique, puisque l'on suppose que les derniers composés à avoir condensé en surface sont les plus volatiles.

5.1.2. Propriétés de l'aérosol « source »

En laboratoire, plusieurs types d'aérosol peuvent être générés et leurs propriétés hygroscopiques évaluées. Les aérosols constitués de sels inorganiques purs ont un comportement hygroscopique bien défini. On mesure par exemple des facteurs de croissance hygroscopique (HGF)₉₀ de l'ordre de 2.35 pour une particule de 100 nm de NaCl (Hämeri et al. 2001), et 1.76 pour une particule de 100 nm de (NH₄)₂SO₄, (Hämeri et al. 2000) comme prédit par la théorie. Les suies générées par combustion sont uniformément hydrophobes (HGF=1), quelque soit le degré d'oxygène utilisé lors de la combustion (Henning et al. 2012).

Outre les inorganiques purs, des aérosols source plus complexes peuvent être générés, tels les sels de mer par bullage dans une eau échantillonnée in situ. Dans Sellegri et al. (2008), nous montrons que les facteurs de croissance hygroscopique de sels de mers générés à partir d'échantillons d'eau côtière de l'Atlantique Nord en hiver sont légèrement plus bas que ceux d'une eau de mer reconstituée artificiellement (HGF=1.92 au lieu de 2.01). Ceci indique qu'en hiver, les organiques primaires présents dans l'eau de mer ont une influence sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol marin.

En ce qui concerne l'aérosol secondaire formé par des processus de nucléation puis condensation dans des chambres de simulation atmosphérique, leurs propriétés hygroscopiques sont moins bien définies. En effet, ce type d'aérosol résulte de l'agglomération de plusieurs composés de propriétés différentes, et des structures particulières. Les mesures que nous avons effectuées dans la chambre de simulation CESAM du LISA sur des particules issues de l'ozonolyse du sabinène (terpène d'origine naturelle) montre que les aérosols organiques secondaires formés ne sont pas seulement hydrophobes, mais ont un comportement de rétrécissement au contact de la vapeur d'eau (facteur de croissance hygroscopique inférieur à 1). Une possibilité pour expliquer ce phénomène serait un changement de structure depuis un aérosol de type fractal longitudinal vers un aérosol plus sphérique (résultats non publiés).

5.1.3. Effet du « vieillissement » sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol en atmosphère contrôlée

5.1.3.1. Vieillissement par condensation de gaz à la surface de l'aérosol

Dans le cadre de la thèse de Vincent Michaud et du projet ANR CASISURF, un banc de génération d'aérosol complexe a été mis en place au laboratoire. Il est principalement constitué d'un générateur d'aérosol (nébulisateur de composés inorganiques ou générateur de suie), d'un générateur de vapeurs de gaz condensables, et d'une chambre de mélange dans laquelle le temps de contact entre aérosol et gaz condensable peut être ajusté. Les expériences menées sur ce banc avaient pour objectif 1) d'établir la méthodologie pour donner à un aérosol des propriétés de surface contrôlées par condensation d'une vapeur et

ainsi simuler le vieillissement d'un aérosol durant son transport et 2) d'étudier les propriétés de cette surface et l'impact du vieillissement. La mesure de l'hygroscopicité des particules que l'on aura modifiées en surface est une méthode de caractérisation de cette surface, puisqu'elle renseigne sur la manière avec laquelle la particule d'aérosol interagit avec la vapeur d'eau environnante. La croissance hygroscopique de particules constituées d'un mélange interne homogène dépend principalement des proportions des différents composés qui les composent, ainsi que de leurs propriétés hygroscopiques respectives. Au contraire, si l'aérosol se présente en mélange interne, mais sous forme de noyau entouré d'une couche de surface, alors ce recouvrement homogène peut « masquer » les propriétés hygroscopiques du noyau de la particule. La mesure de l'hygroscopicité de particules mixtes peut donc nous renseigner sur sa structure de mélange interne.

Nous avons simulé le vieillissement d'un aérosol par condensation d'un gaz hydrophobe (vapeurs de paraffine) sur un noyau très hygroscopique (NaCl), et en avons mesuré la croissance hygroscopique. Ces expériences montrent que même après un recouvrement significatif des particules de sel de NaCl (de l'ordre de 30 nm sur des particules initiales de 100 nm), les propriétés hygroscopiques des particules ne sont pas celles de la paraffine.

En fait, nous montrons que le facteur hygroscopique final des noyaux de sels recouverts de paraffine est une combinaison des facteurs de croissance du sel d'une part, et de la paraffine d'autre part, modulés par leur fraction massique (ϵ), selon la loi ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson) :

$$HGF_{global} = \sqrt[3]{(\epsilon_a HGF_a^3 + \epsilon_b HGF_b^3)} \quad \text{Équation 5-2}$$

où a représente NaCl et b la paraffine

Ce résultat montre que, bien que l'épaisseur du recouvrement soit conséquente, ce dernier ne semble pas suffisant pour recouvrir de manière homogène toute la surface du noyau de NaCl. L'adéquation des mesures à la loi ZSR montre que le sel recouvert se comporte comme la juxtaposition de deux composés indépendants l'un de l'autre.

De ces expériences, il résulte que les noyaux particuliers ne subissent pas la condensation comme une succession de monocouches de manière homogène. Cette vision du recouvrement semble donc trop simpliste. Toutefois, parce que le recouvrement est effectué par condensation de vapeurs en atmosphère sèche, il se peut qu'il soit moins homogène (plus fractal) qu'un recouvrement de composés hygroscopiques dans une atmosphère humide.

5.1.3.2. Vieillissement par réactions en phase aqueuse nuageuse

Après activation des particules d'aérosol en gouttelettes de nuage, certains gaz solubles peuvent réagir chimiquement dans les gouttelettes. Les produits des réactions en phase aqueuse peuvent être non-volatiles et demeurer en phase particulaire après l'évaporation de

la gouttelette et modifier ainsi la physico-chimie des aérosols résiduels. Dans [Michaud et al. \(2009\)](#), les propriétés d'hygroscopicité et de volatilité d'un aérosol organique secondaire produit à partir de la photo-oxydation en phase aqueuse de la méthacroléine ont été étudiées à l'aide du VHTDMA. 80% des aérosols obtenus étaient volatiles après 5 heures de réaction et seulement 20% l'étaient après 22 heures de réaction. En conséquence, la masse d'aérosol organique secondaire formée en phase aqueuse est 4 fois plus importante après 22 heures de réaction qu'après 10 heures de réaction. Le facteur de croissance hygroscopique de l'aérosol formé varie entre 1.34 et 1.43, ce qui est sensiblement plus élevé que le HGF d'un aérosol organique secondaire produit à partir de la photo-oxydation en phase gaz (sèche) des terpènes, habituellement hydrophobe. Le HGF de l'aérosol organique produit en phase aqueuse diminue en fonction du temps de réaction, en parallèle à la formation de composés plus réfractaires à 250°C. Cette fraction regroupe vraisemblablement les composés les plus lourds du point de vue moléculaire, et l'hypothèse avancée est un phénomène d'oligomérisation.

En travaillant en atmosphère contrôlée, nous avons pu étudier des composés ou des mélanges simples, dans des conditions de concentrations ou d'humidité choisies, tout en limitant les réactions chimiques parasites. Les informations recueillies permettent d'interpréter les mesures de propriétés de l'aérosol en conditions réelles que nous avons effectuées dans divers environnements.

5.1.4. Propriétés hygroscopiques de l'aérosol sur site

Dans le cadre du projet EUSAAR, les méthodes de mesure de l'hygroscopicité de l'aérosol atmosphérique ont été homogénéisées entre les divers groupes européens ([Duplissy et al. 2010](#)), et une mesure en continu de facteurs de grossissements a été mise en place sur le site du puy de Dôme. Les mesures montrent que l'aérosol atmosphérique en altitude présente un état de mélange externe, avec la présence simultanée d'au moins deux des modes suivants :

- un mode hydrophobe ($1.07 < GF1 < 1.16$)
- un mode légèrement hygroscopique ($1.30 < GF2 < 1.41$)
- un mode hygroscopique ($1.55 < GF3 < 1.72$)
- un mode très hygroscopique ($1.96 < GF4 < 2.07$)

Comparées aux mesures effectuées sur d'autres sites d'altitude, les propriétés hygroscopiques de l'aérosol échantillonné au puy de Dôme sont intermédiaires entre celle de l'aérosol échantillonné au Jungfraujoch (3580m, Suisse), ([Sjogren et al., 2008](#)), et celles de l'aérosol échantillonné à Great Dun Fell (848m, Angleterre) ([Svenningsson et al., 1997](#)), ou Kleiner Feldberg (878m, Allemagne) ([Svenningsson et al., 1997](#)). Les sites de plus basse altitude contiennent une fraction plus importante d'aérosol hydrophobe venant des basses couches de l'atmosphère, et les sites de plus haute altitude ou influencés par les masses d'air océaniques contiennent une fraction plus importante d'aérosols très hygroscopiques (sels de mer). A partir des analyses effectuées dans [Michaud \(2009\)](#) sur les années 2008-2009, nous

montrons qu'au puy de Dôme, et en accord avec les mesures chimiques, l'influence de l'aérosol marin est surtout visible l'hiver, et l'aérosol hydrophobe est surtout présent l'été (Figure 5-2).

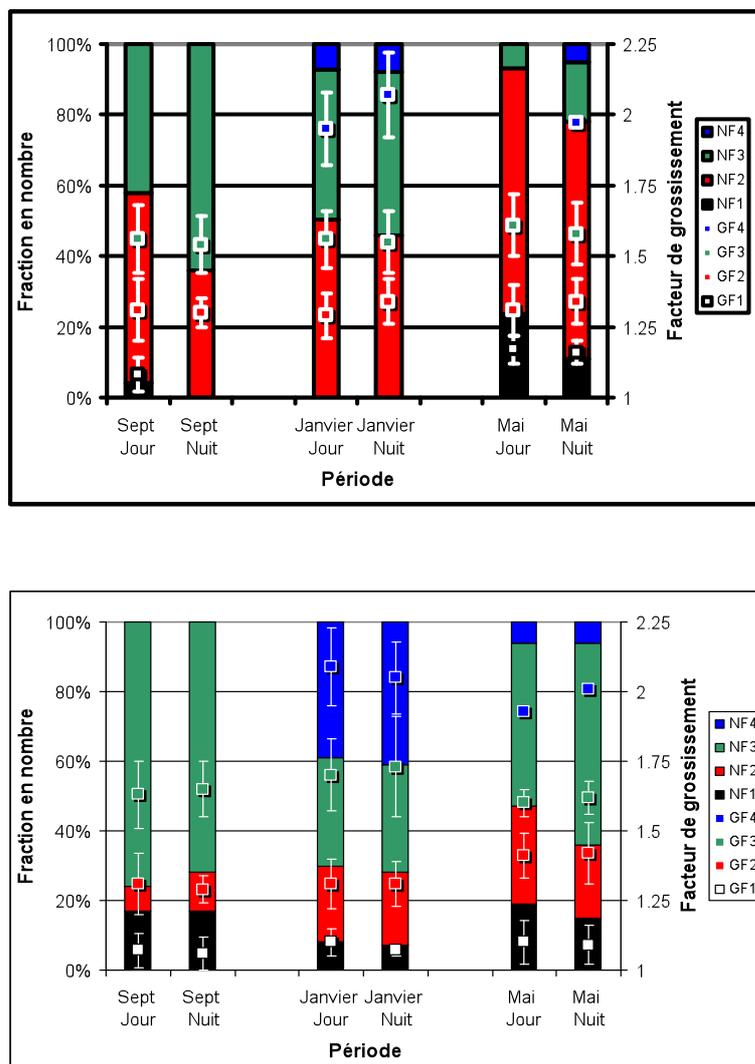


Figure 5-2 : HGF₉₀ et fractions en nombre (NF) de l'aérosol échantillonné au puy de Dôme en 2008 pour un aérosol de 25 nm (haut) et 100 nm (bas).

Toutefois, la variabilité interannuelle des propriétés hygroscopiques de l'aérosol semble importante, et la présence d'aérosols hydrophobes n'est pas systématiquement observée l'été au cours des années suivantes (Holmgren et al. en prep). La variabilité jour/nuit n'est détectable que sur les particules du mode Aitken. On note que la somme des fractions en nombre des modes hygroscopiques (NF3) et très hygroscopiques (NF4) est presque toujours supérieure la nuit. Cette observation est cohérente avec le transport vertical de particules plus proches des sources de pollution, donc plus hydrophobes dans la journée. On observe également que quel que soit le type de masses d'air, la somme des fractions en nombre des modes d'hygroscopicité moyenne (NF2 et NF3) domine l'ensemble de la population d'aérosol. Cette hygroscopicité moyenne pourrait résulter du vieillissement des aérosols sources (aérosol de combustion hydrophobe et aérosol marin très hygroscopique) par condensation de composés organiques d'hygroscopicité moyenne à leur surface.

L'utilisation de l'AMS au puy de Dôme nous permet d'aller plus loin dans notre compréhension de la relation chimie/hygroscopicité, puisqu'elle nous permet d'avoir accès à la composition chimique de l'aérosol avec une résolution temporelle similaire à celle du HTDMA. Nous montrons que la prédiction de la croissance hygroscopique de l'aérosol à partir de sa composition chimique en appliquant la loi ZSR est satisfaisante dès lors que l'on prend en compte l'état de mélange de l'aérosol (interne/externe) (

Figure 5-3).

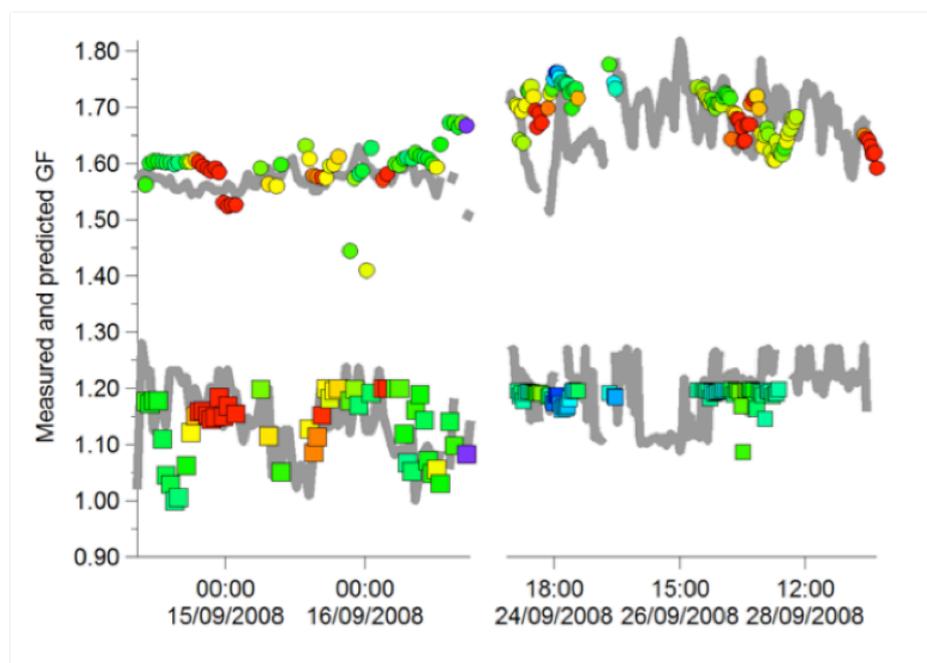


Figure 5-3: Facteurs de croissance hygroscopique mesurés par HTDMA au puy de Dôme, (en gris) en comparaison avec les facteurs de croissance simulés (en code couleur) à partir de la mesures de la composition chimique de l'aérosol par AMS, selon la loi ZSR et une hypothèse de mélange décrite dans Ferney et al. , en prep.

Les hypothèses utilisées pour calculer le HGF de l'aérosol à partir de sa composition chimique et son degré de mélange externe sont basées sur l'association de certains composés entre eux. Nous supposons dans ce calcul que le BC est associé à une partie des composés organiques dans le mode le plus hydrophobe, et les composés inorganiques sont associés

avec le reste des composés organiques dans le mode le plus hygroscopique. Ce calcul, en supposant un HGF moyen de l'aérosol organique constant de 1.2, donne un écart de moins de 5% entre les HGF calculés et ceux mesurés directement par le HTDMA. En minimisant l'erreur correspondant à la différence calculs-mesures, nous trouvons que les composés organiques présents dans le mode hydrophobe ont un facteur de croissance hygroscopique proche de composés tels que le levoglucosan, alors que les organiques présents dans le mode hygroscopique ont des facteurs de croissance hygroscopiques proches d'acides carboxyliques, et donc d'organiques secondaires (acide malonique).

5.1.5. Effet de la volatilisation sur l'aérosol ambiant

En général, l'ensemble des campagnes de mesures menées dans divers environnements montre que la volatilisation d'une petite fraction de l'aérosol atmosphérique peut avoir des conséquences sur son hygroscopicité que la théorie de Köhler peut reproduire. Toutefois, dans les environnements les plus propres (Mace Head et le puy de Dôme), la présence de composés volatiles en concentrations de traces peut engendrer un passage radical entre un aérosol très hygroscopique (de type sel marin, de HGF proche de 2) vers un aérosol modérément hygroscopique de HGF proche de 1.6. Ce changement radical des propriétés hygroscopiques de l'aérosol ne peut pas être modélisé par la théorie de Köhler simplifiée avec une tension de surface de l'eau pure et la cinétique de diffusion des molécules de vapeur d'eau vers une surface d'eau pure. Ce phénomène n'est toutefois pas visible en moyenne, mais a lieu de manière ponctuelle sur des périodes de l'ordre de la demi-heure à l'heure. Il serait donc l'effet de phénomènes transitoires dans le vieillissement de l'aérosol, pendant lesquels la condensation de matière volatile modifie la cinétique de croissance de l'aérosol, ou les interactions entre composés au sein de la particule, avant de tendre vers une composition chimique plus stable (Villani et al. 2013).

5.1.6. Bilan sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol

A la fois à partir des mesures en laboratoire et des mesures in situ, nous constatons que le "vieillissement" des aérosols semble entraîner une évolution des comportements hygroscopiques de chaque composé vers un facteur de croissance hygroscopique moyen de l'ordre de 1.3-1.5, qui n'est pas celui de la surface de la particule mais celui de la somme des espèces qui le composent. Ceci est également vérifié lors du vieillissement d'un aérosol très hygroscopique qui subirait une modification au sein de gouttelettes de nuage lors de la formation de SOA par photochimie. On constate que le HGF d'un sel de mer passerait en quelques heures de 2.3 à 2.0, mais surtout, perdrait ses propriétés de déliquescence à 75% et serait hydraté à des humidités relatives beaucoup plus faibles. De même, une suie hydrophobe qui voyage au sein d'une masse d'air riche en vapeurs inorganiques (SO₂, NH₃, HNO₃) deviendrait moins hydrophobe par condensation de vapeurs hygroscopiques, et aurait donc un HGF qui tendrait vers des valeurs moyennes. Ces valeurs d'hygroscopicité moyenne obtenues après vieillissement simulé en laboratoire sont cohérentes avec celles observées en atmosphère réelle, loin des sources d'aérosol comme nous l'avons vu avec les mesures in situ qui contiennent systématiquement un mode moyennement hygroscopique.

Outre la présence de ce mode de particules moyennement hygroscopiques, les mesures que nous avons réalisées en atmosphère réelle ont montré que l'aérosol se trouvait systématiquement dans un état de mélange externe. La prédiction du comportement hygroscopique de l'aérosol à partir de sa composition chimique et la loi ZSR est en adéquation avec la mesure, dès lors que l'état de mélange de l'aérosol est pris en compte. Cela montre que nous avons une bonne compréhension de la théorie de croissance hygroscopique en sous-saturation. En mélange externe, l'aérosol est composé de deux sous-populations, l'une de faible croissance hygroscopique principalement constituée de composés organiques et l'autre de croissance hygroscopique moyenne contenant principalement les composés inorganiques. En cas d'augmentation de l'humidité relative vers des conditions de sursaturation, les composés organiques pourraient rester dans la phase interstitielle alors que les composés inorganiques seraient activés, comme observé dans [Sellegrì et al. 2003](#).

Collaborations principales : P. Laj (LaMP/LGGE), C. O'Dowd (NUIG, Galway, Irlande), S. Hennings (IFT, Leipzig, Allemagne), C. George (IrceLyon)

5.2 Activation de l'aérosol en gouttelettes de nuage

L'interaction de l'aérosol avec la vapeur d'eau est importante en sous-saturation (mesuré par HTDMA pour des RH<100%) pour l'effet radiatif direct, comme nous le verrons section 5.4. Lorsque l'humidité relative dépasse 100%, en sursaturation, l'aérosol peut alors être activé en gouttelette de nuage. Pour une sursaturation donnée, la quantité d'aérosols activés impacte les propriétés optiques du nuage formé (effet indirect). Afin de relier les propriétés hygroscopiques de l'aérosol mesurées en sous-saturation et celles mesurées en sursaturation, il est nécessaire d'avoir recours un paramètre commun aux deux régimes : le facteur kappa (κ) récemment défini par [Petters and Kreidenweiss \(2007\)](#). Le kappa d'un aérosol définit principalement l'effet Raoult. On peut exprimer l'équation de Köhler comme suit :

$$S(D_p) = \frac{D_p^3 - D_{p50}^3}{D_p^3 - D_{p50}^3(1 - \kappa)} \exp\left(\frac{4\sigma_w M_w}{RT \rho_w D_p}\right) \quad \text{Équation 5-3}$$

Où tous les termes de l'équation sont définis Équation 5-1 et D_{p50} est le diamètre d'activation de l'aérosol à la sursaturation S . Kappa varie de 0 pour un aérosol complètement hydrophobe, à 1,2 pour NaCl; ces valeurs sont indépendantes de l'humidité relative à laquelle la mesure a été faite, et indépendante de la taille de l'aérosol étudié.

