

Numéro d'Ordre : D.U. 1443

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° : 391

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Physique de l'atmosphère)

PAR

Régis DUPUY

Diplômé d'Etudes Approfondies

ETUDE DE L'ACTIVATION
DES NOYAUX DE CONDENSATION :
MESURE, ANALYSE ET DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL

Soutenue publiquement le 31 Octobre 2003, devant la commission d'examen :

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Mme Sylvie Cautenet
M. Jean-Louis Brenguier
M. Denis Boulaud
M. Laurent Gomes
Mme Nadine Chaumerliac
M. Paolo LAJ

Résumé

Le but de ce travail de thèse est d'améliorer la compréhension des interactions aérosols - nuages. Pour ce faire, nous avons dû traiter des sujets aussi larges et divers que le développement de moyens instrumentaux, l'analyse statistique et la modélisation. Ainsi, nous avons été amenés à installer et à développer un échantillonneur d'air nuageux. Il permet maintenant un échantillonnage en nuages en continu à l'observatoire du sommet du puy de Dôme. Il s'en est suivi deux campagnes de mesures durant les hivers 2000 et 2001 aboutissant à la collecte de plus de 600000 échantillons. Grâce à ce large panel de conditions météorologiques et d'origines de masses d'air, nous avons pu quantifier un des points clés de l'étude des relations aérosol - nuage. Nous avons pu obtenir une relation entre la concentration totale de particules d'aérosol et, d'une part la concentration de gouttelettes de nuages, et d'autre part le rayon effectif du nuage pour un contenu en eau liquide du nuage constant. De plus, l'utilisation d'un modèle d'activation des gouttelettes de nuage appelé ExMix nous a permis d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution de l'incorporation des particules dans le nuage. Ainsi, nous avons pu comparer ces variations avec le contenu en eau qui augmente ou avec le rayon effectif du nuage pour un contenu en eau constant des sorties du modèle à celles mesurées. Toutefois, cela a montré le manque important d'une mesure physico-chimique de l'aérosol avec une fréquence de mesure élevée permettant par exemple une meilleure prise en compte de la phase organique de l'aérosol. C'est pourquoi, un analyseur de la volatilité et de la granulométrie des aérosols a été développé, construit et testé durant la dernière partie de ce travail de thèse.

Abstract

The goal of this thesis is to improve the understanding of the interactions between aerosols and clouds. With this intention, we have to cover as broad and various subjects as instrumental development, statistical analysis and modeling. Thus, we were brought to install and develop a sampler of cloudy air at the puy of Dome observatory. It now allows a continuous sampling even in cloudy conditions. It was then followed with two campaign of measurements during the winters 2000 and 2001 wich end in a collection of more than 600000 samples. Thanks to this broad panel of weather conditions and sources of air mass, we could quantify one of the key points of relationship between aerosol and cloud studies by obtaining a relationship between the particle total concentration and, on the one hand the cloud droplet concentration, and on the other hand the cloud effective radius for constant liquid water contents. Moreover, the use of a cloud droplet activation model called ExMix enabled us to have a better comprehension of particles incorporation into droplets trends. In this manner, we compared modeled and measured trends with increasing water contents and with increasing cloud effective radius for constant liquid water contents. However, that raised the important lack of aerosol physicochemical measurement with a higher frequency we can get until now. It shows, for example, a need to better take into account the aerosol organic phase. That's why an analyzer of volatility and granulometry of aerosols has been developed, built and tested during the last part of this thesis.

A ma famille ...

“Je sers la science et c’est ma joie”

Disciplus Simplex

**“ C'est par l'expérience que la science et
l'art font leur progrès chez les hommes. ”**

Aristote

**“ L'expérience ne se trompe jamais, ce sont
nos jugements qui se trompent. ”**

Léonard de Vinci

**“ Deux choses instruisent l'homme de toute
sa nature : l'instinct et l'expérience. ”**

Blaise Pascal

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais commencer par m'excuser d'une part parce que je ne suis pas doué pour les remerciements et d'autre part si j'oublie quelqu'un ou si quelqu'un se sent lésé.

Malgré le caractère formel des remerciements, il semble plutôt cohérent de remercier en premier les personnes qui ont accepté de juger ma thèse. D'autant plus que il est aussi difficile de réunir un jury sur une thèse aussi hétérogène que de la juger. Je les remercie donc doublement. Je tiens à remercier plus particulièrement Jean Louis Brenguier pour toute l'attention qu'il a pu porté à cette thèse et dont les discussions ont permis de clarifier beaucoup d'analyses.

De même, il est de mise de remercier le (la) directeur (directrice) d'avoir accueilli l'auteur dans son laboratoire et le directeur de thèse d'avoir encadré l'auteur dans son travail. Dans mon cas, ces remerciements sont d'autant plus importants qu'il s'agit de la même personne, Nadine Chaumerliac. Un grand merci donc, et plus particulièrement pour le soutien moral et pour les corrections qu'elle m'a données en fin de thèse.

Je remercie aussi énormément mon co-directeur de thèse qui a été mon principal encadrant durant cette thèse. Il a donc dû supporter l'essentiel de mes sauts d'humeur et surtout mon pessimisme affligeant. Il faut dire que le déroulement de cette thèse expérimentale n'a pas du tout été celui attendu. Et il a pris sur lui tous les impondérables inhérent à ce genre de thèse sans jamais perdre de sa bonne humeur. So british ? Plutôt un inconditionnel de l'optimisme. De plus, il a toujours été d'un grand secours pour sortir des analyses qui finissaient pas tourner en rond. Je le remercie beaucoup pour toute la confiance qu'il m'a accordé dans la gestion de cette thèse. Même si moralement ça été une expérience très éprouvante, cela restera un gain immense pour le futur.

J'aimerais remercier Peter Ekström directeur du laboratoire de physique nucléaire de Lund en Suède pour m'avoir accepter dans ses locaux le temps que je me familiarise avec les techniques d'échantillonnage à l'aide de DMA. Je remercie aussi Bengt Martinsson et Erik Swietlicki pour leur extrême gentillesse, leur écoute et tout le savoir qu'ils m'ont transmis. Je remercie aussi les thésards suédois pour leur aide et leur soutien, en particulier Adam Kristensson et sa femme Anna.

Je remercie aussi Douglas Orsini et Sabine Philippin pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter pour la compréhension du système VTDMA et l'analyse des données obtenues, ainsi qu'Alfons Schwarzenboëck pour les discussions scientifiques qui m'ont beaucoup apporté. Merci à Lolo mon mentor en mécanique et à Jean-Marc pour son aide précieuse au puy de Dôme. Merci à Daniel Daugeron pour sa bonne humeur et son aide indispensable pour la construction du VTDMA, ainsi que Michel Rahon. Et bien sûr un grand Merci à Paolo Villani pour son aide lors de la construction du VTDMA et pour les mesures que j'aurai bien aimé faire. Merci à Wolfram Wobrock, Marie Monier et Fred Pradelle pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté pour les modélisations à l'aide d'ExMix. Merci à Christophe Duroure pour son aide primordiale sur l'étude des spectres de puissance de Fourier.

Merci à toute l'équipe du LaMP pour son travail exemplaire, vous pouvez les retrouver sur la page web au <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/atmos/annulamp.html> (dommage qu'il n'y ait pas le trombinoscope). Et un grand merci à Cécile Yvetot pour son aide administrative consciencieuse et efficace, et surtout pour son éternelle bonne humeur revigorante.

Et bien sûr, un grand merci à tous mes compagnons d'allégresses et d'infortunes thésardesques Fred S., les Pascal, Dimitri, Maud, Céline, Marie, Laurent D., Nico, Gil, Fanny, Mohammad et en particulier Vincent V. mon compagnon de cellule, Karine S. ma collègue de travail préférée, Mateo el farfadeto et ses sauts périlleux légendaires et Poncho docteur es divertissements et dépositaire accablé de toutes mes amertumes.

Enfin, je voudrais évoquer les membres de ma famille que ce travail a privés de nombreuses heures d'attention et de présence de ma part et surtout beaucoup d'inquiétude, à qui je dédis le résultat de ce travail de thèse.

INTRODUCTION

1

CHAPITRE 1 EFFETS INDIRECTS DES AEROSOLS

1-7

1 DEFINITIONS

1-8

2 MISE EN EVIDENCE DU FORÇAGE INDIRECT

1-16

3 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES AEROSOLS.

1-21

4 FORMATION DES GOUTTELETTES DE NUAGES - THEORIE DE KÖHLER

1-31

5 LES PARAMETRISATIONS DES RELATIONS AEROSOLS/GOUTTELETTES

1-37

5.1 PARAMETRISATIONS DU NOMBRE DE GOUTTELETTES

1-37

5.2 PARAMETRISATIONS DU RAYON EFFECTIF

1-41

CHAPITRE 2 INSTRUMENTATION DU PUY DE DOME

2-43

1 LA STATION D'OBSERVATION DU PUY DE DOME :

2-44

1.1 LA SOUFFLERIE :

2-46

1.2 LE WHOLE AIR INLET (WAI)

2-49

1.2.1 1^{er} Calibrage

2-50

1.2.1.1 Etude de la récupération des particules par le WAI :

2-50

1.2.1.2 Etude de la récupération de l'air nuageux par le WAI :

2-52

1.2.1.3 Conclusion du 1^{er} calibrage :

2-55

1.2.2 2^{ème} Calibrage

2-55

2 LES ANALYSEURS DE PARTICULES:

2-57

2.1 CONDENSATION PARTICLE COUNTER (CPC) :

2-57

2.2 LE COMPTEUR DE CCN (WYOCCN) :

2-59

2.3 DIFFERENTIAL MOBILITY ANALYZER (DMA):

2-61

3 LES ANALYSEURS D'EAU NUAGEUSE

2-64

3.1 FORWARD SCATTERING SPECTROMETER PROBE (FSSP-100)

2-64

4 LES ECHANTILLONNEURS

2-66

4.1 LE ROUND JET IMPACTOR (RJI)	2-66
4.2 LE COUNTERFLOW VIRTUAL IMPACTOR (CVI)	2-67
4.2.1 Principe de fonctionnement	2-67
CHAPITRE 3 ANALYSE DES DONNEES	3-69
1 INTRODUCTION	3-70
2 DESCRIPTION DES EVENEMENTS NUAGEUX	3-71
2.1 ETUDES PRECEDENTES DANS LA LITTERATURE	3-71
2.2 DESCRIPTION DES EVENEMENTS NUAGEUX ANALYSES AU PDD	3-73
2.2.1 Masses d'air de type maritime/de fond	3-74
2.2.2 Masses d'air de type continental	3-79
2.2.3 Masses d'air de type pollué	3-82
2.2.4 Conclusions	3-83
2.3 UTILISATION DE LA CHAMBRE CCN	3-84
2.4 RESUME DES MESURES DU TAUX DE FRACTIONNEMENT.	3-86
3 ETUDE STATISTIQUE DES RELATIONS ENTRE CN, F_{Nd}, RE ET LWC	3-88
3.1 TRAITEMENT STATISTIQUE DE L'ENSEMBLE DES ECHANTILLONS	3-88
3.2 VARIABILITE DES PARAMETRES DURANT UN EVENEMENT NUAGEUX	3-89
3.3 CLASSIFICATION DES ECHANTILLONS	3-94
3.3.1 Prise en compte de la concentration des particules	3-94
3.3.2 Prise en compte de la quantité d'eau condensée LWC	3-98
3.4 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS APRES CLASSIFICATION	3-99

3.4.1	Taux de fractionnement des particules	3-99
3.4.2	Rayon effectif	3-102
4	VARIATIONS THEORIQUES DES PARAMETRES F_{Np} ET Re DANS LE NUAGE	3-105
4.1	DESCRIPTION DU MODELE	3-105
4.1.1	Initialisation du modèle	3-106
4.1.2	Evolution de Re en fonction de F_{Np} modélisé	3-108
4.1.3	Relation $Re - Rv$ avec comparaison au modèle	3-110
4.1.4	Evolution de Re en fonction de F_{Np} mesuré	3-111
4.1.5	Conclusions	3-114
CHAPITRE 4	LE VTDMA	4-115
1	PRINCIPE DE LA MESURE VTDMA	4-116
1.1	LA VOLATILITE EN TANT QU'ANALYSE CHIMIQUE DES PARTICULES.	4-117
1.2	PRINCIPE D'ANALYSE DU VTDMA	4-119
1.3	INVERSION DES DONNEES	4-120
2	CONCEPTION ET UTILISATION DU VTDMA	4-123
2.1	LE FOUR	4-123
2.2	DESIGN DU SYSTEME	4-126
3	CALIBRAGE ET PREMIERES MESURES DU VTDMA	4-129
3.1	CALIBRAGE	4-129
3.1.1	Les CPC	4-129

3.1.2	Les fours et la mesure de la température	4-132
3.1.3	Le DMA, fonction de transfert et comparaison à un SMPS	4-136
3.1.4	Efficacité de transmission du système complet	4-141
3.2	PREMIERES MESURES	4-143
3.2.1	Introduction	4-143
3.2.2	Analyse VTDMA d'un aérosol en zone péri-urbaine	4-143
3.2.3	Analyse VTDMA d'un aérosol au sommet du Puy de Dôme	4-145
3.2.4	INTERREG III (Strasbourg)	4-147
3.2.5	Conclusion	4-149
CONCLUSIONS		150
<u>TABLE DES REFERENCES ET DES ACRONYMES</u>		<u>154</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		<u>164</u>
<u>ANNEXES</u>		<u>179</u>

Introduction

Les particules d'aérosols dans l'atmosphère produites par les activités humaines induisent un forçage sur le bilan radiatif de la Terre via une augmentation des émissions de particules dans l'atmosphère. Ce forçage est soit direct parce qu'elles diffusent et absorbent le rayonnement visible (solaire) et le rayonnement infrarouge (tellurique) dans l'atmosphère (Charlson and Pilat, 1969; Twomey, 1977), soit indirect via la formation des nuages. Les particules d'aérosol servent en effet de noyaux de condensation aux gouttelettes de nuage (Cloud Condensation Nuclei ou CCN). Cet effet indirect de l'aérosol sur le climat est principalement défini par les processus par lesquels ils perturbent l'équilibre radiatif du système Terre-Atmosphère en changeant l'albedo, le volume, et la durée de vie du nuage. La microphysique du nuage influençant également la formation et l'efficacité de la précipitation d'eau liquide ou glacée, les particules d'aérosols ont aussi un impact sur le cycle hydrologique.

On estime que, depuis quelques années, les concentrations atmosphériques d'aérosols troposphériques submicroniques ont augmenté par suite d'émissions accrues de particules et de leurs gaz précurseurs (Galloway et al., 1982; Moller, 1984; OCDE, 1991; Laj et al., 1992) par la combustion de produits fossiles, les feux de biomasse, ou les activités industrielles, ...). Pour les composés comme le sulfate ou le nitrate, cette augmentation est de l'ordre d'un facteur trois ou quatre depuis le 18^{ème} siècle (Laj et al., 1992).

De nos jours, 11 % des émissions de particules dans l'atmosphère (en masse) sont d'origines anthropiques (Andreae, 1995), soit directement comme dans certaines activités industrielles, soit indirectement comme pour une partie des combustions de biomasse. Mais, de par leurs propriétés physico-chimiques, ces particules représentent 50 % du pouvoir d'extinction des aérosols (absorption et diffusion) engendrant par là même un forçage radiatif important sur le bilan énergétique de la Terre. L'évaluation de ce forçage anthropique direct et indirect implique la connaissance à la fois de la répartition spatiale (horizontale et verticale) des aérosols et de leur composition chimique.

La répartition spatiale des émissions d'aérosols dans l'atmosphère n'est évidemment pas homogène. La majeure partie des émissions provenant de la surface, la plupart des aérosols se trouvent dans la basse troposphère (dans les premiers kilomètres au-dessus de la surface). Leur composition chimique est bien évidemment liée à la nature des sources

d'émissions mais également aux transformations chimiques que les aérosols subissent dans l'atmosphère par des mécanismes physiques (coagulation et condensation) et chimiques (réactivité avec des gaz atmosphériques ou réactions chimiques dans les systèmes nuageux). L'élimination des particules d'aérosols de l'atmosphère se fait soit par dépôt sec soit par dépôt humide par les précipitations. Il résulte de ces mécanismes de dépôt que le temps de résidence moyen des particules dans l'atmosphère est de l'ordre de la semaine. La conjonction de tous ces facteurs (émission, transformation, dépôt) implique une répartition hétérogène des particules d'aérosols dont les concentrations atteignent des valeurs maximales à proximité des lieux d'émission. L'étude des forçages radiatifs par les aérosols atmosphériques est donc extrêmement complexe.

Les récents développements instrumentaux (photométrie, LIDAR, Radiométrie au sol et embarquée sur avions ou sur plate-forme satellitaire) et de modélisation ainsi que les campagnes de mesures internationales ciblées (ACE-2, INDOEX, ACE-ASIA) ont permis de mieux appréhender le problème de l'effet direct des aérosols sur le climat. Les premières estimations présentées lors du rapport IPCC 2001 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001) se fondent sur des simulations et restent encore difficiles à vérifier, elles comportent donc d'importantes incertitudes qui sont présentées sur la figure 1. Ainsi, pour le sulfate produit par les industries, le carbone suie (BC) et le carbone organique (OC) provenant des combustibles fossiles, et les feux de biomasse, la « meilleure estimation » du forçage radiatif direct est respectivement de -0.4 W.m^{-2} , $+0.2 \text{ W.m}^{-2}$, -0.1 W.m^{-2} , et -0.2 W.m^{-2} , avec une incertitude importante pour la première et très importante pour les trois autres. De plus, ceci ne prend pas en compte les interactions des aérosols avec la réflectivité du sol qui peuvent, même si les particules ne sont que partiellement absorbantes, avoir un impact radiatif très important en réchauffant l'atmosphère et aller jusqu'à faire évaporer les nuages (Ackerman et al., 2000).

La quantification de l'effet indirect de l'aérosol reste encore très mal appréhendée en raison de la complexité des rétroactions entre la chimie, la dynamique et le rayonnement à l'échelle du nuage et des systèmes nuageux. Par exemple, les nuages continentaux, et en particulier les stratus bas et les brouillards apparaissent lors de conditions météorologiques anticycloniques. Ces nuages sont souvent délimités par une inversion thermique qui empêchent tout échange vertical, ce qui peut conduire à d'importants épisodes de brouillard dans les zones hautement industrialisées. Cependant, le nuage peut contrôler la persistance d'un tel événement via la modification du transfert radiatif. En effet, un albédo important du nuage peut réduire l'énergie nécessaire pour

« rompre » l'inversion. D'un autre côté, des variations de concentrations d'aérosol locales ou régionales influencent le processus de condensation et donc la formation du nuage. Ceci est également vrai à plus grande échelle comme l'ont montré les récents résultats de l'expérience INDOEX où la présence de concentrations importantes d'aérosols carbonés modifie le profil thermique vertical et limite la formation des nuages (Ramanathan, 2002). Les exemples de couplage dynamique/chimie/rayonnement sont nombreux et posent encore des problèmes non résolus. Il est donc très difficile de prévoir l'effet d'une augmentation du nombre et de la composition d'aérosols sur la quantité effective de rayonnement réfléchi et diffusé. Or, ce paramètre est extrêmement sensible puisqu'un accroissement de l'albédo des nuages bas de seulement 10% pourrait en théorie produire une diminution de la température moyenne très significative (Slingo, 1990). De plus, étant donnée la sensibilité des modèles climatiques à la vapeur d'eau atmosphérique, il n'est pas surprenant de voir que la plus importante incertitude sur la modélisation du réchauffement planétaire vient de la prise en compte des nuages. Ceci est illustré sur la Figure 1, où les principaux forçages anthropiques sont illustrés ainsi que les incertitudes qui leur sont associées. Les résultats montrent un impact radiatif négatif variant entre 0 et 2 W m^{-2} pour le premier effet indirect, ce qui est légèrement supérieur à l'intervalle indiqué dans le précédent rapport IPCC, 1996 (0 à 1.8 W m^{-2}).

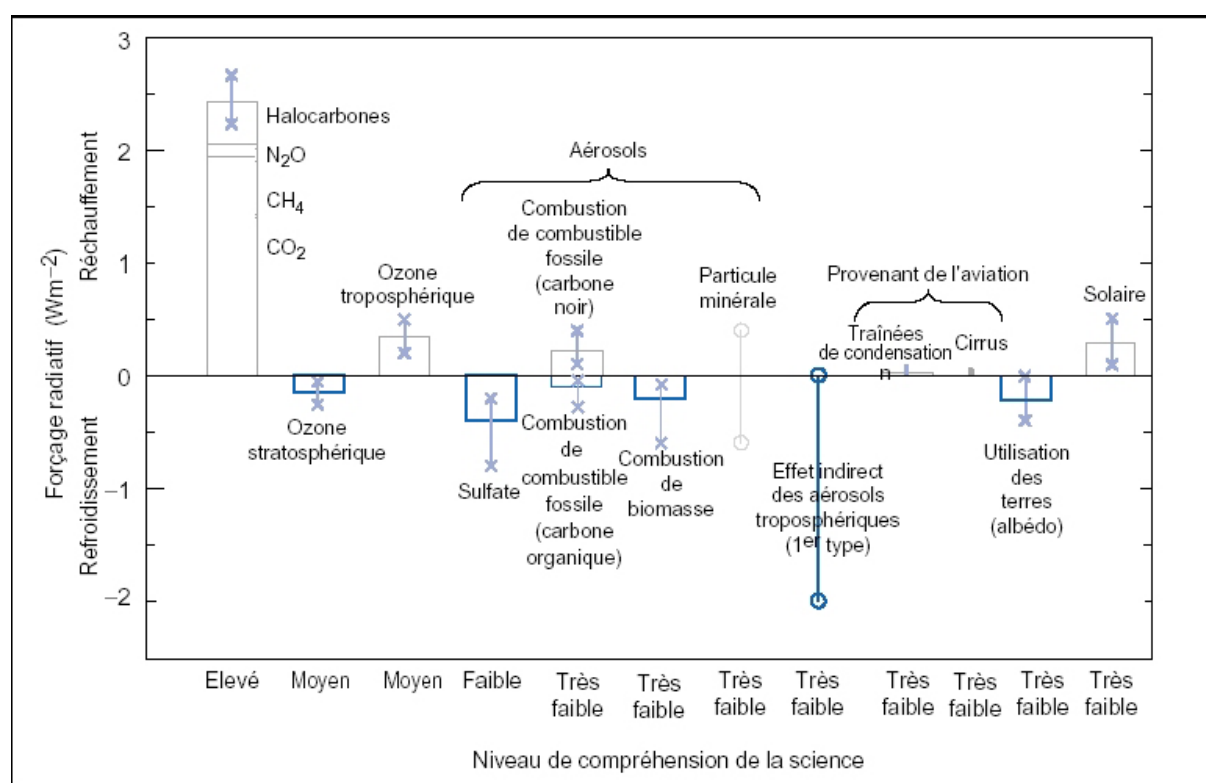


Figure I.1 : forçage anthropique sur le bilan radiatif de la Terre (IPCC, 2001)

Par ailleurs, des modèles d'effet indirect ont servi à déterminer les effets de la variation initiale de la taille et de la concentration des gouttelettes (premier effet indirect) ainsi que les effets de la variation ultérieure de la capacité de précipitation (deuxième effet indirect). La perturbation radiative liée au deuxième effet indirect est de même signe et pourrait avoir la même ampleur que celle associée au premier effet.

Les outils permettant, à priori, l'observation à grande échelle de l'effet indirect sont les instruments optiques embarqués sur les plates-formes satellites. En effet, ces instruments permettent une couverture importante du globe pour l'acquisition des paramètres atmosphériques et radiatifs. Malheureusement, la validation des données satellites fait encore appel à des hypothèses sur la microphysique des nuages ou sur la physico-chimie des particules qui ont besoin d'être testées et validées. Ainsi, la précision sur les paramètres les plus importants dérivés des mesures de réflectivité et/ou d'absorption (structure des nuages, contenu en eau liquide, spectre des gouttelettes, spectre dimensionnel et composition des aérosols) n'est pour l'instant pas suffisante pour s'affranchir des mesures in-situ. Le travail proposé dans cette thèse se veut une contribution à la quantification de l'effet indirect par l'utilisation de mesures in-situ.

Afin de clarifier les concepts utilisés dans ce travail, nous consacrerons le **premier chapitre** à une description de l'effet indirect des aérosols incluant les mécanismes d'activation des aérosols et de formation des gouttelettes de nuage ainsi que les propriétés de l'aérosol atmosphérique en particulier celles impliquées dans les processus d'activation. Ce travail permettra également de décrire certains des travaux effectués pour améliorer la station d'observation du puy de Dôme. L'approche expérimentale utilisée dans ce travail de doctorat se fonde essentiellement sur les mesures faites à la station du puy de Dôme. Le 2^{ème} Chapitre sera donc consacré à la description des capacités des échantillonneurs et des analyseurs utilisés au Puy de Dôme (PDD) ainsi qu'aux améliorations qui permettront de mieux comprendre les approches méthodologiques suivies dans ce travail.

Il existe en effet deux sortes d'approches méthodologiques permettant de paramétrer l'activation des aérosols : les méthodes empiriques et les méthodes mécanistes. La première, et la plus simple, consiste à utiliser une composante de l'aérosol, sa concentration par exemple, et de déterminer une relation empirique entre cette composante et la concentration de gouttelettes. La seconde, et la plus complète, nécessite la caractérisation intégrale de l'aérosol et des conditions météorologiques amenant à la formation de gouttelettes de nuage.

On emploie les premières pour évaluer les effets des aérosols émis par les industries, tandis qu'on a recours aux secondes pour évaluer les effets d'aérosols de composition chimique plus simples, sulfatés ou carbonés, résultant par exemple de la combustion des combustibles fossiles et des aérosols dégagés par la combustion de la biomasse.

Une étude faite au PDD par Sellegri et al. (2003) sur l'activation des particules d'aérosols abordait ce problème de l'interaction aérosols/nuages par une approche mécaniste. Celle-ci consistait à étudier expérimentalement l'activation des particules à l'aide d'impacteurs en cascade et d'analyses chimiques dans les différentes phases du nuage (phases interstitielle et condensée). Les résultats de cette étude ont précisé l'importance de la chimie des particules dans ce processus, mais ont aussi montré que certains points restent à approfondir. Ainsi si une relation très claire entre la nature chimique des particules et leur taux d'incorporation a pu être mise en évidence, la relation entre les facteurs physiques caractérisant la nature CCN (i.e. hygroscopicité et/ou solubilité) et la nature chimique des particules reste à déterminer. Par exemple, l'utilisation de la solubilité au sens chimique du terme (nombre de mole pouvant être dissoute dans un volume d'eau) n'est applicable que pour des sels purs, qui ne sont pas majoritaires dans l'aérosol atmosphérique. La solubilité d'un mélange complexe d'espèces chimiques n'est pas forcément la somme pondérée des solubilités des différentes composantes du mélange.

Suite au travail de Sellegri (2003), une approche empirique du problème est maintenant proposée en regardant l'influence de la concentration de particules sur les paramètres caractérisant les propriétés microphysiques du nuage et permettant d'en déduire, en partie, ses propriétés radiatives (quantité d'eau liquide (LWC) et rayon effectif (R_e)). La variabilité de ces paramètres, mesurés lors des campagnes faites au PdD lors des hivers 2000 et 2001, a été analysée et sera présentée au **chapitre 3**. On s'intéressera dans ce chapitre à l'impact anthropique sur le rayon effectif du nuage à l'aide de la concentration totale de particules (CN, effet Twomey), mais aussi à l'aide du taux d'incorporation des particules en nombre (F_{Np}) qui est le rapport entre le nombre de noyaux de condensation des nuages (CCN) et le nombre total de particules (CN).

Enfin, comme le montreront les mesures microphysiques sur les nuages et les aérosols présentées dans la première partie de cette thèse, il existe une grande variabilité du nombre et de la taille de ces hydrométéores au sein d'un même système nuageux. Les difficultés à prendre en

compte cette variabilité avec une instrumentation classique d'échantillonnage et d'analyse des particules – l'approche de Sellegri et al. nécessitait jusqu'à 36 heures de mesure par analyse ce qui pouvait amener à certaines erreurs dans l'interprétation des résultats- nous ont incité à améliorer nos méthodologies analytiques vers des échantillonnages plus rapide des aérosols.

Le choix s'est porté vers la construction d'un analyseur volatilité-granulométrie des aérosols (VTDMA : Volatility Tandem DMA). Cet analyseur associe deux analyseurs de mobilité différentielle (DMA, en anglais : Differential Mobility Analyser) et des fours permettant de connaître à la fois le spectre dimensionnel des particules et d'en déduire la nature des grandes classes d'aérosols qui les composent sur la base de leur volatilité avec une résolution temporelle plus compatible avec la variabilité des systèmes nuageux. Le principe de mesure, les choix de montage, et les premières mesures du VTDMA seront présentés au **chapitre 4**. Les difficultés rencontrées lors de la construction du VTDMA, exposées dans ce chapitre, ne nous ont malheureusement pas permis de proposer, dans cette thèse, une intégration complète des chapitres 1,2 et 3 avec le chapitre 4 permettant de reconstituer l'ensemble de notre méthodologie d'étude des relations aérosols/nuages. Ce dernier chapitre se limite donc à évaluer le potentiel de cette sonde pour l'étude des interactions aérosols-nuages.

Chapitre 1 Effets indirects des aérosols

1 Définitions

La quantification exacte, pour toute la Terre, de la variation du rayonnement transmis et réfléchi suite à l'impact de l'aérosol sur les propriétés microphysiques des nuages n'est pas triviale. A l'échelle du nuage tout d'abord, les dimensions respectives des gouttelettes et des longueurs d'onde dans le visible font que l'interaction entre le rayonnement et les gouttelettes ne peut être traitée que par la théorie de Lorenz-Mie (Bohren and Huffman, 1983). Cette théorie est complexe et ne permet pas, pour une population d'hydrométéores hétérogènes, une dérivation exacte de l'intensité du rayonnement diffusé et de sa dépendance angulaire, en particulier en présence de

glace. Toujours à l'échelle du nuage, la relation liant le nombre de noyaux de condensation de gouttelettes (CCN) à la base du nuage aux propriétés optiques au sommet du nuage (qui influencent majoritairement l'albédo) sont loin d'être linéaires (Pruppacher and Klett, 1996). De plus, les mécanismes de formation et d'évolution des gouttelettes et des cristaux, et en particulier la faculté du nuage à précipiter, dépendent de l'efficacité de processus de coalescence et d'accrétion de gouttelettes, de formation de noyaux glaçogènes et de phénomènes dynamiques qui eux mêmes dépendent, entre autre, des propriétés microphysiques du nuage mais aussi de facteurs externes (Pruppacher and Klett, 1996). Ces mécanismes, qui détermineront l'albédo du nuage, sont

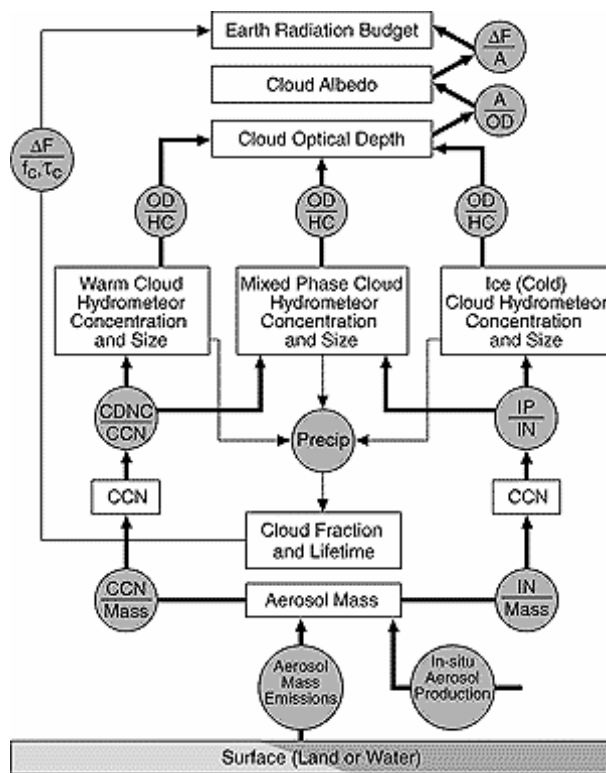


Figure 1.1.1 : Schéma descriptif des rétroactions positives et négatives sur l'albédo à échelle d'un nuage (IPCC, 2001). Symboles: CCN (Noyau de condensation); CDNC (Concentration de gouttelettes); IN (Noyau de glace); IP (Particule de glace); OD (Epaisseur Optique); HC (Concentration d'Hydrométéore); A (Albédo); f_c (Fraction de Nuage); ΔF (Forçage Radiatif); τ_c (Epaisseur Optique du nuage)

illustrés sur la Figure 1.1.1. Il existe en plus des rétroactions complexes entre la microphysique et la dynamique du nuage qui pourraient compliquer ultérieurement cette représentation. Une diminution du diamètre des gouttelettes pourrait par exemple augmenter les taux d'évaporation à la base du nuage et produire ainsi une variation du profil de température susceptible de modifier la vitesse verticale dans la colonne de nuage (Ackerman et al., 1995).

A plus grande échelle, on peut considérer que l'effet radiatif net des nuages est globalement négatif (c'est à dire conduisant à un refroidissement de l'atmosphère) et de l'ordre de 10 à 20 Wm.⁻² Ceci est le résultat de la différence entre les effets dans le visible dus à l'albédo (40 - 50 W m⁻²) - causant un refroidissement- et, dans l'infra-rouge, dus à l'absorption -donc causant un réchauffement - estimés à 30 W m⁻² (Ramanathan et al., 1989). La "rétroaction radiative anthropique", c'est à dire la perturbation du bilan radiatif à la tropopause, par effet indirect des aérosols (0 et 2 W m⁻² (IPCC, 2001)), est donc nettement inférieure à l'incertitude sur le bilan radiatif net des nuages.

De plus, la définition de l'effet indirect des aérosols ne peut être réduite à une variation du nombre de gouttelettes dans les nuages. La sensibilité de l'albédo à une variation du nombre de gouttelettes (dA/dN) -appelée susceptibilité du nuage- peut être approximée par la formule suivante (Platnick and Twomey, 1994) en considérant des nuages composés uniquement de gouttelettes (nuages chauds) mono-dispersées et non-absorbantes:

$$\frac{dA}{dN} = \frac{\partial A}{\partial N} \frac{\tau_c}{3N} = \tau_c \frac{\partial R}{\partial \tau_c} r_v^3 \frac{4\pi\rho_w}{9LWC} \quad \text{éq. 1.1.1}$$

où τ_c est l'épaisseur optique du nuage, r_v est le rayon volumique moyen des gouttelettes, ρ_w est la densité de l'eau liquide et LWC est la quantité d'eau moyenne dans le nuage (en g m⁻³). Cette expression est intéressante puisqu'elle montre que la susceptibilité d'un nuage à une modification microphysique dépend non seulement de la perturbation elle-même c'est à dire de l'augmentation du nombre de noyaux de condensation), mais également de la nature du nuage représenté par son épaisseur optique. L'épaisseur optique peut être exprimée de manière simplifiée par la formule suivante (Hansen and Travis, 1974):

$$\tau_c = \frac{3 Q_{ext} LWP}{4 r_e} \quad \text{éq. 1.1.2}$$

où Q_{ext} est le coefficient d'extinction ($Q_{ext}=2$ pour les dimensions de gouttelettes considérées), r_e est le rayon effectif des gouttelettes et LWP, la quantité d'eau liquide intégrée sur la colonne atmosphérique (en g m⁻²). LWP s'exprime par :

$$LWP = \frac{4}{3} \pi r_v^3 \rho_w N h \quad \text{éq. 1.1.2b}$$

où h est l'épaisseur du nuage et N la concentration moyenne de gouttelettes. Dans un premier temps (par la suite cf. § 1.5.2), en considérant que r_e et r_v sont équivalents (population monodispersée de gouttelettes), on obtient une expression simplifiée de l'épaisseur optique :

$$\tau_c = 2\pi r_e^2 N h \quad \text{éq. 1.1.2c}$$

On voit ici apparaître une quantité liée au développement vertical du nuage et donc, indirectement, au mécanisme de sa formation.

L'équation éq. 1.1.1 peut être simplifiée en utilisant l'expression de l'épaisseur optique (éq. 1.1.2c) et la formule approchée de l'albédo du nuage proposé par Twomey (1991) :

$$R = \frac{\tau_c}{\left[\left(\frac{a}{1-g} \right) + \tau_c \right]} \quad \text{éq. 1.1.3}$$

où a est un coefficient et g est le paramètre d'asymétrie de l'albédo de simple diffusion. Ce paramètre a a une valeur de 0.85 pour des gouttelettes de nuage. Les valeurs typiques de susceptibilité pour divers types de nuages se situent entre 10^{-4} et 10^{-3} cm^3 (Taylor and McHaffie, 1994). A parité d'épaisseur optique, une modification microphysique aura des répercussions beaucoup plus importantes sur l'albédo d'un nuage avec un contenu en eau réduit et un rayon volumique élevé (typiquement un nuage stratus maritime) que sur celui d'un nuage composé de petites gouttelettes avec un contenu en eau élevé (typiquement un brouillard en zone polluée).

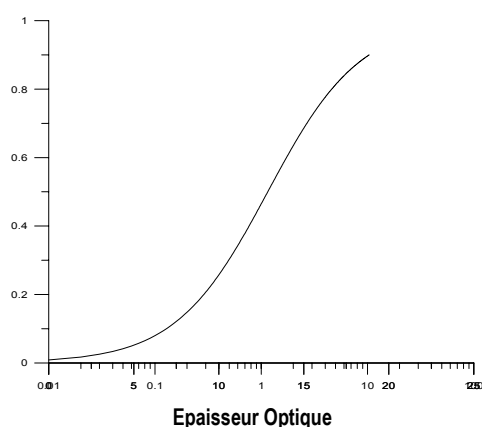


Figure 1.1.2 : Variation de l'albédo en fonction de l'épaisseur optique du nuage

La dépendance de l'albédo à la nature du nuage via son épaisseur optique est donc très forte comme on peut le voir sur le graphique suivant (Figure 1.1.2) en prenant comme valeur numérique $a=2$ et $g=0.85$ dans l'équation 1.1.2. Ceci illustre tout à fait la complexité de l'effet indirect des aérosols via la modification microphysique des nuages puisque l'albédo du nuage

est moins sensible à une variation de N qu'à une variation de τ_c . En première approximation, le rôle des nuages sur le bilan radiatif terrestre dépend donc de l'extension de la couverture nuageuse, puis de l'épaisseur géométrique des nuages et enfin des propriétés microphysiques du nuage.

Une réelle évaluation du forçage par effet Twomey devrait donc se faire en comparant les bilans radiatifs net avant et après une perturbation anthropique à parité d'épaisseur géométrique (ce qui d'ailleurs est tout à fait spécifié dans l'article de Twomey (1991)). A grande échelle, elle devrait également se faire à parité de couverture nuageuse. Ceci n'est pas réaliste puisque l'épaisseur optique dépend elle même de phénomènes dynamiques et donc du rayon effectif des gouttelettes. En reprenant l'équation 1.1.2a, on peut exprimer la variation de l'épaisseur optique en fonction des variations de LWP et r_e :

$$\frac{d\tau_c}{\tau_c} = \frac{dLWP}{LWP} - \frac{dr_e}{r_e} \quad \text{éq. 1.1.4}$$

En développant cette expression à partir des formulations éq. 1.1.2b et éq. 1.1.2c on obtient :

$$\frac{d\tau_c}{\tau_c} = 2\frac{dr_e}{r_e} + \frac{dh}{h} + \frac{dN}{N} \quad \text{éq. 1.1.5a}$$

On voit, à partir de ces deux formulations, qu'à parité de colonne d'eau atmosphérique ($dLWP/LWP=0$), l'épaisseur optique du nuage et l'albédo augmentent lorsque r_e diminue. Si l'on fait l'hypothèse d'une colonne d'eau constante, cette expression devient (Han et al., 1998) :

$$\frac{d\tau}{\tau} = (2 - \beta) \frac{dr_e}{r_e} \quad \text{éq. 1.1.5b}$$

où β est un facteur de proportionnalité entre les variations de N et r_e sur la colonne atmosphérique. Dans ce cas, suivant les valeurs de β , l'albédo du nuage peut augmenter à la fois pour des variations positive ou négative de r_e . Cette dualité de la corrélation entre τ_c et r_e est d'ailleurs observée expérimentalement (Nakajima et al., 1991). Une éventuelle modification microphysique ne pourrait donc pas être limitée à une simple variation du nombre moyen de gouttelettes au dessus de certaines régions industrialisées ou sous l'influence d'émissions de particules anthropiques.

Une telle estimation du forçage anthropique ne rendrait d'ailleurs compte qu'en partie de ce que pourrait être un forçage anthropique indirect sur les propriétés des nuages puisque d'autres rétro-actions de types dynamiques ou thermodynamiques sont susceptibles de modifier encore ultérieurement les propriétés des nuages (Charlson et al., 2001). Par exemple, la variation globale de la nature et de la concentration de particules d'aérosols ne peut être découplée de la variation de flux d'énergie dans l'atmosphère puisque les particules elles-mêmes influent sur le transfert de chaleur (Ramanathan et al., 2001).

Elargie à l'ensemble du système climatique, la prise en compte des rétroactions potentielles est extrêmement complexe. On peut différencier les rétroactions positives (de même signe que l'effet de serre) comme par exemple l'augmentation du taux d'humidité dans l'atmosphère en réponse à une augmentation de température, des rétroactions négatives (de signe opposé à l'effet de serre) comme, par exemple, une augmentation du temps de vie des nuages par suppression de la formation de précipitation. Certaines rétroactions peuvent être à la fois positives ou négatives comme par exemple une diminution de la couverture nuageuse qui d'une part favoriserait l'émission de radiation infra-rouge vers l'espace (rétroaction négative) mais d'autre part, produirait également une diminution de l'albédo (rétroaction positive). La compréhension limitée des mécanismes climatiques liées à des rétroactions plus complexes comme par exemple la réponse de la couverture nuageuse ou du type de nuage à une augmentation de la température de surface des océans ne permet pas à l'heure actuelle de déterminer le signe de cette rétroaction (Sud and Walker, 1999).

L'ensemble du système atmosphère nuage est ainsi perturbé et il n'est plus possible de parler d'un effet indirect des aérosols sans tenir compte également des rétro-actions positives ou négatives sur les propriétés des nuages quelles que soient les échelles spatiales et temporelles considérées. On distingue classiquement les effets suivants:

- *semi-direct*, l'impact des transferts de chaleur par absorption dans une couche de l'atmosphère contenant des aérosols (e.g. carbone-suie), impact susceptible de modifier le profil vertical de température et éventuellement la formation de nuages ;
- *indirect du premier type*, l'augmentation de l'albédo nuageux induit par une augmentation de la concentration de gouttelettes, elle-même résultant d'une augmentation de la concentration des noyaux de condensation ;

- *indirect du deuxième type*, la diminution de l'efficacité de précipitation qui résulte de l'augmentation de la concentration des gouttelettes, et son impact sur le cycle de vie du nuage.

Ces rétroactions sont illustrées sur la Figure suivante (Figure 1.1.3) :

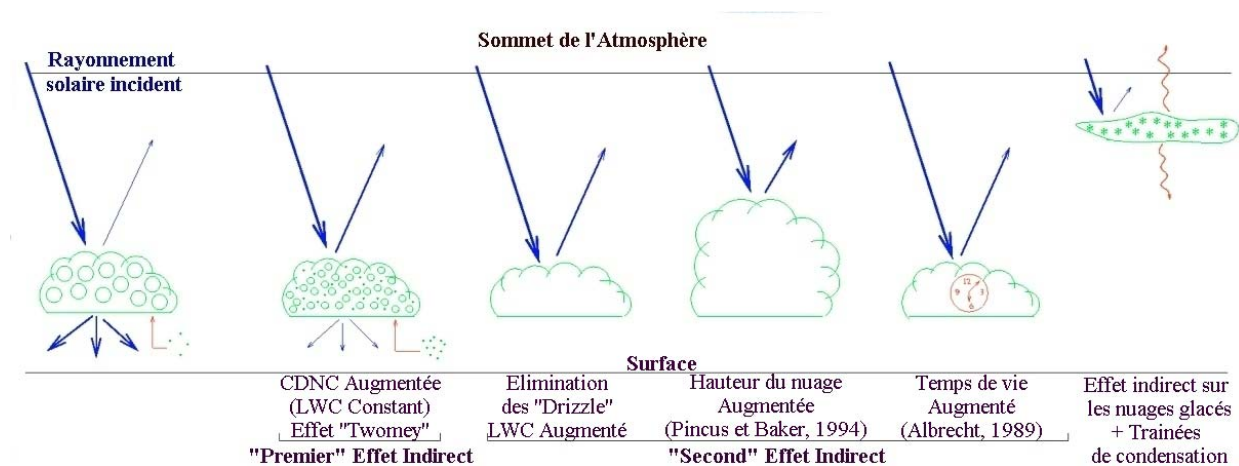


Figure 1.1.3 : Schéma expliquant les premier et second effets indirects et l'effet semi-direct des aérosols.

Ainsi, l'effet indirect de l'aérosol ne se cantonne pas à une augmentation moyenne du nombre de gouttelettes (i.e., à l'effet Twomey), mais il est aussi associé au développement des précipitations et donc au LWP, au temps de vie de chaque nuage et donc à l'étendue géographique de la couche nuageuse.

Ces processus sont bien illustrés par les nuages stratiformes marins. En effet, la durée de vie d'un nuage marin stratiforme, un point clés du forçage climatique en basse troposphère, résulte d'un équilibre entre les termes sources et puits de l'eau condensée, parmi lesquels les flux turbulents de chaleurs latentes et sensibles provenant de la surface de l'océan, les taux de réchauffement et de refroidissement radiatif, l'entraînement d'air sec provenant d'au-dessus de la couche d'inversion au sommet du nuage, et le taux de précipitation au sol. Malheureusement, les changements d'étendue du nuage due à de possibles changements de concentration de gouttelettes provenant des modifications de la concentration de particules d'aérosols peuvent être faibles et difficiles à définir (cf. Hignett, 1991). Par exemple, Pincus et Baker (1994) ont montré que les changements d'absorption des ondes courtes provenant des changements en concentration de gouttelettes avaient surtout pour effet de changer l'épaisseur du nuage. Or l'épaisseur du nuage est aussi modifiée par d'autres phénomènes non radiatifs.

Suivant les types de nuages, les rétroactions mettant en cause l'épaisseur du nuage peuvent réduire ou augmenter de beaucoup les changements d'albédo dus aux changements de concentrations de gouttelettes (Boers and Mitchell, 1994; Pincus and Baker, 1994). Feingold et al., 1997 a plus récemment regardé l'impact des modifications de la bruine par l'aérosol sur l'épaisseur optique du nuage.

Cependant, les processus amenant les précipitations sont aussi très importants pour la couverture nuageuse en milieu marin. La variation dans l'efficacité de précipitation y amène un changement dans la couverture nuageuse et dans le contenu en eau liquide (Albrecht, 1989). Le mécanisme supposé est le suivant. L'activation d'un plus grand nombre de particules d'aérosol limite la taille jusqu'à laquelle peuvent grossir les gouttes. Par suite, le nombre de gouttes qui grossissent par collision-coalescence (principal processus d'initiation des précipitations dans les nuages chauds) diminue et le taux de précipitation est limité. Avec cet affaiblissement de la précipitation, le principal puits des gouttes est enlevé, ce qui augmente la durée de vie du nuage. Liou and Cheng (1989) ont les premiers estimé l'impact potentiel à l'échelle mondiale de ce processus. D'autres études faites avec des modèles plus sophistiqués ont étayé l'idée d'une modification de la précipitation par l'aérosol, suivie d'autres processus qui contribue aux effets de l'aérosol sur le nuage.

Un de ces processus est la modification de l'épaisseur optique par la précipitation. Pincus and Baker (1994) ont montré que l'épaisseur optique d'un nuage stratiforme marin est fortement fonction de la concentration d'aérosol initiale à partir duquel il s'est formé. Cette dépendance est proche de l'exponentielle. Boers (1995) a par la suite montré, à l'aide d'observations in-situ, qu'une bonne partie du cycle saisonnier de l'albédo des nuages à Cape Grim pouvait être dû aux modulations de l'épaisseur optique par les aérosols.

Le deuxième processus important qui peut être affecté par le début de la précipitation, est la séparation qui s'effectue entre le nuage et la surface. En effet, la précipitation peut parfois créer une couche stable sous le nuage qui limite le flux d'humidité vers le nuage. Cependant, cette scission n'est pas une conséquence inéluctable de l'établissement de la précipitation, et l'équilibre entre le flux de surface (source) et la précipitation (puits) détermine l'étendue du nuage. Pincus et al. (1997) n'ont pas observé de différences entre les stratocumulus précipitant et non-précipitant pour une même couverture nuageuse. De plus, Austin et al. (1995) et Stevens et al. (1998) ont trouvé que les stratocumulus observés semblaient se maintenir d'eux même en dépit d'un taux de précipitation important.

Alors que les effets dus aux variations de la précipitation sur le volume de nuage sont corroborés par de nombreuses études, plusieurs autres soutiennent que ce sont des facteurs thermodynamiques externes telle que la température de surface de la mer (SST) qui seraient les facteurs déterminants dans la formation et la dissipation d'un stratocumulus marin (e.g. Wyant et al., 1997). De telles analyses sont aussi en accord avec les relations obtenues à l'aide de mesures satellitales entre la concentration des particules d'aérosol et la concentration de gouttelettes, et entre la concentration des particules d'aérosol et le LWP. La première montre une corrélation positive, tandis que la deuxième ne montre pas de corrélation (Nakajima et al., 2001). Ainsi, du point de vue climatologique (grandes échelles de temps et d'espace), la mise en évidence de l'effet indirect demande une étude bien plus poussée.

Finalement, il est important de noter que l'impact des aérosols anthropogéniques sur la précipitation dépendra aussi bien du spectre dimensionnel des aérosols naturels que de celui des aérosols anthropogéniques. Par exemple, certaines études ont suggéré que l'impact important des CCN géants sur la précipitation provient aussi bien des aérosols naturels (Feingold et al., 1999) que des aérosols anthropogéniques (Eagen et al., 1974), et que cela influencerait l'effet des plus petits CCN anthropogéniques sur la précipitation.

2 Mise en évidence de l'effet indirect

En dépit des difficultés rencontrées dans la mise en évidence de modifications anthropiques des propriétés radiatives des nuages – il faudrait pour cela disposer de cas de références sans artefacts anthropique ce qui n'est pas réalisable - un certain nombre d'observations in-situ et par satellites permettent de soutenir l'existence d'un forçage indirect dû aux aérosols. Dans un premier temps, des mesures par satellites de nuages près de régions avec de fortes concentrations de SO₂ ont montré que les nuages pollués ont une plus forte réflectivité, en moyenne, que les autres nuages (Kuang, 2000). Une autre étude de Han et al. (1998b) a montré que les concentrations des gouttelettes déterminées par satellite sur une colonne d'air pour des nuages bas sont beaucoup plus fortes pour les nuages continentaux que pour les nuages marins. Elles sont aussi très importantes dans les régions de feux de biomasse comme le montrent les mesures faites par Reid et al., (1999). Wetzel and Stowe (1999) ont montré qu'il existait une anti-corrélation significative entre l'épaisseur optique (τ_c) des aérosols et le rayon effectif des gouttelettes de nuages (R_e) pour les nuages dont τ_c est inférieures à 15. Han et al. (1998a), en regardant les données ISCCP, ont trouvé une augmentation de l'albédo des nuages prévue pour une diminution de la taille des gouttelettes pour tous les nuages épais, mais une diminution inattendue de l'albédo des nuages apparaît pour une diminution de la taille des gouttelettes des nuages optiquement fins ($\tau_c < 15$) au-dessus de la mer. Cette dernière relation est peut être causée par la modification du LWP par la dynamique du nuage associé à l'absorption du rayonnement solaire (Boers and Mitchell, 1994), mais provient peut-être aussi de la faible résolution des satellites qui peut créer de fausses corrélations. Par exemple, Szczodrak et al. (2001), sur la base des données AVHRR de 1 km de résolution, ne met pas en évidence l'augmentation du LWP avec le rayon effectif pourtant suggéré par Han et al. (1998a) utilisant une résolution de 4 km.

Une relation du même type que celle trouvée par Han et al. (1998a) est proposée dans le modèle de Lohmann et al. (1999a;b), alors que ce modèle étaye les découvertes sur l'important forçage indirect induit par l'augmentation de la concentration des particules d'aérosol (Lohmann et al., 2000).

D'autre part, plusieurs mesures in-situ telles que celles menées par Martin et al. (1994) ont montré une corrélation entre le nombre de particules et le nombre de gouttelettes suivant les masses d'air et les types de nuages (Heintzenberg, 1989; Noone, 1992; Martin et al., 1994; Garret, 1995;

Twohy, 1995; Khlystov et al., 1996; Martinsson et al., 1999; Heymsfield and McFarquar, 2001). Ces mesures sont présentées sur le tableau 3.2.1 dans le chapitre 3.

En dépit de ces nombreuses indications d'une relation entre la présence d'aérosols anthropiques et la microphysique des nuages, il est extrêmement compliqué de trouver une relation commune à toutes ces mesures. Ceci est d'autant plus vrai que des phénomènes non linéaires sont susceptibles de venir apporter une complexité supplémentaire aux relations aérosols/nuage. Par exemple, un phénomène de saturation du nombre de gouttes a été observé lorsque la concentration de particules d'aérosol est de l'ordre de 3000 cm^{-3} (Reid et al., 1999; Martinsson et al., 2000).

Mais, la mise en évidence expérimentale de telles rétroactions pose bien évidemment de nombreux problèmes en raison du fait que la référence de base (en atmosphère non influencée par les émissions anthropiques) n'existe pas. Certaines observations concordent pour estimer une augmentation globale de la couverture nuageuse –effet indirect du 2ème type- de quelques pourcents depuis la moitié du 20ème siècle (Croke et al., 1999; Chernykh et al., 2001). Cette augmentation pourrait être la conséquence d'une variation de l'intensité de cellules convectives au dessus des océans (Lindzen et al., 2001). De même, une diminution significative des précipitations –effet semi direct- est mesurée au-dessus des régions industrialisées (Rosenfeld, 1999; Toon, 2000). Cependant, la complexité des analyses statistiques nécessaires pour mettre en évidence ces phénomènes non linéaires laisse encore de nombreux doutes sur la pertinence des résultats et amène à considérer la mise en évidence de ces rétroactions avec les plus grandes précautions (Hartmann and Michelsen, 2001). Les quatre processus d'interaction de l'aérosol avec le climat ne sont pas équivalents en terme de complexité. Les effets direct et indirect du premier type font référence à un processus physique (interaction rayonnement-particules) instantané par rapport aux processus qui gouvernent le système atmosphérique. L'effet semi-direct et indirect du deuxième type recouvrent une chaîne processus couplés entre dynamique de l'atmosphère, microphysique des particules ou des nuages, et le rayonnement.

Les expériences sur la modification des nuages stratiformes marins par les fumées de navires en milieu océanique (ship track experiments) ont longtemps été considérées comme les expériences types de fermeture locale pour la détermination de l'effet indirect du premier type. Elles montrent en effet très clairement que, pour ces nuages chauds, l'augmentation de réflectivité est le résultat d'une concentration plus importante de gouttelettes (Coakley et al., 1987; Radke et al., 1989; King, 1993) et plus récemment Noone et al. (2001). A plus grande échelle, cet effet devrait en théorie être également détecté globalement par différence entre les deux hémisphères

puisque la très grande majorité des sources anthropiques de particules se trouvent dans l'hémisphère Nord. Si globalement les observations s'accordent en effet à montrer que le rayon effectif des nuages bas est plus grand dans l'hémisphère Sud (typiquement $9.0 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$ respectivement au dessus des continents et des océans) que dans l'hémisphère Nord ($8.2 \mu\text{m}$ et $11.6 \mu\text{m}$ (Han et al., 1994), en accord avec l'hypothèse de Twomey, ceci n'est néanmoins vrai qu'en faisant l'hypothèse que le LWP est constant, ce que ne confirment pas forcément toutes les observations.

Il est en fait clair, au vu de la complexité des mécanismes mis en jeu, que la quantification d'une rétro-action ne peut se faire que par une simulation numérique à échelle globale dans un modèle de circulation générale (GCM). De nombreux auteurs se sont attachés à évaluer certaines de ces rétroactions sur le forçage radiatif net des nuages et, en particulier l'effet indirect des aérosols. La comparaison entre les différents modèles accessible sur le rapport du GIEC montre un certain degré d'accord sur le forçage indirect (du 1er ordre) oscillant entre -0.3 et -1.85 W m^{-2} (IPCC, 2001, Figure I.1). L'estimation sur la rétro-action du 2ème type est par contre plus incertaine (0 à -4.8 W m^{-2}). Plus récemment, Menon et al. (2002) estiment l'effet du premier ordre à -1.55 W m^{-2} et du 2^{ème} ordre à -2.44 W m^{-2} mais insistent sur le fait que ces valeurs sont extrêmement sensibles aux méthodes utilisées pour décrire les aérosols et les nuages. Le Treut et al. (1998) arrivent aux mêmes conclusions avec d'une part une rétroaction substantielle des aérosols en particulier dans l'hémisphère Nord (du même ordre de grandeur que l'effet d'une augmentation de CO_2), mais aussi une sensibilité très importante aux paramétrisations et aux méthodes numériques utilisées dans le modèle. L'intensité de la rétroaction ne devrait d'ailleurs pas être l'unique variable à prendre en compte pour évaluer l'impact des nuages sur le climat car celle-ci n'explique ni les intensités relatives des effets dans le visible et l'IR ni la répartition spatiale des rétroactions. Tselioudis et al. (2000) dérivent par exemple une rétroaction radiative globalement faible des nuages masquant cependant des différences inter-hémisphériques très marquées.

En fait, la comparaison de diverses rétroactions dans les GCM montre que l'incertitude sur l'amplitude de la rétroaction vient majoritairement de l'influence de la méthode de paramétrisation des nuages plutôt que du mécanisme de la rétroaction (Senior, 1999; Gordon et al., 2000). Une meilleure résolution verticale dans un modèle amène par exemple des disparités importantes sur l'étendue de la couverture nuageuse (Lane et al., 2000). De même, des variations importantes –et supérieures à l'incertitude sur la valeur estimée de l'effet indirect du 1er type– apparaissent entre les modèles dans l'évolution du bilan radiatif net des nuages suite à un forçage par augmentation de

la température moyenne des océans (Cess, 1990;1996). Ces disparités proviennent en partie du fait que tous les modèles ne permettent pas des réponses similaires puisque les variables de sortie varient d'un modèle à l'autre.

De fait, la comparaison des résultats des GCM avec les observations laisse encore de nombreux doutes sur leur capacité à prévoir de manière réaliste une évolution future des propriétés des nuages et de leurs rétroactions sur le climat. Ces limitations ne permettent souvent pas de reproduire quantitativement des observations en particulier sur des longues échelles temporelles (variations saisonnières et journalières par exemple) mais ne sont parfois pas non plus aptes à simuler la nature des relations entre des variables interdépendantes, humidité et couverture nuageuse par exemple (Groisman et al., 2000). Les limitations proviennent dans ce cas de la difficulté à coupler des processus agissants à échelles spatiales et temporelles variables.

Au vu des problèmes à résoudre dans les GCM, on est en droit de se demander dans quelle mesure l'évaluation quantitative actuelle du forçage par effet « Twomey » est réaliste. Comme le suggèrent Charlson et al. (2001), cette rétroaction pourrait se révéler beaucoup plus forte que la valeur couramment admise –cf. IPCC, 2001- lorsque toutes les rétroactions et les forçages seront correctement pris en compte. Dans ce cadre, la sensibilité des GCM aux méthodes utilisées pour la description des nuages indique clairement que les transferts d'échelles entre les processus microphysiques et leur représentation en terme de paramètres d'un modèle GCM doivent être améliorés. Les travaux décrits dans ce rapport représentent une contribution à cet effort de paramétrisation de processus actifs à l'échelle du nuage.

A la base de ce transfert d'échelle, la description d'un système nuageux se fait typiquement à partir de trois paramètres principaux : R_e , LWC et τ_c déjà définis et directement mesurables à la fois in-situ et par télédétection, auxquels s'ajoutent le contenu en glace (IWC) et une information sur la forme des cristaux dans le cas de nuages glacés. La prévision des caractéristiques microphysiques se fait en outre sur les conditions dynamiques mais aussi et surtout sur la nature des données aérosols d'entrée, à savoir la masse (et en particulier la masse d'aérosols sulfate, et le spectre dimensionnel). La validité du transfert d'échelle reposera donc sur la possibilité de comprendre les interactions entre l'environnement atmosphérique et ces paramètres de nuages. Les premières paramétrisations utilisées reposent sur des relations empiriques entre concentrations massiques en sulfate particulaire et concentrations en gouttelettes (Boucher and Lohmann, 1995) mais, sur la base des travaux récents de Facchini and al. (1999), Kulmala et al. (1999) sur la nature

des CCN, des limitations pourraient apparaître en milieu pollué. Les modèles évoluent donc dans deux directions complémentaires :

- 1/ une meilleure prise en compte des propriétés microphysiques des aérosols et de leur capacité à former des CCN (ou des IN). Ceci inclus la distribution en taille, degré de mélange, propriétés optiques et de surface, hygroscopicité qui résultent de leur évolution temporelle depuis le processus de nucléation aux effets des cycles condensation/évaporation.
- 2/ des paramétrisations plus réalistes de la microphysique des nuages incluant le développement des précipitations solides et liquides et le recouvrement des couches nuageuses dans les modèles, basée sur un couplage avec les paramétrisations de la couche limite.

L'observation in situ est, dans ce contexte, tout à fait fondamentale puisqu'elle permet d'une part une validation indépendante des relations entre les paramètres diagnostiques (déduts des processus se produisant dans le système climatique et généralement obtenus à l'aide de modèle de plus petite échelle) et pronostiques (variables d'état atmosphériques assimilées par le modèle après observations) dans les modèles et, d'autre part, de pouvoir expliciter certaines des relations de cause à effet entre les paramètres physico-chimiques qui caractérisent les processus. Les modélisateurs s'accordent d'ailleurs pour considérer le manque d'observations expérimentales comme une des limitations principales à la validation des modèles. Ceci est particulièrement vrai pour les observations en microphysique des nuages et des aérosols. La majeure partie des modèles se base sur des paramétrisations qui recouvrent un nombre limité de données et de types de nuages et de particules. Il est intéressant de noter qu'une grande partie des modèles de simulation de l'interaction aérosols/microphysique des nuages se basent sur une publication de Leaitch et al. (1992), relatant des mesures in-situ aéroportées effectuées sur 4 périodes distinctes (été / hiver) et représentant 400 échantillons de nuage.

Il est clair que ces mesures doivent être complétées par des nouvelles données dans d'autres zones du globe, pour d'autres types de systèmes nuageux et d'autres conditions saisonnières mais aussi par d'autres approches méthodologiques. Dans ce contexte, le rôle des expérimentateurs est de proposer une stratégie expérimentale permettant soit le choix le plus judicieux des variables et des paramétrisations pour des expériences de fermeture locales voire régionales, soit d'assurer sur le long terme la mise en évidence de l'évolution possible de la composition de l'atmosphère. Ces approches expérimentales doivent également évaluer jusqu'à quel degré de précision il est nécessaire de procéder, d'une part car des incertitudes de premier ordre restent encore à diminuer,

et d'autre part car il serait scientifiquement inadéquat de vouloir trop découpler les interactions aérosols/nuages des autres rétro-actions.

3 Propriétés Physico-chimiques des aérosols.

L'étude des interactions aérosol/nuage et la quantification de l'effet indirect demande une connaissance approfondie des propriétés des particules d'aérosols, en particulier des facteurs intrinsèques agissant sur leur comportement dans l'atmosphère. Nous proposons ici une description des principaux paramètres caractéristiques des aérosols atmosphériques présentant un intérêt dans le cadre de notre étude. Il ne s'agit en aucun cas d'une revue des connaissances que le lecteur pourra trouver dans les ouvrages de Hinds, 1998, Seinfeld and Pandis, 1998 et Willeke and Baron, 2001.

Un aérosol est défini comme étant « une suspension de solide ou de liquide dans un gaz » (Hinds, 1998). C'est donc un système à deux ou trois phases composées aussi bien de particules (solide ou liquide) que de gaz dans lequel elles sont en suspension. Le mot « aérosol » est donc parfois utilisé, à tort, pour caractériser la phase particulaire uniquement. Bien que le terme particule puisse également inclure les particules liquides (gouttelettes), la majeure partie des particules d'aérosols étudiées sont solides et sèches. Les principaux paramètres à considérer sont la taille et le nombre, la forme et la composition chimique. Ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres et il faut imaginer l'aérosol comme un milieu extrêmement dynamique, évolutif et réactif. Dans le cadre de notre étude, les paramètres les plus importants à considérer sont les concentrations, la taille, la composition chimique ainsi que le caractère hygroscopique.

Les concentrations de particules d'aérosols peuvent varier considérablement suivant la proximité des sources (cf. tableau 1.3.1). Typiquement, notre étude au puy de Dôme se situe dans une gamme de concentration correspondant à l'atmosphère rurale, avec des concentrations variant de quelques centaines de particules cm^{-3} à quelques milliers (moyenne annuelle : $1920 \pm 400 \text{ cm}^{-3}$). Ces variations de concentration se traduisent directement au niveau de la visibilité atmosphérique qui peut d'ailleurs souvent servir d'indicateur de la concentration des particules ainsi que de leur gamme de taille. En effet, l'équation de Koeshmieder permet de déterminer le coefficient d'extinction total (diffusion et absorption) de l'aérosol (k_{ext}) à partir de la visibilité atmosphérique (x), tel que $x = 3.912/k_{\text{ext}}$ pour une longueur d'onde de 550 nm (visible). Or k_{ext} dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol (concentration, rayon et indice de

réfraction/absorption). Mais l'obtention de ces caractéristiques demande quand même quelques approximations.

	Concentration Massique ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentration en Nombre (particules cm^{-3})
Atmosphère urbaine	10-100	50000-1000000
Atmosphère rurale	1-10	5000-40000
Troposphère libre (>2 km d'altitude)	0.5-5	100-10000
Atmosphère marine	1-100	100-1000
Atmosphère arctique	1-10	10-10000
Atmosphère Antarctique	0.1-1	1-10

Tableau 1.3.1 : Exemple de concentrations en nombre de particules d'aérosol.

La taille d'une particule doit être considérée en tenant compte du fait qu'un aérosol doit pouvoir rester en suspension. Il s'agit d'un paramètre très important pour la caractérisation de l'aérosol et de ses propriétés optiques, chimiques et hygroscopiques. Dans un aérosol, les particules doivent être considérées dans un état stable pendant une durée de l'ordre de la minute à l'heure (elles sont généralement stables plus longtemps). Ceci restreint la taille des particules qui peuvent rester suffisamment stable d'environ 1 nm à près de 100 μm . Les particules en dessous du nanomètre sont généralement appelées « agrégats (cluster) » pour des regroupement de quelques molécules, ou bien « petits ions ». Elles ont souvent un taux de transformation chimique très rapide et se désintègrent rapidement. Au-dessus de 100 μm , les particules sont si grosses que leur vitesse de sédimentation fait qu'elles ne peuvent plus être associées au gaz porteur, c'est le cas, par exemple, des gouttes de pluies.

Les distributions en taille des particules rencontrées montrent souvent des structures modales (cf. Figure 1.3.1). Whitby (1978) a proposé de décomposer l'aérosol atmosphérique en trois modes de taille, particules de nucléation, particules d'accumulation, grosses particules. Plus tard, des mesures plus précises ont permis d'ajouter un quatrième mode fondé sur les découvertes de Hoppel and Frick (1990). Cette structure modale est le résultat des différentes sources émettant différentes tailles de particules, mais aussi de processus qui modifient la taille des particules. Ainsi, le mode des particules ultrafines (10 nm) est le produit de la nucléation de vapeur chaude (particules primaires) ou de la nucléation de vapeur qui a été chimiquement transformée (particules secondaires). Les particules de suie provenant de combustion incomplète sont un cas particulier de nucléation de vapeur chaude. Le mode d'Aitken (mode autour de 50 nm) provient principalement

de la coagulation des particules ultrafines à cause de leur importante vitesse de diffusion. Les particules ultrafines vont donc entrer en collision et se regrouper, grossissant vers les plus grandes tailles. Cet accroissement par collision ou coagulation peut être très rapide (de l'ordre de la seconde à la minute) dans les cheminées où la concentration de vapeur chaude peut être très importante ce qui peut donner par exemple la production de suie. Dans l'atmosphère, la coagulation est plus lente mais reste cependant le principal mécanisme de croissance des particules. L'accroissement en taille par condensation de vapeur sur des particules existantes est également un processus efficace dans l'atmosphère. La taille des particules est le paramètre prédominant de l'interaction avec la vapeur d'eau atmosphérique.

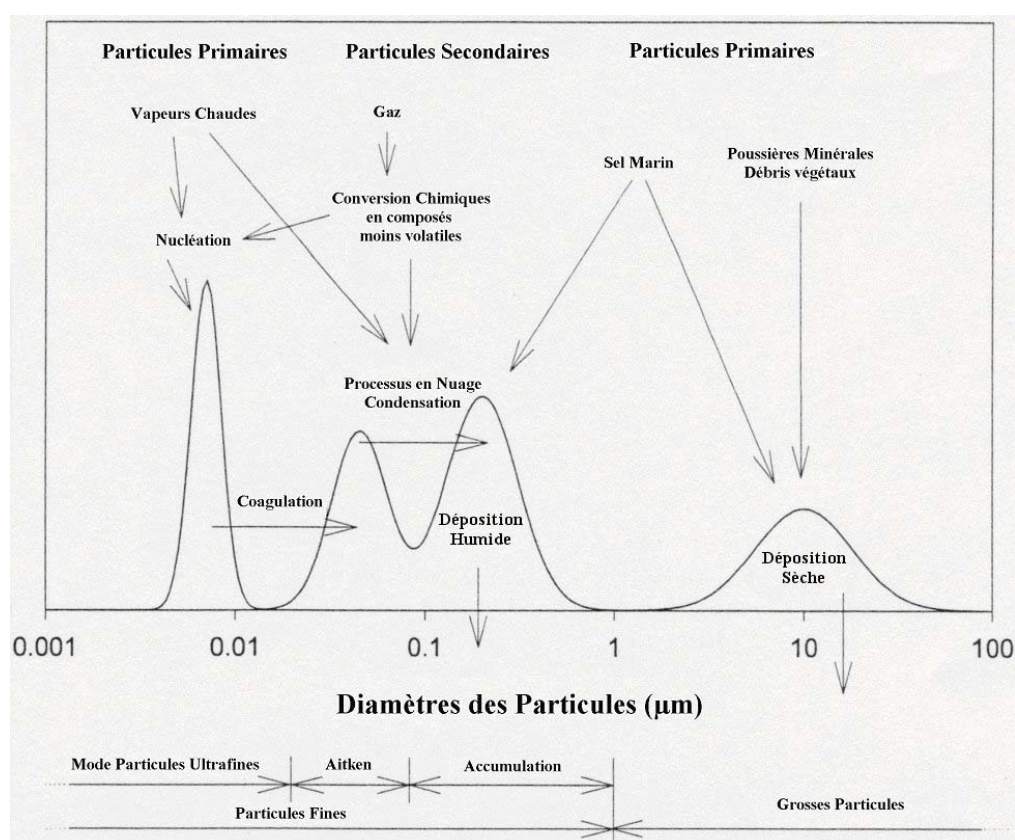


Figure 1.3.1 : Schéma idéalisé et simplifié illustrant les aérosols atmosphériques, comprenant les sources, les transformations et les puits, ainsi que les gammes de taille des différents modes.

L'accroissement par coagulation ou condensation n'est plus aussi efficace pour des particules de quelques centaines de micron. Les particules du mode d'accumulation (env. 200 nm) proviennent en grande partie de processus physico-chimiques hétérogènes dans les nuages non précipitant (Bower et al., 1997; Bradbury, 1999; Covert, 1996; Pruppacher and Jaenicke, 1995). En effet, les gaz solubles sont incorporés aux gouttelettes nuageuses où ils peuvent être chimiquement transformés. Après séchage, les particules résiduelles peuvent avoir grossi suite à l'incorporation

de produit provenant de la transformation chimique des gaz. Ceci conduit alors au mode d'accumulation. La condensation de gaz sur les particules du mode d'Aitken peut aussi être important pour la formation du mode d'Aitken, mais cela reste un processus lent.

On notera que le mode d'accumulation tire son nom du fait que les particules de cette gamme de taille ne sont pas assez grosses pour sédimenter et pas assez petites pour diffuser ce qui leur permet de s'accumuler. Ainsi, il n'y a qu'après le passage d'un nuage précipitant que l'on trouvera moins de particules de cette taille dans l'atmosphère.

Les particules supermicroniques proviennent principalement de processus mécaniques (érosion, rejets volcaniques, ...) et subissent rarement des modifications.

