

Table des matières

Table des figures	12
Liste des tableaux	13
Acronymes	16
Introduction Générale	16
1 Généralités sur les aérosols sulfatés et les méthodes d'observations	21
1.1 Les aérosols atmosphériques	22
1.2 Processus de formation des aérosols sulfatés	23
1.2.1 Gaz précurseurs	23
1.2.2 Processus chimiques et microphysiques de formation des aérosols sulfatés volcaniques	24
1.2.2.1 Processus chimiques	24
1.2.2.2 Processus microphysiques	27
1.3 Propriétés microphysiques et optiques des aérosols : cas particulier des aérosols sulfatés	29
1.3.1 Propriétés microphysiques	29
1.3.1.1 Distribution de taille	29
1.3.1.2 Forme des particules	31
1.3.1.3 Composition chimique	31
1.3.2 Propriétés optiques	31
1.3.2.1 Absorption et diffusion	31
1.3.2.2 Fonction de phase	32
1.3.2.3 Facteur d'asymétrie g	33
1.3.2.4 Section efficace et coefficient d'extinction	33
1.3.2.5 Albédo de diffusion simple	34
1.3.2.6 Epaisseur optique et coefficient d'Ångström	34
1.4 Transport des aérosols sulfatés dans la stratosphère	35
1.5 Impact des aérosols sulfatés sur le climat	36
1.6 Méthodes d'observation des aérosols sulfatés volcaniques	38
1.6.1 Prélèvement in situ	39
1.6.2 Télédétection au sol	39
1.6.3 Télédétection spatiale	40

1.6.3.1	Ultraviolet	40
1.6.3.2	Visible	42
1.6.3.3	Infrarouge	43
1.6.3.4	Micro-ondes	46
2	Transfert radiatif et méthodes d'inversion dans l'infrarouge thermique	48
2.1	Transfert Radiatif	50
2.1.1	Emission de rayonnement	50
2.1.2	Equation de transfert radiatif	50
2.2	Base de données spectroscopiques	53
2.3	Modèles de transfert radiatifs et étude comparative	54
2.3.1	4AOP	54
2.3.2	RTTOV	54
2.3.3	KOPRA	55
2.3.4	Etude comparative	55
2.4	Méthodes d'inversion du transfert radiatif	57
2.4.1	L'estimation optimale	58
2.4.2	La régularisation de Tikhonov Phillips	60
3	Etudes de sensibilité : Cas des aérosols sulfatés stratosphériques	62
3.1	Résumé	63
3.2	Article : Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO ₂ and Sulphate aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption	64
4	Co-restitution SO₂/aérosols sulfatés : Application pour les aérosols troposphériques	81
4.1	Résumé	82
4.2	Article : Unified observation co-existing volcanic sulphur dioxide and sulphate aerosols using ground-based Fourier transform infrared spectroscopy	83
5	Observations des aérosols sulfatés avec IASI : Algorithme AEROIASI-Sulphates	93
5.1	Introduction	94
5.2	Importance des éruptions de l'Etna pour l'étude des aérosols sulfatés	94
5.2.1	Eruption volcanique de l'Etna du 18 Mars 2012	95
5.3	Description de l'algorithme AEROIASI-Sulphates	96
5.4	Produits utilisés pour la comparaison et la validation	101
5.5	Article : Sulphur mass balance and radiative forcing estimation for a moderate volcanic eruption using new sulphate aerosols retrievals based on IASI observations	102
5.6	Conclusion	116
Conclusion Générale et perspectives		117