5.2.1. Méthodes de mesure des propriétés CCN de l'aérosol

L'instrumentation capable de mesurer les propriétés d'activation de l'aérosol en gouttelettes de nuages (CCN) à une sursaturation donnée est une chambre de noyaux de condensation nuageuse (CCNC). Dans une CCNC, l'aérosol est injecté dans une colonne le long de laquelle la pression de vapeur d'eau est progressivement amenée à une sursaturation donnée (entre 0.2 et 1%). A la sortie de la colonne, les gouttelettes formées sont détectées

par un compteur optique. La CCNC fournit donc avec une résolution de l'ordre de la seconde une concentration en CCN à partir d'une population d'aérosol totale. Si l'on veut comprendre séparément les effets de taille et les effets de composition chimique dans le



processus d'activation de l'aérosol, il est nécessaire de sélectionner les aérosols par leur taille avant d'en compter à la fois le nombre (par CPC) et la fraction activée en gouttelettes (par CCNC). L'instrument qui combine colonne de sélection DMA-chambre CCNC-CPC a été assemblé au laboratoire (Figure 5-4).

Figure 5-4 : Schéma 3D du CCNC-DMPS assemblé au laboratoire, pour la mesure de la fraction d'aérosols activés en gouttelettes de nuage par gamme de taille.

Au puy de Dôme, l'étude des propriétés d'activation de l'aérosol en gouttelettes de nuage est également possible grâce à la présence fréquente de nuages au sommet. Afin d'étudier ces nuages naturels, nous avons mis en place des veines de prélèvement dimensionnées pour échantillonner seulement les gouttelettes de nuage d'une part (donc l'aérosol résiduel après évaporation), et l'aérosol non activé (aérosol interstitiel) d'autre part (Figure 5-5).

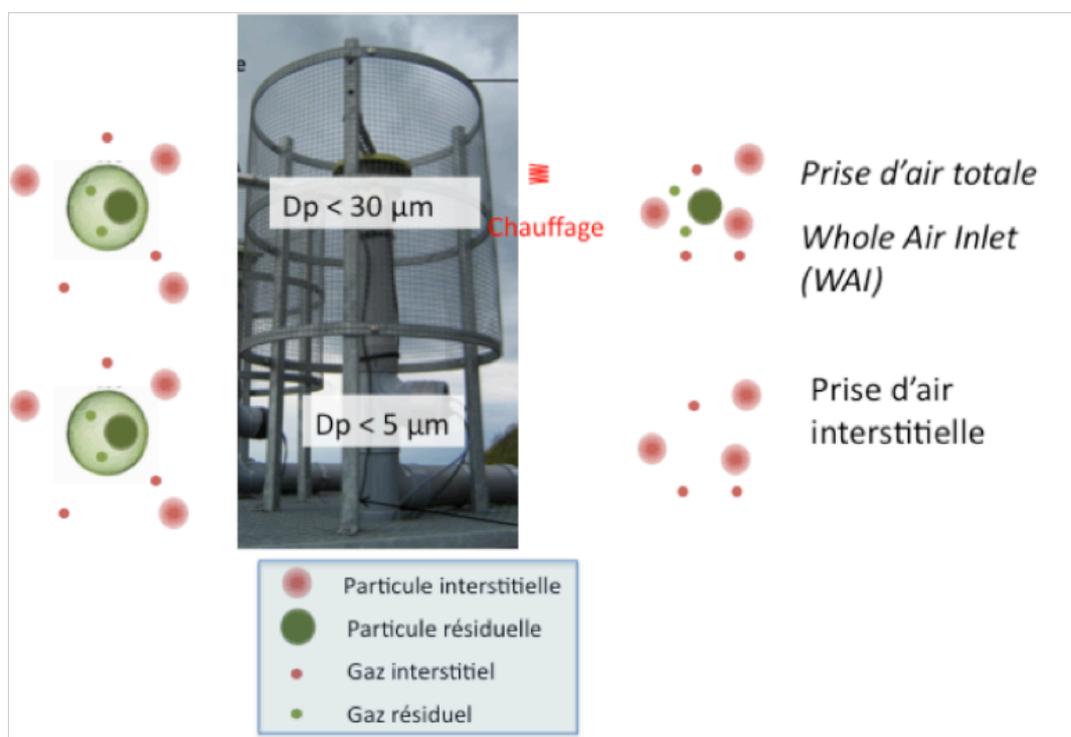
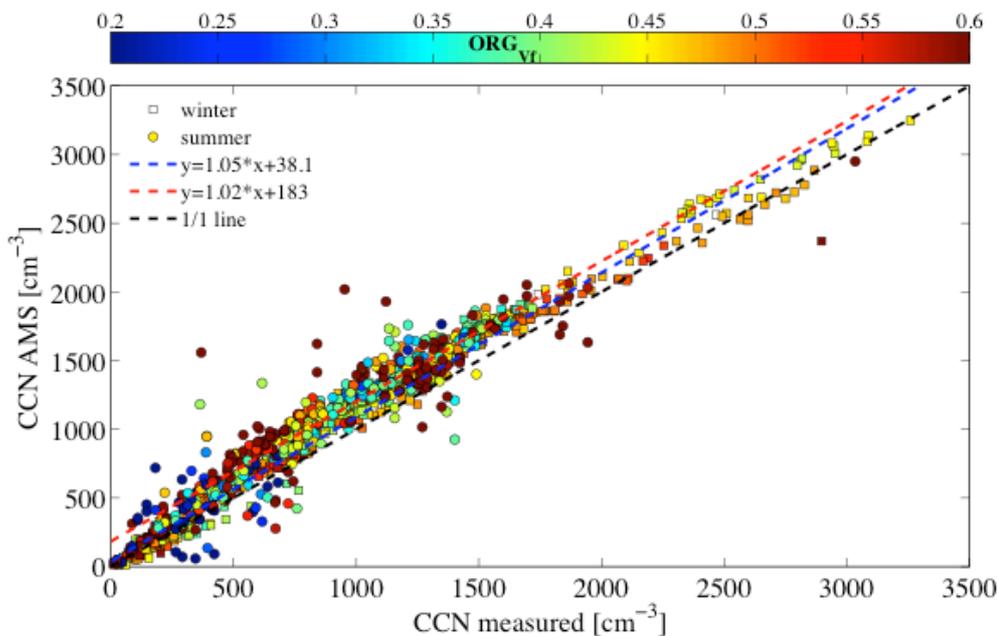


Figure 5-5: Schématisation du fonctionnement des veines de prélèvement sur la station du puy de Dôme

Les deux méthodes présentées ci-dessus (CCNC et veines de prélèvement) ont été utilisées pour l'étude des interactions aérosol-nuage lors de campagnes intensives de 1 à 2 mois menées au puy de Dôme avec une fréquence annuelle depuis 2008. Nous verrons qu'elles peuvent être combinées pour obtenir des informations supplémentaires sur les nuages naturels échantillonnés sur le site.

5.2.2. Propriétés CCN de l'aérosol au puy de Dôme

Les propriétés CCN des aérosols au puy de Dôme ont été principalement étudiées dans le cadre du post-doc de Eija Asmi (2011-2012), financée par la région Auvergne, le CPER et l'OPGC. Dans [Asmi et al. \(2012\)](#), nous reportons l'étude des propriétés CCN au puy de Dôme lors de deux campagnes intensives durant l'été 2011 et l'hiver 2012 à l'aide des deux dispositifs décrits plus haut. Ces mesures ont été complétées par la mesure de chimie rapide de l'aérosol par AMS. Les concentrations en CCN à $s=0.24\%$ sont maximales dans les masses d'air continentales, comparées aux masses d'air océaniques. Ceci s'explique par le fait que les masses d'air continentales contiennent plus d'aérosols de diamètre élevé, ainsi qu'une proportion de composés inorganiques (donc hygroscopiques) plus grande. Le kappa calculé à partir des mesures de distribution en taille du rapport CCN/CN (par adéquation entre le nombre de CCN/CN mesuré et celui prédit par Köhler avec un kappa donné) est de 0.29 ± 0.13 l'été et 0.43 ± 0.19 l'hiver. Les valeurs plus élevées de kappa l'hiver



s'expliquent par la présence d'une plus grande quantité de composés organiques vieillissés (identifiés par les mesures AMS) plus hygroscopiques, plutôt qu'un rapport inorganique/organique accru. En hiver, il est surprenant de trouver la plus grande fraction d'organiques, correspondant aux kappas les plus bas dans les masses d'air marines, car l'on associe souvent les masses d'air propres à une quantité de composés organiques faible. Toutefois, nous avons déjà mis en évidence à l'aide d'analyses chimiques que les masses d'air marines échantillonnées au puy de Dôme contenaient des fractions en composés organiques parmi les plus élevées dans [Sellegri et al. 2003](#). L'instrumentation déployée durant les campagnes intensives menées au puy de Dôme nous permet de mener une fermeture sur les propriétés CCN de l'aérosol. En effet, Il est possible de calculer, à partir de la distribution en taille de l'aérosol et de sa composition chimique, le nombre de CCN par la loi de Köhler. Ce calcul peut être comparé aux mesures directes de CCN. La comparaison entre calcul et mesure direct montre une fermeture satisfaisante, avec une légère surestimation des concentrations en CCN calculées par rapport aux concentrations mesurées de l'ordre de 5% l'hiver et 2 % l'été (Figure 5-6).

D'autre part, le nombre de gouttelettes réel du nuage (et non imposé à une certaine sursaturation dans la chambre CCN) peut être mesuré en comparant les spectres dimensionnels de particules mesurés dans les prises d'air totale et interstitielle. En combinant cette information avec celle fournie par la chambre CCN, il est possible de connaître la sursaturation maximale présente dans le nuage au moment de l'activation des aérosols en gouttelettes de nuage, mesure extrêmement difficile à obtenir de manière directe.

Figure 5-6 : Concentrations en CCN calculées en appliquant la loi de Köhler à partir de la chimie de l'aérosol mesuré par AMS et de la distribution en taille de l'aérosol, en fonction des concentrations en CCN directement mesurées par CCNC (d'après Amsi et al. 2012).

La relation obtenue entre nombre d'aérosols totaux (CN) et sursaturation maximale dans le nuage montre que le nombre d'aérosol décroît la sursaturation maximale observée dans les nuages échantillonnés au puy de Dôme (Figure 5-7). Ainsi, l'on montre de manière

expérimentale pour la première fois à notre connaissance, que l'aérosol influence la thermodynamique nuageuse.

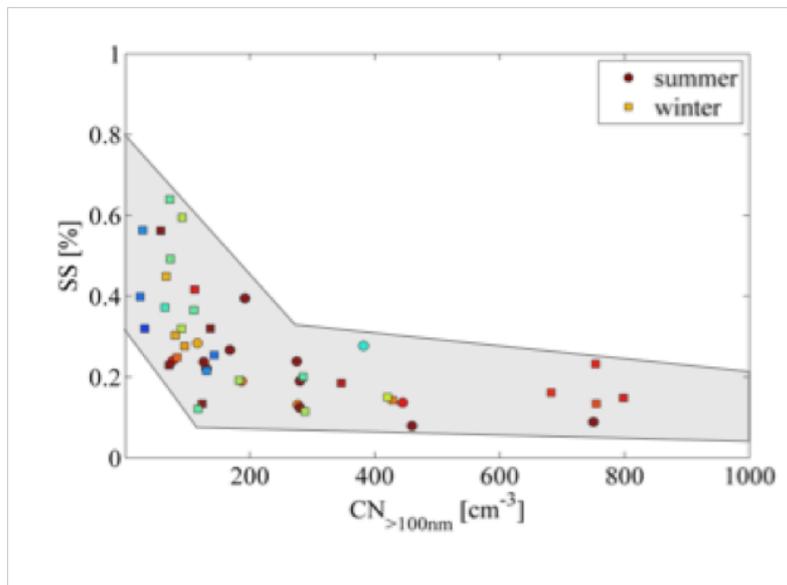


Figure 5-7:
Sursaturation maximale présente dans le nuage calculée en combinant les mesures de CCNC(ss) et les mesures d'aérosols résiduels issus des veines de prélèvement nuage au puy de Dôme.

Enfin, nous constatons que le diamètre d'activation de l'aérosol au puy de Dôme est généralement proche de 100 nm à la sursaturation de 0.24%. Ce résultat semble relativement indépendant de la chimie de l'aérosol. Par conséquent, il résulte que le nombre de gouttelettes des nuages échantillonnés au puy de Dôme est relativement proche du nombre de particules de diamètre supérieur à 100 nm (Figure 5-8).

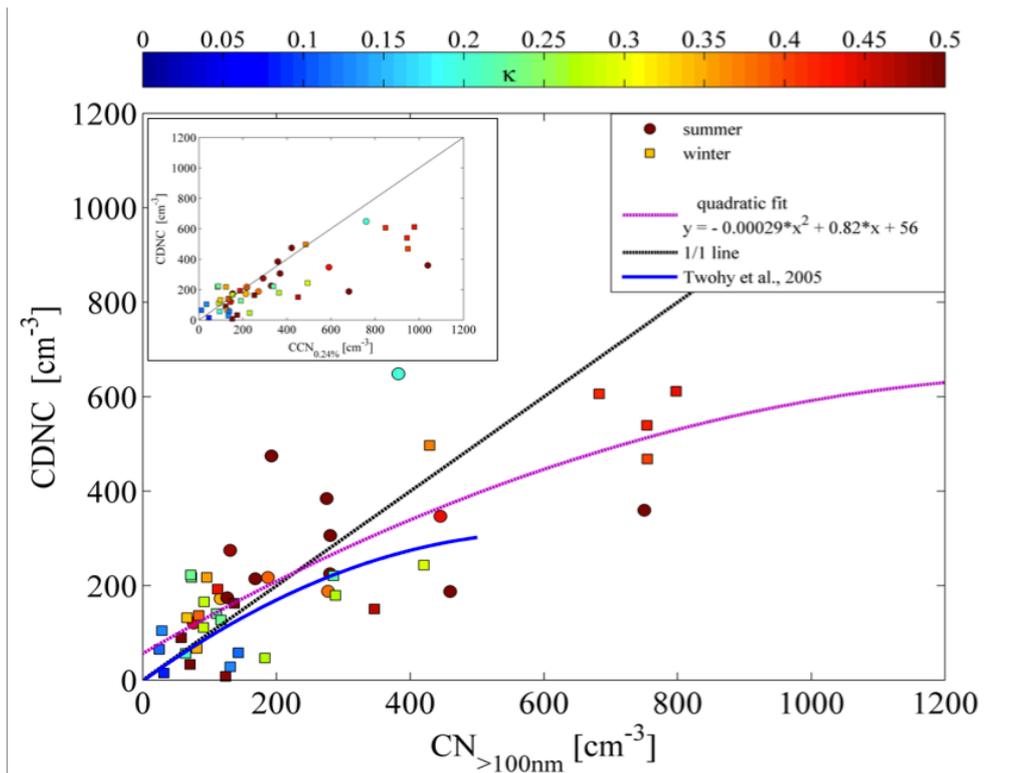


Figure 5-8 : Concentrations en gouttelettes de nuages (CDNC) issues des concentrations en aérosols résiduels prélevés derrière les veines WAI et interstitielle, en fonction des concentrations en aérosols de diamètre de plus de 100 nm.

Ce résultat aurait tendance à indiquer que, si seule la concentration en nombre d'aérosol ayant une taille suffisante est déterminante pour le nombre de gouttelettes de nuages, alors la chimie de l'aérosol ne joue que très peu. Toutefois, cette étude est menée dans un environnement de composition chimique assez homogène (nous avons vu que le rapport inorganique/organique varie peu en fonction de l'heure de la journée ou de la saison au puy de Dôme). Cette conclusion peut ne pas être applicable dans d'autres environnements.

5.2.3. Propriétés CCN de différentes fractions volatiles de l'aérosol

Les propriétés CCN de l'aérosol marin ont été étudiées sur le site de Mace Head Irlande, dans le cadre du projet McCloud, soutenu par le projet ACTRIS durant le printemps 2011. Dans le cadre du post-doc d'Eija ASMI, nous avons, lors de cette campagne, étudié comment les différentes fractions volatiles de l'aérosol contribuaient à ses propriétés CCN en développant une nouvelle instrumentation. Cet instrument, comprend la sélection en taille de l'aérosol, une partie volatilisation, puis la détection simultanée en nombre total de particules (par CPC) et nombre de CCN (par CCNC). Cette configuration n'a jamais été utilisée auparavant à notre connaissance, elle demande un traitement de données complexe en aval de la mesure. On peut toutefois calculer un kappa par une méthode itérative comparant le diamètre d'activation mesuré (par la distribution en taille du rapport CCN/CN) à celui calculé par la loi de Köhler avec un kappa donné. Le kappa de l'aérosol marin mesuré à cette période de l'année à Mace Head est relativement élevé, et varie de 0.5 à 0.7, avec une

présence fréquente de mélange externe. Les valeurs de kappa trouvées pourraient correspondre à un mélange de sulfate d'ammonium et de sel de mer, mais nous avons également détecté que l'aérosol était partiellement volatile, ce qui contredit cette hypothèse et nous oriente plutôt vers un mélange de sels de mer et de composés organiques hydrophobes. Ceci est confirmé par le fait que lorsqu'une partie de l'aérosol est volatilisé, la partie résiduelle voit son kappa augmenter. La mesure du kappa des fractions résiduelle et de la totalité de l'aérosol permet d'évaluer celui de la fraction volatile, en moyenne très proche de 0, indiquant que l'on a affaire à des composés organiques hydrophobes (Figure 5-9).

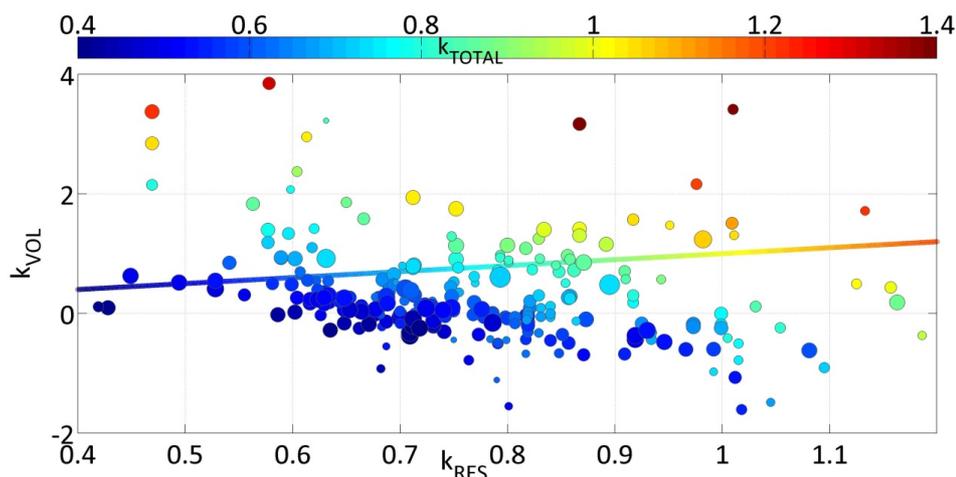


Figure 5-9. Kappa de l'aérosol volatile (à 100°C) en fonction du kappa de l'aérosol résiduel (axe des abscisses) et du kappa de l'aérosol total (code couleur). La taille des points est proportionnelle à la fraction volatile de l'aérosol, et la ligne indique la limite pour laquelle la volatilization n'a pas d'effet sur le kappa total.

Dans cette étude, la mesure CCN ne donne pas seulement des informations sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol, mais aussi sur sa structure et sa composition chimique, à des tailles difficilement accessibles par les techniques de caractérisation chimique traditionnelles.

5.2.4. Bilan sur les propriétés CCN de l'aérosol

Notre compréhension théorique des interactions aérosol-nuage est relativement bonne puisque l'application de la loi de koehler sur un spectre dimensionnel dont la chimie est connue prédit le nombre de gouttelettes de nuage formées avec moins de 5% d'erreur. Cette conclusion est obtenue à partir de mesures d'aérosols naturels, échantillonnés dans un environnement de fond dans lequel l'aérosol a eu le temps de vieillir par condensation d'une multitude de composés. En accord avec les observations obtenues en sous-saturation à partir de mesures de VHTDMA (section 5.1), il semble donc que la surface et la structure de l'aérosol n'ait que très peu d'influence sur ses interactions avec l'eau atmosphérique, loin des sources immédiates. Lorsque l'aérosol est présent en mélange interne, ses comportements hygroscopique comme CCN sont dictés par la somme des comportements de chaque composé qui le compose. La présence d'un recouvrement homogène éventuel de

l'aérosol qui en changerait les propriétés CCN est donc à exclure. La deuxième conclusion de cette bonne adéquation entre la théorie thermodynamique et la mesure est que la cinétique de la formation d'une gouttelette est assez rapide pour être correctement représentée dans une chambre CCN (temps de résidence de l'ordre de la seconde), et que la tension de surface de la gouttelette formée est proche de celle de l'eau.

Il est donc possible de déterminer avec précision le nombre de gouttelettes formées à partir d'une distribution d'aérosol si les informations nécessaires sont disponibles. Toutefois, ces informations ne sont pas toujours accessibles, et une estimation plus approximative peut être obtenue seulement à partir du nombre de particules dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Au puy de Dôme, nous constatons que cette concentration seule peut approximer le nombre de gouttelettes, et influencer la sursaturation maximale atteinte dans le nuage.