Jaenicke (1993) a proposé l'utilisation de spectres dimensionnels représentatifs de différents environnements sur la base d'une somme de distributions lognormales, telle que :

$$n_N^0(\log D_p) = \sum_{i=1}^3 \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log D_p - \log \overline{D_{pi}})^2}{2(\log \sigma_i)^2}\right) \quad \text{éq. 1.3.1}$$

où N_i est la concentration en nombre, $\overline{D_{pi}}$ est le diamètre moyen, et σ_i est l'écart type géométrique du $i^{\text{ème}}$ mode log-normal. Dans le cas, d'un aérosol continental de fond, les trois modes d'aérosol sont caractérisés par des concentrations de 3200, 2900 et 1990 particules.cm⁻³, pour des diamètres moyens respectifs de 20 nm, 116 nm et 1.8 µm, et des écarts-type géométriques qui valent respectivement 1.45, 1.65 et 2.66. La figure 1.3.2 représente le spectre dimensionnel associé à cet aérosol continental de fond, pour des concentrations en volume, en surface et en nombre.

La forme des particules est également un paramètre important car elle peut être irrégulière, en particulier dans des conditions de faible humidité relative. Ainsi, les particules peuvent avoir des formes cubiques comme pour les sels, être composées d'agglomérats de particules sphériques comme les résidus de combustion de carbone ou suie, ou bien d'agglomérats de particules fibreuses comme pour l'amiante. Il est d'ailleurs très difficile de mesurer la taille des particules, notamment pour celles de petites dimensions. On utilise le plus souvent un diamètre équivalent correspondant au diamètre d'une particule sphérique ayant les mêmes propriétés physiques que la particule de forme irrégulière. Ainsi, il existe plusieurs types de diamètre équivalent utilisés comme le diamètre de volume équivalent, de diffusion optique équivalente, aérodynamiquement équivalent ou à mobilité électrique équivalente. Le type de diamètre équivalent utilisé dépend en

fait de la méthode de mesure utilisée. Toutefois, avec une bonne connaissance de la particule, il est théoriquement possible de passer d'un diamètre équivalent à un autre. Ce n'est pas toujours le cas pour les aérosols naturels.

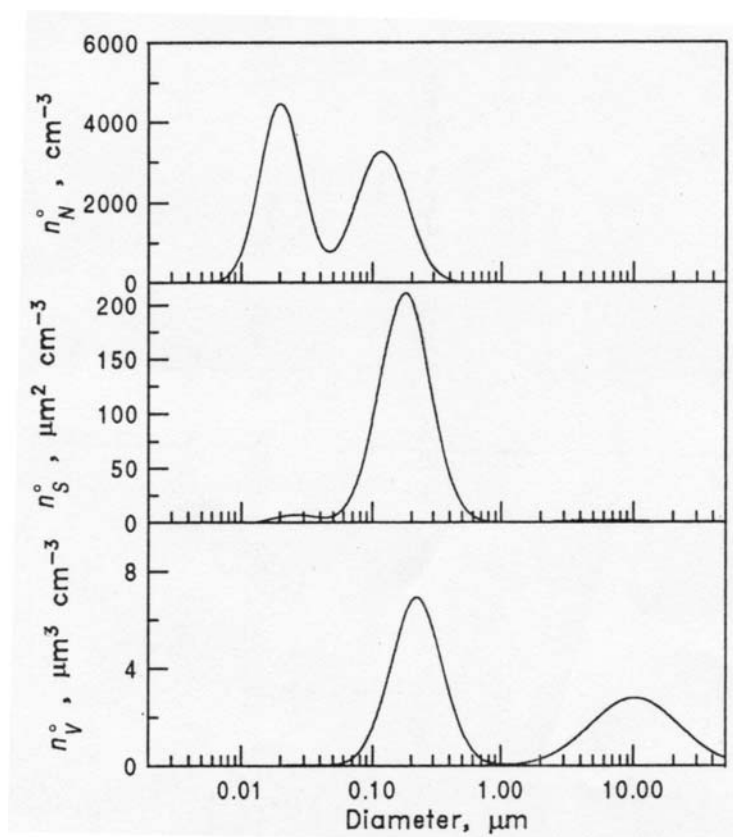


Figure 1.3.2 Spectre dimensionnel en nombre (n_N), surface (n_S) et volume (n_V) de l'aérosol continental de Jaenicke (1993).

La composition chimique des particules est le résultat des mécanismes de formation de la particule (aérosol primaire ou secondaire) et du type de source considéré. La distinction entre particule primaire et particule secondaire prête parfois à confusion, notamment pour les composés organiques. Dans cette étude, une particule primaire se trouve en suspension dans l'air directement sous sa forme solide ou liquide, ou provient d'un gaz qui condense dès son émission dans l'atmosphère, sans changer sa nature chimique. C'est le cas par exemple de la poussière, de la suie, du pollen et de la vapeur chaude en sortie de pot d'échappements. En revanche, les particules secondaires sont créées à partir de conversion gaz-particules impliquant un changement de nature chimique. Un exemple est le dioxyde de soufre (SO_2 gazeux) qui peut être oxydé en sulfate (SO_4^{2-}) condensable sous forme de H_2SO_4 .

Les sources de particules d'aérosols sont multiples et un certain nombre de publications peuvent être utilisées pour avoir une vue d'ensemble des émissions particulières (Anderson, 1996; Clarke,

1999; Covert, 1996; Fitzgerald, 1991; Frick and Hoppel, 1993; Hegg, 1996; Hegg et al., 1993; Hobbs, 1997; Jaenicke, 1993; Jennings, 1991; Le Canut, 1996; Leaitch and G. A. Isaac, 1991; Lippman, 1980; McInnes et al., 1997; Meszaros, 1981; Nyeki, 1998; O'Dowd, 1993; Quinn, 1993; Radke, 1991; Raes, 1997; Reid and Hobbs, 1998; Seinfeld and Pandis, 1998; Waggoner, 1983; Whitby, 1978). Des exemples de sources naturelles sont :

- les poussières minérales provenant de l'érosion du sol qui sont emportées par le vent (phénomène de saltation). Ce sont souvent de relativement grosses particules dont le diamètre massique est supérieur à 1 μm (supermicronique ; Arimoto et al., 1997; Schwikowski et al., 1994; Sellegri et al., 2003).
- les particules de sel de mer qui sont le résidu après assèchement des gouttes créées par le vent et le mouvement des vagues (Blanchard, 1983; Monahan, 1986).
- les débris de plantes et de pollens (Jacobson et al., 2000)
- les émissions volcaniques (Russel et al., 1996; Siggurdsson and Laj, 1992)
- les particules produites par des feux naturels tel que des feux de biomasse. (Reid and Hobbs, 1998)

Des exemples de particules produites par les activités anthropiques :

- les voitures (gaz d'échappement, plaquette de frein, pot catalytique, etc. ; Rogge et al., 1993b;c)
- les centrales électriques à énergie fossile.
- les particules produites par des feux d'origine anthropique (Ludwig et al., 2003; Rogge et al., 1993a; Rogge et al., 1991;1998; Rogge et al., 1994)

L'estimation de l'intensité des sources d'aérosols reste une incertitude majeure dans l'évaluation des modèles de simulation atmosphérique, quelles que soient les échelles. Ceci est vrai à la fois pour les sources industrielles mais aussi, et surtout, pour les sources naturelles, en particulier pour les composés organiques. Des bilans d'émission existent mais restent en effet très incertains comme celui proposé dans le tableau ci-après où l'on voit clairement que les estimations minimales et maximales peuvent couvrir plusieurs ordres de grandeur.

ORIGINE DE LA SOURCE	SOURCES	INTENSITE (Mt/an)	
		Estimation moyenne	Estimation Min. et Max.
NATURELLES (90%)	PRIMAIRES		
	<i>poussières minérales</i>	1500	1000-3000
	<i>sels de mer</i>	1300	1000-10000
	<i>cendres volcaniques</i>	33	4-10000
	<i>débris biologiques</i>	50	26-80
	SECONDAIRES		
	<i>sulfates biogéniques</i>	90	80-150
	<i>sulfates volcaniques</i>	12	5-60
	<i>aérosols organiques secondaires</i>	55	40-200
	<i>nitrates (<- NO_x)</i>	22	15-50
	<i>TOTAL</i>	3060	2170-23540
ANTHROPIQUES (10%)	PRIMAIRES		
	<i>suies</i>	20	5-20
	<i>poussières industrielles</i>	100	40-130
	SECONDAIRES		
	<i>feux de végétation</i>	80	60-160
	<i>sulfates anthropiques</i>	140	170-250
	<i>nitrates anthropiques</i>	36	25-65
	<i>aérosols organiques</i>	10	5-25
	<i>TOTAL</i>	390	300-710

Tableau 1.3.3 : intensité des différentes sources d'émission naturelles et anthropiques de particules primaires et secondaires (d'après Andreae, 1995)

La composition chimique de l'aérosol dépendra donc de la proximité des différentes sources potentielles de particules. Il existe désormais de très nombreuses études sur la composition de l'aérosol dans tous les environnements. La revue des connaissances proposées en 1989 par Heintzenberg (1989) montrant l'importance de l'aérosol organique est maintenant complétée par des études spécifiques portant sur la spéciation des composés organiques (voir Seinfeld and Pandis, 1998). Ces études montrent en général toute la complexité analytique liée à la caractérisation des aérosols. Une étude récente menée à l'échelle européenne sur la base d'un contrôle continu d'aérosols dans des stations rurales, péri-urbaines et urbaines a permis de proposer une composition chimique moyenne de l'aérosol européen (Putaud et al., 2003). Ces informations sont présentées dans le tableau suivant.

Echantillonnage	PM2.5			PM10-PM2.5			PM10		
Milieux	Naturel & Rural typique	Urbain typique & proche des villes	Mixte	Naturel & Rural typique	Urbain typique & proche des villes	Mixte	Naturel & Rural typique	Urbain typique & proche des villes	Mixte
Carbone Suie	8	8	7	6	7	3	6	6	5
Matière Organique	18	24	29	30	12	1	17	23	17
Nitrate	6	17	8	16	12	11	9	18	7
Ammonium	6	11	11	4	2	-3	6	9	6
Sulfate	28	19	25	3	7	-5	21	16	16
Sels	7	3	2	26	10	6	11	4	3
Minéral	5	7	7	27	19	52	11	8	20
<i>Inconnu (*)</i>	<i>11</i>	<i>19</i>	<i>15</i>	<i>65</i>	<i>44</i>	<i>32</i>	<i>22</i>	<i>21</i>	<i>19</i>
<i>TOTAL</i>	<i>89</i>	<i>107</i>	<i>103</i>	<i>177</i>	<i>113</i>	<i>97</i>	<i>103</i>	<i>106</i>	<i>92</i>

Tableau 1.3.4 : Pourcentage (en masse) des différents composés chimiques des aérosols analysés à travers l'Europe (Putaud et al., 2003).

Ce tableau illustre tout à fait la complexité des analyses d'aérosols qui doivent intégrer à la fois des informations sur la composition chimique et la taille des particules.

Le cycle de vie des particules se termine par leur dépôt au sol. Les puits de particules d'aérosol peuvent être séparés entre le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt sec par sédimentation, impaction, puis déposition des particules au sol, est un processus très efficace pour les grosses particules, mais également pour les particules ultrafines en raison du caractère continu de ce processus. Le dépôt humide est associé à la précipitation via l'incorporation des particules du mode d'accumulation servant principalement de noyau de condensation aux gouttelettes de nuages (CCN), et donc éliminées avec la pluie ou la neige. C'est ce processus d'incorporation des particules qui nous intéressera tout au long de ce travail de thèse. Le lecteur trouvera dans la section 1.4 une description théorique du mécanisme d'incorporation des particules dans les gouttelettes ainsi que du rôle des différents paramètres décrit dans le présent chapitre. En

particulier, les propriétés hygroscopiques des particules et leur dépendance à la composition chimique seront décrites dans ce chapitre.

L'étude que nous avons menée dans le cadre de ce travail de thèse a été effectuée à la station du sommet du puy de Dôme. Il est donc intéressant à ce stade de résumer les propriétés de l'aérosol déterminées sur ce site lors des études récentes.

Le Puy de Dôme (PDD) se trouve à la croisée de différents types de masses d'air. La mesure en continu du nombre de particules montre des variations importantes que ce soit sur des échelles de temps mensuelles ou journalières. L'analyse des variations saisonnières du nombre de particules montre une augmentation significative des concentrations en été (2600 cm^{-3}) par rapport aux concentrations hivernales (1100 cm^{-3}). Les concentrations hivernales sont très légèrement supérieures aux concentrations mesurées sur des sites d'altitude comme le Jungfraujoch ou le Zugspitze (Putaud et al., 2003; Weingartner et al., 1999 ; Laj P., communication personnelle). Une analyse des variations journalières des concentrations d'aérosols montre en outre une variation nette entre les concentrations nocturnes et diurnes de particules. Ces variations, principalement dues à des phénomènes dynamiques d'échanges entre troposphère libre et couche limite, ont lieu généralement en été et sont à l'origine des teneurs estivales plus élevées.

Une analyse de la composition chimique des différents types d'aérosols rencontrés au PDD en hiver et des méthodes employées pour leurs analyses est détaillée dans Sellegri et al., (2003). Ces mesures, qui se fondent sur des analyses de filtres placés dans des impacteurs en cascade, ne donnent que les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en masse. Il en ressort que les aérosols arrivant au PDD sont principalement d'origine continentale avec une masse totale le plus souvent comprise entre 4 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ainsi, les échantillons mesurés au PDD ont des masses plus importantes que ceux correspondant à un bruit de fond mesurés sur le site en troposphère libre de Tenerife (environ $0.4 \mu\text{g.m}^{-3}$, Putaud et al., 2000) et aux valeurs moyennes de concentration en masse mesurées à Jungfraujoch ($2\text{-}5 \mu\text{g m}^{-3}$, Putaud et al., 2003). Nous pouvons conclure de ces analyses que les mesures hivernales au puy de Dôme correspondent à des teneurs typiquement rencontrées dans la troposphère libre même si les valeurs de fond n'atteignent que très rarement les valeurs minimales rencontrées à des altitudes plus élevées.

Le spectre dimensionnel en masse ainsi que la décomposition chimique de l'aérosol le plus communément rencontré au PDD est présenté dans la figure 1.3.3. Les spectres dimensionnels en masse des particules échantillonnées au PDD peuvent présenter trois modes, le premier situé à 0.2

$\pm 0.1 \mu\text{m}$ est essentiellement composés d'espèces carbonées (composé organique et carbone-suie), le deuxième $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ est surtout composés d'éléments inorganiques. Ces espèces se présentent avec un degré de mélange externe important. Le dernier mode comprend les particules supermicroniques et se situe à $2 \mu\text{m}$ lorsque l'on est en présence de sel marin, et à $5.8 \mu\text{m}$ pour des poussières sahariennes. Mais en moyenne, en dehors de cas exceptionnels d'intrusion d'air océanique ou saharien, la masse des particules submicroniques représente environ 80 % de la masse totale (gravi sur la figure).

D'une manière générale, ces mesures montrent que :

- L'aérosol continental est plus riche en composés carbonés que l'aérosol marin. Toutefois, l'augmentation de concentration massique des aérosols au-dessus des continents reflète un enrichissement majeur en composés inorganiques et en particulier en nitrate, semblant indiquer une influence majeure de la source véhiculaire à grande échelle.
- Une fraction non négligeable de l'aérosol carboné mesuré dans les masses d'air de fond peut avoir une origine biogénique.

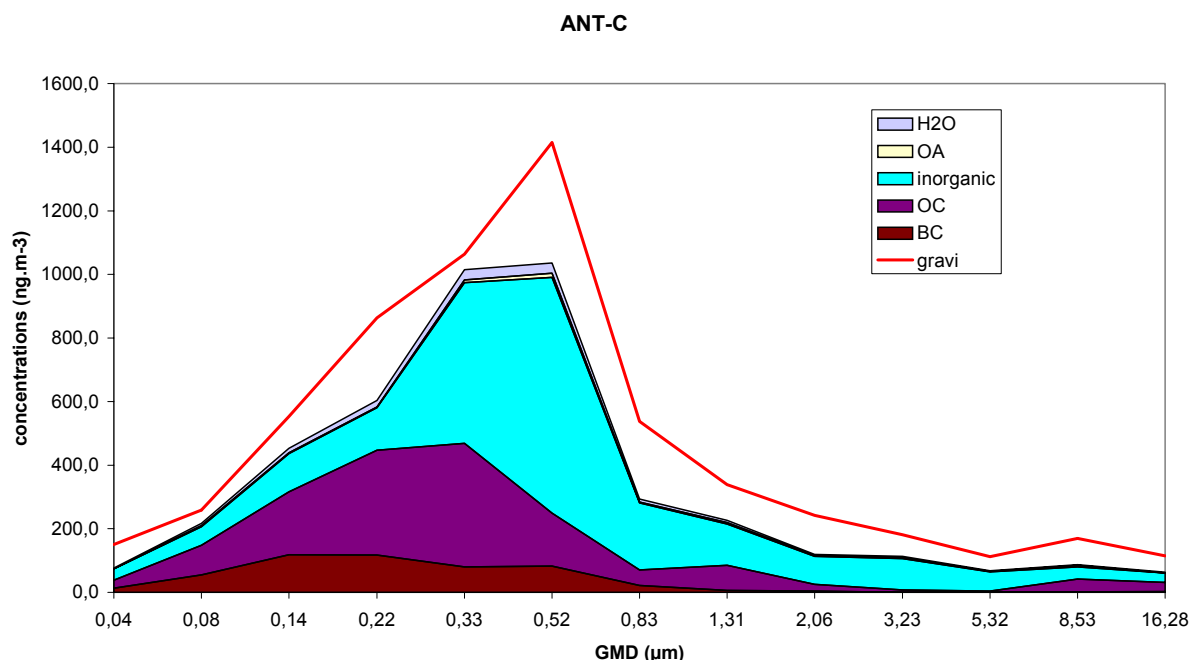


Figure 1.3.3 : Composition de chaque classe de taille de particules en masse pour une masse d'air communément rencontrée au sommet du Puy de Dôme (H₂O, eau ; OA, ; OC, composé organique ; BC, carbone élémentaire ou suie ; Gravi, masse totale).

4 Formation des gouttelettes de nuages - Théorie de Köhler

Les propriétés physico-chimiques des particules d'aérosols sont à la base du mécanisme de leur activation en gouttelettes de nuage. La formation d'une gouttelette requiert en effet un support pour se former, appelé noyau de condensation de nuage ou CCN (Cloud Condensation Nuclei). Ce mécanisme d'activation des aérosols est décrit par la théorie empirique de Köhler.

Lorsqu'une masse d'air atteint sa saturation en vapeur d'eau par rapport à une surface plane d'eau pure, l'humidité relative est à 100%. En revanche, cette humidité relative n'est pas suffisante pour saturer une surface de forme sphérique. L'effet de courbure a tendance à désassembler les molécules d'eau, qui ont donc besoin d'une force beaucoup plus importante pour se maintenir en phase liquide. L'influence de la courbure d'une goutte sur la condensation de l'eau est aussi appelée effet Kelvin. Cette force est la tension de surface qui se traduit par une pression de vapeur nécessaire à l'équilibre d'une surface sphérique beaucoup plus importante que pour une surface plane. Ainsi, il faudrait une humidité relative de 500 % pour que 58 molécules d'eau puissent s'assembler, et former d'elles même une gouttelette d'eau d'environ 1 nm. Or cette sursaturation¹ est bien plus importante que celles rencontrées généralement pour l'eau dans l'atmosphère. Ceci est d'autant plus vrai que les gouttelettes de nuage sont supermicroniques. En effet, dans la réalité, une légère sursaturation est suffisante pour créer des gouttelettes d'eau. Il est donc nécessaire de faire intervenir un support de condensation afin d'abaisser la tension de surface de la pellicule d'eau qui s'y forme. Ce support à la condensation de l'eau est le noyau de condensation formé par les particules en suspension dans l'atmosphère.

Cependant, même si l'humidité relative est inférieure à 100%, la partie soluble des particules absorbe l'eau qui diffuse vers elles. Les sels inorganiques, principalement les sulfate, nitrate, ammonium, et sodium, captent facilement l'eau, de même que certains composés organiques, comme nous le verrons. Aux très faibles humidités relatives, la plupart des particules sont sèches et solides, si l'on excepte les acides forts comme l'acide sulfurique. Au fur et à mesure que l'humidité augmente, les particules composées uniquement de sels restent sèches jusqu'à ce que l'humidité soit suffisamment importante pour que la pression de vapeur soit en équilibre thermodynamique avec l'eau de la solution saturé en sel. A cette humidité relative, appelée point

¹ supérieure à celle obtenue par rapport à une surface plane d'eau pure

de déliquescence, la particule devient une solution aqueuse. Ainsi, la pression de vapeur nécessaire à la formation d'une gouttelette est plus faible que la pression de vapeur saturante (i.e. humidité relative inférieure à 100%), c'est l'effet Raoult. Au fur et à mesure que l'humidité relative continue d'augmenter, la gouttelette récupérera plus d'eau et grossira. Par contre, si l'humidité relative diminue, l'eau s'évaporerait.

Avec une faible sursaturation (de l'ordre de 0.1 %), lorsque l'humidité relative dépasse une valeur critique, la gouttelette quitte son état d'équilibre et grossit tant que la pression de vapeur reste supérieure à sa pression en surface. C'est ce que l'on appelle l'activation, et le diamètre de la gouttelette au moment où elle est activée s'appelle le diamètre critique. L'accroissement et l'activation des gouttelettes de nuage peuvent être décrits par l'équation de Köhler (équ. 1.4.1), qui sert à déterminer l'état d'équilibre et le diamètre critique d'activation d'une gouttelette. Cette équation combine la sursaturation nécessaire à contrer les effets de courbure et la diminution de la pression de vapeur saturante due aux éléments solubles. Une description complète de la détermination de cette équation se trouve dans Pruppacher and Klett, 1996). Ainsi, pour une gouttelette de solution aqueuse (humidité relative (HR) autour de 100%) dont le noyau de condensation est composé de deux parties, une soluble et l'autre insoluble, l'équation de Köhler régissant l'équilibre entre une solution aqueuse et l'air humide peut prendre la forme :

$$S = \frac{e_a}{e_{sat,w}} = \exp \left[\frac{2M_w \sigma_{s,a}}{RTa\rho_w} - \frac{\nu \Phi_s \varepsilon_v M_w \rho_s r_N^3}{M_s \rho_w (a^3 - r_N^3)} \right] \quad \text{équ. 1.4.1}$$

Effet de courbure (Kelvin) $\swarrow$
 $\nwarrow$ Effet dû aux éléments solubles (Raoult)

où S est le taux de saturation, soit le rapport de la pression de vapeur e_a sur la pression de vapeur à saturation par rapport à une surface plane d'eau pure $e_{sat,w0}$, la sursaturation est alors $S-1$, a est le rayon du CCN, r_N est le rayon de la gouttelette, ε_v est la fraction soluble en volume dans le CCN, ν est le nombre d'ion de l'élément soluble, M_w et M_s sont les masses moléculaires de l'eau et de l'élément soluble, ρ_w et ρ_s sont les densités de l'eau et de l'élément soluble, Φ_s est un coefficient qui représente la façon dont la partie soluble est dissoute (si complètement dissout $\Phi_s = 1$), R est la constante des gaz parfait, T la température absolue et $\sigma_{s,a}$ la tension de surface.

Ainsi, la sursaturation nécessaire à l'activation d'une particule, et donc son diamètre critique d'activation, est différente pour chaque noyau de condensation, et dépend de la taille et

de la composition chimique de ce dernier. En fait, plus la particule est soluble, plus la sursaturation nécessaire sera faible, ce qui fait que les grosses particules avec une part importante d'éléments solubles seront plus facilement activées. Par contre, plus les gouttelettes seront grosses, et plus elles auront du mal à suivre l'état d'équilibre après un changement d'humidité relative lorsque le transfert de masse maximal sera atteint. Ceci revient à dire que le transport de la quantité nécessaire d'eau se condensant ou s'évaporant prendra beaucoup de temps. Par suite, les particules sèches de tailles moyennes seront activées en premier, suivies des plus petites et des plus grosses. On peut ainsi déterminer trois types de particules dans un nuage :

- 1) les petites particules inactivées en équilibre, appelées particules interstitielles,
- 2) les gouttelettes activées, et
- 3) les grosses particules inactivées.

Les particules qui sont alors incorporées aux gouttelettes (type 2 et 3) sont dites nettoyées par nucléation.

La théorie de Köhler reste difficile à prouver expérimentalement car cela nécessiterait, d'une part une parfaite connaissance des propriétés physico-chimiques des particules servant de CCN, et d'autre part une mesure de la sursaturation, ce qui est expérimentalement très difficile. C'est pourquoi, les études sur l'activation se sont attachées à étudier les particules activables, et à en décrire leur capacité à grossir par absorption d'eau, appelée hygroscopicité (Covert and Heintzenberg, 1984; Covert and Heintzenberg, 1993; Cruz and Pandis, 2000; Hameri et al., 1992; Hansson et al., 1998; Hansson et al., 1990; Lee et al., 2002; Ruhnke and Deepak, 1984; Saxena et al., 1995).

La mesure directe de l'hygroscopicité n'est pas triviale. Elle a été mise en œuvre par (Berg et al., 1998b; Brechtel and Kreidenweis, 2000b;a; Busch et al., 2002; Chen and Grace Lee, 1999; Cocker et al., 2001; Dua and Hopke, 1996; Dua et al., 1995;1999; Hämeri et al., 2002, 2001a,b, 2000; Hansson et al., 1998; Svenningsson et al., 1992, 1997b, 1994; Swietlicki et al., 2000; Väkevä et al., 2002; Virkkula et al., 1999; Weingartner et al., 2002; Zhou et al., 2001; Zhou et al., 2002) via des mesures HTDMA (Humidity Tandem Differential Mobility analyser). La figure 1.4.1 montre le principe de fonctionnement d'un HTDMA (Lund, Zhou, 2001). Le montage du VTDMA, décrit dans le chapitre 4 de ce travail, repose d'ailleurs sur les mêmes principes que le HTDMA dont le montage est un objectif à court terme du LaMP.

Ces mesures HTDMA illustrent tout à fait les difficultés pour mettre en relation la nature de l'aérosol et ses propriétés hygroscopiques.

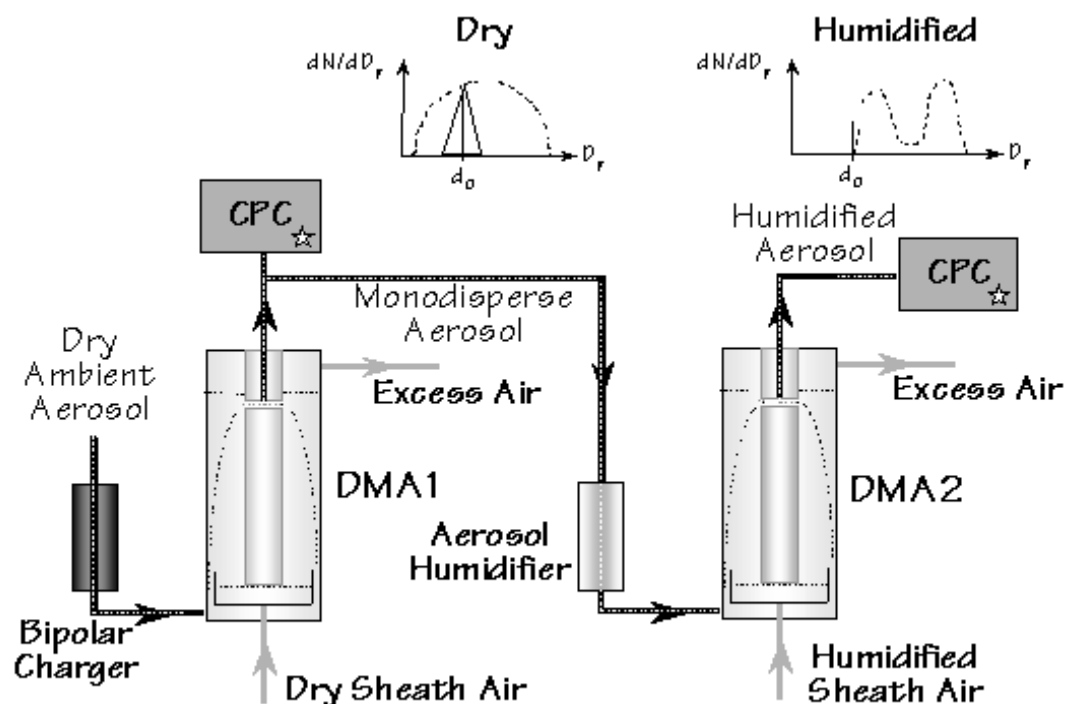


Figure 1.4.1 : Principe de fonctionnement du HTDMA (Zhou, 2001).

Des travaux ont révélé l'existence d'au moins deux types de particules d'aérosol : il y a celles qui ne peuvent absorber qu'une petite quantité d'eau, appelées « less-hygroscopic », et celles qui en récupèrent d'avantage, appelées « more-hygroscopic » (Svenningsson et al., 1997a; Svenningsson et al., 1994). Ces deux modes apparaissent souvent pour une même gamme de taille ce qui implique que l'aérosol est dans beaucoup de cas en mélange interne vis à vis de ces propriétés hygroscopiques, et donc aussi, vis à vis de sa composition chimique. Ces facteurs d'accroissement (rapport des diamètres à 90% de HR à celle de la particule sèche) ont des valeurs proches de 1 pour des particules quasiment hydrophobes telles que les résidus de combustion de moteur diesel (Dua et al., 1999), jusqu'à des valeurs proches de celles du sel de chlorure de sodium pur (2.4). Pour les aérosols continentaux le mode faiblement hygroscopique est proche de 1, et le plus hygroscopique varie entre 1.3 et 1.8 (Berg et al., 1998a; McMurry and Stolzenburg, 1989; Svenningsson et al., 1997a, 1992, 1994; Swietlicki et al., 2000; Zhang et al., 1993). En milieu marin, les deux modes de fréquence d'apparition du facteur d'accroissement se situent entre 1.6 et 1.8 pour le premier qui est principalement dû au DMS, et entre 2 et 2.3 pour le deuxième (Berg et al., 1998b; Massling et al., 2000; Swietlicki et al., 2000; Zhou et al., 2001). Enfin, des mesures en milieux forestiers

(Amazonie et Finlande) ont montré des facteurs d'accroissements faibles compris entre 1.2 et 1.4 (Hämeri et al., 2001b; Virkkula et al., 1999; Zhou et al., 2002).

La seconde approche pour déterminer indirectement les propriétés hygroscopiques des aérosols se fonde sur leur composition chimique. C'est l'approche suivie par (Facchini et al., 1992; Facchini et al., 1999; Fuzzi et al., 2002; Sellegri et al., 2003b). Cette approche se heurte à de nombreuses difficultés. Comme indiqué précédemment, les paramètres agissant sur le spectre de nucléation des CCNs sont liés à la nature physique (taille, tension de surface, accommodation des gaz) et chimique (composition, degré de mélange, état de surface). L'habilité des aérosols à former des CCN à longterm a été considérée uniquement sur la base de leur contenu en sels inorganiques (Berg et al., 1998a; Frank et al., 1998; Martinsson et al., 1992; Svenningsson et al., 1997a). Les récents travaux expérimentaux de Novakov et collègues (Novakov and Corrigan, 1996; Novakov and Penner, 1993) ont mis en évidence la présence de composés organiques solubles (ou partiellement solubles) dans l'eau (Water Soluble Organic Content ou WSOC) et le rôle de la fraction organique de l'aérosol dans la détermination de leurs propriétés hygroscopiques (Saxena et al., 1995). Cette fraction organique n'est pas négligeable puisqu'elle représente jusqu'à 60% de la masse des particules (Saxena and Hildemann, 1996) et contribue de manière significative à la concentration en soluté dans les gouttelettes. Malheureusement, de nombreuses questions restent en suspens concernant la nature et les mécanismes de la condensation de ces particules organiques.

On pourrait imaginer que la connaissance des composés présents dans l'aérosol permettrait de connaître l'origine des particules et leurs réactivités atmosphériques. Malheureusement, la spéciation chimique des WSOC est un problème extrêmement complexe où se mêlent à la fois des difficultés liées à l'échantillonnage et à l'analyse de ces composés. Il en résulte que les études sur ce sujet sont encore peu nombreuses et que seule une petite fraction en masse (20%) des WSOC a été identifiée au niveau moléculaire (Rogge et al., 1993). Parmi les composés identifiés figurent des acides mono- et dicarboxyliques, des carbonyles (aldéhydes, cétone), des alcools, des polyols, des polyglycols, des nitrates organiques, des acides aminés et des groupes polyfonctionnels (Saxena and Hildemann, 1996). La fraction des WSOC encore non identifiée pourrait être constituée de composés polycarbonés ($C > 40$) similaires à des substances humiques (Zappoli et al., 1999). Les autres composés susceptibles de contribuer de manière significative aux WSOC sont les dérivés d'aérosols biologiques (i.e. cellulose). La présence de ces composés a été identifiée dans des brouillards et des nuages en régions polluées mais aussi loin de toutes sources de pollution ce

qui semble indiquer que les particules organiques forment, à grande échelle, une fraction non-négligeable des CCN.

Compte tenu du nombre de composés chimiques présents dans l'aérosol et du manque d'information sur leurs propriétés physiques, la spéciation de l'aérosol organique ne semble pas être la solution la plus adéquate pour prévoir les propriétés CCN d'une particule d'aérosol.

De plus, la théorie de Köhler ne représente pas complètement le processus de nucléation des gouttelettes de nuages. En effet, de récents travaux ont montré que des vapeurs condensables telles que l'acide nitrique, et des matériaux organiques peuvent modifier le processus d'activation (Charlson et al., 2001). Kulmala et al., 1993) montrent comment une augmentation de la concentration des vapeurs d'acide nitrique, très soluble dans l'eau, peut affecter la distribution de gouttelettes d'un nuage en diminuant la sursaturation critique d'activation ce qui augmente le nombre et diminue la taille moyenne des gouttelettes.

Ces difficultés justifient l'approche choisie dans ce travail où, à partir du travail de Sellegri et al. (2003a;b), nous essayerons, sur la base à la fois d'une approche statistique (chapitre 3) et de mesures de volatilité (Chapitre 4) de déterminer le comportement des particules d'aérosols sans faire appel à la complexité des analyses chimiques.

5 Les Paramétrisations des relations aérosols/gouttelettes

Une description complète du processus d'activation n'est pas envisageable pour décrire à grande échelle les relations aérosols / nuages qui nécessitent l'utilisation de relations paramétrées parfois sur des bases empiriques. Notre travail porte sur une approche statistique des relations entre différents paramètres décrivant les propriétés des aérosols et des gouttelettes de nuage, et qui devra permettre de dériver des relations robustes entre ces paramètres. Ce travail pouvant, à terme, contribuer à de meilleures paramétrisations utilisables à échelles diverses dans les modèles de circulation générale, nous décrivons ici les principales paramétrisations utilisées actuellement.

5.1 Paramétrisations du nombre de gouttelettes

A l'heure actuelle, on trouve en général deux façons de paramétrer le nombre de gouttelettes en fonction des aérosols dans les GCM.

- La première et la plus simple des approches consiste à utiliser une relation empirique entre un paramètre caractérisant l'aérosols et la concentration en nombre de gouttelettes (CDNC). Deux types de paramétrisations empiriques ont été utilisés. Jones et al. (1994), par exemple, utilisent une relation entre CDNC et la concentration de particules d'aérosol appartenant au mode d'accumulation (N_a). Cette méthode est appropriée pour les nuages de type stratocumulus formés à partir de faible sursaturation (implique un diamètre critique plus grand). Elle est en revanche moins appropriée pour des nuages cumuliformes ou orographiques où les sursaturations atteintes sont bien plus importantes (Gillani et al., 1995; Isaac, 1990). Boucher and Lohmann (1995) ont utilisé des mesures de CDNC et de CCN en fonction de la quantité de sulfate contenu dans les particules ou dans l'eau nuageuse pour en déduire une relation entre CDNC et la quantité d'aérosols. Cette approche a l'avantage de s'affranchir d'une paramétrisation reliant quantité de sulfate et N_a . Le sulfate peut ainsi servir de substitut aux autres espèces chimiques dans l'aérosol à partir du moment où l'on prend en compte les variations régionales et saisonnières du mélange chimique de l'aérosol (e.g. Menon and Saxena, 1998; Van Dingenen et al., 1995). Dans ce cas, les relations empiriques dérivées à partir de mesures en régions industrielles avec un fort apport de sulfate pourront prêter à confusion en comparaison à des aérosols naturels. De plus, l'utilisation d'une seule

espèce chimique, même si elle est dominante, ne pourra pas prendre en compte les effets dus, par exemple, aux apports d'éléments organiques modifiant le processus de condensation (cf. chap. précédent). Les baisses sensibles du sulfate dans l'aérosol dans les pays occidentaux pourraient dans ce cadre amener à des limitations de la paramétrisation.

Une autre paramétrisation empirique consiste à relier CDNC à la concentration massique des particules et à leur diamètre volumique médian dans le mode d'accumulation de l'aérosol. Elle est basée sur l'efficacité de lessivage du mode d'accumulation des aérosols en masse par les nuages stratiformes (Glantz and Noone, 2000). Toutefois, lorsque l'on détermine une relation empirique, il est important de tenir compte des effets d'échelle lorsque l'on moyenne les observations (Gultepe and Isaac, 1998). Un des avantages mais aussi une des principales sources d'incertitude des méthodes empiriques est qu'elles ont tendance à moyenner les effets de la dynamique du nuage sur CDNC. La variabilité importante des vents ascendants dans un nuage est, en effet, une des premières raisons de la grande variabilité des observations à partir desquelles ces relations empiriques sont dérivées (Feingold et al., 1999; Leaitch et al., 1996).

- La seconde méthode utilisée pour prévoir les changements de CDNC en fonction de la concentration d'aérosol est basée sur une approche physique du processus de formation des gouttelettes nuageuses suivant une approximation du processus d'advection (Abdul-Razzak, 1998; Abdul-Razzak and Ghan, 2000; Chuang and Penner, 1995; Ghan, 1993;1995;1997). Ce type d'approche nécessite une représentation des capacités CCN des particules, et une représentation des propriétés dynamiques et thermodynamiques du nuage. Comme on a pu le voir précédemment, les propriétés CCN des particules ne sont pas encore bien comprises et doivent par conséquent être supposées. Il s'agit donc d'une paramétrisation adaptée lorsque l'on dispose d'informations complètes sur le type de masse d'air et les mécanismes de formation du nuage.

Une comparaison des méthodes empiriques et mécanistes pour déterminer le nombre de gouttelettes est présentée ci-dessous sur la figure 1.5.1. Les relations empiriques proviennent de Jones et al. (1994) et de Boucher and Lohmann (1995) pour des nuages stratiformes, tandis que les paramétrisations mécanistes (courbes nommées PROG) sont celles utilisées par Chuang and

Penner (1995). Il existe un assez bon accord entre les courbes empiriques et mécanistes pour de faibles vitesses ascendantes. La méthode mécaniste utilisée avec une plus grande vitesse ascendante, i.e. un nuage plutôt convectif, donne un plus grand nombre de gouttelettes que la méthode empirique pour un nuage stratiforme, ce qui paraît évident puisqu'on obtient ainsi une sursaturation plus élevée. Le fait que les deux courbes pour une vitesse ascendante de 10 cm.s^{-1} au-dessus de l'océan soient aussi proches semble accidentel puisqu'elles sont divergentes au-dessus du continent. Afin de mieux comprendre de telles différences entre les courbes, il est nécessaire d'avoir plus d'observations in situ pour pouvoir les comparer.

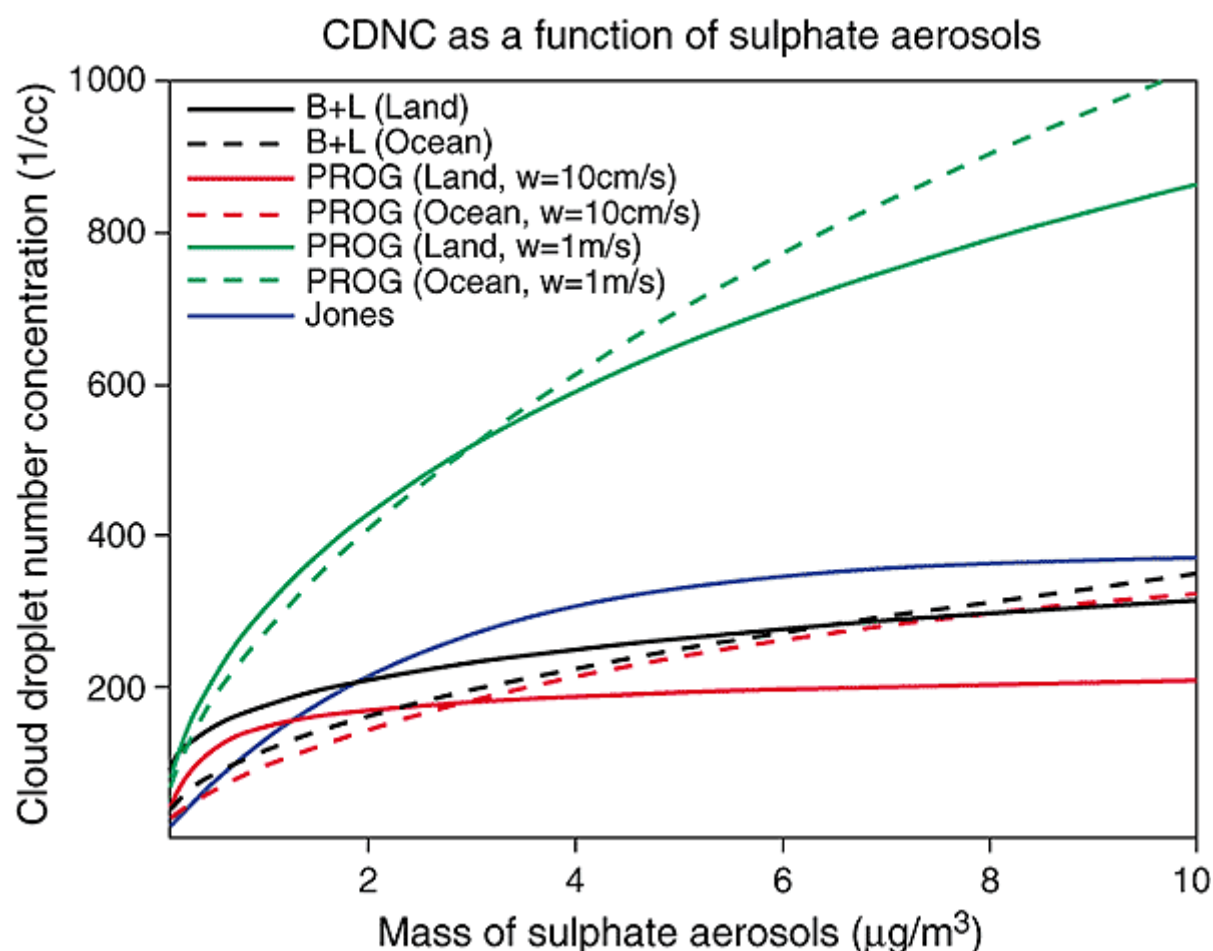


Figure 1.5.1 : Concentration des gouttelettes en fonction de la concentration de sulfate pour 3 analyses différentes : l'analyse empirique Jones et al. (1994) et de Boucher and Lohmann (1995) (noté B+L), et l'analyse mécaniste de Boucher and Lohmann (1995) (nommé PROG).

Il existe aussi des facteurs dynamiques qui font varier les estimations de CDNC. Les trajectoires des parcelles d'air traversant un stratocumulus sont difficiles à déterminer (Feingold et al., 1998). Comme la méthode mécaniste a besoin d'une représentation explicite des vitesses ascendantes, la fonction de distribution de probabilité (PDF) d'occurrence d'une vitesse ascendante n'est pas suffisante. Il faut celle qui correspond aux vitesses qui ont servi à créer la sursaturation amenant à

la formation des gouttelettes. Il n'existe pas pour le moment de méthode satisfaisante pour paramétrer les micro-courants dans le nuage. Ceci conduit à une autre difficulté qui est de savoir comment prendre en compte l'entraînement d'air sec dans la paramétrisation de CDNC. D'autant plus que ce même entraînement peut découler de changement de CDNC (Boers and Mitchell, 1994). Ce problème est donc crucial si l'on veut avoir une description pronostique de CDNC, et mérite d'être étudié pour déterminer comment bien prendre leur effet en compte.

D'autres modèles pronostiques (e.g. UWyo Parcel Model) utilisent pour calculer les CCN une paramétrisation dite de «Twomey» qui est généralement présentée soit sous la forme $CCN = CS^k$ (Twomey, 1959), soit sous la forme $CCN = CCN_0(1 - \exp(-CS^k))$ (Ji and Shaw, 1998) où, pour les deux équations, C et k sont des coefficients empiriques caractéristiques des masses d'air, S est la sursaturation et CCN_0 est la valeur de CCN hypothétique pour une sursaturation infinie. Les propriétés de la population d'aérosols apparaissent donc indirectement dans le choix de C et k, et de la valeur de la sursaturation. A l'échelle microphysique, l'activation d'une particule d'aérosol en gouttelette de nuage est décrite par la courbe de Köhler qui tient compte d'une part de la tension de surface d'une gouttelette (effet Kelvin) et de la présence de composés solubles diminuant la pression de vapeur (effet Raoult). Les propriétés de l'aérosol apparaissent ici via la tension de surface, la fraction soluble et la taille de la fraction insoluble, le nombre d'ions dissociés, la masse moléculaire ainsi que la sursaturation. La prise en compte de la présence de composés moyennement solubles, de la dissolution de gaz soluble, de particules en mélange interne, où des propriétés de surfactant de certains composés organiques nécessite une modification des équations de Köhler originales (Laaksonen, 1998; Shulman et al., 1996), or les paramètres physico-chimiques ne sont pas nécessairement connus pour tous les composés chimiques.

5.2 Paramétrisations du rayon effectif

Les relations entre aérosols et nuages peuvent s'exprimer soit via le nombre de gouttelettes, soit indirectement via le rayon effectif. L'utilisation de ce paramètre a été généralisée par Slingo (1990) qui a montré qu'une diminution du rayon effectif (R_e) de 10 à 8 μm , ferait diminuer l'albédo du nuage dans le visible, ce qui induirait un refroidissement de l'atmosphère qui pourrait contrecarrer le réchauffement planétaire dû à un doublement de la concentration de CO_2 .

L'utilisation de ce paramètre se justifie en effet par la nécessité de connecter la microphysique des nuages à leurs propriétés radiatives. L'introduction de R_e dans les modèles de climat simplifie en effet le traitement de l'estimation des changements climatiques globaux en limitant à un seul paramètre la description microphysique du nuage. Les trois plus importants paramètres nécessaires pour décrire les propriétés radiatives d'un nuage sont (Meador and Weaver, 1980) :

1. l'épaisseur optique
2. l'albédo de diffusion simple
3. le facteur d'asymétrie

Ces trois paramètres peuvent être déterminés pour des nuages liquides à l'aide du rayon effectif, du spectre dimensionnel des gouttelettes et du contenu en eau liquide (Hansen and Travis, 1974; Slingo, 1989). Le rayon effectif est défini comme le rapport du troisième sur le second moment du spectre dimensionnel des gouttelettes, soit:

$$Re = \frac{\int_{r=0}^{\infty} N_r r^3 dr}{\int_{r=0}^{\infty} N_r r^2 dr} \quad \text{éq. 1.5.1}$$

où r est le rayon des gouttelettes de nuages et N_r la concentration en gouttelettes de rayon r .

Indépendamment de la relation entre CN et CDNC, l'impact anthropique sur le rayon effectif du nuage peut donc être appréhendé directement à partir de la concentration totale de particules (CN, effet Twomey), et du taux de fractionnement des particules en nombre (F_{Np}) qui est le rapport de CCN sur CN.

Un certain nombre de paramétrisations utilisent $\overline{r_e^3}$ égal au rayon volumique moyen $\overline{r_v^3}$, ce qui revient à considérer le spectre dimensionnel des gouttelettes comme monodispersé (cf. chap. 1.1). Par la suite, la plupart des paramétrisations (Bower and Choullarton, 1992; Bower et al., 1994; Liu and Hallett, 1997; Martin et al., 1994; Pontikis, 1992; Reid et al., 1999) utilisent une loi en puissance 1/3 du type:

$$R_e^3 = \alpha^3 \frac{\text{LWC}}{\text{CDNC}} = \frac{1}{k} R_v^3 \quad \text{éq. 1.5.2}$$

Où α (ou k suivant la littérature) peut être une constante comme dans Martin et al. (1994) qui trouve une valeur de 66.83 ($k = 0.8$) dans un cas maritime et 70.89 ($k = 0.67$) dans un cas continental pour un strato-cumulus avec peu d'entraînement et de mélange.

Mais α peut être aussi fonction d'un paramètre illustrant la forme du spectre dimensionnel des gouttelettes en particulier la dispersion spectrale qui est le rapport de l'écart type du spectre dimensionnel des gouttelettes sur le rayon moyen des gouttelettes. Suivant que le spectre suit une loi Gamma ou Lognormal (Liu and Hallett, 1997;1998; Pontikis, 1992), on obtient:

$$\alpha_{\text{GM}} = 62.04 \frac{(1+2d^2)^{2/3}}{(1+d^2)^{1/3}} \quad (\text{loi Gamma}) \quad \text{éq. 1.5.3}$$

$$\alpha_{\text{LN}} = 52.04 (1+d^2) \quad (\text{loi Lognormal}) \quad \text{éq. 1.5.4}$$

$$\alpha_{\text{LH}} = 64.52 \frac{\Gamma^{2/3}(\frac{3}{b})}{\Gamma(\frac{2}{b})} b^{2/3} \quad (\text{Principe de Shannon}) \quad \text{éq. 1.5.5}$$

Où $\Gamma(t) = \int_0^{\infty} z^{t-1} \exp(-z) dz$ et b est un paramètre qui dépend de processus physiques comme

l'entraînement. Liu and Daum (2000) montrent que le plus adapté des préfacteurs est α_{LH} , car il prend mieux en compte l'élargissement du spectre dimensionnel des gouttes en présence de gouttelettes supérieures à 100 μm (le «drizzle» en anglais).

Mais cette dernière option rendrait l'utilisation d'une paramétrisation du rayon effectif presque aussi lourde en calcul pour un modèle que le calcul du rayon effectif lui-même.

Chapitre 2 Instrumentation du Puy de Dôme

1 La station d'observation du Puy de Dôme :

L'observatoire du Puy de Dôme (1465 m) existe depuis 1876, mais les premières observations atmosphériques remontent à 1648 lorsque Pascal y démontre la pesanteur de l'air à l'aide d'une colonne de mercure. Le dieu Mercure a d'ailleurs toujours une grande place au sommet puisqu'un temple lui a été consacré durant la période gallo-romaine. La formation très fréquente de nuage sur son sommet en fait un site tout indiqué pour les études sur l'eau atmosphérique. Ce site est d'autant plus intéressant pour la recherche sur les nuages que, d'une part les écoulements sur le Puy de Dôme ont déjà été modélisés (Gérémy et al., 2000), et d'autre part, le site se situe à la croisée de masses d'air de différentes origines permettant une plus grande variété physico-chimique d'aérosols (cf. chap. 1.3).

De fait, la station a connu un essor considérable au cours des dernières années. Une partie de ces développements ont concerné l'instrumentation ou les prises d'air utilisées dans le cadre de cette étude. Dans ce chapitre nous nous intéresserons au problème de la validation des deux prises d'air destinées à la capture des aérosols et des particules de nuages. Ce travail complète donc ceux entrepris par Mertes et al., 2001, Swarzenboeck et al., 2001, Vocourt (2002) et Sellegri (2002) qui ont procédé à une validation de la sonde Counter Flow Virtual Impactor (CVI) et à une estimation des pertes occasionnées dans la soufflerie. Nous évoquerons tout d'abord les problèmes liés à l'utilisation de la soufflerie et à la représentativité des mesures rapides effectuées dans le convergent, en nous fondant sur l'exemple de la sonde Forward Spectrometer Probe (FSSP) de PMS (Particle Measuring System). Nous nous intéresserons ensuite à la prise d'entrée «Whole Air Inlet (WAI)» puisque d'une part une partie de nos mesures proviennent du WAI et d'autre part, une évolution notable de sa géométrie est fondée sur les travaux effectués dans le cadre de cette thèse.

Le Puy de Dôme (photo 2.1.1) est situé au Centre de la France, dans le Massif Central, à une altitude de 1465 m. A son sommet, se trouve le chalet de l'Observatoire dans lequel sont installés



Photo 2.1.1 Le Puy de Dôme dans une mer de nuages.

les analyseurs. Ces analyseurs sont soit utilisés en continu comme les compteurs de particules, soit uniquement lors de campagnes de mesures. Dans le premier cas, la prise d'entrée utilisée est le Whole Air Inlet (voir photo) permettant, par tous les temps, une récupération de l'air même en présence de gouttelettes de nuage. Le Whole Air Inlet (photo 2.1.2) permet aussi la récupération



Photo 2.1.2 L'observatoire du Puy de Dôme avec la soufflerie et l'entrée du Whole Air Inlet.

des gaz CO_2 et CO . Dans le deuxième cas, les analyseurs sont installés dans la soufflerie de recherche qui ne peut en revanche fonctionner en continu.

Enfin, la température, la pression, l'humidité relative et la vitesse et la direction du vent sont aussi mesurées en continu sur le toit.

Comme toute mesure au sol, le site du Puy de Dôme a l'inconvénient d'être une mesure spatiale ponctuelle, donnant un point de vue Eulérien aux mouvements de la masse d'air. Par contre, la station du PDD peut accueillir un grand nombre de systèmes d'échantillonnage et d'analyse différents, et permettre un fonctionnement continu et sur le long terme de certains instruments. Ce site est donc idéal pour construire une base de donnée afin d'obtenir, par exemple, les valeurs des coefficients empiriques d'une paramétrisation basée sur une climatologie.

1.1 La soufflerie :

Ce système permet d'aspirer les gouttelettes de nuage et donc d'éviter de devoir placer les appareils à l'extérieur. L'air nuageux est analysé par différents instruments placés tout le long de la soufflerie suivant la vitesse de l'air nécessaire à leur bon fonctionnement. L'avantage de la soufflerie est qu'elle permet de faire plusieurs analyses du même échantillon d'air nuageux.

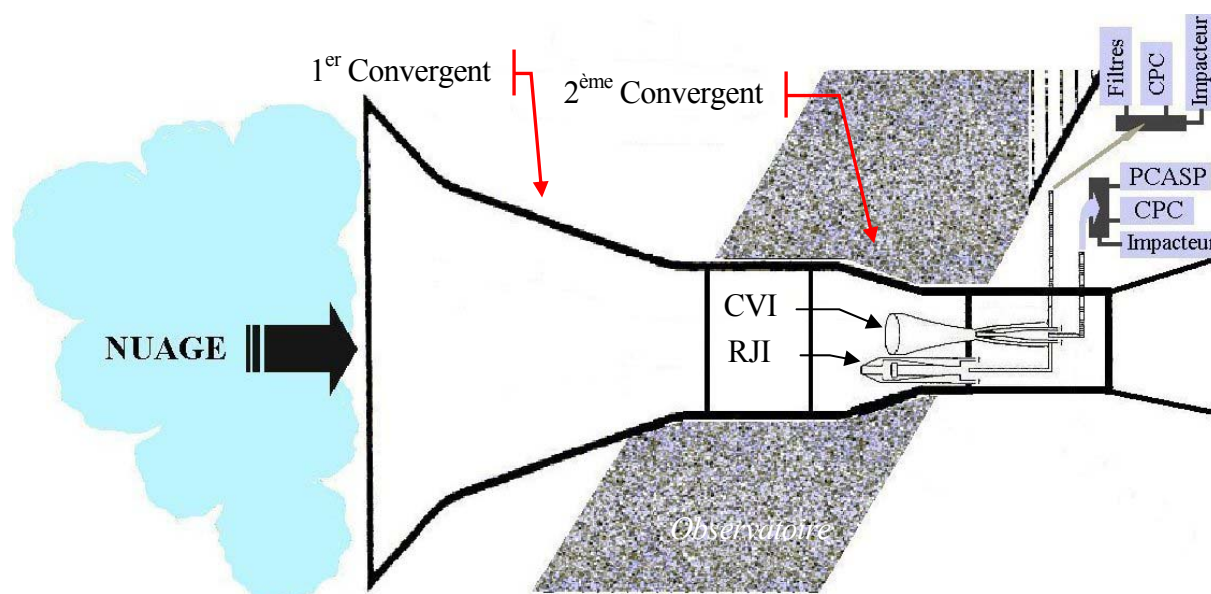


Fig. 2.1.1 Vue schématique de la soufflerie avec une partie des instruments analysant l'air nuageux.

Par contre, ce système ne peut être utilisé en continu car il nécessite une surveillance importante surtout en cas de givrage. Du point de vue de la mesure, le problème le plus important est l'emplacement de la soufflerie par rapport à l'écoulement de l'air qui peut en compliquer l'interprétation. En effet, comme la soufflerie est orientée vers le sud-sud-est (fig. 2.1.2), les vents dominants d'ouest sont perpendiculaires à l'entrée du convergent. Ainsi, lorsque le vent est proche de 10 m/s, les grosses particules et les plus gros hydrométéores ne sont pas aspirés à cause de leur inertie ce qui peut entraîner une sous-estimation des grandeurs microphysiques et surtout du contenu en eau. Mertes et al. (2001) montrent ainsi qu'il existe des pertes pour des rayons supérieurs à 12 μm même pour des vents de l'ordre de 2-3 m/s. Lorsque la direction du vent est au nord, pour un vent de même intensité, un rotor stationnaire se forme juste devant le convergent. Toutes ces raisons peuvent expliquer dans certains cas une différence entre l'extérieur et l'intérieur de la soufflerie. Toutefois, les spectres des gouttelettes analysées lors des campagnes 2000 et 2001 n'ont jamais dépassé un rayon effectif de 9 μm (cf. chap. 3) ce qui rend les pertes minimales dans le cadre de nos études.

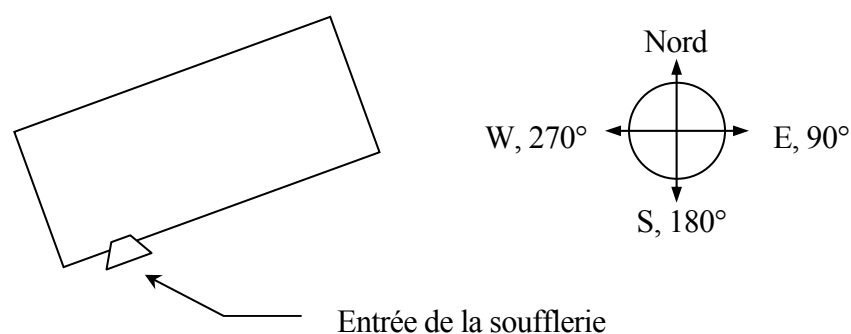


Fig. 2.1.2 Représentation schématique du positionnement de la soufflerie.

Cependant, un autre problème se pose si l'on veut faire des mesures avec une grande résolution temporelle dans la soufflerie. En particulier, en raison de l'artefact dû à l'accélération des gouttelettes nuageuses, il est nécessaire de déterminer la résolution temporelle avec laquelle la mesure des variations des paramètres n'est pas influencée par le bruit dû à la soufflerie. Pour cela, nous avons étudié la pente du spectre de puissance de Fourier (SPF) des données du FSSP installé dans le convergent de la soufflerie. Le SPF permet de différencier le comportement naturel d'un traceur d'un bruit sur la mesure suivant la fréquence d'échantillonnage.

Les mesures aéroportées faites avec des FSSP montrent que la concentration totale de gouttelettes se comporte plutôt comme un traceur passif ce qui se traduit par une pente du SPF en -1.6 ± 0.1 (Davis et al., 1999). Les mesures avions montrent aussi que cette pente se prolonge au moins jusqu'à 10 Hz. Ainsi, le FSSP-100 serait censé mesurer des variations de la concentration totale des gouttelettes jusqu'à une fréquence d'au moins 10 Hz. Dans le cas de la soufflerie du Puy de Dôme, la pente du spectre de puissance des mesures effectuées lors de l'événement nuageux allant du 12 au 14 mars 2001 tend vers l'horizontale à partir de 0.01 Hz (fig. 2.1.3). Cela implique l'existence d'un « bruit blanc » de mesure ajouté au signal pour lequel tous les phénomènes dont la période de variation est inférieure à 100 secondes seront bruités.

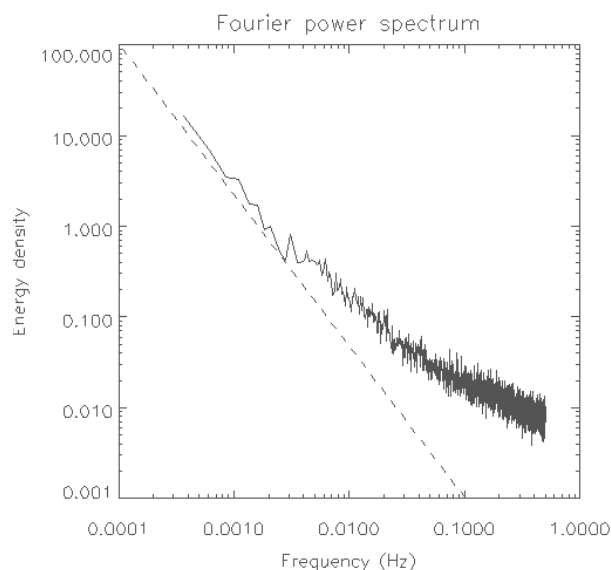


Fig. 2.1.3 Spectre de puissance de la concentration totale des gouttelettes mesurées par le FSSP-100 du 12 au 14 mars 2001 pour une vitesse du vent inférieure à 10 m/s.

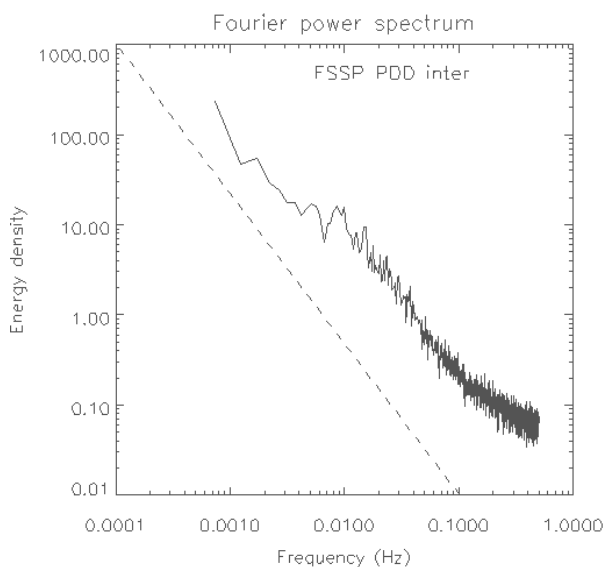


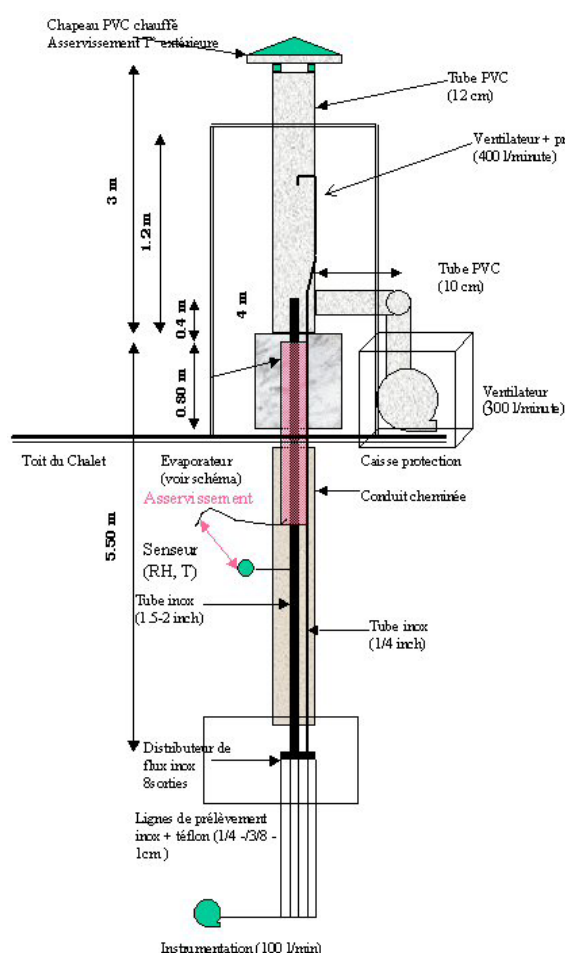
Fig. 2.1.4 Spectre de puissance de la concentration totale des gouttelettes mesurées par le FSSP-100 le 23 février 2001 pour une vitesse du vent supérieure à 10 m/s.

Ceci n'est pas tout le temps le cas. En effet, le spectre de puissance de la journée du 23 février 2001 est de -1.6 au moins jusqu'à 0.1 Hz (fig. 2.1.4). Une des différences entre les deux conditions d'échantillonnage réside dans la vitesse du vent, inférieure à 10 m/s les journées de mars 2001, et supérieure à 10 m/s le 23 février 2001.

Ces situations de vent faible auront donc une dispersion plus importante à cause du bruit ajouté, mais garderont une valeur moyenne significative. En terme de distribution des fréquences, ce bruit augmentera l'écart type, mais conservera le mode d'apparition dominant. Il sera par contre plus difficile de différencier deux modes proches puisqu'un écart type important fera que les fonctions de distributions associées à ces modes se recouvreront.

1.2 Le Whole Air Inlet (WAI)

La prise d'entrée whole air est destinée à l'échantillonnage des aérosols en continu sur le site du puy de Dôme. L'utilisation d'une tête de prélèvement classique, type PM10, poserait en effet des problèmes de représentativité de la mesure en raison de la présence fréquente de nuages. On imagine en effet, en présence de nuage, que la majeure partie des aérosols se trouve sous forme de gouttelettes de diamètre supérieur à $10\text{ }\mu\text{m}$, qui ne seraient donc pas échantillonnés efficacement par une tête PM10. Il nous faut donc mettre en place un système de prélèvement en mesure de collecter les gouttelettes et de les assécher pour permettre leur caractérisation en aval. Le fonctionnement de ce système de prise d'entrée doit aussi être assuré dans toutes les conditions météorologiques, c'est à dire qu'il doit disposer d'un système de chauffage automatique. Les dessins de la première version du WAI ont été élaborés sur la base des prises d'entrée utilisées sur les sites Aérosols de NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Les détails techniques du WAI sont montrés sur la figure 2.1.5.



Le WAI se base d'une part sur un débit important (600 l min^{-1}) qui est aspiré par la tête de prélèvement PVC chauffée. L'utilisation d'un diamètre de tube important permet de limiter les artéfacts du PVC pour la mesure des particules. Un tube en acier Inox, chauffé, vient échantillonner à l'intérieur du tube PVC. Le tube inox est dimensionné pour assurer un certain iso-cinétisme entre les vitesses dans les tubes PVC et INOX. Une sonde de température / humidité permet de contrôler les conditions de prélèvement. Les débits sont ensuite séparés de manière iso-cinétique vers les différents analyseurs. Nous avons procédé à une série de mesures pour le calibrage du WAI en nous fondant sur des mesures rapides du nombre d'aérosols ou de la quantité d'eau liquide.

Figure 2.1.5: description schématique du WAI

1.2.1 1^{ère} Version

1.2.1.1 Etude de la récupération des particules par le WAI :

Comparaison à un autre échantillonneur : le Round Jet Impactor (RJI)

Dans un premier temps, les concentrations des particules récupérées par le RJI et par le WAI hors nuage ont été mesurées en même temps afin de déterminer la capacité d'échantillonnage du WAI (figure 2.1.6). Les deux concentrations sont équivalentes jusqu'à 19h environ, puis une différence d'environ 10% s'installe. Comme le compteur de particules utilisé en aval du RJI (CPC 3022) est plus sensible que celui en aval du WAI pour les concentrations supérieures à 10000 part./cm³, les pics de concentrations mesurés en aval du RJI sont plus prononcés.

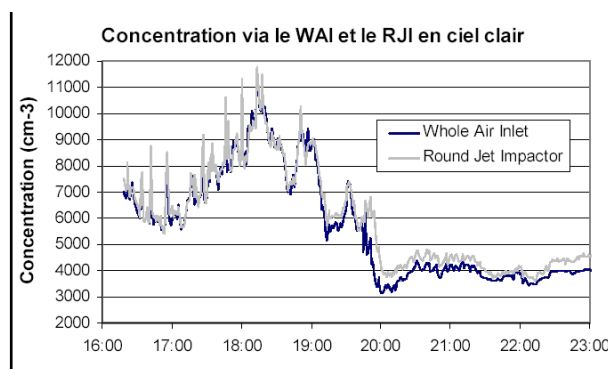


Figure 2.1.6 : Concentrations de particules en aval du WAI et du RJI, le 21/03/00 en ciel clair (moy. 1 min).

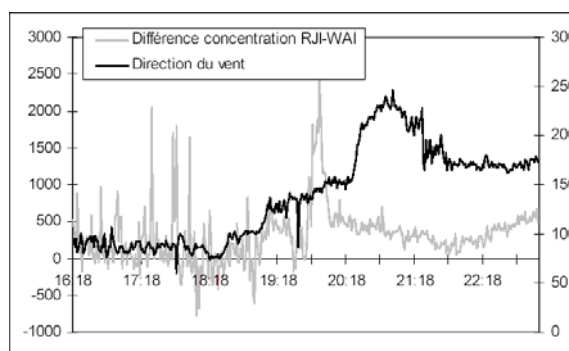


Figure 2.1.7 : Différence de concentration entre le RJI et le WAI, et direction du vent le 21/03/00.

La vitesse du vent restant constamment autour de 7 m/s, on voit bien qu'un changement de direction du vent est susceptible de modifier l'efficacité de récupération des particules. Une plaque positionnée perpendiculairement au vent et orientée à 70° par rapport au Nord est installée près de la tête de prélèvement. Ainsi, pour cette direction, l'entrée du WAI se trouve sous le vent de la plaque, en zone turbulente. Par suite, l'aspiration des particules est plus facile. On verra que cette observation se confirmera par la suite.

Efficacité en ciel clair

Une étude a été faite en installant le CPC 3010 sur le toit au niveau de l'entrée du WAI. En plaçant le tube de prélèvement sous le vent du WAI (cf. photo 2.1.3), il se trouve dans une zone turbulente propice à la récupération d'un aérosol représentatif de l'air ambiant. Ainsi, en comparant cette concentration à celle en sortie du WAI, on a une estimation directe de l'échantillonnage en nombre de l'aérosol environnant.



Photo 2.1.3 Tube de prélèvement et tête d'entrée du WAI

Comme pour la comparaison avec le RJ1, le calibrage ne montre au début aucune perte de particules entre l'entrée et la sortie du WAI. Puis une différence entre les concentrations s'installe rapidement à 10h45 et vaut en moyenne 28% de la concentration à l'entrée du WAI (fig. 2.1.8).

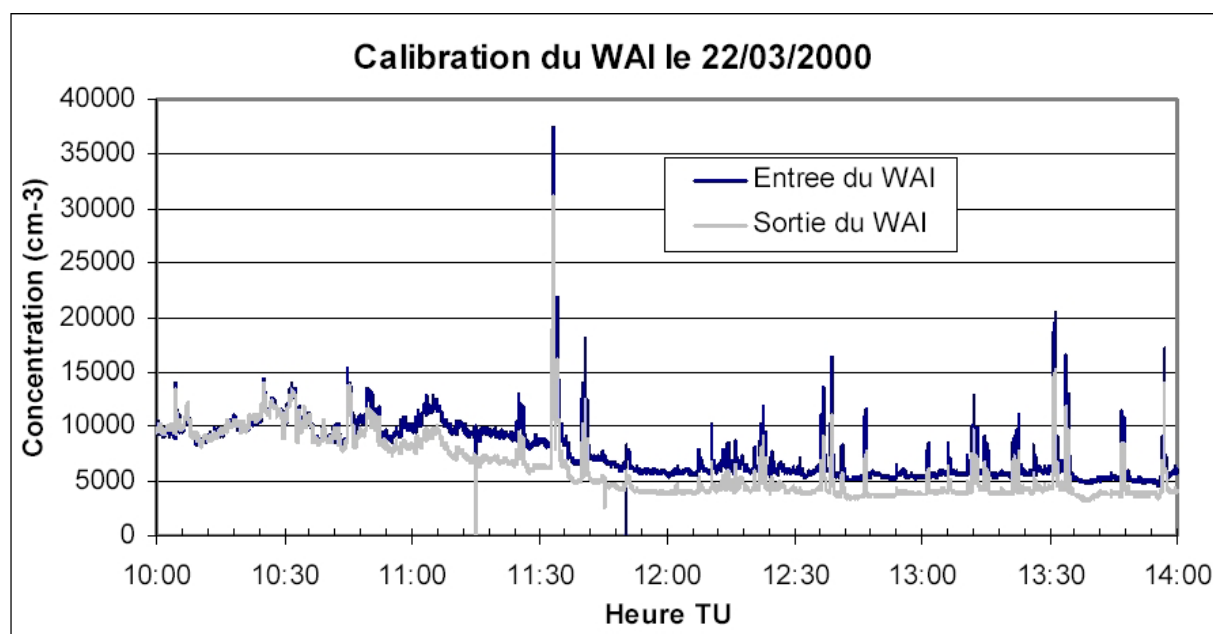


Figure 2.1.8 : Concentrations de particules obtenues en entrée et en sortie du WAI le 22/03/2000.