Annexe	121
Bibliographie	125

Table des figures

1	Carte de répartition des volcans actifs et potentiellement actifs dans le monde. La plupart des volcans se regroupent autour de l'océan Pacifique formant la ceinture de feu. Image produite par l'Institut du Programme de Volcanisme Globale (Smithsonian Institutions's Global Volcanism program). http://www.volcano.si.edu/world/find_regions.cfm	17
2	Signature spectrale résiduelle en température de brillance d'une couche d'aérosols sulfatés volcaniques et sections efficaces des espèces absorbantes dans le même domaine spectral, avec celles du SO ₂ sont représentées en violet.	19
1.1	Cartes de répartition mondiale des colonnes de SO ₂ moyennées entre le 1 Janvier 2008 et le 30 Septembre 2014, à partir des mesures de IASI (Bauduin et al., 2016). La carte en haut correspond aux mesures de jour et celle en bas aux mesures de nuit. La carte intérieure dans le panneau supérieur représente le nombre total de mesures réussies (après le filtre selon les incertitudes totales sur les mesures SO ₂). Les émissions anthropiques du SO ₂ en kg s ⁻¹ m ⁻² fournie par l'inventaire EDGARV4.2 sont représentées dans la carte intérieure dans le panneau inférieur. Les sources d'émission sont montrées par des numéros.	25
1.2	Distribution de taille des aérosols sulfatés mesurée à 41 degN avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) l'éruption du volcan Pinatubo (Deshler et al., 1992).	30
1.3	Schéma décrivant la diffusion de la lumière par des particules ayant des tailles différentes. La taille augmente de gauche à droite.	32
1.4	Variation de l'indice complexe de réfraction du H ₂ SO ₄ à partir des mesures de bierman à 215K. Les courbes correspondent à 3 rapports de mélange différents de H ₂ SO ₄	33
1.5	Schéma des différents processus impliqués dans le cycle de vie des aérosols stratosphérique (Kremser et al., 2016). Les flèches bleues épaisses correspondent à la circulation stratosphérique de Brewer-Dobson qui consiste à une lente ascendance des masses d'airs qui sont ensuite advectées vers les moyennes latitudes et les régions polaires. Les flèches rouges montrent le processus de transport et les flèches bleues minces représentent les processus de sédimentation de la stratosphère jusqu'à la troposphère	35
1.6	Schéma résumant l'impact des émissions volcaniques sur l'atmosphère (Robock, 2000).	37
1.7	Panache volcanique après l'éruption du volcan Pinatubo (1991).	38

1.8	Carte de répartition des stations du réseau AERONET dans le monde (https://aeronet.gsfc.nasa.gov)	39
1.9	Géométries d'observation verticale (nadir) et horizontale (limb et occultation) du satellite. Le nadir est le point qui se trouve directement en dessous de la trajectoire du satellite. La géométrie au limbe présente un chemin beaucoup plus long dans l'atmosphère (Lee et al., 2009)	41
1.10	Technique d'occultation	43
1.11	Détection des aérosols sulfatés secondaires formés pendant l'éruption du Nabro (2011) à partir des données de SEVIRI (Sellitto et al., 2017b).	44
1.12	Géométrie de l'observation de l'instrument IASI. Source : https://cnrs.fr/fr	44
1.13	Détection des gouttelettes d'acide sulfurique à partir de IASI dans l'hémisphère Nord après trois mois de l'éruption du volcan Sarychev en Juin 2009 (Clarisse et al., 2013).	45
1.14	Spectre (bleu foncé) de IASI après l'éruption du volcan Sarychev le 26 Juin 2010. Le spectre inversé est représenté en rouge et le résidu en vert. Celui en rose est obtenu pour des conditions de ciel clair. La différence entre ce spectre et celui observé (spectre bleu clair) est marquée par la présence des bandes d'absorption du SO ₂ et du H ₂ SO ₄ (Haywood et al., 2010).	46
2.1	Les bandes spectrales du spectre électromagnétique. C'est la région spectrale de l'IR qui nous intéresse dans cette thèse.	49
2.2	Schéma des radiations mesurées par le satellite. Les lignes rouge, verte et bleue représentent respectivement le rayonnement émis par la surface, le rayonnement ascendant émis par la couche atmosphérique, le rayonnement dirigé vers le bas par la couche atmosphérique et réfléchi par la surface.	52
2.3	En haut, les luminances simulées par RTTOV, KOPRA et 4A représentées respectivement en rouge, vert et bleue en ciel clair en utilisant les même paramètres atmosphériques dans la région spectrale 700-1200 cm ⁻¹ . En bas, les différences entre chaque couple de modèles.	56
2.4	Schéma du concept de l'inversion. (Source : Payan S, école thématique Specatmo, Juin 2009.)	58
5.1	Simulations CHIMERE pour l'éruption volcanique de l'Etna (18 Mars 2012). L'évolution du panache est suivie pendant trois jours après l'éruption. Chaque carte correspond au moment de passage du satellite IASI pendant le jour et la nuit pour la zone en question.	95
5.2	Microfenêtres (en rouge) utilisées pour l'inversion des propriétés des aérosols sulfatés. La courbe représente la signature spectrale résiduelle de IASI des aérosols sulfatés (Différence entre deux spectres simulés pour une atmosphère avec et sans aérosols sulfatés).	96
5.3	Schéma de l'algorithme d'inversion AEROIASI-Sulphates	98
5.4	Carte de RMS pour la région d'étude.	99
5.5	Carte de différence de température de surface entre IASI et ERA-Interim.	100
5.6	Pourcentage des nuages moyens et haut pour la zone d'étude à partir des données CLARA2-AVHRR	101