Collaborations principales : C. O'Dowd (NUIG, Galway, Irlande), G. Mc Figgans (UMIST, Manchester, Angleterre)

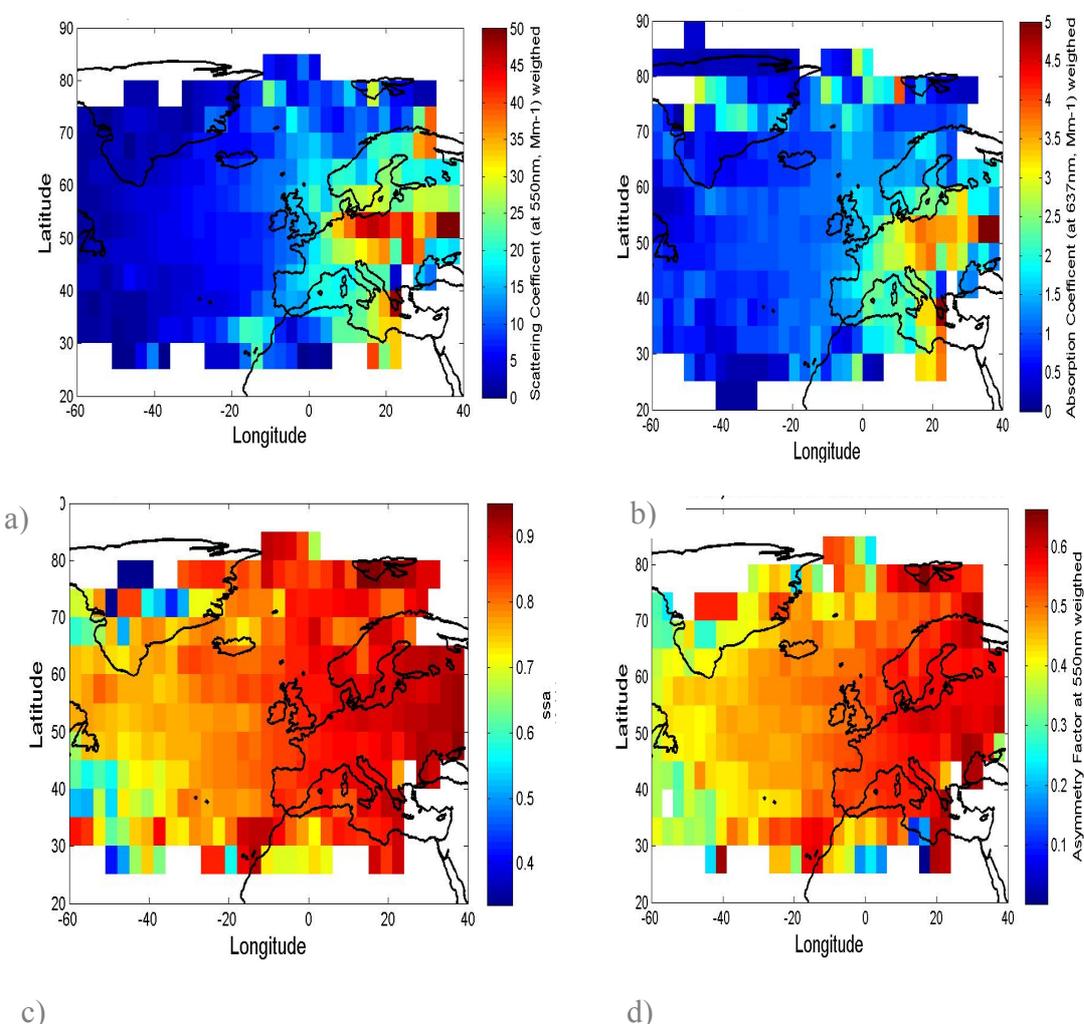
5.3 Interaction avec le rayonnement

5.3.1. Propriétés optiques et radiatives en conditions sèches

L'interaction entre le rayonnement solaire et tellurique et l'aérosol dépend de sa concentration, sa taille et sa composition chimique. Dans le cadre de la thèse de Maxime Hervo (2010-2012), nous avons étudié plusieurs années de mesures des propriétés optiques de l'aérosol au puy de Dôme, ainsi que son impact radiatif. Une climatologie de ces propriétés a été mise en place, montrant que, très logiquement en regard des résultats présentés précédemment, la hauteur de la couche limite influence fortement les propriétés optiques de l'aérosol au Puy de Dôme, puisqu'elle influence les concentrations en nombre, masse et chimiques de l'aérosol. Cette influence se traduit par des variations journalières et saisonnières marquées des propriétés optiques. Ceci est particulièrement clair pour les propriétés optiques extensives (absorption et diffusion), pour lesquelles l'augmentation est très nette pendant la journée et pendant les mois chauds de l'année, lorsque le sommet de la couche limite est plus haute que le sommet du PdD. Pour les propriétés optiques intensives de l'aérosol (coefficient d'Angstrom, facteur d'asymétrie et albédo de diffusion simple), ces variations journalières et saisonnières sont moins marquées. Cela indique que les variations journalières et saisonnières des propriétés extensives sont principalement provoquées par la différence de quantité de matière entre la couche limite et la troposphère libre. Les propriétés optiques intensives, représentatives des propriétés intrinsèques de l'aérosol, montrent une certaine stabilité entre couche limite et troposphère libre. Les variations pluriannuelles des différentes propriétés optiques, parfois menées sur plus de dix ans de mesures (pour l'absorption) ne montrent pas de tendance significative. A partir de cette base de données, nous avons également pu évaluer la variabilité spatiale des propriétés optiques de l'aérosol. Des cartes de propriétés optiques ont été obtenues en combinant les mesures in situ à un historique de la masse d'air calculé à l'aide de rétrotrajectoires modélisées (modèle Hysplit,

Draxler and Rolf, 2003). La méthode de calcul de cartes de propriétés optiques est basée sur l'attribution, pour une concentration mesurée à un instant t au puy de Dôme, de cette concentration à chaque parcelle traversée par la rétrotrajectoire sur trois jours, avec une pondération décroissante avec le temps pour tenir compte de la dilution. Cette méthode, déjà appliquée pour obtenir les cartes de propriétés CCN dans Asmi et al. (2012), semble donner de bons résultats. En effet, la carte du coefficient d'Angstrom obtenue à l'aide de cette méthode donne des résultats proches de celle obtenue à partir des produits MODIS. Ce résultat montrant que les mesures effectuées au puy de Dôme ont une large empreinte non perturbée à l'échelle de plusieurs milliers de km.

A partir de l'analyse des propriétés optiques de l'aérosol par type de masse d'air, nous montrons que les aérosols de masses d'air continentales affichent des coefficients de diffusion et d'absorption (26.5 et 2.1 Mm^{-1}) plus élevés que dans les autres masses d'air, notamment océanique (8.14 et 0.72 Mm^{-1}) (Figure 5-10).



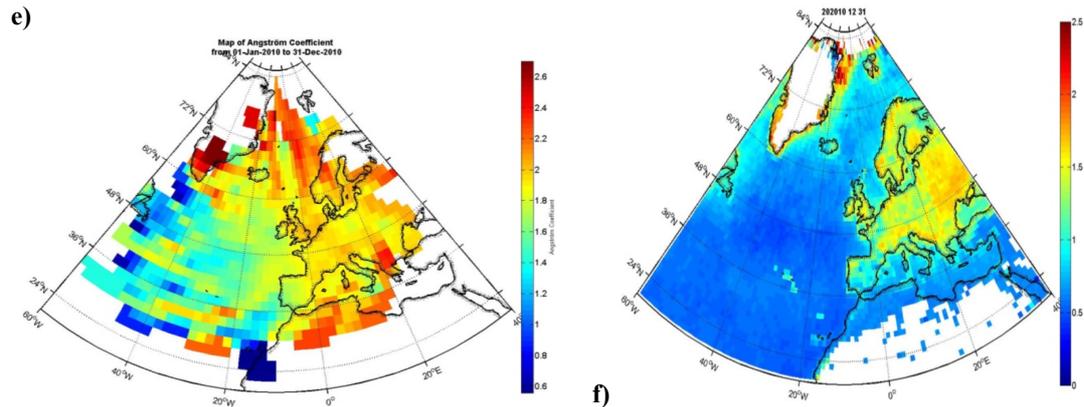


Figure 5-10: Carte des propriétés optiques: a) Coefficient de diffusion. b) Coefficient d'absorption. c) Albedo de simple diffusion d) Facteur d'asymétrie, e) Coefficient d'Ångström à partir de mesures in situ f) Coefficient d'Ångström moyen à partir de restitutions MODIS

L'intérêt supplémentaire de cette base de données est de la combiner aux mesures photométriques et LIDAR. En effet, le puy de Dôme est l'une des seules stations en Europe à offrir une configuration de mesures in situ en altitude co-localisée avec des mesures de télédétection. Nous avons donc utilisé la synergie entre mesures in situ et mesures de télédétection passive et active afin d'améliorer la restitution de profils verticaux de masse d'aérosol par LIDAR. Cela a été possible à l'aide d'une fermeture optique sur les mesures in situ, permettant de générer une base de données d'indices de réfraction, de rapport LIDAR, et de rapport masse/extinction.

A partir des mesures optiques du PdD, il a également été possible de calculer que l'efficacité radiative des aérosols sur ce site est en moyenne (sur la période de mesure) de $-4.3 \text{ W.m}^{-2} \pm 8.8 \text{ W.m}^{-2}$ au sommet de l'atmosphère, impliquant un forçage radiatif moyen négatif et un refroidissement de l'atmosphère par les aérosols. Une cartographie de l'efficacité radiative souligne la forte différence de l'effet radiatif des aérosols anthropiques (refroidissement net) comparés aux aérosols d'origines océaniques et africaines (refroidissement plus faible) (Figure 5-11).

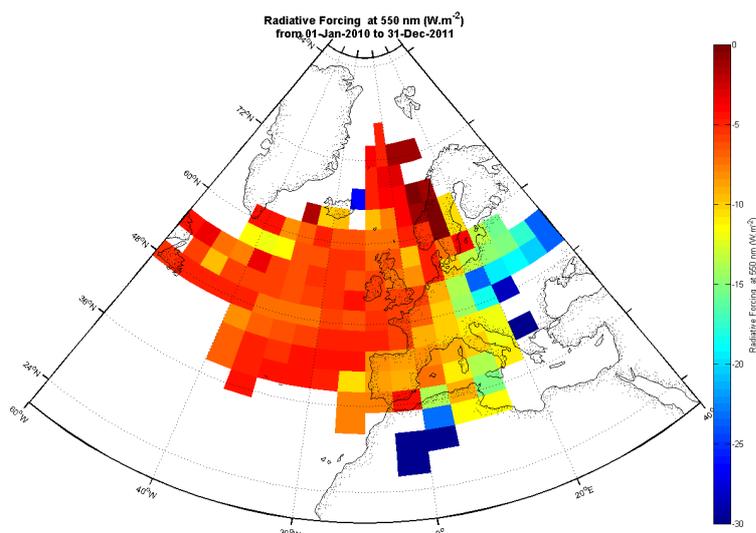


Figure 5-11: Cartographie (2010-2011) du forçage radiatif ΔF au sommet de l'atmosphère et à 550 nm, réalisée par combinaison des mesures photométriques et rétrotrajectoires.

5.3.2. *Prise en compte de l'hygroscopicité des aérosols*

L'interaction aérosol-vapeur d'eau modifie la taille (par croissance hygroscopique) et la composition chimique (par dilution des composés chimiques) de l'aérosol, et peut ainsi avoir un impact significatif sur ses propriétés optiques et radiatives. La thèse de M. Hervo a également été l'occasion d'étudier l'impact de la croissance hygroscopique de l'aérosol sur ses propriétés optiques et radiatives.

Nous mettons en évidence dans ces travaux une forte variabilité saisonnière et spatiale du facteur d'accroissement hygroscopique de plusieurs propriétés optiques. Le facteur de croissance hygroscopique du coefficient de diffusion, par exemple, dépend clairement du type d'aérosol et donc du type de masse d'air. Les masses d'air contenant les aérosols les plus hygroscopiques montrent les facteurs d'accroissement optiques plus élevés, pouvant aller jusqu'à un facteur 4 à 90% d'humidité relative (**Figure 5-12**). L'extinction des aérosols à humidité ambiante est, en moyenne, multipliée par 3.3 par rapport aux mesures en atmosphère sèche. Une paramétrisation du facteur d'accroissement hygroscopique du coefficient de diffusion en fonction du type de masse d'air peut être calculée, pour une application directe dans les modèles grande échelle qui ne peuvent pas coupler de modules hygroscopiques et radiatifs.

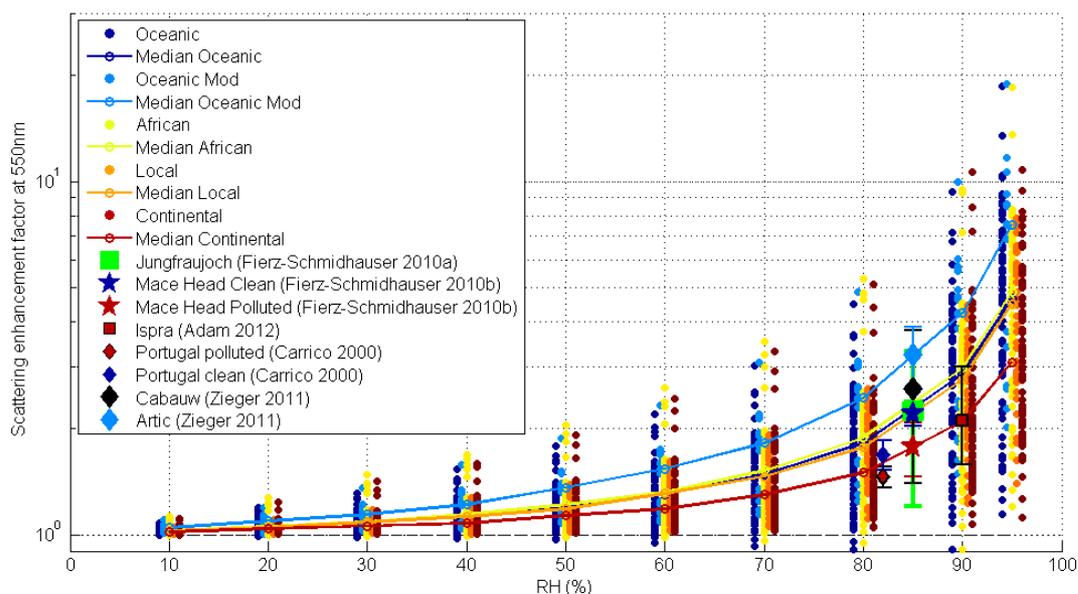


Figure 5-12: Variation du facteur d'accroissement de la diffusion à 550nm en fonction de l'humidité, en comparaison aux valeurs de la littérature. Les lignes continues représentent les médianes de $f\sigma_{550}$ pour chaque masse d'air.

A partir de la climatologie des paramètres optiques et de leur facteur d'accroissement hygroscopiques, il est enfin possible d'évaluer l'impact de l'hygroscopicité sur l'impact radiatif des aérosols. Le calcul montre que l'impact radiatif direct des aérosols est 75% plus important (en refroidissement) lorsque la croissance hygroscopique à humidité ambiante est considérée. A 90% d'humidité, la différence humide/sec est de 180%, et varie avec la saison et le type d'aérosol.

Collaborations principales : G. Pappalardo (CNR, Italie), M. Mallet et JF leon (LA), O. Jourdan, N. Montoux, P. Freville, J-Claude Roger (LaMP)

6 - Dépôt par lessivage

La dernière étape du cycle de vie de l'aérosol est son dépôt, sec ou humide. Faisant naturellement suite à l'interaction entre aérosol et nuage, le dépôt humide est le mécanisme de dépôt que nous avons exclusivement étudié. Dans le cadre de la thèse de Lauréline Bourcier, un dispositif expérimental multi sites a été mis en place afin d'étudier les liens existants entre la fonction de transfert aérosol-pluie, et les facteurs environnementaux (typologie de la pluie, saison, type de masse d'air, répartition verticale des aérosols) (Figure 6-1). Les études expérimentales sur les relations aérosol-pluie sont relativement rares dans la littérature, et l'interprétation des résultats est délicate, en raison des nombreux paramètres qui interviennent dans cette relation.

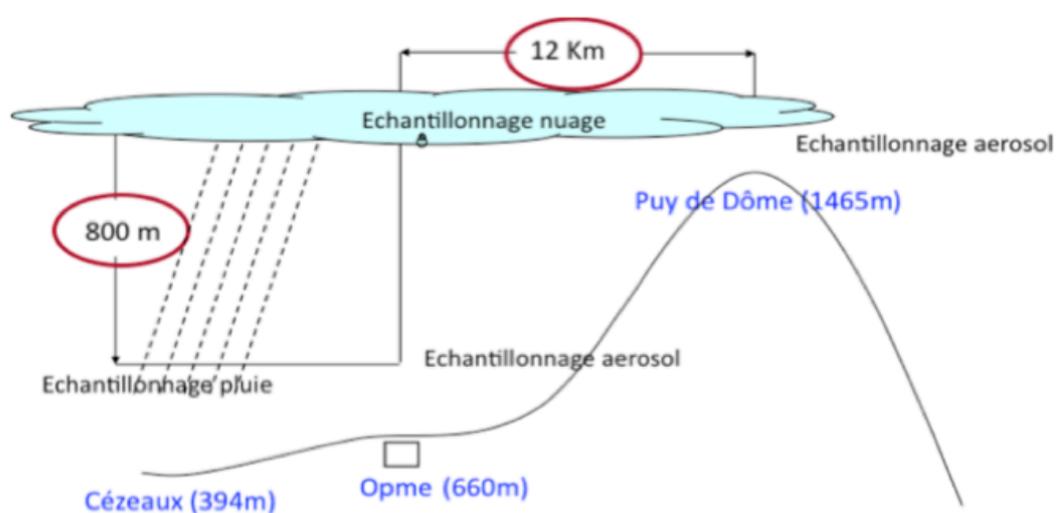


Figure 6-1 : Dispositif d'échantillonnage multi sites pour l'étude du dépôt humide de l'aérosol

Dans Bourcier et al. 2012, nous présentons les résultats de deux ans d'analyse de la pluie, simultanément à l'analyse des propriétés de l'aérosol à deux altitudes (Puy de Dôme et Cezeaux). Le premier objectif était de déterminer si la composition de l'aérosol échantillonné en altitude, donc dans une masse d'air plus représentative du nuage, était plus directement liée à la composition de la pluie que la composition de l'aérosol échantillonné à basse altitude au niveau du pluviomètre. Pour mener cette étude, la composition de la pluie et de l'aérosol a été caractérisée en terme de composés inorganiques solubles (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et K^+). Ces composés représentent une fraction majeure de l'aérosol mais ils ont les désavantages d'être des composés réactifs en phase aqueuse, et d'avoir pour certains d'entre eux une composante gazeuse qui peut également contribuer à la composition de la pluie. Par conséquent, nous avons également utilisé la mesure de radionucléides (^7Be , ^{210}Pb , ^{137}Cs), composés plus inertes et donc meilleurs traceurs du transfert aérosol-pluie. Le calcul classique du rapport de lessivage que l'on trouve dans la littérature (Jaffrezo and Colin 1988 ; McNery and Baskaran, 2003) prend simplement en compte la concentration d'une espèce chimique dans la pluie C_{rain} et la concentration en phase aérosol C_{air} sous la forme :

$$W_R = \frac{\rho \cdot C_{rain}}{C_{air}}$$

ou ρ est la masse volumique de l'air (constante à $1,2 \text{ kg m}^{-3}$). En appliquant ce calcul à nos données sur la pluie et sur l'aérosol échantillonné au niveau du collecteur de pluie, nous constatons que ce rapport est très variable entre les espèces chimiques, puisqu'il s'étale sur deux ordres de grandeur ($2 \cdot 10^2$ à $8 \cdot 10^4$), et qu'il varie également fortement avec la saison (Or, nous cherchons à déterminer une grandeur qui nous permettrait de lier aérosol et pluie de façon prédictive avec le moins d'incertitude possible. L'utilisation de la composition de l'aérosol échantillonné au niveau du nuage n'engendre pas plus de stabilité du rapport de lessivage.

Figure 6-2). Or, nous cherchons à déterminer une grandeur qui nous permettrait de lier aérosol et pluie de façon prédictive avec le moins d'incertitude possible. L'utilisation de la composition de l'aérosol échantillonné au niveau du nuage n'engendre pas plus de stabilité du rapport de lessivage.

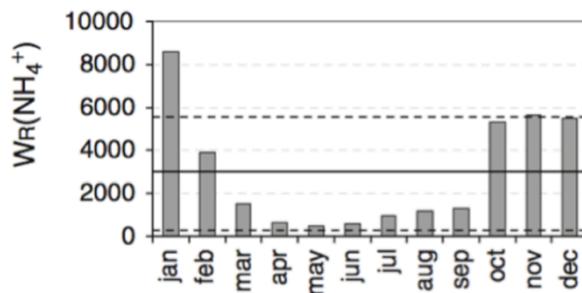


Figure 6-2 : Exemple de variation saisonnière du rapport de lessivage, pour le NH₄⁺, calculé à partir des concentrations en aérosol échantillonné au puy de Dôme et des concentrations dans l'eau de pluie

Ceci est attribué au fait que bien que représentatif d'une zone géographique plus large et plus proche de l'aérosol activé dans le nuage, l'aérosol échantillonné au puy de Dôme est souvent présent en concentrations très inférieures aux concentrations de basse atmosphère. Lors du lessivage sur la colonne d'air, la composition de la pluie semble être très influencée par les dernières couches basses chargées en aérosols en gaz. Nous en concluons donc qu'il est préférable d'utiliser les concentrations en aérosol près du collecteur de pluie afin de déterminer un rapport de lessivage stable. Toutefois, la variabilité de ce rapport restant forte avec la saison, nous formulons l'hypothèse que le rapport de lessivage est également très

dépendant de la hauteur de la couche de mélange d'aérosol. Par conséquent, nous proposons une nouvelle formulation du rapport de lessivage W_b (b comme Bourcier!), qui, en prenant en compte la hauteur de la couche limite atmosphérique (h_{bl}) lessivée par une quantité d'eau de pluie par unité de surface ($L\ m^{-2}$) permet de se ramener à une concentration en composés chimiques présents dans l'eau de pluie par unité de volume d'air lessivé (en $\mu g_{eau}\ m^{-3}$), plus homogène avec les concentrations en composés chimiques présents dans l'aérosol par volume d'air (C_{air} en $\mu g_{aerosol}\ m^{-3}$) :

$$W_B = \frac{V_{rain}}{h_{bl}} \times \frac{C_{rain}}{C_{air}}$$

Équation 6-1

En utilisant cette formulation, les rapports de lessivage ne montrent plus autant de dépendance à la saison, et leur variabilité décroît, principalement pour les radionucléides et le nitrate. Une étude de modélisation fine échelle incluant la microphysique du nuage et de la pluie serait une perspective nécessaire à ce travail sur le lessivage.