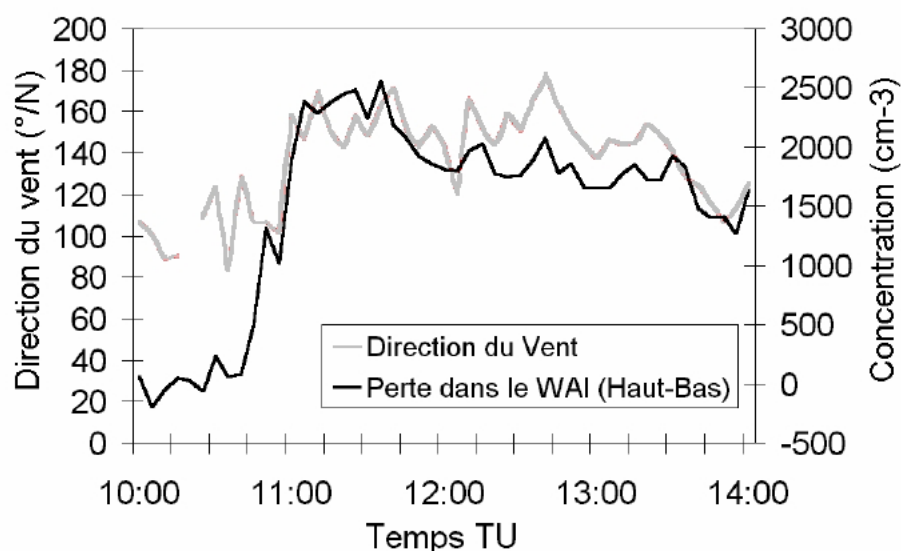


Figure 2.1.9 : Direction du vent et Perte de particule via le WAI le 22/03/2000 (moyenne de 5 minutes).

En comparant la différence entre les deux concentrations de particules et la direction du vent (figure 2.1.9), on montre que celles-ci sont étroitement liées. Pour des vitesses de vent restant faibles (3 et 5 m/s), un changement de direction d'Est au Sud-Est fait que l'entrée du WAI ne se trouvait plus sous le vent d'une plaque servant de support à d'autre instrument de mesures. Or cette plaque crée une zone de turbulence qui diminue localement la vitesse, améliorant ainsi le taux de récupération des particules. Le changement de direction du vent est donc suivi d'une modification du taux de récupération de particules.

1.2.1.2 Etude de la récupération de l'air nuageux par le WAI :

On peut estimer l'efficacité du WAI en présence de nuage sans avoir recours au comptage de particules. La quantité d'eau liquide (LWC comme Liquid Water Content) du WAI peut être calculée par la différence entre la pression de vapeur à l'intérieure du WAI, qui est proportionnelle au contenu total en eau ou TWC (vapeur d'eau plus eau liquide et/ou solide vaporisée), et la pression de vapeur saturante extérieure, qui correspond à la quantité de vapeur d'eau ou GWC. Le tout est ramené en g/m^3 en utilisant la masse volumique de l'air intérieure (cf. Annexe 1). Ce LWC estimé est ensuite comparé au LWC mesuré par le PVM Gerber, dans la soufflerie, lorsque les mesures sont simultanées.

Comme dans le cas des particules, une perte est mesurée dans le WAI : la plupart des données montrent des valeurs de TWC inférieure au GWC extérieur et la pression de vapeur dans le WAI est légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante extérieure (fig. 2.1.10). Cela peut être le résultat de l'obstruction partielle de l'entrée du WAI induisant une dépression lors de l'aspiration de l'air nuageux. On peut en effet remarquer sur ce graphique la présence de pics de pression de

vapeur à l'intérieur du WAI suivis d'une baisse plus ou moins lente. Ces phénomènes s'expliqueraient facilement par la présence de glace fondant dans le WAI.

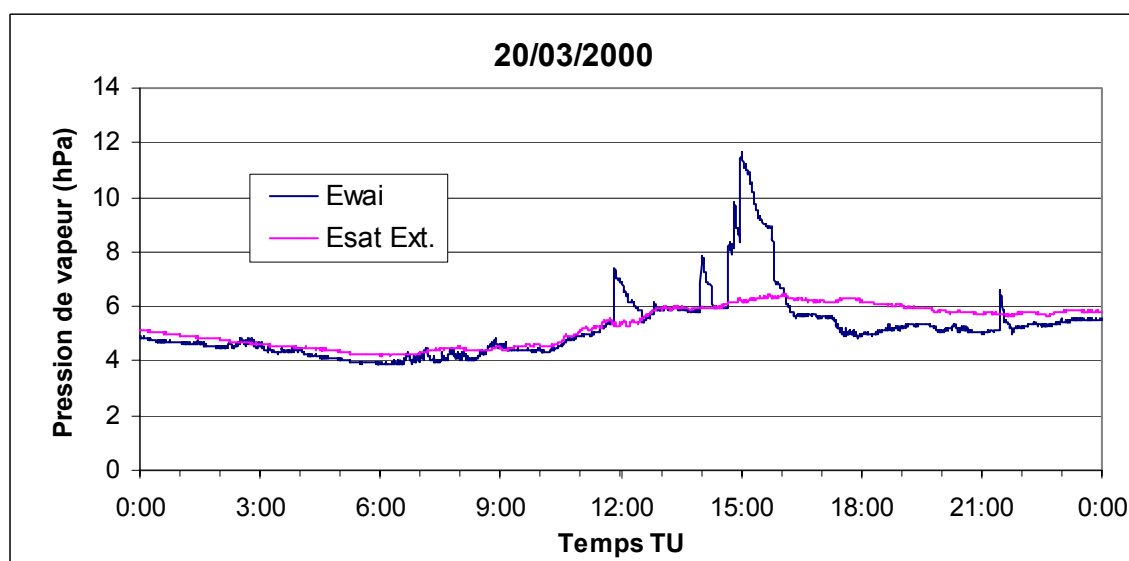


Figure 2.1.10 : Pression de vapeur dans le WAI et Pression de vapeur saturante à l'extérieure le 20/03/2000.

Lors de journées où la température extérieure est positive telles que le 04/04/2000, le WAI a pu récupérer de l'eau nuageuse (fig. 2.1.11). Malheureusement, la présence d'un fort vent d'ouest (de 10 à 20 m/s) a fait que peu de gouttelettes ont pu être récupérées par le WAI. La quantité d'eau nuageuse perdue par le WAI est estimée comme étant la différence entre le LWC du Gerber et celui du WAI normalisée par celui du Gerber. Il s'en suit une différence entre le contenu en eau estimé dans le WAI et celui mesuré par le Gerber très importante (cf. figure 2.1.12). Par la suite, le vent descendant en dessous de 6 m/s a permis une meilleure récupération du WAI ce qui fait que le LWC estimé concorde plutôt bien avec celui du PVM Gerber.

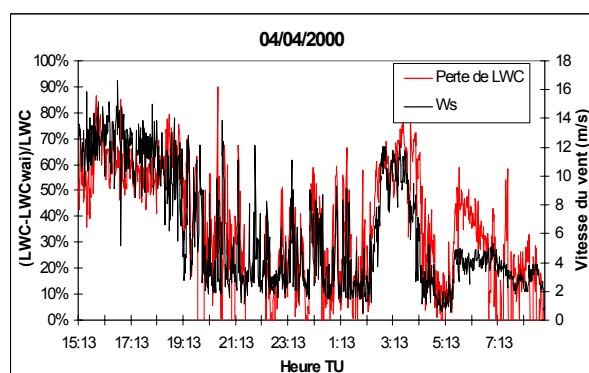


Figure 2.1.11 : Différence entre le contenu en eau obtenu par le Gerber et celui obtenu via le WAI et Vitesse du vent le 04/04/2000 (moyenne de 1 minute).

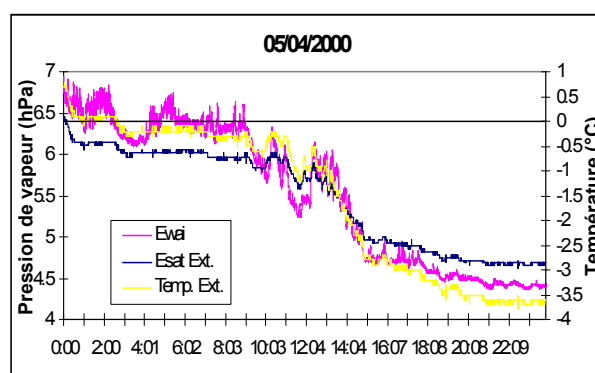


Figure 2.1.12 : Pression de vapeur dans le WAI, Pression de vapeur saturante à l'extérieure et Température extérieure le 05/04/2000.

Le taux de récupération continue à varier suivant le vent le 05/04 jusqu'à ce que la température passe en dessous de 0°, et que le WAI se bouche progressivement ce qui se traduit par une pression de vapeur à l'intérieure du WAI qui devient inférieure à la pression de vapeur saturante extérieure. En dehors des journées où le vent vient du nord (sous le vent de l'antenne), le moindre vent occasionne une perte nette d'eau du nuage qui semble pouvoir être estimée à partir du vent. En effet, en gardant les données du 4 et 5 avril 2000 ayant des températures positives, et si l'on enlève les pics de vapeur d'eau dû à de la glace fondante, on obtient une bonne corrélation entre la perte de LWC par le WAI et la vitesse du vent (coefficient de corrélation de 0.89).

Ainsi, on est capable de paramétrer la quantité d'eau nuageuse qui n'a pas été récupérée par le WAI à partir du contenu en eau du Gerber et de la vitesse du vent (cf. figure 2.1.13). Il est à noter que même pour un vent nul, le système de récupération des gouttelettes nuageuses n'est pas parfait, puisque 12 % de la quantité d'eau nuageuse que mesure le Gerber n'est pas récupérée dans le WAI. Il faut également tenir compte du fait que le vent peut aussi avoir une influence sur les mesures en soufflerie. En effet, par vent d'ouest, des pertes existent aussi pour la soufflerie, et impliquent surtout les plus gros hydrométéores qui sont les plus importants pour le LWC (cf. début de ce chapitre). Il serait donc intéressant de placer un PVM au niveau de l'entrée du WAI. On obtiendrait ainsi une relation entre le taux de récupération de l'eau nuageuse du WAI et la vitesse du vent plus juste.

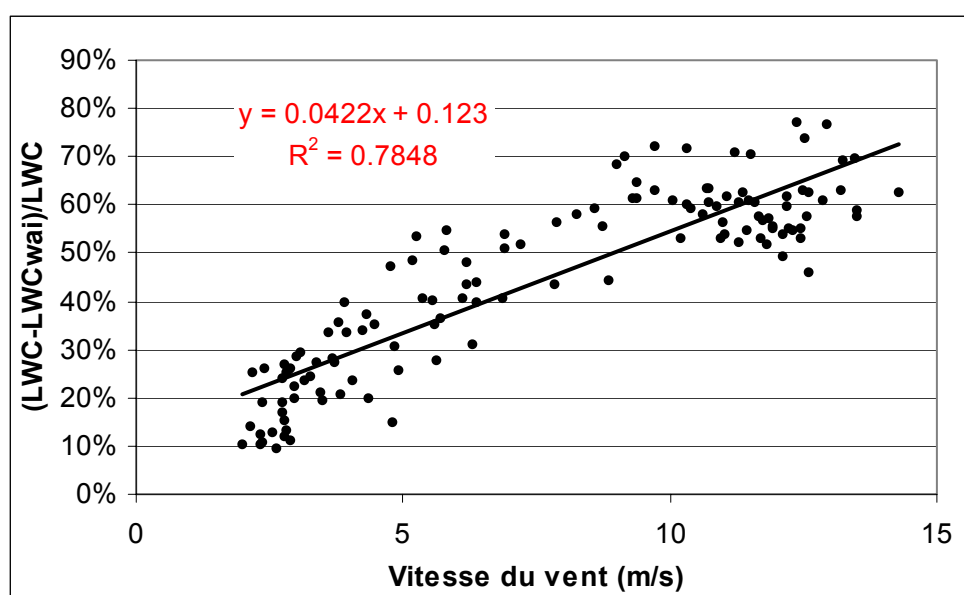


Figure 2.1.13 : Perte d'eau nuageuse en fonction de la vitesse du vent pour le Whole Air Inlet.

1.2.1.3 Conclusion du 1^{er} calibrage :

Cette étude montre que la méthode de détermination du LWC dans le WAI est bonne, mais que des améliorations sont possibles sur le WAI, en particulier:

- une augmentation de taux de récupération des gouttelettes lors de vents forts (> 5 m/s)
- une amélioration du dégivrage de la tête d'entrée

1.2.2 Version Améliorée

En réponse au calibrage du WAI faite en 2000, **des modifications ont été faites**, comme le montre la photo ci-contre :

- L'entrée arrondie a été remplacée par une de forme conique en inox muni d'un système de dégivrage.
- Des grilles ont été rajoutées autour de l'entrée afin d'améliorer la récupération par vents forts.

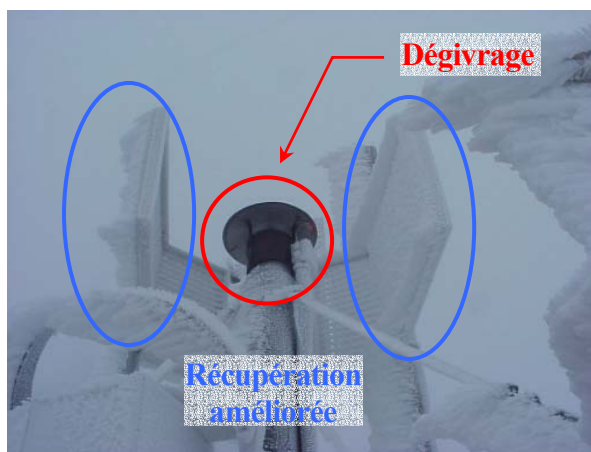


Photo 2.1.5

Ainsi, en procédant de la même manière que précédemment, la comparaison des LWC mesurés par le Gerber et estimés dans le WAI montre une très bonne récupération du nuage par le WAI le 22 et 23 février 2001 (fig. 2.1.14). Cette récupération reste bonne même par vent fort et pour des températures très froides, comme on peut le voir lors de la journée du 28 février 2001 (fig. 2.1.15).

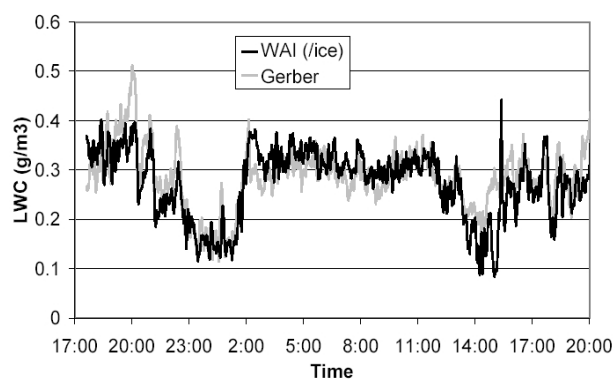


Figure 2.1.14: Comparaison des LWC du WAI et mesuré par le Gerber le 22 et 23 février 2001.

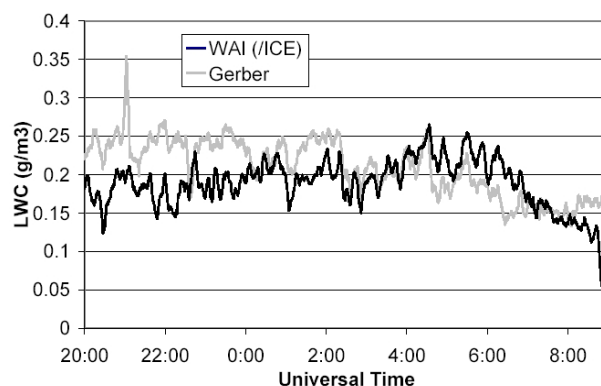


Figure 2.1.15: Comparaison des LWC du WAI et mesuré par le Gerber le 28 février 2001.

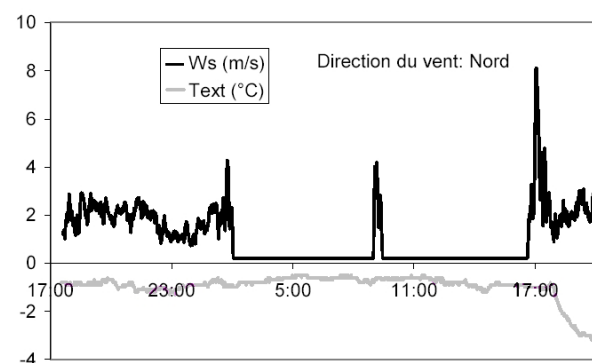


Figure 2.1.16 : Conditions météo. le 22 et 23 fév. 2001

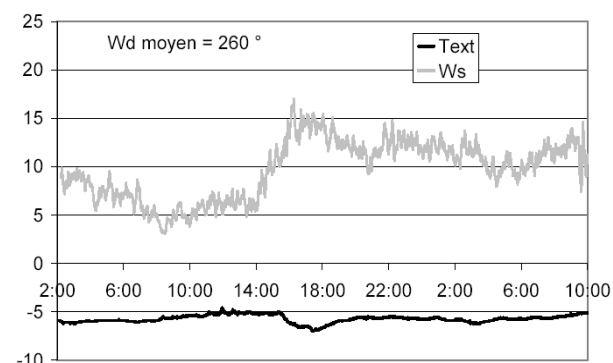


Figure 2.1.17: Conditions météorologiques du 28 février.

Nous disposons donc d'une prise d'entrée calibrée permettant de restituer les principales caractéristiques des masses d'air. Ceci est confirmé par les mesures en continu effectuées depuis plus de 2 ans à la station. Une analyse statistique de la quantité de particules mesurées dans des conditions de vent similaires (vitesse et direction) en présence d'une humidité relative soit inférieure à 95% soit égale à 100% montre une perte de l'ordre de 10%, très certainement résultant d'une mauvaise efficacité de collecte des grosses gouttelettes. Cette perte est acceptable au regard des conditions d'échantillonnage du puy de Dôme. Les données dérivées du WAI peuvent donc être utilisées dans le cadre de cette étude.

Ce travail montre néanmoins la nécessité absolue, dans le cadre d'un travail sur l'aérosol, de pouvoir s'assurer que les conditions de prélèvement sont adéquates.

2 Les analyseurs de particules:

Toutes les mesures chimiques faites au sommet du Puy de Dôme après la récupération des aérosols sur filtres, sans distinction de taille ou à l'aide d'impacteur en cascade, sont expliquées par Sellegri et al. (2003). Nous décrirons ici succinctement le principe de fonctionnement des appareils pour la mesure physique des particules.

2.1 Condensation Particle Counter (CPC) :

Le principe d'un CPC est de faire condenser un liquide sur les particules d'aérosol afin d'obtenir des gouttes de même tailles et suffisamment grosses pour être facilement pris en compte par le photo-détecteur. Plusieurs types de CPC existent et sont décrits par Willeke (1993). Les CPC utilisés lors des campagnes de mesure au Puy de Dôme sont tous à condensation dans un écoulement laminaire. Il s'agit des CPC 3010, 3760, 3025A et 3022 de TSI. Pratiquement, ceux-ci sont différenciés par leurs diamètres de coupure allant de 3 nm (3025A) à 7 nm (3022), 10 nm (3010) et enfin 11 nm (3760).

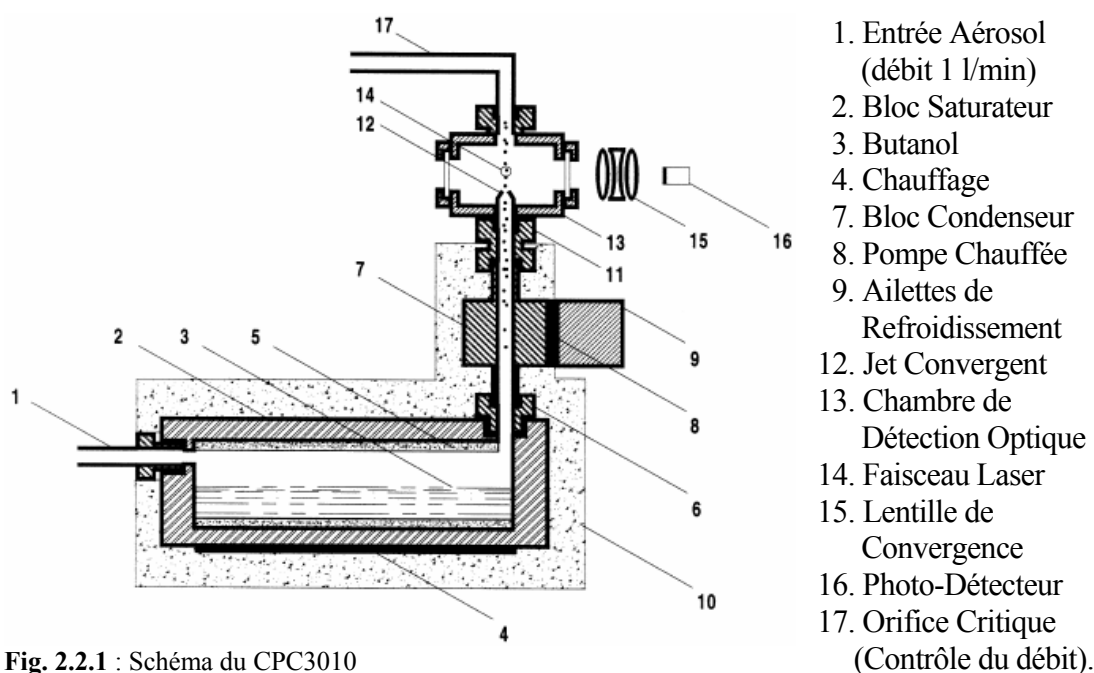


Fig. 2.2.1 : Schéma du CPC3010

Leur principe de fonctionnement est décrit par le schéma de la figure 2.2.1. Le liquide utilisé est du butanol pur car il permet d'obtenir de très fortes sursaturations (jusqu'à $RH=500\%$) pour de relativement faibles différences de températures. Les gouttelettes de butanol se forment par refroidissement dans le bloc condenseur après avoir été amenées dans le flux laminaire de l'air porteur à saturation par le bloc saturateur. Les gouttelettes passent ensuite dans un convergent, puis

devant le faisceau laser de la chambre de détection optique où elles sont comptées. Le débit du CPC est contrôlé en aval par un orifice critique qui maintient le débit constant quels que soient les sursauts de puissance de la pompe utilisée.

Les comptages par CPC sont en général extrêmement précis et le seul problème provient des erreurs de coïncidence lorsque deux particules ou plus sont comptées simultanément par le rayon laser. Elles peuvent être corrigées en résolvant l'équation ci-dessous par itération.

$$N_a = N_i \exp (N_a Q \tau_p) \quad \text{éq. 2.2.1}$$

où N_a est la concentration réelle ($\#/cm^3$), N_i est la concentration mesurée ($\#/cm^3$), Q est le débit d'échantillonnage qui vaut $16.67 \text{ cm}^3/\text{s}$ pour un CPC 3010, et τ_p ($0.4 \text{ }\mu\text{s}$) est le temps de résidence de chaque particule dans le volume d'échantillonnage.

Il existe aussi une équation du second degré proposée par Hermann (2001) pouvant être utilisée:

$$N_a = \frac{1}{c^2} \left(\frac{1}{N_i} - c \right) - \sqrt{\left(\frac{1}{c^2} \left(\frac{1}{N_i} - c \right) \right)^2 - \frac{2}{c^2}} \quad \text{éq. 2.2.2}$$

où c est un paramètre de coïncidence déterminé par le calibrage. Dans le cas du CPC 3022, au-delà d'une concentration de $1000 \text{ particules}/\text{cm}^3$, le photo-détecteur est utilisé pour mesurer l'intensité de la lumière diffusée, car il a été calibrée en fonction de la concentration des aérosols. Par suite, toute réparation ou modification nécessitera un nouveau calibrage. Dans la pratique, les concentrations mesurées au puy de Dôme ne nécessitent pas de corrections de ce genre. En effet, les concentrations de particules sont faibles et une erreur de coïncidence de seulement 3.5 % existe pour une concentration de $5000 \text{ }\#/cm^3$.

Le diamètre de la plus petite particule comptée par ce système dépend de la sursaturation imposée dans le bloc condenseur qui elle-même dépend de la différence de température entre le bloc saturateur et le bloc condenseur ΔT . Dans des conditions normales d'utilisation ΔT vaut 17°C , mais elle peut être augmentée tant que des gouttelettes de butanol ne se forment par nucléation homogène ce qui arrive pour ΔT supérieure à 25°C (Mertes, 1995). Il est aussi possible d'abaisser le diamètre d'activation des particules en abaissant le débit d'échantillonnage (i.e. augmenter le temps de résidence des particules, Banse et al., 2001; Hermann, 2001), mais cela augmente les pertes de particules par diffusion vers les parois des tubes du CPC.

2.2 Le compteur de CCN (WYOCCN) :

La description et le calibrage de cet appareil sont faites dans Delene, (1998 et 2000). Le compteur de CCN est initialement conçu pour être utilisé à bord d'un ballon-sonde. Il est comparable à d'autres chambres de diffusion avec un gradient thermique statique produit par deux plaques circulaires en inox créant un volume de 80 cm^3 . Un gradient vertical de vapeur est produit en refroidissant la plaque inférieure à l'aide d'un thermocouple. Un laser éclaire alors les gouttelettes durant leur croissance à l'intérieur de la chambre, dont un photodétecteur mesure la quantité de lumière diffusée (cf. fig. 2.2.2). La concentration de CCN est alors déterminée à l'aide d'un calibrage de la lumière diffusée par un aérosol monodispersé créé en laboratoire. Les plaques supérieure et inférieure sont maintenues humides durant deux heures à l'aide de papier buvard imbibé d'eau. La mesure du spectre d'activation des CCN nécessite 40 s. Un cycle de mesure correspond à un ajustement de la température entre les deux plaques durant 5 à 10s, suivi d'une vidange de 5 s pour enlever l'air de l'échantillon précédent et le remplacer par un nouveau (débit de 3 L/min), puis un intervalle de 20 s est nécessaire pour mesurer le développement du nuage à l'intérieure de la chambre.

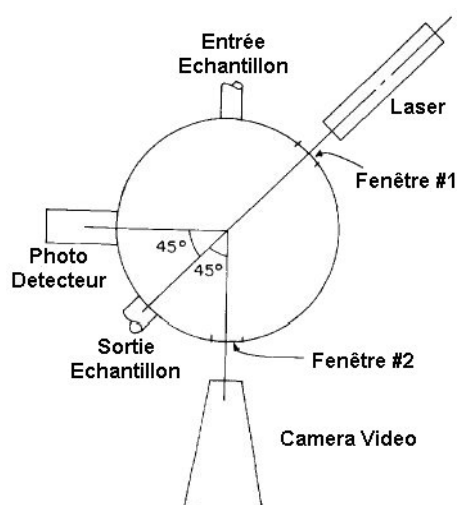


Fig. 2.2.2 : Schéma des principaux composants du système de détection du compteur de CCN.

Le calibrage du WYOCCN consiste à établir la relation entre le nombre de gouttelettes, mesurées par la camera, et la tension délivrée par le photo-détecteur. A partir du moment où le volume de rayon de laser vu par la caméra vidéo est petit (0.071 cm^3), de nombreuses mesures du nombre de gouttelettes et de la tension du photo-détecteur sont nécessaires pour établir une bonne corrélation entre ces deux valeurs. Ce calibrage change selon la sursaturation (S) appliquée, cette dépendance a été paramétrée pour les sursaturations de 0.2, 0.4, 0.8 et 1.6 %.

Problèmes rencontrés :

1. Pics de concentration dus à l'ouverture et à la fermeture de l'électrovanne
2. Des tests en laboratoire utilisant des aérosols monodispersés dont les tailles englobent celle du diamètre d'activation ont montré que la sursaturation calculée (en utilisant les températures des plaques et un modèle permanent pour la chambre) est 30% plus faible que celle estimée (Delene, 2000).

Comme il est nécessaire d'attendre que les gouttelettes se forment, L'utilisation d'une chambre CCN ne permet pas de faire une mesure en flux continu. Or toute perturbation du flux en aval du CVI modifie ses conditions d'échantillonnage, mais surtout son diamètre de coupure (cf. la 4^{ème} partie de ce chapitre), et peut créer des écoulements turbulents augmentant les pertes de particules. Ainsi, la chambre CCN n'est pas utilisable en l'état derrière le CVI.

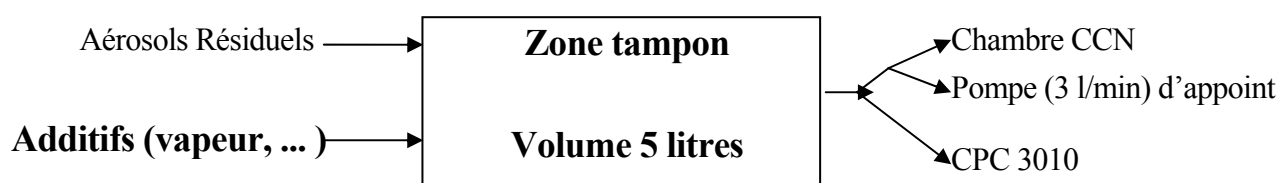


Figure 2.2.3 : Schéma du système d'atténuation des effets de la chambre CCN sur le CVI.

Comme il faut d'une part maintenir le flux continu à 3 l/min qui correspond au débit lors du cycle de vidange de la chambre CCN, une pompe a été montée en parallèle de la chambre CCN (cf. figure 2.2.3) avec une électrovanne contrôlée par la chambre. Cette électrovanne dirige le flux vers la pompe lorsque la chambre CCN est dans un cycle de mesure, et vers la chambre lorsqu'elle est dans un cycle de vidange. D'autre part, il faut aussi amortir les à-coups dus aux passages de l'écoulement de la pompe vers la chambre CCN et vice versa. Pour le faire, une zone tampon d'un volume de 5 litres a été placée en amont de la chambre CCN et du compteur de particules de référence de la chambre. Cette zone tampon agissant comme une chambre à diffusion, elle permet aussi l'ajout d'additif aux particules résiduelles et d'en mesurer les effets. Malheureusement, la dilution dans la chambre de mélange des aérosols résiduels échantillonnés par le CVI induit aussi un amortissement des variations en concentration de particules.

2.3 Differential Mobility Analyzer (DMA):

La mesure de la taille des particules inférieures au micron est très difficile par les méthodes optiques couramment employées (e.g. diffusion de Mie), notamment pour des tailles inférieures à 100 nm. Le moyen le plus fiable est l'utilisation d'un analyseur différentiel de mobilité (*Differential Mobility Analyser* –DMA-) permettant l'échantillonnage des particules ayant des tailles allant de 0.005 à 1 μm pour des concentrations de 1 à 10^8 cm^{-3} .

Le principe d'analyse du DMA est représenté sur la figure ci-contre. Il s'agit de sélectionner les particules suivant leur mobilité électrique Z_p :

$$Z_p = \frac{q C_c}{3\pi \eta D_p}$$

Ainsi, si l'on connaît la charge électrique d'une particule, on peut déterminer son diamètre que l'on appellera alors « diamètre de mobilité électrique ». Pour ce faire, on porte les particules à l'équilibre de Boltzmann (cf. tableau 2.2.1) en les faisant passer dans un neutraliseur de charge, le plus souvent une source β faiblement radioactive (Kr_{85} ou Ni_{35}). Le problème de cette méthode est que les grosses particules sont plus facilement chargées de 2 électrons et peuvent alors être comptées comme des particules deux fois plus petites. Pour limiter cela, un impacteur inertiel peut être placé à l'entrée pour éliminer les particules supérieures à la gamme de mesure du DMA.

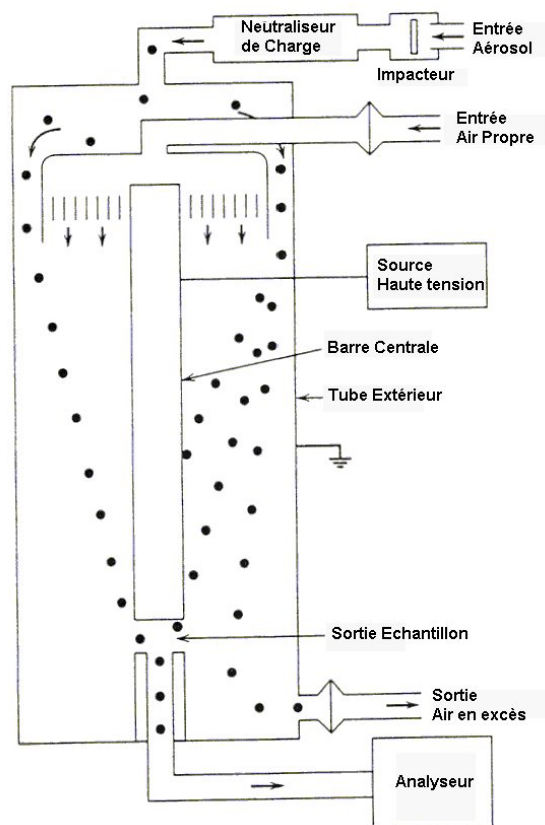


Fig. 2.2.4 : Schéma décrivant le fonctionnement d'un Differential Mobility Analyser (Hinds, 1998).

Distribution des Charges (%)									
Diamètre des Particules (μm)	Nombre de Charges								
	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
0.01	0	0	0	5.1	91.2	4.1	0	0	0
0.05	0	0	1.1	22.3	58.1	17.0	0.7	0	0
0.1	0	0.4	5.6	27.9	42.6	21.4	3.2	0.2	0
0.5	5.0	9.8	14.9	18.2	18.2	14.0	8.9	4.4	1.7
1.0	8.5	11.1	12.6	13.8	12.4	10.4	7.5	5.0	2.9

Tableau 2.2.1 : Distribution bipolaire de probabilité de charge à l'équilibre de Boltzmann calculée avec le modèle présenté par Wiedensohler (1988).

Une fois les particules chargées, elles sont placées dans un écoulement d'air propre, sec et laminaire soumis à un champ électrique. Ainsi, seules les particules ayant une mobilité électrique appartenant à la « fenêtre de mobilité », ΔZ_p , peuvent être échantillonnées dans le flux d'aérosol de sortie Q_s , puis comptées.

Pour une certaine tension appliquée V , la gamme de mobilité électrique échantillonnée par le DMA ΔZ_p est fonction de la géométrie et des débits du DMA. Elle est définie par Knutson and Whitby (1975) pour un flux d'aérosol axial et symétrique entrant dans un flux laminaire et incompressible. En négligeant l'inertie et la diffusion des particules dans le DMA, on obtient alors :

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_s + Q_a)}{2 \cdot \pi \cdot V \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right) \quad \text{éq. 2.2.2}$$

Le centre de cette classe de mobilité est de même défini telle que :

$$Z_p^* = \frac{2 \cdot Q_{sh} + Q_a - Q_s}{\pi \cdot V \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right) \quad \text{éq. 2.2.3}$$

Soit une précision sur la mobilité électrique de :

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{(Q_a + Q_s)}{(Q_{sh} + Q_{ex})} = \beta \quad \text{éq. 2.2.4}$$

où Q_a est le débit d'aérosol en entrée (polydispersé), Q_{sh} le débit d'air propre et sec entrant, Q_s le débit d'aérosol en sortie (monodispersé), Q_{ex} le débit d'air en excès sortant, L la longueur du DMA (distance entre l'entrée et la sortie de l'aérosol échantillonné dans le flux laminaire), R_{ext} le rayon du tube extérieur et R_{int} le rayon de la barre centrale.

La précision d'échantillonnage est donc fonction du rapport entre les débits appelé β . Les conditions d'utilisation d'un DMA sont optimales quand ce rapport vaut 0,1 dans le cas de nos DMA. C'est pourquoi il est indispensable que les débits au sein des DMA soient parfaitement connus et équilibrés. Ceci est d'autant plus difficile lorsque deux DMA sont placés en tandem puisque les débits interagissent entre eux, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

Globalement, les capacités d'échantillonnage du DMA sont caractérisées par sa fonction de transfert Ω . Cette fonction représente la probabilité qu'une particule d'aérosol avec une mobilité

électrique Z_p sorte du DMA. Dans le cas idéal, les débits sont conservés ($Q_a + Q_{sh} = Q_s + Q_{ex} = Q$) et la fonction de transfert du DMA a une forme triangulaire. Seulement, les défauts existant dans le DMA, et surtout la diffusion des particules nanométriques font que la fonction de transfert réelle est plus proche d'une loi normale.

Un DMA associé à un CPC forme un analyseur de spectre dimensionnel de particules appelé Differential Mobility Particle Sizer (DMPS). Il existe deux techniques d'échantillonnage permettant d'accélérer le processus d'analyse du DMA. La première consiste à faire varier la tension au sein de DMA, c'est le principe du Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Endo, 1997; Wang and Flagan, 1990). La deuxième technique fait varier les débits du flux d'aérosol et de l'air en excès (Collins et al., 2000). Dans les deux cas, le but est de faire varier les caractéristiques d'échantillonnage du DMA durant l'analyse de la concentration de particules par le CPC. Ces deux méthodes nécessitent des méthodes d'inversion lourdes qui induisent de fortes incertitudes lorsque les concentrations de particules sont relativement faibles (moins de $5000 \text{ \#/cm}^3$).

Les analyseurs différentiels de mobilité sont les principaux composants des analyseurs de l'hygroscopicité des particules HTDMA (cf. chapitre 1), et de la volatilité des particules VTDMA (cf. chapitre 4).

3 Les analyseurs d'eau nuageuse

La microphysique du nuage a été déterminée à l'aide de deux sondes optiques différentes placées dans le tunnel à vent de l'observatoire : le PVM-100A et le FSSP-100. Le *Particle Volume Monitor* ou PVM-100A (GSI, Reston, VA, Gerber, 1991) analyse les gouttelettes ayant un diamètre compris entre de 3 et 50 μm . Il permet de mesurer le contenu en eau liquide (LWC) et le rayon effectif (R_e) d'un nuage totalement liquide à l'aide d'une mesure de la lumière diffusée par les gouttelettes. Il possède une précision de 5 % sur le LWC et de 10 % sur le R_e , et a surtout servi dans ce travail de thèse à calibrer le FSSP-100 comme décrit dans le paragraphe suivant.

3.1 Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP-100)

Le Forward Scattering Spectrometer Probe ou FSSP-100 (PMS, Boulder, CO) mesure le spectre dimensionnel des gouttelettes à partir duquel peuvent être calculés le R_e , le LWC et la concentration totale. Cet appareil permet de mesurer le spectre dimensionnel des gouttes à l'aide d'un système optique. La gamme du spectre dimensionnel des gouttelettes peut varier de 1 à 15 μm de diamètre avec des classes de 1 μm jusqu'à 6 à 90 μm par pas de 6 μm suivant le nuage étudié.

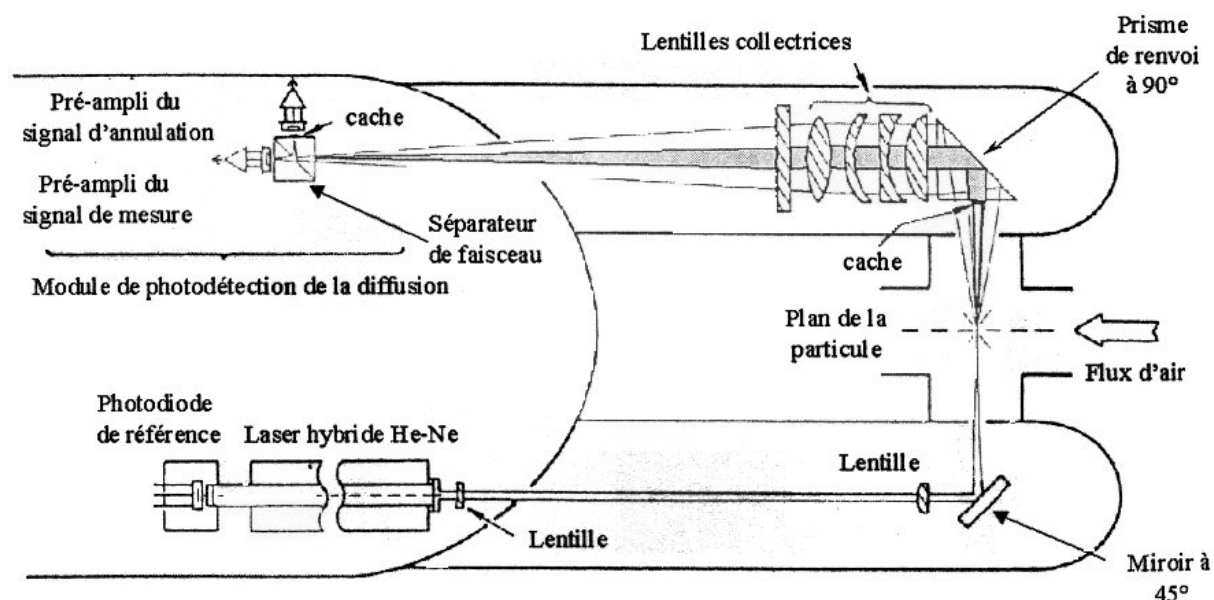


Fig. 2.3.1 : Représentation schématique du FSSP.

Le FSSP comporte un faisceau laser perpendiculaire à l'écoulement des gouttes, une photodiode mesure l'intensité de la lumière diffusée par les gouttes. Ainsi, le FSSP mesure la diffusion avant d'une goutte intégrée entre 4° et 14°. Les gouttelettes analysées sont ensuite réparties en 15 classes de diamètre. Le diamètre correspondant à chaque classe est déterminé à l'aide de courbes

d'étalonnage calculées à l'aide de la théorie de Mie en faisant l'hypothèse que la gouttelette est liquide et sphérique.

Puisqu'il s'agit d'un compteur de particules, la concentration est égale au nombre de particules, N , détectées durant l'intervalle de temps ΔT , divisée par le volume échantillonné pendant le même intervalle de temps. Soit :

$$C_{\text{tot}} = \frac{N}{S_e \cdot v \cdot \Delta t}$$

Avec S_e la surface d'échantillonnage et v la vitesse du flux. La vitesse du flux est difficile à mesurer dans le convergent à l'endroit exact de la mesure. Elle est donc estimée en comparant le LWC mesuré par le FSSP à celui du PVM.

Seulement, il existe un problème de *coïncidence* lorsque deux particules passent en même temps devant le laser, une seule sera comptée. A ceci s'ajoute le temps mort lors du traitement de l'information par l'appareil. Cela conduit à une sous-estimation de la concentration à partir de quelques centaines de particules par cm^{-3} et ce quelle que soit la gamme de taille considérée. De plus, la courbe d'étalonnage théorique indique que, lorsque les gouttelettes ont un diamètre inférieur à 5 μm , il n'existe plus de détermination unique du diamètre pour une même valeur d'énergie diffusée. On a donc une très mauvaise précision sur les petits diamètres. Ces erreurs de mesures ont été estimées à 30 % sur le diamètre et à 60 % sur la concentration, mais peuvent être ramenées à une incertitude de l'ordre de 20 % en utilisant les corrections décrites par Baumgardner et al. (1985).

Un autre problème vient du fait que le FSSP suppose que les particules sont sphériques. Ainsi, les cristaux de glace ne sont pas analysés correctement (Gayet et al., 1996). Toutefois, les conditions rencontrées n'ont jamais atteint les niveaux où ceux ci auraient pu apparaître.

Ces mesures de l'eau condensée ont été complétées par des mesures d'humidité relative effectuées avec un spectromètre H₂O construit au LaMP sur la base d'un prototype développé par le laboratoire de spectroscopie physique de Grenoble. Ces mesures n'ayant été utilisées que pour vérifier certaines des données du PVM, du FSSP et de l'humidité relative classique, les informations relatives à son utilisation se trouvent en Annexe 4 de ce travail.

4 Les Echantillonneurs

4.1 Le Round Jet Impactor (RJI)

Le principe de fonctionnement est décrit dans Maser (1994). C'est le principe d'un impacteur inertiel. L'utilisation d'une tête d'impaction dont la distance d'impaction varie, permet de changer le diamètre de coupure de l'aérosol échantillonné.

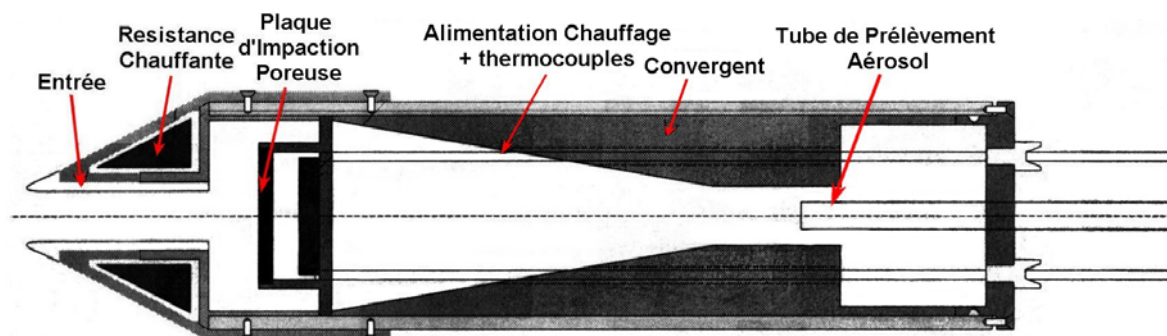


Figure 2.4.1 : Schéma descriptif du Round Jet Impactor

Le RJI utilisé au PDD est semblable à celui décrit par Schwarzenboeck (2000b) dont la courbe d'étalonnage est présentée sur la fig. 2.4.2 Il a été placé dans la veine de mesure de telle manière que les conditions d'échantillonnage soient isocinétiques. La tête d'impaction et le débit d'échantillonnage utilisé (60 l/min) correspondent à un diamètre de coupure de 5 μm .

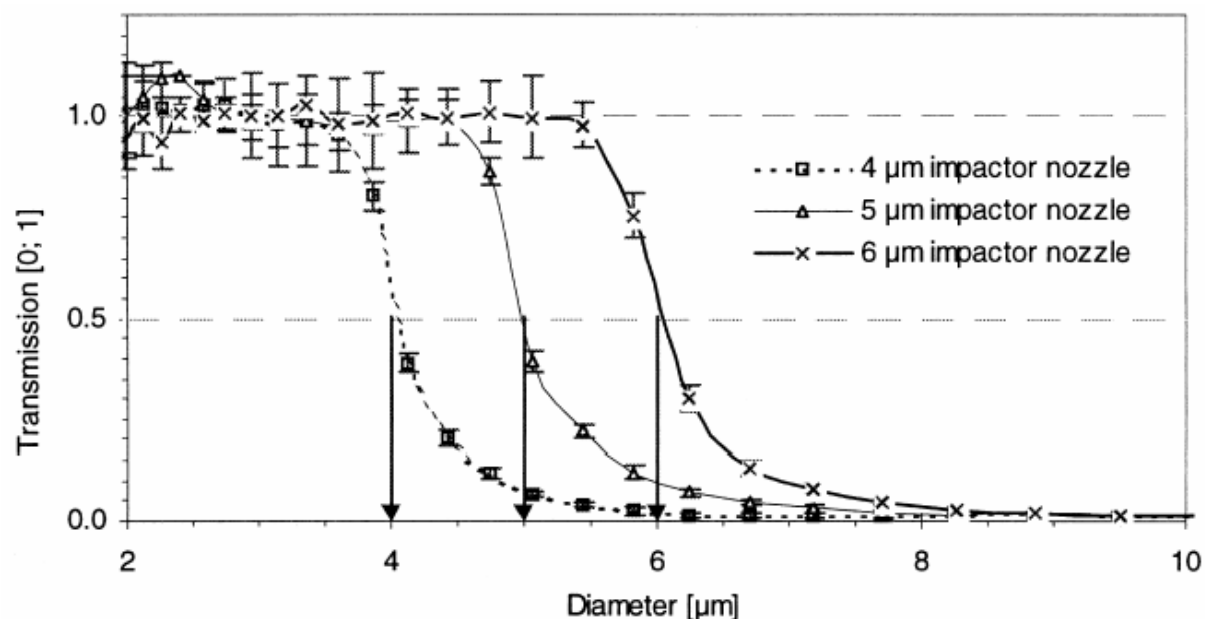


Figure 2.4.2 : Efficacité de transmission expérimentale et diamètres de coupures à 50 % du RJI pour les têtes d'impaction de 4, 5, 6 μm . Les barres d'erreurs correspondent à un écart type en dessous et au dessus de la moyenne (Schwarzenboeck et al., 2000).

4.2 Le Counterflow Virtual Impactor (CVI)

4.2.1 Principe de fonctionnement

Le Counterflow Virtual Impactor (CVI) a été développé pour échantillonner les éléments nuageux (gouttelettes et/ou cristaux) tout en rejetant les aérosols interstitiels (Anderson, 1994; Noone, 1988b;a; Ogren, 1985; Schwarzenboeck and Heintzenberg, 2000).

Le CVI utilise une barrière inertielle pour exclure les gaz et les particules entourant les gouttelettes. Il récupère et évapore alors ces dernières si elles ont plus grosses qu'un certain diamètre aérodynamique. Les particules et les gaz résiduels provenant de l'évaporation des hydrométéores peuvent ensuite être transportés vers différents systèmes d'analyse. Etant donnée la taille des hydrométéores étudiés, le CVI doit pouvoir opérer dans une gamme de taille allant de quelques micromètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Le principe du CVI est présenté sur la figure ci-dessous (Schwarzenboeck and Heintzenberg, 2000) et est décrit dans l'Annexe 3.

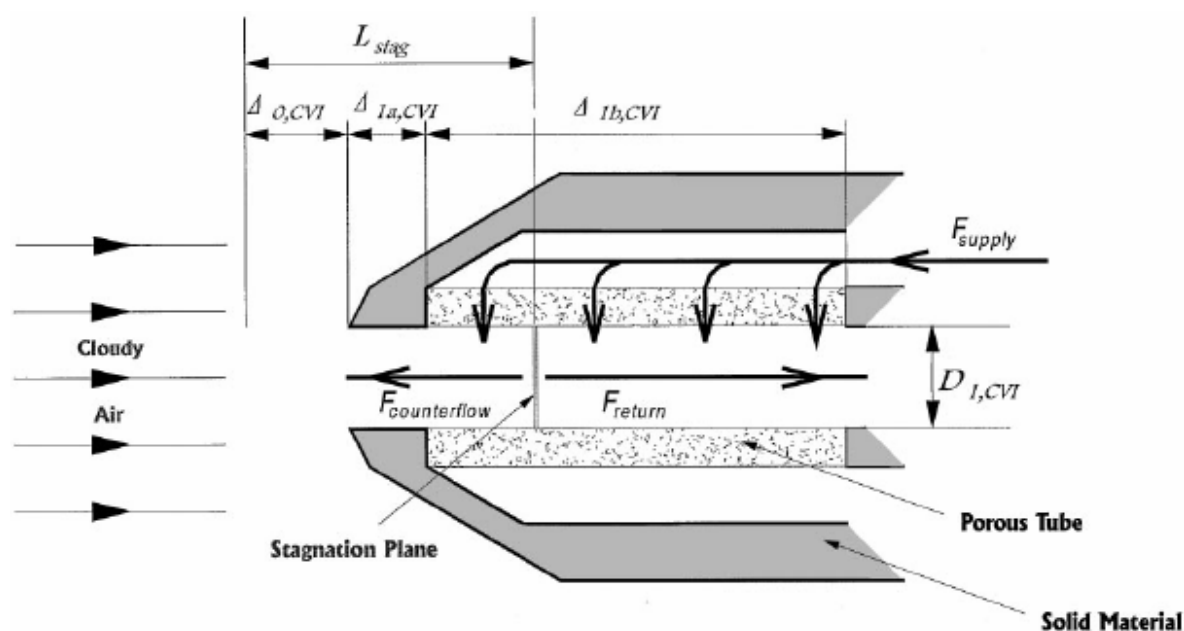


Figure 2.4.3 : Principe de fonctionnement du CVI. Par conservation de la masse : $F_{\text{supply}} - F_{\text{return}} = F_{\text{counterflow}}$. Le plan de stagnation indique le plan de vitesse axiale nulle.

Cette description est complétée par un calibrage du CVI par comparaison avec le FSSP, qui se trouve également en annexe 3. Ce calibrage complète les travaux de Vocourt (2003) et Sellegri (2002). Dans ces deux études, les données du CVI ont été utilisées de manière relative pour palier une efficacité de prélèvement très faible (30%) et notre conclusion est similaire. Toutefois, notre calibrage montre aussi que cette efficacité de prélèvement du CVI varie fortement et pour une échelle de temps très courte. De plus, l'efficacité dépend de plusieurs paramètres indépendants

(diamètre des particules, vitesse dans le tunnel à vent, etc.) dont il n'a pas été possible de quantifier avec précision les influences respectives. Ainsi, il est, dans notre étude, très difficile d'utiliser les données CVI sans une estimation de la taille des noyaux de condensation, dont nous ne disposions pas lors des campagnes 2000 et 2001. L'incertitude sur la mesure pour les petites échelles de temps est trop importante et est assujettie à la stabilité de paramètres que nous ne contrôlions pas. Par suite, il a été décidé de ne pas utiliser les données du CVI lors de l'étude exposée dans le chapitre 3.

Chapitre 3 Analyse des données

1 Introduction

L'objectif de notre travail est donc de compléter les résultats obtenus par Sellegri et al. (2003b) relatifs à l'activation des CCN, en nous fondant sur une approche quelque peu différente, dictée par la climatologie des relations entre des paramètres caractéristiques des aérosols et de la microphysique du nuage. L'instrumentation décrite au chapitre précédent permet de restituer quatre paramètres importants : le FSSP nous donne le spectre des gouttelettes, le CPC placé en aval du RJI nous donne la concentration de particules interstitielles. Ainsi, la concentration totale des gouttelettes (N_{FSSP}), le contenu en eau du nuage (LWC), le rayon effectif des gouttelettes (R_e), et la concentration de particules interstitielles (N_{RJI}) sont disponibles avec une fréquence de mesure de 1 Hz. Le quatrième paramètre est le rapport en concentration de particules d'aérosol qui ont servi de noyaux de condensation.

Le chapitre précédent a montré qu'il existe une perte de particules trop importantes lors de la récupération des gouttelettes par le CVI qui ne peut être calculée avec précision pour le moment. Par suite, la détermination de ce taux a été effectuée à l'aide du nombre de gouttelettes mesurées par le FSSP en faisant l'hypothèse qu'une gouttelette correspond à un CCN. Ainsi, on néglige l'incorporation des particules dans les gouttelettes par collision-coalescence ce qui est valable pour des contenus en eau inférieurs à 0.5 g.m^{-3} (Flossmann et al., 1985; Hallberg et al., 1997). Toutefois, le RJI possède un diamètre de coupure théorique à $5 \mu\text{m}$ (cf. figure 3.1.1) et le FSSP mesure des gouttelettes de diamètre inférieur à $5 \mu\text{m}$.

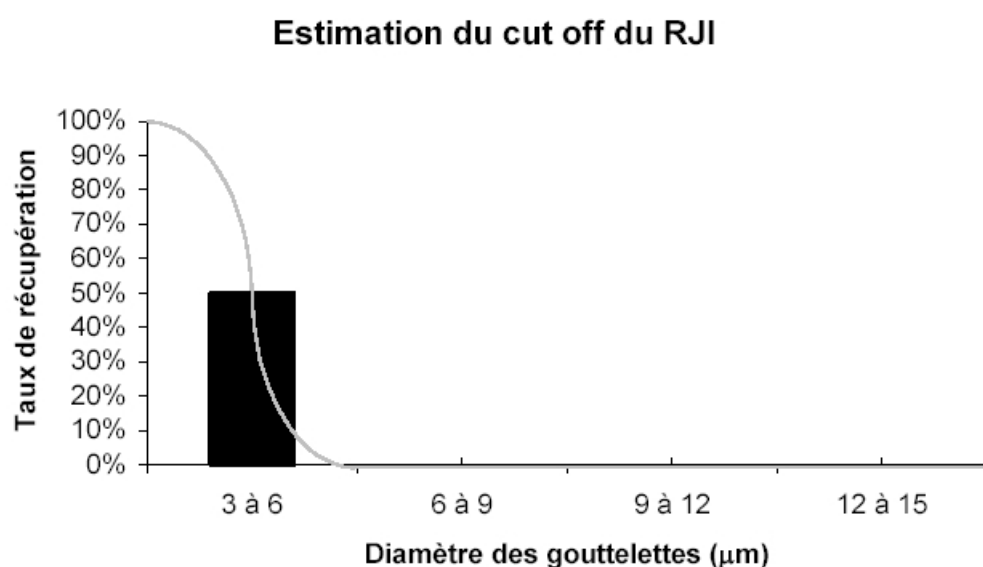


Figure 3.1.1 : Représentation schématique du diamètre de coupure du RJI (en gris) à $5 \mu\text{m}$ ramené au FSSP (noir, range 1).

Ainsi, pour calculer la concentration totale de particules, il faut enlever 50% de la concentration de la 1^{ère} classe du FSSP (ΔN) à la somme des particules comptées avec le FSSP et en aval du RJI. Considérant que les observations déterminent le fractionnement entre les particules activées et non-activées, nous définissons un taux de fractionnement des particules dans le nuage (F_{Np}) et la concentration totale de particules (N_{CN}), tel que :

$$F_{Np} = \frac{N_{FSSP}}{N_{FSSP} + N_{RJI} - \Delta N} = \frac{N_{CCN}}{N_{CN}} \quad \text{éq. 3.1.1}$$

A partir de là, une première analyse du comportement de ces quatre paramètres (N_{CN} , F_{Np} , LWC et Re) est faite par une description de leurs variations lors des événements nuageux pris séparément. Cette étude est ensuite intégrée par un traitement statistique de l'ensemble des données recueillies afin d'identifier les relations entre ces paramètres et notamment les relations entre CN, indicateur d'anthropisation des masses d'air, et les paramètres de microphysique du nuage. Cette analyse sera complétée à l'aide d'un modèle de nuage 1D qui permettra de mieux comprendre les différences entre l'approche théorique basée sur la loi de Köhler et nos résultats expérimentaux. Enfin, plusieurs approches seront présentées afin d'améliorer la prise en compte de l'effet indirect de l'aérosol dans les GCM.

2 Description des Événements Nuageux

2.1 Etudes précédentes dans la littérature

Un certain nombre d'études sur le fractionnement en nombre des particules est disponible dans la littérature. Celles-ci ont été obtenues à la fois lors de mesures au sol et lors de campagnes aéroportées en comparant soit le nombre de particules sous le nuage avec le nombre de gouttelettes, soit, plus rarement, le nombre de particules interstitielles et le nombre de gouttelettes, en utilisant un compteur de particule et un FSSP. Le taux de fractionnement en nombre de particules mesuré est extrêmement variable. Il est compris entre 0.09 et 1 (cf. tableau 3.2.1) et présente des différences importantes d'un site à l'autre même lorsque les concentrations totales de particules sont très similaires.

Sites	Ev.	CCN (#.cm ⁻³)	CN (#.cm ⁻³)	LWC (mg.m ⁻³)	Re (μm)	F _{Np}
Kleiner Feldberg (Hallberg et al., 1994)	1	326 ± 31	1731 ± 70	122 ± 14		0.19 ± 0.1
	2	327 ± 47	2671 ± 362	483 ± 44		0.09 ± 0.01
	3	289 ± 21	2742 ± 114	430 ± 35		0.09 ± 0.01
Jungfraujoch (Baltensperger et al., 1998)		<550				
Great Dun Fell (Martinsson et al., 1999)	1	1500 ± 150	2500 ± 200	360 ± 90	4.1 ± 0.3	0.6 ± 0.1 ¹
	2	380 ± 220	650 ± 200	700 ± 150	7.9 ± 1.1	0.58 ± 0.5 ¹
	3	190 ± 120	250 ± 180	570 ± 30	8.7 ± 1.2	0.76 ± 1.1 ¹
	4	180 ± 60	190 ± 60	330 ± 60	6.7 ± 0.9	0.95 ± 0.6 ¹
	5	300 ± 60	300 ± 60	720 ± 110	7.3 ± 0.5	1.00 ± 0.4 ¹
PDD (CIME) (Schwarzenböck et al., 2000)	1	≤ 300	500 à 1000	≤ 150		0.17 ² - 0.45
	2	≤ 500	500 à 1000	≤ 450		0.4 ² - 0.92
Tenerife (Martinsson et al., 2000)		150 - 3000	400 - 4000			

Tableau 3.2.1 : Comparaison des taux de fractionnement en nombre mesurés lors de campagnes au sol

Théoriquement, pour une même quantité d'eau disponible dans un nuage, plus la concentration en nombre de particules N_{CN} est élevée, plus le taux de fractionnement devrait être faible (à cause de la compétition pour la vapeur d'eau). Pourtant, les études sur le taux de fractionnement en nombre ne s'accordent pas sur le fait que ce taux soit directement dépendant de la concentration de CN. Ainsi, pour des stratocumulus continentaux, il a été observé que la fraction de particules activées dont le diamètre est supérieure à 0.17 μm est d'environ 0.9 pour des concentrations inférieures à 500 cm⁻³ (Gillani et al., 1995). Pour des CN plus importantes, le taux de fractionnement décroît avec l'augmentation de la concentration (Gillani et al., 1995; Raga et Jonas, 1993). De même, Martin et al. (1994) et Martinsson et al. (1999) ont mesuré des taux de fractionnement proche de 1 pour des masses d'air maritimes/de fond avec des faibles concentrations d'aérosol ($N \leq 300$ cm⁻³ avec un diamètre de particules $D_p \geq 0.1$ μm) et un taux plus faibles pour des masses d'air continentales ($N \geq 400$). Cette faiblesse du taux de fractionnement est d'autant plus marquée lorsque la concentration de particules atteint une limite. En effet, Khlystov et al. (1996) ont montré que pour un site côtier les concentrations de gouttes ne dépassent pas les 500 cm⁻³, même si la concentration totale de particules ($D_p \geq 0.02$ μm) d'une masse d'air polluée atteint des valeurs très élevée (17600 cm⁻³ dans leur cas). De façon analogue, Reid et al. (1999) ont trouvé dans des cumulus formés dans un feu de biomasse que lorsque les concentrations de

¹ Calculés à partir des données fournies par les auteurs ; ² $LWC_{CVI}=50\text{mg.m}^{-3}$

particules appartenant au mode d'accumulation sont supérieures à $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-3}$, les variations de concentration n'ont pas d'effet significatif sur le rayon effectif du nuage. Pourtant, Baltensperger et al. (1998) mesurent des taux de fractionnement indépendants de la concentration en particules, pour un contenu en eau constant (impliquant des tailles de gouttelettes décroissantes lorsque le nombre de CN augmente). Nous ne savons pas néanmoins s'il est seulement question de nombre de particules ou si la chimie de ces particules entre en jeu, puisque les concentrations élevées sont rencontrées pour des masses d'air polluées et les faibles concentrations correspondent à des masses d'air plus propres.

2.2 Description des événements nuageux analysés au PdD

Afin de mieux identifier les paramètres prédominants pour l'activation des particules en gouttelettes de nuages, nous allons, dans un premier temps, décrire certains événements nuageux types échantillonnés au Puy de Dôme durant les campagnes 2000 et 2001. Pour des raisons qui seront explicitées dans le paragraphe suivant, et pour faciliter la lecture de ce paragraphe, les 20 journées de mesures sont séparées en trois catégories suivant la concentration moyenne de particules mesurée :

- a. $N_{\text{CN}} < 700\text{ particules/cm}^3$ pour un aérosol de type maritime/de fond ;
- b. $700 < N_{\text{CN}} < 2200\text{ particules/cm}^3$ pour un aérosol de type continental ;
- c. $N_{\text{CN}} > 2200\text{ particules/cm}^3$ pour un aérosol de type continental pollué ;

Cette classification est conforme aux résultats obtenus par Sellegri et al. (2003b) sur la base de la concentration en masse des particules. Nous ne présentons ici que 9 journées parmi les 20 échantillonnées, caractéristiques des trois masses d'air et correspondants à la présence de nuages de contenu en eau bien distincts. Ces journées illustreront la variabilité des relations entre les différents paramètres proposés dans les paragraphes suivants. Pour chacun des événements nous décrirons les principales variations des paramètres étudiés ainsi que le rapport entre rayon volumique moyen et rayon effectif qui permet de mieux caractériser le type de nuage étudié. Les mesures analogues rencontrées dans la littérature et présentées dans les tableaux 3.2.1 et 3.2.2 serviront alors de références. Cette description est quelque peu fastidieuse mais permet d'illustrer la très grande variabilité des événements étudiés.

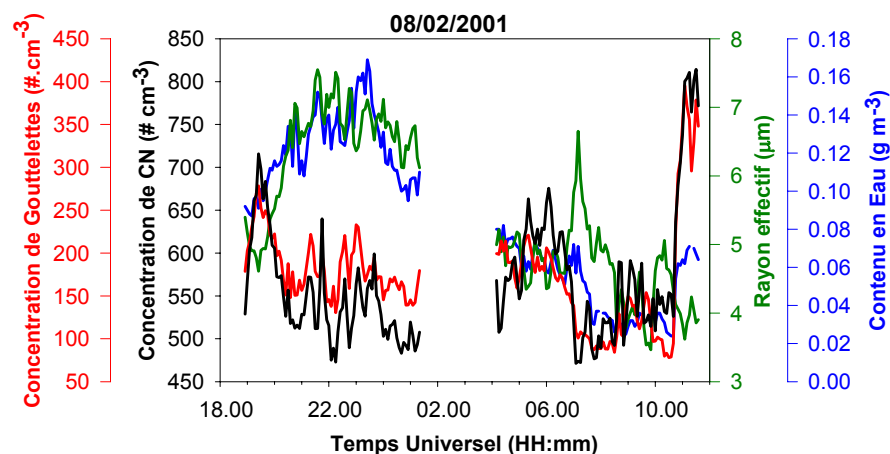
Caractéristiques	Auteurs / Programme	CN (#.cm ⁻³)	LWC (mg.m ⁻³)	F _{Np}	k
Spectre dimensionnel des gouttelettes monodispersé					1
Stratocumulus	Martin et al. (1994)	- (maritime)			0.8 ± 0.07
		- (continentale)			0.68 ± 0.07
	Reid et al. (1999) SCAR-B	3000 - 30000	< 500		0.56 ± 0.04
	McFarquar et Heymsfield (2001)	< 500	145	-	0.83 ± 0.08
	INDOEX	500 – 1500	130	-	0.79 ± 0.07
Stratus	Gultepe et al. (1996)	> 1500	159	< 0.4	0.73 ± 0.1
		100	300	~1	0.81
Cumulus Reid et al.(1999)		1500		0.33	0.68
	SCAR-B	3000 - 30000	< 400		0.79 ± 0.04
	TARFOX	3000	< 500		0.77 ± 0.04
	ASTEX	100 - 400	10 - 1600		0.61 ± 0.04

Tableau 3.2.2 : Comparaison des paramètres k pour différents types de nuages et de masses d'air.

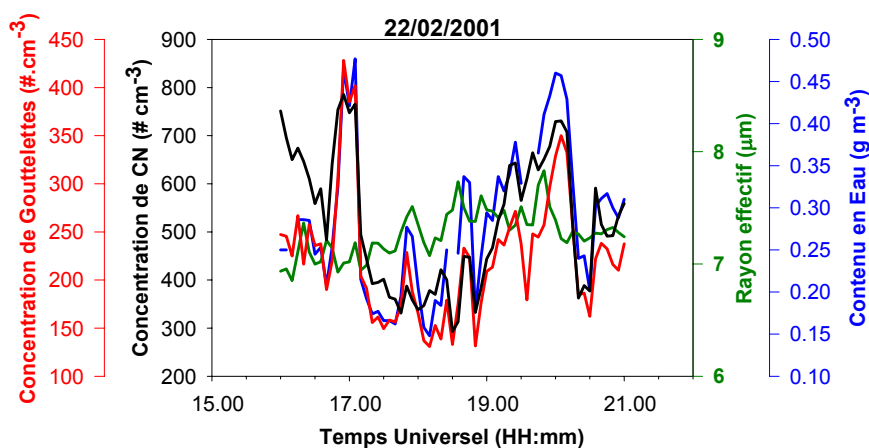
2.2.1 Masses d'air de type maritime/de fond

Les deux journées présentées pour caractériser les masses d'air maritimes/de fond rencontrées au PDD sont celles possédant les plus faibles valeurs moyennes de concentration de CN (N_{CN}). Ainsi, l'événement nuageux du 8 février 2001 (cf. figure 3.2.1a) est caractérisé par un contenu en eau faible (LWC) qui vaut en moyenne 0.09 g/m³ et varie de 0.02 à 0.17 g/m³, pour un rayon effectif (Re) compris entre 3.6 et 7.6 µm. La masse d'air est constituée de particules dont N_{CN} varie de 470 à 810 #.cm⁻³ alors que la concentration de CCN (N_{CCN}) évolue entre 80 et 400 #.cm⁻³. A contrario, l'événement nuageux du 22 février 2001 (cf. figure 3.2.1b) est caractérisé par un contenu en eau plus important d'une valeur moyenne de 0.28 g/m³ qui varie de 0.15 à 0.48 g/m³, pour un rayon effectif entre 6.9 et 7.8 µm. La masse d'air est constituée de particules dont la concentration totale varie de 310 à 790 #.cm⁻³ pour une concentration de CCN évoluant entre 130 et 430 #.cm⁻³ amenant un taux de fractionnement moyen de 0.44. Cette dernière possède d'ailleurs des caractéristiques proches du 2^{ème} événement analysé par Martinsson et al. (1999). Toutefois, la sursaturation en présence lors de la formation du nuage qu'ils ont analysé devait être plus forte puisqu'ils ont mesuré des valeurs de F_{Np} (0.58). De plus, le nuage possédait un LWC et un Re moyen plus importants (resp. de 0.7 g/m³ et 7.9 µm).

Cas Maritimes/De Fond

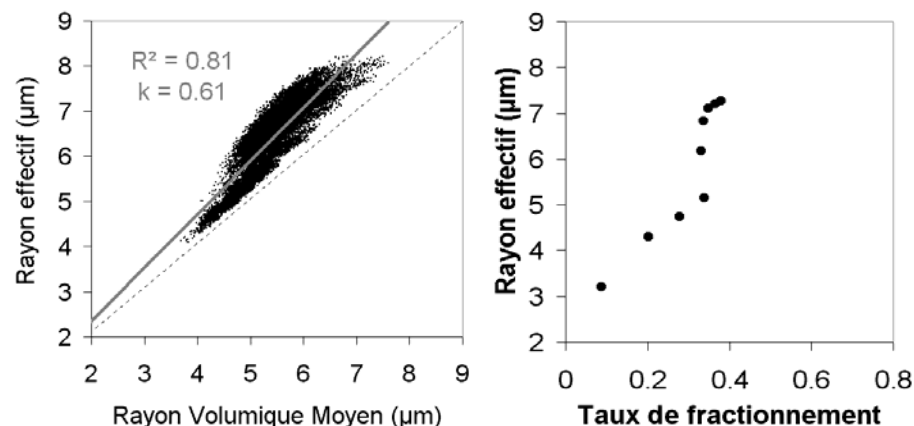


(a)



(b)

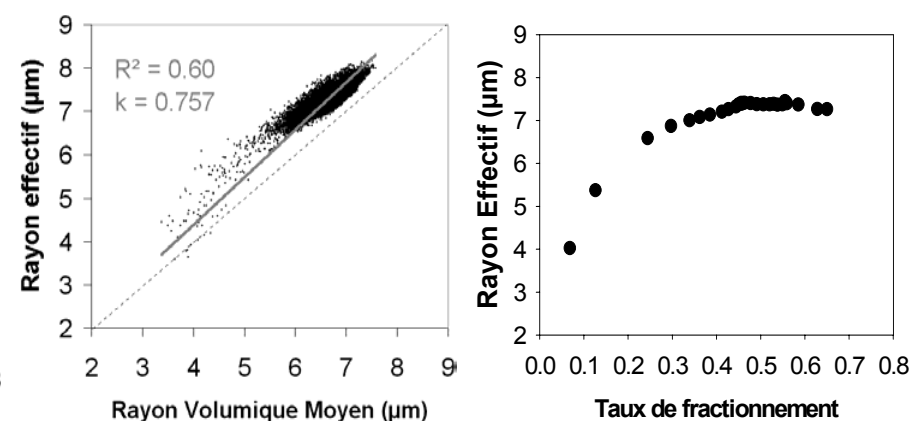
Figure 3.2.1 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 8 février 2001 et du (b) 22 février 2001 (moyennés sur 5 min).



(a)

(b)

Figure 3.2.2 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m⁻³ (b) pour le 8 février 2001.



(a)

(b)

Figure 3.2.3 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m⁻³ (b) pour le 22 février 2001.

Pour ces deux journées, les variations de N_{CCN} suivent celles de N_{CN} avec des coefficients de corrélation respectifs de 0.81 et de 0.77 pour le 8 et le 22 février 2001. Par suite, F_{Np} reste assez stable durant la période d'échantillonnage, mais augmente avec LWC puisqu'il passe de 0.3 à 0.44 entre le 8 et le 22 février 2001. Dans ce cas, cela s'accompagne d'une augmentation plus forte que pour le 08/02/01 du rayon effectif moyen de 5.6 à 7.3 μm . Le rayon effectif est plutôt corrélé au LWC le 8 février (coefficient de corrélation de 0.86) et à N_{CCN} le 22 février (coefficient de corrélation de 0.91). Toutefois, l'événement nuageux du 8 février se finissant, l'influence de N_{CCN} devient plus importante au fur et à mesure que le contenu en eau du nuage diminue. Ainsi, à 6h30, le rayon effectif augmente de 2 μm pour une très faible variation de LWC et une baisse de la concentration de CCN de 100 $\# \cdot cm^{-3}$.

Ces différences dans le comportement du rayon effectif se voient aussi sur les figures 3.2.2 et 3.2.3. Ces événements nuageux montrent une corrélation entre le rayon effectif et le rayon volumique moyen significative. Il existe une forte dispersion des mesures autour de la droite de régression linéaire. De plus, on remarque qu'il existe deux groupes d'échantillons qui se répartissent le long de cette droite le 8 février. Les deux groupes d'échantillons se séparent vers un rayon effectif de 5 μm , et montrent une évolution linéaire différente. Le premier groupe ayant une pente plus faible que le deuxième, laisse à penser qu'ils proviennent de deux masses d'air différentes. Cela s'accorde avec la figure 3.2.2b, où l'on peut voir les variations du rayon effectif suivant le taux de fractionnement des particules (F_{Np}) pour un même contenu en eau. En effet, cette courbe montre un maximum de F_{Np} de 0.35 lorsque le rayon effectif augmente de 3 à 5 μm . Ensuite, F_{Np} augmente au-dessus de 6 μm de R_e comme si l'aérosol ayant servi à former le nuage était différent. Toutefois, il est difficile d'en déduire à quel type d'aérosol ce comportement se rapporte. Globalement, la relation R_e-R_v du 22 février donne un coefficient k d'environ 0.67, soit une relation similaire à celle trouvée par Martin et al. (1994) pour un nuage stratocumulus évoluant dans une masse d'air continentale. A contrario, la relation R_e-R_v du 22 février (fig. 3.2.3a) montre une dispersion des données autour de la régression linéaire entre R_e et le rayon volumique moyen avec une pente (k) de 0.76. Le coefficient de détermination ayant une valeur de 0.6, il permet tout de même d'estimer cette valeur acceptable. Ce coefficient k est proche de la valeur proposée par Martin et al. (1994) pour un stratocumulus marin (0.8). Ce qui montre que les apports d'air continental n'ont pas été très importants et que le nuage a gardé ses caractéristiques « marines ». L'évolution de R_e en fonction de F_{Np} est exponentielle et est quasi-constante vers 7.4 μm au-dessus d'un F_{Np} de 0.3.

Cas Continentaux (1ère partie)

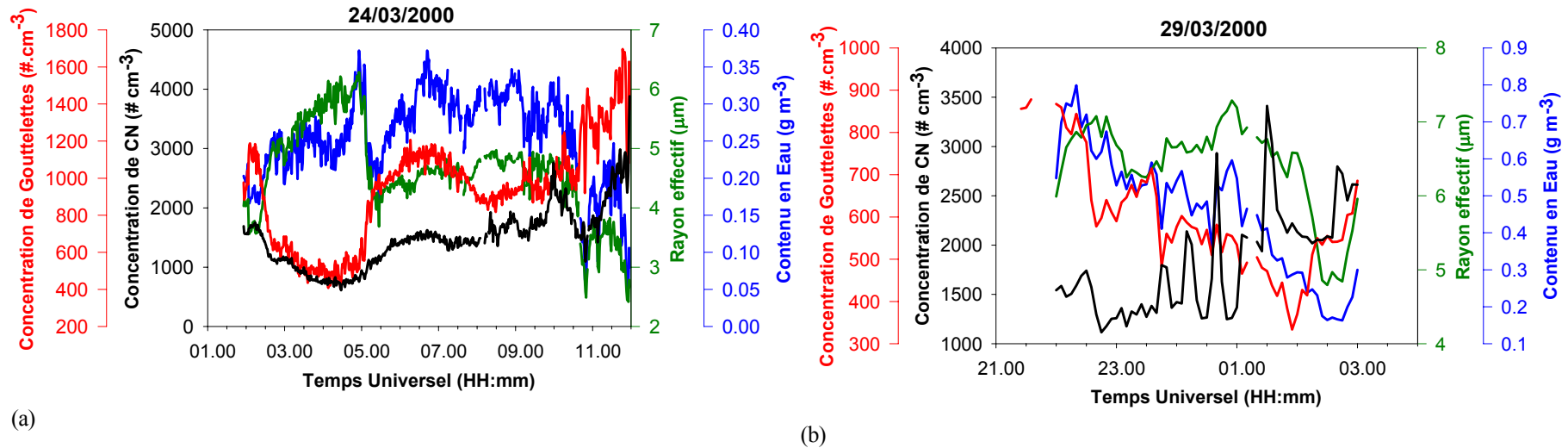


Figure 3.2.4 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 24 mars 2000 (moyennés sur 1 min) et du (b) 29 mars 2000 (moyennés sur 5 min).

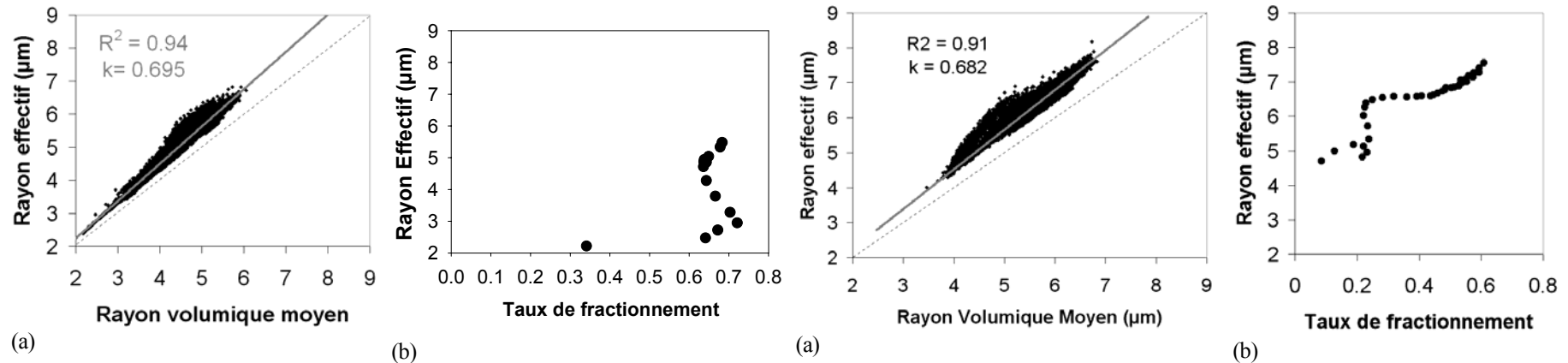
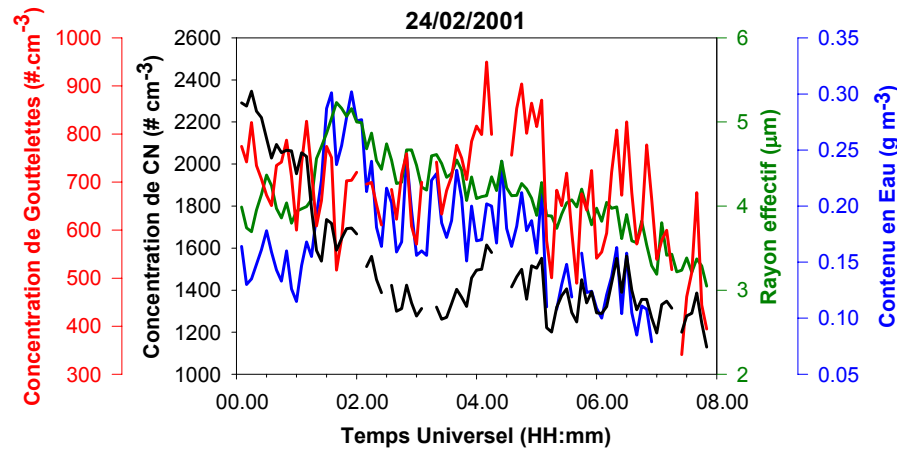


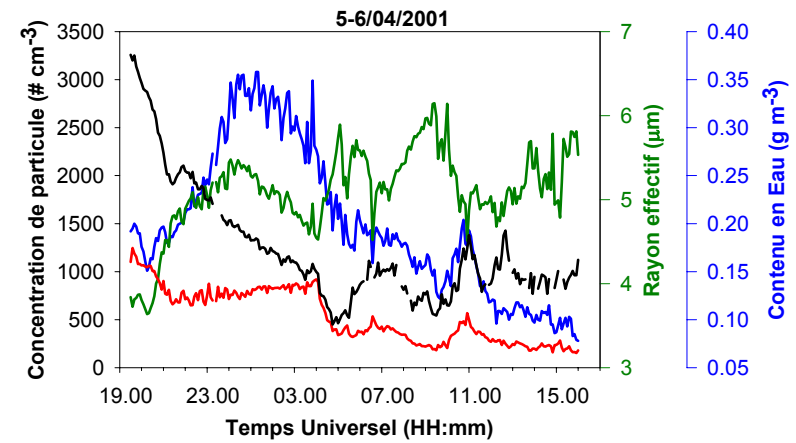
Figure 3.2.5 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m⁻³ (b) pour le 24 mars 2000.

Figure 3.2.6 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m⁻³ (b) pour le 29 mars 2000.

Cas Continentaux (2^{ème} partie)

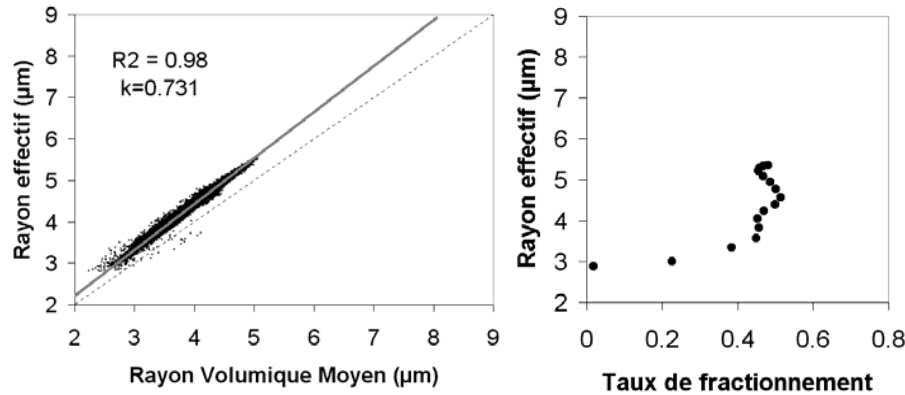


(a)

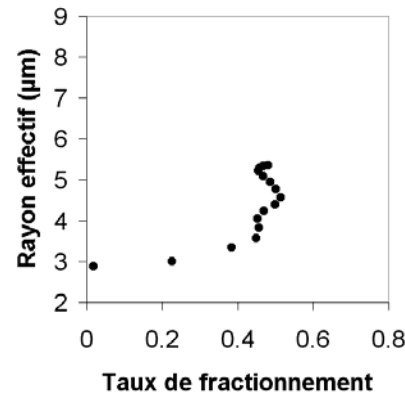


(b)

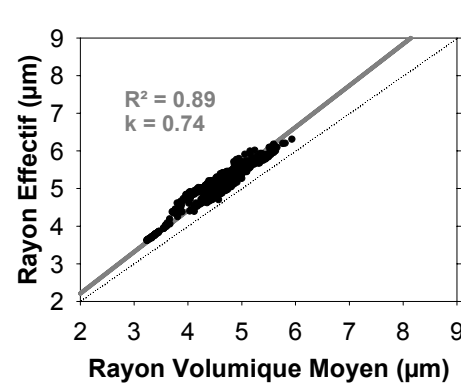
Figure 3.2.7 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 24 février 2001 et du (b) 5 et 6 avril 2001 (moyennés sur 5 min).



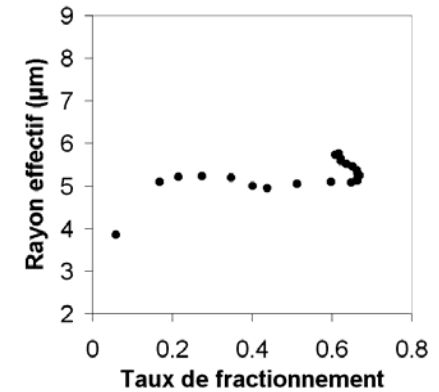
(a)



(b)



(a)



(b)

Figure 3.2.8 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 24 février 2001.

Figure 3.2.9 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen moyenné sur 5 min. (a) et en fonction du taux fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour les 5 et 6 avril 2001.

2.2.2 Masses d'air de type continental

Les quatre journées présentées pour caractériser les masses d'air continental le plus souvent rencontrées au PDD sont les plus représentatives. Elles montrent toutefois une grande diversité des paramètres rencontrés bien que l'origine des masses d'air soit similaire. En effet, bien qu'elles possèdent des valeurs moyennes de concentration de CN (N_{CN}) assez proches (1500 ± 500 , 1800 ± 600 , 1600 ± 300 et $1200 \pm 600 \text{ cm}^{-3}$ dans l'ordre de présentation des figures). Les concentrations de CCN (N_{CCN}), les caractéristiques microphysiques des nuages (rayon effectif (Re) et contenu en eau (LWC)) et leurs comportements respectifs sont tout à fait différents.

Ainsi, la journée du 24 mars 2000 est celle qui possède un des taux de fractionnement (F_{Np}) les plus importants avec une valeur moyenne de 0.65 ± 0.11 alors que les autres ne dépassent pas 0.46 (24 février et avril 2001) et descendent jusqu'à 0.37 ± 0.15 (29 mars 2000). La figure 3.2.7b fournit un exemple où la variabilité du F_{Np} est très grande sur pratiquement toute sa gamme de valeur entre 0 (nuage évaporé) et 1. Cela s'explique très certainement par l'advection de masses d'air différentes du début de l'événement nuageux jusqu'à 3h du matin le 6 avril, où l'on voit que la concentration totale de particules passe de $3500 \text{ \#.cm}^{-3}$ à une valeur moyenne de $1000 \text{ \#.cm}^{-3}$. De plus, ces variations de F_{Np} sont difficilement imputables à une forte augmentation de LWC puisque le contenu en eau du 29 mars 2000 est un des plus importants des deux campagnes réunies avec une valeur moyenne de $0.46 \pm 0.16 \text{ g/m}^3$. Les trois autres événements nuageux possèdent des contenus en eau proches de 0.25 ± 0.07 , 0.17 ± 0.05 et $0.2 \pm 0.08 \text{ g/m}^3$ (dans l'ordre de présentation des figures). En fait, le contenu en eau agit surtout sur le rayon effectif qui passe de $4.2 \pm 0.5 \text{ \mu m}$ le 24/02/01 à $4.6 \pm 0.8 \text{ \mu m}$ le 24/03/00 pour être à $6.4 \pm 0.7 \text{ \mu m}$ le 29/03/00. La seule exception reste le 5-6/04/2001 avec un Re moyen de 5.1 ± 0.5 .

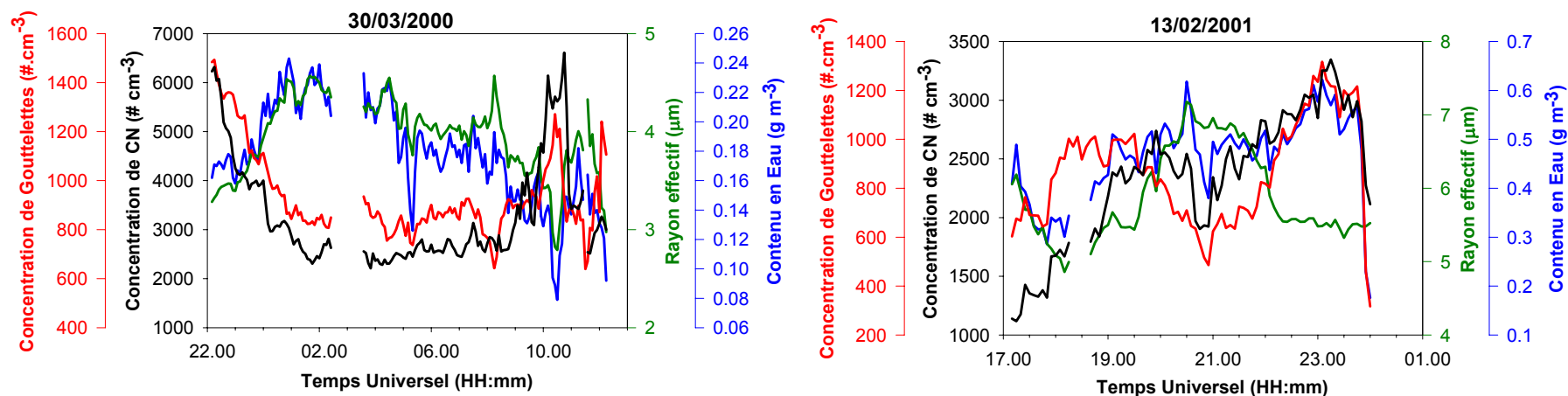
Dans l'ensemble, la journée la plus homogène des cas continentaux non pollués reste le 24/02/01. En effet, l'évolution de Re en fonction du rayon volumique moyen (cf. fig. 3.2.8a) montre une bonne linéarité ce qui implique que l'événement nuageux a eu lieu pour la même masse d'air. Le coefficient k est de 0.73, soit au-dessus de la valeur trouvée par Martin et al. (1994) pour un stratocumulus continental, mais bien plus bas que celle pour un stratocumulus marin. En fait, il est égal au coefficient k trouvé par McFarquar et Heymsfield (2001) pour N_{CN} supérieur à 1500 cm^{-3} . Cela est intéressant puisque cette valeur correspond à un stratocumulus évoluant dans une atmosphère marine polluée. De même, la journée du 29/03/00 (cf. fig. 3.2.9a) possède un

coefficient k de 0.74 malgré de fortes concentrations de CN au début de l'événement et un coefficient de détermination de 0.89 après une moyenne sur 5 minutes (minimise la dispersion des valeurs).

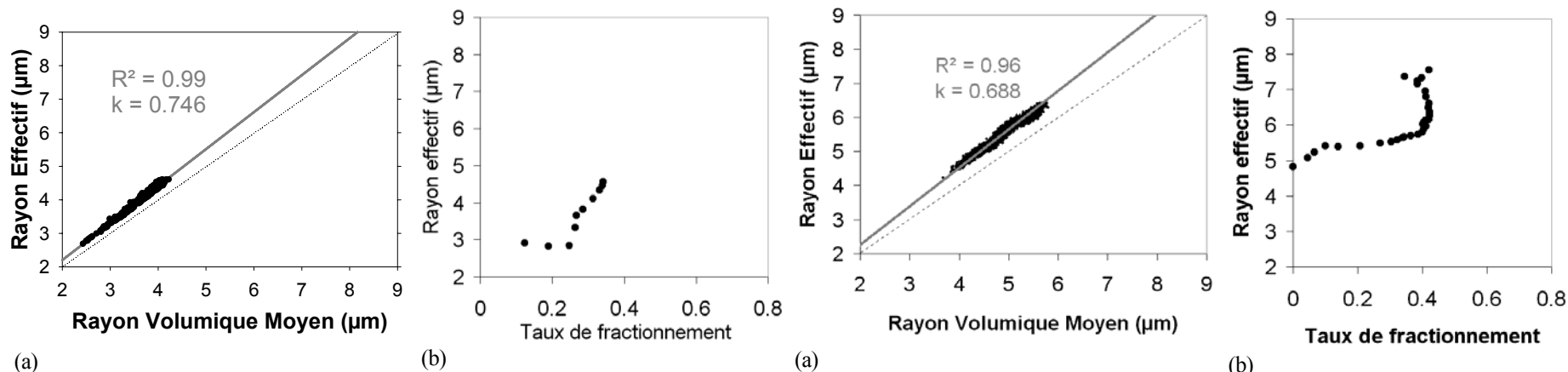
Les deux autres événements nuageux sont par contre beaucoup plus proches des stratocumulus continentaux analysés par Martin et al. (1994) avec des paramètres k de 0.70 pour le 24/03/00 et de 0.68 pour le 29/03/00 (cf. fig. 3.2.5a et 3.2.6a). Cela fait du 29 mars 2000 la journée la plus « continentale » du point de vue du critère de Martin et al. (1994), en dépit d'intrusions d'air pollué (pics de concentration) visibles sur la figure 3.2.4b. Cette masse d'air polluée se généralisera d'ailleurs le 30 mars, événement nuageux qui sera présenté par la suite. Comme on a pu le voir précédemment, les variations dans le comportement des différents paramètres se traduisent pour ces deux journées par l'apparition de deux groupes d'échantillons possédant des pentes différentes. Dans le cas de la figure 3.2.5a, par exemple, le groupe de valeurs correspondant aux plus grands rayons effectifs fait augmenter la pente de la droite de régression. Ainsi, ce groupe de valeur a changé une pente initiale plus proche de 0.68. De plus, ces grands rayons effectifs permettent de déduire que ces mesures ont pu être faites en présence d'air maritime. Ce changement se voit aussi sur la figure 3.2.5b au-dessus de $5\text{ }\mu\text{m}$. Pour la figure 3.2.6b, la forme de la courbe peut être due aussi à ce changement de masse d'air. Mais la présence de LWC très important (supérieur à 0.5 g/m^3) fait que ce cas sort du cadre que nous nous étions fixé (cf. § 3.1).

Il est intéressant de voir que la figure 3.2.9b montre une évolution exponentielle du rayon effectif avec le taux de fractionnement des particules assez similaires à celui observés le 22/02/01 jusqu'à un peu plus de $5\text{ }\mu\text{m}$ de R_e . Ensuite R_e stagne jusqu'à un F_{Np} maximal de 0.67 et a un comportement proche de celui que l'on peut observer avec la modélisation pour un même type d'aérosol (cf. § 3.4.1).

Cas Pollués



(a) (b)
Figure 3.2.10 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 30 mars 2000 et du (b) 13 février 2001 (moyennés sur 5 min).



(a) (b)
Figure 3.2.11 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de $0.03 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (b) pour le 30 mars 2000.

(a) (b)
Figure 3.2.12 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de $0.03 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (b) pour le 13 février 2001.

2.2.3 Masses d'air de type pollué

Les deux journées présentées pour caractériser les masses d'air continental pollué rencontrées au PDD sont les seules qui ont pu être observées. La journée du 30 mars 2000 est la plus caractéristique avec une concentration de CN (N_{CN}) moyenne de $3300 \pm 1100 \text{ cm}^{-3}$ alors que celle du 13 février 2001 ne fait que $2400 \pm 560 \text{ cm}^{-3}$. A contrario, les concentrations de CCN (N_{CCN}) sont assez proches avec en moyenne respectivement $940 \pm 180 \text{ \#.cm}^{-3}$ et $870 \pm 210 \text{ \#.cm}^{-3}$. Ces valeurs ne sont pas exceptionnelles puisqu'elles sont encore loin des $3000 \text{ \#.cm}^{-3}$ observé par Martinsson et al. (2000). Comme en plus, elles possèdent une palette très large de caractéristiques microphysiques, le comportement de ces paramètres peut être étudié pour ces fortes concentrations de particules. En effet, les faibles taux de fractionnement de 0.3 ± 0.05 et de 0.38 ± 0.1 et leur différence ne sont certainement pas uniquement dus à la différence de N_{CN} puisque ces événements nuageux ont des contenus en eau (LWC) très différents. La journée du 13/02/01 montre d'ailleurs un des plus fort LWC à $0.47 \pm 0.09 \text{ g/m}^3$ alors que le nuage du 30/03/00 oscille autour d'une valeur moyenne de $0.18 \pm 0.04 \text{ g/m}^3$. De même, de fortes différences de rayon effectif (Re) avec respectivement $5.9 \pm 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ et $3.9 \pm 0.4 \text{ }\mu\text{m}$ sont observées.

La figure 3.2.10a montre bien que N_{CCN} est corrélé avec N_{CN} (coefficient de corrélation de 0.72), tandis que Re et LWC ont des évolutions globalement opposées à celles des concentrations de particules (coefficient de corrélation resp. de -0.71 et -0.39). De plus, il semblerait que la chute brutale de concentrations de 7h à 11h, et le pic après 10h soit bien anti-corrélé avec le Re et le LWC. Pour la journée du 13/02/00, bien que les corrélations soient toujours globalement corrélées (coefficient de corrélation de 0.6), le contenu en eau du nuage est plus corrélé à N_{CN} qu'à N_{CCN} puisqu'ils ont des coefficients de corrélation respectifs de 0.74 et 0.55. A contrario, Re est plus soumis aux fluctuations de N_{CCN} (coeff. de corrélation de -0.59) qu'à celles de LWC (coeff. de corrélation de 0.32).

La figure 3.2.14a montre bien que tous les échantillons du 30/03/00 ont été pris pour une même masse d'air. La droite de régression linéaire nous donne un facteur k de 0.75 avec un coefficient de détermination de 0.99. Ce facteur k de 0.75 est fort pour une atmosphère polluée sauf pour les mesures faites par Reid et al. (1999) en présence de cumulus. Or au sein d'un nuage de nature orographique les sursaturations peuvent être aussi grandes que celles que l'on peut rencontrer dans un cumulus. En outre, la figure 3.2.14b montre un comportement de Re surprenant puisqu'il

commence par diminuer avec une augmentation de F_{Np} . Jusqu'à présent, les données ont toujours montré une évolution inverse. De plus, il n'existe pas de maximum de F_{Np} . Cette évolution ne correspond pas du tout à ce qui a pu être modéliser jusqu'à présent. Par suite, il est très difficile de tirer de conclusions sur le comportement des paramètres pour cette journée.

La figure 3.2.16a montre une bonne linéarité entre Re et Rv ($R^2=0.69$) malgré la tendance des valeurs à osciller autour de la droite de régression linéaire. Cette dernière donne un coefficient k de 0.69 ce qui est proche de la valeur trouvée par Martin et al. (1994) pour un stratocumulus continental. Mais il n'est pas possible de dire si cette valeur correspond à un stratocumulus continental normal ou pollué tant que celle du stratocumulus continental normal n'aura pas été clairement définie. La figure 3.2.16b montre une forme caractéristique du comportement $Re-F_{Np}$ simulé avec un maximum de F_{Np} à 0.42 atteint pour un Re de $6.3 \mu m$.

2.2.4 Conclusions

Ces journées montrent bien la variabilité importante et la complexité du comportement des paramètres décrivant les événements nuageux analysés au Puy de Dôme. Toutefois, il existe des tendances bien marquées :

- 1) Le taux d'incorporation est plutôt corrélé avec le contenu en eau du nuage : il est moins important pour de faibles contenus en eau, comme on pouvait déjà le noter dans le tableau 3.2.1, associés la plupart du temps à de faibles rayons effectifs.
- 2) Même s'il n'est pas possible dès maintenant de déterminer une relation entre F_{Np} et les concentrations de CN, on peut noter que les masses d'air polluées possèdent les F_{Np} les plus petits avec des valeurs inférieures à 0.4

Le paramètre est difficile à caractériser pour chaque masse d'air. Les masses d'air maritime/de fond ont partiellement rempli le critère de Martin et al. (1994) pour un nuage stratiforme marin. Le PDD se situant à près de 400 km de la mer, il n'est pas surprenant que les masses d'air maritime/de fond aient acquis des propriétés de l'aérosol continental au cours du transport. De plus, les nuages marins étant les plus sensibles aux modifications climatologiques, il est normal de voir une si forte influence de cette contamination sur les nuages qui se forment au PDD en présence de masse d'air maritime/de fond. Il reste donc difficile d'observer un nuage au PDD dont le comportement microphysique aurait les mêmes caractéristiques que celui d'un nuage stratiforme marin. De plus, il n'a pas été possible de définir un paramètre k typique du PDD puisque nous avons observé des

nuages qui sont plutôt stratiformes mais pour des masses d'air soit continentale, soit maritime, soit polluée. En effet, il n'y a eu que 2 événements nuageux classés comme « continentales » sur 4 qui ont rempli le critère de Martin et al. (1994) pour un nuage stratiforme continental. De plus, le facteur k correspondant aux nuages pollués analysés au PDD devrait être plus faible puisque d'autres mesures ont montré qu'il diminue avec N_{CN} qui augmente (McFarquar et Heymsfield, 2001).

Tous ces points seront discutés à nouveau dans la partie suivante après une analyse fine et un classement de l'ensemble des échantillons analysés au Puy de Dôme.

2.3 Utilisation de la chambre CCN

Lors de certains épisodes, la chambre CCN décrite au paragraphe 2 a été opérée dans le WAI. Placée dans cette prise d'air, les résultats sont théoriquement directement comparables. Nous n'avons, pour des raisons techniques, qu'un seul événement nuageux pendant lequel des comparaisons peuvent être faites. La journée du 8 mars présente des caractéristiques bien nettes ce qui permet une première analyse. Les mesures sont illustrées sur les figures 3.2.13 et 3.2.14. Les résultats sont présentés dans le tableau récapitulant les mesures du taux de fractionnement (cf. tableau 3.2.2).

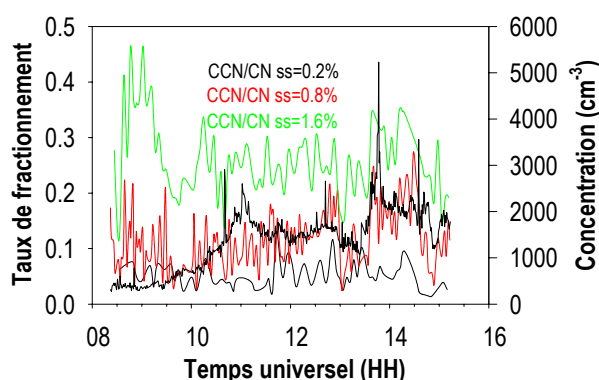


Figure 3.2.13 : Evolution temporelle du taux de fractionnement des particules dans le nuage mesuré par la chambre CCN à des sursaturation de 0.2% (noir), 0.8% (rouge) et 1.6% (vert), et de la concentration totale de particules (en gris).

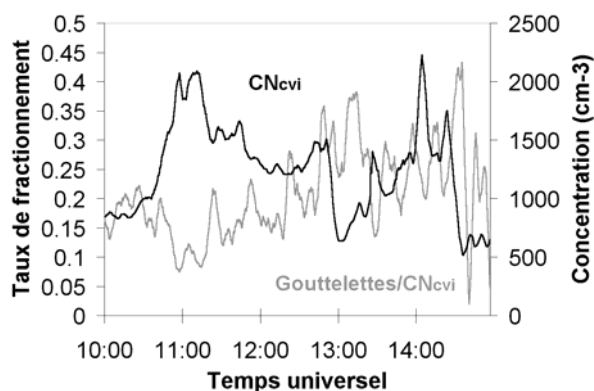


Figure 3.2.14 : Evolution temporelle du taux de fractionnement des particules dans le nuage (en gris) et de la concentration totale mesurés dans la soufflerie (en noir).

La comparaison entre la chambre CCN et les mesures microphysiques montrent une certaine cohérence tout au long de la journée avec, dans les deux cas, des valeurs de fractionnement variant de 20 à 40% (pour une sursaturation de la chambre de 1.6%. Les mesures dérivées de la chambre CCN sont généralement plus élevées de quelques % que le FNP mais ceci peut provenir soit du choix de la sursaturation sans doute trop élevée, soit d'une incertitude sur la sursaturation réelle de la chambre. Cette comparaison confirme cependant, par des mesures indépendantes, la validité de notre approche pour la mesure du fractionnement.

Sites	Ev.	CCN (#.cm ⁻³)	CN (#.cm ⁻³)	LWC (mg.m ⁻³)	Re (μm)	F _N
Campagne au Puy de Dôme (PDD) (moyenne journalière)	28/02		1900 ± 1100	280 ± 90	4.4 ± 0.7	0.67 ± 0.13
	24/03		1500 ± 500	250 ± 70	4.6 ± 0.8	0.65 ± 0.11
	26/03		900 ± 450	190 ± 60	6.2 ± 1	0.41 ± 0.16
	28/03		1700 ± 400	250 ± 80	4.7 ± 0.2	0.48 ± 0.1
	29/03		1800 ± 600	460 ± 190	6.4 ± 0.7	0.37 ± 0.15
	30/03		3300 ± 1100	180 ± 40	4.0 ± 0.4	0.30 ± 0.05
	04/04		1500 ± 260	280 ± 80	4.0 ± 0.5	0.52 ± 0.06
	08/02		570 ± 70	90 ± 40	5.6 ± 0.6	0.3 ± 0.07
	13/02		2400 ± 560	470 ± 90	5.9 ± 0.6	0.38 ± 0.1
	22/02		500 ± 140	280 ± 90	7.3 ± 0.1	0.44 ± 0.06
	23/02		600 ± 200	150 ± 30	6.2 ± 0.9	0.38 ± 0.1
	24/02		1600 ± 300	170 ± 50	4.2 ± 0.5	0.46 ± 0.08
	28/02		1000 ± 300	90 ± 40	3.9 ± 0.5	0.43 ± 0.14
	01/03		1400 ± 300	150 ± 50	4.0 ± 0.3	0.53 ± 0.11
	08/03a		1400 ± 250			0.54 ± 0.12
	08/03b	191 ± 135	1520 ± 640	210 ± 30	4.7 ± 0.6	0.12 ± 0.05
	08/03c	318 ± 225	1520 ± 620			0.19 ± 0.08
	08/03d	377 ± 180	1490 ± 580			0.25 ± 0.05
	12/03		800 ± 70	110 ± 20	6.5 ± 1	0.29 ± 0.09
	13/03		700 ± 250	120 ± 20	5.4 ± 0.5	0.49 ± 0.15
	14/03		1000 ± 260	110 ± 20	4.7 ± 0.6	0.41 ± 0.09
	21/03		1400 ± 400	130 ± 30	4.0 ± 0.7	0.54 ± 0.13
	5 et 6 avril		1200 ± 600	200 ± 80	5.1 ± 0.5	0.46 ± 0.19

Tableau 3.2.3 : Concentrations en CN et CCN, et fractionnements en nombre sur les sites d'altitudes. Nota : Année 2000, Année 2001, les valeurs en gras correspondent aux journées présentées en détail précédemment, le bleu et le rouge correspondent aux épisodes de fond et pollué précisés dans le texte. La journée du 8 mars 2001 présente les capacités CCN de l'aérosol mesurées dans la soufflerie (a), et dans le WAI avec la chambre CCN pour une sursaturation de 0.8 % (b), 1.2 % (c) et 1.6 % (d).

2.4 Résumé des mesures du taux de fractionnement.

Les caractéristiques de tous les événements nuageux sont présentées dans le tableau 3.2.3. On voit que la plupart ont eu lieu en présence de masse d'air continental. En effet, il n'existe que deux événements pour des masses d'air pollués, et 4 pour les masses d'air maritime/de fond. Ceci est caractéristique de la météorologie au PDD.

Ces résultats peuvent être présentés sous forme graphique (Figure 3.2.15) :

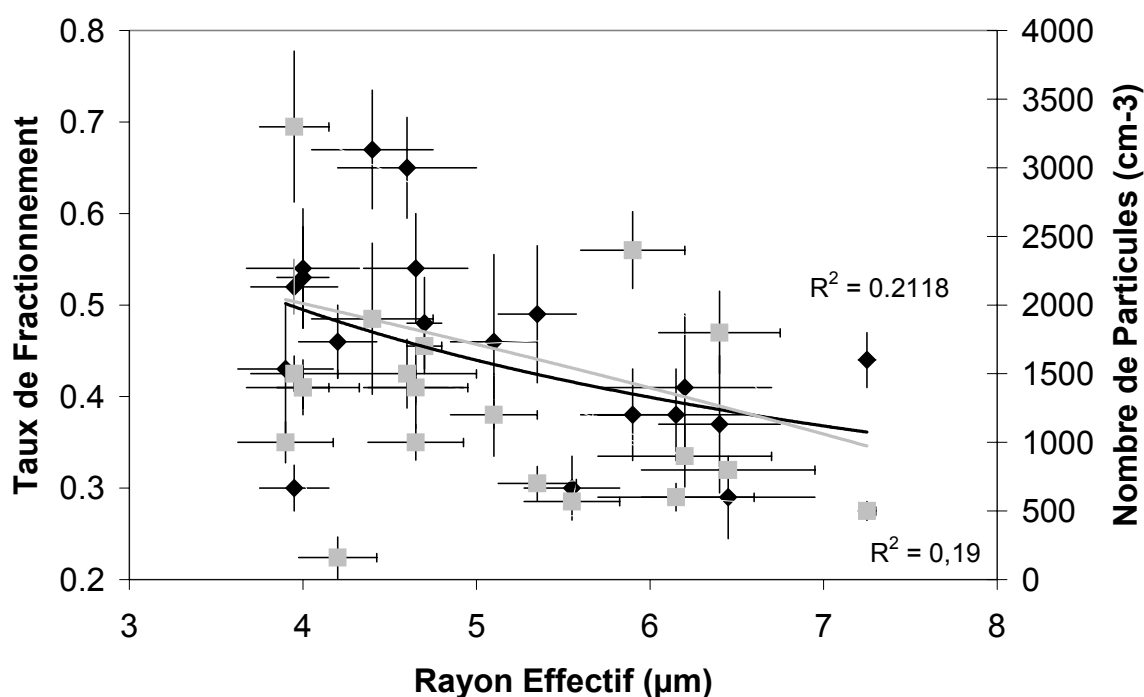


Figure 3.2.15 : Evolution du taux de fractionnement (en noir) et de la concentration (en gris) des particules en fonction du rayon effectif. Chaque point représente la valeur moyenne d'un événement nuageux des campagnes PDD 2000 et 2001 et les barres d'erreurs sont les écarts type associés.

On voit que l'on obtient une corrélation inverse entre le nombre de particules et le diamètre effectif des gouttelettes : plus le nombre de particules augmente, plus le rayon effectif diminue. Ceci se traduit également par une corrélation inverse entre le taux de fractionnement et le diamètre effectif du nuage : plus le diamètre effectif est important, plus le taux de fractionnement est faible. Ceci n'est pas trivial puisque l'on s'attend en théorie à trouver des valeurs de rayon effectif importants quand les particules sont peu nombreuses.

Ceci est dû à la relation entre le taux de fractionnement et le nombre de particules. A parité de composition chimique, on s'attend théoriquement à voir diminuer le taux de fractionnement en fonction du nombre de particules puisque le diamètre d'activation est plus élevé lorsque les concentrations de particules sont élevées. A nouveau, les mesures montrent une situation quelque peu différente puisque, lorsque les résultats sont moyennés, aucune relation n'apparaît alors clairement entre les deux paramètres. Des taux de fractionnement extrêmement bas peuvent apparaître pour des concentrations de particules très faible comme pour des fortes concentrations (Figure 3.2.16).

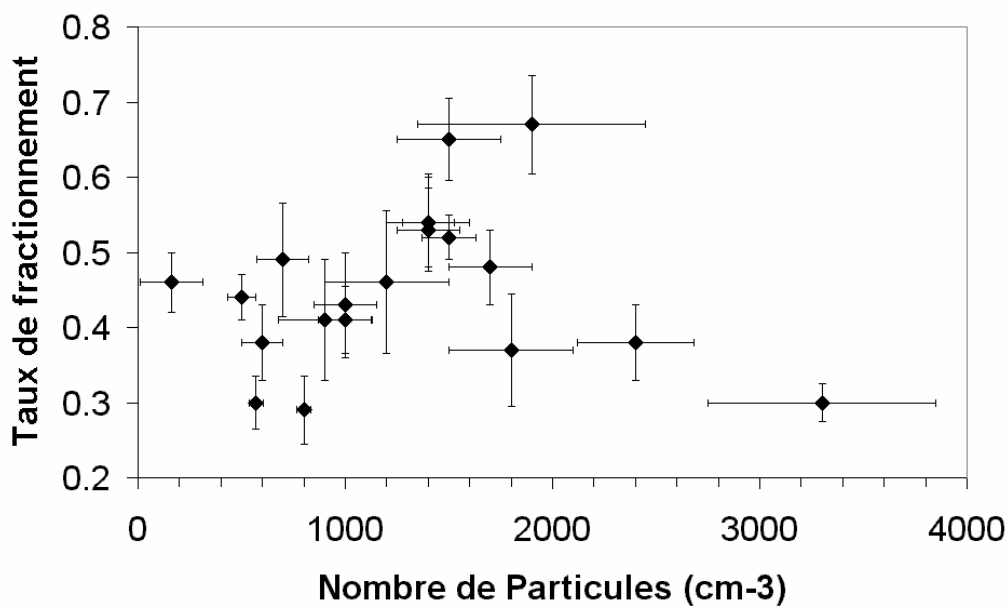


Figure 3.2.16 : Evolution du taux de fractionnement de particules en fonction de la concentration totale de particules. Chaque point représente la valeur moyenne d'un événement nuageux des campagnes PDD 2000 et 2001 et les barres d'erreurs sont les écarts type associés.

Nous pouvons proposer trois hypothèses pour expliquer ces résultats :

- 1- Ces relations sont biaisées par le fait que nous utilisons des données moyennées sur des périodes extrêmement longues au regard des temps caractéristiques de la microphysique des nuages.
- 2- Ces relations font intervenir d'autres paramètres caractéristiques du nuage qui influent sur le taux de fractionnement, en particulier l'épaisseur depuis la base du nuage, et qui ne sont pas pris en compte.
- 3- La chimie de l'aérosol joue un rôle fondamental sur le taux de fractionnement.

Nous allons par la suite tester ces trois hypothèses.

3 Etude statistique des relations entre CN, F_{Np} , Re et LWC

3.1 Traitement statistique de l'ensemble des échantillons

L'ensemble des 614500 échantillons (pas de 1s) analysés au Puy de Dôme durant les hivers 2000 et 2001 couvre une large gamme de concentration de particules, de rayon effectif de nuage, de contenu en eau liquide, et de taux de fractionnement des particules. En effet, les concentrations de particules vont de 200 à 7600 $\#.\text{cm}^{-3}$, variant autour d'une valeur moyenne de 1340 $\#.\text{cm}^{-3}$ avec un écart type de 900 $\#.\text{cm}^{-3}$. Cela donne encore un exemple de la grande variété d'aérosols rencontrés au Puy de Dôme (cf. chap. aérosol). De même, les nuages analysés ont montré de grandes différences quant à leurs rayons effectifs puisqu'ils oscillent entre 1.5 et 13.5 μm . Toutefois, avec une valeur moyenne de 5 μm pour un écart type de 1.2 μm , ces nuages sont généralement constitués de petites gouttelettes. Cela est expliqué en partie par le contenu en eau liquide du nuage plutôt faible qui vaut en moyenne $0.19 \pm 0.12 \text{ g.m}^{-3}$, et ne dépasse pas les 1 g.m^{-3} . Les nuages rencontrés au PDD correspondent donc le plus souvent, en ce qui concerne la microphysique, à des nuages stratiformes, et ceci en dépit des mouvements orographiques pouvant amener de fortes sursaturations, et donc de forts LWC. Toutefois, il se peut aussi qu'ils soient échantillonnés à leur base. Il est donc nécessaire de regarder en détail les échantillons afin d'affiner cette analyse.

Une approche statistique des données caractéristiques des nuages et des aérosols montre que les variations des paramètres considérées sont interdépendantes lors d'un événement nuageux particulier. Par exemple, pour la journée du 05/04/2001, F_{Np} et LWC sont corrélés (coefficient de corrélation : 0.7), tandis que N_{CN} et Re sont anti-corrélés (coefficient de corrélation : -0.7) (cf. tableau 1a). Une analyse identique des coefficients de corrélation pour d'autres journées ne montre pas clairement de corrélation entre les différents paramètres. De plus, ces coefficients peuvent parfois varier énormément au sein du même événement nuageux. Ainsi, les explications détaillées des événements nuageux présentés précédemment ont montré que F_{Np} n'était pas corrélé au LWC et à N_{CN} le 24/03/00 (coeff. de corrélation resp. -0.07 et -0.37), mais l'était le 29/03/00 (coeff. de corrélation resp. 0.72 et -0.78).

En revanche, une approche statistique similaire effectuée sur l'ensemble de la base de données ne montre aucune corrélation significative (cf. tableau 1b). Les interdépendances n'apparaissent que sur de courtes périodes de temps, voir sur un événement nuageux. Une étude effectuée sur tous les événements nuageux à la recherche de périodes où la corrélation serait significative n'a pas permis

d'en déduire de relation simple permettant, à partir du taux de fractionnement des particules dans un nuage, de prévoir les propriétés microphysiques du nuage. Il paraît évident qu'un ou plusieurs paramètres non analysés influencent les interactions entre les paramètres mesurés.

	LWC	Re	F _{Np}	CN
LWC	1	0.01	0.70	0.20
Re	0.01	1	-0.12	-0.70
F _{Np}	0.70	-0.12	1	-0.15
CN	0.20	-0.70	-0.15	1

Tableau 3.3.1 : Matrice de corrélation des échantillons (LWC, Re, F_{Np}, CN) mesurés lors de l'événement nuageux du 05/04/2001.

	LWC	Re	F _{Np}	CN
LWC	1	0.37	0.27	0.31
Re	0.37	1	-0.21	-0.40
F _{Np}	0.27	-0.21	1	-0.14
CN	0.31	-0.40	-0.14	1

Tableau 3.3.2 : Matrice de corrélation des 614480 échantillons (LWC, Re, F_{Np}, CN) mesurés au Puy de Dôme en hiver 2000 et 2001.

3.2 Variabilité des paramètres durant un événement nuageux

Une des causes de l'absence de relation claire entre les différents paramètres étudiés pour l'ensemble de la base de données semble donc dériver du fait que les valeurs moyennées ne permettent pas une représentation adéquate d'un événement nuageux. Cette variabilité est illustrée par l'étude des fréquences d'apparition des paramètres étudiés.

Les distributions de fréquences d'apparition déterminées pour 100 intervalles, et visualisées sur un histogramme, permettent d'avoir toute l'étendue des données au cours d'une journée. Pour garder l'importance du poids des données, l'espacement entre les intervalles peut être linéaire (par exemple pour le LWC) ou logarithmique (surtout pour les concentrations de particules). Ainsi, pour la journée du 13/03/2001, la figure 3.3.1 montre 2 modes de F_{Np} (0.39 et 0.65), 3 modes de CN (450, 720 et 1030 #.cm⁻³) pour seulement un mode de LWC (0.1 g.m⁻³) et de Re (5.1 µm).

La Figure 3.3.1c nous indique clairement que le nuage est formé par 3 populations de particules dont les modes sont centrés autour de 550, 700 et 1000 part.cm⁻³. Pourtant, l'historgramme de fréquence d'apparition des taux de fractionnement ne montre que 2 populations et ceux du contenu en eau et du rayon effectif une seule population.

Afin de savoir à quoi correspondent les deux modes de fractionnement, on sépare les échantillons suivant une limite arbitraire fixe de 0.52 sur F_{Np}. Cette méthode n'est certainement pas correcte d'un point de vue mathématique puisque l'on a deux distributions imbriquées l'une dans l'autre.

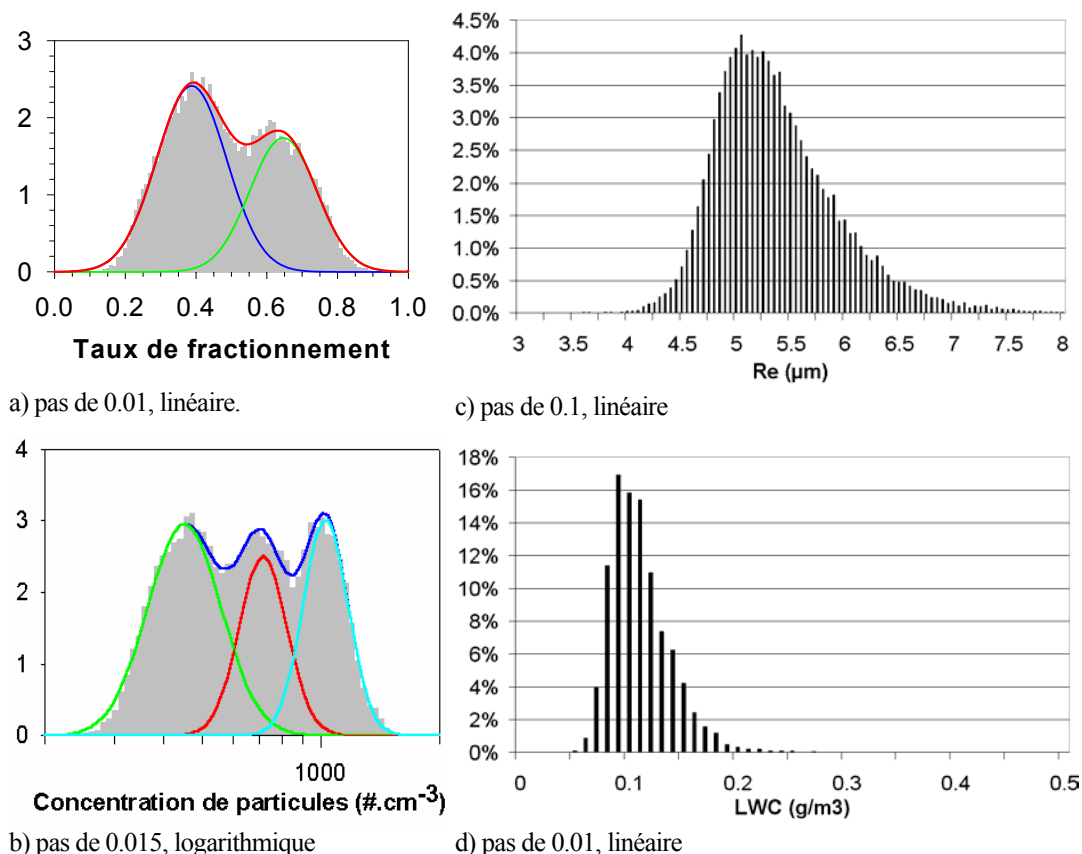


Figure 3.3.1 : Distribution de fréquences d'apparition du taux de fractionnement des particules dans le nuage et ses ajustements en distributions normales (a), de la concentration totale de particules et ses ajustements en distributions lognormales (b), du contenu en eau (c) et du rayon effectif (d) du nuage pour la journée du 13/03/2001.

Toutefois, elle peut donner une idée de l'influence de N_{CN} sur F_{Np} . Ainsi, pour cette journée, la figure 3.3.2 montre que les échantillons dont le taux de fractionnement est inférieur à 0.52 correspondent au mode de N_{CN} de 450 cm^{-3} et ceux dont le F_{Np} est supérieur ou égal à 0.52 aux deux autres modes. Ces deux groupes d'échantillons se rapportent à un nuage dont les caractéristiques microphysiques sont assez proches. Ils ont en effet le même contenu en eau et un rayon effectif dominant de 5 μm pour ceux dont le F_{Np} est inférieur à 0.52 et de 5.2 μm pour les autres. L'événement nuageux du 13/03/2001 est donc associé à la présence de 3 typologies de particules différentes amenant globalement deux valeurs de taux de fractionnement des particules. De manière identique, les deux modes de concentration de $\text{CN} > 450 \text{ cm}^{-3}$ amènent à un seul mode de F_{Np} . Ces masses d'air sont composées de concentrations de particules différentes, mais ce n'est apparemment pas le facteur prédominant. Il est probable que CN ne soit pas l'unique paramètre influençant le taux de fractionnement. Un paramètre additionnel, lié, par exemple, aux capacités d'activation des particules permettrait peut-être de mieux classer les échantillons suivant leurs F_{Np} .

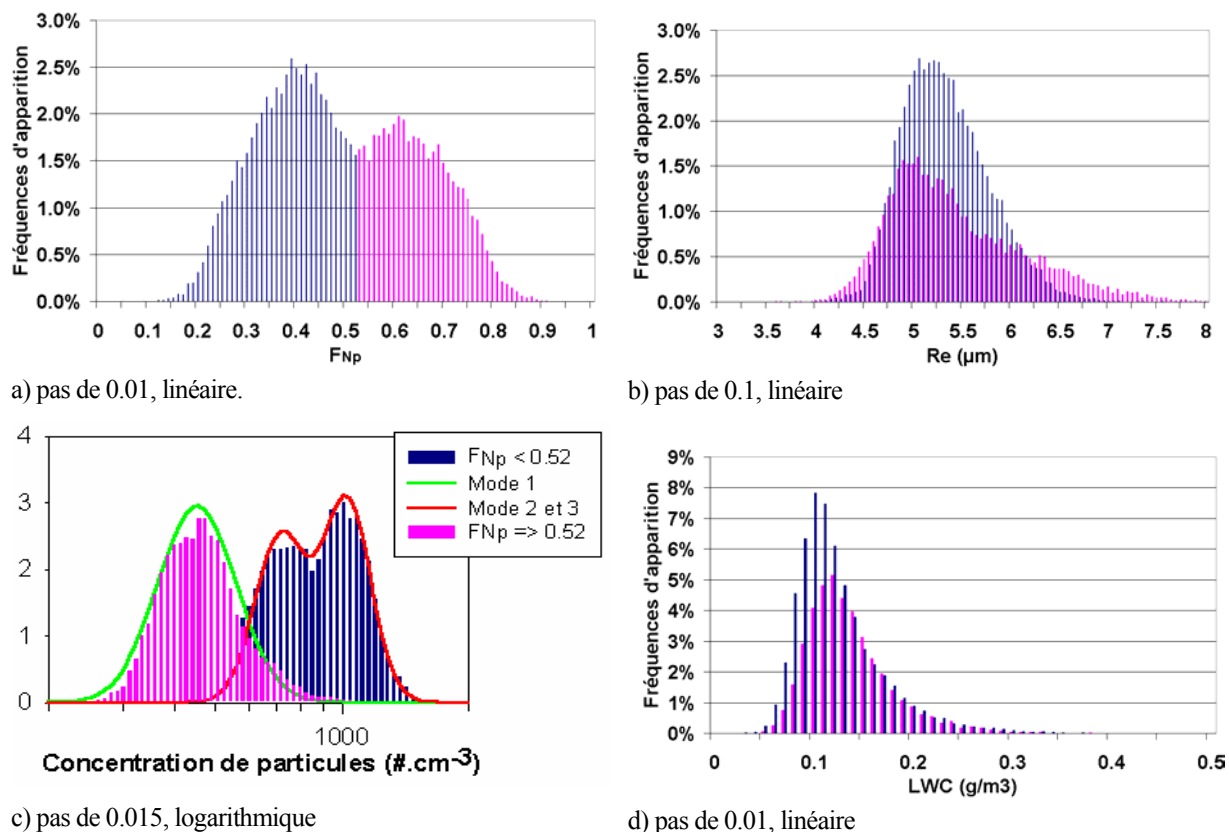


Figure 3.3.2 : Distribution de fréquences d'apparition du taux de fractionnement des particules dans le nuage (a), du contenu en eau (d) et du rayon effectif (b) du nuage et de N_{CN} (c) pour la journée du 13/03/2001 après séparation des échantillons de part et d'autres de $F_{Np} = 0.52$. Présence des distributions lognormales ajustées à N_{CN} .

Cette étude a été faite pour la plupart des journées et les résultats sont présentés dans le tableau 3.3.3. Il est à noter que certaines journées ne possèdent pas suffisamment de données pour pouvoir faire une analyse fine et fiable. De plus, la séparation ne se fait pas uniquement sur F_{Np} puisque ce n'est pas forcément le paramètre le plus adéquat pour une séparation suffisamment nette et donc exploitable. Le choix s'est donc fait au regard des distributions de fréquences des paramètres sur l'événement nuageux dans son ensemble. Dans certain cas, la séparation (e.g. le 14/03/01) voire la caractérisation des modes d'apparition ne peut se faire car ils sont trop proches. Ils sont alors dits respectivement « étalés » ou « très étalés » dans les cas où 2 ou plus de 2 modes semblent coexister. Dans ces cas, une valeur médiane est tout de même indiquée. Le 24 mars 2000 est la seule journée où deux séparations successives ont pu être faites. Certaines journées comportent des échantillons dont les fréquences de distributions sont dominées par un seul mode (en rouge dans le tableau). Mais il reste souvent suffisamment d'échantillons dans les modes secondaires après séparation pour permettre l'étude des fréquences de distributions.

Date	Modes des distributions de fréquences			
	F _{Np}	LWC (g/m ³)	Re (μm)	N _{CN} (#/cm ³)
28/02	0.45	0.35	4.25	3800
	0.68	0.26	3.7	2500
			6.1	850
	0.8	0.23	4.2	1000
		5		
24/03	0.66 (étalé)	0.25	5.7	780
	0.57	0.23	5.1	1140
	0.82		4.3	
	0.55	0.3	4.8	1500
	0.73		3.5	
26/03	0.45 (étalé)	0.15	5.2 (étalé)	640 (étalé)
	0.1	0.17	6.8	
	0.32 (étalé)			
28/03	0.45	0.27	4.8	1800
29/03	0.25	0.3	6.8	2100
	0.55	0.55		1300
30/03	0.33	0.2	4.1 (étalé)	2600
04/04	0.48	0.28	5	1950
				1500
				1200
08/02	0.35	0.06	5	570
	0.18			
	0.33	0.12	6.8	530
13/02	0.4 (étalé)	0.47 (étalé)	5.6	2000 (étalé)
	0.44	0.6		3000
	0.33	0.6 (étalé)	7	2300
	0.28	0.43 (très étalé)	6.3	1300 2600

Date	Modes des distributions de fréquences			
	F _{Np}	LWC (g/m ³)	Re (μm)	N _{CN} (#/cm ³)
22/02	0.43	0.26 (très étalé)	7.3	560 (très étalé)
23/02	0.48	0.12	5.9	460
	0.43	0.12	6.4	400
	0.43	0.14	7.1	430
	0.37	0.18	8.2	440
24/02	0.51 (étalé)	0.16	4.1	1400
	0.34		4	2000
28/02	0.26	0.03	3.7	530
	0.43	0.05		750
	0.41	0.1	4	1200
1/03	0.5 (étalé)	0.12	4.3	1000
	0.59		4	1300
				1650
8/03	0.5 (étalé)	0.19	4	1800
			4.2 (étalé)	1600
			4.8 (étalé)	1200
12/03	0.25 (étalé)	0.1	6.4 (étalé)	600 (étalé)
13/03	0.4	0.1	5.2	1000
	0.6	0.12	5	700
14/03	0.43 (étalé)	0.1	4.9 (étalé)	400
	850			
	4.4		(étalé)	1300
	0.74		0.11	1700
21/03	0.5	0.14	(étalé)	2100
	0.35	0.13 (étalé)	5.1	1000
	0.8			
5/04	0.36	0.2	4.9	2000
	0.37	0.19	3.8	2900

Tableau 3.3.3 : Mode d'apparition des fréquences d'apparitions du taux de fractionnement des particules dans le nuages (F_{Np}), du contenu en eau liquide du nuage (LWC), du rayon effectif du nuage (Re) et de la concentration totale des particules d'aérosol pour chaque événement nuageux analysé lors des campagnes 2000 et 2001. Les chiffres en **italique gras** représentent les modes dominant lorsqu'il y en a plusieurs. Les notes « étalés » ou « très étalés » existent lorsque la distribution de fréquence ne permet pas de différencier les modes et possède resp. 2 ou 3 modes. La valeur indique alors une moyenne.

Globalement, on peut voir que Re augmente avec la concentration totale de particules qui diminue surtout quand LWC reste stable. D'un autre côté, lorsque N_{CN} est quasi constant et que LWC varie, comme le 23/02/01, Re augmente fortement avec LWC augmentant. Ainsi, Re prend $2.3 \mu m$ pour une augmentation de seulement $0.06 g/m^3$. Néanmoins, il faut une augmentation de $0.09 g/m^3$ du LWC pour que son influence sur Re ($+ 0.6 \mu m$) soit plus importante que l'augmentation de $1300 \#/cm^3$ de N_{CN} de la journée du 28/02/00. Le problème reste de savoir si la journée du 23/02/01 était plus favorable à l'accroissement de Re que celle du 28/02/00.

Le comportement de F_{Np} vis à vis des autres paramètres est plus difficile à interpréter. La journée 24 mars 2000 est la plus typique du comportement particulier de ce paramètre. En effet, cette journée présente trois modes d'apparition de N_{CN} bien distincts et en dehors du mode à $780 \#/cm^3$, les deux autres possèdent 2 F_{Np} bien distincts. Par suite, le seul critère qui puisse augmenter le taux de fractionnement des particules dans le nuage est une augmentation de la sursaturation. De plus, à concentration totale de particules constantes, une augmentation de la quantité d'eau disponible se traduit par une augmentation du contenu en eau du nuage. Or LWC est constant pour le mode à $1140 \#/cm^3$ et pourtant l'aérosol à deux F_{Np} bien différents. Cela est d'autant plus intéressant que la variation de F_{Np} fait varier le rayon effectif du nuage indépendamment des deux autres paramètres. Il existe donc un important critère nécessaire à l'évaluation du comportement de F_{Np} .

D'une manière générale, il ressort de cette étude que l'utilisation de valeurs moyennes journalières pour l'étude des relations entre propriétés des aérosols et des nuages ne semble pas adéquate puisque la variabilité des paramètres est trop importante. Il n'existe pas, en première approche, de relation reproductible d'un événement nuageux à l'autre permettant de relier le taux de fractionnement des aérosols à un paramètre caractéristique soit du nuage soit de l'aérosol. Afin de mieux détailler cette analyse statistique des échantillons, nous avons essayé de les classer sur la base d'une part de leur concentration de particules, et d'autre part, de leur contenu en eau.

3.3 Classification des échantillons

3.3.1 Prise en compte de la concentration des particules

Comme nous l'avons fait précédemment, les masses d'air échantillonnées au puy de Dôme sont tout d'abord classées suivant les concentrations de particules. Nous rappelons les trois classes de masses d'air considérées :

- la plupart des particules ayant une concentration inférieure à $700 \text{ \#.cm}^{-3}$ sont d'origine *maritime* et proviennent le plus souvent de l'Océan Atlantique. Une partie doit appartenir aux masses d'air continental *de fond*. L'ensemble est appelé *maritime/de fond*.
- la plupart des particules ayant une concentration supérieure à $2200 \text{ \#.cm}^{-3}$ appartiennent à des masses d'air dont les rétro-trajectoires sont passées par les régions industrialisées du nord de l'Europe, elles sont dites *polluées*.
- pour finir, les masses d'air dites *continentales* qui sont restées le plus souvent au-dessus du continent ont des concentrations de particules comprises entre 700 et $2200 \text{ \#.cm}^{-3}$.

Cette séparation est arbitraire mais correspond en fait singulièrement à la fois à la classification de Sellegri (2003a) et à celle obtenue en se basant sur les rétro-trajectoires des masses d'air faites par Sellegri (2003b). Les Figures 3.3.3a et b montrent la classification obtenue en fonction de l'origine des masses d'air (couleur) pour la campagne 2000 et pour tous les échantillons, respectivement. Ce dernier histogramme contient les 614480 échantillons analysés avec une fréquence de 1 Hz. On voit que les événements marins ont une concentration qui est inférieure à $1000 \text{ part.cm}^{-3}$ pour la campagne 2000. Seulement, ce fossé entre les masses d'air n'est pas aussi visible lorsque l'on prend l'ensemble des échantillons. Après l'ajustement de distributions lognormales à la distribution de fréquence de la concentration de particules, il apparaît 4 modes principaux placés à 550 part.cm^{-3} ($\sigma = 1.27$), $1070 \text{ part.cm}^{-3}$ ($\sigma = 1.33$), $1550 \text{ part.cm}^{-3}$ ($\sigma = 1.18$) et $2600 \text{ part.cm}^{-3}$ ($\sigma = 1.26$). Le 1^{er} et le 2^{ème} mode se recoupant à 700 part.cm^{-3} , ce critère est choisi comme séparation des deux masses d'air. Cela permet d'avoir un minimum d'échantillons « marins » appartenant à la classe d'air continental et vice versa. Ainsi, une classification des échantillons peut être faite suivant leurs masses d'air via leur concentration totale de particules.

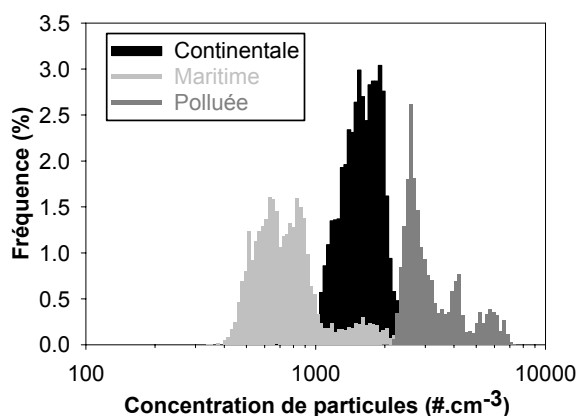


Figure 3.3.3a : Fréquences d'apparition (pas de 0.015, logarithmique) de N_{CN} classées suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé.

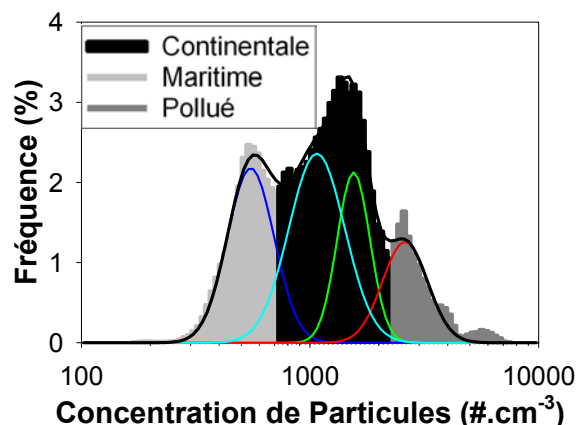


Figure 3.3.3b : Fréquences d'apparition (pas de 0.015, logarithmique) de N_{CN} pour les campagnes 2000 et 2001 avec la classification précisée dans le texte : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé, avec leurs lognormales ajustées.

Il en va de même pour les masses d'air polluée avec une séparation à 2200 #.cm^{-3} bien que celle-ci soit beaucoup plus nette. Par la suite, les trois pics distincts à 550, 1500, et 2500 #.cm^{-3} seront considérés comme les maxima de fréquences de chaque masse d'air. Toutefois, le mode d'apparition associé aux aérosols continentaux domine tous les autres, montre bien que les masses d'air les plus fréquemment rencontrées au PDD sont de type continental et celles les moins fréquentes sont celles de la catégorie polluée.

Nous pouvons maintenant associer à ces 3 catégories les paramètres pertinents de fractionnement des particules dans le nuage F_{Np} (Figures 3.3.4a et b).

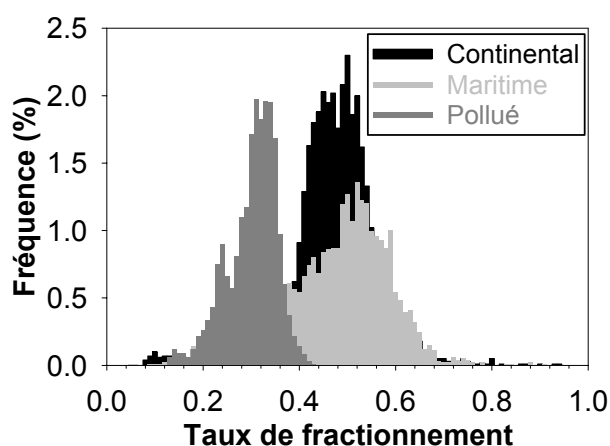


Figure 3.3.4a : Fréquences d'apparition (pas de 0.01, linéaire) de F_{Np} classées suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé.

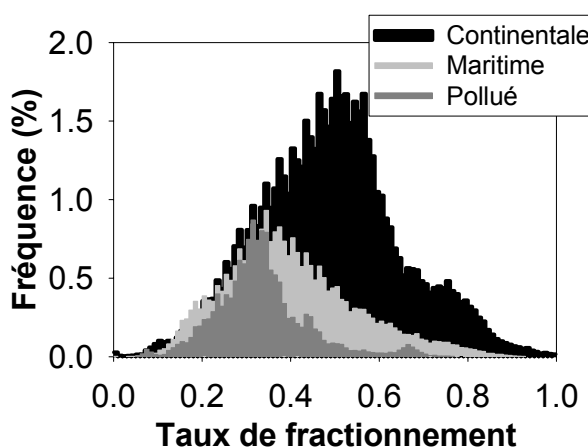


Figure 3.3.4b : séparation des échantillons appliquée aux taux de fractionnement des particules dans le nuage pour l'ensemble des échantillons : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé.

On voit que la même séparation des échantillons appliquée aux taux de fractionnement des particules dans le nuage ne montre pas une distinction des masses d'air aussi nette qu'avec la concentration des particules. En effet, les masses d'air maritimes/de fond et continentales montrent un taux de fractionnement des particules assez proches, même si celui « de fond-Maritime » semble un peu plus important pour l'hiver 2000. A contrario, cette tendance s'inverse si l'on prend en compte l'ensemble des échantillons. Ainsi, on ne peut pas vraiment déduire de comportement sur le fractionnement des particules pour les masses d'air continentale et maritime/de fond dans l'état actuel de la séparation des échantillons.

On notera que les masses d'air polluée échantillonnées en 2000 ont un taux de fractionnement des particules qui ne dépassent pas 40 % comme les mesures en masse d'air polluée faites lors de la campagne INDOEX par Heymsfield et McFarquar (2001). Par contre, lorsque la séparation des masses d'air est appliquée à l'ensemble des échantillons, ce taux dépasse les 40 % et s'étend jusqu'à 70 %, et montre même un pic à 45 et 65 %. Ces taux supérieurs à 40 % peuvent être dus à la présence d'aérosols continentaux dans les échantillons sélectionnés comme faisant parti d'une masse d'air polluée même si des facteurs liés à la chimie des particules pourraient également expliquer ce phénomène. On en revient alors à la nécessité d'utiliser un critère supplémentaire permettant de différencier ces masses d'air car une simple étude de rétro-trajectoires ne suffirait pas à différencier les aérosols continentaux de ceux pollués. Ces deux types d'aérosol ont en effet des origines proches et la précision des rétro-trajectoires ne permet de dire si l'aérosol est influencé par des émissions provenant de zones urbaines. De plus, durant son parcours l'aérosol va subir des modifications qui pourront le faire apparaître plus « continental ».

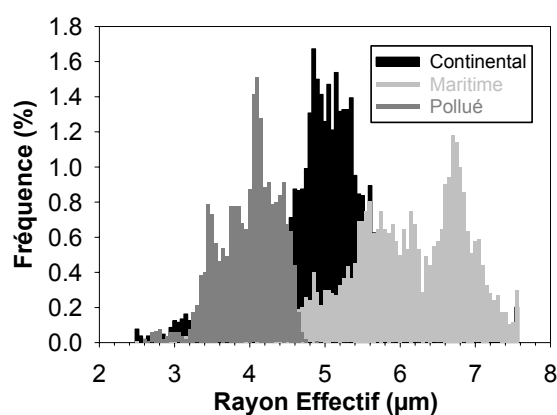


Figure 3.3.5a : Fréquences d'apparition (pas de 0.1, linéaire) du Rayon Effectif classé suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé.

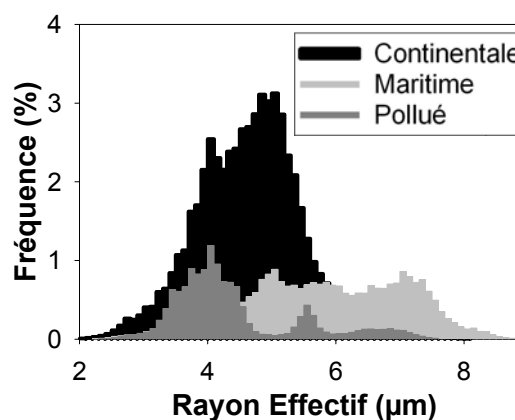


Figure 3.3.5b : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du rayon effectif des gouttelettes pour tous les échantillons : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé.

De manière similaire, la classification basée sur le nombre de particules peut-être appliquée au paramètre de microphysique du nuage Re (Figures 3.3.5a et b). Dans ce cas, les différences entre l'hiver 2000 et l'ensemble des échantillons sont moins importantes. En effet, le rayon effectif pour des masses d'air continentales présentait un mode d'apparition autour de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour l'hiver 2000 et il domine toujours l'ensemble des échantillons. De même, les masses d'air maritime/de fond généraient un Re possédant un mode d'apparition dominant $6.8\text{ }\mu\text{m}$ et un autre secondaire $5.5\text{ }\mu\text{m}$ pour l'hiver 2000. Ces deux existent toujours en prenant en compte l'hiver 2001, mais ils sont plus étalés et ont des intensités équivalentes. Les masses d'air pollué créent un Re plus stable que les autres masses d'air puisqu'il reste dominé par un mode à $4\text{ }\mu\text{m}$. L'ensemble des échantillons montrent comme pour le F_{Np} des pics d'apparition de Re supérieurs au mode principal à $4\text{ }\mu\text{m}$. Il est dans ce cas plus difficile d'en tirer des conclusions puisque Re dépend fortement du contenu en eau du nuage.