7. Conclusions et Perspectives

Plusieurs aspects de la vie d'un aérosol dans l'atmosphère ont été abordés au cours de mes travaux de recherche, mais l'accent a été mis sur les sources de l'aérosol (primaires et secondaires par nucléation), en lien avec les deux post-doc que j'ai effectués à l'étranger avant mon retour en France, et sur les interactions avec la vapeur d'eau, en lien avec les activités centrales du laboratoire. Je conclurai sur ces trois aspects principalement.

7.1 Sources de nouvelles particules par nucléation

Une observation importante de ces dernières années de recherche est la présence d'une population quasi-constante d'embryons de particules nanométriques, quelque soit l'environnement (présence également constatée en chambre de simulation dans un flux d'azote pur). La nucléation homogène, définie comme la conversion d'une phase gaz vers une nouvelle phase particulaire sans support préexistant ne serait donc pas une étape limitante dans le processus de formation de nouvelles particules. En revanche, le déclenchement de la croissance (ou l'activation s'il existe une barrière d'énergie à franchir) de ces embryons de particules préexistants déterminerait si de nouvelles particules sont formées à des tailles susceptibles de jouer un rôle d'un point de vue climatique. Dans le cadre de la thèse d'Aurélia Lupascu, nous avons testé la possibilité de désactiver les paramétrisations de nucléation dans le modèle CHIMERE, et d'insérer à la place à chaque pas de temps une population d'embryons de particules dans la première classe de taille de l'aérosol (de l'ordre de 1 nm). Les simulations résultantes de cet essai sont similaires aux simulations sans traitement de la nucléation et l'on ne retrouve pas sur les spectres dimensionnels de sortie la population d'embryons introduite en entrée. Cette population a donc été perdue rapidement (avant le pas de temps suivant du modèle) par coagulation sur des particules préexistantes. Ceci avait également été observé dans les simulations de la nucléation menées dans la chambre CESAM, à l'aide du module de simulation de la dynamique de l'aérosol M7 dans le cadre de la thèse de Julien Boulon. En effet, dans ces modélisations 1D, nous avons dû désactiver le processus de coagulation pour que la population d'embryons puisse croître par condensation. Deux conclusions s'imposent à la suite de ces observations : soit les sources d'embryons de particules sont très supérieures à celles introduites dans le modèle (de plusieurs ordres de grandeur), soit la théorie de coagulation classiquement utilisée pour des particules supérieures à 10 nm n'est pas applicable aux embryons nanométriques. Une perspective à nos travaux est de tester ces hypothèses, afin d'introduire dans les modèles une nouvelle approche de la nucléation, basée principalement sur la croissance de jeunes embryons de particules dans l'atmosphère. Toujours dans cette perspective, il sera souhaitable de mieux caractériser les paramètres pertinents vis à vis de cette nouvelle approche. D'une part, il nous faut construire une climatologie des concentrations en embryons de particules. Cela est actuellement entrepris dans le cadre de la thèse de Clémence Rose (2012-2014) à partir des bases de données en

cours d'acquisition au puy de Dôme, comprenant une nouvelle instrumentation pour la détection des embryons neutres (Particle Size Magnifier PSM). D'autre part, nous devons mieux contraindre les concentrations en gaz condensables, et en particulier les composés organiques. Ceci pourra être possible à partir de nouvelles mesures en VOC au puy de Dôme, prévues dans le cadre du projet européen ACTRIS en collaboration avec A. Colomb. Il sera également possible de fournir une climatologie des gaz condensables par la mesure de la vitesse de croissance des particules lors d'événements de nucléation.

L'objectif d'une meilleure caractérisation et représentation de la nucléation sera menée en particulier pour des environnements de haute altitude. Les simulations WRF-CHIMERE montrent sur une étude de cas une nucléation plus importante dans les niveaux de plus haute altitude du modèle, lorsque l'on « gomme » la topographie du puy de Dôme (Figure 7-1), en accord avec les observations de formation de nouvelles particules favorisées en altitude au puy de Dôme (Boulon, Sellegri et al. 2011).

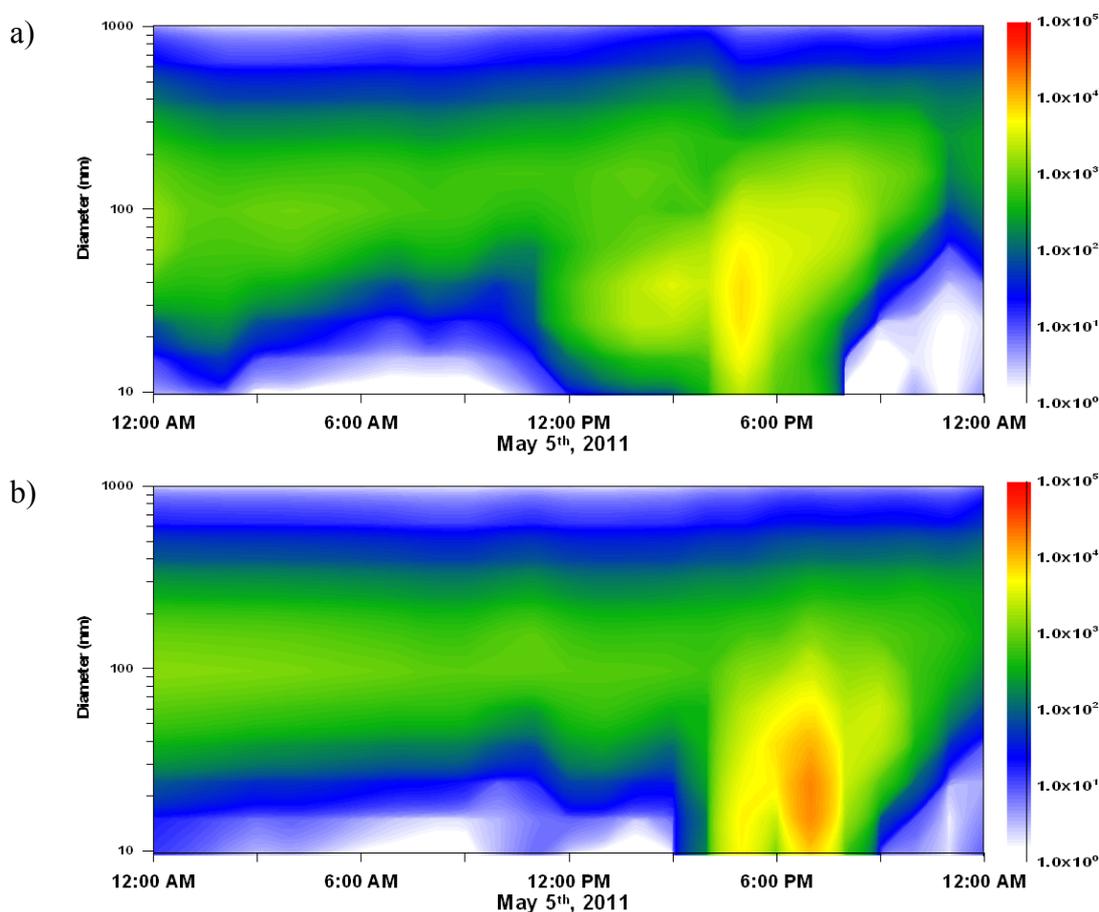


Figure 7-1 Distributions en taille horaires simulées par WRF-CHIMERE durant la journée du 5 mai à a) ~1400 m asl et b) ~2700 m asl.

En parallèle, il s'agira de continuer à développer notre étude de la formation de nouvelles particules par l'observation expérimentale. L'étude des nano-particules n'est pas triviale car leur temps de vie est limité par leur vitesse de croissance et leur taux de

formation très variable. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une stratégie expérimentale adaptée pour fournir une information pertinente sur l'occurrence des épisodes de nucléation et les mécanismes impliqués dans ces phénomènes.

Idéalement, la méthodologie expérimentale doit permettre de déterminer à la fois la taille des particules à partir de quelques dixièmes de nanomètres, leur composition chimique et la présence d'ions et de gaz atmosphériques précurseurs. Pour l'instant, notre parc instrumental ne permet de caractériser les nanoparticules que d'un point de vue physique. Or, pour comprendre les mécanismes de nucléation et formation de nouvelles particules, il sera nécessaire d'étudier la nature des espèces chimiques impliquées dans les processus de nucléation et croissance.

Il est difficile de caractériser chimiquement les particules ultrafines car, bien que présentes à des concentrations en nombre très élevées lors d'événements de nucléation, elles représentent peu de masse particulaire, paramètre auquel sont sensibles les techniques d'analyse chimique classiques telles que la chromatographie ionique ou l'analyse thermo-optique EC/OC. De plus, l'échantillonnage pose également des problèmes de support (filtre dont les diamètres de pore sont trop élevés), ou de masse cinétique trop faible pour un échantillonnage par impaction. On observe depuis quelques années le développement de techniques d'analyse des particules ultrafines par spectrométrie de masse (TD-CIMS, [Voisin et al. 2003](#)) pouvant sélectionner et analyser des particules de moins de 10 nm. Ces techniques prometteuses ([Smith et al. \(PNAS, 2010\)](#)) permettent de détecter par exemple pour la première fois des amines dans des particules de 8 nm, montrant ainsi que les composés organiques participeraient aux premières étapes d'activation des particules fraîchement nucléés. Il est également possible d'avoir une information sur les composés participant à la croissance de nanoparticules fraîchement nucléées en étudiant les concentrations des composés présents en phase gaz avec une résolution temporelle compatible avec le processus de nucléation, donc à l'aide de techniques de détection en ligne telles que les PTR-MS ou CIMS, comme présenté précédemment ([Sellegri et al. 2005b](#)). Toutefois, les techniques pré mentionnées sont adaptées à la caractérisation des particules ultrafines lorsqu'elle ont déjà subi une croissance par condensation pendant plusieurs heures. Si l'on s'intéresse à la nucléation en elle-même il faut avoir accès à la composition des embryons de l'ordre de 1 nm. On peut alors avoir recours à nouveau à la spectrométrie de masse, mais à l'heure actuelle ces tailles ne sont détectables qu'en terme d'ions naturellement chargés (avec la technique Api-Tof par exemple ([Junninen et al. 2010](#))). Les résultats obtenus par cette technique sont toutefois fascinants, et quelques mesures effectuées durant l'hiver 2012 au puy de Dôme par le groupe finlandais d'Helsinki montre la formation molécule par molécule de clusters composés d'acide sulfurique et de bases (Figure 7-2), de manière similaire à celle observée dans la chambre de simulation du projet européen CLOUD, au CERN.

A l'avenir, pour que le groupe travaillant sur la nucléation reste novateur dans ce domaine, il faudra qu'il investisse dans le développement instrumental de techniques de spectrométrie de masse à adapter à la mesure des embryons de particules nanométriques. La spectrométrie de masse étant une instrumentation lourde et onéreuse, ce développement ne

pourra se faire que dans le cadre de projets futurs de plus grande envergure que les projets LEFE que j'ai coordonnés jusqu'à présent.

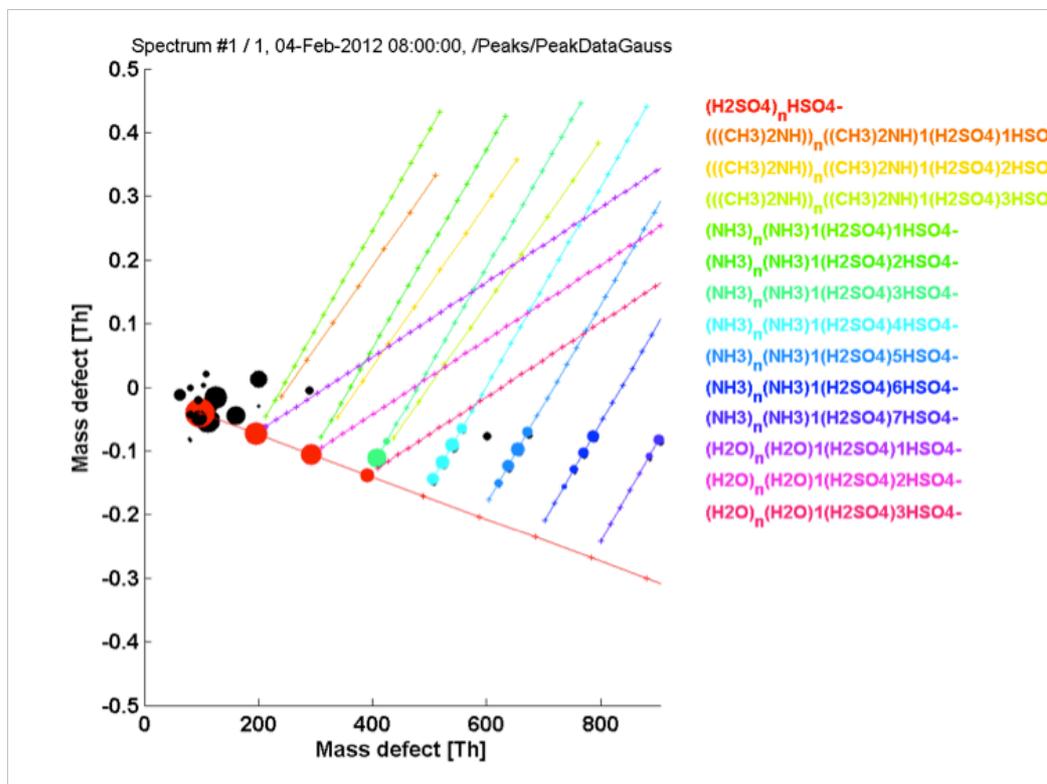


Figure 7-2 : Représentation du défaut de masse (écart à la masse unité) en fonction de la masse unité mesurée par Api-Tof lors de la campagne intensive hivernale 2012 au puy de Dôme. Les embryons de particules chargées identifiés sont représentés en couleur, les embryons non encore identifiés sont en noir.

7.2 Sources de particules marines

L'origine de la présence d'une fraction organique importante de l'aérosol marin (biogénique ou anthropique primaire, biogénique ou anthropique secondaire) n'est à ce jour toujours pas résolue. D'un point de vue global, les travaux récents de [Rinaldi et al. \(2012\)](#) confirment les observations de [O'Dowd et al. 2004](#), et montrent qu'une corrélation claire existe entre le contenu en chlorophylle-a des eaux survolées par une masse d'air (contenu détecté par satellite), et le contenu en composés organiques présents dans l'aérosol récolté en zone réceptrice (dans ce cas, Mace Head). Toutefois, les expériences de génération d'aérosol primaire à partir d'eau de mer naturelle menées par [Facchini et al. \(2008\)](#) montrent que la fraction organique mesurée est de 77,5% de la masse d'aérosol générés alors que celles de [Modini et al. \(2011\)](#) ne montrent qu'une fraction de moins de 10%, alors que les eaux de mer étudiées contiennent toutes deux des concentrations en chlorophylle-a élevées. La chlorophylle-a pourrait donc n'être qu'un indicateur indirect de processus de formation d'aérosols organiques marins. Elle n'est peut-être pas directement responsable de la génération d'organiques primaires. Ce paramètre n'est donc pas l'indicateur idéal pour quantifier/paramétrer les échanges mer-atmosphère de composés organiques.

Dans la cadre du volet du chantier Méditerranée CHARMEX (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment), et en particulier dans le cadre du projet ANR SAM « Sources of marine Aerosol from the Mediterranean sea » (2012-2014) dans lequel je suis fortement impliquée, notre but dans les prochaines années est de quantifier la fonction source des organiques marins primaires, en fonction de la composition biogéochimique de l'eau de mer. Ce projet est construit en étroite collaboration avec les biogéochimistes du MIO à Marseille (R. Sempere) afin de caractériser finement la composition de l'eau de mer et de mettre en évidence des indicateurs plus appropriés. Notre rôle dans ce projet, et dans le chantier méditerranée, sera de (1) caractériser et quantifier les sources primaires marines en lien avec les populations phytoplanctoniques présentes dans l'eau de mer en environnement contrôlé (laboratoire et mesocosmes) et (2) d'évaluer la contribution des sources primaires marines en zone réceptrice (cap corse) à travers la mesure du type de mélange par VHTDMA. Une première campagne de mesures préparatoire a eu lieu durant l'été 2012 sur les mesocosmes mis en place sur le site de Stareso, en Corse, dans le cadre du projet européen MedSea (PI France, F. Gazeau), soutenue par CHARMEX-WP sources. Lors de cette campagne, nous avons quantifié à la fois la quantité de matière organique, et la quantité de CCN émis par génération d'aérosols primaire par bullage dans l'eau de mer prélevée dans des mesocosmes contrôlés (Figure 7-3).

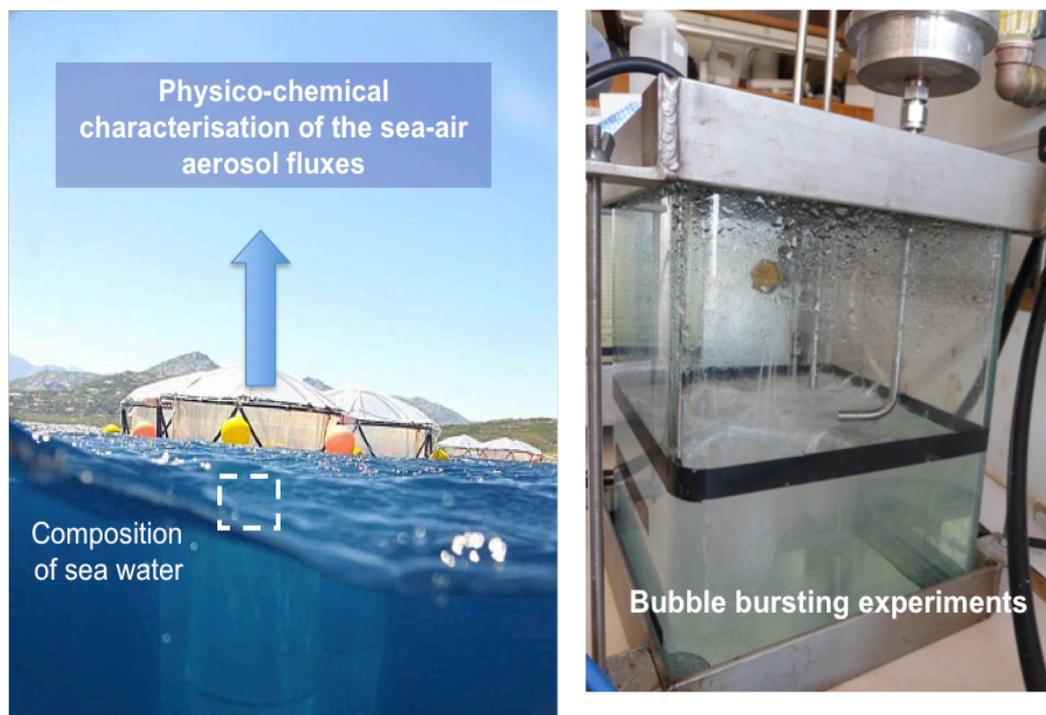


Figure 7-3 : Mesocosmes mis en place lors de la campagne MedSea en juillet 2012 (a) et montage expérimental pour l'étude de l'aérosol primaire marin (b)

Les résultats montrent, à travers les deux mesures indépendantes, que la fraction d'organiques présente dans l'aérosol marin émis à partir d'une eau représentative d'une mer Méditerranéenne hauturière varie entre 40 et 70% de la masse d'aérosol submicronique. Ces

résultats, qui confirment les mesures de [Facchini et al. 2008](#), doivent à présent être mis en parallèle avec les mesures de composition de l'eau de mer effectuées par les équipes du LOV à Villefranche.

A plus long terme (à l'horizon 2015), le rapprochement des communautés MERMEX (Marine Ecosystems Response in the Mediterranean Experiment) et CHARMEX par l'intermédiaire de projets communs (PEACETIME) donnera naissance à une recherche interdisciplinaire nécessaire pour comprendre les interactions et rétroactions possibles entre océan et atmosphère dans le cadre du changement climatique. Il serait alors souhaitable que la modélisation de transport de composés chimiques couplée océan-atmosphère soit associée à ces efforts expérimentaux.

7.3 Propriétés physico-chimiques de l'aérosol en lien avec son impact climatique

L'étude des propriétés hygroscopiques de l'aérosol (en sous- et sur-saturation) menées jusqu'à présent ont eu pour but de lier les propriétés pertinentes de l'aérosol à la fois à son impact direct et à son impact indirect.