On voit donc clairement que la connaissance de la concentration totale de particules ne permet pas de prévoir à priori ni le taux de fractionnement, ni le rayon effectif du nuage avec une précision suffisante pour une application directe sur le comportement des nuages. A ce stade, nous pouvons simplement proposer pour les masses d'air maritimes/de fond ($CN < 700\text{ part. cm}^{-3}$) un taux de fractionnement moyen de l'ordre de $40 \pm 15\%$ et un rayon effectif de l'ordre de $5.9 \pm 1.3\text{ }\mu\text{m}$. Ces valeurs sont de $49 \pm 16\%$ et de $4.8 \pm 0.9\text{ }\mu\text{m}$ pour les masses d'air continentales, et de $33 \pm 11\%$ et de $4.4 \pm 1\text{ }\mu\text{m}$ pour les masses d'air polluées. Ces résultats semblent indiquer que les masses d'air d'origine maritime/de fond se sont déplacées suffisamment longtemps au-dessus de zones continentales pour que l'aérosol en acquière des propriétés CCN similaires (justifiant ainsi l'appellation « de fond »). Cependant, ces résultats peuvent également dériver du fait que nous ne prenons pas en compte le développement vertical du nuage et que, par conséquent, tous les échantillons ne correspondent pas au même stade d'évolution dans la colonne nuageuse. Nous ne disposons malheureusement pas d'informations en continu sur la hauteur de la base du nuage donc sur la profondeur de nuage à laquelle s'est fait l'échantillonnage. En revanche, la variation de LWC peut, sous certaines conditions, nous fournir cette information.

3.3.2 Prise en compte de la quantité d'eau condensée LWC

La quantité d'eau liquide d'un nuage de type stratus varie quasi-linéairement suivant la hauteur du nuage depuis sa base pour atteindre un maximum vers le sommet du nuage et diminuer ensuite rapidement (Hoffmann et Roth, 1988). Comme tous les nuages échantillonnés au PDD sont de types stratiformes, la variation de LWC reflète, en première approximation, la hauteur d'échantillonnage dans le nuage. Une deuxième classification des échantillons est donc réalisée suivant le type de nuage rencontré via le contenu leur eau du nuage. La classification se fait alors de la manière suivante :

- i. $LWC < 0.1 \text{ g.m}^{-3}$ représente un nuage fin ;
- ii. $0.1 \text{ g.m}^{-3} < LWC < 0.2 \text{ g.m}^{-3}$ représente un nuage moyen ;
- iii. $0.2 \text{ g.m}^{-3} < LWC < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$ représente un nuage peu épais ;
- iv. $LWC > 0.3 \text{ g.m}^{-3}$ représente un nuage épais ;

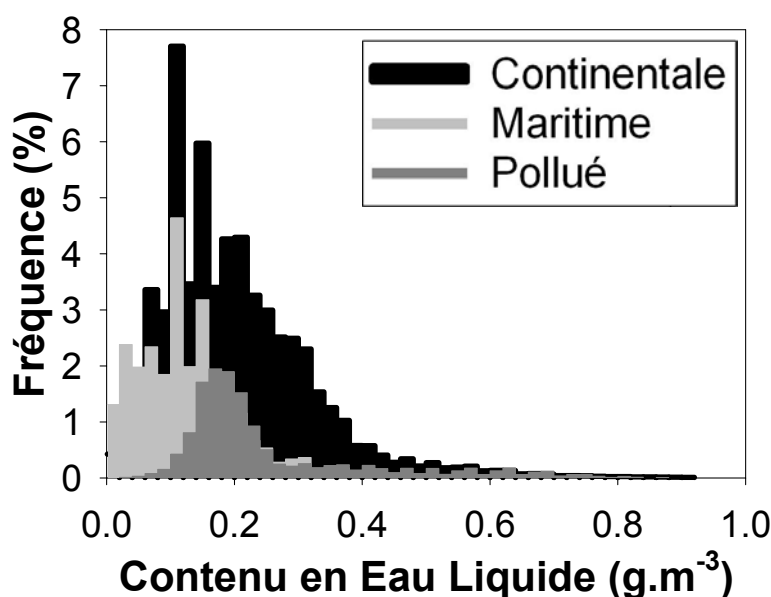


Figure 3.3.6 : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du contenu en eau du nuage mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air.

Chacun des cas considérés dans chaque classe de masse d'air (maritime/de fond (60598, 75058, 18363 et 6832 échantillons), continentale (57358, 152449, 95632 et 63578 échantillons), polluée (1717, 41737, 21000 et 20161 échantillons)) représente un nombre statistiquement suffisant d'échantillons.

3.4 Description des échantillons après classification

Après avoir séparé les échantillons suivant la méthode expliquée dans le paragraphe précédent, les distributions de fréquences du taux de fractionnement en nombre des particules dans les nuages et du rayon effectif du nuage ont été déterminées afin de mieux cerner l'évolution de ces paramètres à l'aide de ces critères.

3.4.1 Taux de fractionnement des particules

La figure 3.3.7 montre la distribution de fréquences de F_{Np} en fonction du type de masse d'air et du LWC. Il existe, dans chacun des cas, un mode prédominant qui augmente avec la quantité d'eau liquide : F_{Np} médian pour le cas maritime/de fond varie de 30% pour de faibles LWC à 46% pour de forte LWC. Les variations pour le cas continental sont 38 à 55% et de 23 à 39% pour le cas pollué. Ainsi, l'évolution du mode prédominant est plus importante pour le cas continental. La susceptibilité de l'aérosol continental aux variations de LWC est donc plus importante que pour les autres types d'aérosols. Ces valeurs sont toutes associées à des écarts types très important. Il est possible qu'une partie de cet élargissement du spectre soit due à l'entraînement d'air sous-saturé d'eau dans le nuage. Il est de ce fait très difficile de différencier des modes secondaires pouvant exister dans les distributions de fréquences.

Ces mêmes mesures sont représentées sur la Figure 3.3.8. Si le comportement général des distributions de fréquence montre que F_{Np} augmente globalement avec le LWC quelle que soit la concentration d'aérosol, il est par contre, plus difficile de mettre en évidence une relation F_{Np} - N_{CN} . Ainsi, F_{Np} est globalement plus important pour l'aérosol continental que celui maritime/de fond, et leur mode prédominant sont assez éloigné (40 et 50% respectivement pour $0.2 < LWC < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$). Comme on pouvait s'y attendre, F_{Np} est par contre le plus faible dans le cas des masses d'air polluées (35% pour $0.2 < LWC < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$). Le taux de fractionnement de l'aérosol maritime/de fond est plus faible que celui obtenu pour des aérosols marin durant ACE-2 (Snider and Brenguier, 2000, Bower et al., 2000, Martinsson et al., 2000). Pour les mêmes conditions qu'au puy de Dôme (formation des gouttelettes forcée par l'orographie et sursaturation proche de 1 % telle que déduite des modélisations pour les deux sites par Flynn et al., 2000 et Jeremy et al., 2000), la fraction de CCN pour un événement nuageux durant ACE-2 est de 60%. Cela montre qu'il existe un facteur limitant l'activation des particules de 15 % pour l'aérosol de maritime/de fond au puy de Dôme qui n'existait pas durant ACE-2. Or le site du puy de Dôme étant plus éloigné que le site de la

campagne ACE-2, la modification de l'aérosol amenant à cette limitation de l'activation des particules d'aérosol est certainement survenu lors de l'advection des masses d'air maritime au-dessus du continent avant d'atteindre le Puy de Dôme.

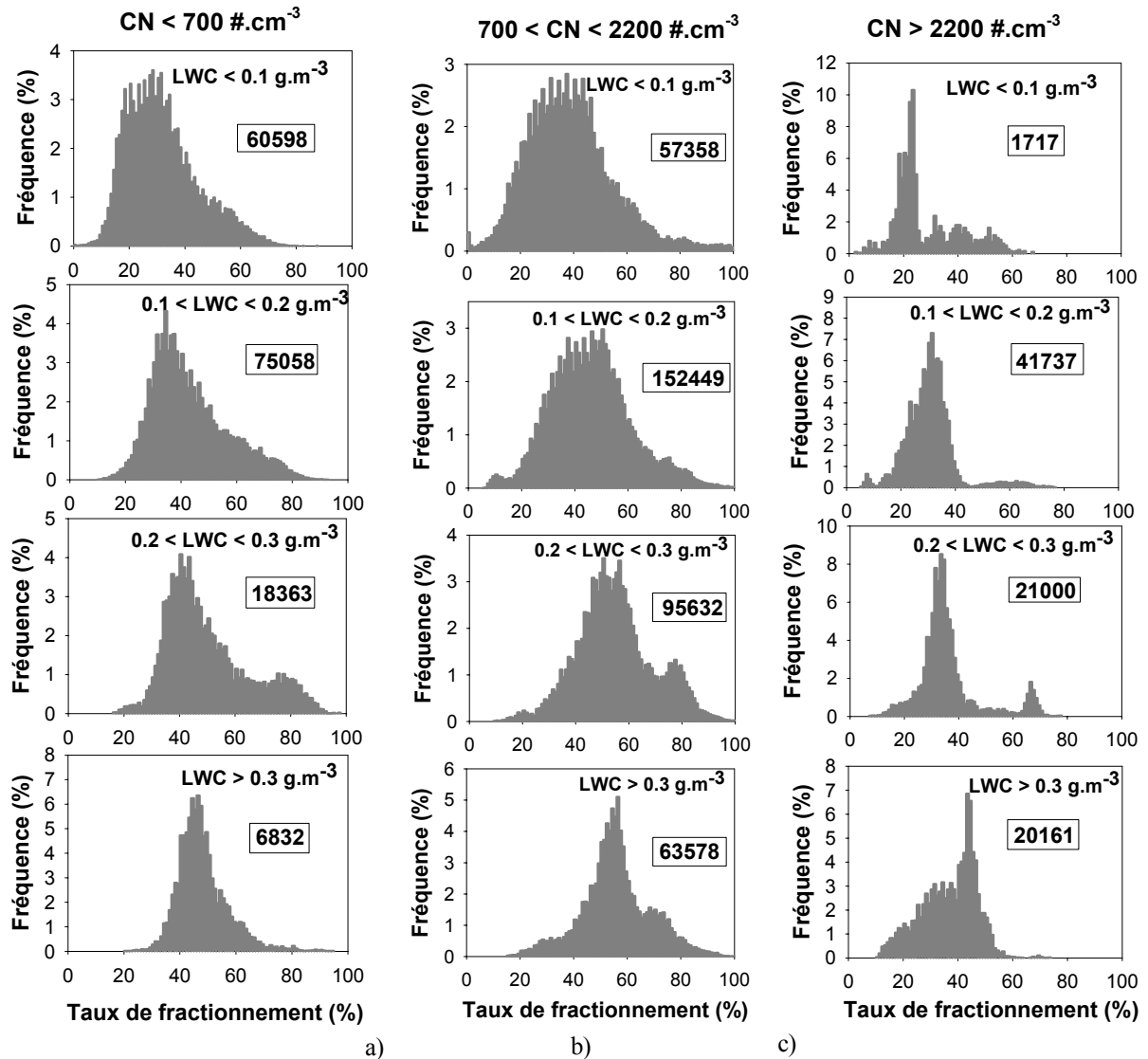


Figure 3.3.7 : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du taux de fractionnement des particules dans le nuages en nombre mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air (a, b et c) et les types de nuage (LWC précisé sur le graphique). Les fréquences d'apparition sont normalisées par le nombre d'échantillon dans chaque groupe indiqué en encadré.

Le cas pollué montre un nombre important d'échantillons dont le F_{Np} est supérieur 40% en présence de nuages épais. Ceci est en contradiction avec certaines études montrant une limite du nombre de gouttelettes pour des concentrations de CN au dessus de 3000 $\#.cm^{-3}$ (Khlystov et al., 1996; Reid et al., 1999). Elles sont par contre en accord avec les travaux de Martinsson et al. (2000) qui ont mesuré des concentrations de gouttelettes allant jusqu'à 3000 $\#.cm^{-3}$ lors de l'advection de masses d'air polluées. Les mesures de Sellegri et al. (2003 a) indiquent clairement la

présence majoritaire de composés inorganiques solubles, en particulier HNO_3 , dans l'aérosol anthropique. Ceci est confirmé par des études in-situ faites en région parisienne par Blanchard (communication personnelle). La conjonction de taux de fractionnement élevés en présence de concentrations élevées de particules pourrait être expliquée par la composition chimique de l'aérosol.

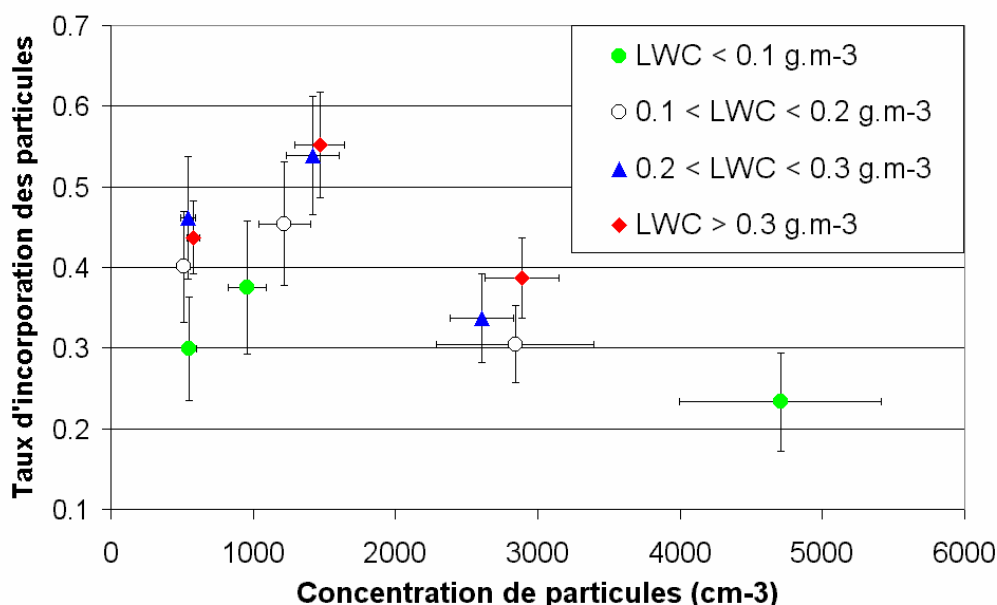


Figure 3.3.8 : Evolution du taux de fractionnement de particules en fonction de la concentration totale de particules. Chaque point représente la valeur médiane de chaque groupe d'échantillons après classification et les barres d'erreurs sont les écarts type associés.

Il est clair que certaines différences dans les propriétés microphysiques des nuages en fonction de la classification peuvent ne pas provenir de changements de CN et de CCN. L'impact de l'entraînement ou des variations d'intensités du vent vertical peut aussi avoir de profondes influences sur les propriétés microphysiques du nuage. En effet, en dehors de leur impact sur l'étendue et l'épaisseur du nuage, ils vont changer les conditions de sursaturations, voir diminuer le LWC. Mais l'influence des turbulences sur la sursaturation reste difficilement visible avec un échantillonnage à 1 Hz, et celle de l'entraînement est surtout présente pour les nuages fins. Il semble donc que les variations de propriétés hygroscopiques des aérosols en fonction des masses d'air soient à l'origine de la non-linéarité de la relation entre CN et F_{Np} . Ceci confirme les études sur les nuages échantillonnés durant INDOEX pour lesquels les changements de propriétés microphysiques résultaient uniquement des variations dans les propriétés des aérosols (Heymsfield et McFarquar, 2001).

3.4.2 Rayon effectif

Les distributions de fréquences du rayon effectif en fonction de CN et de LWC se trouvent sur la Figure 3.3.9. Comme on peut le voir, elles sont beaucoup moins étendues que celles provenant du taux de fractionnement des particules dans le nuage. Toutefois, leurs évolutions suivant les différents types d'aérosols et de nuages sont similaires sur certains points. En effet, R_e augmente avec le contenu en eau qui augmente. Cela correspond au fait qu'à concentration de CCN égale, plus la quantité d'eau disponible augmente, plus la gouttelette peut grossir. Il est intéressant de voir qu'alors que le comportement de F_{Np} pour les aérosols maritimes/de fond et continentaux était proche, c'est le comportement de R_e pour les aérosols pollués et continentaux qui l'est ici avec un diamètre effectif de l'ordre de $4.5 \mu\text{m}$ pour $0.2 < \text{LWC} < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$.

Les rayons effectifs des nuages générés à partir d'aérosol maritime/de fond sont en moyenne plus gros (R_e médian de $7.1 \mu\text{m}$ pour $0.2 < \text{LWC} < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$) que pour les deux autres types d'aérosols continental (R_e médian de $4.8 \mu\text{m}$ pour $0.2 < \text{LWC} < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$) et pollué (R_e médian de $4.5 \mu\text{m}$ pour $0.2 < \text{LWC} < 0.3 \text{ g.m}^{-3}$).

Autre similitude avec F_{Np} , R_e ne semble pas beaucoup évoluer pour les deux plus forts contenus en eau sauf pour l'aérosol pollué où l'on peut voir un R_e relativement important compte tenu de la concentration de particules en présence.

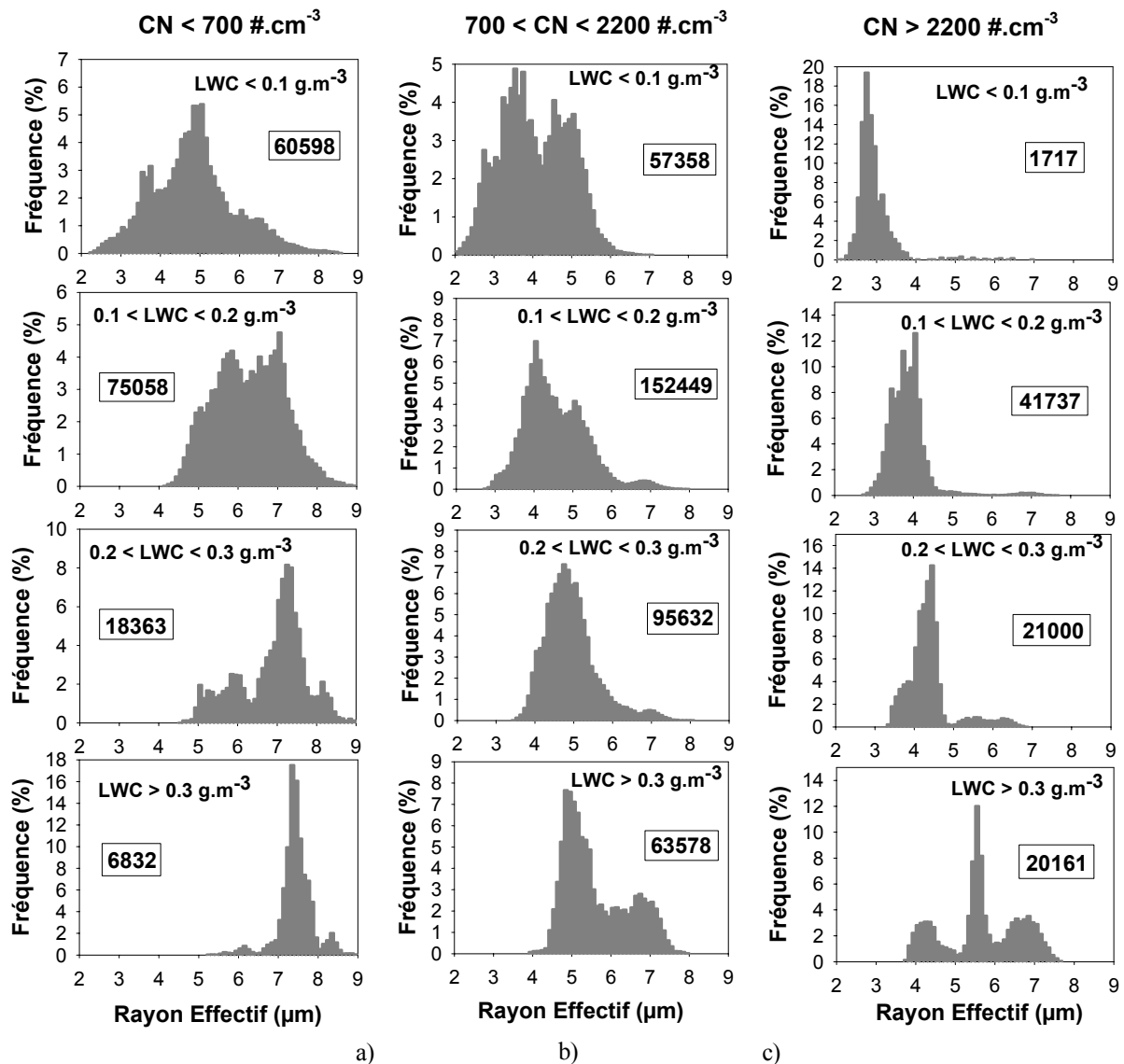


Figure 3.3.9 : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du rayon effectif des gouttelettes mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air (a, b et c) et les types de nuage (LWC précisé.). Les fréquences d'apparition sont normalisées par le nombre d'échantillon dans chaque groupe indiqué en encadré.

A parité de LWC dans le nuage, il est possible, à partir des graphes précédents, de calculer la sensibilité du rayon effectif à une modification du nombre de CN. Nous avons fait ce calcul en considérant Re médian et σ_e (écart type de la distribution) et donc en considérant implicitement que les distributions sont normales ce qui n'est pas toujours le cas, en particulier pour $CN > 2500 \text{ cm}^{-3}$ ou un nuage épais avec un aérosol de fond pour laquelle la distribution de fréquence de Re présente trois modes comme pour le F_{Np} . Les résultats de ce calcul sont indiqués sur la Figure 3.3.10.

Cette figure est intéressante puisqu'elle quantifie la sensibilité de la microphysique du nuage à une variation de CN, à parité de développement vertical. Il s'agit donc d'une mesure de susceptibilité

microphysique du nuage. Or la limitation du nombre de particules activées pour les masses d'air maritime/de fond a une conséquence directe sur la microphysique des nuages. Le changement de R_e dû à la modification de la masse d'air maritime d'origine peut être estimé en regardant la relation entre R_e , N_d et LWC donné par Martin et al. (1994) dans le paragraphe 5.2 du chapitre 1. En traçant cette relation pour des LWC constants (courbes grises sur la fig. 3.3.10) et en y plaçant les valeurs moyennes de concentrations de gouttelettes obtenu au PdD (points gris), une augmentation de la concentration de gouttelettes de 15 % (i.e. augmentation de F_{Np} de 15 % pour N_{CN} constant) induirait, à LWC constant, une diminution de R_e de 0.5 à 1 μm (points noirs). Ainsi, la susceptibilité du nuage à une variation de l'aérosol (dR_e/dN_{CN}) est plus forte que prévue en raison de la limitation du processus d'activation des aérosols pour les masses d'air maritime.

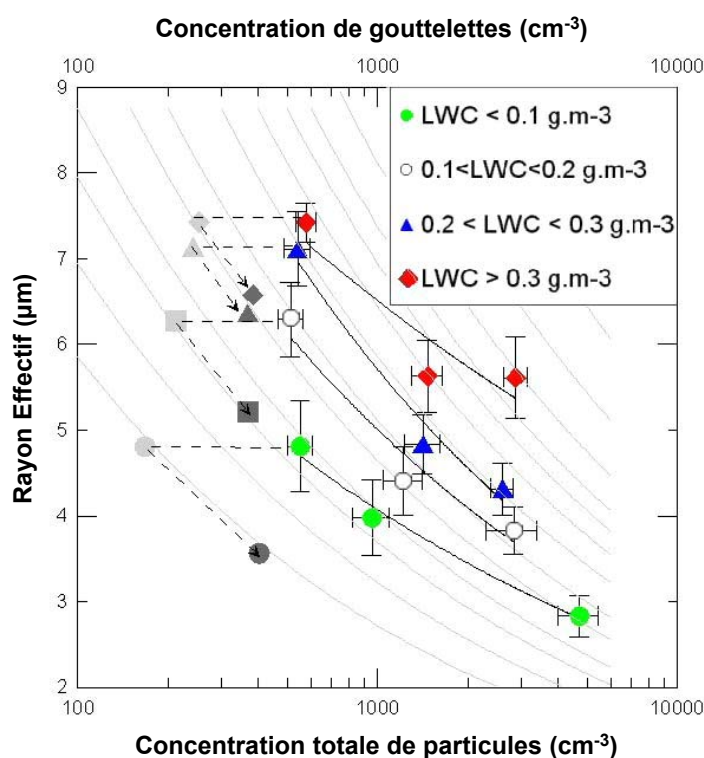


Figure 3.3.10 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction de la concentration totale de particules (points en couleur) et de la concentration de gouttelettes (points et ligne en gris). Chaque point représente la valeur moyenne de chaque groupe d'échantillons après classification et les barres d'erreurs sont les écarts types associés. Les lignes grises sont des estimations de l'évolution du rayon effectif en fonction de la concentration de gouttelettes tirées de la relation de Martin et al. (1994) pour des LWC constants. Les points noirs représentent les valeurs que l'ont obtiendraient pour un F_{Np} de 0.6.

Notre classification statistique des événements nous a donc permis de quantifier la susceptibilité du nuage à une variation de l'aérosol. Un des points clé de notre travail est que cette susceptibilité est plus forte que prévue en raison de la limitation du processus d'activation des aérosols pour les masses d'air maritime/de fond. Alors que l'on aurait pu prévoir, en raison du faible nombre de particules et de leur solubilité théorique, un fractionnement important vers la phase nuage, celui-ci est limité, augmentant par là même le rayon effectif des gouttelettes.

Nous avons, par la suite, essayé d'estimer ce processus de limitation de l'activation des particules sur la base d'une comparaison entre un modèle de nuage 1D et nos mesures.

4 Variations théoriques des paramètres F_{Np} et Re dans le nuage

L'étude théorique des variations de F_{Np} et Re dans le nuage a été faite en utilisant un modèle 1D. Nous décrirons tout d'abord le modèle et ses conditions d'utilisation avant de comparer les résultats simulés à ceux obtenus lors des campagnes expérimentales.

4.1 Description du modèle

Le modèle EXMIX (EXternally MIXed) a été développé par Wobrock (1986) afin d'étudier, dans le brouillard et les nuages, la croissance des noyaux de condensation. Ce modèle suit la théorie de Köhler (cf. chap. 1.4). Il permet, à chaque instant, de suivre de façon individuelle les particules d'aérosol activées à travers le spectre des gouttes. Ce modèle est donc tout à fait adapté à l'étude du lessivage des aérosols par nucléation. De plus, il permet de simuler la formation d'un nuage le long de la trajectoire d'une parcelle d'air. C'est donc un outil idéal pour une étude de sensibilité de certains paramètres caractérisant le système nuageux.

Des études (Flossmann et al., 1985; Hallberg et al., 1997) ont montré que le lessivage par collision/coalescence et par impaction sont négligeables. Ils ne sont donc pas pris en compte dans ce modèle, de même que les phénomènes de break-up des gouttes car on ne travaille pas sur des nuages précipitants. Cela permet de dire que les résidus de gouttelettes déterminés par le modèle sont considérés comme les CCN ayant servi à la formation du nuage.

Le modèle EXMIX est couramment utilisé pour étudier le lessivage des aérosols par nucléation ou bien la composition chimique des gouttelettes. Ainsi, les sorties de ce modèle ont été comparés à des mesures in situ faites au Great Dun Fell (Schell et al., 1997, Laj et al., 1997) et au PdD (Jeremy et al., 2000; Sellegri, 2002; Wobrock et al., 2001).

4.1.1 Initialisation du modèle

Ce modèle de formation des nuages est initialisé par une population d'aérosol dont le spectre dimensionnel se compose de trois distributions log-normales. Les caractéristiques chimiques de cet aérosol sont représentées par la masse moléculaire, le coefficient d'accommodation, le nombre d'ions dissociés et la fraction soluble pour chaque mode du spectre dimensionnel. Afin de modéliser le plus grand nombre de nuages différents, il est possible de faire varier la base du nuage en changeant l'humidité relative au début de la trajectoire trouvée par le modèle meso-échelle.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le spectre trimodal de l'aérosol « remote continental » de Jaenicke (1993, cf. tableau 3.4.1) puisqu'il était proche de ceux rencontrés au sommet du Puy de Dôme (Wobrock et al., 2001).

	Mode Aitken	Mode Accumulation	Mode Grossier	Mode Aitken	Mode 1 Accumulation	Mode 2 Accumulation
	RCJaenike	RCJaenike	RCJaenike	PdD	PdD	PdD
Diamètre (mode, nm)	20	116	1800	37.1	123.6	306.8
Ecart type géométrique	1.45	1.65	2.4	1.55	1.549	1.51
Amplitude (#.cm ⁻³)	768	696	0.072	1168	393.4	29.4
% mode soluble				12.5	65	94

Tableau 3.4.1 : Caractéristiques des distributions lognormales composant le spectre dimensionnel en nombre de l'aérosol Remote Continental de Jaenicke (1993) ou RCJaenike ramené à une concentration totale de particules de 1320 #.cm⁻³, et de l'aérosol mesuré par gravimétrie au PdD utilisé par Sellegri (2002) lors de sa modélisation. La fraction soluble de RCJaenike variera de 10 à 90 % pour tous les modes. L'aérosol du PdD a une solubilité variant avec les modes comme indiqués dans le tableau.

Seulement, la concentration totale de particules de cet aérosol est de 5500 cm⁻³. N_{CN} est donc ajustée afin de correspondre à celle mesurée. De plus, comme il n'y a pas d'informations sur la composition chimique des aérosols analysés à une fréquence de mesures adéquates, elle doit être approximée. C'est pourquoi, l'aérosol sera considéré, dans un premier temps, comme composé uniquement de sulfate d'ammonium qui est le composé le plus important dans un aérosol atmosphérique. Au final, on se servira de cet aérosol pour voir les effets de la solubilité et de la concentration sur les paramètres étudiés.

Dans un deuxième temps, grâce aux mesures effectuées au PdD par Sellegri (2002) à l'aide d'impacteurs en cascade, il a été possible d'utiliser un aérosol plus proche de ceux rencontrés

au PdD. On peut voir dans le tableau 3.4.1 qu'il n'y a pas de grandes différences au niveau des modes. Mais cet aérosol permettra de montrer que même de légères différences peuvent engendrer des variations importantes des paramètres étudiés. De plus, il permettra de regarder l'influence d'une solubilité et d'une composition chimique variable suivant les modes. Les caractéristiques chimiques utilisées pour l'aérosol rencontré au PdD sont présentées dans le tableau suivant.

	Mode Aitken	Mode 1 Accumulation	Mode 2 Accumulation
	PdD	PdD	PdD
Densité	1,69	1,73	1,73
Masse moléculaire	526	289	287
Nombre d'ions dissociés	3	2	2
Solubilité	0.95	0.95	0.95
% mode soluble	36	22	74

Tableau 3.4.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la fraction soluble des modes décrivant la distribution en taille de l'aérosol moyen

Le spectre dimensionnel en nombre de l'aérosol utilisé est une approximation lognormale de celui en masse. Cette approximation montre 4 modes, les 3 modes présentés sur le tableau 3.4.1 plus un mode grossier. Ce dernier mode n'était pas définissable avec précision à l'aide d'une approximation lognormale car de concentration trop faible. Il n'a donc pas été pris en compte. Par la suite, l'aérosol du PdD tel que décrit dans les tableaux précédents (pour des raisons techniques) est appelé PdD 3 modes. Les différents spectres de particules sont représentés sur la Figure 3.4.1.

Le mode grossier n'est pas le plus important pour la détermination de la concentration de gouttelettes car il ne comporte que relativement peu de particules. A contrario, le dernier mode d'accumulation est important puisqu'une partie des particules de PdD 2 modes possèdent alors une solubilité différente dans la simulation à solubilité variable. Notons que ce spectre sous-estime une partie des particules dont le diamètre est supérieur à 100 nm qui, en dépit de leurs concentrations ne dépassant pas $30 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$, sont des particules qui seront facilement activées, et qui auront donc une grande influence sur la formation des gouttelettes.

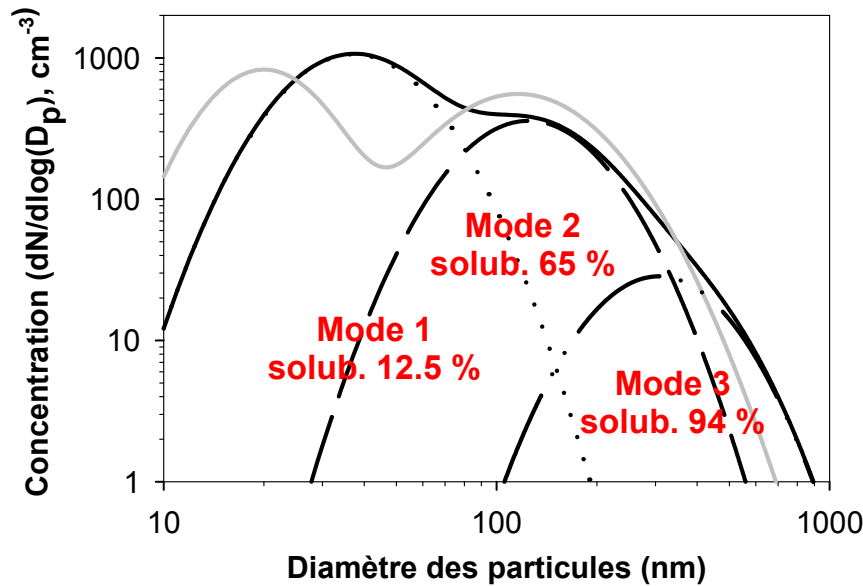


Figure 3.4.1 : Spectre dimensionnel des particules de l'aérosol « remote continental » de Jaenicke (1993) en gris et du PdD en noir avec ces 3 modes lognormaux (1 en pointillé, 2 en tiré et 3 en tiré-pointillé) et leur solubilité.

4.1.2 Evolution de Re en fonction de F_{Np} modélisé

La variation théorique du comportement du rayon effectif Re en fonction du taux de fractionnement de particules F_{Np} dans le nuage est décrite sur la Figure 3.4.2. Il faut bien noter que le modèle ne propose pas de spectre dimensionnel de gouttelettes très réaliste puisque sa dispersion spectrale est proche de 1 alors qu'elle est habituellement de 0.4 pour ceux mesurés au PdD. Toutefois, on peut avoir une première approche du comportement globale de F_{Np} avec Re pour différentes solubilités et différentes concentrations avec les simulations faites pour l'aérosol « RCJaenicke ».

- Quel que soit le mode aérosol choisi, et la solubilité des particules, F_{Np} augmente lorsque la quantité d'eau augmente à partir de la base du nuage et présente un maximum proche de la base du nuage, lorsque la sursaturation est la plus forte. A ce stade, toutes les particules pouvant servir de noyaux de condensation sont activées en gouttelettes et on atteint un maximum d'incorporation des particules dans le nuage.
- Ensuite, la diminution de la sursaturation va provoquer l'évaporation des petites gouttelettes au profit des grosses entraînant une augmentation de Re . Ainsi, on retrouve la théorie de Köhler qui régit le modèle utilisé dans les mesures, avec un maximum de F_{Np} , suivi d'une décroissance de F_{Np} avec augmentation de Re . L'effet de la solubilité est bien

sûr d'augmenter le nombre de particules activées quel que soit le rayon effectif. L'effet d'un nombre plus élevé de particules diminue le taux de fractionnement.

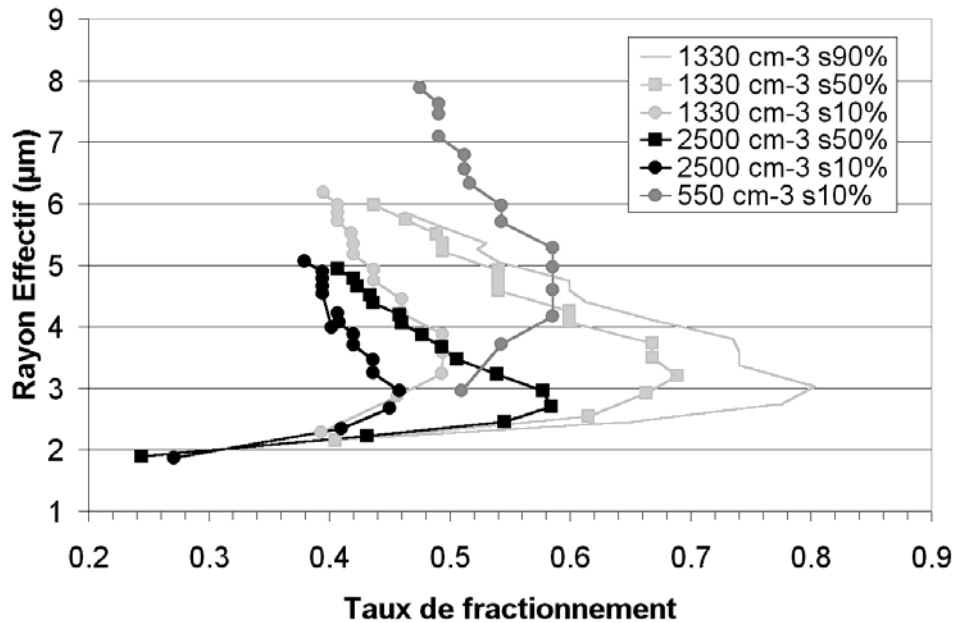


Figure 3.4.2 : Evolution du rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage à CN constant de 550 ± 10 (en gris foncé), 1330 ± 10 (en gris) et $2500 \pm 50 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ (en noir) pour des solubilités de 10% (rond), de 50% (carré) et de 90% (sans marque).

Le maximum de taux de fractionnement de particules ou $F_{Np, \max}$ apparaît pour un rayon effectif que l'on appellera $Re_{\max}$. Ces deux paramètres varient de la même façon avec la solubilité et la concentration. Ils augmentent avec la solubilité qui augmentent et diminuent avec N_{CN} qui augmente. En fait, il semble que le véritable élément différenciant ces courbes soit le couple $(F_{Np, \max} ; Re_{\max})$. En effet, les courbes de Re en fonction de F_{Np} semblent se rejoindre aux faibles et aux très fortes valeurs de rayon effectif voir à l'infini. Ainsi, il serait possible d'ajuster une courbe dont le paramètre variable serait le couple $(F_{Np, \max} ; Re_{\max})$ qui lui-même dépend du couple $(N_{CN} ; \text{solubilité})$. Mais, étant donné la précision et la confiance que l'on peut avoir sur ces simulations, on ne peut que faire ressortir les différences bien distinctes entre les courbes. Il n'est donc pas opportun d'en déduire une relation entre le couple (solubilité, CN) et $(F_{Np, \max} ; Re_{\max})$.

D'autres simulations ont été faites avec l'aérosol mesuré au PdD décrit au paragraphe précédent. Elles sont présentées sur la figure 3.4.3. On peut voir que la forme de la relation $Re-F_{Np}$ est toujours celle décrite précédemment avec un maximum de F_{Np} . De plus, quel que soit l'aérosol utilisé, les courbes se recoupent pour un taux de fractionnement de 40 % et rayon effectif de 2 et 6 μm . Donc, une fois encore, le seul critère caractéristique reste le

est de type « remote continental » avec une solubilité comprise entre 10 et 50 %. Bien que la figure 3.4.3 ne montre pas de grosses différences dans les spectres dimensionnels de ces aérosols, le 1^{er} mode de RCJaenike se trouve centré sur le diamètre d'activation communément rencontré dans les simulations (entre 40 et 50 nm). Ce mode étant caractérisé par une solubilité très faible (12.5 %), ceci explique déjà en partie le faible taux de fractionnement des particules dans le nuage. La solubilité de l'aérosol du PdD n'est donc pas une moyenne de la solubilité des 3 modes pris séparément. Ce n'est pas non plus une moyenne pondérée par la taille des particules puisque l'activation des particules dépend de la dynamique du nuage, c'est à dire de la sursaturation en présence. Pourtant la modélisation nous montre une évolution plutôt homogène de F_{Np} avec Re qui augmente, un comportement plus proche de l'aérosol RCJaenike à solubilité constante.

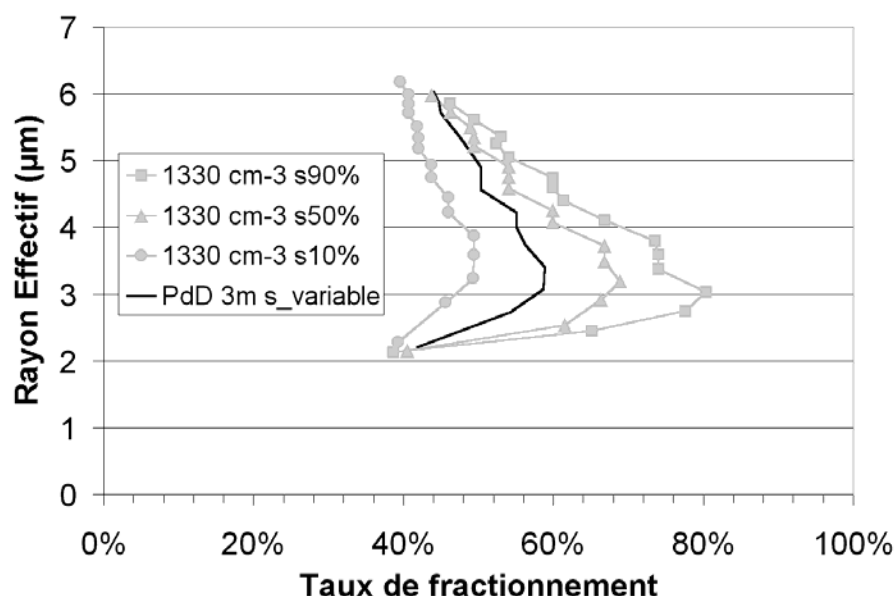


Figure 3.4.3 : Evolution du rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage à N_{CN} constante de $1330 \pm 10 \text{ \#cm}^{-3}$ pour des aérosols de type RCJaenike (en gris clair), PdD à 2 modes (gris foncé) et 3 modes (noir) pour des solubilités de 10% (rond), de 50% (triangle), de 90% (sans marque) ou variant comme indiqué sur les spectres dimensionnels.

4.1.3 Relation $Re - Rv$ avec comparaison au modèle

Afin de comparer les mesures aux résultats de la modélisation, nous avons sélectionné les échantillons correspondant au nombre de CN utilisé dans les simulations en autorisant un écart de 2% à ces concentrations. Les concentrations choisies correspondent aux valeurs médianes obtenues lors de l'analyse des distributions de fréquences soit $550 \pm 10 \text{ \#cm}^{-3}$, $1300 \pm 20 \text{ \#cm}^{-3}$, $2500 \pm 50 \text{ \#cm}^{-3}$. Cela donne des groupes d'échantillons de respectivement 11750, 13060 et 8500 valeurs. Ces échantillons sont ensuite classés en fonction de leur LWC puis moyennés suivant les LWC obtenus lors des simulations. Les valeurs trouvées sont comparées à celles données par le modèle

EXMIX pour un aérosol de type continental composé uniquement de sulfate d'ammonium pour différentes solubilités.

Une limitation du modèle est que, s'il rend bien compte du nombre de gouttelettes et du contenu en eau, le spectre dimensionnel des gouttelettes n'est pas représenté de manière adéquate (Wobrock communication personnel). Ainsi, il génère un spectre plus étroit qu'il ne le serait dans la réalité. Par suite, le calcul du rayon effectif donne une sous estimation de la réalité. Cela se voit très bien sur la figure 3.4.4, où les couples $Re - Rv$ provenant des sorties du modèle sont tous placés le long d'une même ligne dont la pente est proche de 1 quelle que soit la solubilité ou la concentration.

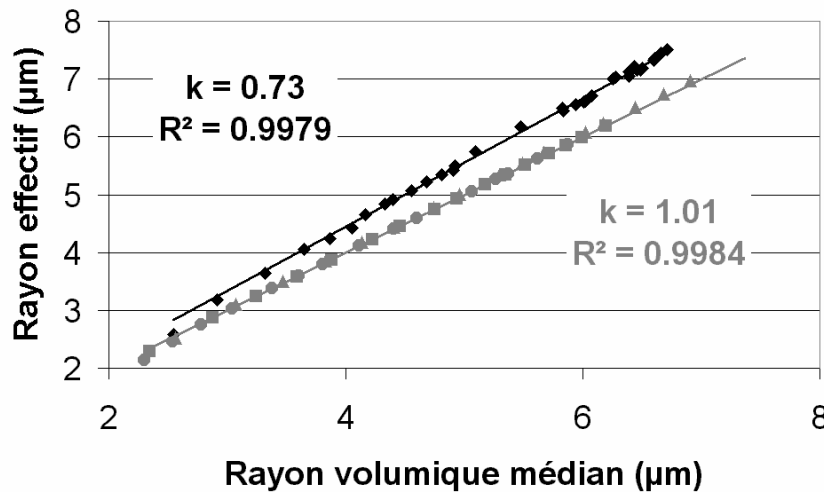


Figure 3.4.4 : Comparaison du rayon effectif au rayon volumique moyen pour le modèle (gris) et les échantillons (losange noir) à N_{CN} constant de $1330 \pm 20 \text{ \#.cm}^{-3}$ (rond, RC Jaenicke avec une solubilité de 90% ; carré, avec une solubilité de 10 %) et $550 \pm 10 \text{ \#.cm}^{-3}$ (triangle, RC Jaenicke avec une solubilité de 90 %).

Puisque EXMIX simule correctement la concentration de gouttelettes et le LWC, il est donc possible de corriger Re modélisé en corrigeant la pente du couple $Re - Rv$ pour la faire correspondre à celle trouvée pour les mesures. Les échantillons pour N_{CN} de 550 ± 10 , 1330 ± 20 et 2500 ± 50 donnent respectivement un coefficient k de 0.77, 0.73 et 0.61. Ainsi, on donne indirectement au spectre de gouttelettes modélisé la forme du spectre des gouttelettes des mesures.

4.1.4 Evolution de Re en fonction de F_{Np} mesuré

Dans les simulations suivantes, les solubilités choisies correspondent à 10 % pour le cas marin/de fond et le cas pollué et au maximum de 90% pour le cas continental. Les variations de Re en fonction de F_{Np} sont représentées sur les figures 3.4.5a), b) et c) pour les 3 cas étudiés. Il est **important** de rappeler que le modèle est de type 1D suivant la trajectoire ascendante d'un élément de volume allant au sommet du PdD. Par suite, le modèle représente la formation du nuage (phase de condensation). Or dans le cas où le LWC est faible, il n'est pas possible de savoir si les nuages

analysés au PdD sont en train de se former ou ont été advectés et sont en phase d'évaporation. Néanmoins, étant donné l'importance de l'orographie sur ce site de mesure, il est raisonnable de penser que les nuages échantillonnés sont conditionnés par les mouvements ascendants à l'approche du PdD ce qui les rapproche des cas modélisés. Nous travaillerons donc par la suite avec l'hypothèse que les nuages sont formés par un mouvement ascendant.

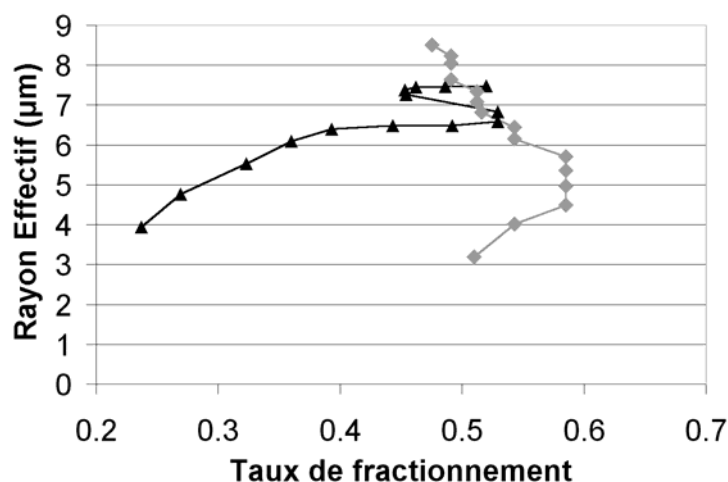


Figure 3.4.5a : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (losange gris, RC Jaenicke avec une solubilité de 10%) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de $550 \pm 10 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$

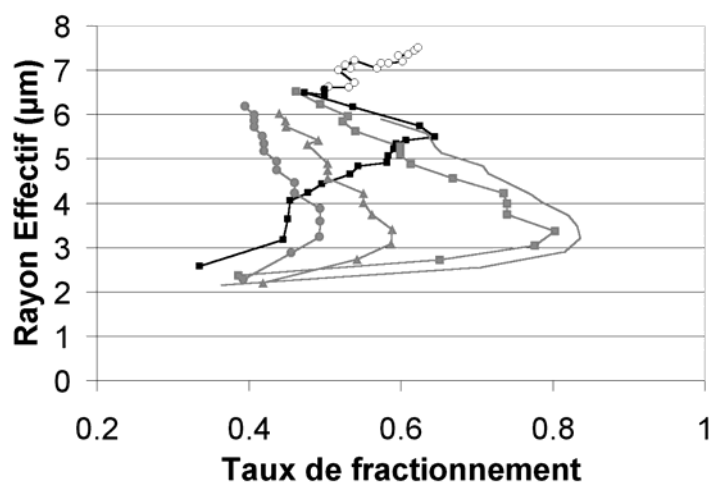


Figure 3.4.5b : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (en gris) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de $1330 \pm 20 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour un aérosol type RC Jaenicke avec une solubilité de 90% (carré) et une solubilité de 10% (rond), et de type PdD 3 modes avec une solubilité variable (triangle). Les ronds blancs correspondent aux données dont le LWC n'a pas pu être modélisé.

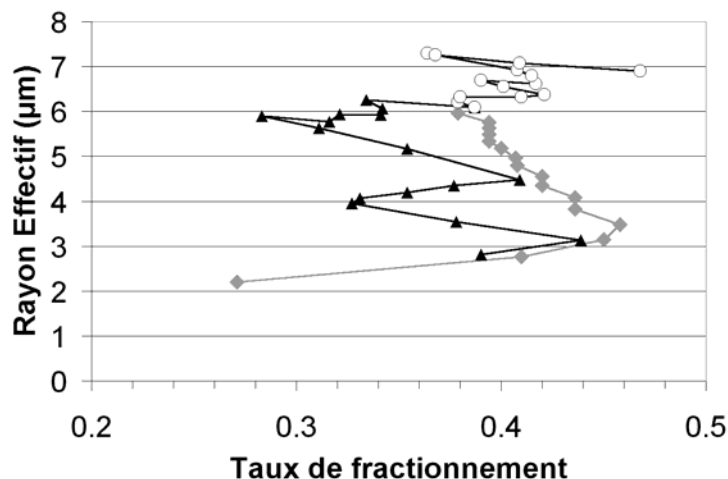


Figure 3.4.5c : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (losange gris, RC Jaenicke avec une solubilité de 10%) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de $2500 \pm 50 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les ronds blancs correspondent à des données dont le LWC n'a pas pu être modélisé.

Les comportements du taux de fractionnement en fonction de Re pour les cas 1 et 2 montrent des similitudes. A la formation du nuage (Re faibles), les mesures suivent le comportement d'un aérosol très peu soluble (10% de solubilité environ). En revanche, une fois le développement du nuage initié ($Re > 4 \mu\text{m}$), les mesures correspondent aux résultats d'une modélisation avec un aérosol beaucoup plus soluble (90%). La solubilité est en effet, dans ce modèle, le facteur relatif aux particules le plus influent sur le taux de fractionnement et de telles variations de F_{Np} ne sont donc explicables que par une variation importante de la solubilité entre les échantillons.

Dans le cas continental, le plus communément rencontré au PDD, les courbes obtenues avec la modélisation de l'aérosol RCJaenicke avec une solubilité de 90% et celle des mesures au PdD se recoupe autour de 60 % de particules activées et d'un rayon effectif de $5.5 \mu\text{m}$ et pour un LWC identique de 0.34 g.m^{-3} . Ensuite, lorsque Re augmente, les deux courbes se suivent avec un Re légèrement plus important pour les mesures. Pour finir, elles se rejoignent vers 47 % de F_{Np} , un Re de $6.5 \mu\text{m}$ et un LWC de 0.51 g.m^{-3} . A contrario, la simulation faite avec l'aérosol du PdD ne présente aucune similitude avec les mesures si ce n'est qu'elle semblerait être sa valeur médiane. On en revient donc à la discussion de la fin de la présentation du modèle au § 4.1.2, où l'on pouvait se demander si l'activation de la particules suivant la dynamique du nuage est bien représentée dans le modèle. Dans le cas des mesures, on s'aperçoit bien que les particules qui sont certainement les premières à être activées sont celles les moins solubles et qui forment les plus petites gouttelettes. Ces particules pourraient tout à fait être celles appartenant au 1^{er} mode du spectre dimensionnel de l'aérosol du PdD. De la même manière, les particules qui forment les plus grosses gouttelettes sont les dernières à être activée, et sont dans le cas des mesures les plus solubles comme le dernier mode du spectre dimensionnel de l'aérosol du PdD.

Pour le cas marin/de fond, les mesures montrent un F_{Np} beaucoup plus faible que celui modélisé. Elle commence avec 42 % du F_{Np} modélisé pour augmenter progressivement jusqu'à rejoindre le modèle. Les courbes expérimentales et modélisées se rejoignent pour $Re = 6.4 \mu\text{m}$ et 51% de F_{Np} . Ce comportement ressemble fortement à celui de l'aérosol continental sauf qu'ici la courbe modélisée atteinte par les mesures correspond à une solubilité de seulement 10 %. Notons que grâce au nombre suffisant d'échantillons, il existe autant de points de mesure que modélisés. Toutefois, les plus grands LWC sont sous représentés (cf. figure 3.4.5b). Donc leurs représentativités sont statistiquement peu fiables.

Pour le cas pollué, les mesures correspondent aux résultats de la modélisation pour des concentrations $2500 \text{ particules.cm}^{-3}$ avec une solubilité de 10 %. De telles solubilités de l'aérosol pourraient provenir du fait que les aérosols pollués peuvent être composés d'éléments organiques très peu solubles. On voit d'ailleurs aussi des variations par rapport au modèle qui indiqueraient que l'aérosol pourrait être encore moins soluble. Il serait alors complètement hydrophobe. Mais cela est en contradiction avec les mesures de Sellegri et al. (2003a).

4.1.5 Conclusions

La modélisation faite avec EXMIX apporte une aide importante pour l'explication du comportement combiné de F_{Np} et de Re et la comparaison entre le modèle et nos résultats nous amènent à des conclusions importantes :

1. Le taux de fractionnement modélisé est toujours supérieur à celui mesuré expérimentalement, notamment pour des faibles valeurs de Re . Tout se passe comme si l'aérosol se comportait comme un aérosol très hydrophobe (correspondant à une solubilité de l'ordre de 10%).
2. A partir d'une certaine valeur de Re , nous trouvons une bonne adéquation entre les couples (Re , F_{Np}) modélisés et mesurés. Ceci est dû à la fois à l'activation de nouvelles particules dans le nuage mais également au fait que le modèle prévoit l'évaporation de certaines gouttelettes.
3. Ayant travaillé sur la base de mesures chimiques réelles Sellegri et al. (2003), nous voyons que la solubilité apparente de l'aérosol ne peut être déduite de sa composition chimique. Tout se passe en effet comme si les particules se comportaient de manière beaucoup plus hydrophobe que ne pourrait le laisser penser leur composition chimique.
4. La faible solubilité apparente de l'aérosol pourrait être le résultat de dépôt de matériel hydrophobe à la surface de l'aérosol. Les mesures VTDMA semblent confirmer cette hypothèse, comme nous le verrons au chapitre 4.
5. Cette pellicule de surface limiterait la cinétique d'activation des particules et serait à l'origine des différences notables modèle/mesures pour des faibles Re , c'est-à-dire lorsque nous nous situons près de la base du nuage.
6. Des modifications devraient être apportées à la théorie de Köhler pour prendre en compte à la fois le rôle de cette pellicule organique mais aussi l'état de mélange de l'aérosol.

Chapitre 4 Le VTDMA

Analyseur de la Volatilité et de la Granulométrie des Aérosols

1 Principe de la mesure VTDMA

1.1 Introduction

Comme on a pu le voir dans les chapitres précédents, les aérosols atmosphériques jouent un rôle primordial dans de nombreux processus atmosphériques aussi bien au niveau climatique (effets direct et indirect) qu'au niveau de la réactivité atmosphérique (réactions en phase hétérogène) ou des risques sur la santé (les aérosols sub-microniques sont inhalés par l'organisme). La connaissance incomplète des mécanismes régissant la formation des aérosols, leur réactivité en phase hétérogène, leurs interactions avec le rayonnement ou leur rôle dans la formation des nuages limite la paramétrisation de ces processus dans les modèles, tant au niveau global qu'à échelle régionale ou locale. Notre capacité à déterminer une paramétrisation de l'effet indirect de l'aérosol dans le chapitre 3 a d'ailleurs été limitée par le manque d'information sur l'aérosol à une échelle de temps rapide.

Ce qui fait qu'une des difficultés à comprendre le rôle des particules dans l'atmosphère réside dans les problèmes liés à l'échantillonnage et l'analyse de l'aérosol. L'instrumentation classique disponible pour l'échantillonnage (impacteurs en cascades ou filtres) requiert des temps d'intégration longs (plusieurs heures), souvent inadaptés pour des études de processus ou lors de mesures aéroportées. D'autre part, les techniques d'analyse, qui se basent sur l'extraction d'aérosols collectés sur des membranes, ne donnent pas d'information sur l'état de mélange des aérosols (mélange externe, mélange interne), pourtant à la base des propriétés radiatives. La caractérisation complète d'une population d'aérosols (radiative, granulométrique et chimique) est donc complexe. Si les techniques actuelles utilisées classiquement permettent une caractérisation chimique, elles restent inapplicables pour des études plus spécifiques sur les mélanges ou, plus généralement, lorsque la logistique requiert des temps d'intégration courts.

Dans ce but, les solutions retenues par la communauté internationale ont été axées autour de trois technologies différentes, offrant chacune des avantages et des inconvénients. 1- Les techniques LIDAR aéroportées, permettent une bonne résolution spatiale mais qui nécessite des hypothèses a priori sur la nature de l'aérosol pour la restitution des paramètres de taille. 2- Les techniques de mesure « single particle », basées sur la volatilisation laser de l'aérosol, suivie de son analyse par

spectroscopie de masse mais qui, outre leurs coûts (et leurs poids...) élevés, et leur difficulté de mise en œuvre, pèchent encore par la représentativité statistique des résultats. 3- Les mesures basées sur la détermination de la granulométrie de l'aérosol et de sa volatilité, complémentaires des techniques LIDAR, plus facile à mettre en œuvre que les techniques « single particle » et apportant une information de nature physico-chimique avec une bonne résolution temporelle. Ce dernier système d'analyse est appelé Volatility Tandem Differential Mobility Analyser (VTDMA, Rader and McMurry, 1986). La technique du VTDMA a été, par le passé, utilisée pour étudier la composition des particules d'aérosols à la fois en atmosphère naturelle et en laboratoire (Brooks et al., 2002; Covert and Heintzenberg, 1993; Orsini et al., 1999).

La technique VTDMA se fonde sur le fait que la volatilité des aérosols dépend de leur composition chimique. Lorsqu'une population d'aérosols est chauffée à des températures pouvant atteindre 800°C, une partie de ses composants retourne à l'état gazeux. La volatilisation d'une fraction ou de la totalité de ses composants correspond à une perte en masse de la phase aérosol au profit de la phase gazeuse et affecte la granulométrie de l'aérosol, d'où l'intérêt du couplage volatilité-granulométrie. Cette technique a permis de montrer que la plupart des particules de taille inférieure à 1 µm sont dominées par le sulfate (Clarke, 1987; Pinnick, 1993; Rood, 1987). Cette technique était initialement utilisée pour les aérosols marins afin de séparer le sulfate d'ammonium, plus volatile, du sel de mer (Twomey, 1971).

1.2 La volatilité en tant qu'analyse chimique des particules.

Il existe deux utilisations possibles d'un four. Premièrement en tant que *thermodenuder*, afin de séparer les éléments chimiques d'un composé pour analyse. Soit l'élément à analyser est évaporé pour être ensuite analysé sous sa forme gazeuse. De cette façon, il est possible de déterminer la quantité de sulfate sous forme d'acide sulfurique ou d'ammonium contenue dans les aérosols. En effet, après évaporation de l'aérosol à une certaine température, les gaz sont oxydés par un mélange CuO/Cu, la quantité de SO₂ émis est ensuite mesurée par un autre analyseur (Slanina, 1985). Ce genre de technique fonctionne aussi pour l'analyse du NH₃ avec une oxydation faite par du V₂O₅, ainsi que pour le NH₃ et le HNO₃ avec du WO₃ (Mennen, 1996). Le thermodenuder peut aussi servir à éliminer des éléments plus volatiles pouvant gêner d'autres mesures. Ainsi, il est souvent utilisé en aval d'un spectromètre de masse afin d'éliminer les matières organiques très volatiles (Chattopadhyay, 2001; Tobias, 1999).

Deuxièmement en tant que *thermodesorber*, afin d'analyser les caractéristiques physiques ou optiques des particules d'aérosol après avoir été conditionnées à certaines températures. C'est le cas, à températures comprises entre 30 et 125 °C, pour les composés carbonés très volatiles ou l'acide sulfurique. Le sulfate et le bisulfate d'ammonium se volatilisent respectivement vers 150 °C, et entre 165 °C et 315 °C (Hudson, 1996; O'Dowd, 1992). Le chlorure de sodium vers 650°C, le carbone suie à 820 °C, et les autres composés organiques peu volatiles se désagrègent progressivement entre 350 et 700 °C. Les macromolécules organiques autour de 400°C. Les aérosols réfractaires à très hautes températures (supérieure à 850°C) correspondent à un aérosol minéral ou métallique.

Dans certaines études, un néphélomètre à température contrôlée était utilisé afin de mesurer les changements de coefficient d'extinction de la lumière des particules submicrométriques dus à la volatilisation d'une partie de la matière constituant les aérosols (Bergin et al., 1997; Larson, 1982; Rood, 1985;1987). Les caractéristiques ainsi déduites ont permis de différencier l'acide sulfurique du sulfate d'ammonium. Dans d'autres études, l'aérosol était envoyé dans un tube chauffant avec des températures entre 290 et 320 °C afin d'en isoler la partie réfractaire (Clarke, 1987; Clarke and Porter, 1991; Hudson, 1996; Pinnick, 1987). Le spectre dimensionnel de l'aérosol en taille était alors mesuré à l'aide de compteur optique. Les études suivantes se sont plus intéressées aux éléments réfractaires tels que le sel de mer et le carbone élémentaire (Jennings and al., 1994; Jennings and O'Dowd, 1990). De plus, des analyses en microscopie électronique ont été réalisées afin de relier les mesures de volatilité à chaque taille de particules (Kreidenweis, 1998). Ces mesures de volatilité sont avantageuses étant donné qu'elles permettent d'analyser des aérosols en petites concentrations avec un temps d'échantillonnage rapide (de l'ordre d'une heure). Toutefois, l'interprétation des résultats est ambiguë car la méthode d'analyse n'est pas faite après avoir échantillonné des particules pour une gamme de tailles. Ils ne révèlent donc pas à quelle gamme de taille initiale correspond la gamme de taille analysée. En effet, si l'on regarde l'évolution pour une température d'un aérosol dont les particules ont la même gamme de taille, sa concentration va diminuer, et les particules qui sont composées en partie d'aérosol réfractaire vont devenir plus petites. La seule technique qui le permet est celle du Volatility Tandem Differential Mobility Analyser (VTDMA, Rader and McMurry, 1986). La technique du VTDMA a été utilisée pour étudier les composés volatiles du sulfate à des températures de 250 °C (Covert and Heintzenberg, 1993) et pour identifier la fraction d'acide sulfurique des aérosols avec une température de 120 °C (Orsini et al., 1999). L'étude des effets thermiques sur des particules submicroniques pour des

températures allant jusqu'à 900°C n'a été que très peu étudié pour l'instant (Brooks et al., 2002). Pourtant, il a été montré qu'il est possible de séparer les organiques peu volatiles du carbone élémentaire pour des températures de l'ordre de 800°C (Smith and O'Dowd, 1996) ou bien d'analyser la façon dont se volatilisent les particules au-dessus 300°C afin d'estimer quel est le composé analysé (O'Dowd, 2000).

1.3 Principe d'analyse du VTDMA

A cette information sur la composition chimique, le VTDMA ajoute une information sur la taille des particules. Cependant, la mesure de la taille des particules inférieure au micron est très difficile par les méthodes optiques couramment employées (e.g. diffusion de Mie) pour des tailles inférieures à 100 nm. Le moyen le plus fiable est l'utilisation d'un Differential Mobility Analyser (DMA, cf. chapitre 2). La capacité de mesure d'un DMA est néanmoins fortement conditionnée par le compteur de particules utilisé en aval. De plus, un DMA permet avant tout d'échantillonner un aérosol suivant une taille de particules. Ainsi, en associant un DMA à un ou plusieurs fours, on peut obtenir une bonne estimation des principaux composés chimiques constituant l'aérosol suivant la taille des particules. Toutefois, afin de savoir quelles sont les particules qui vont se volatiliser totalement, partiellement ou pas du tout, il est nécessaire d'analyser leur taille après leur passage dans le four. Pour ce faire, on ajoute un deuxième DMA en aval des fours. L'agencement de ces différents systèmes d'analyse et de mesure est représenté sur la figure 4.1.1.

Ainsi, dans la première partie du système, l'aérosol polydispersé échantillonné passe au travers d'une source radioactive qui permet d'obtenir un équilibre de charge bipolaire (cf. § 2.A.3). Par suite, au travers du DMA les particules ainsi chargées sont échantillonnées suivant leur mobilité électrique Z_p générant un aérosol monodispersé ayant un écart type ΔZ_p . Dans ce système, les DMA fonctionnent en série. Le 1^{er} DMA est soumis à une tension constante (i.e. Z_p constant) pendant que le deuxième échantillonne la gamme des diamètres inférieures ou égaux à ceux échantillonnés par le 1^{er} (cf. fig. 4.1.1). Les débits d'air porteur propre et sec sont de 9 l/min sur le 1^{er} DMA et de 10 l/min sur le 2^{ème}. Les DMA travaillent donc avec des rapports de débits d'air échantillonné sur celui de l'air porteur de 1/5 pour le 1^{er} DMA et 1/10 pour le 2^{ème}. Les débits sont ajustés manuellement afin d'établir l'équilibre des flux dans chaque DMA. L'air propre est aussi filtré au travers d'un charbon actif afin d'éliminer des gaz tel que l'ammoniac.

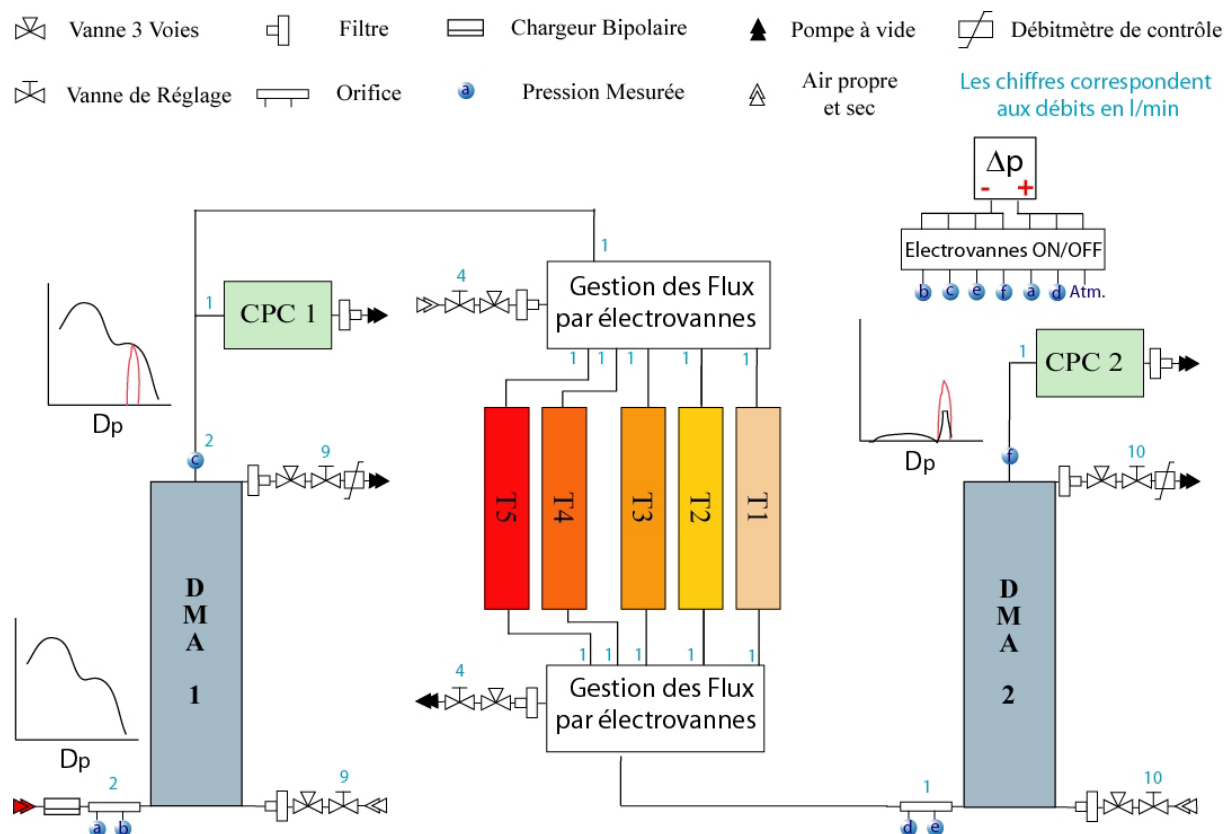


Figure 4.1.1 : Vue schématique du système d'analyse de la volatilité et de la taille des particules d'aérosol

1.4 Inversion des données

La concentration mesurée en aval du DMA2 n'est pas la concentration réelle de particules résultat du processus de conditionnement, mais représente la convolution de la distribution réelle avec la fonction de transfert du DMA (Ω , Knutson and Whitby, 1975) comme représenté sur la figure 4.1.2. Par suite, le spectre dimensionnel des particules résiduelles mesuré par le 2^{ème} DMA a besoin d'être recalculé à l'aide d'un algorithme d'inversion assez complexe. La méthode d'inversion utilisée appelée « TDMA fit » a été développée par Stolzenburg et al. (Rader and McMurry, 1986; Stolzenburg and McMurry, 1988). Le programme de traitement des données fonctionne sous interface Labview. Il servait habituellement à traiter les données du HTDMA de Lund, et nous a été généreusement offert par son concepteur Jingchuan Zhou. Ce programme utilise une régression aux moindres carrés afin d'ajuster la fonction de transfert théorique du TDMA aux données brutes, la distribution mesurée en aval du 2^{ème} DMA étant supposées être une distribution de mobilité avec 1 à 3 modes (Gaussienne). La fonction déconvoluée est alors décrite par les paramètres suivants :

1. la fraction en nombre F_N qui est le nombre de particules détectées après le 2^{ème} DMA par rapport au 1^{er}.
2. le facteur de rétrécissement qui est le rapport des diamètres correspondant aux modes de la distribution avant et après le conditionnement.
3. un facteur de correction pour la largeur de la distribution en taille (e.g. concernant la diffusion).

Il est important d'avoir une distribution complète (i.e. commence et fini à 0) sinon le logiciel pourra difficilement voire pas du tout converger vers une solution. De plus, le logiciel n'est pas capable de traiter les cas où l'aérosol après volatilisation présente trop de modes de distribution.

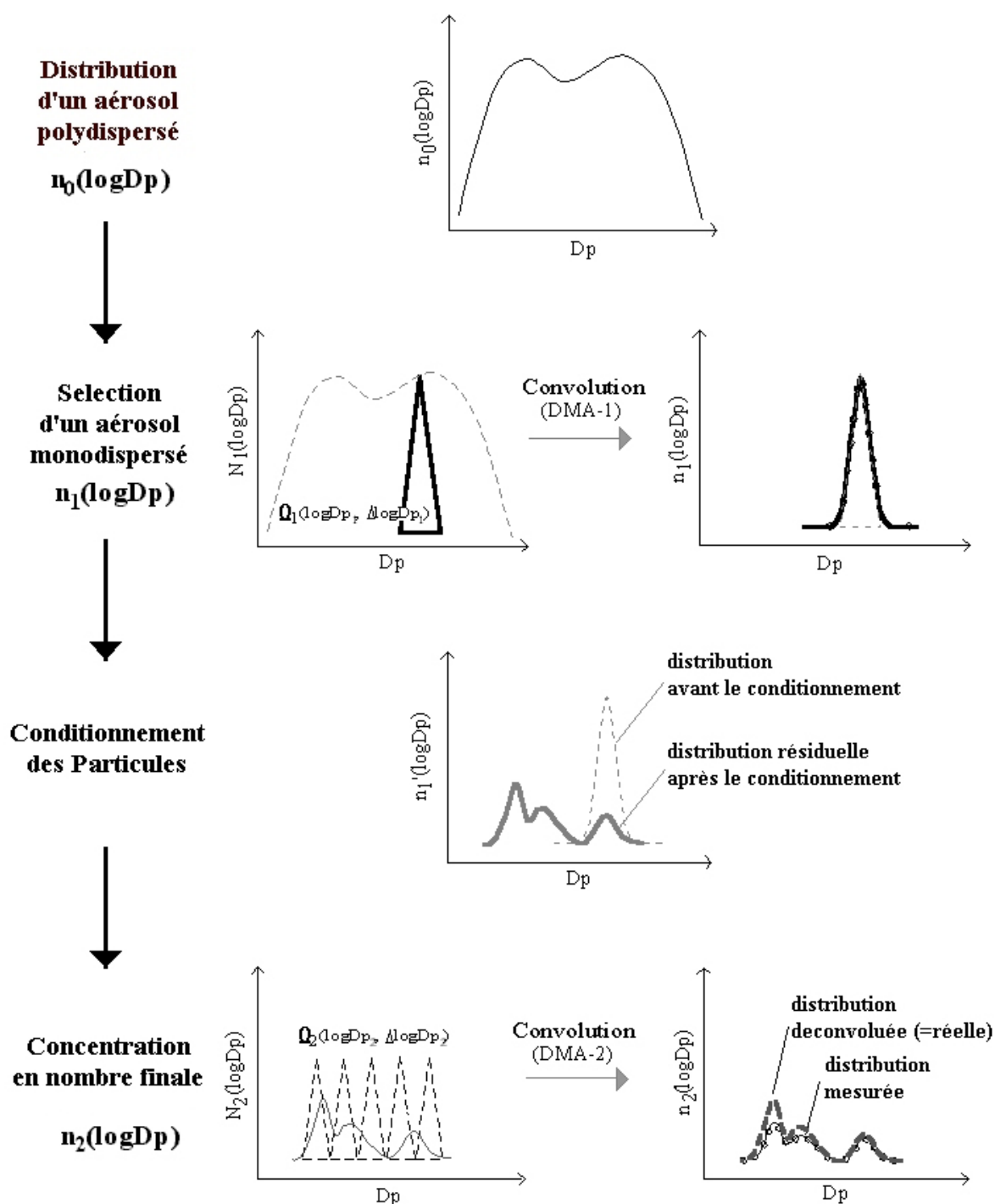


Figure 4.1.2 : Description schématique de la méthode d'échantillonnage TDMA et de son traitement.

Une autre source d'erreur vient du fait que les particules d'aérosol sont échantillonnées par les DMA suivant leur mobilité électrique (cf. § 2.1.3). Ainsi, pour en déduire le diamètre correspondant, il est nécessaire de connaître le nombre de charges qu'elles possèdent. Or à partir d'un diamètre de 80 nm, la possibilité d'avoir des particules avec plusieurs charges devient significative (cf. figure 4.1.3, Keady et al., 1983; Wiedensohler, 1988).

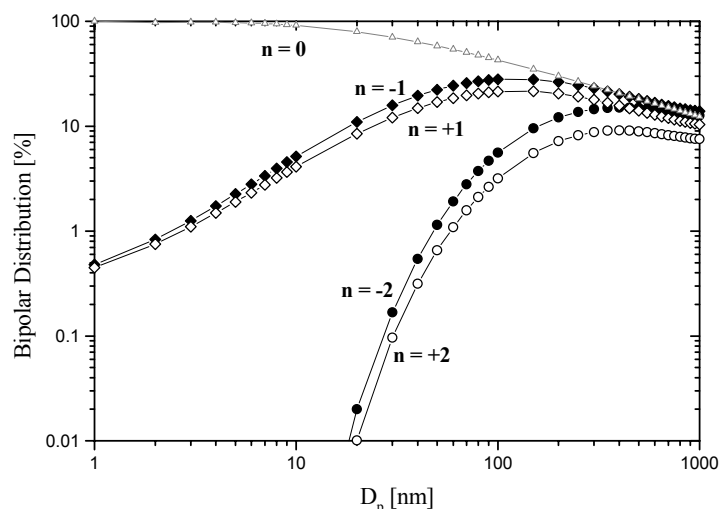


Figure 4.1.3 : Distribution des charges (Fuchs, Wiedensohler)

Par suite, des particules avec une seule charge et un diamètre de 150 nm ont la même mobilité électrique qu'une avec deux charges de 235 nm ou de trois charges de 313 nm de diamètre. Corriger la présence de particules ayant plusieurs charges ne peut donc être fait que si l'on connaît la concentration des particules avec plusieurs charges, et l'évolution de ces particules après le conditionnement. Cela induit une incertitude sur la mesure qui peut être estimée grossièrement pour les particules n'ayant pas subi de modification (i.e. appartenant à la fonction de transfert du 1^{er} DMA). En général, l'erreur sur la mesure est de l'ordre de 10 à 15 %, en incluant les erreurs du au comptage (erreur statistique suivant une loi de Poisson) et celles provenant de l'instabilité de la mesure (variation de débits ou de tension au borne des DMA). Toutefois, afin de diminuer l'erreur induite par les particules contenant plusieurs charges, il a été prévu de construire un impacteur éliminant les particules de tailles supérieures à la gamme de mesure des DMA.

D'autres corrections sont effectuées suivant l'efficacité de transmission du système, et pour tenir compte de l'efficacité de mesures des CPC. Elles seront présentées dans la partie C.

2 Conception et utilisation du VTDMA

2.1 Le four

On utilise des fours composés d'un tube de céramique entouré d'une résistance chauffante isolée par de la brique réfractaire comme représenté sur la figure 4.2. Ces fours occupent un volume de 36x14x14 cm. Ils permettent d'atteindre des températures supérieures à 900 °C tout en maintenant

une température de 70 °C à la surface. Un tube en acier inoxydable pour haute température (RESCAL type RC80L Ø25/15) d'un diamètre interne de 8.6 mm est placé à l'intérieur. Ce tube a été choisi car on a découvert que la surface interne des tubes testés (inox, inox haute température et pyrex) se désagrégeait au-dessus de 500°C créant ainsi une forte concentration de particules. Ce phénomène disparaît complètement après quelques cycles de chauffe-refroidissement pour le tube en inox haute température, mais reste présent pour les autres tubes. De plus, le tube inox est bien moins fragile que celui en pyrex.

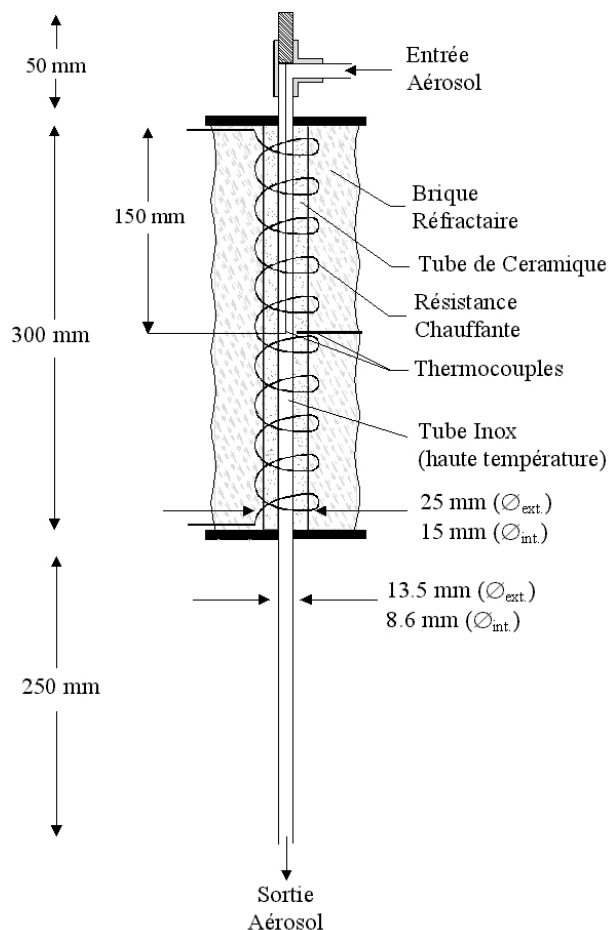


Figure 4.2.1 : Schéma descriptif des fours utilisés pour le VTDMA. Le thermocouple placé dans le tube n'existe que sur un seul four.

La céramique permet d'uniformiser la chaleur le long du tube en inox. Le tube en céramique a été usiné afin que la résistance chauffante soit plus proche du tube inox et mieux intégrée à la céramique. Le bobinage de la résistance a été fait en aller-retour avec un sens de rotation différent à chaque aller afin d'éliminer les champs magnétiques qu'il crée. Enfin, la couche de brique réfractaire a été optimisée pour avoir un compromis entre une température de surface suffisamment faible et une inertie thermique acceptable. Des premiers tests ont été faits avec un four surdimensionné (2 couches de briques au lieu d'une) lors de la campagne Escompte. Durant cette campagne, les différents problèmes d'acquisition de la température ont été mis en évidence. Un exemple type est présenté sur la figure 4.2.3.

On remarque en effet que les températures de volatilisation des particules d'aérosol sont différentes suivant que l'on chauffe le four ou qu'on le refroidit. Ainsi, afin de connaître à quelle température les particules d'aérosols sont soumises, on doit remplir deux conditions :

- connaître le profil de température dans le tube pour la température mesurée par le thermocouple placé dans la céramique près de l'extérieure du tube inox ;
- travailler à températures stabilisées ;

Le premier point sera explicité en détail dans le paragraphe sur le calibrage du four. Le deuxième quant à lui induit une technique d'analyse dont découlera l'agencement du système explicité dans le paragraphe suivant.

La campagne Escompte a aussi permis de tester l'analyse de la volatilité d'un aérosol atmosphérique pour une étude physico-chimique de l'aérosol. Ainsi, lors du chauffage ou du refroidissement du four, les particules qui se volatilisent à des températures comprises entre 150 et 350 °C devraient être composées de sulfate et/ou de bisulfate d'ammonium. Il est ensuite possible d'en estimer la quantité contenue dans les particules en mesurant le pourcentage de particules évaporées à ces températures. La concentration de particules en sortie du four par rapport à celle en entrée a été mesurée lors de la campagne Escompte (cf. figure 4.2.3). Ce rapport montre une volatilisation de 30% des particules de l'aérosol échantillonné le 5 juillet et de 70% le 7 juillet à des températures comprises entre 150 et 350 °C.

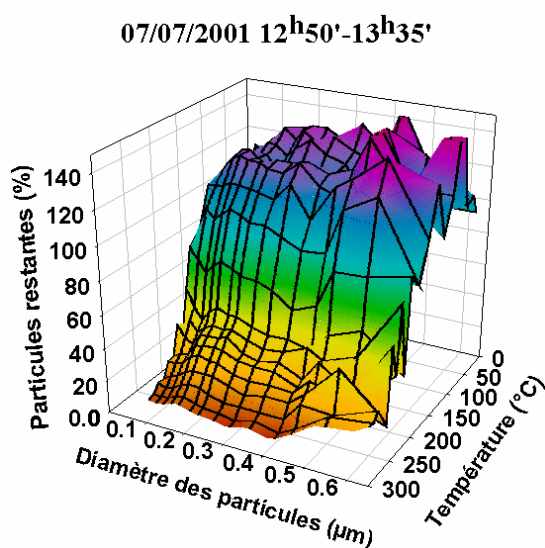


Figure 4.2.2 : Volatilité suivant la taille des particules de l'aérosol analysé le 7 juillet 2001 durant la campagne Escompte sur le site de Plan d'Aups.

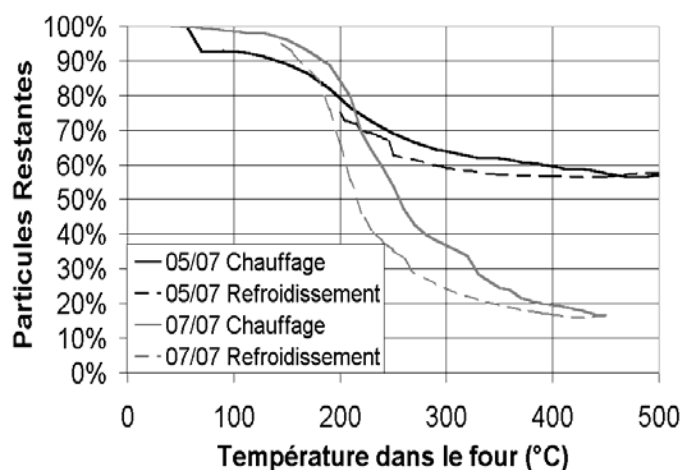


Figure 4.2.3 : Volatilité de l'aérosol mesurée durant la campagne Escompte sur le site de Plan d'Aups le 5 et 7 juillet 2001.

De la même manière, en utilisant un PCASP, il est possible de mesurer la volatilisation des particules suivant leurs tailles. Ceci permet de dire si toutes les particules ont la même composition chimique comme dans la fig. 4.2.2. Toutefois, si l'on avait pu sélectionner une taille de particule à l'aide d'un DMA, on aurait été capable de déterminer si les composés chimiques sont différents suivant les particules (mélange externe) ou s'ils se sont déposés par couches successives (mélange interne).

2.2 Conception du système

Si le principe de base du VTDMA est de coupler deux DMA à un four, il existe différentes possibilités de montages suivant les conditions d'utilisations du système. Dans notre cas, le VTDMA a été conçu pour améliorer la vitesse d'acquisition des caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol au sommet du Puy de Dôme. Ce qui implique que la concentration totale analysée par le VTDMA dépassera très rarement les $4000 \text{ \#.cm}^{-3}$. Par suite, la concentration de particules mesurées par le 2nd CPC sera très faible et pourra nécessiter un long temps d'intégration (quelques secondes) pour être fiable. En effet, on considère que le comptage est statistiquement fiable s'il est supérieur à 100.

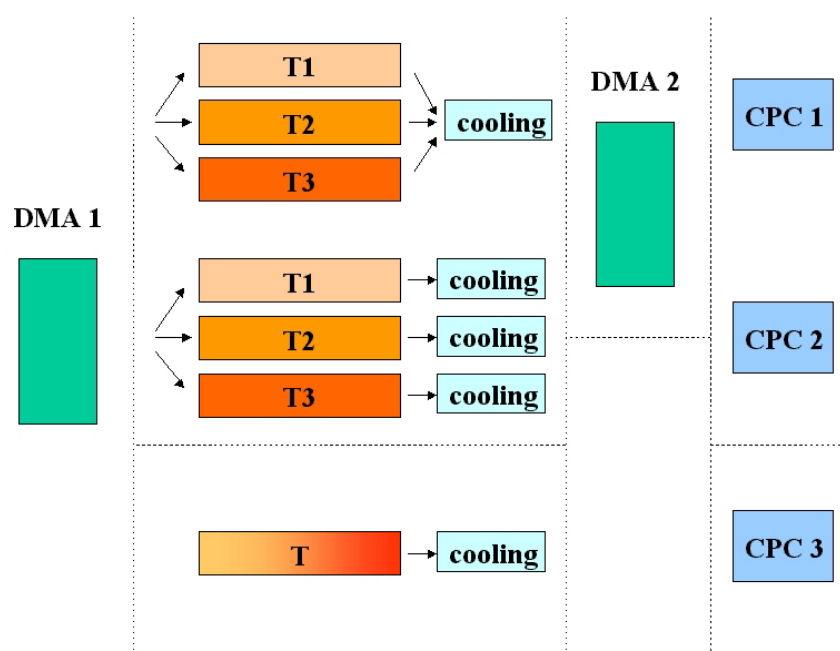


Figure 4.2.4 : Représentation des différents assemblages possibles pour former un VTDMA.

Dans ces conditions (plusieurs secondes d'échantillonnage), il est possible d'avoir des variations de la concentration totale de particules. Par suite, il devient intéressant de placer un compteur de particules entre le 1^{er} DMA et le conditionnement afin de déterminer si la concentration de particules reste relativement stable durant le conditionnement et l'analyse de l'aérosol résiduel. Ce CPC sert donc de référence. De plus, il est possible de faire une analyse du spectre dimensionnel de l'aérosol échantillonné avec le DMA1 et le CPC1, l'ensemble fonctionne alors comme un DMPS. Cet ensemble sera testé et comparé à un SMPS dans la 3^{ème} partie du chapitre.

Ensuite, d'un point de vue technique, il existe plusieurs choix possibles pour volatiliser une particule comme indiquée sur la figure 4.2.4. Soit, on utilise un four et l'on fait varier la

température, soit l'on dispose de plusieurs fours à des températures différentes. Les premiers tests fait lors de la campagne Escompte ont montré que

- les variations de la température du four lors de la chauffe ou du refroidissement ne sont pas assez rapides, et augmentent de beaucoup le temps d'analyse de la physico-chimie de l'aérosol
- il est très difficile de relier la température à l'intérieur du four à la concentration de particules mesurée par le 2^{ème} CPC.

De plus, la température de l'air est encore très importante en sortie du four. Ainsi, il a été décidé d'employer cinq fours, chacun dotés de leur propre zone de refroidissements, plus une voie de référence pour le conditionnement de l'aérosol. La zone de refroidissement aurait pu être dotée d'un système permettant d'enlever les gaz produit lors de l'évaporation des particules et éviter la recondensation. Mais la concentration de particules est suffisamment faible en sortie du DMA1 pour que la diffusion des vapeurs produites vers la paroi du tube soit prédominante.

Si le temps de mesure avait été le critère principal lors de la construction du VTDMA, le deuxième DMA aurait pu être éliminés. On aurait alors fabriqué un système proche de celui utilisé pour des mesures en avion lors de la campagne INCA par Ström et al. (2002). Cependant, le DMA2 permet de déterminer l'état de mélange des particules d'aérosol qui est un critère déterminant lors de la formation des gouttelettes de nuages (Martinsson et al., 1997).

Un autre critère important lors de la construction du VTDMA est qu'il doit pouvoir fonctionner sur de longues périodes de temps. Or sur 24 heures, la pression atmosphérique n'est pas stable ce qui engendre des variations de débits dans le système. C'est pourquoi, il est intéressant d'utiliser des contrôleurs de débit placés sur les voies d'air en excès des DMA afin de corriger ces variations de débits.

Concrètement, l'analyseur de la volatilité-granulométrie des particules d'aérosol se compose de deux racks de 19" de largeur, d'une hauteur de 1.2 m et d'une profondeur de 0.8 m. Le premier rack comporte les deux DMA et leurs systèmes d'acquisition/contrôle, ainsi que les deux compteurs de particules. Le second rack renferme les fours et leurs systèmes d'acquisition/contrôle, ainsi que le boîtier électronique de relais vers l'ordinateur d'acquisition (cf. photo 4.2.1).

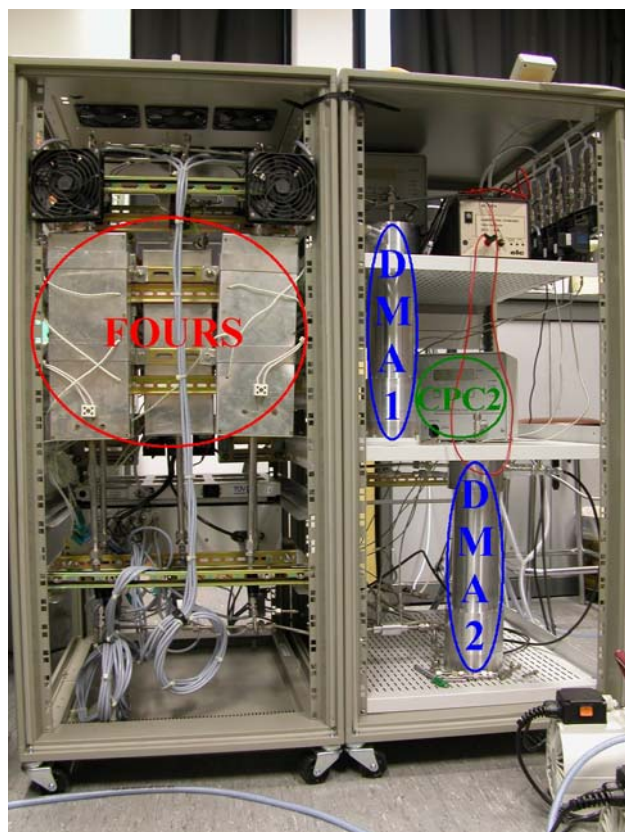


Photo 4.2.1 : vue arrière du VTDMA du LaMP.

Deux séries d'électrovannes (FESTO, MDH-3-2,2-QS-6) permettent, d'une part d'orienter le flux d'aérosol échantillonné dans le four souhaité, et d'autre part de laisser s'écouler de l'air propre et sec dans les autres fours afin d'éliminer les à coup lors du changement de four et de les purger. Une autre série d'électrovannes d'ouverture/fermeture ((FESTO, MDH-2-2,2-QS-6) est reliée à différents points de mesure de pression nécessaires à une bonne estimation des débits s'écoulant dans le système. Ce système est associé au débitmètre contrôleur afin de corriger les débits après plusieurs analyses physico-chimiques de l'aérosol.

3 Calibrage et premières mesures du VTDMA

3.1 Calibrage

L'évaluation du fonctionnement du VTDMA se fait d'une part sur sa capacité à différencier des particules de compositions chimiques différentes, et d'autre part à reproduire le spectre dimensionnel réel des particules.

3.1.1 Les CPC

Pour calibrer les compteurs des particules TSI 3010, un CPC modèle 3025 de TSI, prêté par le CNRM-GMEI, a servi de référence. En effet, étant donné que son diamètre de coupure (50% des particules détectées, $D_{p50\%}$) est de 3 nm et qu'il peut détecter des particules ayant un diamètre inférieur à 3 μm , son efficacité de détection est de 100 % dans la gamme de mesure du 3010 ($D_{p50\%}=10$ nm). Il est important de noter que ces diamètres de coupures sont ceux donnés par le constructeur pour un calibrage à l'aide de particules d'argent. Or ce calibrage a été fait avec un aérosol sec composé de particules de NaCl générées par un atomiseur TSI 3076, car ce composé a des propriétés hygroscopiques plus proches des particules atmosphériques. La solution utilisée a été faite avec de l'eau ultra-pure à 18 M Ω à une concentration de 10 mg/l de NaCl.

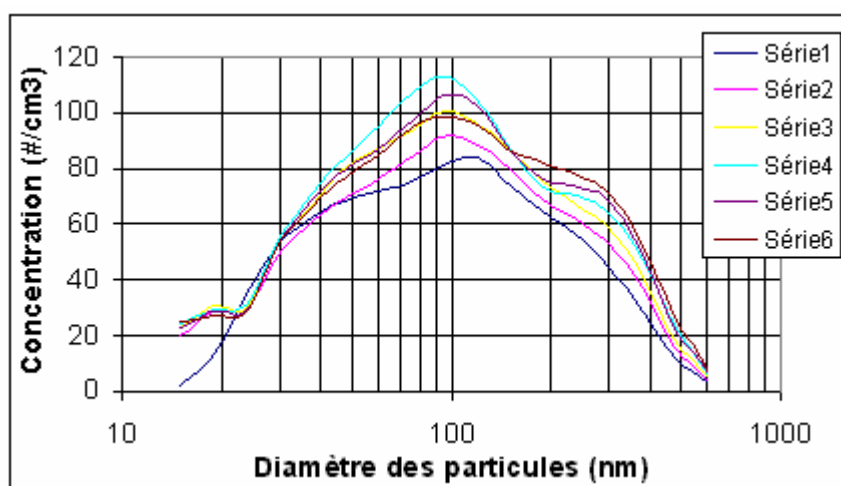


Figure 4.3.1 : Spectre dimensionnel de l'aérosol de NaCl pendant le temps.

Différentes mesures du spectre dimensionnel de l'aérosol généré en laboratoire sont représentées sur la figure 4.3.1. On s'aperçoit que la concentration n'est pas stable mais que les modes de la distribution des particules sont toujours les mêmes. Cette instabilité en concentration n'a pas beaucoup perturbé les mesures faites en laboratoire avec le VTDMA.

Etant donné que les compteurs de particules TSI 3010 disposent d'un orifice critique, son débit reste fixé à 1 l/min quelles que soient les variations de puissance de la pompe utilisée. Avec le modèle 3025, on a la possibilité de choisir entre deux débits : 0,3 l/min (low flow) et 1,5 l/min (high flow).

Le principe du calibrage des CPC est de placer un modèle 3010 et un modèle 3050 en aval d'un DMA qui sélectionnera un aérosol monodispersé autour d'un diamètre de particule, puis de faire varier le diamètre échantillonné par le DMA. Etant donné que les deux compteurs ont des débits différents, des tubes de connexions au DMA de longueurs différentes ont du être utilisé pour avoir à peu près les mêmes pertes par diffusion. En effet, l'efficacité du transport par diffusion, η_{diff} , est proportionnelle à $e^{(-\zeta)}$, et :

- $\zeta = \frac{\pi \cdot D_B \cdot L}{Q}$
- $D_B = k \cdot B \cdot T$
- $B = \frac{C_c}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p}$ (Mobilité Dynamique)

Ainsi, pour avoir la même diffusion dans les tubes ($\eta_{\text{diff}}^{3025} = \eta_{\text{diff}}^{3010}$), il faut que:

$$\zeta^{3025} = \zeta^{3010} \quad \Rightarrow \quad (L/Q)^{3025} = (L/Q)^{3010}$$

soit
$$L^{3010} = \left(\frac{Q^{3010}}{Q^{3025}} \right) \cdot L^{3025}$$

Avec:

$$\left. \begin{array}{l} Q^{3010} = 1 \text{ l/min} \\ Q^{3025} = 0,3 \text{ l/min} \end{array} \right\} \Rightarrow L^{3010} \sim 3 \times L^{3025}$$

Le débit de 0,3 l/min pour le TSI 3025 a été sélectionné pour régler le rapport β sur le DMA à 0,1, soit 1,3 l/min d'aérosol et 13 l/min d'air porteur. Ainsi, le débit d'air porteur reste inférieur à 15 l/min ce qui évite des turbulences modifiant les caractéristiques d'échantillonnage du DMA.

Les diamètres de particules sélectionnés pour le calibrage des CPC sont compris entre 10 et 100 nm avec une évolution exponentielle afin d'améliorer la précision autour du diamètre de coupure. Les courbes d'efficacité des CPC utilisés par le VTDMA sont montrées sur les figures 4.3.2a et 4.3.2b. Elles représentent l'efficacité des CPC 3010 par rapport au 3025.

Les courbes ont été approximées par une fonction à 4 paramètres (a , b , D_1 , D_2) telle que le coefficient d'efficacité C_{eff} soit :

$$C_{\text{eff}} = b - \frac{a}{1 + \exp\left(\frac{D_p - D_1}{D_2}\right)} \quad \text{où } D_p \text{ est le diamètre de la particule} \quad \text{éq. 4.3.1}$$

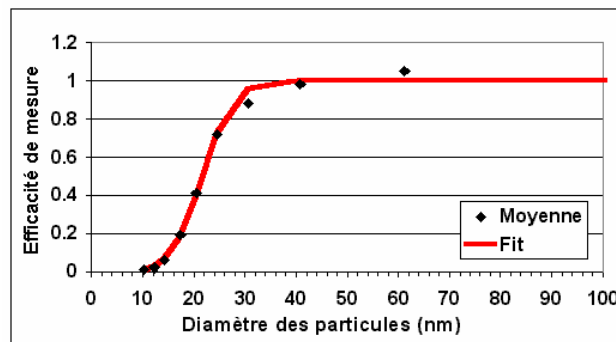


Figure 4.3.2a : Courbe d'efficacité de mesure du CPC 3010 placé en aval du DMA1 ($a=2.35$, $b=0.998$, $D_1=10.85$ et $D_2=10.24$).

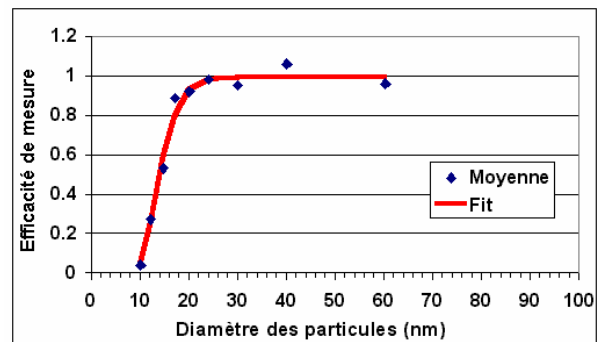


Figure 4.3.2b : Courbe d'efficacité de mesure du CPC 3010 placé en aval du DMA 2 ($a=1.01$, $b=0.998$, $D_1=21.56$ et $D_2=2.93$).

Ce calibrage nous donne ainsi un diamètre de coupure du compteur placé en aval du 1^{er} DMA de 25 nm, et un $D_{p50\%}$ de 18 nm pour le deuxième. Par la suite, toutes les mesures effectuées par le VTDMA ont été corrigées à l'aide de ces courbes. On notera que le CPC le plus précis a été placé en aval du 2nd DMA pour pouvoir compter au mieux les résidus de particules après chauffage.

3.1.2 Les fours et la mesure de la température

Pour mieux comprendre la transmission de la chaleur à l'intérieur des fours, plusieurs modélisations ont été faites avec l'aide du logiciel FLUENT 5.5. Cette étude a été menée par Paolo Villani dans le cadre de son stage de D.E.A. Cette opération avait pour but non seulement d'évaluer la validité de la mesure de température mais également de déterminer les conditions d'utilisation des fours pour les hautes températures. Ainsi, la simulation pour une température de la surface de réchauffement du tube en céramique de 1000°C indique clairement la bonne tenue du matériau réfractaire utilisé avec une température à la surface du four de 80°C. Cette température peut même être abaissée de 50°C avec une isolation de quelques centimètres en plus uniquement.

On s'est aperçu aussi que les températures maximales à l'intérieur du four à l'équilibre correspondent à la température du matériau céramique moins 20°C. Elles sont obtenues pour des conditions d'utilisation à une distance d'environ 10-12 cm de l'entrée dans le tube. Toutefois, la température maximale n'est maintenue que sur une portion limitée du tube (environ 10 cm). Le temps de résidence estimé des particules d'aérosol à l'intérieur du tube dans la zone de réchauffement est alors de 0.7s pour 30°C à 0.5s pour 1000°C. Il est légèrement supérieur à ceux d'autres fours utilisés pour des mesures VTDMA (Orsini, 1998, 0.23s pour 120°C ; Brooks et al., 2002, max. 0.2s). Ceci est dû à l'utilisation d'un tube de diamètre interne 2 fois supérieure aux autres pour notre système de thermodésorption.

Il est intéressant de noter que le retour à la température ambiante se fait rapidement sur une distance de l'ordre de 20 cm (cf. figure 4.3.3). Ceci est important dans la mesure où les électrovannes en aval du four ne peuvent fonctionner au-dessus 50°C. Le dimensionnement actuel permet donc d'avoir un contrôle optimal de la température.

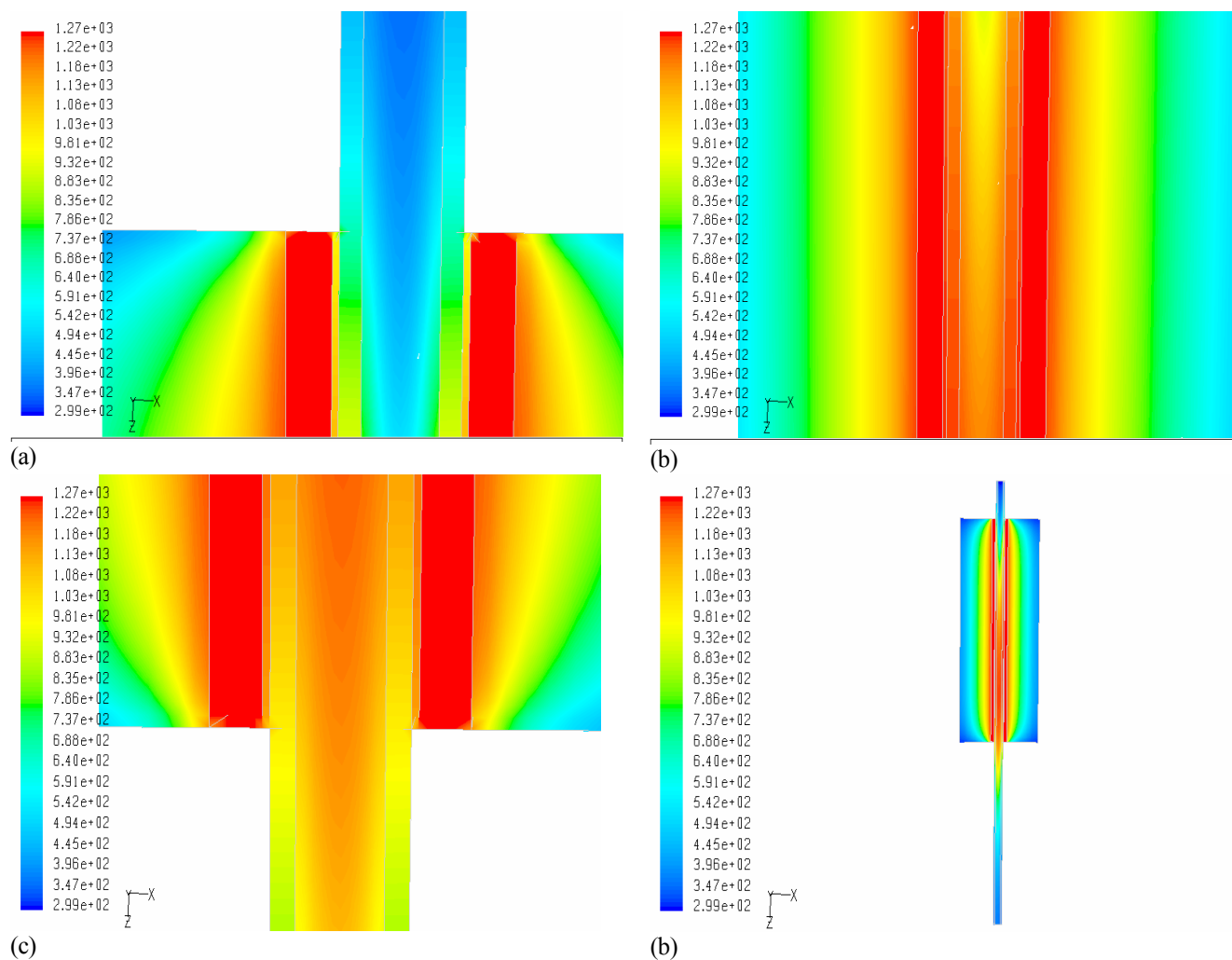


Figure 4.3.3: Profil de température en °K de la partie haute (a), partie centrale (b) et partie basse (c) du four, ainsi que l'ensemble four et zone de refroidissement (d).

Afin de vérifier expérimentalement les simulations, un thermocouple de type K blindé a été placé à l'intérieur du four. Ce thermocouple est globalement en accord avec celui qui contrôle le four (cf. fig. 4.2.1) dans la zone centrale entre 10 et 20 cm de l'entrée du tube. Une légère surestimation de la température mesurée par le thermocouple pilote à basse température vient de l'inertie thermique de l'air (cf. figure 4.3.4). Ceci confirme néanmoins les informations fournies par la modélisation.

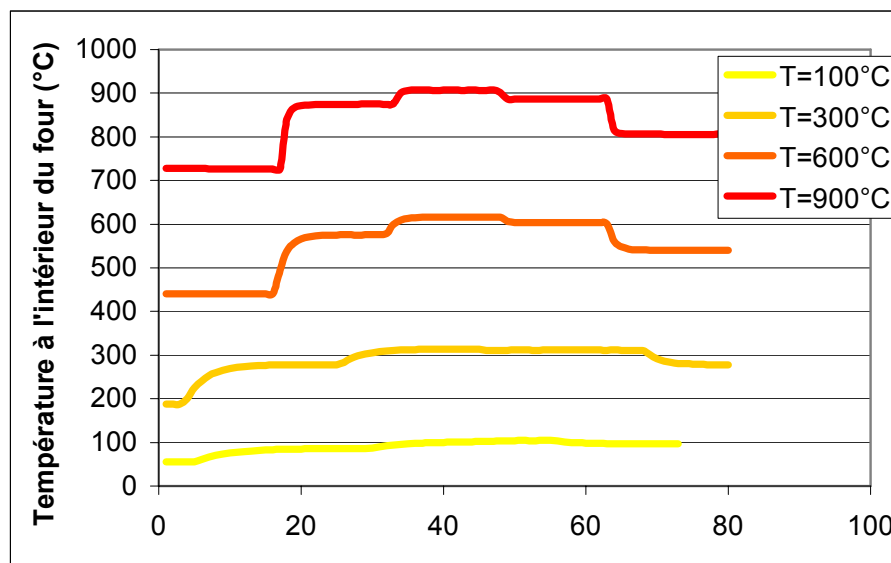


Figure 4.3.4 : Profils de température interne correspondants à quatre températures de référence (100, 300, 600 et 900°C). Chaque « palier » correspond à une mesure tous le 5 cm. A l'intérieur du tube la température est, en moyenne, identique à celle sélectionnée dans la portion de tube de 10 à 20 cm

Ainsi, on peut voir que le système de thermodésorption se comporte de manière tout à fait satisfaisante, à la fois en terme d'efficacité thermique et de pilotage des températures.

La capacité des fours à volatiliser les particules dépend du temps de résidence des particules dans la zone où la température optimale (légèrement inférieure à celle mesurée à la surface du tube) est atteinte. Seulement, la modélisation de la façon dont se volatilisent les particules reste très difficile. Le code de calcul FLUENT permet en théorie de simuler l'évaporation des particules pour des espèces chimiques simples. Toutefois, ce genre de simulation requiert une connaissance préalable des paramètres thermodynamiques caractéristiques du problème comme les pressions de la vapeur, les températures de volatilisation ... Ces paramètres sont assez bien connus pour des composés inorganiques simples. Mais, ils ne sont souvent pas connus pour des mélanges complexes tel que ceux que l'on observe pour des aérosols atmosphériques ou même pour beaucoup d'éléments organiques. De plus, le mélange de phase gazeuse et particulaire et le transfert entre les phases n'est pas bien maîtrisé dans la version 5.5 du logiciel.

Nous avons donc dans un premier temps calibré le VTDMA à partir des courbes de volatilisation de particules pour différents composés chimiques produites en laboratoire (cf. fig.4.3.5) :

- Sulfate d'ammonium: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Chlorure de Sodium: NaCl
- Nitrate de Sodium: NaNO_3
- Nitrate d'ammonium: NH_4NO_3
- Carbonate de Calcium: CaCO_3

Ceci a été fait en générant artificiellement des particules à l'aide d'un générateur TSI 3076 permettant de produire des particules submicroniques à partir d'une solution de composition chimique et de concentration connues. Le montage expérimental a demandé l'adaptation du générateur et la mise en place d'une chambre de mélange afin d'assurer une production continue et stable de particules. Ensuite, les deux DMA échantillonnent la même taille de particules, puis on augmente la température jusqu'à ce que le 2^{ème} CPC ne comptent plus de particules. Les résultats obtenus pour ces 5 composés chimiques avec 3 tailles de particules différentes sont présentés sur la figure 3.1.4. On notera en ordonnée que le maximum n'atteint pas 1. Cela est dû au fait que le DMA2 a un β plus faible que le DMA1, il fait donc un échantillonnage plus précis et ne transmet qu'une partie des particules échantillonnées par le DMA1. La valeur plus basse de l'ordonnée pour les particules de 30nm correspond à une efficacité de transfert du DMA pour les petites particules plus faible à cause des pertes par diffusion (cf. § 4.3.4).

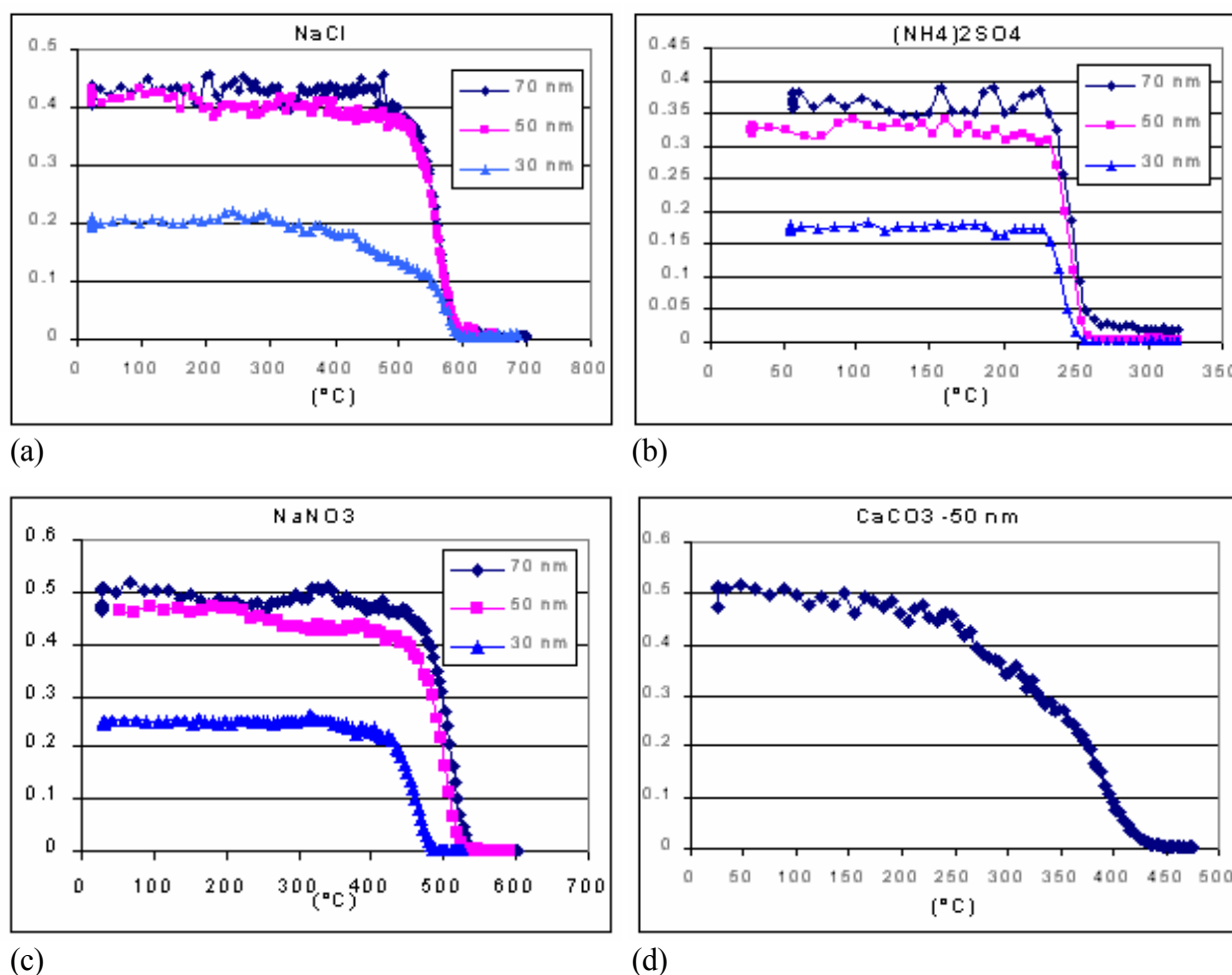


Figure 4.3.5 : Courbes de volatilisation d'un aérosol monodispersé autour d'une taille de 70 (losange), 50 (carré) et 30 nm (triangle), composé uniquement de NaCl (a), (NH₄)₂SO₄ (b), NaNO₃ (c), CaCO₃ (d).

Les courbes de volatilisation des particules sont présentées sur la figure 4.3.5 a), b), c) et d). Elles montrent une plage de température d'environ 50°C, excepté pour le CaCO_3 où elle fait 250 °C, durant laquelle les particules se désagrègent au fur et à mesure que la température augmente. La température de volatilisation (τ_{vot}) est atteinte lorsque l'on a plus de particules. Elles sont donc de 600, 260, 550, et 450 °C pour respectivement le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, le NaCl, le NaNO_3 et le CaCO_3 . On remarque toutefois que la température de volatilisation des particules de 30 nm de NaNO_3 est légèrement plus faible que les autres.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant où ils sont comparés à des analyses de volatilité précédentes.

τ_{vot} (°C) Composé	Cette étude*	Jennings and al., 1994; O'Dowd, 1992**	Brooks et al., 2002	Philippin, 1999
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	250	250	235	180
NaCl	600	700	650	-----
NaNO_3	550	-----	550	-----
CaCO_3	450	450	-----	-----
NH_4NO_3	75	-----	-----	-----
Carbone Elem.	-----	820	-----	-----

Tableau 4.3.1 : Température de volatilisation de différents composés pour les fours utilisés par notre VTDMA et ceux trouvés dans la littérature.

Malgré un temps de résidence supérieur, on remarque que les particules de chlorure de sodium sont complètement volatilisées à 650° C, ce qui est proche de calibrages similaires effectués pour le four de O'Dowd et collègues. Par la suite, on se servira des précédentes températures de volatilisation indiquées au paragraphe sur le principe de la mesure.

3.1.3 Le DMA, fonction de transfert et comparaison à un SMPS

Les DMA ayant été construits en Suède par le laboratoire de physique nucléaire de Lund, une première série de test y a été effectuée. Seulement, ne possédant pas de DMA de référence, il n'a pas été possible de déterminer avec précision les caractéristiques des DMA. Toutefois, le critère

* certaines températures varient avec la taille des particules

** pas de sélection de taille, volatilisation d'un aérosol polydispersé.

principal pour une mesure en tandem est qu'ils doivent échantillonner de la même manière afin que l'on n'ait pas de variation artificielle du diamètre des particules entre les DMA. Ce critère a été vérifié en Suède, et encore une fois après leur arrivée au LaMP. Ces dernières mesures sont présentées sur la figure 4.3.6. On peut voir que le maximum de concentrations échantillonnées par le DMA2 est atteint pour le diamètre échantillonné par le DMA1. Ainsi, les deux DMA échantillonnent bien la même taille de particules.

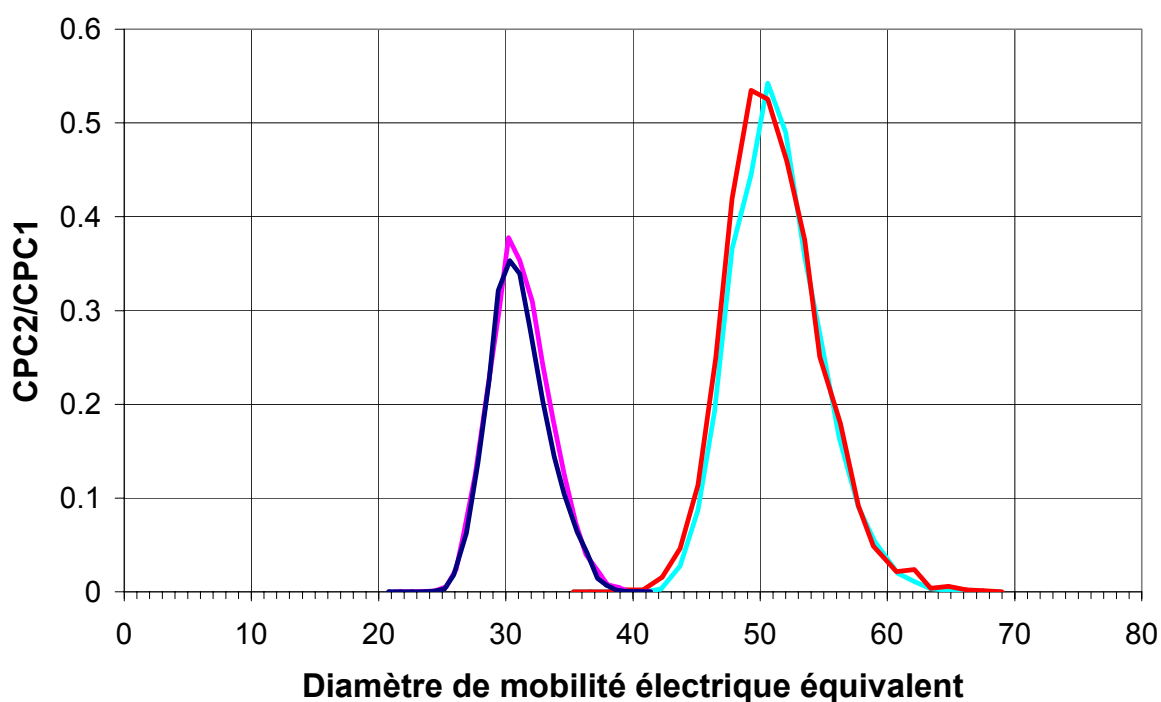


Figure 4.3.6 : Fonction de transfert des DMA en tandem pour un échantillonnage à 30 et 50 nm du DMA1.

Il faut bien noter que ces mesures représentent la fonction de transfert du DMA1 convolutée avec celle du DMA2. Elles représentent en fait la fonction de transfert du système de DMA en tandem. On peut voir que cette fonction de transfert n'est pas tout à fait symétrique et est décalée vers les gros diamètres. Mais ceci est tout à fait en accord avec la théorie qui prévoit une gamme de taille de 25 à 38 nm et de 41 à 63 nm pour un échantillonnage à 30 et 50 nm sur le DMA1. De plus, le programme « TDMAfit » donne des facteurs d'enrichissements proche de 1 donc les particules sont bien conservées entre les DMA. Toutefois, on notera un écart type de 1.7 ce qui est plutôt élevé. Seulement, il faut considérer le fait que le β du DMA 1 est de 0.2 qui est la limite supérieure de fonctionnement. De plus, cet écart type est en fait l'écart type résultant du passage de l'aérosol au travers de deux DMA. En conclusion, on peut dire que les DMA fonctionnent convenablement avec un rendement correct.

Dans un deuxième temps, afin d'affiner notre technique de mesure du spectre dimensionnel, le fonctionnement du VTDMA en mode DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) a été comparé à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Cette fonction utilise seulement la première partie du VTDMA : le chargeur, le premier DMA et le premier CPC. Cette comparaison a été faite en laboratoire et sur un site pollué périurbain près de la ville de Strasbourg avec un SMPS (Modèle 8010 avec un CPC 3025) prêté par Laurent Gomes de Météo France. Les mesures SMPS sont obtenues avec un « Total scan time » de 300 secondes, un débit du CPC 3025 en mode « Low Flow » et une résolution de 64 diamètres/décade entre 15 et 750 nm. L'inversion des données est directement effectuée par le logiciel que TSI fourni avec l'appareil. Le spectre dimensionnel du VTDMA est obtenu en sélectionnant 16 diamètres, choisis entre 20 et 600 nm avec une croissance logarithmique, et un temps de comptage de 12 secondes pour chaque diamètre. Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

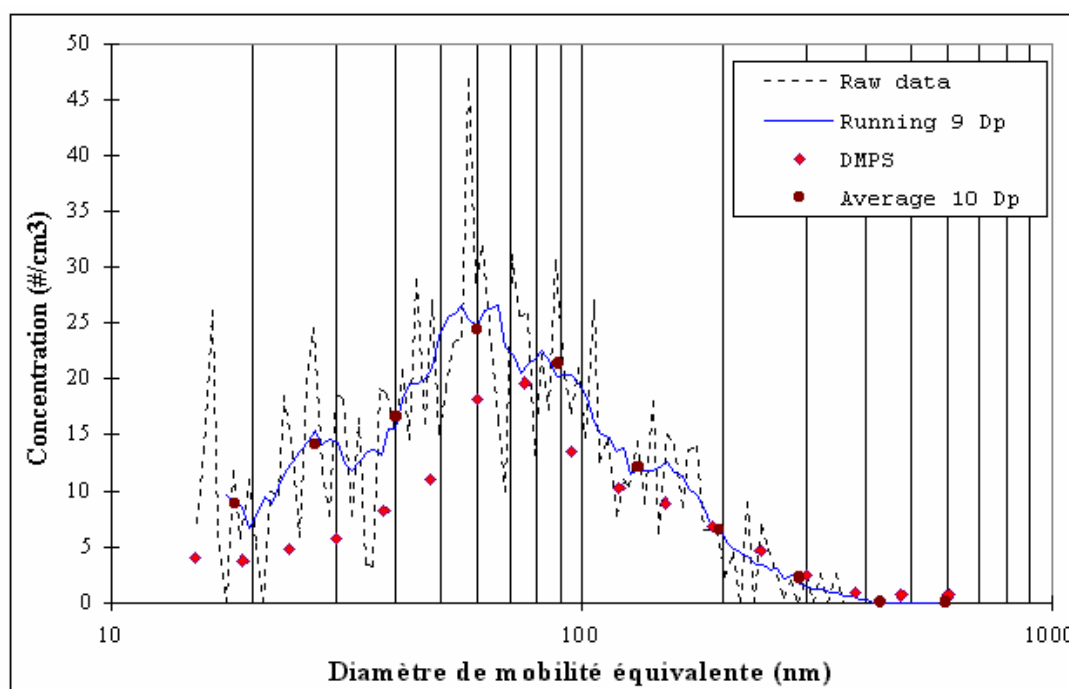


Figure 4.3.7 : Spectre dimensionnel en laboratoire le 8/05/2003 obtenu avec le SMPS courbes 1, 2 et 4, et le VTDMA en mode DMPS courbe 3 (12 secondes de temps de comptage).

En raison de la faible concentration de particules sur le site du puy de Dôme lors de la mesure, le nombre de particules mesuré pour chacun des diamètres SMPS est très variable (cf. fig. 4.3.7, courbe « raw data »). Les données ont donc été intégrées en faisant une moyenne glissante sur 9 gammes de diamètre (cf. fig. 4.3.7, courbe « running 9dp ») entre 15 e 600 nm.

La mesure faite par le VTDMA sous-estime les concentrations mesurées par le SMPS d'environ 20% surtout pour les diamètres inférieurs à 80 nm. Par contre, étant donné la faible concentration de particules atmosphériques, on peut dire que la mesure du VTDMA est assez fiable.

L'inversion des données du VTDMA se fonde sur une courbe d'efficacité théorique d'un autre CPC 3010. Après la campagne au sommet du Puy de Dôme, une série de contrôle sur le CPC a permis de montrer qu'un défaut de fabrication limite le débit à 0.7 l min^{-1} au lieu du 1 l min^{-1} donné par le constructeur. Ce défaut affecte l'efficacité de comptage du CPC comme le montre la figure 4.3.8.

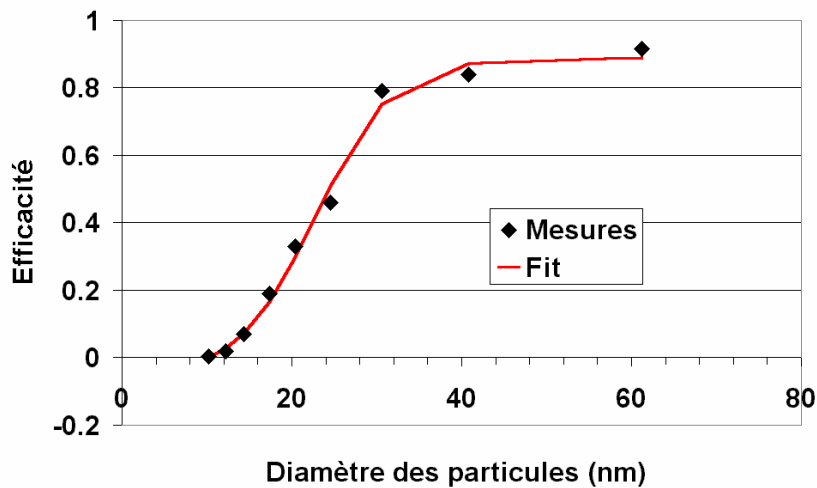


Figure 4.3.8 : Efficacité de mesure du CPC 3010 à 0,7 l/min.

Ainsi, la concentration mesurée par ce compteur est affectée d'une erreur du 10 à 15% pour les tailles entre 30 et 100 nm. De plus, le CPC n'atteint 50 % d'efficacité de mesure que pour un diamètre de 25 nm.

Les données présentées devront donc être recalculées sur la base d'une nouvelle courbe d'efficacité. Ceci a déjà été effectué mais les données de la campagne de mesures au Puy de Dôme correspondant aux mois d'avril et de mars n'ont pas encore été retraitées.

Par la suite, le compteur a été substitué par un autre modèle TSI 3010 dont le débit est de 1 l/min et dont la courbe d'efficacité est celle présentée dans le paragraphe sur le calibrage des CPC 3010.

Une autre campagne de mesure (Interreg III à Strasbourg) a été faite ensuite avec le SMPS et le VTDMA avec dans ce cas 6 secondes de temps de comptage. La comparaison des deux spectres dimensionnels mesurés par ces analyseurs est présentée sur la figure 4.3.9.

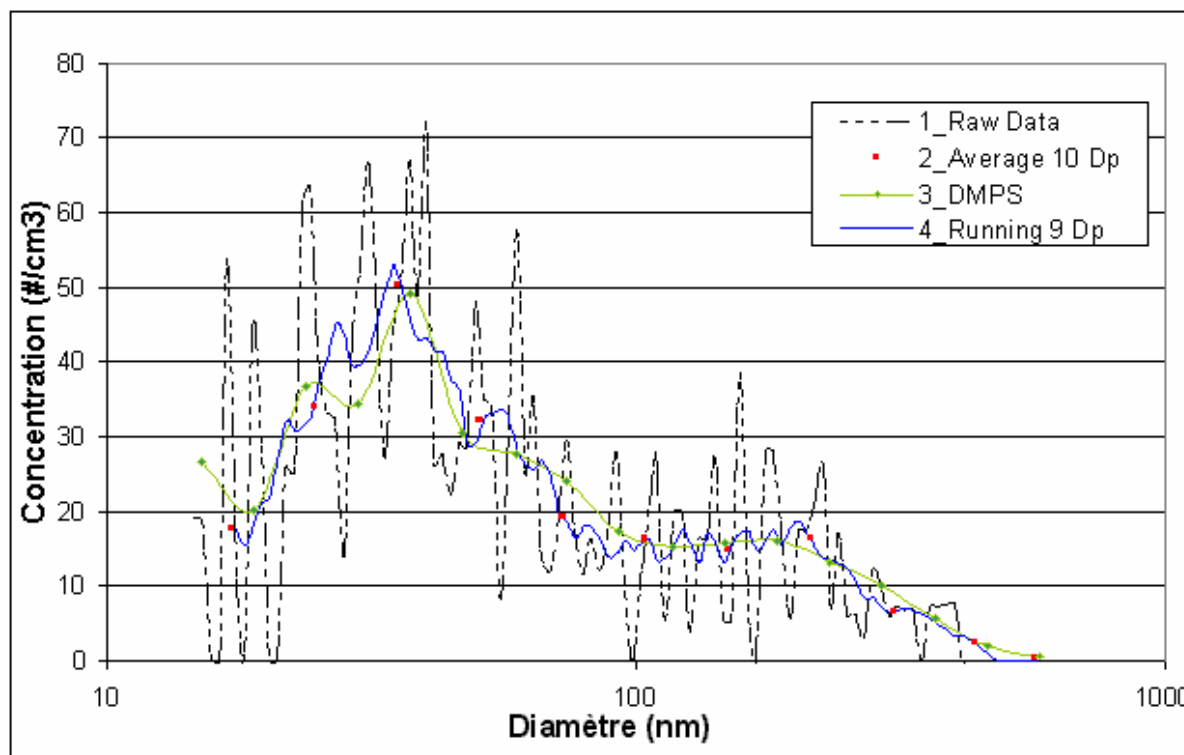


Figure 4.3.9 : Spectre dimensionnel à Strasbourg le 21/5/03. Les courbes 1, 2 et 4 proviennent du SMPS, et la courbe 3 du VTDMA en mode DMPS (6 secondes de temps de comptage).

Cette figure montre des conditions de concentrations de particules plus élevées (de l'ordre de 2000 particules. cm^{-3} au total), et un très bon accord entre le SMPS et le VTDMA. Les légères différences peuvent être expliquées par des différences dans la façon dont fonctionnent ces deux systèmes.

La caractéristique qui distingue les deux compteurs n'est pas seulement le $\text{Dp}_{50\%}$, mais aussi le débit en aspiration. Le CPC 3025 utilise un débit d'échantillonnage de 0.3 l/min avec une possibilité d'échantillonner à 3 l/min, alors que le 3010 à un débit de 1 l/min. Par suite, les deux DMA des deux appareils travaillent avec un débit d'air porteur différent (3 l/min pour le SMPS et 10 l/min pour le VTDMA), mais surtout avec un β différent (0,1 pour le SMPS et 0,2 pour le premier DMA du VTDMA). Ainsi, l'efficacité d'échantillonnage du DMA est meilleure pour le SMPS que pour le VTDMA. Toutefois, les DMA du SMPS et du VTDMA sont de géométrie et de conception différente. Celui du SMPS est de type « long » plus approprié pour des particules plus grosses que celles analysées ici, tandis que celui du VTDMA de type « moyen » est tout à fait dans sa gamme de mesure. Mais la fenêtre très large d'échantillonnage ($b = 0.2$) pour le VTDMA ayant tendance à lisser la mesure, cela explique mieux les différences entre les deux spectres dimensionnels.

Naturellement, on a effectué de nombreuses mesures (qui ne sont pas présentés ici) en laboratoire en faisant varier les paramètres du VTDMA, mais on n'a pas trouvé de variations importantes dans les résultats. Par exemple, on a fait varier le nombre de diamètres sélectionnés et le temps de comptage pour chaque diamètre, soit 16-32-64 diamètres (entre 15 et 600 nm) avec des temps de comptage de 2-5-15 seconds. La différence la plus importante qu'on ait remarqué est un profil plus irrégulier de la courbe du spectre dimensionnel quand on augmente le nombre de diamètres. La mesure faite avec 64 diamètres est celle qui ressemble le plus à celle du SMPS.

Le fonctionnement du VTDMA en mode DMPS est donc satisfaisant. Ceci est d'autant plus intéressant qu'on arrive à avoir à peu près la même mesure qu'un SMPS (sans aucun traitement des données) avec un temps d'échantillonnage plus faible. En effet, 16 diamètres à 12 secondes de temps de comptage donnent 200 secondes environ d'analyse du spectre dimensionnelle de l'aérosol avec le VTDMA alors qu'il en faut 300 pour le SMPS. Mais il est aussi possible de descendre le temps de comptage tant que le comptage reste statistiquement fiable (vers 100 particules comptées) ce qui donne une mesure très rapide et efficace.

Pour des applications spéciales, c'est à dire lorsque la mesure VTDMA est axée essentiellement sur le spectre dimensionnel, il est possible de travailler de manière à simuler totalement le spectre SMPS. Dans ce cas, la mesure durera beaucoup plus longtemps. Par exemple, avec 64 diamètres et un temps de comptage de 12 secondes, une mesure prend 10 à 15 minutes.

3.1.4 Efficacité de transmission du système complet

Afin de pouvoir analyser les données VTDMA, il est nécessaire de procéder à une détermination précise de l'efficacité d'échantillonnage du système. Celle-ci dépend essentiellement de l'efficacité des DMA eux-même et à fortiori des DMA en tandem. En effet, le premier DMA échantillonne une faible gamme de taille de particules, le deuxième DMA a alors beaucoup moins de particules à échantillonner. De plus, comme les particules échantillonnées par le premier DMA sont ensuite volatilisées, il est primordial que les autres possibilités de pertes soient minimisées, et qu'elles soient très bien quantifiées.

Les principales causes de pertes de particules sont :

- Les pertes par sédimentation, mais elles concernent surtout les particules de taille supérieure au micron

- Les pertes par diffusion, augmentent lorsque la taille des particules décroît. Ainsi, pour le même débit, les pertes seront de 22, 10 et ~1 % à température ambiante pour des diamètres de respectivement 10, 20 et 100 nm. La diffusion augmente avec la température mais elle n'induit une augmentation sensible des pertes que pour les particules de l'ordre de 10 nm (Burtscher, 2001).
- Les pertes par thermophorèse est le phénomène le plus important pour l'estimation des pertes dans les fours. En effet, dans la zone de chauffe, les particules sont ramenées vers le centre du tube compensant, par-là même, les effets de diffusion vers les parois. Par contre, lors du refroidissement, diffusion et thermophorèse se combinent pour ramener les particules vers les parois du tube. Les pertes par thermophorèse ont été estimées à 22 % pour un débit de 0.3 l/min et pour une température de 150 °C (Burtscher, 2001).

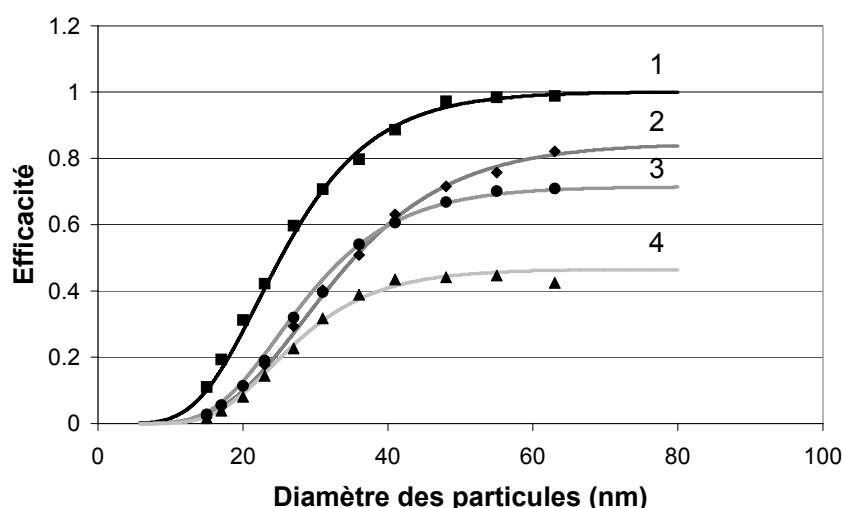


Figure 4.3.10 : Courbes d'efficacité du VTDMA. (1) Efficacité des DMA en tandem, (2) efficacité du VTDMA, (3) efficacité VTDMA à 250°C, (4) efficacité VTDMA à 500°C

Une estimation expérimentale des pertes a été faite en laboratoire à l'aide d'un générateur de particules (TSI 3076) et une solution de NaCl. On obtient les courbes d'efficacité du système présentées sur la figure 4.3.10. La première courbe en noire représente l'efficacité d'analyse des deux DMA placés en tandem. Le passage dans la zone de thermo-désorption sans chauffage induit une perte supplémentaire de l'ordre de 15 à 30 % (courbe n°2). Ces pertes sont certainement dues à la diffusion puisqu'elles diminuent avec la taille qui augmente. L'efficacité est diminuée lors de la mise en chauffage des fours à 250 °C puis à 500 °C. Ces pertes ajoutées portent surtout sur les plus grandes tailles de particules. Ainsi, on ne voit pas de pertes par thermophorèse pour les particules inférieure à 25 nm. La perte de grosses particules pourraient provenir d'une contamination de l'eau utilisée pour la production des particules.

3.2 Premières mesures

3.2.1 Introduction

Les premières séries de mesures ont été faites sur trois sites différents pour pouvoir tester l'analyse de volatilité à partir de trois aérosols de caractéristiques physico-chimiques distinctes. Les mesures de l'efficacité du VTDMA décrites dans le paragraphe précédent n'ont pu être refaites et cela limite pour l'instant une analyse quantitative précise des spectres de volatilité de l'aérosol. De plus, la réalisation de programme de traitement des données reste encore à finaliser pour proposer une automatisation de l'analyse des spectres. Ainsi, il ne sera fait ici qu'une présentation qualitative des résultats obtenus avec le VTDMA. Il est à noter que les mesures des paragraphes 3.3 et 3.4 de ce chapitre ont été menées par Paolo Villani dans le cadre de son stage de D.E.A.

3.2.2 Analyse VTDMA d'un aérosol en zone péri-urbaine

Une première série d'analyse d'aérosols atmosphériques a été faite sur le campus des Cézeaux (site péri-urbain) le 13 janvier 2003. Les conditions météorologiques étaient anticycloniques avec une humidité inférieure à 60 % et une température moyenne de -1.5°C .

Dans un premier temps, une mesure du spectre dimensionnel des particules a été faite à l'aide du premier DMA. Il est représenté sur la figure 4.3.11. On remarque que les tailles des particules rencontrées ce jour là sont réparties autour d'un seul mode à 60 nm. Les concentrations sont de l'ordre de 30 à 40000 particules. cm^{-3} et le spectre dimensionnel caractéristique d'un aérosol urbain.

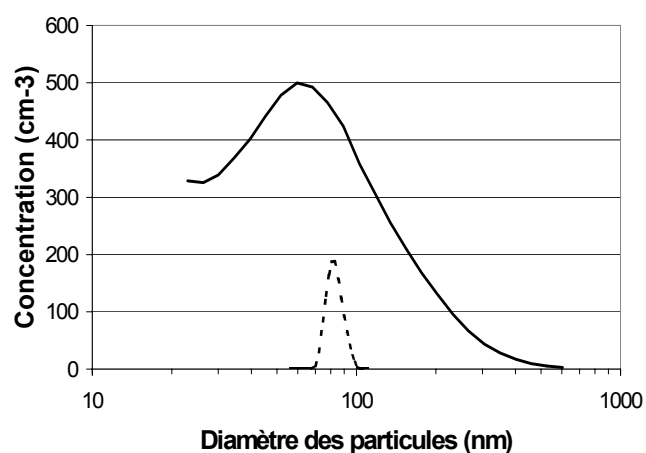


Figure 4.3.11 : Spectre dimensionnel des particules (trait plein) et échantillonnage à 80 nm qui en découle (en tiré).

Nous avons concentré notre analyse sur les propriétés volatiles des particules dans la gamme 70-100 nm. Si l'on sélectionne le diamètre 80 nm dans le 1^{er} DMA, les particules échantillonnées dans le 2^{ème} DMA correspondent à la courbe en pointillés sur la figure 4.3.11, pour une température de 20°C .

On remarque que le maximum obtenu à 80 nm est d'environ 50 % la valeur du spectre à 80 nm, car en fait la concentration mesurée par le premier CPC est la valeur intégrée du spectre dimensionnel mesuré avec le deuxième DMA.

L'aérosol échantillonné passe successivement dans les fours à différentes températures (choisies à 80°C, 120°C, 250°C, 350°C, 500°C, 650°C, 750°C) pour être analysé par le deuxième DMA. Les concentrations mesurées sont alors traitées par le programme d'inversion des DMA en tandem, et les courbes obtenues sont présentées sur la figure 4.3.12a (80°C, 120°C, 250°C) et 4.3.12b (350°C, 500°C, 650°C, 750°C). Les courbes de volatilité à 350°C, 500°C, 650°C et 750°C sont présentées sur une figure différente, les conditions ambiantes ayant varié au cours de l'analyse. Sur la base de ces figures, nous pouvons proposer des conclusions préliminaires sur la nature des aérosols.

La volatilisation des particules est très efficace dès 80°C avec une perte de 32% du nombre de particule sur le mode de la distribution autour de 80 nm. Une fraction importante de l'aérosol est constituée de particules très volatiles, très certainement composée de substances organiques volatiles dérivées des émissions automobiles.

Le mode principal à 80 nm diminue significativement avec la température : 78% des particules sont volatilisées à 120°C, 87% des particules à 250°C et pratiquement toutes les particules disparaissent par la suite. La présence de particules fines peu volatiles peut-être associée aux émissions par les véhicules diesels.

La volatilisation des particules s'accompagne de la formation d'un nouveau mode dans la gamme autour de 60 nm. Ce deuxième mode reste présent à 120°C et à 250°C, en se déplaçant vers les diamètres inférieurs (resp. 57 nm et 38 nm). Ce mode provient de la diminution en taille des particules dont une fraction seulement a été volatilisée.

Au total, à 80°C, le mode à 60nm représente 12% des particules présentes à température ambiante. Le mode principale représentant 68% de la concentration initiale, nous pouvons en déduire qu'au moins 20% des particules sont présentes en mélange externe.

Environ 50% du nouveau mode est volatilisé entre 120°C et 250°C. Ce mode est constitué soit de sulfate d'ammonium soit de composés organiques peu volatiles. Ces composés étaient présents en mélange interne de particules dans l'atmosphère ambiante.

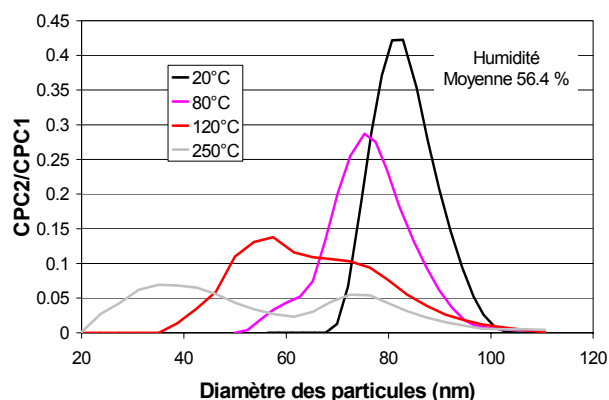


Figure 4.3.12a : Evolution du spectre dimensionnel des particules pour des températures allant de 80 à 250°C.