D'un point de vue de l'impact direct, la thèse de Maxime Hervo a permis de mettre en évidence l'impact important de la présence d'eau associée à l'aérosol naturel à humidité ambiante sur ses propriétés radiatives. Lors de cette thèse, il a également été possible de comparer les distributions en taille de l'aérosol restituées à partir de mesures photométriques à celles mesurées directement in situ à haute altitude en cas de couche limite mélangée. Malgré une assez bonne corrélation entre les deux mesures, il apparaît que le photomètre sous estime de 20% le diamètre du mode accumulation. Cette estimation est une valeur basse, car elle a été effectuée à partir de mesures de distribution granulométriques in situ sèches. La prise en compte de la croissance hygroscopique de l'aérosol devrait fournir une estimation précise de l'erreur commise lors de l'inversion de données photométriques, largement utilisée dans la communauté des modélisateurs et pour validation satellitale. Ces travaux montrent la nécessité de préserver les stations de mesures des propriétés de l'aérosol in situ, et de nourrir les bases de données nationales et internationales avec une quantité suffisante de sites pour prendre correctement en compte la variabilité spatiale de l'aérosol.

Du point de vue de l'impact indirect, nous avons développé ces dernières années au puy de Dôme un parc instrumental très complet (chambres CCN, veines de prélèvement ciblées), que nous commençons à mettre à profit lors de campagnes de mesures intensives régulières (fréquence annuelle). Dans le futur, j'aimerais continuer à travailler sur ces aspects, en mettant en relation les sources d'aérosol et leurs impacts. Nous avons par exemple quantifié le nombre d'aérosols formés par nucléation sur le site du puy de Dôme, mais nous n'avons pas encore quantifié quelle était la fraction de ces aérosols qui pouvait former des gouttelettes de nuage à partir de leurs propriétés CCN. Un travail important doit être entrepris sur l'utilisation de la base de données de mesures simultanées sur le même site, tant

in situ qu'en télédétection. Ces études seront menées en étroite collaboration avec E. Freney, récemment recrutée par le CNRS au LaMP sur la thématique des interactions aérosol-nuage. A l'échelle nationale et internationale, ces études pourront être menées dans le cadre des nouveaux SOERE ORAURE (Observations en réseaux des Aérosols à usage de Recherche Environnementales) et ROSEA (Réseau d'Observations de l'Eau Atmosphérique) et dans le cadre du projet européen ACTRIS en collaboration avec les chercheurs du LGGE, SIRTA et LACY.

Références

- Allan, J. D., Alfarra, M.R Bower, K.N., Coe, H., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Aalto, P.P, Kulmala, M., Hyötyläinen, T., Cavalli, F., and Laaksonen, A. Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 315-327, 2006.
- Altieri, K.E., Carlton, A.G., Lim, H.J., Turpin, B.J., Seitzinger, S.P., 2006. Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products. *Environmental Science & Technology* 40, 4956–4960.
- Altieri, K.E., et al., 2008. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 42, 1476–1490.
- Barsanti, K. C.; McMurry, P. H.; Smith, J. M. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2008, 8, 20723-20748
- Berresheim, H., T. Elste, H. G. Tremmel, A. G. Allen, H.-C. Hansson, K. Rosman, M. Dal Maso, J. M. Mäkelä, M. Kulmala, and C. D. O'Dowd, Gas-aerosol relationships of H₂SO₄, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 8100, doi:10.1029/2000JD000229, 2002
- Boulon J., K. Sellegri, H. Venzac, D. Picard, E. Weingartner, G. Wehrle, U. Baltensperger, and P. Laj, New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps (Jungfraujoch, 3580 m a.s.l., Switzerland) *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 11361-11399, 2010
- Boulon J., K. Sellegri, M. Hervo, D. Picard, J.-M. Pichon, P. Freville, and P. Laj, Investigation of nucleation events vertical extent: a long term study at two different altitude sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5625-5639, 2011
- Bourcier, L., Sellegri, K., Masson, O., Zangrando, R., Gambaro, A., Barbante, C. and Laj, P. Experimental evidence of biomass burning as a source of atmospheric Cesium, puy de Dôme (1465 m a.s.l.), *Atmospheric Environment* 44, pp. 2280-2286 DOI information: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.017, 2010
- Bourcier L., O. Masson, P. Laj, J.M. Pichon, P. Paulat, E. Freney, and K. Sellegri Comparative trends and seasonal variation of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs at two altitude sites in the central part of France, *Journal of Environmental Radioactivity*, doi:10.1016/j.jenvrad.2010.12.005, 2011.
- Bourcier L., K. Sellegri, P. Chausse, J. M. Pichon and P. Laj "Seasonal variation of water-soluble inorganic component in size-segregated aerosol at the puy de Dôme station (1465 m a.s.l.), France", *Journal of Atmospheric Chemistry*, DOI: 10.1007/s10874-012-9229-2, 2012.
- Bourcier, L., Olivier Masson; Paolo Laj; Pierre Chausse; Jean Marc Pichon; Pascal Paulat; Guillaume Bertrand and Karine Sellegri "A new method for assessing the aerosol to rain chemical composition relationships", *Atmospheric Research*, 2012
- Carlton, A.G., et al., 2007. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments. *Atmospheric Environment* 41, 7588–7602.
- Carlton, A.G., Turpin, B.J., Lim, H.J., Altieri, K.E., Seitzinger, S., 2006. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophysical Research Letters* 33, L06822.1–L06822.4.
- Cavalli, F. et al. Advances in characterization of size resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 109,(doi: 10.1029/2004JD0051377) 2004
- Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Emblico, L., Mircea, M., Jensen, N.R., and Fuzzi, S., Size-segregated aerosol chemical composition at a boreal site in southern Finland, during the QUEST project. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 993-1002, 2006.
- Charlson, R.J., J. Langner, et al., Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus B*, 43AB, 152-163, 1991.
- Chen, J., Griffin, R.J., Grini, A., Tulet, P., 2007. Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5343–5355.
- Chipperfield, M.: New version of the TOMCAT/SLIMCAT off-line chemical transport model: intercomparison of stratospheric tracer experiments, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 132, 1179–1203, doi:10.1256/qj.05.51, 2006.

- Clarke, A. D., Owens, S. R. & Zhou, J. An ultrafine sea-salt flux from breaking waves: implications for cloud condensation nuclei in the remote marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 111, D06202. (doi:10.1029/2005JD006565), 2006
- Cohen, A.J., Ross Alexander, H., Ostro, B., Pandey, K.D., Kryzanowski, M., Kunzail, N., et al., 2005
Crumeyrolle, S., Manninen, H. E., Sellegri, K., Roberts, G., Gomes, L., Kulmala, M., Weigel, R., Laj, P., and Schwarzenboeck, A.: New particle formation events measured on board the ATR-42 aircraft during the EUCAARI campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6721-6735, doi:10.5194/acp-10-6721-2010, 2010
- Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., and Pan, Y.: Adverse health effects of outdoor air pollution, *Environment International*, 32, 815-830, 2006
- Duplissy J., M. Gysel, S. Sjogren, N. Meyer, N. Good, L. Kammermann, Laj, K. Sellegri, A. Metzger, G. McFiggans, G. Wehrle, R. Richter, J. Dommen, Z. Ristovski, U. Baltensperger, and E. Weingartner, Intercomparison study of six HTDMAs: results and general recommendations for HTDMA operation, submitted to *Atmospheric Measurements and techniques* august 2008
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY website *Bibliography* 149 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G.J., Kreidenweis, S.M., 2004. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 109. doi:10.1029/2003JD004387.
- Eleftheriadis, K., Colbeck, I., Housiada, C., Lazaridis, M., Mihalopoulos, N., Mitsakou, C., Smolík, J., and Zdimal, V. , Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean ‘‘SUB-AERO’’ experiment. *Atmospheric Environment*, 40 6245–6260, 2006
- Facchini, M. C., Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Flanagan, R., Nilsson, E. D., de Leeuw, G., Martino, M., Woeltjen, J., and O'Dowd, C. D.: Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L17814, doi:10.1029/2008GL034210, 2008
- Geever, M., C. D. O'Dowd, S. van Ekeren, R. Flanagan, E. D. Nilsson, G. de Leeuw, and U. Rannik, Submicron sea spray fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15810, doi:10.1029/2005GL023081, 2005.
- George, I and Abbatt, J.P.D., Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals, *Nature Chemistry*, 2010, 2, 713-722
- Hamburger T., G. McMeeking, A. Minikin, W. Birmili, M. Dall'Osto, C. O'Dowd, H. Flentje, B. Henzing, H. Junninen, A. Kristensson, G. de Leeuw, A. Stohl, J. F. Burkhart, H. Coe, R. Krejci, and A. Petzold Overview of the synoptic and pollution situation over Europe during the EUCAARI-LONGREX field campaign *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 19129-19174, 2010
- Hämeri K. , , M. Väkeva, H-C Hansson, and A. Laaksonen, Hygroscopic growth of ultrafine ammonium sulfate aerosols measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer, *J. geophys. res.*, vol. 105 , pp. 22231-22242, 2000
- Hämeri K. , A. Laaksonen, M. Väkeva, T. Suni, Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles, *J. geophys. res.*, vol. 106 , no D18 , pp. 20749 – 20757, 2001
- Heald, C.L., et al., 2006. Concentrations and sources of organic carbon aerosols in the free troposphere over North America. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 111. doi:10.1029/2006JD007705.
- Henne S. , D. Brunner, D. Folini, S. Solberg, J. Klausen, and B. Buchmann, Assessment of parameters describing representativeness of air quality in-situ measurement sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3561-3581, 2010
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007 :The scientific Basis*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2007
- Jaffrezo, J. L. and Colin, J. L., Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratios measurements and identification of some transfer processes, *Atmos. Environ.*, 22, 929- 935, 1988.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1039-1053, doi:10.5194/amt-3-1039-2010, 2010
- Kanakidou M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, I.

- S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, and J. Wilson, Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, 2005
- Knibbs, L., D., T. Cole-Hunter, et al. « A review of commuter exposure to ultrafine particles and its health effects », *Atmospheric Environment* 45 (16) : 2611-2622, 2011.
- Kulmala M., A. Laaksonen, and L. Pirjola, 1998: Parameterizations for sulphuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res.*, 103, 8301-8308
- Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D.: Organic aerosol formation via sulfate cluster activation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04 205, doi:10.1029/2003JD003961, 2004
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., and Laaksonen, A.: Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3 nm particles and sulfuric acid concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 787 – 793, 2006
- Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H. E., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gagne, S., Laakso, L., Riipinen, I., Vehkamäki, H., Kurten, T., Ortega, I. K., Dal Maso, M., Brus, D., Hyvärinen, A., Lihavainen, H., Leppä, J., Lehtinen, K. E. J., Mirme, A., Mirme, S., Hõrrak, U., Berndt, T., Stratmann, F., Birmili, W., Wiedensohler, A., Metzger, A., Dommen, J., Baltensperger, U., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Wildt, J., Winkler, P. M., Wagner, P. E., Petzold, A., Minikin, A., Plass-Dulmer, C., Poöschl, U., Laaksonen, A., and Kulmala, M.: Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10 829–10 848, doi:10.5194/acp-10-10829-2010, 2010
- Laaksonen A., M. Kulmala, C. D. O'Dowd, J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, S. Mikkonen, K. E. J. Lehtinen, L. Sogacheva, M. Dal Maso, P. Aalto, T. Petäjä, A. Sogachev, Y. Jun Yoon, H. Lihavainen, D. Nilsson, M. Cristina Facchini, F. Cavalli, S. Fuzzi, T. Hoffmann, F. Arnold, M. Hanke, K. Sellegri, B. Umann, W. Junkermann, H. Coe, J. D. Allan, M. Rami Alfarra, D. R. Worsnop, M.-L. Riekkola, T. Hyötyläinen, and Y. Viisanen, The role of VOC oxidation products in continental new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2657-2665, 2008a
- Laaksonen A., M. Kulmala, T. Berndt, F. Stratmann, S. Mikkonen, A. Ruuskanen, K. E. J. Lehtinen, M. Dal Maso, P. Aalto, T. Petäjä, I. Riipinen, S.-L. Sihto, R. Janson, F. Arnold, M. Hanke, J. Ücker, B. Umann, K. Sellegri, C. D. O'Dowd, and Y. Viisanen, SO₂ oxidation products other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation – Part 2: Comparison of ambient and laboratory measurements, and atmospheric implications, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 9673-9695, 2008b
- Loukonen V., T. Kurtén, I. K. Ortega, H. Vehkamäki, A. A. H. Pádua, K. Sellegri, and M. Kulmala Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water – a computational study, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4961-4974, 2010
- Marsh, N.D. and H. Swensmark, Low Cloud Properties Influenced by Cosmic Rays, *Physical Review Letters*, vol85, N°23, PP 5004-5007, 2000
- Martensson, E.M., E.D. Nilsson, G de Leeuw, L.H. Cohen and H.-C. Hansson, “Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production”; *J. Geophys. Res.*, 108, doi: 10.1029/2002JD002263, 2003
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E : Iron-deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific subarctic. *Nature* 331 (6154), 341–343, 1988
- McNeary, D., Baskaran, M., 2003. Depositional characteristics of ⁷Be and ²¹⁰Pb in southeastern Michigan. *J. Geophys. Res.* 108, D7, 4210.
- Merikanto J., D. V. Spracklen, G. W. Mann, S. J. Pickering, and K. S. Carslaw, “Impact of nucleation on global CCN”, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8601–8616, 2009
- Metzger Axel, Verheggen Bart, Josef Dommen, Jonathan Duplissy,2, Andre S. H. Prevot, Ernest Weingartner, Ilona Riipinen, Markku Kulmala, Dominick V. Spracklen, Kenneth S. Carslaw, and Urs Baltensperger, Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *PNAS*, 2010 vol. 107 no. 15 6646-6651
- Modini, R. L., Harris, B., and Ristovski, Z. D.: The organic fraction of bubble-generated, accumulation mode Sea Spray Aerosol (SSA), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2867–2877, doi:10.5194/acp-10-2867-2010, 2010.
- Monahan E.C., D.E. Spiel, and K. Davidson, A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, in *Oceanic Whitecaps*, edited by E.C. Monahan and G. MacNiochaill, pp. 167-193, D. Reidel, Norwell, Mass.1986.
- Murphy, S. M.; Sorooshian, A.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Chhabra, P.; Tong, C.; Surratt, J. D.; Knipping, E.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 2313-2337.

- Oberdörster, G., Ferrin, J., Lehnert, B.E., 1994. Correlation between particle size, in vitro particle persistence and lung injury. *Environ. Health Perspect.* 102 (Suppl. 5), 173–179.
- O’Dowd, C. D., M. Geever, M. K. Hill, S. G. Jennings, and M. H. Smith, New particle formation and spatial scales in the clean marine coastal environment, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1661–1664, 1998
- O’Dowd, C. D., et al., Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts, *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 8107, doi:10.1029/2000JD000206, 2002
- O’Dowd et al. (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 7009, 676 – 680.
- O’Dowd, C.D., J.L. Jimenez, R. Bahreini, R.C. Flagan J.H. Seinfeld, L. Pirjola, M. Kulmala, S.F.G. Jennings and T. Hoffmann, Marine aerosols and iodine emissions, *Nature*, DOI 10.1038/nature03373, 2005
- O’Dowd C.D. and G. de Leeuw, “Marine aerosol production: e review of the current knowledge”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365, 1753-1774, 2007.
- Perri, M. J., Seitzinger, S., and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, *Atmos. Environ.*, 43(8), 1487–1497, 2009.
- Peters, M. D. and Kreidenweis, S. M.: A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961-1971, doi:10.5194/acp-7-1961-2007, 2007.
- Piazzola, J., Sellegri K., Mallet M., Bourcier L. and Missamou, T. : Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the mediterranean coastal zone, *Atmospheric Environment*, pp. 545-556, DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.02.057, 2012
- Pierce J. R., and P. J. Adams, Uncertainty in global CCN concentrations from uncertain aerosol nucleation and primary emission rates, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 16291–16333, 2008
- Russell, A. G., and Brunekreef, B.: A focus on particulate matter and health, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4620-4625, 2009.
- Saiz-Lopez A. , J. M. C. Plane, G. McFiggans, P. I. Williams, S. M. Ball, M. Bitter, R. L. Jones, C. Hongwei, T. Hoffmann, Modelling molecular iodine emissions in a coastal marine environment: the link to new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 883–895, 2006
- Sellegri K., Y. J. Yoon, S. G. Jennings, C. D. O’Dowd, L. Pirjola, S. Cautenet, H. Chen and T. Hoffmann Quantification of Coastal New Ultra-Fine Particles Formation from In situ and Chamber Measurements during the BIOFLUX Campaign, *Environmental Chemistry*, 2, 260, 2005.
- Sellegri K., M. Hanke, B. Umann, F. Arnold and M. Kulmala “Measurements of atmospheric Organic Gases during Nucleation Events in the Boreal Forest Atmosphere during QUEST», *Atmospheric Chemistry and Physics Vol 5*, pp373-384, 2005.
- Sellegri K., C.D. O’Dowd, Y.J. Yoon, S.G. Jennings and G. de Leeuw, Surfactants and sub-micron sea-spray generation, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 111 , No. D22 , D22215, DOI [10.1029/2005JD006658](https://doi.org/10.1029/2005JD006658), 2006.
- Sellegri K., P. Villani, D. Picard, R. Dupuy, C. O’Dowd and P. Laj, Role of the volatile fraction of submicron marine aerosol on its hygroscopic properties, *Atmospheric Research*, doi:10.1016/j.atmosres.2008.04.004, 2008
- Sipilä Mikko, Torsten Berndt, Tuukka Petäjä, David Brus, Joonas Vanhanen, Frank Stratmann, Johanna Patokoski, Roy L. Mauldin, III, Antti-Pekka Hyvärinen, Heikki Lihavainen, Markku Kulmala, The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation, *Science* , Vol. 327. no. 5970, pp. 1243 – 1246, 2010
- Smith James N, Kelley C. Barsantia, Hans R. Friedlia, Mikael Ehnd, Markku Kulmalad, Donald R. Collinse, Jacob H. Scheckmanf, Brent J. Williamsf, and Peter H. McMurry, Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications *PNAS*, vol. 107 no. 15 6634-6639, 2010
- Sorooshian, A., et al., 2007a. On the source of organic acid aerosol layers above clouds. *Environmental Science & Technology*, 4647–4654.
- Sorooshian, A., et al., 2007b. Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS). *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 112. doi:10.1029/2007JD008537.

- Spracklen, D. V., Pringle, K. J., Carslaw, K. S., Chipperfield, M. P., and Mann, G. W.: A global off-line model of size-resolved aerosol microphysics: I. Model development and prediction of aerosol properties, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2227–2252, doi:10.5194/acp-5-2227-2005, 2005.
- Steiner, A.L and Chameides, W.L : Aerosol induced thermal effect increase modeled terrestrial photosynthesis and transpiration, *Tellus*, 57B, 404-411, 2005
- Twomey, S., The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *J. Atmos. Sci.*, 34, 1149–1152.1977
- Tyree, C. A., Hellion, V. M., Alexandrova, O. A., and Allen, J. O.: Foam droplets generated from natural and artificial seawaters, *J. Geophys. Res.*, 112, D12204,doi:10.1029/2006JD007729, 2007. 14099, 14100, 14114, 14115, 14116, 14123, 14125
- Tyson, P, Odada, E, Schultze, R and Vogel, C : Regional change linkages : Southern Africa In Global-Regional linkages in earth system, IGBP series, 3-73, 2002
- Vaattovaara, P., Raïsaïnen, M., Kuhn, T., Joutsensaari, J., and Laaksonen, A.: A method for detecting the presence of organic fraction in nucleation mode sized particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3277–3287, 2005
- Vehkamäki, H., M. Kulmala, I. Napari, K.E.J. Lehtinen, C. Timmreck, M. Noppel and A. Laaksonen, 2002: An improved parameterization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, 107, 4622, doi:10.1029/2002JD002184.
- Venzac, H., Sellegri, K. & Laj, P.: Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France, *Boreal Env. Res.*, 12: 345–359, 2007.
- Venzac H., K. Sellegri, P. Villani, D. Picard, and P. Laj, Seasonal variation of aerosol size distribution at puy de Dôme (1465 m asl, Central France), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1465–1478, 2009.
- Venzac H., K. Sellegri, P. Laj, P. Villani, P. Bonasoni, A. Marinoni, P. Cristofanelli, F. Calzolari, S. Fuzzi, S. Decesari, M-C. Facchini, E. Vuillermoz, G P. Verza, High Frequency New Particle Formation in the Himalayas, *PNAS*, under revision 2008.
- Vesna, O., Sjogren, S., Weingartner, E., Samburova, V., Kalberer, M., Gäggeler, H. W., and Ammann, M.: Changes of fatty acid aerosol hygroscopicity induced by ozonolysis under humid conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4683–4690, 2008
- Vignati, E., Wilson, J., and Stier, P.: M7: An efficient size-resolved aerosol microphysics module for large-scale aerosol transport models, *J. Geophys. Res.*, 109, D22 202, 2004
- Villani, P., Picard, D., Michaud, V., Laj, P., Wiedensohler, A., Design and validation of a Volatility Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (VH-TDMA) to characterize the relationships between the thermal and hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles, *Aerosol Science and Technology*, in press 2008.
- Villani P., K. Sellegri, M. Monier, A. Wiedensohler and P. Laj, Influence of semi-volatile species on particle hygroscopic growth, under sub. to *ACPD* 2008
- Vione D., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Harrison M. A.J., Olariu R.I., Arsene C., Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 441-453
- Voisin D, et al. (2003) Thermal desorption chemical ionization mass spectrometer for ultrafine particle chemical composition. *Aerosol Sci Tech*, 37:471–475.
- Yoon, Y. J.; Ceburnis, D.; Cavalli, F.; Jourdan, O.; Putaud, J. P.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Sellegri, K.; Jennings, S. G.; O'Dowd, C. D. Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols *J. Geophys. Res.*, Vol. 112, No. D4, D04206 <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD007044>, 2007.
- Zhao, J., F.L. Eisele, M. Titcombe, C. Kuang, and P.H. McMurry, "Chemical ionization mass spectrometric measurements of atmospheric neutral clusters using the Cluster-CIMS", *Journal Of Geophysical Research*, 115. D08205., doi:10.1029/2009JD012606, 2010.