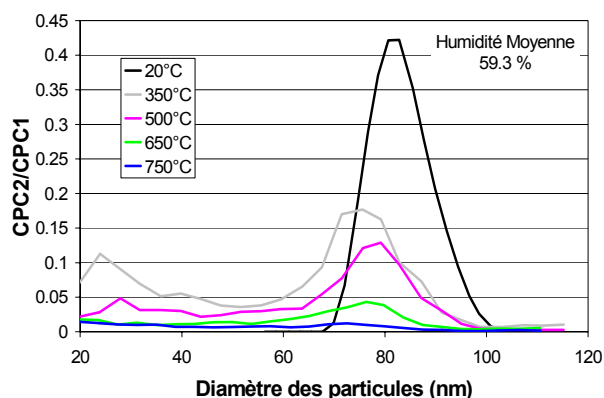
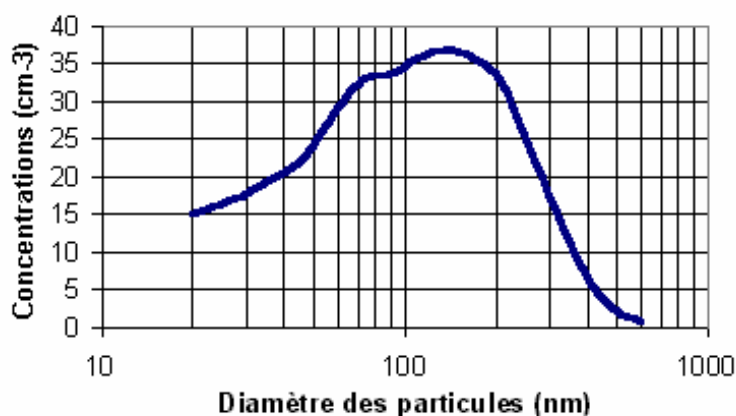


Figure 4.3.12b : Evolution du spectre dimensionnel des particules pour des températures allant de 350 à 750°C.

L'analyse des spectres pour des températures plus élevées montre que toutes les particules peu volatiles sont présentes en mélange externe. On note la présence constante de petites particules autour de 20 nm et l'effet de la désagrégation progressive des particules avec la température sur la gamme 30-60 nm. On notera qu'à 350 °C, il reste encore 42% de la concentration de particule de départ pour le mode principal. Ceci est très certainement dû aux macromolécules organiques présentes dans les émissions des véhicules diesel.

3.2.3 Analyse VTDMA d'un aérosol au sommet du Puy de Dôme

La campagne puy de Dôme a été effectuée dans le cadre du programme PNCA-aérosols. Le spectre dimensionnel de particules au Puy de Dôme montre généralement un mode principal de concentration autour d'un diamètre de 100-120 nm ainsi qu'un mode secondaire autour de 50-70 nm (cf. figure 4.3.13). Les variations de concentration n'affectent que très peu la forme du spectre dimensionnel, mis à part lors d'épisodes de nucléation de particules relevés fréquemment sur le site. La journée du 8 avril est caractérisée par un ciel clair, un vent d'ouest de moins de 10 m.s⁻¹, une température de quelques degrés et une humidité relative très basse. Le nombre total de particules mesurées est de l'ordre de 4500 part. cm⁻³ et le taux de carbone suie est de l'ordre de 500 ng.m⁻³. Il s'agit typiquement d'une situation d'advection d'un aérosol d'origine anthropique tel que définit par Sellegri et al. (2003).



Les particules sont de manière préférentielle des particules d'accumulation ($D_p > 100$ nm). Un mode de particules d'Aitken est également visible autour de diamètre de 70 nm.

Figure 4.3.13: Spectre dimensionnel des particules sur le site du puy de Dôme pour la journée du 8 avril 2003.

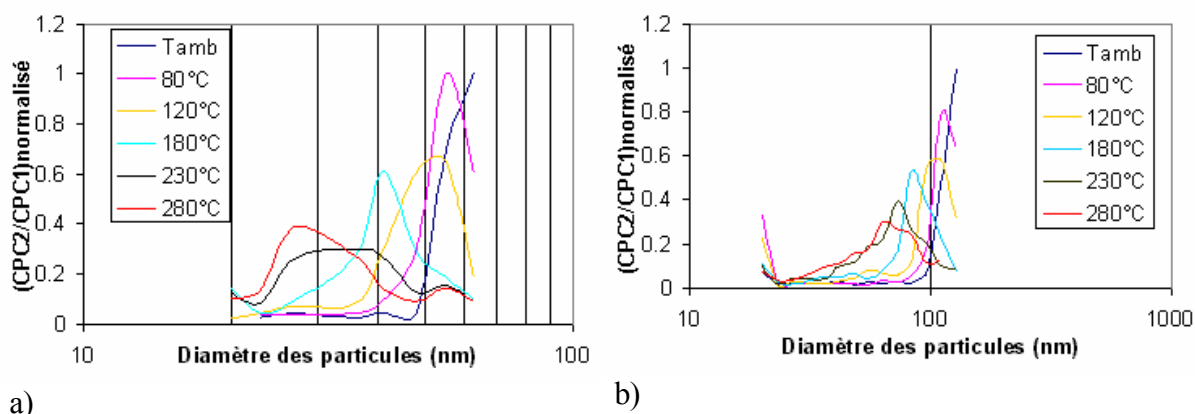


Figure 4.3.14: Spectre de volatilité des aérosols échantillonnés à 55 nm a) et 110 nm b) au Puy de Dôme le 8 avril 2003 pour une température ambiante de 80, 120, 180, 230 et 280 °C.

Au regard du spectre dimensionnel, il a été décidé de caractériser les propriétés volatiles des particules sur la gamme 55 nm et 110 nm. Les résultats ainsi que les températures de volatilisation choisies sont montrées sur la figure 4.4.14 a et b. Les spectres présentés sont normalisés par rapport à l'efficacité de transmission de la sonde.

L'intégration des spectres dimensionnels permet d'évaluer la perte en nombre à chaque palier de température. Un certain nombre de considérations peuvent se déduire de ces spectres :

- Une fraction non négligeable de l'aérosol n'est pas volatilisée à 300°C notamment à 110 nm. Celle-ci peut correspondre à la présence d'organiques peu volatiles ou de BC sur des particules d'accumulation.
- Une fraction assez faible de l'aérosol est volatilisée à 80°C (fraction négligeable à 55 nm et de l'ordre de 20% à 110 nm). Ceci peut indiquer la présence de faibles taux de COV volatiles ou de NO_3NH_4 . A 110 nm, une certaine fraction de l'aérosol semble

en contenir. Toutefois, ces variations faibles en diamètres correspondent à une fraction importante du volume des particules puisqu'elles surviennent pour les plus grands diamètres. C'est le cas typique où le traitement des données est indispensable.

- L'aérosol est majoritairement volatilisé entre 80°C et 120°C et entre 180° et 230°. Sur la base de notre calibrage chimique, nous pouvons considérer que cette dernière température correspond au sulfate d'ammonium. La première pourrait provenir d'aérosols organiques complexés mis en évidence par Sellegri et co-auteurs (2003). Il est difficile de relier quantitativement les mesures de Sellegri et al. (2003) faites en masse à celles du VTDMA.
- Finalement, il est très clair que l'aérosol au Puy de Dôme résulte en partie d'un mélange interne de particules comme l'indique le déplacement du mode principal avec la volatilité.

3.2.4 INTERREG III (Strasbourg)

Cette dernière campagne s'est faite dans le cadre du projet INTERREG III d'étude de la pollution dans le bassin rhénan. Le site d'étude (Rossfeld) est un site situé à 20 km au sud de la ville de Strasbourg dans une zone à vocation agricole. Deux journées de mesure (21 et 24 juin 2003) ont été sélectionnées pour leurs caractéristiques physico-chimiques différentes. Elles sont aussi caractéristiques des mesures VTDMA faites lors de cette campagne.

Le premier jour est caractérisé par un vent de sud faible, une humidité relative importante et une faible concentration de particules (4500 part.cm⁻³). Le deuxième jour correspond à une situation typique recherchée dans le cadre de cette campagne : vent de nord / nord-est, faible humidité relative et concentration élevée de particules (10000 part. cm⁻³) provenant certainement de la ville de Strasbourg. Les spectres font apparaître une forte proportion de particules ultrafines ($D_p < 30$ nm) et un 2^{ème} mode de particules d'accumulation autour de 100-110 nm (voir figure 4.3.15 a et b). Le mode ultrafin est difficilement analysable avec des mesures de volatilité puisqu'il se situe à la limite inférieure de la gamme de mesure du DMA2. Pour le faire, il faudrait posséder un petit DMA, approprié pour les mesures de particules ultrafines, et le placer en deuxième position.

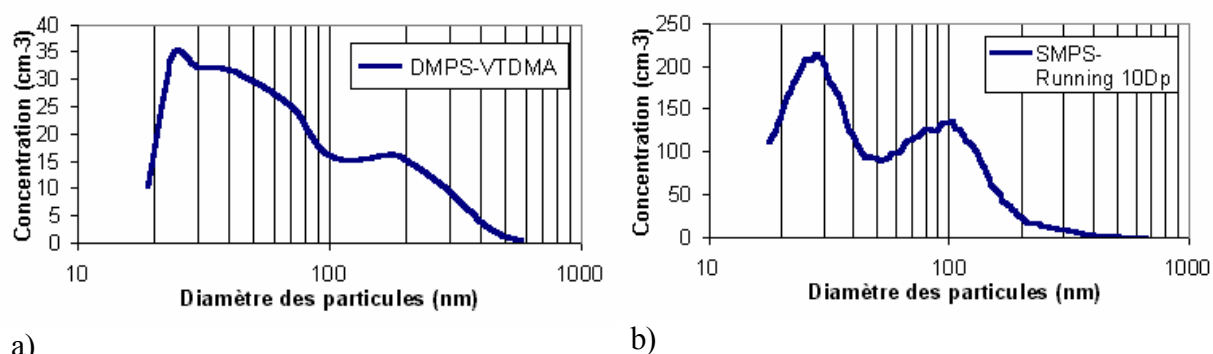


Figure 4.3.15: Spectre dimensionnel des particules sur le site de Rossfeld durant la campagne Interreg III pour a) le 21 mai 2003 mesuré avec le VTDMA et b) le 24 mai 2003 mesuré par le SMPS.

Les spectres de volatilité mesurés sont présentés sur la figure 4.3.16 pour 2 diamètres (55 et 110 nm) et les 2 jours considérés. Ainsi, un échantillonnage à 55 nm au lieu de 30 nm laisse suffisamment de battement vers les petites particules pour pouvoir faire une analyse. Il est important de noter que lors de cette campagne et contrairement aux mesures faites au PDD, les spectres de volatilité possèdent une concentration nulle pour les plus grands diamètres. Ainsi, l'inversion des données est plus facile (cf. § 4.1.3). C'est pour cette raison que les spectres de volatilité ne présentent pas à température ambiante une forme tronquée mais plus proche d'une distribution log-normale.

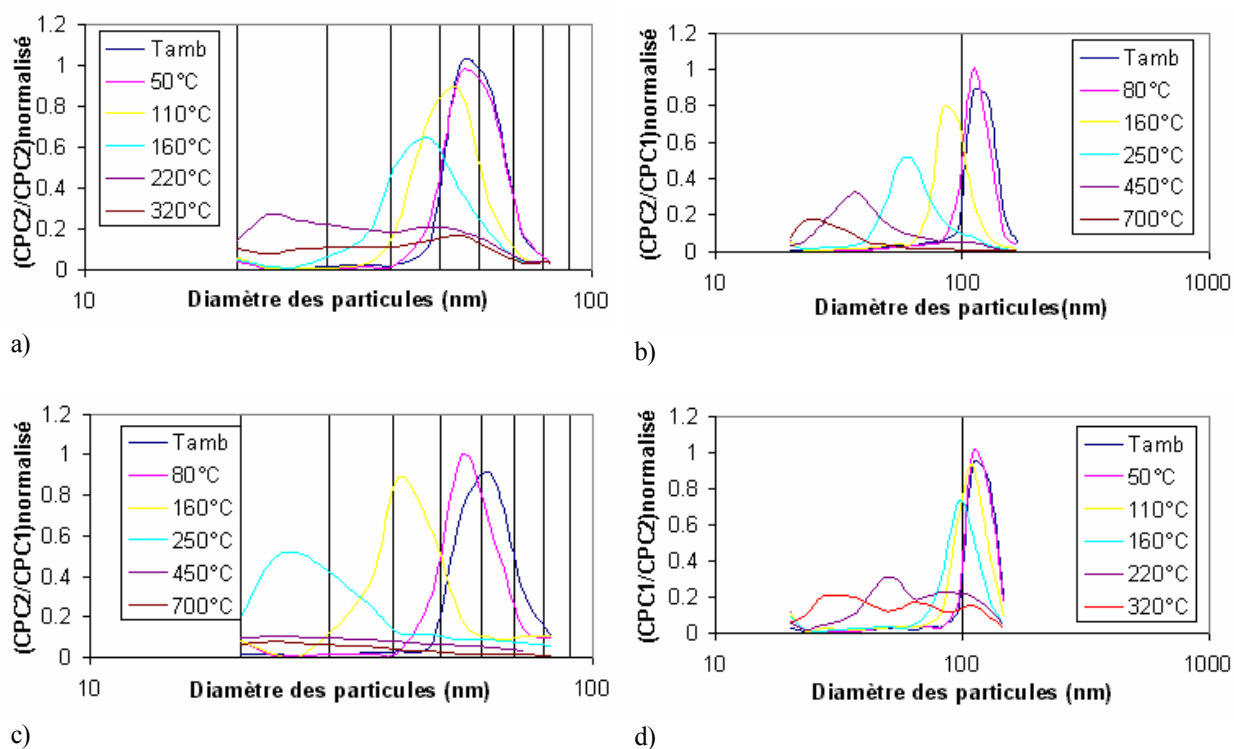


Figure 4.3.16 : Spectre de volatilité des aérosols à Rossfeld, pour un aérosol échantillonné pour des particules d'un diamètre de a) 55 nm et b) 110 nm le 21 mai 2003, de c) 55 nm et d) 110 nm le 24 mai 2003.

Les spectres mesurés indiquent l'absence de particules volatiles à des températures inférieures à 80°C excepté une faible variation le 24 mai pour 55 nm. Elles montrent aussi une volatilisation réduite jusqu'à 110°C le 21 mai, mais plus importante (en volume) pour 160 °C.

La plus importante volatilisation de particules s'effectue entre 160°C et 220-250 °C pour les deux journées. Cela implique que la majeure partie de la particule (mélange interne) est constituée de sulfate d'ammonium. Ensuite, la plupart des particules sont volatilisées au-dessus de 320°C. Seul le 24 mai, une fraction non négligeable des particules de 110 nm est toujours présente au dessus de 450 °C. Cette fraction est certainement associée aux particules organiques peu volatiles ou au carbone suie. Pour toutes les journées, la volatilisation des particules se traduit par une modification importante du rayon des particules, synonyme de mélange interne de particules. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que les particules échantillonnées dans le panache urbain de la ville de Strasbourg sont des mélanges internes de sulfate et de composés organiques peu volatiles ou de carbone suie. Des mesures chimiques de particules à l'aide d'impacteur en cascade faites simultanément sur le site permettront de confirmer ou non ces hypothèses.

3.2.5 Conclusion

Le VTDMA construit au LaMP a ainsi été testé au cours de l'année 2003, lors de campagnes au sommet du PDD, sur le campus des Cézeaux (Clermont-Ferrand) et dans le cadre du projet INTERREG III. Il a montré pleinement ses capacités à distinguer différents types de masse d'air. La mise en évidence fréquente de particules réfractaires aux températures supérieures à 300 °C indique la présence d'éléments organiques complexes (polymères) dans les aérosols analysés qui justifie la construction de four « haute température ».

En raison des conditions météorologiques anticycloniques ayant perduré au-dessus de la France au cours des mois de mars et d'avril 2003, aucune mesure du VTDMA n'a pu être effectuée sur les CCN uniquement comme nous l'avions envisagé. Ces premières mesures semblent néanmoins indiquer la présence d'une phase très volatile, évaporée dès 80°C qui pourrait conforter notre hypothèse sur la présence d'un film hydrophobe en surface de l'échantillon. Mais d'autres mesures restent à faire pour valider ces hypothèses. Ainsi, il sera intéressant de comparer les mesures VTDMA faites lors d'INTERREG III avec celles effectuées avec l'impacteur en cascade. De plus, la mise au point de programmes d'aide à l'analyse des spectres dimensionnels et au calcul de taux de volatilisation en routine doit être faite pour améliorer ces analyses.

Conclusions

Ce travail de thèse sur l'activation des noyaux de condensation des nuages a nécessité l'utilisation d'outils allant du développement instrumental (VTDMA) à la modélisation et incluant également des campagnes de mesure et l'analyse des résultats. Si cette approche méthodologique n'a pu être complètement intégrée, notamment pour les résultats des mesures VTDMA, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de processus qui permettront de contribuer à une meilleure estimation de l'effet indirect des aérosols sur les nuages.

L'approche méthodologique choisie a demandé en premier lieu un travail important au niveau de l'évaluation des techniques d'échantillonnage des particules d'aérosols et des gouttelettes de nuages. Nous avons installé, testé et parfois modifié une partie des échantillonneurs utilisés pour séparer les différentes phases du nuage. En particulier, les modifications apportées au WAI, suite à un premier calibrage, nous ont permis d'améliorer considérablement ces capacités d'échantillonnage pour tout type de temps. Cette prise d'entrée WAI est maintenant en place depuis 4 ans et permet d'échantillonner les masses d'air en continu au sommet du Puy de Dôme en s'affranchissant de la présence des nuages.

Une grande partie de ce travail se fonde sur 2 campagnes de mesure effectuées durant les hivers 2000 et 2001 qui ont abouti à la récolte de plus de 600000 échantillons (1Hz) de nuages et d'aérosols, ce qui représente plus de 180 heures de mesures dans le nuage. A notre connaissance, très peu de campagnes ont donné lieu à un échantillonnage aussi représentatif des systèmes multiphasés. Ce large panel des conditions au Puy de Dôme aura montré la grande variabilité des paramètres qui caractérisent l'aérosol et le nuage. En ce qui concerne les aérosols, leurs concentrations de particules ont varié en moyenne sur un événement nuageux de $500 \pm 140 \text{ \#.cm}^{-3}$ à $3300 \text{ \#.cm}^{-3}$, pour des taux de fractionnement des particules dans le nuage allant de 0.29 ± 0.09 jusqu'à 0.67 ± 0.13 . Tandis que les nuages analysés ont montré des contenus en eau liquide variant de $0.09 \pm 0.04 \text{ g.m}^{-3}$ à un maximum de $0.46 \pm 0.19 \text{ g.m}^{-3}$, qui dans ce cas est à la limite du domaine d'étude de notre travail (0.5 g.m^{-3}).

L'analyse statistique classique des relations entre les paramètres microphysiques du nuages (LWC et Re), des aérosols (CN) et de leur interaction (taux de fractionnement FN_p) s'étant révélée

extrêmement difficile à interpréter, nous avons fondé notre étude sur les fréquences d'apparition des ces paramètres en fonction des conditions environnementales. Une analyse de l'origine des masses d'air faite pour la campagne 2000 a montré la possibilité de différencier trois types de masse d'air sur la base de la concentration totale de particule : maritime/de fond ($CN < 700 \text{ part. cm}^{-3}$), continental ($700 < CN < 2200 \text{ part. cm}^{-3}$) et pollué ($CN > 2200 \text{ part. cm}^{-3}$). Bien que les relations entre les caractéristiques des masses d'air et la microphysique des nuages soient encore très variables uniquement sur la base de cette classification, nous pouvons simplement en déduire des taux de fractionnement moyens qui pour les masses d'air maritimes/de fond sont de l'ordre de $40 \pm 15 \%$ correspondant à un rayon effectif de $5.9 \pm 1.3 \mu\text{m}$, pour les masses d'air continentales de $49 \pm 16 \%$ avec $Re = 4.8 \pm 0.9 \mu\text{m}$, et, pour les masses d'air polluées, de $33 \pm 11 \%$ avec $Re = 4.4 \pm 1 \mu\text{m}$. Ces résultats semblent indiquer que les masses d'air d'origine maritime/de fond se sont déplacées suffisamment longtemps au-dessus de zones continentales pour que l'aérosol modifie ses propriétés CCN (justifiant ainsi l'appellation « de fond »).

Dans un deuxième temps, nous avons pris en compte le développement vertical du nuage. Ne disposant malheureusement pas d'informations en continu sur la hauteur de la base du nuage donc sur la profondeur de nuage à laquelle s'est fait l'échantillonnage, nous avons utilisé les valeurs de LWC qui indirectement, fournissent cette information. Il a ainsi été possible de calculer la sensibilité du rayon effectif à une modification du nombre de CN à parité de développement vertical. En tenant compte des incertitudes sur les mesures et de leur variabilité, nous pouvons estimer que la susceptibilité du nuage à une variation de N_{CN} (dRe/dN_{CN}) est maximum pour des nuages de contenu en eau moyen, entre 0.1 et 0.3 g m^{-3} et est de l'ordre de $-2.5 \mu\text{m}/2000 \text{ cm}^{-3}$. La susceptibilité dans le cas de nuages épais ou fins correspond quant à elle à $-1 \mu\text{m}/2000 \text{ cm}^{-3}$. Dans tous les cas, la susceptibilité est plus importante entre une masse d'air maritime/de fond et une masse d'air continentale qu'entre une masse d'air continentale et une masse d'air polluée. Un des points clé de notre travail est que cette susceptibilité est plus forte que prévue en raison de la limitation du processus d'activation des aérosols pour les masses d'air maritime/de fond. Alors que l'on aurait pu prévoir, en raison du faible nombre de particules et de leur solubilité théorique, un fractionnement important vers la phase nuage, celui-ci est limité, augmentant de fait le rayon effectif des gouttelettes.

Nous avons travaillé sur ce processus de limitation de l'activation des particules sur la base d'une comparaison entre un modèle de nuage 1D et nos mesures. Le taux de fractionnement modélisé est

toujours supérieur à celui mesuré expérimentalement, notamment pour des faibles valeurs de Re . Tout se passe comme si l'aérosol se comportait comme un aérosol très hydrophobe (correspondant à une solubilité de l'ordre de 10%). Ces résultats nous amènent à remettre en cause la représentativité du paramètre de solubilité évalué sur la base des mesures chimiques. Tout se passe en effet comme si les particules se comportaient de manière beaucoup plus hydrophobe que ne pourrait le laisser penser leur composition chimique. La faible solubilité apparente de l'aérosol pourrait être le résultat de dépôt de matériel hydrophobe en surface de l'aérosol, non mesurable par des techniques classiques d'analyses chimiques.

Ces résultats montrent donc un déficit important de mesures des propriétés de l'aérosol nécessaires à la compréhension du processus d'incorporation des particules au nuage. Il semble nécessaire de pouvoir quantifier non seulement la composition chimique en fonction de la taille mais aussi l'état de mélange des particules. Ceci a justifié le développement d'un instrument permettant de mieux appréhender ces phénomènes, le VTDMA.

Cette sonde Granulométrie/Volatilité, une instrumentation unique en France, a été construite au LaMP, dans le cadre de ce travail de thèse. Ce développement a impliqué une phase de construction, en partie effectuée à l'université de Lund, une phase de montage et une phase de mise au point. Nous avons pu utiliser l'appareil au cours de l'année 2003, lors de campagnes au sommet du PDD et dans le cadre du projet INTERREG III. En raison des conditions météorologiques anticycloniques ayant perduré au-dessus de la France au cours des mois de mars et d'avril 2003, aucune mesure du VTDMA n'a pu être effectuée sur les CCN uniquement comme nous l'avions envisagé. Ces premières mesures semblent néanmoins indiquer la présence d'une phase très volatile, évaporée dès 80°C qui pourrait conforter notre hypothèse sur la présence d'un film hydrophobe en surface de l'échantillon. Mais d'autres mesures restent à faire pour valider ces hypothèses. Et la mise au point de programme d'aide à l'analyse des spectres dimensionnels et au calcul de taux de volatilisation en routine reste à mettre en oeuvre.

Les perspectives d'utilisation du VTDMA dans l'étude du fractionnement de l'aérosol pourraient amener des informations originales, différentes de celles obtenues classiquement avec la composition chimique. La quantification du degré de mélange de l'aérosol associée à une évaluation de l'origine des masses d'air pourrait permettre de comprendre le rôle du transport sur les propriétés CCN de l'aérosol. Idéalement, la volatilité pourrait elle-même devenir un paramètre

pour caractériser l'aérosol et sa complexité, au même titre que la composition chimique. Des mesures en continu avec le VTDMA sont, à ce stade, nécessaires pour mieux évaluer le paramètre « volatilité » en fonction des caractéristiques des masses d'air.

A moyen terme, la construction HTDMA couplé au VTDMA nous paraît un moyen idéal de compléter nos mesures sur l'hygroscopicité de l'aérosol. Ce système permet en effet de déterminer le facteur de grossissement d'une taille de particules avec l'humidité et donc sa capacité à absorber l'eau. Le couplage VTDMA/HTDMA a d'ailleurs déjà été testé par Covert et Heintzenberg (1993) dans le cadre de l'analyse de l'aérosol arctique. Cette information directe sur l'hygroscopicité et la volatilité de l'aérosol, couplée à des informations sur la microphysique des nuages (un PVM-Gerber fonctionne désormais en continu au PDD), l'origine et les caractéristiques des masses d'air ainsi qu'une meilleure estimation de la géométrie du nuage (Céliomètre par exemple), permettrait de constituer une base de données originale et complète pour l'étude des relations aérosols/nuages dans la basse troposphère.

Table des références et des acronymes

Légendes des figures et des tableaux

Introduction

Figure I.1 : forçage anthropique sur le bilan radiatif de la Terre (IPCC, 2001) 4

Chapitre 1 Effets indirects des aérosols

Figure 1.1.1 : Schéma descriptif des rétroactions positives et négatives sur l'albédo à échelle d'un nuage (IPCC, 2001) 1-8

Figure 1.1.2 : Variation de l'albédo en fonction de l'épaisseur optique du nuage 1-10

Figure 1.1.3 : Schéma expliquant les premier et second effets indirects et l'effet semi-direct des aérosols. 1-13

Tableau 1.3.1 : Exemple de concentrations en nombre de particules d'aérosol. 1-22

Figure 1.3.1 : Schéma idéalisé et simplifié illustrant les aérosols atmosphériques, comprenant les sources, les transformations et les puits, ainsi que les gammes de taille des différents modes. 1-24

Figure 1.3.2 Spectre dimensionnel en nombre (n_N), surface (n_S) et volume (n_V) de l'aérosol continental de Jaenicke (1993). 1-25

Tableau 1.3.3 : intensité des différentes sources d'émission naturelles et anthropiques de particules primaires et secondaires (Andreae, 1995) 1-27

Tableau 1.3.4 : Pourcentage (en masse) des différents composés chimiques des aérosols analysés à travers l'Europe (Putaud et al., 2003). 1-28

Figure 1.3.3 : Composition de chaque classe de taille de particules en masse pour une masse d'air communément rencontrée au sommet du Puy de Dôme (H₂O, eau ; OA, ; OC, composé organique ; BC, carbone élémentaire ou suie ; Gravi, masse totale). 1-30

Figure 1.4.1 : Principe de fonctionnement du HTDMA (Zhou, 2001). 1-34

Chapitre 2 Instrumentation du Puy de Dôme

Photo 2.1.1 Le Puy de Dôme dans une mer de nuages. 2-45

Photo 2.1.2 L'observatoire du Puy de Dôme avec la soufflerie et l'entrée du Whole Air Inlet. 2-45

Fig. 2.1.1 Vue schématique de la soufflerie avec une partie des instruments analysant l'air nuageux. 2-46

Fig. 2.1.2 Représentation schématique du positionnement de la soufflerie. 2-47

Figure 2.1.5 : description schématique du WAI 2-49

Figure 2.1.6 : Concentrations de particules en aval du WAI et du RJI, le 21/03/00 en ciel clair (moy. 1 min). 2-50

Figure 2.1.7 : Différence de concentration entre le RJI et le WAI, et direction du vent le 21/03/00. 2-50

Figure 2.1.8 : Concentrations de particules obtenues en entrée et en sortie du WAI le 22/03/2000. 2-51

Figure 2.1.9 : Direction du vent et Perte de particule via le WAI le 22/03/2000 (moyenne de 5 minutes). 2-52

Figure 2.1.10 : Pression de vapeur dans le WAI et Pression de vapeur saturante à l'extérieure le 20/03/2000. 2-53

Figure 2.1.11 : Différence entre le contenu en eau obtenu par le Gerber et celui obtenu via le WAI et Vitesse du vent le 04/04/2000 (moyenne de 1 minute). 2-53

Figure 2.1.12 : Pression de vapeur dans le WAI, Pression de vapeur saturante à l'extérieure et Température extérieure le 05/04/2000.	2-53
Figure 2.1.13 : Perte d'eau nuageuse en fonction de la vitesse du vent pour le Whole Air Inlet.	2-54
Figure 2.1.14 : Comparaison des LWC du WAI et mesuré par le Gerber le 22 et 23 février 2001.	2-56
Figure 2.1.15 : Comparaison des LWC du WAI et mesuré par le Gerber le 28 février 2001.	2-56
Figure 2.1.16 : Conditions météo. le 22 et 23 fév. 2001	2-56
Figure 2.1.17 : Conditions météorologiques du 28 février.	2-56
Fig 2.2.2 : Schéma des principaux composants du système de détection du compteur de CCN.	2-59
Figure 2.2.3 : Schéma du système d'atténuation des effets de la chambre CCN sur le CVI.	2-60
Fig. 2.2.4 : Schéma décrivant le fonctionnement d'un Differential Mobility Analyser (Hinds, 1998).	2-61
Tableau 2.2.1 : Distribution en charge bipolaire à l'équilibre calculée avec le modèle présenté par Wiedensohler (1988).	2-62
Fig 2.3.1 : Représentation schématique du FSSP.	2-64
Figure 2.4.1 : Schéma descriptif du Round Jet Impactor	2-66
Figure 2.4.2 : Efficacité de transmission expérimentale et diamètres de coupures à 50 % du RJI pour les têtes d'impaction de 4, 5, 6 μm . Les barres d'erreurs correspondent à un écart type en dessous et au dessus de la moyenne (Schwarzenböck et al., 2000).	2-66
Figure 2.4.3 : Principe de fonctionnement du CVI. Par conservation de la masse : $F_{\text{supply}} - F_{\text{return}} = F_{\text{counterflow}}$. Le plan de stagnation indique le plan de vitesse axiale nulle.	2-67

Chapitre 3 Analyse des données

Figure 3.1.1 : Représentation schématique du diamètre de coupure du RJI à 5 μm ramené au FSSP (range 1).	3-70
Tableau 3.2.1 : comparaison des taux de fractionnement en nombre mesurés lors de campagnes au sol	3-72
Tableau 3.2.2 : Comparaison des paramètres k pour différents types de nuages et de masses d'air.	3-74
Figure 3.2.1 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 8 février 2001 et du (b) 22 février 2001 (moyennés sur 5 min).	3-75
Figure 3.2.2 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen moyenné sur 5 minutes (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 8 février 2001.	3-75
Figure 3.2.3 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 22 février 2001.	3-75
Figure 3.2.4 : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 24 mars 2000 (moyennés sur 1 min) et du (b) 29 mars 2000 (moyennés sur 5 min).	3-77
Figure 3.2.5 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen moyenné sur 5 minutes (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 24 mars 2000.	3-77
Figure 3.2.6 : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 29 mars 2000.	3-77

- Figure 3.2.7** : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 24 février 2001 et du (b) 5 et 6 avril 2001 (moyennés sur 5 min). 3-78
- Figure 3.2.8** : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 24 février 2001. 3-78
- Figure 3.2.9** : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen moyenné sur 5 min. (a) et en fonction du taux fractionnement moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour les 5 et 6 avril 2001. 3-78
- Figure 3.2.10** : Evolution temporelle des concentrations de gouttelettes (en rouge) et de CN (en noir), du contenu en eau (en bleu) et du rayon effectif (en vert) pour l'événement nuageux du (a) 30 mars 2000 et du (b) 13 février 2001 (moyennés sur 5 min). 3-81
- Figure 3.2.11** : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 30 mars 2000. 3-81
- Figure 3.2.12** : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction du rayon volumique moyen (a) et en fonction du taux de fractionnement des particules moyenné suivant le même contenu en eau avec un pas de 0.03 g.m^{-3} (b) pour le 13 février 2001. 3-81
- Figure 3.2.13** : Evolution temporelle du taux de fractionnement des particules dans le nuage mesuré par la chambre CCN à des sursaturation de 0.2% (noir), 0.8% (rouge) et 1.6% (vert), et de la concentration totale de particules (en gris). 3-84
- Figure 3.2.14** : Evolution temporelle du taux de fractionnement des particules dans le nuage (en gris) et de la concentration totale mesurés dans la soufflerie (en noir). 3-84
- Tableau 3.2.3** : Concentrations en CN et CCN, et fractionnements en nombre sur les sites d'altitudes. Nota : Année 2000, Année 2001, les valeurs en gras correspondent aux journées présentées en détail précédemment, le bleu et le rouge correspondent aux épisodes de fond et pollué précisés dans le texte. La journée du 8 mars 2001 présente les capacités CCN de l'aérosol mesurées dans la soufflerie (a), et dans le WAI avec la chambre CCN pour une sursaturation de 0.8 % (b), 1.2 % (c) et 1.6 % (d). 3-85
- Figure 3.2.15** : Evolution du taux de fractionnement (en noir) et de la concentration (en gris) des particules en fonction du rayon effectif. Chaque point représente la valeur moyenne d'un événement nuageux des campagnes PDD 2000 et 2001 et les barres d'erreurs sont les écarts type associés. 3-86
- Figure 3.2.16** : Evolution du taux de fractionnement de particules en fonction de la concentration totale de particules. Chaque point représente la valeur moyenne d'un événement nuageux des campagnes PDD 2000 et 2001 et les barres d'erreurs sont les écarts type associés. 3-87
- Tableau 3.3.1** : Matrice de corrélation des échantillons (LWC, Re, F_{Np} , CN) mesurés lors de l'événement nuageux du 05/04/2001. 3-89
- Tableau 3.3.2** : Matrice de corrélation des 614480 échantillons (LWC, Re, F_{Np} , CN) mesurés au Puy de Dôme en hiver 2000 et 2001. 3-89
- Figure 3.3.1** : Distribution de fréquences d'apparition du taux de fractionnement des particules dans le nuage et ses ajustements en distributions normales (a), de la concentration totale de particules et ses ajustements en distributions lognormales (b), du contenu en eau (c) et du rayon effectif (d) du nuage pour la journée du 13/03/2001. 3-89
- Figure 3.3.2** : Distribution de fréquences d'apparition du taux de fractionnement des particules dans le nuage (a), du contenu en eau (b) et du rayon effectif (d) du nuage et de N_{CN} (c) pour la journée du 13/03/2001 après séparation des échantillons de part et d'autres de $F_{Np} = 0.52$. Présence des distributions lognormales ajustées à N_{CN} . 3-91
- Tableau 3.3.3** : Mode d'apparition des fréquences d'apparitions du taux de fractionnement des particules dans le nuages (F_{Np}), du contenu en eau liquide du nuage (LWC), du rayon effectif

- du nuage (Re) et de la concentration totale des particules d'aérosol pour chaque événement nuageux analysé lors des campagnes **2000** et 2001. Les chiffres en *italique gras* représentent les modes dominant lorsqu'il y en a plusieurs. Les notes « étalés » ou « très étalés » existent lorsque la distribution de fréquence ne permet pas de différencier les modes et possède resp. 2 ou 3 modes. La valeur indique alors une moyenne. 3-92
- Figure 3.3.3a** : Fréquences d'apparition (pas de 0.015, logarithmique) de N_{CN} classées suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé. 3-95
- Figure 3.3.3b** : Fréquences d'apparition (pas de 0.015, logarithmique) de N_{CN} pour les campagnes 2000 et 2001 avec la classification précisée dans le texte : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé, avec leurs lognormales ajustées. 3-95
- Figure 3.3.4a** : Fréquences d'apparition (pas de 0.01, linéaire) de F_{Np} classées suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé. 3-95
- Figure 3.3.4b** : séparation des échantillons appliquée aux taux de fractionnement des particules dans le nuage pour tous les échantillons : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé. 3-95
- Figure 3.3.5a** : Fréquences d'apparition (pas de 0.1, linéaire) du Rayon Effectif classé suivant l'origine des masses d'air pour l'hiver 2000 : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé. 3-96
- Figure 3.3.5b** : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du rayon effectif des gouttelettes pour tous les échantillons : maritime/de fond en gris clair, continentale en noir et polluée en gris foncé. 3-96
- Figure 3.3.6** : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du contenu en eau du nuage mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air. 3-98
- Figure 3.3.7** : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du taux de fractionnement des particules dans le nuages en nombre mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air (a, b et c) et les types de nuage (LWC précisé sur le graphique). Toutes les fréquences d'apparition sont ramenées à l'ensemble de l'échantillon. 3-100
- Figure 3.3.8** : Evolution du taux de fractionnement de particules en fonction de la concentration totale de particules. Chaque point représente la valeur médiane de chaque groupe d'échantillons après classification et les barres d'erreurs sont les écarts type associés. 3-101
- Figure 3.3.9** : Fréquences d'apparition ramenées à la somme des échantillons du rayon effectif des gouttelettes mesurés au PDD en hiver 2000 et 2001 après la classification suivant les masses d'air (a, b et c) et les types de nuage (LWC précisé). Toutes les fréquences d'apparition sont ramenées à l'ensemble de l'échantillon. 3-103
- Figure 3.3.10** : Evolution du rayon effectif du nuage en fonction de la concentration totale de particules (point en couleur) et de la concentration de gouttelettes (point et ligne grise). Chaque point représente la valeur moyenne de chaque groupe d'échantillons après classification et les barres d'erreurs sont les écarts type associés. Les lignes grises sont des estimations de l'évolution du rayon effectif en fonction de la concentration de gouttelettes tirées de la relation de Martin et al. (1994) pour des LWC constants. Les points noirs représentent les valeurs que l'ont obtiendraient pour un F_{Np} de 0.6. 3-104
- Tableau 3.4.1** : Caractéristiques des distributions lognormales composant le spectre dimensionnel en nombre de l'aérosol Remote Continental de Jaenicke (1993) ou RCJaenike ramené à une concentration totale de particules de $1320 \#.cm^{-3}$, et de l'aérosol mesuré par gravimétrie au PdD utilisé par Selleagri (2002) lors de sa modélisation. La fraction soluble de RCJaenike

- variera de 10 à 90 % pour tous les modes. L'aérosol du PdD a une solubilité variant avec les modes comme indiqué dans le tableau. 3-106
- Tableau 3.4.2** : Caractéristiques physico-chimiques de la fraction soluble des modes décrivant la distribution en taille de l'aérosol moyen 3-107
- Figure 3.4.1** : Spectre dimensionnel des particules de l'aérosol « remote continental » de Jaenicke (1993) en gris et du PdD en noir avec ces 3 modes lognormaux (1 en pointillé, 2 en tiré et 3 en tiré-pointillé) et leur solubilité. 3-108
- Figure 3.4.2** : Evolution du rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage à N_{CN} constant de 550 ± 10 (en gris foncé), 1330 ± 10 (en gris) et 2500 ± 50 $\#.\text{cm}^{-3}$ (en noir) pour des solubilités de 10% (rond), de 50% (carré) et de 90% (sans marque). 3-109
- Figure 3.4.3** : Evolution du rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage à N_{CN} constante de 1330 ± 10 $\#.\text{cm}^{-3}$ pour des aérosols de type RCJaenicke (en gris clair), PdD à 2 modes (gris foncé) et 3 modes (noir) pour des solubilités de 10% (rond), de 50% (triangle), de 90% (sans marque) ou variant comme indiqué sur les spectres dimensionnels. 3-110
- Figure 3.4.4** : Comparaison du rayon effectif au rayon volumique moyen pour le modèle (gris) et les échantillons (losange noir) à N_{CN} constant de 1330 ± 20 $\#.\text{cm}^{-3}$ (rond, RC Jaenicke avec une solubilité de 90% ; carré, avec une solubilité de 10 %) et 550 ± 10 $\#.\text{cm}^{-3}$ (triangle, , RC Jaenicke avec une solubilité de 90 %). 3-111
- Figure 3.4.5a** : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (losange gris, RC Jaenicke avec une solubilité de 10%) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de 550 ± 10 $\#.\text{cm}^{-3}$ 3-112
- Figure 3.4.5b** : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (en gris) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de 1330 ± 20 $\#.\text{cm}^{-3}$ pour un aérosol type RC Jaenicke avec une solubilité de 90% (carré) et une solubilité de 10% (rond), et de type PdD 3 modes avec une solubilité variable (triangle). Les ronds blancs correspondent aux données dont le LWC n'a pas pu être modélisé. 3-112
- Figure 3.4.5c** : Rayon effectif en fonction du taux de fractionnement des particules dans le nuage pour le modèle (losange gris, RC Jaenicke avec une solubilité de 10%) et les échantillons (en noir) à N_{CN} constant de 2500 ± 50 $\#.\text{cm}^{-3}$. Les ronds blancs correspondent à des données dont le LWC n'a pas pu être modélisé. 3-112

Chapitre 4 Le VTDMA

- Figure 4.1.1** : Vue schématique du système d'analyse de la volatilité et de la taille des particules d'aérosol 4-120
- Figure 4.1.2** : Description schématique de la méthode d'échantillonnage TDMA et de son traitement. 4-122
- Figure 4.2.1** : Schéma descriptif des fours utilisés pour le VTDMA. Le thermocouple placé dans le tube n'existe que sur un seul four. 4-124
- Figure 4.2.2** : Volatilité suivant la taille des particules de l'aérosol analysé le 7 juillet 2001 durant la campagne Escompte sur le site de Plan d'Aups. 4-125
- Figure 4.2.3** : Volatilité de l'aérosol mesurée durant la campagne Escompte sur le site de Plan d'Aups le 5 et 7 juillet 2001. 4-125
- Figure 4.2.4** : Représentation des différents assemblages possibles pour former un VTDMA. 4-126
- Photo 4.2.1** : vue arrière du VTDMA du LaMP. 4-128
- Figure 4.3.1** : Spectre dimensionnel de l'aérosol de NaCl pendant le temp. 4-129
- Figure 4.3.2a** : Courbe d'efficacité de mesure du CPC 3010 placé en aval du DMA1 ($a=2.35$, $b=0.998$, $D_1=10.85$ et $D_2=10.24$). 4-131

- Figure 4.3.2b** : Courbe d'efficacité de mesure du CPC 3010 placé en aval du DMA 2 ($a=1.01$, $b=0.998$, $D_1=21.56$ et $D_2=2.93$). 4-131
- Figure 4.3.3**: Profil de température en °K de la partie haute (a), partie centrale (b) et partie basse (c) du four, ainsi que l'ensemble four et zone de refroidissement (d). 4-133
- Figure 4.3.4** : Profils de température interne correspondants à quatre températures de référence (100, 300, 600 et 900°C). Chaque « palier » de chaque courbe correspond à une mesure tous les 5 cm. A l'intérieur du tube la température est, en moyenne, identique à celle sélectionnée dans la portion de tube de 10 à 20 cm 4-134
- Figure 4.3.5** : Courbes de volatilisation d'un aérosol monodispersé autour d'une taille de 70 (losange), 50 (carré) et 30 nm (triangle), composé uniquement de NaCl (a), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b), NaNO_3 (c), CaCO_3 (d). 4-135
- Tableau 4.3.1** : Température de volatilisation de différents composés pour les fours utilisés par notre VTDMA et ceux trouvés dans la littérature. 4-136
- Figure 4.3.6** : Fonction de transfert des DMA en tandem pour un échantillonnage à 30 et 50 nm du DMA1. 4-137
- Figure 4.3.7** : Spectre dimensionnel en laboratoire le 8/05/2003 obtenu avec le SMPS courbes 1, 2 et 4, et le VTDMA en mode DMPS courbe 3 (12 secondes de temps de comptage). 4-138
- Figure 4.3.8** : Efficacité de mesure du CPC 3010 à 0,7 l/min. 4-139
- Figure 4.3.9** : Spectre dimensionnel à Strasbourg le 21/5/03. Les courbes 1, 2 et 4 proviennent du SMPS, et la courbe 3 du VTDMA en mode DMPS (6 secondes de temps de comptage). 4-140
- Figure 4.3.10** : Courbes d'efficacité du VTDMA. (1) Efficacité des DMA en tandem, (2) efficacité du VTDMA, (3) efficacité VTDMA à 250°C, (4) efficacité VTDMA à 500°C 4-142
- Figure 4.3.11** : Spectre dimensionnel des particules (trait plein) et échantillonnage à 80 nm qui en découle (en tiré). 4-143
- Figure 4.3.12a** : Evolution du spectre dimensionnel des particules pour des températures allant de 80 à 250°C. 4-145
- Figure 4.3.12b** : Evolution du spectre dimensionnel des particules pour des températures allant de 350 à 750°C. 4-145
- Figure 4.3.13**: Spectre dimensionnel des particules sur le site du puy de Dôme pour la journée du 8 avril 2003. 4-146
- Figure 4.3.14**: Spectre de volatilité des aérosols échantillonnés à 55 nm a) et 110 nm b) au Puy de Dôme le 8 avril 2003 pour une température ambiante de 80, 120, 180, 230 et 280 °C. 4-146
- Figure 4.3.15**: Spectre dimensionnel des particules sur le site de Rossfeld durant la campagne Interreg III pour a) le 21 mai 2003 mesuré avec le VTDMA et b) le 24 mai 2003 mesuré par le SMPS. 4-148
- Figure 4.3.16** : Spectre de volatilité des aérosols à Rossfeld, pour un aérosol échantillonné pour des particules d'un diamètre de a) 55 nm et b) 110 nm le 21 mai 2003, de c) 55 nm et d) 110 nm le 24 mai 2003. 4-148

Liste des Acronymes

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfate d'Ammonium
A	Albédo de diffusion simple
ACE	<i>Aerosol Characterization Experiment</i>
AVHRR	<i>Advanced Very High Resolution Radiometers</i>
BC	<i>Black Carbon</i>
CaCO_3	Carbonate de Calcium
C_c	Coefficient de Cunningham
CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i>
CDNC	<i>Cloud Droplet Number Concentration</i>
CH_4	Méthane
CN	Concentration de particules > 10 nm
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
CPC	Condensation Particle Counter
CVI	<i>Counter flow Virtual Impactor</i>
DMA	Differential Mobility Analyser
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
D_p	Diamètre de particules
$D_{p50\%}$	Diamètre d'efficacité d'échantillonnage ou de mesure de 50 %
e_a	Pression de vapeur
$e_{\text{sat},w}$	Pression de vapeur saturante
EXMIX	EXternally MIXed
F_{Np}	Taux d'incorporation des particules
FSSP	<i>Fast Scattering Spectrometer Probe</i>
g	Facteur d'asymétrie
GCM	<i>Global Climate Model</i>
GIEC	Groupe Intergouvernemental d'Etude sur le Climat
GWC	<i>Gas Water Content</i> (vapeur)
h	Epaisseur du nuage
HNO_3	Acide Nitrique
HTDMA	Hygroscopic Tandem DMA

IN	<i>Ice Nuclei</i>
INCA	INterhemispheric differences In Cirrus Properties from Anthropogenics emissions
INDOEX	<i>INDian Ocean EXperiment</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IR	Infra-Rouge
ISCCP	International Satellite Cloud Climatology Project
IWC	<i>Ice Water Content</i>
LaMP	Laboratoire de Météorologie Physique
LIDAR	<i>Light Detection And Ranging</i>
LWC	<i>Liquid Water Content</i>
LWP	<i>Liquid Water Path</i>
N_d	Concentration moyenne de gouttelettes
N_a	Concentration de particules appartenant au mode d'accumulation
NaCl	Chlorure de Sodium
NaNO_3	Nitrate de Sodium
N_{CCN}	Concentration en CCN
N_{CN}	Concentration en CN
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OC	<i>Organic Carbon</i>
PDD / PdD	Puy de Dôme
PDF	<i>Probability Density Function</i>
PM10	<i>Particulate Matter 10</i> (diameter > 10 μm)
PMS	<i>Particle Measuring System</i>
PVM	<i>Particle Volume Monitor</i>
q	Charge électrique
Q_a	Débit entrant
Q_e	Débit de l'air en excès
Q_{ext}	Coefficient d'extinction
Q_s	Débit de l'aérosol échantillonné
Q_{sh}	Débit de l'air porteur
Re	Rayon Effectif
RH	<i>Relative Humidity</i>
RJI	<i>Round Jet Impactor</i>

R_v	Rayon volumique median
S	Sursaturation
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPF	Spectre de Puissance de Fourier
SST	<i>Sea Surface Temperature</i>
T	Température
TWC	<i>Total Water Content</i>
VTDMA	Volatility Tandem DMA
WAI	<i>Whole Air Inlet</i>
WSOC	<i>Water Soluble Organic Content</i>
WYOCCN	WYOming CCNchamber
Z_p	Mobilité électrique d'une particule
β	Q_a/Q_{sh}
η	Viscosité de l'air
ρ_w	Masse volumique de l'eau
σ	Ecart type de distribution lognormale
τ_c	Epaisseur optique du nuage

Références Bibliographiques

- Abdul-Razzak, H. and Ghan, S., 2000. A parameterization of aerosol activation 2, Multiple aerosol types. *J. Geophys. Res.*, 105: 6837-6844.
- Abdul-Razzak, H., S. Ghan and C. Rivera-Carpio, 1998. A parameterization of aerosol activation 1, Single aerosol type. *J. Geophys. Res.*, 103: 6123-6131.
- Ackerman, A.S., Toon, O.B. and Hobbs, P.V., 1995. Numerical modeling of ship tracks produced by injections of cloud condensation nuclei into marine stratiform clouds., *J. Geophys. Res.*, 100: 7121-7133.
- Albrecht, B., 1989. Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness, *Science*, 245: 1227-1230.
- Anderson, B.E., W.B. Grant, G.L. Gregory, E.V. Browell, J.E. Collins Jr., D.W. Sachse, D.R. Bagwell, C.H. Hudgins, D.R. Blake and N.J. Blake, 1996. Aerosols from biomass burning over the tropical South Atlantic region: Distributions and impacts, *J. Geophys. Res.*, 101: 24,117-24,137.
- Anderson, T.L., and al., 1994. Cloud droplet number studies with a counterflow virtual impactor, *JGR*, 99(D4): 8249-8256.
- Andreae, M.O., 1995. Climatic effects of changing atmospheric levels. *World Survey of Climatology*, Vol. 16: Future Climates of the World. A. Henderson-Sellers, Ed.
- Arimoto, R., Ray, B.J., Lewis, N.F., Tomza, U. and Duce, R.A., 1997. Mass-Particle Size Distributions of Atmospheric Dust and the Dry Deposition of Dust to the Remote Ocean, *J. Geophys. Res.*, 102(D13): 15867 - 15874.
- Austin, P., Wang, Y., Pincus, R. and Kujala, V., 1995. Precipitation in stratocumulus clouds: observational and modeling results, *J. Atmos. Sci.*, 52: 2329-2352.
- Baltensperger, U. et al., 1998. Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high alpine site Jungfraujoch. Part I : Basic concept and aerosol scavenging by clouds., *Atm. Env.*, 32(23): 3975-3983.
- Banse, D.F. and al., 2001. Particle counting efficiency of the TSI CPC 3762 for different operating parameters., *J. Aerosol Sci.*, 32: 157-161.
- Baumgardner, D., Strapp, J.W., Dye, E. and Latham, J., 1985. Evaluation of the Forward Scattering Spectrometer Probe. Part II : corrections for coincidence and dead-time losses., *Atmos. Oceanic Technol.*, 41: 626-632.
- Berg, O. et al., 1998a. Comparison of observed and modeled hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Contr. Atmos. Phys.*, 71(1): 47 - 64.
- Berg, O., Swietlicki, E. and Krejci, R., 1998b. Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. geophys. res.*, 103(D13): 16535 - 16545.
- Bergin, M.H., Ogren, J.A., Schwartz, S.E. and McInnes, L.M., 1997. Evaporation of ammonium nitrate aerosol in heated nephelometer: implications for field measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2878-2883.
- Blanchard, D.C., 1983. The production, distribution and bacterial enrichment of the sea-salt aerosol, In: *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, P.S. Liss and W.G.N. Slinn(eds): Reidel, Boston, USA, pp.
- Boers, R., 1995. Influence of seasonal variation in cloud condensation nuclei, drizzle, and solar radiation, on marine stratocumulus optical depth, *Tellus*, 47B: 578-586.
- Boers, R. and Mitchell, R.M., 1994. Absorption feedback in stratocumulus clouds - influence on cloud top albedo, *Tellus*, 46: 229-241.
- Bohren, C.F. and Huffman, D.R., 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Boucher, O. and Lohmann, U., 1995. The sulfate-CNN-cloud albedo effect. A sensitivity study with two general circulation models, *Tellus*, 47B: 281-300.

- Bower, K.N. and Choulaton, T.W., 1992. A parameterisation of the effective radius of ice free clouds for use in global climate models, *Atm. Res.*, 27(4): 305-339.
- Bower, K.N., Choulaton, T.W., Latham, J., Nelson, J. and BAKER M. B. , J.J., 1994. A parameterization of warm clouds for use in atmospheric general circulation models., *J. Atmos. Sci.*, 51(19): 2722 - 2732.
- Bower, K.N. et al., 1997. Observation and modelling of the processing of aerosol by a hill cap cloud, *Atmospheric Environment*, 31(16): 2527-2544.
- Bower, K.N. ; Choulaton, T.W. ; Gallagher, M.W. ; Beswick, K.M. ; Flynn, M. ; Allen, A.G. ; Davison, B.M. ; James, J.D. ; Robertson, L. ; Harrison, R.M. ; Hewitt, C.N. ; Cape, J.N. ; McFadyen, G.G. ; Milford, C. ; Sutton, M.A. ; Martinsson, B.G. ; Frank, G. ; Swietlicki, E. ; Zhou, J. ; Berg, O.H. ; Montes, B. ; Papaspiropoulos, G. ; Hansson, H.-C. ; Leck, C. ; Kulmala, M. ; Aalto, P. ; Väkevä, M. ; Berner, A. ; Bizjak, M. ; Fuzzi, S. ; Laj, P. ; Facchini, M.C. ; Orsi, G. ; Ricci, L. ; Nielsen, M. ; Allan, B.J. ; Coe, H. ; McFiggans, G. ; Plane, J.M.C. ; Collett Jr., J.L. ; Moore, K.F. ; Sherman, D.E. ACE-2 HILLCLOUD: An Overview of the ACE-2 Ground Based Cloud Experiment. *Tellus B*, 52, 2, 749-777, 2000
- Bradbury, C., Bower, K. N., Choulaton, T. W., Swietlicki, E., Birmili, W., Wiedensohler, A., Yuskiewicz, B., Berner, A., Dusek, U., Dore, C. J., und McFadyen, G. G., 1999. Modelling of aerosol modification resulting from passage through a Hill Cap cloud, *Atmos. Res.*, 50: 185-204.
- Brechtel, F. and Kreidenweis, S., 2000a. Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA. Part I : Laboratory and ambient studies, *J. atmos. sci.*, 57(12): 1854 - 1871.
- Brechtel, F. and Kreidenweis, S., 2000b. Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA. Part II : Laboratory and ambient studies, *J. atmos. sci.*, 57(12): 1872 - 1887.
- Brooks, B.J., Smith, M.H., Hill, M.K. and O'Dowd, C.D., 2002. Size-differentiated volatility analysis of internally mixed laboratory-generated aerosol, *J. Aerosol Sci.*, 33: 555-579.
- Burtscher, H., and al., 2001. Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption : instrumental development and applications, *J. Aerosol Sci.*, 32: 427-442.
- Busch, B., Kandler, K., Schütz, L. and Neusüss, C., 2002. Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 µm during LACE 98, *J. Geophys. Res.*, 107(D21).
- Cess, R.D., G.L. Potter, J.P. Blanchet, G.J. Boer, A.D. Del Genio, M. Deque, V. Dymnikov, V. Galin, W.L. Gates, S.J. Ghan, J.T. Kiehl, A.A. Lacis, H. Le Treut, Z.-X. Li, X.-Z. Liang, B.J. McAvaney, V.P. Meleshko, J.F.B. Mitchell, J.-J. Morcrette, D.A. Randall, L. Rikus, E. Roeckner, J.F. Royer, U. Schlese, D.A. Sheinin, A. Slingo, A.P. Sokolov, K.E. Taylor, W.M. Washington, R.T. Wetherald, I. Yagai, and M.-H. Zhang, 1990. Intercomparison and interpretation of climate feedback processes in 19 atmospheric general circulation models., *J. Geophys. Res.*, 95: 16601-16615.
- Cess, R.D., M.H. Zhang, W.J. Ingram, G.L. Potter, V. Alekseev, H.W. Barker, E. Cohen-Solal, R.A. Colman, D.A. Dazlich, A.D. Del Genio, M.R. Dix, V. Dymnikov, M. Esch, L.D. Fowler, J.R. Fraser, V. Galin, W.L. Gates, J.J. Hack, J.T. Kiehl, H. LeTreut, K.K.-W. Lo, B.J. McAvaney, V.P. Meleshko, J.-J. Morcrette, D.A. Randall, E. Roeckner, J.-F. Royer, M.E. Schlesinger, P.V. Sporyshev, B. Timbal, E.M. Volodin, K.E. Taylor, W. Wang and R.T. Wetherald, 1996. Cloud feedback in atmospheric general circulation models: An update, *J. Geophys. Res.*, 101: 12791-12794.
- Charlson, R.J. et al., 2001. Reshaping the Theory of Cloud Formation, *Science*, 292(2025-2026).

- Chattopadhyay, S., H.J. Tobias, and P.J. Ziemann, 2001. A Method for Measuring Vapor Pressures of Low-Volatility Organic Aerosol Compounds Using a Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 73(3797-3803).
- Chen, Y.-Y. and Grace Lee, W.-M., 1999. Hygroscopic properties of inorganic-salt aerosol with surface-active organic compounds, *Chemosphere*, 38(10): 2431 - 2448.
- Chernykh, I.V., Alduchov, O.A. and Eskridge, R.E., 2001. Trends in low and high cloud boundaries and errors in height determination of cloud boundaries, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 82(9): 941 - 1947.
- Chuang, C.C. and Penner, J.E., 1995. Effects of anthropogenic sulfate on cloud drop nucleation and optical properties, *Tellus*, 47B(566-577).
- Clarke, A.D., Ahlquist, N. C. and Covert, D. S., 1987. The Pacific marine aerosol: evidence for natural acid sulfates, *J. Geophys. Res.*, 92: 4179-4190.
- Clarke, A.D. and Porter, J.N., 1991. Aerosol size distribution, composition, and CO₂ backscatter at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, 96(D3): 5237-5247.
- Clarke, A.P., J. Eisele, V. N. Kapustin, K. Moore, D. Tanner, L. Mauldin, M. Litchy, B. Lienert, M. A. Carroll and G. Albercook,, 1999. Nucleation in the equatorial free troposphere: Favorable environments during PEM-Tropics, *J. Geophys. Res.*, 104: 5735-5744.
- Coakley, J.A., Bernstein, R.L. and Durkee, P.A., 1987. Effect of Ship-Stack Effluents on Cloud, *Reflectivity Science*, 237(1020-1022).
- Cocker, D.R., Whitlock, N.E., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., 2001. Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol, *Aerosol sci. tech.*, 35(2): 637 - 647.
- Collins, D.R., Nenes, A., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., 2000. The scanning flow DMA, *J. Aerosol Sci.*, 31(10): 1129-1144.
- Covert, D.S. and Heintzenberg, J., 1984. Measurements of the degree of internal/external mixing of hygroscopic compounds and soot in atmospheric aerosols, *Sci. Total Environ.*, 36: 347-352.
- Covert, D.S. and Heintzenberg, J., 1993. Size distribution and chemical properties of aerosol at Ny-Ålesund, Svalbard, *Atm. Env.*, 27A(17/18): 2989-2997.
- Covert, D.S., V. N. Kapustin, T. S. Bates and P. K. Quinn,, 1996. Physical properties of marine boundary layer aerosol particles of the mid-Pacific in relation to sources and meteorological transport, *J. Geophys. Res.*, 101: 6919-6930.
- Croke, M.S., D., C.R. and S., H., 1999. Regional cloud cover change associated with global climate change : Case studies for three regions of the United States, *J. clim.*, 12(7): 2128 - 2134.
- Cruz, C.N. and Pandis, S.N., 2000. Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic : Organic atmospheric aerosol, *Environ. sci. technol.*, 34(20): 4313 - 4319.
- Davis, A.B., Marshak, A., Gerber, H. and Wiscombe, W.J., 1999. Horizontal structure of marine boundary layer clouds from centimeter to kilometer scales, *J. Geophys. Res.*, 104(D6): 6123-6144.
- Delene, D.J., and T. Deschler, 2000. Calibration of a photometric Cloud Condensation Nucleus Counter Designed for Deployment on a Balloon Package, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 17(4): 459-467.
- Delene, D.J., T. Deschler, P. Wechsler, and G.A. Vali, 1998. A balloon-borne cloud condensation nucleus counter, *J. Geophys. Res.*, 103(D8): 8927-8934.
- Dua, S.K. and Hopke, P.K., 1996. Hygroscopic Growth of Assorted Indoor Particles, *Aerosol sci. tech.*, 24(3): 151 - 160.
- Dua, S.K., Hopke, P.K. and Raunemaa, T., 1995. Hygroscopic Growth of Consumer Spray Products, *Aerosol sci. tech.*, 23(3): 331 - 340.
- Dua, S.K., Hopke, P.K. and Raunemaa, T., 1999. Hygroscopicity of diesel aerosols, *Water air soil pollut.*, 112(3-4): 247 - 257.

- Eagen, R.C., Hobbs, P.V. and Radke, L.F., 1974. Particle emissions from a large craft paper mill and their effects on the microstructure of warm clouds, *J. Applied Meteorol.*, 13: 535-557.
- Endo, Y.F., Nobuhiko Kousaka, Yasuo, 1997. Performance of a Scanning Differential Mobility Analyzer, *Aerosol science and technology*, 26(1): 43-50.
- Facchini, M.C. and al., 1999a. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401: 257-259.
- Facchini, M.C. et al., 1992. Phase partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog, *Tellus*, 44B: 533-544.
- Facchini, M.C. et al., 1999b. Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, 104(D21): 26,821-26,832.
- Feingold, G., Boers, R., Stevens, B. and Cotton, W.R., 1997. A modelling study of the effect of drizzle on cloud optical depth and susceptibility, *J. Geophys. Res.*, 102: 13527-13534.
- Feingold, G., Cotton, W.R., Kreidenweis, S.M. and Davis, J.T., 1999a. Impact of giant cloud condensation nuclei on drizzle formation in marine stratocumulus: Implications for cloud radiative properties, *J. Atmos. Sci.*, 56: 4100-4117.
- Feingold, G., Frisch, A.S., Stevens, B. and W.R. Cotton, 1999b. The stratocumulus boundary layer as viewed by K-band radar, microwave radiometer and lidar, *J. Geophys. Res.*, 104: 22195-22203.
- Feingold, G., Kreidenweis, S.M. and Zhang, Y., 1998. Stratocumulus processing of gases and cloud condensation nuclei: Part I: trajectory ensemble model, *J. Geophys. Res.*, 103: 19527-19542.
- Fitzgerald, J.W., 1991. Marine aerosols: A review, *Atmos. Environ.*, 25A: 533-545.
- Flossmann, A.I., Hall, W.D. and Pruppacher, H.R., 1985. A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants, I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops, *J. Atmos. Sci.*, 42: 583-606.
- Flynn, M.J. ; Bower, K.N. ; Choularton, T.W. ; Wobrock, W. ; Mäkelä, J.M. ; Martinsson, B. ; Frank, G. ; Hansson, H.-C. ; Karlsson, H. ; Laj, P. Modelling cloud processing of aerosol during the ACE-2 Hillcloud experiment *Tellus B*, 52 , 2 , 778-799, 2000
- Frank, G. et al., 1998. Drop formation and growth in polluted fog, *Contr. Atmos. Phys.*, 71(1): 65-85.
- Frick, G.M. and Hoppel, W.A., 1993. Airship measurements of aerosol size distributions, cloud droplet spectra, and trace gas concentrations in the marine boundary layer, *Bull. Amer. Met. Soc.*, 74: 2195-2202.
- Fuzzi, S., Facchini, M.C., Decesari, S., Matta, E. and Mircea, M., 2002. Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years?, *Atmospheric Research*, 64: 89-98.
- Garret, T.J. and Hobbs, P.V., 1995. Long-Range Transport of Continental Aerosols over the Atlantic Ocean and their Effect on Cloud Structures, *J. Atmos. Sci.*, 52(16): 2977-2984.
- Gayet, J.F., Febvre, G. and Larsen, H., 1996. The reliability of the PMS FSSP in the presence of small ice crystals, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 13(6): 1300-1310.
- Gerber, H., 1991. Direct measurement of suspended particulate volume concentration and far infrared extinction coefficient with a laser diffraction instrument, *Appl. Opt.*, 30(33): 2227-2236.
- Jeremy, G., Wobrock, W., Flossmann, A., Schwarzenboeck, A. and Mertes, S., 2000. A modelling study on the activation of small Aitken mode aerosol particles during CIME 97, *Tellus*, 52B: 959-979.
- Ghan, S.J., C. Chuang and J.E. Penner, 1993. A parameterization of cloud droplet nucleation part I: single aerosol type, *Atmos. Res.*, 30: 197-211.
- Ghan, S.J., C.C. Chuang, R.C. Easter, and J.E. Penner, 1995. A parameterization of cloud droplet nucleation. part II: Multiple aerosol types, *Atmos. Res.*, 36: 39-54.

- Ghan, S.J., L.R. Leung, R.C. Easter, and H.Abdul-Razzak,, 1997. Prediction of cloud droplet number in a general circulation model, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102: 21777-21794.
- Gillani, N.V., Schwartz, S.E., Leaitch, W.R., Strapp, J.W. and Isaac, G.A., 1995. Field Observation in continental stratiform clouds: Partitioning of cloud particles between droplets and unactivated interstitial aerosols, *J. Geophys. Res.*, 100(D9): 18,687-18,706.
- Glantz, P. and Noone, K.J., 2000. A physically-based algorithm for estimating the relationship between aerosol mass and cloud droplet number, *Tellus*, 52B(5): 1216 - 1231.
- Gordon, C.T., Rosati, A. and Gudgel, R., 2000. Tropical sensitivity of a coupled model to specified ISCCP low clouds, *J. clim.*, 13(13): 2239 - 2260.
- Groisman, P.Y., Bradley, R.S. and Sun, B., 2000. The relationship of cloud cover to near-surface temperature and humidity :Comparison of GCM simulations with empirical data, *J. clim.*, 13(11): 1858 - 1878.
- Gultepe, I., Isaac, G.A., Leaitch, W.R. and Banic, C.M., 1996. Parameterizations of Marine Stratus Microphysics Based on In Situ Observations: Implications for GCMs, *J. Climate*, 9(2): 345-357.
- Gultepe, I. and Isaac, G.A., 1998. Scale effects on averaging of cloud droplet and aerosol number concentrations: observations and models, *J. Climate*, 12: 1268-1279.
- Hallberg, A. et al., 1994. Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg., *J. Atmos. Chem.*, 19: 107-127.
- Hallberg, A. et al., 1997. Microphysics of clouds: model versus measurements, *Atmospheric Environment*, 31(16): 2453-2462.
- Hämeri, K., Charlson, R.J. and Hansson, H.-C., 2002. Hygroscopic properties of mixed ammonium sulfate and carboxylic acids particles, *AIChE journal*, 48(6): 1309 - 1316.
- Hämeri, K., Laaksonen, A., Väkevä, M. and Suni, T., 2001a. Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles, *J. Geophys. Res.*, 106(D18): 20749 - 20757.
- Hämeri, K., Rood, M. and Hansson, H.C., 1992. Hygroscopic properties of NaCl aerosol coated with organic compounds, *J. Aerosol Sci.*, 23(supp. 1): S437-S440.
- Hämeri, K. et al., 2001b. Hygroscopic and CCN properties of aerosol particles in boreal forests, *Tellus, Ser. B*, 53(4): 359 - 379.
- Hämeri, K., Väkevä, M., Hansson, H.-C. and Laaksonen, A., 2000. Hygroscopic growth of the ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyser, *JGR*, 105(D17): 22231-22242.
- Han, Q., Rossow, W.B., Chou, J. and Welch, R.M., 1998a. Global survey of the relationships of cloud albedo and liquid water path with droplet size using ISCCP, *J. Climate*, 11: 1516-1528.
- Han, Q., Rossow, W.B., Chou, J. and Welch, R.M., 1998b. Global variation of column droplet concentration in low-level clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 25: 1419-1422.
- Han, Q., Rossow, W.B. and Lacis, A.A., 1994. Near-global survey of effective droplet radii in liquid water clouds using ISCCP data, *J. clim.*, 7(4): 465 - 497.
- Hansen, J.E. and Travis, L.D., 1974. Light scattering in planetary atmospheres, *Space Science Review*, 16: 527-610.
- Hansson, H.-C. et al., 1998. NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds, *Journal Atmospheric Chemistry*, 31: 321-346.
- Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., Rood, M.J. and Covert, D.S., 1990. Experimental determination of the hygroscopic properties of organically coated aerosol particles, *J. Aerosol Sci.*, 21S(1): s241-s244.
- Hartmann, D.L. and Michelsen, M.L., 2001. No Evidence for Iris, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 83: 249-254.

- Hegg, D.A., Ferek, R.J. and Hobbs, P.V., 1993. Aerosol Size Distribution in the Cloudy Atmospheric Boundary Layer of the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 98(D5): 8841 - 8846.
- Hegg, D.A., P.V. Hobbs, S. Gasso, J.D. Nance and A.L. Rango, 1996. Aerosol measurements in the Arctic relevant to direct and indirect radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 101: 23349-23363.
- Heintzenberg, J., 1989a. Fine particles in the global troposphere. A review, *Tellus*, 41B: 149-160.
- Heintzenberg, J., J.A. Ogren, K.J. Noone, and L. Gärdneus, 1989b. The size distribution of submicrometer particles within and about stratocumulus cloud droplets on Mt Areskutan, Sweden., *Atm. Res.*, 24: 89-101.
- Hermann, M., and A. Wiedensohler, 2001. Counting efficiency of condensation particle counters at low-pressures with illustrative data from the upper troposphere., *J. Aerosol Sci.*, 32: 975-991.
- Heymsfield, A.J. and McFarquar, G.M., 2001. Microphysics of INDOEX clean and polluted trade cumulus clouds, *J. Geophys. Res.*, 106(D22): 28653 - 28673.
- Hignett, P., 1991. Observations of diurnal variation in a cloud-capped marine boundary layer, *J. Atmos. Sci.*, 48: 1474-1482.
- Hinds, W.C., 1998. *Aerosol Technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles* - 2nd ed. John Wiley and Sons, New York.
- Hobbs, P.V., J. S. Reid, J. D. Herring, J. D. Nance, R. E. Weiss, J. L. Ross, D. A. Hegg, R. D. Ottmar and C. A. Lioussé, 1997. Particle and trace-gas measurements in the smoke from prescribed burns of forest products in the Pacific Northwest, In *Biomass Burning and Global Change*, ed.: J.
- Hoffmann, H.E. and Roth, R., 1988. Preprints Cloud Phys. Conf. In: D. Wetterdienst (Editor), Offenbach, pp. 175.
- Hoppel, W.A. and Frick, G.M., 1990. Submicron aerosol size distribution measured over the Tropical South Pacific, *Atm. Env.*, 24A: 645-659.
- Hudson, J.G., and Da X., 1996. volatility and size of cloud condensation nuclei, *JGR*, 101(2): 4435-4442.
- IPCC, 2001. *Climate Change: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., 944 pp.
- Isaac, G.A., W.R. Leaitch and J.W. Strapp, 1990. The vertical distribution of aerosols and acid related compounds in air and cloudwater, *Atmos. Environ.*, 24A: 3033-3046.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, B. and Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science., *Rev. Geophys.*, 38(2): 267-294.
- Jaenicke, R., 1993. Aerosol-Cloud-Climate Interactions. In: P.V. Hobbs (Editor). Academic Press, San Diego, pp. 1-31.
- Jennings, S.G. and al., 1994. Volatility of elemental carbon, *Geophysical research letters*, 21(16): 1719-1722.
- Jennings, S.G., C. D. O'Dowd, T. C. O'Conner and J. M. McGovern, 1991. Physical characteristics of the ambient aerosol at Mace Head, *Atmos. Environ.*, 25A: 557-562.
- Jennings, S.G. and O'Dowd, C.D., 1990. Volatility of aerosol at Mace Head, on the west coast of Ireland, *J. Geophys. Res.*, 95(D9): 13,937-13,948.
- Ji, Q. and Shaw, G.E., 1998. On supersaturation spectrum and size distributions of cloud condensation nuclei, *GRL*, 25(11): 1903-1906.
- Jones, A., Roberts, D.L. and Slingo, A., 1994. A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic aerosols, *Nature*, 370: 450-453.