ANNEXES

A1- Insertion dans le contexte local, national et international

Au sein du LaMP, mes activités de recherche s'insèrent dans l'équipe « étude des processus physiques, chimiques et biologiques dans l'atmosphère nuageuse » que j'anime sur le quadriennal. L'équipe regroupe des expérimentateurs et modélisateurs dont les domaines d'expertises couvrant toutes les phases rencontrées dans un nuage (gaz, particules, eau et glace), à la fois d'un point de vue physique et chimique (Figure A-1). Mes collègues étudiant l'aérosol sont spécialisés dans l'étude de leurs propriétés optiques. Mes recherches se situent plutôt à l'interface entre phases gaz et phase particulaire (étude de la nucléation) et entre phases particulaire et nuageuse (étude des propriétés hygroscopiques de l'aérosol). Les chercheurs avec lesquels j'ai donc le plus d'interaction sont les expérimentatrices Aurélie Colomb, dont l'objet d'étude cible est la pollution gazeuse et en particulier les VOC, et E. Freney récemment recrutée au CNRS, dont le projet de recherche porte sur les interactions aérosol-nuage.

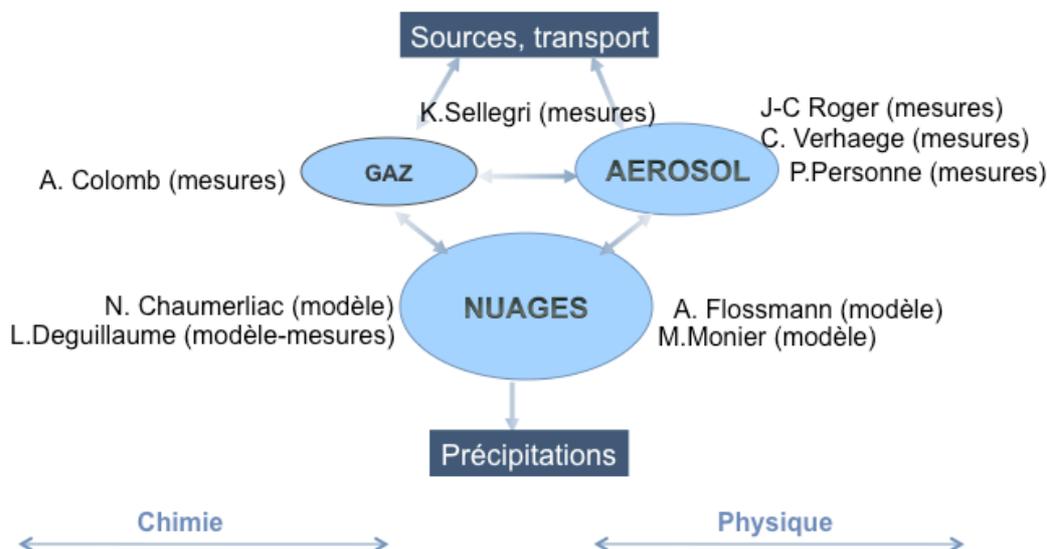


Figure A-1 : Schéma montrant les objets d'étude de l'équipe 'Étude des processus physiques, chimiques et biologiques dans l'atmosphère nuageuse' du LaMP, et les expertises des chercheurs de l'équipe associées

Mes activités sont également liées à celles de chercheurs appartenant à l'équipe « Nuages et précipitations à l'échelle des observations aéroportées et par télédétection » du laboratoire. En particulier, je suis impliquée dans plusieurs programmes de recherche conjointement avec Alfons Schwarzenboeck pour la caractérisation des propriétés de l'aérosol par mesures aéroportées (projets européens EUCAARI, MEGAPOLI, projets nationaux HYMEX et CHARMEX, ANR SAF-MED et ADRIMED). Je n'ai pas mentionné

ces travaux (outre ceux menés sur la nucléation durant EUCAARI) car ils sont en cours de finalisation ou en début de projet. J'ai récemment abordé l'aspect modélisation chimie méso-échelle en collaboration avec W. Wobrock, mais cette recherche au laboratoire sera probablement prise en main par Nadine Chaumerliac à l'avenir. L'arrivée récente de Nadège Montoux, pourra également me permettre de transférer la responsabilité des mesures aérosol LIDAR que je ne peux pas assumer de front avec le reste de mes activités.

Les activités présentées dans ce document sont en grande partie basées sur un parc instrumental conséquent, construit sur une quinzaine d'années à partir de multiples projets de recherche. Je n'ai contribué que très partiellement à la construction de ce parc instrumental, et j'ai très grandement profité de l'instrumentation existante rassemblée et développée par Paolo Laj lorsque je suis rentrée au LaMP. Après son départ du LaMP en 2008, j'ai continué de faire fonctionner cette instrumentation en l'enrichissant avec beaucoup moins d'efficacité.

Je m'appuie énormément sur plusieurs ITA au laboratoire. Le contrôle qualité d'une partie des mesures aérosol effectuées au puy de Dôme est assuré au quotidien par J-Marc Pichon (IE) pour les mesures optiques, David Picard (IE) pour les mesures microphysiques, Laetitia Bouvier (tech) pour les mesures chimiques, et Patrick Freville (IR) pour les mesures LIDAR. JM Pichon, D. Picard et P. Freville sont également les représentants techniques du laboratoire au niveau européen dans le cadre d'ACTRIS. Le parc instrumental nécessite des réparations constantes qui sont assurées par ces trois personnes, ainsi que par Mickael Ribeiro, technicien de l'OPGC. M. Ribeiro et D. Picard ont également pris en main la conception et la construction des veines de prélèvement au puy de Dôme, avec l'aide de C. Bernard (SDT OPGC). Enfin, D. Picard, qui avait grandement participé au développement du VHTDMA au laboratoire a conçu le DMA-CCNC-CPC, instrumentation unique en France. Les observations long terme effectuées à la station nécessitent une visite de routine hebdomadaire qui est le travail de toute une équipe de doctorants, post-doctorants, ITA et chercheurs se relayant chaque semaine.

Dans le contexte national, mes activités de recherche sont proches de celles menées dans plusieurs laboratoires qui s'intéressent à la chimie de l'aérosol atmosphérique (LSCE, LA, LGGE, LISA), et à la physique de l'aérosol (CNRM). Mes thèmes de recherche comportent néanmoins des spécificités liées à la mesure in-situ dans l'atmosphère naturelle européenne de fond, et une expertise bien identifiée dans l'étude de la nucléation et de l'hygroscopicité.

Dans le contexte européen, l'originalité de ces recherches est principalement liée à l'étude de la nucléation en haute altitude. La haute altitude est une spécificité fragile dans le domaine de la nucléation qui est en pleine expansion, et dans lequel évoluent des équipes très productives telles que celles de M. Kulmala (Finlande), C. O'Dowd (Irlande) et U. Baltensperger (Suisse).

A2- Curriculum Vitae-Publications

Née le 21 Novembre 1973 à Guilhaud (07)
Nationalité : française, 2 enfants

Laboratoire de Météorologie Physique
Université Blaise Pascal, 24, avenue des landais,
63 177 AUBIERE Cedex
Tel : 04 73 40 73 94 – Fax : 04 73 40 51 36
K.Sellegri@opgc.univ-bpclermont.fr

Recherche

2009 – Chargée de Recherche CR1 CNRS

2005 – 2009 Chargée de Recherche CR2 CNRS. Etude expérimentale du cycle de vie des particules atmosphériques : formation, évolution des propriétés physico-chimiques (composition, hygroscopicité, volatilité) en atmosphère réelle, rôle en tant que CCN et lessivage.

2003 – 2004 Séjour Post-doctoral : NUIG Galway, Irlande. Etude de la nucléation de nouvelles particules en atmosphères marine et urbaine (programmes internationaux de recherche BIOFLUX et QUEST III).

2002 – 2003 Séjour Post-doctoral : Max-Planck Institute for Nuclear Physics, Heidelberg, Allemagne. Mesure par spectrométrie de masse des précurseurs gazeux organiques de l'aérosol secondaire en forêt boréale.

Formation

2002 Doctorat en Sciences Physiques réalisée au sein des Laboratoire de Météorologie Physique de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et Laboratoire de Glaciologie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble sous la direction de Paolo Laj et Michel Legrand. « activation des aérosols atmosphériques en gouttelettes de nuage: approche multiphasique » (rapporteurs : Gilles Bergametti et Hélène Cachier)

1998 DEA « Chimie de la Pollution atmosphérique et Physique de l'Environnement » Paris VII

1997 Ingénieur ESIGEC Chambéry

Encadrement

Encadrement et co-encadrement de post-doctorants

2011-2012 Eija Asmi (100%), « Propriétés CCN des aérosols »

2010-2012 Evelyn Freney (100%), « Chimie rapide de l'aérosol par AMS en lien avec ses propriétés hygroscopiques au puy de Dôme »

2010 Nickolas Good (30%), co-encadrement avec Marie Monier (LaMP), « Propriétés hygroscopiques et CCN des aérosols en chambre de simulation et en atmosphère naturelle »

Accueil de chercheur étranger

Avril-mai 2012 Ari Asmi (100%), Université d'Helsinki, Finlande

Mai 2008 mai 2009 Theo Kurten (30%), Université d'Helsinki, Finlande

Co-encadrement de Thèses

2012-2014 Clémence Rose (90%), « Nucléation et formation de nouvelles particules en altitude », directeur de thèse N. Chaumerliac (LaMP), financement MENRT

2010-2012 Aurelia Lupascu (50%), « Modeling of physico-chemical properties of atmospheric aerosols at high altitude », directeur de thèse W. Wobrock (LaMP), financement projet CNRS/DFG « Secondary aerosol formation at High altitude in Europe »

2010-2012 Maxime Hervo (75%), « Influence de la vapeur d'eau sur les propriétés optiques des particules d'aérosol : études expérimentales en atmosphère naturelle », directeur de thèse J-C Roger (LaMP), financement MENRT

2009-2011 Julien Boulon (90%), « Multiscale approach of the atmospheric new secondary particle formation », directeur de thèse : Paolo Laj (LaMP), financement MENRT

2007-2009 Vincent Michaud (75%), « Propriétés hygroscopiques et surfaciques de particules atmosphériques », directeur de thèse Paolo Laj, financement MENRT

2006-2008 Hervé Venzac (75%), « Etude des processus de nucléation de particules dans l'atmosphère », directeur de thèse Paolo Laj, financement MENRT

2006-2008 Lauréline Bourcier (75%), "Transport, dépôt et lessivage des radionucléides et des aérosols atmosphériques ", directeur de thèse Guy Cautenet (LaMP), financement IRSN (responsable Olivier Masson) et ADEME (responsable Nathalie Poisson)

Co-Encadrement de Master2

2009 Maxime HERVO (50%): « Estimation de la hauteur de couche limite atmosphérique à l'aide de mesures LIDAR », co-encadrement avec Vincent Giraud (LaMP)

2005 Hervé VENZAC (50%): "Construction d'un twin SMPS pour le suivi de la nucléation de particules atmosphériques" co-encadrement avec Paolo Laj (LaMP)

Jury de thèse

2012 Cyrielle DENJEAN (LISA, Creteil), "Etude des propriétés optiques et hygroscopiques de l' aérosol organique secondaire formé par ozonolyse de l' α -pinène en chambre de simulation atmosphérique », examinatrice.

Nelson BEGUE (LACY, Université de la Reunion), "Evolution des propriétés physico-chimiques des aérosols désertiques issus de l'outflow africain », examinatrice.

Ciaran Monahan (NUIG, Galway, Irlande), "New particle Formation in marine air", External examiner

2011 Anne HIRSIKKO (Université d'Helsinki, Finlande), "On formation, growth and concentrations of air ions", Opponent

- 2009** Francois BERNARD (ICARE, Orléans), “Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques: Réactions avec OH, O₃ et NO₂”, examinateur
- 2006** Paolo Villani (LaMP, Clermont-Ferrand), “Développement, validation et applications d’un système de mesure des propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques type VH-TDMA”, invitée

Enseignement

2009-2011 « Aérosols et pollution », Master de Recherche Physique Clermont-Ferrand , 10 heures par an

Animation de la recherche

Responsabilités contractuelles

- Coordination des projets :
 - LEFE 2010-2012 “Processus de nucléation impliqués dans la formation d’aérosols organiques secondaires à partir de l’ozonolyse de composés organiques biogéniques »
- Responsable LaMP des projets :
 - LEFE-Chat DFG-CNRS « Secondary organic aerosol production in the lower free troposphere over western Europe » (2008-2010)
 - PRIMEQUAL « Formes » (2008-2010)
 - ANR Predit/Ademe : PIREP « Procédé Innovant de Réduction des Emissions Particulaires » (responsable du WP caractérisation des particules) (2008-2011)
 - ANR Predit/Ademe : PIREP2 « Procédé Innovant de Réduction des Emissions Particulaires » (2011-2014)
 - ANR SAM « Sources of Marine Aerosols in the Mediterranean Sea », responsable du WP Experiences en mesocosmes (2012-2014)
 - Projet Européen Infrastructure ACTRIS (2011-2015)
- Participante dans les projets :
 - Projet européen QUEST (2001-2004)
 - ANR Casisurf « Caractérisation de la surface des particules atmosphériques » (2005-2007)
 - Projet européen d’Infrastructure EUSAAR (WP NA2, NA3, JRA2)
 - Projet Intégré européen EUCAARI « European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions) (WP 1.2. et 2.3.) (2006-2010)
 - Projet Intégré européen MEGAPOLI « Megacities Emissions Urban Regional and Global Atmospheric pollution and Climate Effects » (2009-2011)
 - Projet ANR SAF-MED (2013-2016), « Secondary aerosol Formation in the Mediterranean »
 - Projet CHARMEX, WP source, WP transport et transformations, WP radiatif

- Projet HYMEX, WP Propriétés microphysiques des aérosols et des pluies

Animation de la recherche au niveau national

- Animation du groupe de travail « Mesures aérosol in situ » du SOERE ORAURE (2012-)
- Animation du groupe de travail « Microphysique du nuage » du SOERE ROSEA (Reseau pour l'observation de l'Eau Atmosphérique) (2012-)

Responsabilités administratives

- locales :
 - Depuis 2008 : membre élu du conseil scientifique du laboratoire
 - Depuis 2010 : Membre élu du conseil scientifique de l'Observatoire du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC)
- nationale :
 - 2009-2012 : membre du comité national du CNRS pour la section 19

Travaux d'expertise

- Entre 3 et 10 travaux d'expertise d'articles par an pour Atmospheric Chemistry and Physics, Atmospheric Environment, Atmospheric Research, Boreal Environment Research, Environmental Chemistry, Journal of Geophysical Research, Geophysical Research Letters
- travaux d'expertise de projets de recherche internationaux (NOAA's Atmospheric Composition and Climate Program (ACC Program)) et nationaux (ANR LEFE)

Publications

Publications de rang A

En bleu : étudiant encadrés en thèse ou en post-doc

1. **Sellegrì K.**, Gourdeau, J., Putaud, J-P. and Despiiau, S., « Chemical Composition of Aerosol during the Field Campaign F.E.T.C.H. in the Mediterranean Sea », *Journal of Geophysical Research*, Vol 106 No D11, pp12023-12037, 2001.
2. **Sellegrì K.**, P. Laj, F. Peron , R. Dupuy, M.Legrand, S.Preunkert, J-P.Putaud, H.Cachier, G.Ghermandi, "Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter», *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108 , No. D11 , doi 10.1029/2002JD002747, 2003a.
3. **Sellegrì K.**, P. Laj, R. Dupuy, M.Legrand, S.Preunkert, J-P.Putaud, H.Cachier, "Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108 , No. D11 , doi 10.1029/2002JD002749, 2003b.
4. **Sellegrì K.**, P. Laj, A.Marinoni, R. Dupuy, M.Legrand , S.Preunkert, "Gaseous and particulate contributions to droplet composition at free tropospheric site», *Atmospheric Chemistry and Physics*, paper N° 2002si05-05, Vol. 3 , No. 5 , p. 1509-1522, 2003c.

5. MARINONI, A., P. LAJ, **K. SELLEGRI**, and G. MAILHOT : Cloud chemistry at the Puy de Dôme : variability and relationships with environmental factors. *Atmos. Chem. Phys.*, **4 (3)**, 715-728 SRef-ID [1680-7324/acp/2004-4-715](https://doi.org/10.1029/2004-4-715). 2004
6. **Sellegrì K.**, M. B. Umann, Hanke and F. Arnold "Deployment of a ground-based CIMS apparatus for the detection of organic gases in the boreal forest during the QUEST campaign», *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 5, pp 357-371, 2005.
7. **Sellegrì K.**, M. Hanke, B. Umann, F. Arnold and M. Kulmala "Measurements of atmospheric Organic Gases during Nucleation Events in the Boreal Forest Atmosphere during QUEST», *Atmospheric Chemistry and Physics* Vol 5, pp373-384, 2005.
8. **Sellegrì K.**, Y. J. Yoon, S. G. Jennings, C. D. O'Dowd, L. Pirjola, S. Cautenet, Hongwei Chen and Thorsten Hoffmann Quantification of Coastal New Ultra-Fine Particles Formation from In situ and Chamber Measurements during the BIOFLUX Campaign, *Environmental Chemistry*, **2**, 260, 2005.
9. L. Pirjola, C. D. O'Dowd, Y. J. Yoon and **K. Sellegrì**, Modelling Iodine Particle Formation and Growth from Seaweed in a Chamber, *Environmental Chemistry*, **2**, 271, 2005.
10. **Sellegrì K.**, C.D. O'Dowd, Y.J. Yoon, S.G. Jennings and G. de Leeuw, Surfactants and sub-micron sea-spray generation, *Journal of Geophysical Research*, Vol. **111** , No. **D22** , **D22215**, DOI [10.1029/2005JD006658](https://doi.org/10.1029/2005JD006658), 2006.
11. Yoon, Y. J.; Ceburnis, D.; Cavalli, F.; Jourdan, O.; Putaud, J. P.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; **Sellegrì, K.**; Jennings, S. G.; O'Dowd, C. D. Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols *J. Geophys. Res.*, Vol. **112**, No. **D4**, D04206 <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD007044>, 2007.
12. Leriche, M. ; Curier, R.L. ; Deguillaume, L. ; Caro, D. ; **Sellegrì, K.** ; Chaumerliac, N. Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station *J. Atmos. Chem.* Vol. **57** , No. **3** , p. 281-297 DOI [10.1007/s10874-007-9073-y](https://doi.org/10.1007/s10874-007-9073-y), 2007.
13. **Venzac, H.**, **Sellegrì, K.** & Laj, P.: Nucleation events detected at the high altitude site of the Puy de Dôme Research Station, France, *Boreal Env. Res.* , **12**: 345-359, 2007.
14. Bonasoni, P., P. Laj, F. Angelini, J. Arduini, U. Bonafè, F. Calzolari, P. Cristofanelli, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, G. P. Gobbi, M. Maione, A. Marinoni, A. Petzold, F. Roccatò, J.-C. Roger, **K. Sellegrì**, M. Sprenger, **H. Venzac**, G. P. Verza, P. Villani, and E. Vuillermoz: The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements. *Sci. Total Environ.*, **391 (2-3)**, 252-261 DOI [10.1016/j.scitotenv.2007.10.024](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.024) , 2008
15. A. Laaksonen, M. Kulmala, C. D. O'Dowd, J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, S. Mikkonen, K. E. J. Lehtinen, L. Sogacheva, M. Dal Maso, P. Aalto, T. Petäjä, A. Sogachev, Y. Jun Yoon, H. Lihavainen, D. Nilsson, M. Cristina Facchini, F. Cavalli, S. Fuzzi, T. Hoffmann, F. Arnold, M. Hanke, **K. Sellegrì**, B. Umann, W. Junkermann, H. Coe, J. D. Allan, M. Rami Alfarra, D. R. Worsnop, M.-L. Riekkola, T. Hyötyläinen, and Y. Viisanen, The role of VOC oxidation products in continental new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2657-2665, 2008a
16. Laaksonen, A., Kulmala, M., Berndt, T., Stratmann, F., Mikkonen, S., Ruuskanen, A., Lehtinen, K. E. J., Dal Maso, M., Aalto, P., Petäjä, T., Riipinen, I., Sihto, S.-L., Janson, R., Arnold, F., Hanke, M., Ücker, J., Umann, B., **Sellegrì, K.**, O'Dowd, C. D., and Viisanen, Y.: SO₂ oxidation products other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation. Part 2:

- Comparison of ambient and laboratory measurements, and atmospheric implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7255-7264, 2008b.
17. **Sellegrì K.**, P. Villani, D. Picard, R. Dupuy, C. O'Dowd and P. Laj, Role of the volatile fraction of submicron marine aerosol on its hygroscopic properties, *Atmospheric Research*, doi:10.1016/j.atmosres.2008.04.004 2008
 18. **Hervé Venzac**, **Karine Sellegrì**, Paolo Laj, Paolo Villani, Paolo Bonasoni, Angela Marinoni, Paolo Cristofanelli, Francescopiero Calzolari, Sandro Fuzzi, Stefano Decesari, Maria-Cristina Facchini, Elisa Vuillermoz, Gian Pietro Verza, High Frequency New Particle Formation in the Himalayas, *PNAS*, Vol. 105, Issue 41, 15666-15671 2008
 19. **Venzac H.**, **K. Sellegrì**, P. Villani, D. Picard, and P. Laj, Seasonal variation of aerosol size distribution at puy de Dôme (1465 m asl, Central France), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1465-1478, 2009.
 20. Duplissy J., M. Gysel, S. Sjogren, N. Meyer, N. Good, L. Kammermann, **V. Michaud**, R. Weigel, S. Martins dos Santos, C. Gruening, P. Villani, P. Laj, **K. Sellegrì**, A. Metzger, G. B. McFiggans, G. Wehrle, R. Richter, J. Dommen, Z. Ristovski, U. Baltensperger, and E. Weingartner, Intercomparison study of six HTDMAs: results and recommendations, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 363-378, 2009.
 21. **Michaud V.**, I. El Haddad, Y. Liu, **K. Sellegrì**, P. Laj, P. Villani, D. Picard N. Marchand and A. Monod " In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 3: hygroscopic and volatility properties of the formed Secondary Organic Aerosol", *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5119-5130, 2009.
 22. El Haddad I., Yao Liu, L. Nieto-Gligorovski, **V. Michaud**, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand , **K. Sellegrì** and A. Monod, « In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 2: formation of Secondary Organic Aerosol », *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107-5117, 2009.
 23. Monks P.S., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. Williams, H. Akimoto, M. Amman, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R.S. Blake, K. Carslaw, O.R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H.C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I.S.A. Isaksen, M.E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M.G. Lawrence, J.D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J.J. Orlando, C. O'Dowd, P.I. Palmer, D.D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Poeschl, A.S.H. Prévôt, C.E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, **K. Sellegrì**, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G.R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, Ch. Vlachokostas, R. vonGlasow, Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.
 24. Spracklen D. V., K. S. Carslaw, J. Merikanto, G. W. Mann, S. Pickering, J. A. Ogren, E. Andrews, U. Baltensperger, E. Weingartner, M. Boy, M. Kulmala, L. Laakso, H. Lihavainen, N. Kivekäs, N. Mihalopoulos, G. Kouvarakis, S. G. Jennings, W. Birmili, A. Wiedensohler, R. Weller, P. Laj, **K. Sellegrì**, B. Bonn, and R. Krejci, explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4775-4793, 2010
 25. **Bourcier, L.**, **Sellegrì, K.**, Masson, O., Zangrando, R., Gambaro, A., Barbante, C. and Laj, P. Experimental evidence of biomass burning as a source of atmospheric Cesium, puy de Dôme (1465 m a.s.l.), *Atmospheric Environment* 44, pp. 2280-2286 DOI information: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.017, 2010

26. Loukonen V., T. Kurtén, I. K. Ortega, H. Vehkamäki, A. A. H. Pádua, K. Sellegri, and M. Kulmala Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water – a computational study, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4961-4974, 2010
27. Marcq, S., Laj, P., Roger, J. C., Villani, P., Sellegri, K., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Verza, G. P., and Bergin, M.: Aerosol optical properties and radiative forcing in the high Himalaya based on measurements at the Nepal Climate Observatory – pyramid site (5100 m a.s.l.), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5859-5872, 2010
28. Crumeyrolle, S., Manninen, H. E., Sellegri, K., Roberts, G., Gomes, L., Kulmala, M., Weigel, R., Laj, P., and Schwarzenboeck, A.: New particle formation events measured on board the ATR-42 aircraft during the EUCAARI campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6721-6735, doi:10.5194/acp-10-6721-2010, 2010
29. Bonasoni P., P. Laj, A. Marinoni, M. Sprenger, F. Angelini, J. Arduini, U. Bonafè, F. Calzolari, T. Colombo, S. Decesari, C. Di Biagio, A. G. di Sarra, F. Evangelisti, R. Duchi, M. C. Facchini, S. Fuzzi, G. P. Gobbi, M. Maione, A. Panday, F. Roccatò, K. Sellegri, H. Venzac, G. P. Verza, P. Villani, E. Vuillermoz, and P. Cristofanelli, Atmospheric Brown Clouds in the Himalayas: first two years of continuous observations at the Nepal-Climate Observatory at Pyramid (5079 m) *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7515–7531, 2010
30. Marinoni A., P. Cristofanelli, P. Laj, R. Duchi, F. Calzolari, S. Decesari, K. Sellegri, E. Vuillermoz, G. P. Verza, P. Villani, and P. Bonasoni, Aerosol mass and black carbon concentrations, two year-round observations at NCO-P (5079 m, Southern Himalayas) *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8551-8562, 2010
31. Manninen H. E., T. Nieminen, E. Asmi, S. Gagné, S. Häkkinen, K. Lehtipalo, P. Aalto, M. Vana, A. Mirme, S. Mirme, U. Hörrak, C. Plass-Dülmer, G. Stange, G. Kiss, A. Hoffer, N. TörH{o}, M. Moerman, B. Henzing, G. de Leeuw, M. Brinkenberg, G. N. Kouvarakis, A. Bougiatioti, N. Mihalopoulos, C. O'Dowd, D. Ceburnis, A. Arneth, B. Svenningsson, E. Swietlicki, L. Tarozzi, S. Decesari, M. C. Facchini, W. Birmili, A. Sonntag, A. Wiedensohler, J. Boulon, K. Sellegri, P. Laj, M. Gysel, N. Bukowiecki, E. Weingartner, G. Wehrle, A. Laaksonen, A. Hamed, J. Joutsensaari, T. Petäjä, V.-M. Kerminen, and M. Kulmala, EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new-particle formation events *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7907-7927, 2010
32. Boulon J., K. Sellegri, H. Venzac, D. Picard, E. Weingartner, G. Wehrle, M. Collaud Coen, R. Bütikofer, E. Flückiger, U. Baltensperger, and P. Laj, New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps (Jungfrauoch, 3580 m a.s.l., Switzerland), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9333-9349, 2010
33. Sellegri K., P. Laj, H. Venzac, J. Boulon, D. Picard, P. Villani, P. Bonasoni, A. Marinoni, P. Cristofanelli, and E. Vuillermoz Seasonal variations of aerosol size distributions based on long-term measurements at the high altitude Himalayan site of Nepal Climate Observatory-Pyramid (5079 m), Nepal, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10679-10690, 2010
34. Bourcier L., O. Masson, P. Laj, J.M. Pichon, P. Paulat, E. Freney, and K. Sellegri Comparative trends and seasonal variation of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs at two altitude sites in the central part of France, *Journal of Environmental Radioactivity*, doi:10.1016/j.jenvrad.2010.12.005, 2011.

35. Nieminen, T., P. Paasonen, H. E. Manninen, **K. Sellegri**, V.-M. Kerminen, and M. Kulmala, 2011: Parameterization of ion-induced nucleation rates based on ambient observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (7), 3393–3402 DOI 10.5194/acp-11-3393-2011
36. Mallet M., L. Gomes, F. Solmon, **K. Sellegri**, V. Pont, J.C. Roger T. Missamou and J. Piazzola., Calculation of key optical properties of the main anthropogenic aerosols over the Western French coastal Mediterranean Sea, *Atmos. Res.*, 101 (1-2), 396-411, doi:10.1016/j.atmosres.2011.03.008, 2011
37. Asmi A., A. Wiedensohler, P. Laj, A.-M. Fjaeraa, **K. Sellegri**, W. Birmili, E. Weingartner, U. Baltensperger, V. Zdimal, N. Zikova, J.-P. Putaud, A. Marinoni, P. Tunved, H.-C. Hansson, M. Fiebig, N. Kivekäs, H. Lihavainen, E. Asmi, V. Ulevicius, P. P. Aalto, E. Swietlicki, A. Kristensson, N. Mihalopoulos, N. Kalivitis, I. Kalapov, G. Kiss, G. de Leeuw, B. Henzing, R. M. Harrison, D. Beddows, C. O'Dowd, S. G. Jennings, H. Flentje, K. Weinhold, F. Meinhardt, L. Ries, and M. Kulmala, Number size distributions and seasonality of submicron particles in Europe 2008–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5505-5538, 2011
38. Boulon J., **K. Sellegri**, M. Hervo, D. Picard, J.-M. Pichon, P. Freville, and P. Laj, Investigation of nucleation events vertical extent: a long term study at two different altitude sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5625-5639, 2011
39. Boulon Julien, **Karine Sellegri**, Maxime Hervo and Paolo Laj, « Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume », *PNAS*, July 11, doi: 10.1073/pnas.1104923108, 2011
40. Reddington C. L., K. S. Carslaw, D. V. Spracklen, M. G. Frontoso, L. Collins, J. Merikanto, A. Minikin, T. Hamburger, H. Coe, M. Kulmala, P. Aalto, H. Flentje, C. Plass-Dülmer, W. Birmili, A. Wiedensohler, B. Wehner, T. Tuch, A. Sonntag, C. D. O'Dowd, S. G. Jennings, R. Dupuy, U. Baltensperger, E. Weingartner, H.-C. Hansson, P. Tunved, P. Laj, **K. Sellegri**, J. Boulon, J.-P. Putaud, C. Gruening, E. Swietlicki, P. Roldin, J. S. Henzing, M. Moerman, N. Mihalopoulos, G. Kouvarakis, V. Ždímal, N. Žíková, A. Marinoni, P. Bonasoni, and R. Duchi, Primary versus secondary contributions to particle number concentrations in the European boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (23), 12002-12036, 2011
41. Freney E.J, **K. Sellegri**, F. Canonaco, J. Boulon, M. Hervo, R. Weigel, J.M. Pichon, A. Colomb, Prevôt A, P. Laj Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station., *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (24), 13047–13059 DOI 10.5194/acp-11-13047-2011
42. Kulmala, M., A. Asmi, H. K. Lappalainen, U. Baltensperger, J.-L. Brenguier, M. C. Facchini, H.-C. Hansson, Ø. Hov, C. D. O'Dowd, U. Poersch, A. Wiedensohler, R. Boers, O. Boucher, G. de Leeuw, H. Denier van den Gon, J. Feichter, R. Krejci, P. Laj, H. Lihavainen, U. Lohmann, G. McFiggans, T. Mentel, C. Pilinis, I. Riipinen, M. Schulz, A. Stohl, E. Swietlicki, E. Vignati, M. Amann, M. Ammann, C. Alves, S. Arabas, P. Artaxo, D. C. S. Beddows, R. Bergström, J. P. Beukes, M. Bilde, J. F. Burkhardt, F. Canonaco, S. Clegg, H. Coe, S. Crumeyrolle, B. D'Anna, S. Decesari, S. Gilardoni, M. Fischer, A. M. Fjæraa, C. Fountoukis, C. George, L. Gomes, P. Halloran, T. Hamburger, R. M. Harrison, H. Herrmann, T. Hoffmann, C. Hoose, M. Hu, U. Hörrak, Y. Iinuma, T. Iversen, M. Josipovic, M. Kanakidou, A. Kiendler-Scharr, A. Kirkevåg, G. Kiss, Z. Klimont, P. Kolmonen, M. Komppula, J.-E. Kristjansson, L. Laakso, A. Laaksonen, L. Labonnote, V. Lanz, K. E. J. Lehtinen, R. Makko-nen, G. McMeeking, J. Merikanto, A. Minikin, S. Mirme, W. T. Morgan, Nemitz, D. O'Donnell, T. S. Panwar, H. Pawlowska, A. Petzold, J. Pienaar, C. Pio, C. Plass-

- Duelmer, A. S. H. Pre'vo't, S. Pryor, L. Reddington, G. Roberts, D. Rosenfeld, J. Schwarz, Ø. Seland, **K. Sellegri**, X. J. Shen, H. Siebert, B. Sierau, D. Simpson, J. Y. Sun, Topping, P. Tunved, P. Vaattovaara, V. Vakkari, J. P. Veefkind, Visschedijk, H. Vuollekoski, R. Vuolo, B. Wehner, J. Wildt, S. Wood, E. J. C. K. D. A. Ward, D. R. Worsnop, G.-J. van Zadelhoff, A. A. Zardini, K. Zhang, P. G. van Zyl, V.-M. Kerminen, K. S. Carslaw and S. N. Pandis, General overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI) – integrating aerosol research from nano to global scales, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (24), 13061–13143, 2011
43. **Hervo, M.**, Quennehen, B., Kristiansen, N. I., **Boulon, J.**, Stohl, A., Fréville, P., Pichon, J.-M., Picard, D., Labazuy, P., Gouhier, M., Roger, J.-C., Colomb, A., Schwarzenboeck, A., and **Sellegri, K.**: Physical and optical properties of 2010 Eyjafjallajökull volcanic eruption aerosol: ground-based, Lidar and airborne measurements in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1721-1736, doi:10.5194/acp-12-1721-2012, 2012
44. Piazzola, J., **Sellegri K.**, Mallet M., **Bourcier L.** and Missamou, T.: Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the mediterranean coastal zone, *Atmospheric Environment*, pp. 545-556, DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.02.057, 2012
45. Wiedensohler A., W. Birmili, A. Nowak, A. Sonntag, K. Weinhold, M. Merkel, B. Wehner, T. Tuch, S. Pfeifer, M. Fiebig, A.M. Fjåraa, E. Asmi, **K. Sellegri**, **H. Venzac**, P. Villani, P. Laj, P. Aalto, J.A. Ogren, E. Swietlicki, P. Roldin, P. Williams, P. Quincey, C. Hüglin, R. Schmidhauser, M. Gysel, E. Weingartner, F. Riccobono, S. Santos, S. Gröning, K. Fallon, D. Beddows, C. Monaha, A. Marioni, H.-G. Horn, L. Keck, J. Jiang, J. Scheckman, P.H. McMurry, Z. Deng and C.S. Zhao. Particle mobility size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle size distributions, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 657-685, 2012.
46. **Bourcier L.**, **K. Sellegri**, P. Chausse, J. M. Pichon and P. Laj "Seasonal variation of water-soluble inorganic component in size-segregated aerosol at the puy de Dôme station (1465 m a.s.l.), France", *Journal of Atmospheric Chemistry*, DOI: 10.1007/s10874-012-9229-2, 2012.
47. Henning S., M. Ziese, A. Kiselev, H. Saathoff, O. Möhler, Th. F. Mentel, A. Buchholz, C. Spindler, **V. Michaud**, M. Monier, **K. Sellegri**, and F. Stratmann, « Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: uncoated, succinic or sulfuric acid coated ? » *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4525-4537, 2012
48. **Bourcier, L.**, Olivier Masson; Paolo Laj; Pierre Chausse; Jean Marc Pichon; Pascal Paulat; Guillaume Bertrand and **Karine Sellegri** "A new method for assessing the aerosol to rain chemical composition relationships", *Atmospheric Research*, 118 (1), 295–303 DOI 10.1016/j.atmosres.2012.07.020, 2012
49. **Boulon, Julien**; **Sellegri, Karine**; Katrib, Yasmine; Wang, Junnan; Miet, Killian; Langmann, Baerbel; Laj, Paolo; Doussin, Jean-François, Sub-3 nm particles detection in a large photoreactor background: Possible implications for new particles formation studies in smog chamber, *Aerosol Science and Technology*, 47:2, 153-157, 2012
50. **Asmi, E.**, **Freney, E.**, **Hervo, M.**, Picard, D., **Rose, C.**, Colomb, A., and **Sellegri, K.**: Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dôme high altitude site in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11589-11607, doi:10.5194/acp-12-11589-2012, 2012

Articles de vulgarisation et chapitres d'ouvrage

- Laj, P. and **Sellegrì, K.** "Les aérosols atmosphériques: impacts locaux, effets globaux", *Revue Française des Laboratoires*, Janvier 2003 N°349, pp. 23-24, 2003.
- Laj, P, C. George, N. Marchand and **K. Sellegrì**, Aérosols et Chimie hétérogène. In : Chimie Atmosphérique, R. Delmas, V.H. Peuch editors. Belin Publisher, Chapitre 3, 600 p., 2004.
- Gheusi, F., A. Chevalier, R. Delmas, G. Athier, P. Bouchou, J.-M. Cousin, Y.Meyerfeld, P. Laj, **K. Sellegrì**, and G. Ancellet,: Ozone et pollution atmosphérique à grande échelle. Le réseau de surveillance PAES. La Météorologie, VIII (58), http://www.smf.asso.fr/lameteo_58art04.html, 2007.

Communications

Communications invitées à des workshops

- Sellegrì K. « Hygroscopic properties of marine aerosols », Workshop on Marine Aerosols, COST action, Bologna, Italy, April 2010
- Sellegrì K. « Cloud processes : in-cloud and below cloud aerosol scavenging », Workshop on Deposition, ICTP, Trieste, Italy, mai 2012
- Sellegrì K. « Clusters at High altitudes », Workshop on Atmospheric Aerosol Formation and early Growth, Hyytiälä, Finland in August 20-22 2012

Conférences internationales

Communications orales en gras

1. **Sellegrì, K., Gourdeau, J., and Despiou, S., « Chemical composition of marine aerosol in the mediterranean coastal zone during the FETCH campaign », EAC, Sep 99, Prague.**
2. **Sellegrì, K., P. Laj, and M. Legrand, "Contribution of gas and particulate inorganic species to the solute concentration of cloud droplets", proceedings of the European Geophysical Society XXV General assembly, Nice, France, 25 - 29 April 2000.**
3. **Sellegrì, K., F. Peron P. Laj, Cachier, J-L, Jaffrezo M. Legrand and G. Ghermandi Chemical mass balance of aerosols in the free tropospheric site of Puy Dome (central France) proceedings of the European Geophysical Society XXV General Assembly, Nice, France, 25 - 29 April 2000.**
4. Despiou S., **Sellegrì K., Gourdeau J, Putaud JP, Mass distribution and chemical composition of aerosol particles in coastal zone, EUROTRAC 2 Symposium, 27-31 March 2000, Garmish-Partenkirchen.**
5. **Sellegrì, K., P. Laj, M. Legrand, J.L. Jaffrezo, H. Cachier, G. Ghermandi, F. Peron Experimental field Campaign Puy de Dome 2001: chemical composition of CCN and contribution of gaseous and particulate phases to the concentration of cloud droplets, 8th conference on the chemical behaviour of atmospheric pollutants "A Changing Atmosphere", Torino, September, 2001.**
6. M. Petters, J. Snider, R. Dupuy, **K. Sellegrì**, P. Laj, Cloud Condensation Nuclei Closure Experiment at the Puy de Dome, France, proceedings of the AGU spring meeting, Boston, 2001
7. R. Dupuy, **K. Sellegrì** and P. Laj, "In-cloud aerosol scavenging at the puy de Dôme station", EAC2001, Leibzig, Germany, 2001
8. P. Laj, R. Dupuy, **K. Sellegrì**, J-M Pichon, J-F. Fournol, L. Cortes, M. Legrand, S. Preunkert Experimental studies of aerosol- cloud droplet interactions at the puy de Dôme observatory (France), proceedings of the AGU spring meeting, Boston, 2001

9. Sellegrì K., P. Laj, R. Dupuy, M. Legrand, S. Preunkert, J-P. Putaud, H. Cachier, G. Ghermandi « Size segregated mass closure of free tropospheric aerosols at the Puy de Dôme (France) », 7th Conference IGAC, , Crete, Greece, 18-25 septembre 2002
10. Sellegrì K., P. Laj, R. Dupuy, « Aerosol mixing state and organic CCN activation », 7th conference IGAC, Crete, Greece, 18-25 septembre 2002.
11. Laj, P., K. Sellegrì, J.-M. Pichon, C. Gourbeyre, S. Preunkert, H. Cachier, and G. Ghermandi, 2003: Variability of aerosol properties at Puy de Dôme (France). In Proceeding of the European Aerosol Conference (EAC03) Madrid, Spain (September 1-5), *Journal of Aerosol Science* p.177, proceedings of the aerosol conference EAC2003.
12. Saugues, C., K. Sellegrì, W. Wobrock, and A. I. Flossmann, 2003 : A modelling study on CCN activation - influence of carbonaceous compounds. In : *Proceedings of the EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France (April 06-11)*, EAE03/11148/EAE03-J-11148.pdf, Springer-Verlag, Berlin, Germany/ Heidelberg, Germany/ London, UK/ etc.
13. Yoon, Yoon, Y.J., C.D. O'Dowd, K. Sellegrì, L. Pirjola, H. Chen and T. Hoffmann, "Biogenic aerosol and gas flux study in and around Mace Head", 16th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Kyoto, Japan, July 2004.
14. K. Sellegrì, Yoon, Y.J., C.D. O'Dowd, , L. Pirjola, H. Chen and T. Hoffmann New ultra-fine particles formation from sea weed air-exposure, European Aerosol Conference (EAC), Budapest, Hungary September 2004.
15. K. Sellegrì, Yoon, Y.J., C.D. O'Dowd, , L. Pirjola, H. Chen and T. Hoffmann "In-situ and chamber new ultra-fine particles formation from sea weed during the BIOFLUX campaign", proceedings of the Environmental change institute, Galway, Irlande, 22 september 2004
16. Yoon Y.J., D. Ceburnis, O. Jourdan, K. Sellegrì, S.G. Jennings et C.D. O'Dowd, Seasonal characteristics of atmospheric aerosols at Mace Head, proceedings of the Environmental change institute, Galway, Irlande, 22 september 2004.
17. Deguillaume, L., M. Leriche, R. L. Curier, F. Champeau, K. Sellegrì, and N. Chaumerliac, 2005: Sensitivity tests on tropospheric multiphase chemistry using M2C2 model. In: *Proceedings of The First European University on Chemical and Biological Approaches in Environment, Marseille, France (Septembre 5-10)*.
18. Venzac H., K. Sellegrì, P. Villani, D. Picard and P. Laj, New particle formation at the puy de Dôme free tropospheric site, First ACCENT symposium, Urbino, Sptembre 2005.
19. Villani P., David Picard, Karine Sellegrì, Paolo Laj, Influence of the surface coating of aerosol particles formed in the boreal forest atmosphere on their hygroscopic properties using a novel VHTDMA, First ACCENT symposium, Urbino, Sptembre 2005.
20. Modelling Iodine Particle Formation and Growth from Seaweed in a Chamber, Liisa Pirjola^{1,2}, Colin D. O'Dowd³, Young J. Yoon^{3,4} and Karine Sellegrì^{3,5}
21. ABC-PYR: a new remote high mountain station in the Himalayas to study the atmospheric composition change and climate, P. Bonasoni (1) and the ABC-PYR TEAM, *Proceedings of the EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Vienne, Autriche, 2006*.
22. Hervé Venzac, K. Sellegrì, P. Villani, D. Picard and P. Laj, First evidence of new particle formation at the puy de Dôme free tropospheric site, *Proceedings of the EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Vienne, Autriche, 2006*.
23. Paolo Villani, David Picard, Karine Sellegrì, Paolo Laj, Influence of the surface coating of aerosol particles formed in the boreal forest atmosphere on their hygroscopic properties using a novel VH-TDMA, *Proceedings of the EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Vienne, Autriche, 2006*.
24. Bourcier L. , K. Sellegrì, O. Masson, G. Aymoz, JM Pichon, P. Chausse, P. Paulat, P. Laj and G. Cautenet, Sources of 137Cs at the puy de Dôme high altitude site, 75th anniversary of the Jungfraujoch Station, 2006
25. Leriche, M.; Deguillaume, L.; Curier, R.L.; Caro, D.; Sellegrì, K., Chaumerliac "Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud at the Puy de Dôme station", EGU General Assembly 2007.
26. A. Marinoni^{1*}, P. Cristofanelli¹, P. Laj², F. Angelini¹, J. Arduini³, U. Bonafè¹, F. Calzolari¹, S. Decesari¹, MC. Facchini¹, S. Fuzzi¹, GP. Gobbi¹, M. Maione³, F. Roccato¹, J. C. Roger², K. Sellegrì², M. Sprenger⁴ H. Venzac² and E. Vuillermoz⁴ and P. Bonasoni¹, FIRST YEAR OF CONTINUOUS MEASUREMENTS OF AEROSOL AND GAS PARAMETERS AT THE ABC-PYRAMID OBSERVATORY (NEPAL, 5079 M ASL), 5th Asian Aerosol Conference, 26-29 August 2007.
27. Stefano Decesari (1), Maria Cristina Facchini (1), Valeriana Mancinelli (1), Matteo Rinaldi (1), Sandro Fuzzi (1), Angela Marinoni (1), Paolo Cristofanelli (1), Paolo Bonasoni (1), Elisa