- Keady, P.B., Quant, F.R. and Sem, G.J., 1983. Differential mobility particle sizer: a new instrument for high resolution aerosol size distribution measurement below 1 μm ., TSI Quarterly, 9(2): 3-11.
- Khlystov, A., Kos, G.P.A., Ten Brink, H.M., Kruisz, C. and Berner, A., 1996. Activation properties of ambient aerosol in the Netherlands., *Atm. Env.*, 30(19): 3281-3290.
- King, M.D., 1993. Optical Properties of Marine Stratocumulus Clouds Modified by ships, *J. Geophys. Res.*, 98(D2): 2729 - 2739.
- Knutson, E. and Whitby, K.T., 1975. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory and applications, *J. Aerosol Sci.*, 6: 443-451.
- Kreidenweis, S.M., L.M. McInnes, F.J. Brechtel, 1998. Observations of aerosol volatility and elemental composition at Macquarie Island during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE1), *JGR*, 103(D13): 16511-16524.
- Kuang, Z. and Yung, Y.L., 2000. Reflectivity variations off the Peru coast: Evidence for indirect effect of anthropogenic sulphate aerosols on clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 16: 2501-2504.
- Kulmala, M. et al., 1993. The effect of atmospheric acid vapor on cloud condensation nucleus, *J. Geophys. Res.*, 98(D12): 22949-22958.
- Laaksonen, A., Korhonen, P., Kulmala, M., Charlson, R.J., 1998. Modification of the Kohler Equation to include soluble trace gas and slightly soluble substances, *J. Atmos. Sci.*, 55: 853-862.
- Lane, D.E., Somerville, R.C.J. and Iacobellis, S.F., 2000. Sensitivity of cloud and radiation parameterizations to changes in vertical resolution, *J. clim.*, 13(5): 915 - 922.
- Larson, T.V., Ahlquist, N. C., Weiss, R. E., Covert, D. S. and Waggoner, A. P., 1982. Chemical speciation of H_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ particles using temperature and humidity controlled nephelometry, *Atm. Env.*, 16: 1587-1590.
- Le Canut, P., M. O. Andreae, G. W. Harris, J. G. Wienhold and T. Zenker, 1996. Airborne studies of emissions from savanna fires in southern Africa, 1. Aerosol emissions measured with a laser optical particle counter. *J. Geophys. Res.*, 101: 23615-23630.
- Le Treut, H., Forichon, M., Boucher, O. and Li, Z.-X., 1998. Sulfate aerosol indirect effect and CO_2 greenhouse forcing : Equilibrium response of the LMD GCM and associated cloud feedbacks, *J. clim.*, 11(7): 1673 - 1684.
- Leaith, W.R. et al., 1996. Physical and chemical observations in marine stratus during 1993 NARE: Factors controlling cloud droplet number concentrations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101: 29123-29135.
- Leaith, W.R. and G. A. Isaac, 1991. Tropospheric aerosol size distribution from 1982 to 1988 over Eastern North America, *Atmos. Environ.*, 25A: 601-619.
- Leaith, W.R., Isaac, G.A., Strapp, J.W., Banic, C.M. and Wiebe, H.A., 1992. The relationship between cloud droplet number concentration and anthropogenic pollution: observation and climatic implications, *J. Geophys. Res.*, 97(D2): 2463-2474.
- Lee, B.U., Kim, S.H. and Kim, S.S., 2002. Hygroscopic growth of *E. coli* and *B. subtilis* bioaerosols, *J. Aerosol Sci.*, 33: 1721-1723.
- Lindzen, R.S., Chou, M.-D. and Hou, A.Y., 2001. Does the earth have an adaptive infrared iris?, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 82(3): 417 - 432.
- Liou, K.-N. and Cheng, S.-C., 1989. Role of cloud microphysical processes in climate: an assessment from a one-dimensional perspective, *J. Geophys. Res.*, 94: 8599-9607.
- Lippman, M., 1980. Size distribution in urban aerosols, *Am. N. Y. Acad. Sci.*, 328: 1-12.
- Liu, Y. and Daum, P.H., 2000. Spectral dispersion of cloud droplet size distributions and the parameterization of cloud droplet effective radius, *Geophysical research letters*, 27(13): 1903.
- Liu, Y. and Hallett, J., 1997. The ' $1/3$ ' power law between effective radius and liquid-water content, *Quarterly journal of the royal meteorological so*, 123(542): 1789.

- Liu, Y. and Hallett, J., 1998. On Size Distributions of Cloud Droplets Growing by Condensation: A New Conceptual Model, *Journal of the atmospheric sciences*, 55(4): 527.
- Lohmann, U., Feichter, J., Chuang, C.C. and Penner, J.E., 1999a. Prediction of the number of cloud droplets in the ECHAM GCM, *J. Geophys. Res.*, 104: 9169-9198.
- Lohmann, U., Feichter, J., Penner, J.E. and Leaitch, R., 2000. Indirect effect of sulphate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment, *J. Geophys. Res.*, 105(12): 193-206.
- Lohmann, U., K., V.S., McFarlane, N., Leighton, H.G. and Feichter, J., 1999b. The tropospheric sulphur cycle in the Canadian general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 26: 833-858.
- Ludwig, J., Marufu, L.T., Huber, B., Andreae, M.O. and Helas, G., 2003. Domestic combustion of biomass fuels in developing countries: A major source of atmospheric pollutants, *J. atmos. chem.*, 44: 23-37.
- Martin, G.M., Johnson, D.W. and Spice, A., 1994. The measurement and parameterization of effective radius of droplets in warm stratocumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, 51(13): 1823-1854.
- Martinsson, B. et al., 1997. Experimental determination of the connection between cloud droplet size and its dry residue size., *Atmos. Environ.*, 31: 2477-2490.
- Martinsson, B.G. et al., 2000. Validation of very high cloud droplet number concentrations in air masses transported thousands of kilometers over the ocean, *Tellus*, 52B(2): 801-814.
- Martinsson, B.G. et al., 1999. Droplet nucleation and growth in orographic clouds in relation to the aerosol population, *Atmos. Res.*, 50: 289-315.
- Martinsson, B.G. et al., 1992. Elemental composition of fog interstitial particle size fractions and hydrophobic fractions related to fog droplet nucleation scavenging, *Tellus*, 44B: 593-603.
- Maser, R., H. Franke, M. Preiss, and W. Jaeschke, 1994. Methods provided and applied in a research aircraft for the study of cloud physics and chemistry, *Contr. Phys. Atmosph.*, 67: 321-334.
- Massling, A. et al., 2000. Soluble particle volume fractions derived from hygroscopic growth and chemical composition measurements during INDOEX, *J. Aerosol Sci.*, 31(S1).
- McFarquar, G.M. and Heymsfield, A.J., 2001. Parameterizations of INDOEX microphysical measurements and calculations of cloud susceptibility: Applications for climate studies, *J. Geophys. Res.*, 106(D22): 28675-28698.
- McInnes, L., Covert, D. and Baker, B., 1997. The number of sea-salt, sulphate, and carbonaceous particles in the marine atmosphere: EM measurements consistent with the ambient size distribution, *Tellus*, 49B: 300-313.
- McMurry, P.H. and Stolzenburg, M.R., 1989. On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols., *Atm. Env.*, 23: 497-507.
- Meador, W.E. and Weaver, W.R., 1980. Two-stream approximations to radiative transfer in planetary atmospheres: a unified description of existing methods and a new improvement, *J. Atmos. Sci.*, 37: 630-643.
- Mennen, M.G., B. G. Van Elzakker, E. M. Van Putten, J. W. Uiterwijk, T. A. Regts and J. Van Hellemond, G. P. Wyers and R. P. Otjes, A. J. L. Verhage, L. W. Wouters and C. J. G. Heffels, F. G. Römer and L. Van den Beld, J. E. H. Tetteroo, 1996. Evaluation of automatic ammonia monitors for application in an air quality monitoring network, 30, 19: 3239-3256.
- Menon, S., Genio, A.D.D., Koch, D. and Tselioudis, G., 2002. GCM simulations of the aerosol indirect effect: Sensitivity to cloud parameterization and aerosol burden., *J. Atmos. Sci.*, 59: 692-713.
- Menon, S. and Saxena, V.K., 1998. Role of sulphates in regional cloud-climate interactions, *Atmos. Res.*, 47-48: 299-315.
- Mertes, S. et al., 2001. Changes of cloud microphysical properties during the transition from supercooled to mixed-phase conditions during CIME, *Atm. Res.*, 58: 267-294.

- Mertes, S., Shröder F., and a. Wiedensholer, 1995. The particle detection efficiency curve of the TSI-3010 CPC as a function of the temperature difference between saturator and condenser., *Aerosol Sci. Technol.*, 23(257-261).
- Meszaros, E., 1981. *Atmospheric Chemistry*, Elsevier, New York: p.
- Monahan, E.C., D.E. Spiel and K.L. Davidson, 1986. A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption in oceanic whitecaps, In: *Oceanic whitecaps and their role in air-sea exchange processes*, E.C. Monahan and G.M. Niocaill(eds): D.
- Nakajima, T., Higurashi, A., Kawamoto, K. and Penner, J.E., 2001. A possible correlation between satellite-derived cloud and aerosol microphysical parameters., *Geophys. Res. Lett.*, 28(7): 1171 - 1174.
- Nakajima, T., King, M.D., Spinhirne, J.D. and Radke, L.F., 1991. Determination of the optical thickness and effective particle radius of clouds from reflected solar radiation measurements. Part II: Marine stratocumulus observations, *J. Atmos. Sci.*, 48(5): 728-750.
- Noone, K.J., J.A. Ogren, A. Hallberg, J. Heintzenberg, J. Ström, H-C. Hansson, I.B. Svenningsson, A. Wiedensohler, S. Fuzzi, M.C. Facchini, B.G. Arends, and A. Berner, 1992. Changes in aerosol size- and phase distributions due to physical and chemical processes in fog, *Tellus*, 44B: 489-504.
- Noone, K.J., Ogren, J.A., Heintzenberg. J., Charlson, R.J., and Covert, D.S., 1988a. Design and calibration of a counterflow virtual impactor for sampling of atmospheric fog and cloud droplets, *Aerosol Science and Technology*, 8: 235-244.
- Noone, K.J., R.J. Charlson, D.S. Covert, J.A. Ogren, and J. Heintzenberg, 1988b. Cloud droplets: solute concentration is size dependent, *J. Geophys. Res.*, 93D: 9477-9482.
- Novakov, T. and Corrigan, C.E., 1996. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, 23(16): 2141-2144.
- Novakov, T. and Penner, J.E., 1993. Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations, *Nature*, 365(28 October): 823-826.
- Nyeki, S., F. Li, E. Weingartner, N. Streit, L. Colbeck, H. W. Gaggeler and U. Boltensperger, 1998. The background aerosol size distribution in the free troposphere: An analysis of the annual cycle at a high-alpine site, *J. Geophys. Res.*, 103: 31749-31761.
- O'Dowd, C.D., and al., 1992. A high temperature volatility technique for determination of atmospheric aerosol composition, *J. Aerosol Sci.*, 23(S1): S905-S908.
- O'Dowd, C.D., and al., 2000. Aerosol physico-chemical characteristics over a boreal forest determined by volatility analysis., *Boreal Environment Research*, 5(4): 337-348.
- O'Dowd, C.D., and M. H. Smith, 1993. Physicochemical properties of aerosols over the northeast atlantic : Evidence for wind-speed-related sea-salt aerosol production., *J. Geophys. Res.*, 98(D1): 1137-1149.
- Ogren, J.A., J. Heintzenberg, and R.J. Charlson, 1985. In-situ sampling of clouds with a droplet to aerosol converter, *Geophys. Res. Lett.*, 12: 121-124.
- Orsini, D.A., a. Wiedensohler, and F. Stratmann, 1998. A new tandem differential mobility analyser to measure the volatile sulfuric acid aerosol fraction, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 16: 760.
- Orsini, D.A., Wiedensohler, A. and Covert, D.S., 1999. A New Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer to Measure the Volatile Sulfuric Acid Aerosol Fraction, *Journal of atmospheric and oceanic technology*, 16(6): 760.
- Philippin, S., 1999. *Development and Applications of an Analyzer for Airborne non-volatile aerosols compounds*, Universität Leipzig, Leipzig, 133 pp.
- Pincus, R. and Baker, M.A., 1994. Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer, *Nature*, 372: 250-252.
- Pincus, R., Baker, M.A. and Bretherton, C.S., 1997. What controls stratocumulus radiation properties? Lagrangian observations of cloud evolution, *J. Atmos. Sci.*, 54: 2215-2236.

- Pinnick, R.G., and al., 1987. Volatility of aerosols in the arid southwestern United States, *J. Atmos. Sci.*, 44: 562.
- Pinnick, R.G., and al., 1993. Aerosol in the Arid Southwestern United States: Measurements of Mass Loading, Volatility, Size Distribution, Absorption Characteristics, Black Carbon Content, and Vertical Structure to 7 km Above Sea Level, *J. Geophys. Res.*, 98(D2): 2651-2666.
- Platnick, S. and Twomey, S., 1994. Determining the susceptibility of cloud albedo to changes in droplet concentration with the Advanced Very High Resolution Radiometer, *J. Appl. Meteorol.*, 33: 334-347.
- Pontikis, C., and Hicks E., 1992. Contribution to the cloud droplet effective radius parameterization, *Geophysical research letters*, 19(22): 2227-2230.
- Pruppacher, H.R. and Jaenicke, R., 1995. The processing of water vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate., *Atm. Res.*, 38: 283-295.
- Pruppacher, H.R. and Klett, J.D., 1996. *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Dordrecht.
- Putaud, J.-P. et al., 2003. A European Aerosol Phenomenology: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe., JRC-IE, Ispra, Italy.
- Putaud, J.-P. et al., 2000. Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE2, *Tellus*, 52B(2): 141-168.
- Quinn, P.K., D.S. Covert, T.S. Bates, V.N. Kapustin, D.C. Ramsey-Bell and L.M. McInnes, 1993. Dimethylsulfide/cloud condensation nuclei/climate system: Relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, 98: 10411-10427.
- Rader, D.J. and McMurry, P.H., 1986. Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation, *J. Aerosol Sci.*, 17: 771-787.
- Radke, L.F., Coakley, J., J. A. and King, M.D., 1989. Direct and remote sensing observations of the effects of ships on clouds., *Science*, 246: 1146-1149.
- Radke, L.F., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. D. Nance, J. H. Lyons, K. K. Laursen, R. E. Weiss, P. J. Riggan and D. E. Ward, 1991. Particulate and trace gas emissions from large biomass fires in North America, In *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications*: ed.
- Raes, F., R. Van Dingenen, E. Cuevas, P.F.J. Van Velthoven and J.M. Prospero, 1997. Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical Northeast Atlantic: Discussion of processes determining their size distribution, *J. Geophys. Res.*, 102: 21,315-21,328.
- Raga, G.B. and Jonas, P.R., 1993. On the link between cloud-top radiative properties and sub-cloud aerosol concentrations., *QJRMS*, 119: 1419-1425.
- Ramanathan, V. et al., 1989. Cloud-radiative forcing and climate: Results from the Earth radiation budget experiment, *Science*, 243: 57-63.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T. and Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294: 2119-2124.
- Reid, J.S. and Hobbs, P.V., 1998. Physical and optical properties of smoke from individual biomass fires in Brazil, *J. Geophys. Res.*, 103: 32013-32031.
- Reid, J.S., Hobbs, P.V., Rangino, A.L. and Hegg, D.A., 1999. Relationships between cloud droplet effective radius, liquid water content, and droplet concentration for warm clouds in Brazil embedded in biomass smoke, *J. Geophys. Res.*, 104(D6): 6145-6153.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. and Cass, G.R., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances, *Environ. Sci. Technol.*, 27(13): 2736-2744.

- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations, *Environ. Sci. Technol.*, 25(6): 1112-1125.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27(4): 636-651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1993c. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks, *Environ. Sci. Technol.*, 27(9): 1892-1904.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 32: 13-22.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1994. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 28(7): 1375-1388.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M. and Cass, G.R., 1993d. Quantification of Urban Organic Aerosol at a Molecular Level: Identification, Abundance and Seasonal Variation, *Atmospheric Environment*, 27A(8): 1309-1330.
- Rood, M.J., Covert, D. S. and Larson, T. V., 1987. Temperature and humidity controlled nephelometry: improvements and calibration, *Aerosol Sci. Technol.*, 7: 57-656.
- Rood, M.J., Larson, T. V., Covert, D. S. and Ahlquist, N. C., 1985. Measurement of laboratory and ambient aerosols with temperature and humidity controlled nephelometry, *Atm. Env.*, 19: 1181-1190.
- Rosenfeld, D., 1999. TRMM1 observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophys. res. lett.*, 26(20): 3105 - 3108.
- Ruhnke, L.H. and Deepak, A., 1984. *Hygroscopic Aerosol*. A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 372 pp.
- Russel, P.B. et al., 1996. Global to Microscale Evolution of the Pinatubo Volcanic Aerosol derived from diverse measurements and analyses, *J. geophys. res.*, 101(D13): 18745 - 18763.
- Saxena, P. and Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24: 57-109.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 100(D9): 18,755-18,770.
- Schell, D. et al., 1997. The size -dependent chemical composition of cloud droplets, *Atmos. Envir.*, 31(16): 2561-2576.
- Schwarzenboeck, A. and Heintzenberg, J., 2000. Cut size minimization and cloud element break-up in a ground-based CVI, *J. Aerosol Sci.*, 31(4): 477-489.
- Schwarzenboeck, A., Heintzenberg, J. and Mertes, S., 2000. Incorporation of aerosol particles between 25 and 850 nm into cloud elements: measurements with a new complementary sampling system, *Atm. Res.*, 52: 241-260.
- Schwikowski, M., Seibert, P., Baltensperger, U. and Gaggeler, H.W., 1994. Study of an outstanding Sahara Dust Event at the High Alpine Site Jungfraujoch, Switzerland., *Atmos. environ.*, 29(15): 1829 - 1842.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & sons, New York, 1326 pp.
- Sellegri, K., 2002. Etude du processus d'activation des gouttelettes de nuage: implications en chimie multiphasées, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 295 pp.
- Sellegri, K. et al., 2003a. Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds, *J. Geophys. Res.*, 108(D11).

- Sellegrì, K. et al., 2003b. Mass balance of winter time free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France), *J. Geophys. Res.*, 108(D11).
- Senior, C.A., 1999. Comparison of mechanisms of cloud-climate feedbacks in GCMs, *J. clim.*, 12(5): 1480 - 1489.
- Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E. and Young, T.E., 1996. Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, 23(3): 277-280.
- Siggurdsson, H. and Laj, P., 1992. Atmospheric Effects of Volcanic Eruptions, *New Encyclopedia of Earth and Planetary Sciences*. Academic Press Publisher, pp. 183-199.
- Slanina, J., and al., 1985. Determination of sulfuric acid and ammonium sulfate by means of a computer controlled thermodenuder, *Analytical Chemistry*, 57(1955-1960).
- Slingo, A., 1989. A GCM parameterization for the shortwave radiative properties of water clouds, *J. Atmos. Sci.*, 46: 1419-1427.
- Slingo, A., 1990. Sensitivity of the Earth's radiation budget to changes in low clouds, *Nature*, 343: 49-51.
- Smith, M.H. and O'Dowd, C.D., 1996. Observations of the accumulation mode aerosol composition and soot carbon concentrations by means of high-temperature volatility technique, *JGR*, 101(D14): 19583-19591.
- Snider, J. R., and J. L. Brenguier,.: A comparison of cloud condensation nuclei and cloud droplet measurements obtained during ACE-2. *Tellus*, 52B, 827-841, 2000.
- Stevens, B., Cotton, W.R., Feingold, G. and Moeng, C.-H., 1998. Large eddy simulations of strongly precipitating, shallow, stratocumulus topped boundary layers, *J. Atmos. Sci.*, 55: 3616-3638.
- Stolzenburg, M.R. and McMurry, P.H., 1988. TDMAFIT Users' Manual, Minneapolis, Minnesota.
- Ström, J. et al., 2002. Thermal Stability of Particles contained in Cirrus Crystals: an Analysis of data obtained during INCA Experiments in northern and southern hemisphere midlatitudes., 11th Conference on Cloud Physics. American Meteorological Society, Ogden, Utah.
- Sud, Y.C. and Walker, G.K., 1999. Microphysics of Clouds with the Relaxed Arakawa-Schubert Scheme (McRAS). Part II : Implementation and performance in GEOS II GCM, *J. atmos. sci.*, 56(18): 3221 - 3240.
- Svenningsson, B. et al., 1997a. Cloud droplet nucleation scavenging in relation to the size and hygroscopic behaviour of aerosol particles, *Atmospheric Environment*, 31: 2463-2475.
- Svenningsson, B., Hansson, H.-C., Swietlicki, E., Berg, O. and J., Z., 1997b. Design and Laboratory tests of a Tandem Differential Mobility Analyser for Hygroscopic Growth measurements. LUTFD2/(TFKF-3085), Lund University, Lund.
- Svenningsson, B. et al., 1994. Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg, *J. Atm. Chem.*, 19: 129-152.
- Svenningsson, B. et al., 1992. Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley, *Tellus*, 44B: 556-569.
- Swietlicki, E. et al., 2000. Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2, *Tellus*, 52B(2): 201-227.
- Szczodrak, M., Austin, P.H. and Krummel, P., 2001. Variability of optical depth and effective radius in marine stratocumulus clouds., *J. Atmos. Sci.*, 58(19): 2912 - 2926.
- Taylor, J.P. and McHaffie, A., 1994. Measurements of cloud susceptibility, *J. Atmos. Sci.*, 51(10): 1298 - 1306.
- Tobias, H.J., and P. J. Ziemann, 1999. Compound Identification in Organic Aerosols Using Temperature-Programmed Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 71: 3428-3435.

- Toon, O.B., 2000. How pollution suppresses rain, *Science*, 287(5459): 1763 - 1766.
- Tselioudis, G., Zhang, Y.-C. and Rossow, W.B., 2000. Cloud and radiation variations associated with Northern midlatitude low and high sea level pressure regimes, *J. clim.*, 13(2): 12 - 327.
- Twohy, C.H., Durkee, P.A., Huebert, B.J. and Charlson, R.J., 1995. Effects of aerosol particles on the microphysics of coastal stratiform clouds, *Journal of Climate*, 8: 773-783.
- Twomey, S., 1959. The nuclei of natural cloud formation. Part II: The supersaturation in natural clouds and the variation of cloud droplet concentration, *Geophys. Pura. Appl.*, 43(243-259).
- Twomey, S., 1971. The composition of cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, 28: 377-381.
- Twomey, S., 1991. Aerosol, clouds and radiation, *Atmospheric Environment*, 24A(11): 2435-2442.
- Väkevä, M., Himeri, K. and Aalto, P., 2002. Hygroscopic properties of nucleation mode and Aitken mode particles during nucleation bursts and in background air on the west coast of Ireland, *J. Geophys. Res.*, 107(D19).
- Van Dingenen, R.V., Raes, F. and Jensen, N.R., 1995. Evidence for anthropogenic impact on number concentration and sulphate content of cloud-processed aerosol particles over the North Atlantic, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100: 21057-21067.
- Virkkula, A., Van Dingenen, R.V., Raes, F. and Hjorth, J., 1999. Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene, *J. geophys. res.*, 104(D3): 3569 - 3579.
- Waggoner, A.P., R. E. Weiss and T. V. Larson, 1983. In-situ, rapid response measurement of $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosols in urban Houston: A comparison with rural Virginia, *Atmos. Environ.*, 17: 1723-1731.
- Wang, S.C. and Flagan, R.C., 1990. Scanning Electrical Mobility Spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 13: 230-240.
- Weingartner, E., Gysel, M. and Baltensperger, U., 2002. Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. New low-temperature H-TDMA instrument: Setup and first applications, *Environ. sci. technol.*, 36(1): 55 - 62.
- Weingartner, E., S., N. and U., B., 1999. Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750\text{nm}$) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl), *J. geophys. res.*, 104(D21): 26809 - 26820.
- Wetzel, M. and Stowe, L.L., 1999. Satellite-observed patterns in the relationship of aerosol optical thickness to stratus cloud microphysics and shortwave radiative forcing., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(31): 287-299.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12: 135-159.
- Wiedensohler, A., 1988. Technical note : An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *J. Aerosol Sci.*, 19(3): 387-389.
- Willeke, K., and Baron, P. (Editors), 1993. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, VNR: 876 pp.
- Willeke, K. and Baron, P., 2001. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, 2nd Edition. VNR. Wiley-Interscience, 1168 pp.
- Wobrock, W., 1986. Numerische modellsimulation von strahlungsnebelssituation unter Berücksichtigung spektraler wolkenmikrophysik, Frankfurt, 78 pp.
- Wobrock, W. et al., 2001. The Cloud Ice Mountain Experiment CIME 1998: experiment overview and modelling of the microphysical processes during the seeding by isentropic gas expansion, *Atm. Res.*, 58: 231-265.
- Wyant, M.C., Bretherton, C.S., Rand, H.A. and Stevens, D.E., 1997. Numerical simulations and a conceptual model of the stratocumulus to trade cumulus transition., *J. Atmos. Sci.*, 54: 168-192.

- Zhang, X.Q., McMurry, P.H., Hering, S.V. and Casuccio, G.S., 1993. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon, *Atmos. Environ.*, 27A: 1593-1607.
- Zhou, J., 2001. *Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol Particles in Various Environments.*, Lund University.
- Zhou, J. et al., 2001. Hygroscopic properties of aerosol particles over the central Arctic Ocean during summer, *J. geophys. res.*, 106(D23): 32111 - 32123.
- Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H.-C. and Artaxo, P., 2002. Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season, *J. geophys. res.*, 107(D20).

ANNEXES

Annexe 1 Calcul des contenus en eau

1 Rappel sur la pression de vapeur :

1.1 Loi de Clausius Clapeyron :

$$e_s = A \exp \left(- \frac{L_{wv}}{R_v T} \right) = A \exp \left(- \frac{5407}{T} \right)$$

où T est en degré Kelvin et $A = 2.412 \cdot 10^{11}$ (constante déterminée expérimentalement). Par suite,

$$e_s = \frac{HR * A \exp \left(- \frac{5407}{T} \right)}{100} \text{ en Pa}$$

L'erreur introduite dans l'estimation de la pression de vapeur est donc de :

$$\frac{De}{e} = \frac{DHR}{HR} + \frac{De_s}{e_s} = \frac{DHR}{HR} - 5407 \frac{DT}{T^2}$$

Soit,
$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta HR}{HR} + 5407 \frac{\Delta T}{T^2}$$

$$D \ln(e_s) / dT = L_{wv} / R_v T^2 \quad (1) \text{ avec } L_{wv} = 597 \text{ cal/g}$$

$$R_v = 461,51 \text{ J/kg/K} = 0,11041 \text{ cal/g/K}$$

$$\ln e_s = - L_{wv} / R_v T + \text{constante}$$

$$e_s = A \exp \left(- L_{wv} / R_v T \right) = A \exp \left(- 5407 / T \right) \quad (2)$$

Or à $T=273.15^\circ \text{ K}$, $e_s = 6.1 \text{ mbar}$ donc $A = 2.412 \cdot 10^{11}$

1.2 Rapport de mélange :

$$r_w = LWC = 0.622 e / (p-e) \text{ en g/g} \quad (3)$$

$$LWC = 0.622 \frac{e}{(p-e)} \rho_{\text{air}} 10^3 \text{ en g/m}^3 \quad (3\text{bis})$$

1.3 Humidité relative :

$$RH = 100 * e / e_s \quad (4)$$

Ainsi, on peut déterminer grâce aux équations (2) et (4) la pression de vapeur si l'on connaît la température et l'humidité relative, soit :

$$e = RH/100 * e_s = RH/100 * \exp(A / T) \quad \text{ou } A = - L_{wv} / R_v = - 5407$$

$$\text{Or, } d e_s / e_s = L_{wv} / R_v T^2 dT \quad \text{éq. (1)}$$

$$d e_s / e_s = L_{wv} / R_v T dT/T$$

Par suite, on introduit une erreur de :

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta HR}{HR} + \frac{\Delta e_s}{e_s} \quad \text{avec } \frac{\Delta e_s}{e_s} = \frac{A}{T} \frac{\Delta T}{T}$$

or l'incertitude sur l'humidité relative est de (a 23C ± 2K) :

$$\pm 1.5\% \text{ HR (pour 10 a 95\% HR)}$$

$$\pm 2.5\% \text{ HR (pour HR <10\% et >95\%)}$$

et celle de la température est de ± 0.3 K.

Ainsi, on introduit une erreur sur la pression de vapeur de :

$$\frac{\Delta e}{e} = 1.5/HR + A * 0.3/T^2 \text{ pour 10 a 95\% de HR}$$

$$2.5/HR + A * 0.3/T^2 \text{ pour <10\% et >95\% de HR}$$

Variation de la masse volumique de l'air avec la pression est la température :

En théorie, si on applique la loi des gaz parfait à l'air humide :

$$p = \rho_h R_h T \text{ avec } R_h = q^d R_d + q^v R_v$$

Or $q^d \gg q^v \Rightarrow R_h \cong R_d = 287.05 \text{ J/kg/K}$.

Ainsi, $\rho_{\text{air}} = p / 287.05 T \text{ (kg/m}^3\text{)}$.

$\rho_{\text{vapeur}} = p / 461.51 T \text{ (kg/m}^3\text{)}$.

2 Détermination du LWC à l'intérieur du WAI :

La Whole Air Inlet récupère l'air nuageux est l'assèche. Donc la vapeur d'eau qui est analysée dans la WAI est composée de la vapeur d'eau à saturation et de la vapeur provenant de l'évaporation des gouttelettes, soit :

$$e_{\text{wai}} = e_{s,\text{ext.}} + e_{\text{gouttelettes}} \quad \text{or} \quad e_{\text{wai}} = RH/e_{s,\text{int}}$$

Par contre, il existe plusieurs formules pour la pression de vapeur saturante qui proviennent toutes de mesures expérimentales.

1) $e_s = A \exp(-Lwv / Rv T) = A \exp(-5407 / T)$ grâce à la formule de Clausius-Clapeyron avec $A = 2.412 \cdot 10^{11}$ provenant d'une expérience.

2) $e_s = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6$ avec

a) $a_0 = 6.108$, $a_1 = 4.436 \cdot 10^{-1}$, $a_2 = 1.429 \cdot 10^{-2}$, $a_3 = 2.651 \cdot 10^{-4}$, $a_4 = 3.031 \cdot 10^{-6}$, $a_5 = 2.034 \cdot 10^{-8}$ et $a_6 = 6.137 \cdot 10^{-11}$ par rapport à l'eau pour T allant de -50°C à 50 °C.

b) $a_0 = 6.109$, $a_1 = 5.035 \cdot 10^{-1}$, $a_2 = 1.886 \cdot 10^{-2}$, $a_3 = 4.176 \cdot 10^{-4}$, $a_4 = 5.824 \cdot 10^{-6}$, $a_5 = 4.839 \cdot 10^{-8}$ et $a_6 = 1.839 \cdot 10^{-10}$ par rapport à la glace pour T allant de -50°C à 0 °C.

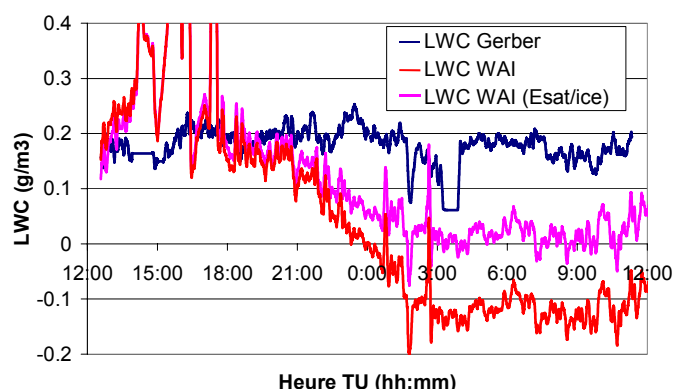


Figure A.1.1 : Contenu en eau mesuré par le PVM de Gerber (en bleu) et estimé dans le WAI en prenant une pression de vapeur saturante à l'extérieur par rapport à l'eau liquide (en mauve) et par rapport à la glace (en rouge) le 08 février 2001.

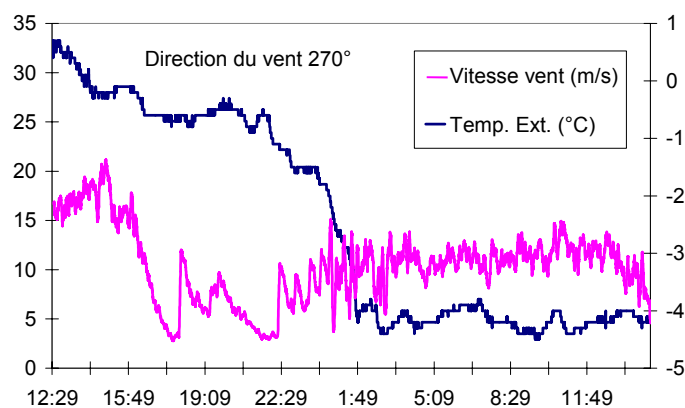


Figure A.1.2 : Vitesse du vent (en bleu) et température extérieure (en mauve) mesuré le 08 février 2001.

Le choix de la pression de vapeur saturante devient prépondérant lorsque l'on se trouve inférieur à -1°C . En effet, comme l'entrée du WAI se trouve entourée de grille rapidement givrée, la pression de vapeur à l'extérieur est à saturation localement par rapport à la glace.

Cela se voit bien sur la figure A.1.1 où la différence entre les contenus en eau estimés par rapport à l'eau ou par rapport à la glace s'accroît lorsque la température descend en-dessous de -1°C .

Annexe 2 Description des corrections des données CPC

1 Corrections du temps :

Il existe des sauts de temps dans les mesures accompagnés parfois de deux mesures où le temps est répété. Ainsi, il n'existe pas de perte d'information, mais un problème lors de l'acquisition du temps. Dans le premier cas, afin de pouvoir compléter les lignes manquantes, on fait la moyenne des deux mesures pour remplir le blanc. Dans le deuxième cas, il faut chercher où se trouvent les répétitions de temps afin de bien replacer les mesures qui correspondent. Par suite, dans un premier temps, l'algorithme va chercher la ligne où le temps se répète, puis il cherchera le trou dans la mesures (saut de deux pas de temps). Cela donne :

a) écart simple :

... 37 38 39 41 42 43 ...



Il existe un saut de 2 secondes non accompagné de répétition du temps qui correspond au 1^{er} cas. Par suite, il suffit d'insérer le temps 40 qui sera associé aux valeurs obtenues en faisant la moyenne des mesures obtenues à 39 et 41. Dans ce cas, il existe une perte d'information. Seulement, ce cas arrive très rarement et est le plus souvent accompagné d'une répétition du temps qui correspond au second cas expliqué ensuite.

b) écart accompagné d'une répétition du temps (2^{ème} cas) :

Dans ce cas là, il suffit juste de changer le temps. On ne touche pas à l'emplacement des mesures.

i) *avant* :

... 37 38 38 40 41 42 ...
 ↓
 ... 37 38 39 40 41 42 ...

condition 3 du programme

ii) *après* :

... 37 38 39 41 41 42 ...
 ↓
 ... 37 38 39 40 41 42 ...

condition 1 du programme

iii) avec décalage d'une seconde entre la répétition et le trou dans le temps:

(1) avant

...	37	39	40	40	41	42	...	
		↓	↓					
...	37	38	39	40	41	42	...	<i>condition 0 du programme</i>

(2) après

...	37	38	39	39	40	42	...	
			↓	↓				
...	37	38	39	40	41	42	...	<i>condition 4 du programme</i>

Si la répétition n'est pas accompagnée d'un trou (condition -1 du programme), on remplace les données du temps répété par leur moyenne. Il s'en suit alors une descente de chaque ligne de données d'un cran.

Le programme Labview associé est *Chgtpasdemesurestring.vi* pour les données CPC et *Chgtpasdemesure.vi* pour les données du spectromètre H₂O. Les fichiers ainsi corrigés portent alors le « même nom »cor.dat (ou .txt pour les plus récents). Les fichiers d'origine sont ensuite effacés (la sauvegarde se trouve sur une disquette zip).

2 Corrections du débit :

Lors de la campagne 2000, le CPC3010 ne possédait pas un débit de 1 l/min au sommet du PDD, mais de 0.82 l/min mesuré avec un débitmètre portatif. Par suite, il faut corriger les concentrations en divisant tout par 0.82. Pour le CPC3022, les débits ne sont pas stabilisés par un orifice critique, mais par un contrôle interne qui ne prend pas en compte la diminution de pression (débit volumique). Par suite, nous avons supposé un débit moyen 1.15 l/min au lieu de 1.5 l/min normalement (mode « high flow »). Par suite, toutes les concentrations sont multipliées par 1.3. Pour les derniers fichiers de données, le débit a pu être mesuré en même temps que la concentration.

Pour la campagne 2001, la mesure du débit avec le débitmètre portatif a montré que les CPC avaient leurs débits nominaux (1 l/min pour le 3010 et 1.5 l/min pour le 3760). Ainsi, il n'y a pas eu de corrections à faire.

3 Corrections dues à l'Inlet :

Il n'y a pas de correction à effectuer pour le RJI si les conditions d'utilisations sont respectées. Normalement, il n'y en a pas non plus pour le WAI (cf. § 1.2).

Il faut par contre corriger le facteur d'enrichissement du CVI qui correspond à :

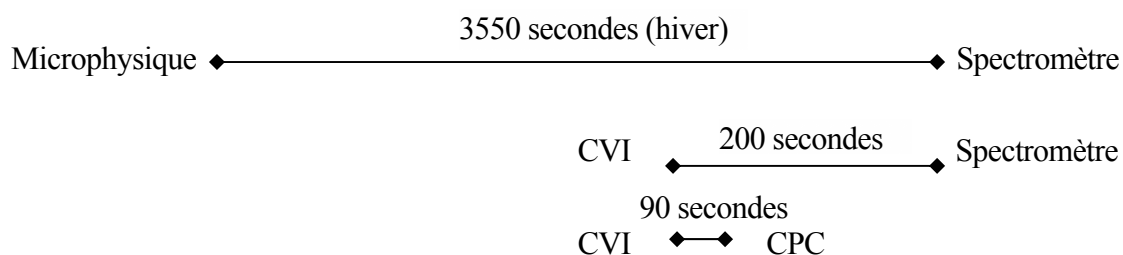
$$\text{Rapport d'enrichissement} = \frac{V_{\text{tunnel à vent}}}{V_{\text{flux de retour}}} = \frac{V_{\text{tunnel à vent}} * (\varnothing_{\text{tête CVI}}/2)^2 * \pi}{Q_{\text{flux de retour}}} \text{ où } \varnothing_{\text{tête CVI}} = 3.17\text{mm}$$

Soit,

$$\text{Rapport d'enrichissement} = \frac{0.4735 V_{\text{tunnel à vent}} (\text{m/s})}{Q_{\text{flux de retour}} (\text{l/min})}$$

4 Corrections dues aux différences de temps entre les PC d'acquisition (uniquement pour la campagne PdD 2000)

Lors de la campagne 2000, il n'existait pas de moyen d'accorder l'horloge interne des ordinateurs qui contrôlaient et récupéraient les différents appareils (CPC, FSSP, ...) ou sonde (e.g. CVI). Ce défaut a été corrigé lors de la campagne suivante. Toutefois, il est important de noter ces décalages pour de futures études. Or il est possible de les déterminer à l'aide d'une recherche de la meilleure corrélation possible entre des paramètres à définir parmi ceux utilisés. Cette recherche est faite à l'aide du programme RechCorrelation.vi.



5 Correction du bruit sur la mesure :

Une fois les données du CPC 3022 corrigée, on se rend compte que la phase interstitielle est polluée (présence de pic de concentration de particules). Il faut donc filtrer ces données avant de les exploiter. De plus, lors de la campagne 2000, le temps de réponse du CPC 3022 utilisé avec le RJI était de 20s. Afin de ramener les concentrations de particules du RJI (N_{RJI}) et du FSSP (N_{FSSP}) à des variabilités comparables, elles sont moyennées sur 20s.

En dehors des pics de concentrations mesurés derrière le RJI, il existe de fortes variations aléatoires pour les mesures de concentrations avec le CPC 3760 et avec le FSSP, aussi appelés « bruit de mesure ». Lors de la campagne 2000, ce bruit avait été estompé en moyennant sur 20s les échantillons. Seulement, une moyenne a aussi pour effet d'inclure le bruit dans les valeurs mesurées et de réduire le nombre de mesures. Pour les données 2001, j'ai pu utiliser une méthode habituellement employée pour l'analyse des images satellites fournie par C. Duroure.

L'algorithme correspond à utiliser une série de transformation telles que :

$$\text{Data filtrée} = \text{Erosion} \left(\underbrace{\text{Dilatation (Dilatation (Erosion (Data))))}_{\text{Ouverture}} \right) \text{ avec une horizon de 2.}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Fermeture}}$

L'ouverture permet d'éliminer les pics ascendants et la fermeture les pics descendants. L'horizon correspond à la largeur des pics à éliminer et vaut en général 2 points de mesure. Cette correction a été appliquée surtout pour les données du CPC 3760 derrière le RJI, car il s'agit d'un traitement lourd et très long. Cela le rend difficile de l'appliquer au FSSP surtout que l'influence du traitement sur les dernières classes (les plus bruitées) sera très importante pour la détermination du LWC. Par exemple, si l'on moyenne chaque classe du FSSP sur 5 minutes, on s'aperçoit que le LWC ne varie plus car les dernières classes sont devenues des constantes.

L'influence du bruit se faisant surtout sur l'écart type des données, cela peut empêcher d'apercevoir des pics moins importants de fréquences d'apparition. Mais cela n'améliore pas l'interprétation des données.

Annexe 3 Principe et Calibration du CVI

Le principe du CVI se base sur le fait que seul les éléments ayant suffisamment d'inertie pourront traverser la zone de contreflux. Pour un CVI au sol, un tunnel d'accélération est nécessaire afin que les éléments nuageux aient suffisamment de vitesse pour le processus d'échantillonnage inertiel. L'air nuageux transportant les hydrométéores et les particules interstitielles rencontre alors l'entrée circulaire du CVI. Un écoulement d'air sans particule et sec (F_{supply}) arrive radialement au travers du tube poreux du CVI. La plupart de cet air est ensuite récupérée par les analyseurs connectés au CVI. Une petite partie, le contreflux ($F_{\text{counterflow}}$), est constamment obligée de sortir du CVI à l'encontre de l'air accéléré. Le plan où la vitesse axiale est nulle, entre le flux récupéré et le flux rejeté, est appelé plan de stagnation. La longueur de stagnation (L_{stag}) est définie comme la distance qu'un élément nuageux a à parcourir dans le contreflux pour atteindre le plan de stagnation. Si l'on considère des éléments nuageux de même densité, l'inertie est directement reliée à la taille aérodynamique de la particule. Le diamètre de coupure $D_{50\%}$ est alors défini comme le diamètre aérodynamique où 50 % des éléments nuageux sont récupérés. Les éléments (particules et/ou hydrométéores) plus petits que le diamètre de coupure du CVI sont donc rejetés comme le représente la courbe rouge de la figure A.3.1. Les éléments récupérés sont échantillonnés dans l'air sans particules et sec du flux de retour (F_{return}). L'évaporation qui suit, libère les particules et les gaz dissous contenus dans les hydrométéores. Au final, les résidus de gouttelettes peuvent subir des analyses physique et chimique. En faisant, varier le contreflux du CVI, et donc, l'emplacement du plan de stagnation, le diamètre du plus petit élément échantillonné peut être contrôlé dans une certaine gamme de taille.

Dans la zone de décélération du CVI, comprise dans le flux de retour, les éléments nuageux subissent des pertes par sédimentation. En supposant que de la matière se dépose par impaction sur les parois des tubes du CVI, la partie horizontale du CVI doit être courte et être suivie d'une partie verticale descendante où le processus d'évaporation peut se poursuivre sans importante perte par impaction. Cette jonction verticale définit une taille de coupure de 50 μm qui a été théoriquement calculée.

Ce cas idéal, où tous les flux sont laminaires et ne se perturbe pas, n'arrive pas dans la réalité. En effet, le tube poreux peut perdre de son efficacité, et surtout, la présence de saletés sur les parois

peut favoriser les turbulences et donc l'impaction de matière sur les parois. Ces effets sont d'autant plus sensibles que les flux utilisés sont grands.

D'un autre côté, on considère généralement qu'une particule résiduelle est associée à un hydrométéore. Cependant, il se peut que ce dernier se brise dans le tunnel d'accélération à cause d'une vitesse trop importante (Schwarzenboeck and Heintzenberg, 2000), cela se produit plus facilement pour les cristaux de glace qui ont une surface de prise à l'air plus importante que les gouttes pour un diamètre aérodynamique équivalent.

Afin de déterminer les pertes à l'intérieur du CVI, les concentrations de particules résiduelles ont été comparées à celles des gouttes mesurées par le FSSP.

1.1 Comparaison avec le FSSP

La concentration totale des particules résiduelles (N_{CPC}) est mesurée par un CPC 3010 (entre 10 nm et 3 μm de diamètre) disposé en aval du CVI. Les corrections effectuées sur ces données sont indiquées en annexe. N_{3010} est comparé à la concentration totale de gouttelettes mesurées par le FSSP (N_{FSSP}) et à la concentration estimée pour un diamètre de coupure de 7.5 μm ($N_{7.5}$) qui est celui déterminé expérimentalement par Vocourt (2002) avec 150 m/s dans le tunnel à vent, un flux d'alimentation de 10 l/min et un contre flux de 2 l/min.

Le spectre de gouttelettes obtenu par le FSSP lors de la campagne 2000 est discrétisé par classes de 3 μm pour une gamme de diamètre allant de 3 à 45 μm . Afin de faire une estimation du diamètre de coupure, la première classe et 50% de la 2^{ème} classe sont soustraits à la concentration totale de gouttelettes tel que représenté sur la figure ci-dessous.

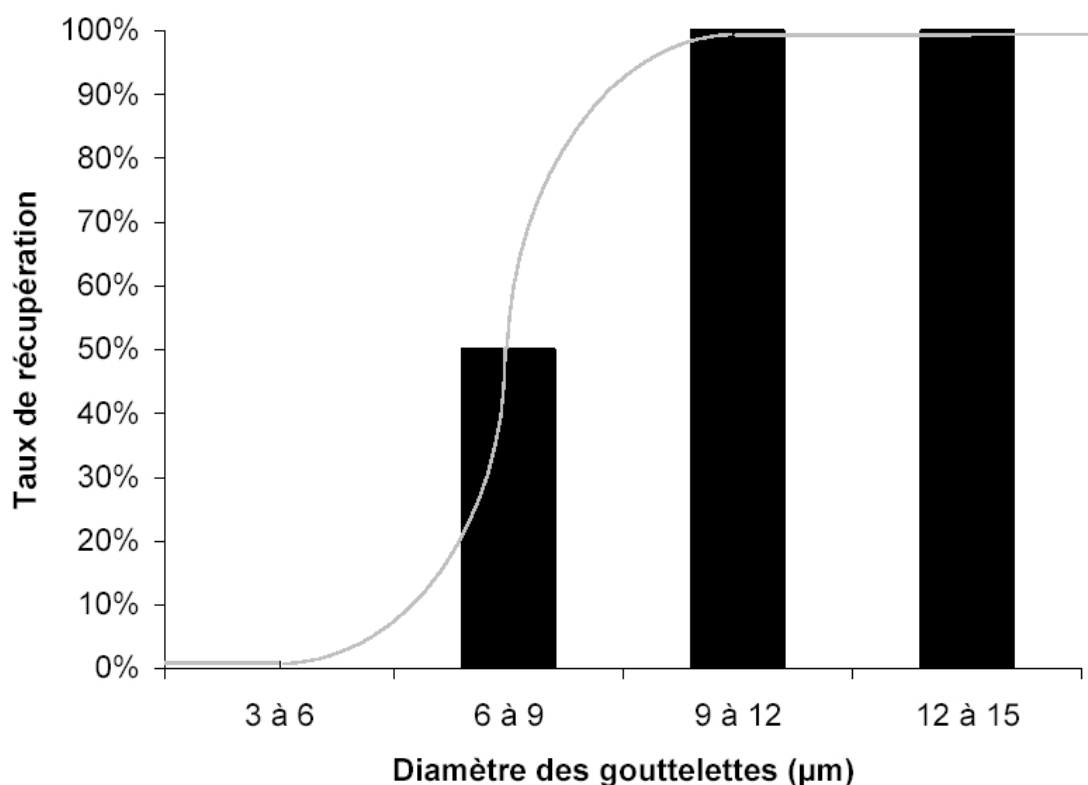


Figure A.3.1 : Représentation schématique du taux de récupération du CVI pour un diamètre de coupure à 7.5 µm (courbe rouge) ramené au FSSP (bâtons).

Les journées du 24 mars au 6 avril ont ainsi été traitées. Ces journées correspondent à des conditions identiques d'échantillonnages du CVI avec le compteur de particules monté sur une voie sans débitmètre régulateur.

Toutes les données montrent que $N_{7.5}$ est supérieure à N_{CPC} . A part le 29/03 où la concentration est égale voir dépasse celle des gouttelettes, mais comme cette période correspond à un nuage avec le contenu en eau le plus important (jusqu'à 0.8 g/m³) ce qui laisse penser que les gouttelettes ont pu se briser avant et/ou dans le CVI créant par la suite une augmentation artificielle de la concentration de particules résiduelles.

Afin de déterminer le comportement des pertes observées entre le FSSP et le CPC, un coefficient théorique de perte a été déterminé en normalisant la différence de concentration entre $N_{7.5}$ et N_{CPC} , soit :

$$C_{\text{perte}} = \frac{(N_{7.5} - N_{CPC})}{N_{7.5}}$$

Ce coefficient montre que les pertes de gouttelettes suite à l'échantillonnage par le CVI sont souvent importantes et peuvent aller durant une longue période jusqu'à 75 % en 2000 et 90 % en 2001.

L'explication la plus simple est que l'estimation du diamètre de coupure effectué par le CVI n'est pas suffisamment fine pour bien représenter la vérité. Mais cela ne pourrait pas expliquer les énormes variations observées entre les différentes journées, alors que les conditions d'échantillonnages étaient identiques.

Comme le dégivrage du FSSP ne fonctionnait pas, ce qui peut avoir pour effet de diminuer la concentration des gouttelettes, mais aussi le contenu en eau, l'étude s'applique à tous les cas où la température est positive, soit le 24/03, et 04/04, et le 05/04 jusqu'à 6h30'. Par suite, cette perte théorique est comparée à plusieurs paramètres météorologiques (Vitesse du vent et température pour une moyenne de 5 minutes) et microphysiques (contenu en eau, nombre et diamètre moyen des gouttelettes pour une moyenne de 20 secondes) afin de déterminer celui qui domine (cf. figures suivantes).

La figure A.3.3 montre que le vent n'a pas une influence marquée vu qu'il subit de fortes variations le 4 avril, alors que l'on reste à 70 % de perte. Ce qui paraît évident puisque le FSSP et le CVI sont tous les deux à l'intérieur de la soufflerie, et donc dans un écoulement stabilisé.

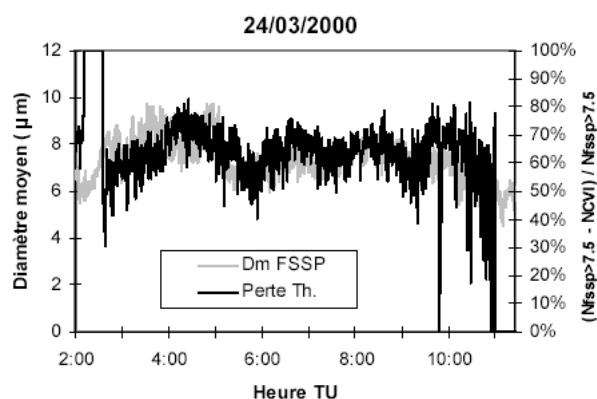


Figure A.3.2 : Comparaison du diamètre moyen des gouttelettes mesurées par le FSSP et de la perte théorique de particules par le CVI pour le 24/03/2000.

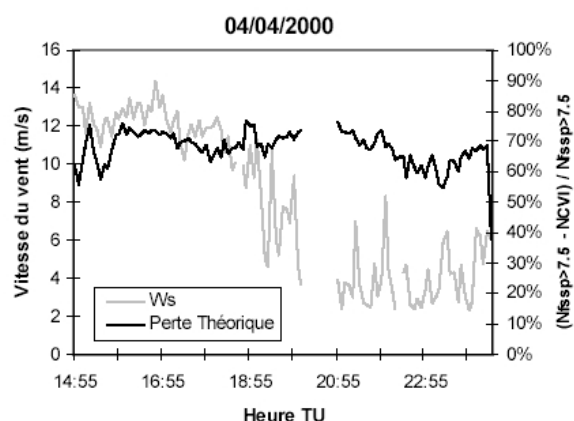


Figure A.3.3 : Comparaison des pertes dans le CVI (en noir) et de la vitesse du vent (en rouge) le 04/04/2000.

Comme la comparaison directe avec le LWC, le nombre et le diamètre moyen des gouttelettes (sur une moyenne de 20 secondes) montre des périodes où les variations correspondent et d'autres pas, il se peut que ces paramètres soit dominant mais pas suffisant pour paramétrer les pertes à l'intérieur du CVI. Le contenu en eau l'est un peu, par contre le nombre de gouttelettes l'est

rarement. Le paramètre le plus corrélé est sans doute le diamètre moyen (cf. fig. A.3.2). Il ne l'est toutefois pas tout le temps puisque le coefficient de corrélation n'est que 0.27 le 4 avril (tableau 2.4.1). Ceci concorde avec la simulation faite avec Fluent par Vocourt (2002) qui montre que l'efficacité de captation du CVI dépend du diamètre des gouttelettes, mais avec un taux de pertes bien plus élevé (maximum 24% d'efficacité à 20 nm) que ce que l'on obtient ici.

Afin d'affiner cette étude, la perte de gouttelettes a été normalisée par le diamètre moyen, puis comparée au contenu en eau et au nombre de gouttelettes, mais aussi aux paramètres caractérisant le bon fonctionnement du CVI, soit la vitesse dans le tunnel à vent (V_{tv}), le flux d'aspiration (le plus sujet à des variations dues aux débits des analyseurs placés en aval) et le contre flux.

Coefficient de Corrélation R^2	Perte Théorique	Diamètre Moyen (Dm)	Perte Th./Dm	1/ V_{tv}	Dm/ V_{tv}
Perte Th.	1	0.27348169		0.394372004	0.313415237
Dm	0.071231551	1			
Perte Th./Dm			1	0.6623173	
1/ V_{tv}	0.162586129		0.443563379	1	
Dm/ V_{tv}	0.094525101				1

Tableau A.3.1 : Coefficients de corrélation et de détermination pour la journée du 04 avril.

Les coefficients de corrélation et de détermination du coefficient de perte et des différents paramètres normalisés pour la journée du 4 avril sont présentés dans le tableau 2.4.1. On aperçoit que le seul paramètre caractéristique du CVI qui permet de dire pourquoi le diamètre des gouttes n'est plus corrélé aux pertes de gouttelettes est la vitesse dans le tunnel à vent du CVI. La vitesse dans le tunnel à vent est à relier au diamètre de coupure du CVI, mais on aurait aussi un lien avec le diamètre moyen des gouttelettes. En fait, le seul paramètre sur lequel la vitesse joue indépendamment du diamètre des gouttelettes est le facteur d'enrichissement. Cette journée montre donc combien il est important de prendre en compte le facteur d'enrichissement à la seconde près et non pas sa moyenne lorsque l'on travaille sur des données à la seconde.

Toutefois, on voit bien grâce à ce tableau que l'on ne peut tirer de conclusion définitive. En effet, bien que le diamètre moyen intervienne dans l'estimation des pertes de gouttelettes et/ou de particules occasionnées par le CVI, il n'est peut-être le seul paramètre dominant. En

effet, si des pertes majeures (essentiellement par diffusion) sont occasionnées lors du passage de l'aérosol dans les tuyaux, alors le paramètre dominant sera plutôt la taille des particules résiduelles. Or d'après Hobbs (1993, p. 37), lors de la formation des gouttelettes, de petites particules donnent des gouttelettes de taille proche à celles occasionnées par de plus grosses particules car elles grossissent plus vite. Ce qui fait qu'une gamme de taille importante de noyaux de condensations donne une gamme de taille de gouttelettes réduite. Par suite, les variations du diamètre moyen des noyaux de condensation ne peuvent être traduites par celles du diamètre moyen des gouttelettes.

Annexe 4 Calibration du Spectromètre H₂O et comparaison avec les mesures PVM, FSSP et RH:

Une fois les gouttelettes évaporées, le seul moyen de déterminer la quantité d'eau qu'elle contenait est de mesurer la vapeur d'eau. Le CVI possède un hygromètre et un thermomètre en sortie de la zone d'évaporation des gouttelettes, mais cela n'est pas une mesure directe et précise de la vapeur d'eau. De plus, la fréquence de mesure des aérosols résiduels pouvant être de l'ordre du hertz, il est nécessaire que celle de la vapeur d'eau le soit aussi. Jusqu'à présent le seul appareil pouvant effectuer ce genre de mesure était le Lyman- α . Or cet appareil vaut cher et la source d'ultraviolet qu'il utilise n'est pas stable, il a besoin d'être corrigé par une autre mesure de la vapeur d'eau, souvent indirecte comme la température du point de rosée.

Le laboratoire de spectroscopie de Grenoble avait mis au point un spectromètre afin de mesurer le composé HF. Or, il s'avère qu'il existe une bande d'absorption de l'eau proche de celle du HF utilisée pour leur spectromètre. Ainsi, en changeant la longueur d'onde d'émission du laser, il leur a été possible de faire de leur spectromètre HF un spectromètre H₂O de grande sensibilité. Nous avons alors testé durant la campagne 2000 au PDD cette nouvelle génération de spectromètre H₂O à cavité « ring-down », moins cher qu'un spectromètre habituel et avec une source plus stable dans le temps qu'un Lyman- α .

1 Description :

Le spectromètre est composé d'une cavité laser dans laquelle se trouve la cellule d'échantillonnage. La cavité est alimentée par un laser de source infrarouge (longueur d'onde d'environ 1.33 μm) et est appelée cavité « ring-down ». Deux miroirs (A et B sur la fig. A.4.1) réfléchissent le faisceau du laser pour le diriger à l'intérieur de la cavité avec une incidence normale. Le laser est réglable en température (module Peltier) et en intensité. Un photodétecteur est placé derrière le miroir le moins réfléchissant et permet de mesurer l'énergie du photon sortant de la cavité.

Le principe de mesure est basé sur la caractérisation du temps de vie τ d'un photon à l'intérieure de la cavité. En effet, l'énergie d'un photon sortant de la cavité décroît exponentiellement et τ est lié aux pertes dans la cavité. Ces pertes dépendent à leur tour du chemin parcouru par le photon à l'intérieur de la cavité qui est modifié suivant la densité du gaz traversé. Le laser est alors modifié

afin que la longueur d'onde du rayon corresponde à un pic d'absorption important de la molécule $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ (intensité du laser d'environ 20 mW). Le temps de vie des photons entrant dans la cavité est alors fonction de la pression de vapeur de l'eau.

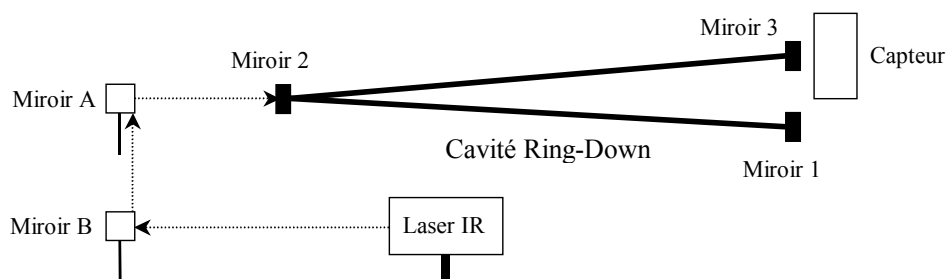


Figure A.4.1 : Schéma descriptif du spectromètre H_2O .

2 Comparaison avec l'hygromètre :

2.1 Caractéristiques techniques de l'hygromètre :

Ce capteur mesure la température et l'humidité relative (HR) tel que :

- l'appareil fonctionne pour des températures de -30° à $+60^\circ$ C
- la précision en HR à 23° C ($\pm 2^\circ$ C) est de $\pm 1.5\%$ en HR pour 10 à 95% de HR
 $\pm 2.5\%$ en HR pour HR $<10\%$ et $>95\%$
- la précision en température est de $\pm 0.3^\circ$ K
- son temps de réponse est de 20s pour une variation de 65% avec 90% de la valeur finale atteinte et sans variation de température

L'incertitude de la mesure de l'humidité relative peut augmenter si la température devient supérieure à 50°C (e.g. elle atteint $\pm 2.5\%$ à 100° C) ou devient inférieure à 5° C. Sinon, il existe peu de variation. D'autre part, l'altitude n'a pas d'influence sur la mesure de HR car le capteur mesure les grandeurs physiques directement.

Afin de pouvoir comparer l'hygromètre au spectromètre, il faut calculer la pression de vapeur à partir de l'humidité relative qui est défini tel que :

$$\text{HR} = 100 * \frac{e}{e_s}$$

où e est la pression de vapeur, et e_s est la pression de vapeur saturante qui se détermine grâce à la loi de Clausius-Clapeyron tel que :

$$e_s = A \exp \left(- \frac{L_{wv}}{R_v T} \right) = A \exp \left(- \frac{5407}{T} \right)$$

où T est en degré Kelvin et $A = 2.412 \cdot 10^{11}$ (constante déterminée expérimentalement). Par suite,

$$e = \frac{HR * A \exp \left(- \frac{5407}{T} \right)}{100} \quad \text{en Pa}$$

L'erreur introduite dans l'estimation de la pression de vapeur est donc de :

$$\frac{De}{e} = \frac{DHR}{HR} + \frac{De_s}{e_s} = \frac{DHR}{HR} - 5407 \frac{DT}{T^2}$$

Soit,

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta HR}{HR} + 5407 \frac{\Delta T}{T^2}$$

Par suite,

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{1.5}{HR} + \frac{1622}{T^2} \quad \text{pour } HR \text{ compris entre } 10 \text{ et } 95\%.$$

$$\frac{2.5}{HR} + \frac{1622}{T^2} \quad \text{pour } HR < 10\% \text{ et } HR > 95\%.$$

2.1.1 Analyse des données :

Lors des essais effectués au Puy de Dôme, de nombreux problèmes ont été rencontrés à cause d'un alignement optique sensible. Par suite, peu de données sont présentées ici.

Toutes les données du spectromètre ont été faites avec des moyennes de trois balayages de la bande spectrale ou « scans » (cf. mode opératoire de l'appareil), ceci correspond à environ une mesure par seconde. Dans tous les cas, le spectromètre était connecté en sortie du « waste flow » (Vocourt, 2002) qui détient un débitmètre massique.

La première série de mesure (figure A.4.2) correspond à une journée presque sans nuage, ce qui fait que les valeurs d'humidité mesurées sont très faibles (autour de 10 %). Ces mesures sont donc dans la gamme de mesures où l'hygromètre a une grande incertitude (10 % d'humidité relative), ce

qui induit 30% d'incertitude sur la pression de vapeur en moyenne avec un maximum à 45%. Alors que la possibilité de changer de raies d'absorption sur le spectromètre permet de garder une bonne précision. Ainsi, on peut voir que les pics de pression de vapeur mesurés par le spectromètre sont plus prononcés. Toutefois, ces pressions de vapeur correspondant à des nuages difficilement analysables (contenu en eau très faible), cela en diminue l'intérêt.

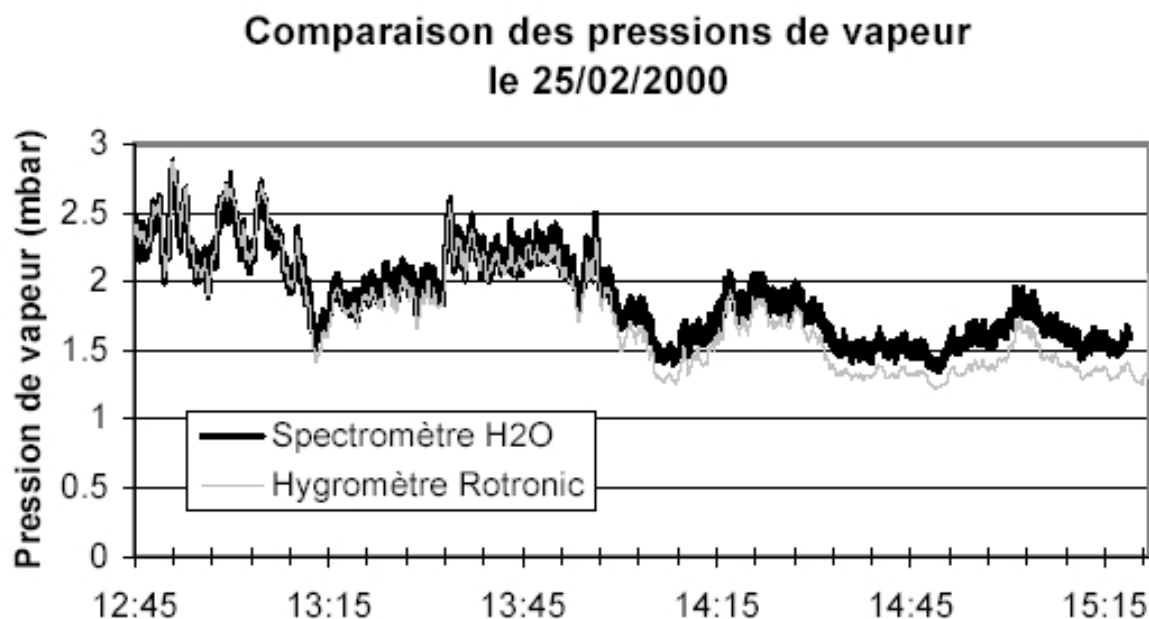


Figure A.4.2 : Comparaison des pressions de vapeur mesurées le 25/02/2000 en sortie du CVI par l'hygromètre et le spectromètre H₂O.

Il est à noter que le débit du spectromètre était de 0.6 l/min jusqu'à 14:49 puis de 0.5 l/min. Cela n'a pas de conséquence sur la mesure, mais peut en avoir sur le temps de réponse qui doit devenir plus rapide.

La deuxième série de mesure (fig. A.4.3) a été faite pour un nuage ayant un contenu en eau qui correspond à ceux habituellement rencontrés au Puy de Dôme. On remarque que les deux courbes se suivent bien (coefficient de corrélation 0.96) et que les mesures du spectromètre sont légèrement supérieures.

Il existe une légère différence entre les deux mesures entre 22^h21 et 22^h23 qui est due à débit nul dans le waste flow durant cette période. Normalement, le débit de 0.6 l/min fait que le spectromètre analyse uniquement l'échantillon et ce pour le pic d'absorption maximal. Dans ce cas, la coupure du débit a pour effets de faire rentrer de l'air extérieur dans le système d'analyse du spectromètre ce qui induit donc une augmentation de la pression de vapeur.

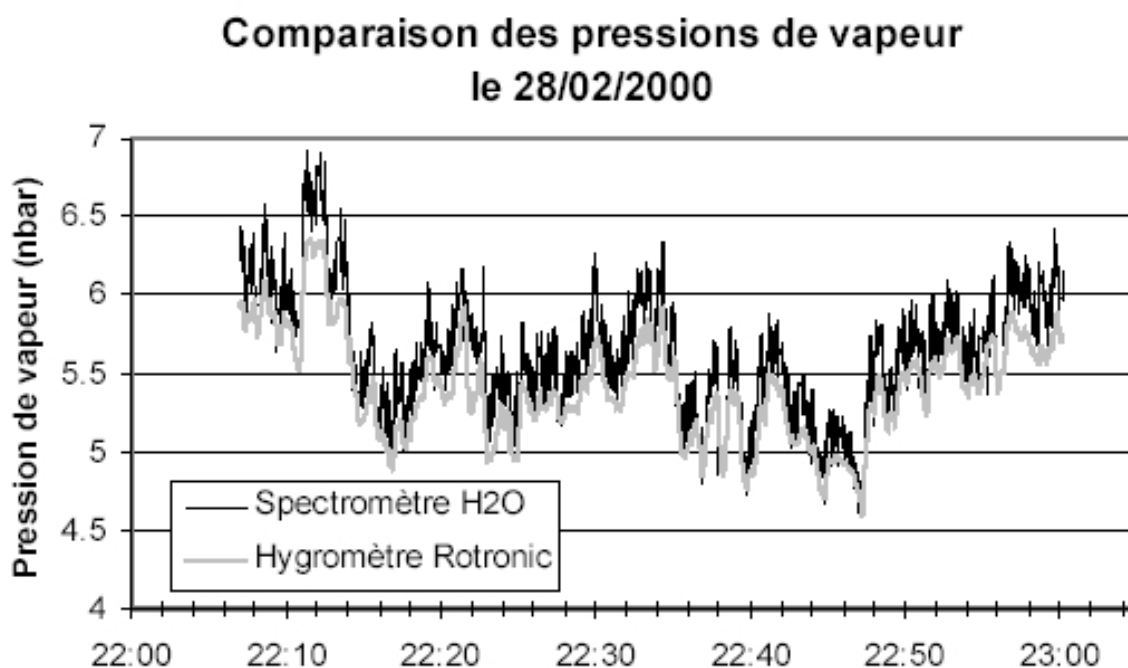


Figure A.4.3 : Comparaison des pressions de vapeur mesurées le 28/02/2000 en sortie du CVI par l'hygromètre et le spectromètre H₂O.

Ces mesures montrant le bon fonctionnement du spectromètre H₂O, la suite de l'étude va s'intéresser à la qualité des informations sur le contenu en eau (LWC) du nuage obtenu par le spectromètre placé derrière le CVI. Pour ce faire, le LWC sera calculé à partir de la pression de vapeur, puis comparé au PVM-100A et au FSSP 100.

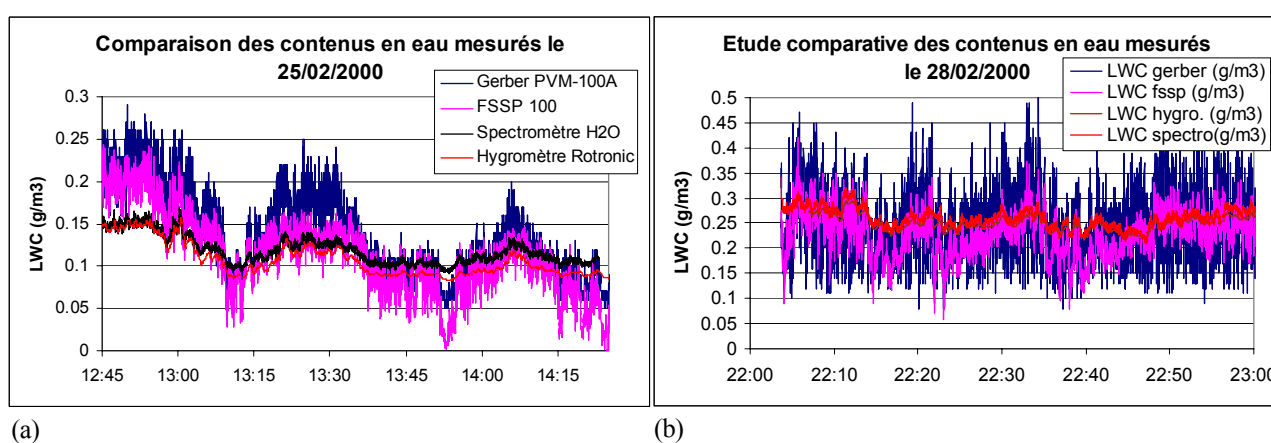
2.2 Calcul du LWC et comparaison aux autres analyseurs

Avant de faire ce calcul, il faut d'abord corriger le facteur d'enrichissement dû à l'accélération de l'air dans le tunnel à vent du CVI par rapport à sa vitesse dans la tête du CVI. Ce facteur d'enrichissement est le rapport de la vitesse dans le tunnel à vent sur celui dans le CVI. Ensuite, on obtient le contenu en eau tel qu'indiqué en Annexe 1.

Après avoir recalé toutes les données (cf. Annexe 2), on se rencontre que le contenu en eau estimé par le CVI a une amplitude de variations bien moins importante que celles des LWC obtenus avec le Gerber et le FSSP (cf. fig. A.4.4 a et b). En fait, le CVI a une certaine tendance à lisser les mesures à cause d'une part de l'accélération prise dans le tunnel à vent et d'autre part de la longueur importante des tuyaux d'acheminement jusqu'aux analyseurs. C'est à cause de ce dernier défaut que le spectromètre n'a pas pu être testé dans des conditions de variabilité importante bien que ce soit une des caractéristiques les plus recherchées pour ce type d'appareil.

On notera tout de même une bonne corrélation entre les données du spectromètre et celles du FSSP (coefficient de corrélation de 0.82) et celles du Gerber (0.84) pour la première série, mais une moins bonne corrélation pour la deuxième série (coefficient de corrélation de 0.57 avec le FSSP et de 0.24 avec le Gerber). On notera que pour la deuxième série le coefficient de corrélation entre le FSSP et le Gerber n'est que de 0.38.

Etant donné que le CVI sous estime le contenu en eau car le diamètre de coupure se situe à environ $7\text{ }\mu\text{m}$. Seulement, les petites gouttelettes non analysées constituent en volume, et donc en LWC, qu'une très petite proportion du contenu en eau du nuage.



(a)

(b)

Figure A.4.4 : Comparaison des contenus en eau estimés le 25/02/2000 (a) et le 28/02/2000 (b) en aval du CVI par l'hygromètre et le spectromètre H₂O, et par le Gerber PVM-100A et le FSSP 100.