- Vuillermoz (2), Paolo Lay (3), Karine Sellegri (3). AEROSOL CHEMICAL COMPOSITION AT A HIGH ELEVATION (5079 m) HIMALAYAN SITE, ACCENT 2nd Symposium, Urbino, Italy 2007.
28. Paolo Laj, Karine Sellegri, Hervé Venzac, Jean-Claude Roger, Stefano Decesari, Maria Cristina Facchini, Sandro Fuzzi, Angela Marinoni, Paolo Bonasoni, Gian Paolo Gobbi Characterizing the atmospheric aerosol background at the high elevation (5079 m) ABC Himalayan site, ACCENT 2nd Symposium, Urbino, Italy 2007.
 29. Paolo Villani¹, Karine Sellegri¹, David Picard¹, Paolo Laj¹ Regis Dupuy² and Colin O'Dowd², Role of the Volatile fraction of Marine aerosol on its hygroscopic properties during the MAP campaign, 2nd ACCENT Symposium, Urbino, Italy, July 2007.
 30. **K.Sellegri, H.Venzac, P.Laj, P.Bonasoni, A. Marinoni, F.Calzolari, S. Decesari, MC. Facchini, S. Fuzzi, E.Vuillermoz and GP.Verza, Annual cycle of aerosol size distribution at high elevation sites, 2nd ACCENT Symposium, Urbino, Italy, July 2007.**
 31. Karine Sellegri¹, Paolo Villani¹David Picard¹, Paolo Laj¹ Regis Dupuy² and Colin O'Dowd², Role of the Volatile fraction of Marine aerosol on its hygroscopic properties during the MAP campaign, 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Galway, Ireland, August 2007.
 32. Hervé Venzac, K. Sellegri and P. Laj (2007) The effect of clouds on ion cluster concentrations and new particle formation at m a.s.l., 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Galway, Ireland.
 33. A. Marinoni (1), P. Cristofanelli (1), U. Bonafè (1), F. Calzolari (1), R. Duchi (1), F. Roccato (1), P. Laj (2), K. Sellegri (2), H. Venzac (2), P.Villani (2), E.Vuillermoz (3), GP Verza(3) and P. Bonasoni (1) Observations of vertical air mass exchange and new particles formation at Everest-Pyramid GAW Station, 4th SPARC General Assembly (31 August - 5 September 2008, Bologna, Italy.
 34. Dulac F., C. Textor, J. Sciare, P. Chazette, G. Bergametti, P. Formenti, A. Borbon, K. Desboeufs, R. Losno, M. Mallet, J.-L. Attie, F. Gheusi, C. Liousse, L. Gomes, K. Sellegri, J.-C. Roger, F. Ravetta, L. Menut, C. Guieu, S. Piazzola, P. Flament, A. Bory, O. Masson, N. Kubilay, N. Mihalopoulos, M.J. Rossi and A. di Sarra, A review of the Mediterranean tropospheric aerosol and ozone chemistry and the project ChArMEx, EGU 2008, Vienna
 35. Hervé Venzac, K. Sellegri and P. Laj, Yearly observations of aerosol size distributions at 1465 m a.s.l., France, European Aerosol Conference (EAC2008), Thessaloniki, Greece, 24 – 29 August 2008
 36. Bourcier, Sellegri, Pichon, Chausse, Aymoz, Laj and Jaffrezo Long term measurements of organic at the puy de Dôme, 1465m a.s.l. and in the boundary layer, EAC 2008, Tesseloniki
 37. Laj, P., 2008: Overview of 2-year continuous aerosol and gas measurements from the High Altitude Himalayas Pyramid Atmospheric Research Observatory (Nepal, 5079 m a.s.l.). In Proceeding of the 10 th ScientificConference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), Annecy-le-Vieux, France (Sept 7-12), pp. 11:45–12:00.
 38. Marinoni, A., P. Cristofanelli, U. Bonafè, F. Calzolari, R. Duchi, F. Roccato, P. Laj, K. Sellegri, H. Venzac, P. Villani, E. Vuillermoz, G. P. Verza, and P. Bonasoni, 2008: Observations of vertical air mass exchange and new particles formation at Everest-Pyramid GAW station. In Congrès « Prévisions Hydrométéorologiques » de la Société Hydrotechnique de France, Lyon (Nov. 18-19), pp. ID: 00436.
 39. Sellegri, K., 2008a: Vertical extent of nucleation events: long-term observations at two altitudes. In Proceeding of the 10 th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), Annecy-le-Vieux, France (Sept 7-12), pp. Tu126.
 40. Sellegri, K., 2008b: Yearly observations of frequent new particle formation events at 5079 m a.s.l., Nepal. In Proceeding of the 10 th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), Annecy-le-Vieux, France (Sept 7-12), pp. Tu127.
 41. Loukonen V.,¹ Theo Kurtén,¹ Ismael K. Ortega,¹ Hanna Vehkamäki,¹ Agilio Padua,² Karine Sellegri,³ Markku Kulmala,¹The Role Of Dimethylamine In Sulfuric Acid-Water Nucleation, ICNAA 2009, Prague
 42. N. Marchand, B. d'Anna, J.L. Jaffrezo, Sellegri K., J.L. Besombes, I. El Haddad, V. Michaud, C. Piot, B. Temime-Roussel, C. George, P. Laj, H. Wortham, D. Voisin, A. Armengaud, G. Gille, D. Robin Influence of petrochemical activities on fine particles and VOC observed in a Mediterranean urban area, EAC 2009
 43. Katrib, Y., J. Boulon, K. Miet, J. Wang, M. Attoui, K. Sellegri, and J. Doussin, 2009: Study of nucleation processes involved in SOA formation from the ozonolysis of a biogenic

- compound in a smog chamber. In Proceedings of the European Aerosol Conference (EAC 2009), Karlsruhe, Germany (Sep. 6-11), pp. T024A08.
44. Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Giraud, V., Hervo, M. & Laj, P., Investigation of the vertical extension of nucleation: Evidences for a favorised high altitude process. Atmospheric Chemistry and Physics, Symposium, Interlaken, Switzerland, (June 7-10). Oral abstract.
 45. Manninen, H. E., S. Gagné, E. Asmi, M. Sipilä, I. Riipinen, L. Laakso, M. Vana, A. Mirme, S. Mirme, U. Hörrak, C. Plass-Dülmer, G. Stange, G. Kiss, A. Hoffer, M. Moerman, M. Brinkenberg, G. N. Kouvarakis, A. Bougiatioti, C. O'Dowd, D. Ceburnis, B. Svenningsson, L. Tarozzi, S. Decesari, W. Birmili, J. Heseman, A. Wiedensohler, K. Sellegri, V.-M. Kerminen, and M. Kulmala, 2009: Cluster Spectrometers in intensive field measurements within the EUCAARI Project. In Proceedings of the European Aerosol Conference (EAC 2009), Karlsruhe, Germany (Sep. 6- 11), pp. T041A13.
 46. Weigel R., S. Crumeyrolle¹, W. Morgan³, J. Allan³, L. Gomes⁴, J.-M. Pichon¹, David Picard¹, H. Coe³, A. Schwarzenböck¹, K. Sellegri¹, P. Laj⁵Airborne C-ToF AMS measurements during EUCAARI/IMPACT on board the French ATR-42 ,Eucaari annual meeting, 2010.
 47. Putaud, Jean-Philippe¹, Cavalli, Fabrizia¹, Alastuey, Andres², Bourcier, Laureline³, Ceburnis, Darius⁴, Džumbová, Lucie⁵, Genberg, Johan⁶, Kiss, Gyula⁷, Nilsson, Erik⁶, Schwarz, Jaroslav⁵, Sellegri, Karine³, Viana, Mar², and Yttri, Karl Espen⁸Determination and mitigation of artifacts in sampling particulate organic carbon across Europe? IAC 2010, Helsinki.
 48. P.BONASONI^{1,2}, P.LAJ^{2,3}, A.MARINONI¹, S.DECESARI¹, R.DUCHI¹, G.P.GOBBI¹, P.VILLANI³, K. SELLEGRI⁴, E.VUILLERMOZ², P.CRISTOFANELLI¹Continuous Aerosols Observations at the High Altitude Himalayan Nepal Climate Observatory – Pyramid (5079 m a.s.l.), AOGS 2010 congress, India
 49. Manninen, Hanna E.¹, Nieminen, Tuomo¹, Asmi, Eija¹, Gagné, Stéphanie¹, Häkkinen, Silja¹, Hörrak, Urmas¹, Plass-Dülmer, Christian¹, Kiss, Gyula¹, O'Dowd, Colin¹, Svenningsson, Birgitta¹, Baltensperger, Urs¹, Mihalopoulos, Nikos¹, Decesari, Stefano¹, Birmili, Wolfram¹, Sellegri, Karine¹, Laakso, Lauri¹, Kerminen, Veli-Matti¹ and Kulmala, Markku¹ Analysis of particle formation and growth events at different EUCAARI sites, IAC 2010, Helsinki.
 50. Q.J.Zhang, M.Beekmann, L. Poulain, A. Held, A. Wiedensohler, H. Herrmann, K. Kamilli, P. de Carlo, M. Crippa, R. Chirico, M. Heringa, Claudia Mohr, A. Prevot, U. Baltensperger, E. Freney, A. Schwarzenboeck, K. Sellegri, J.M. Pichon, L. Gomes, B. Bessagnet, S. Pandis, A. Hodzic, Modeling of Organic Aerosol during the MEGAPOLI Summer Campaign in the Paris Region, EGU 2010, Vienna
 51. A. Matsuki, Y. Iwasaka, P. Laj, K. Sellegri, H. Venzac, J. Boulon, Y. Dokiya, Size distribution measurement of air ions at the summit of Mt. Fuji during 2009 summer campaign, ACP, Interlaken, Switzerland, June 2010
 52. **J. Boulon, K. Sellegri, H. Venzac, V. Giraud¹, M. Hervo¹ & P. Laj Investigation of the vertical extension of nucleation events, IAC, Helsinki, August 2010,**
 53. Evelyn Freney, Nick Good, Karine Sellegri, Marie Monier, Ralph Weigel, Paulo Laj. Chemical characterization of ambient aerosols at Puy-de-Dôme IAC, Helsinki, August 2010
 54. Boulon, J., Sellegri, K., Mazri, L., Favez, O., Boreave, A., D'Anna, B., George, C., Vernoux, P. & Laj, P., 2010: Nucleation and particle growth from gaseous compounds released during particles filter regeneration. In: Proceeding of the International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland (Aug. 29-Sept. 3), P2M31 .
 55. Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Giraud† , V., Hervo, M. & Laj, P., 2010: Investigation of the vertical extension of nucleation events. In: Proceeding of the American Geophysical Union (AGU) 2010 Fall Meeting, San Francisco, California, USA, (Dec. 13-17). Poster A33F0242. P
 56. Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Giraud, V., Hervo, M. & Laj, P., 2010: Investigation of the vertical extension of nucleation events. In: Proceeding of the American Geophysical Union (AGU) 2010 Fall Meeting, San Francisco, California, USA, (Dec. 13-17). Poster A33F0242.
 57. Colomb, A., C. Gaimoz, J.-M. Pichon, D. Picard, K. Sellegri, M. Ribeiro, and L. Bouvier, 2011: Variability of ozone (O₃), nitrogen oxide (NO), nitrogen dioxide (NO₂), sulphur dioxide (SO₂) and carbon monoxide (CO) at the puy de Dôme research station (France, 1465m a.s.l.) for the period 1995-2010. In Proceeding of the European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna, Austria (Apr. 3-8), pp. 15:30–15:45. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2011/EGU2011-12479.pdf>.

58. A.M. Gabey¹, M. Vaitilingom^{2, 3}, E. Freney², M.W. Gallagher¹, K. Sellegri², J. Boulon², W.R. Stanley⁴, P.H. Kaye⁴ Fluorescent and biological components of coarse-mode aerosol at a high-altitude site (puy de Dôme), AAAR, 2011
59. Q.J.Zhang, M.Beekmann, M.Crippa, A.S.H.Prevot, F. Freutel, F. Drwnick, J. Schneider, E. Freney, A. Colomb, K. Sellegri, A. Schwarzenboeck, J.M. Pichon, L. Poulain, J. Sciare, R. Sarda-Esteve, A. Borbon, S. Pandis, B. Bessagnet, A. Hodzic, Simulated organic aerosol partition during the MEGAPOLI Campaign in the Greater Paris Region, AGU dec 2011
60. J. Boulon¹, K. Sellegri¹, M. Hervo¹ and P. Laj², First observations of nucleation of new particles in a volcanic plume, European Aerosol Conference, Manchester 5-9 September 2011
61. Lupascu A. ¹, K. Sellegri¹, E. Freney¹, J.Boulon¹, G. Foret², G. Siour², A. Colomb¹, J.M. Pichon¹, J. Gourdeau³ and W. Wobrock¹, Mesoscale modeling of aerosol physical and chemical properties for observational stations at different altitudes, second International Conference on Air Pollution and Control (CAPAC-II), Antalya, Turkey, Sept. 2011
62. Langmann, B. Sellegri K. and Freney, E. «Recent advances in atmospheric modelling of secondary organic aerosol », Environmental Pollution and Public Health, Shanghai, China, May 17_20 2012.
63. Colomb, A., J. Fleuret, C. Gaimoz, and L. Deguillaume, 2012: New method to quantify volatile organic compounds (VOCs) in cloud droplets sampled at the puy de Dôme research station.. In Proceed- ing of the European Geosciences Union General Assembly 2012, Vienna, Austria (Apr. 22-27), pp. AS3.1–XY43. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2012/EGU2012-11663.pdf>.
64. Colomb, A., C. Gaimoz, J. Fleuret, V. Jacob, L. Bouvier, J.-M. Pichon, D. Picard, M. Ribeiro, E. J. Freney, E. Asmi, M. Hervo, C. Rose, J.-L. Jaffrezo, and K. Sellegri, 2012: Measurements of volatile organic com- pounds (VOCs) at the puy de Dôme research station (France, 1465 m a.s.l.). In Proceeding of the European Geosciences Union General As- sembly 2012, Vienna, Austria (Apr. 22-27), pp. AS3.8–XY128. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2012/EGU2012-11256.pdf>.
65. Vlastelic, I., K. Sellegri, A. Colomb, K. Suchroski, L. Bouvier, and F. Nau- ret, 2012: Inorganic trace element content of aerosols at puy de Dôme, France. In Proceeding of the European Geosciences Union General As- sembly 2012, Vienna, Austria (Apr. 22-27), pp. AS4.13/CL4.7–XY68. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2012/EGU2012-9691.pdf>.
66. Asmi E. , E. Freney, M. Hervo, A. Colomb, D. Picard, L. Bouvier, C. Gurbeyre, J. - M. Pichon, M. Ribeiro, K. Sellegri Measurements of cloud droplet number concentrations (CDNC) and cloud condensation nuclei (CCN) at the Puy de Dôme, France, 16th International Conference on Cloud and Precipitation, Leipzig, Allemagne, 2012

Participation sur le terrain à des campagnes de mesures

- 2003 Hyttiala, Finlande** : projet européen QUEST2 (PI M. Kulmala), mesure des gaz traces par CIMS, 5 semaines
- 2004 Mace Head, Irlande** : projet national irlandais BIOFLUX (PI C. O'Dowd), mesure de flux de particules nanométriques en chambre de simulation transportée en atmosphère réelle, 3 semaines
- SanPietro CapiroFume, Italie**, projet européen QUEST3 (PI M. Kulmala), mesure de la composition chimique des particules nanométriques par pulse-height-CPC, 2 semaines
- 2005 Hyttiälä, Finlande**, projet national Finlandais BACCI Quest (PI M. Kulmala)/ financement ACCENT, mesure de l'état de mélange de l'aérosol par VHTDMA et mesure des composés gazeux traces par CIMS, 3 semaines
- 2006 Mace Head, Irlande**, projet national irlandais MAP (PI C O'Dowd)/ financement ACCENT, mesure de l'hygroscopicité et l'état demélange de l'aérosol marin par VHTDMA, 3 semaines

- 2007** **Puy de Dôme**, projet IRSN (PI O. Masson) sur le lessivage des aérosols et des radionucléides, supervision de la campagne, 3 semaines
- Porquerolles**, projet DGAC (PI J. Piazzola), caractérisation de la composition chimique de l'aérosol marin par impacteur en cascade/Chromatographie ionique et EC/OC, 2 semaines
- Montpellier**, projet INRA DEGAP, mesure de la distribution en taille de gouttelettes de pesticides par FSSP monté sur un tracteur ☺, 1 semaine
- 2008** **Jungfraujoch, Suisse**, projet EUCAARI, mesure du spectre dimensionnel des particules nanométriques par NAIS pendant un an, installation 4 jours
- Paris, Creteil**, projet LEFE (PI P. Laj), mesure de la composition ionique des embryons de particules lors de la formation d'AOS dans CESAM, 1 semaine
- Lyon, IrceLyon**, Projet CASISURF (PI C. Georges), mesure des propriétés de surface de l'aérosol sur banc de génération à l'aide d'un TDMA, 1 semaine
- Puy de Dôme**, projet EMEP/EUSAAR, mesure de la composition chimique de l'aérosol par AMS, 3 semaines
- Marseille**, Projet Primequal Formes, mesure de l'état de mélange de l'aérosol par VHTDMA, 1 semaine
- 2009** **Lyon, IrceLyon**, projet ANR PIREP, mesure de la formation de nouvelles particules en aval d'un filtre à particule de moteur diesel par AIS, 1 semaine
- Puy de Dôme**, projet EMEP/EUSAAR, mesure de la composition chimique de l'aérosol par AMS, 3 semaines
- Paris**, projet MEGAPOLI (PI M. Beckmann), mesure de la composition chimique de l'aérosol par AMS aéroporté, 1 semaine
- 2010** **Paris, Creteil**, projet LEFE (PI K. Sellegri), mesure de la composition ionique des embryons de particules lors de la formation d'AOS dans CESAM, 1 semaine
- Puy de Dôme**, projet DFG/CNRS (PI K. Sellegri), étude des AOS et interaction aérosol-nuage : supervision de la campagne
- 2011** **Mace Head, Irlande**, projet national irlandais MaCloud (PI C. O'Dowd)/financement ACTRIS (PI P. Laj), mesure des propriétés hygroscopiques et CCN des aérosols marins, 1 semaine
- Paris, Creteil**, projet LEFE (PI K. Sellegri), mesure de la composition ionique des embryons de particules lors de la formation d'AOS dans CESAM, 3 jours
- Puy de Dôme**, projet Marie Curie (PI K. Sellegri/E. Freney), interactions aérosol-nuage en troposphère libre et composition des embryons ioniques, supervision de la campagne, 3 semaines
- 2012** **Solaize, IFPEN**, Projet PIREP2 (PI P. Vernoux), mesure de la génération de nouvelles particules par nucléation par AIS après un moteur diesel et filtre à particule sur banc moteur, 3 jours
- Stareso, Corse**, projet Medsea (PI F. Gazeau)/Charmex, mesures des propriétés granulométriques et CCN des aérosols marins primaires en mesocosme, 10 jours
- Lyon, IrceLyon**, projet SAM (PI B. D'Anna), génération d'aérosols marins primaires en laboratoire, mesure des propriétés granulométriques, hygroscopiques et CCN, 5 jours
- Montpellier**, projet Hymex (PI V. Ducrocq), mesures des propriétés physico-chimiques de l'aérosol sur avion et mesures sol des propriétés CCN, 12 jours