5.7	Carte en épaisseur optique des aérosols à partir des données Aqua de MODIS pour la région méditerranéenne (19 Mars 2012)	102
8	AEROIASI-Sulphates, passage nuit de IASI	123
9	DOF des aérosols sulfatés dans la zone du panache (rouge) et hors du panache (bleue)	124

Liste des tableaux

1.1	Composition caractéristique des émissions volcaniques (e.g Symonds et al., 1998; Textor and Ernst, 2004). La variabilité des émissions dépend du type de magma et de l'activité volcanique.	24
1.2	Instruments satellitaires de mesure des aérosols sulfatés	42

Acronymes

- ADEOS** Advanced Earth Observing Satellite
AERONET AErosol RObotic NETwork
AMT Atmospheric Measurement Technique
AK Averaging Kernel
AOD Aerosol Optical Depth
ARA Analyse du Rayonnement Atmosphérique
ATAL Asian Tropical Aerosol Layer
AVHRR Advanced Very High Resolution Radiometer
CALIOP Cloud-Aerosol LiDAR with Orthogonal Polarization
CALIPSO Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations
CCN Cloud Condensation Nuclei
CLARA CCloud, Albedo And surface RADiation
CNES Centre National des Etudes spatiales
DISORT DIScrete Ordinates Radiative Transfer
DOF Degree of Freedom
EARLINET European Aerosol Research LiDAR NETwork
ECMWF European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
ENVISAT ENVIronment SATellite
GEISA Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques
HITRAN HIgh-resolution TRANsmision molecular absorption
IASI Infrared Atmospheric Sounding Interferometer
IR InfraRouge Thermique
KOPRA Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm
LBL Line By Line
LMD Laboratoire de Météorologie Dynamique
LOA Laboratoire d'Optique Atmosphérique
MFRSR Multi-filter Rotating Shadowband Radiometer
MIPAS Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding
MODIS MODerate resolution Imaging Spectroradiometer
MLS Microwave Limb Sounder
MSG Meteosat Second Generation
NASA National Aeronautics and Space Administration
NDAAC Network for the Detection of Atmospheric Composition Change
OMI Ozone Monitoring Instrument
OP-FTIR OPEN-Fourier Transform infraRed
PC Principal Components
RMS Root Mean Square
RTTOV Radiative Transfer for TOVS
SAGE Stratospheric Aerosol and Gas Experiment
SAM Stratospheric Aerosol Measurements
SEVIRI Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imagery
SSA Secondary Sulphate Aerosols
TOMS Total Ozone Mapping Spectrometer
TTL Tropical Tropopause Layer

UKMO UK Met Office

UTLS Upper Troposphere Lower Stratosphere

UV UltraViolet

VIS VISible

4A Atlas Automatisé des Absorptions Atmosphériques

Introduction Générale

Introduction Générale

Les volcans sont parmi les sources naturelles les plus importantes qui alimentent l'atmosphère en gaz et en particules. Ils existent un peu partout à la surface des continents et au fond des océans. Ils témoignent d'une activité tectonique importante au niveau des limites des plaques convergentes ou divergentes mais aussi loin des intersections des plaques au-dessus des points chauds. On dénombre que plus de 2/3 des volcans se situent au niveau de l'Hémisphère Nord autour de l'Océan Pacifique formant ainsi la *ceinture de feu* du Pacifique (figure 1). Plus de 1500 volcans dans le monde étaient actifs durant les 10000 ans derniers et environ 64 volcans sont entrés en phase d'éruption pendant l'année 2019 selon les dernières statistiques de l'Institut Smithsonian (<http://volcano.si.edu/>).

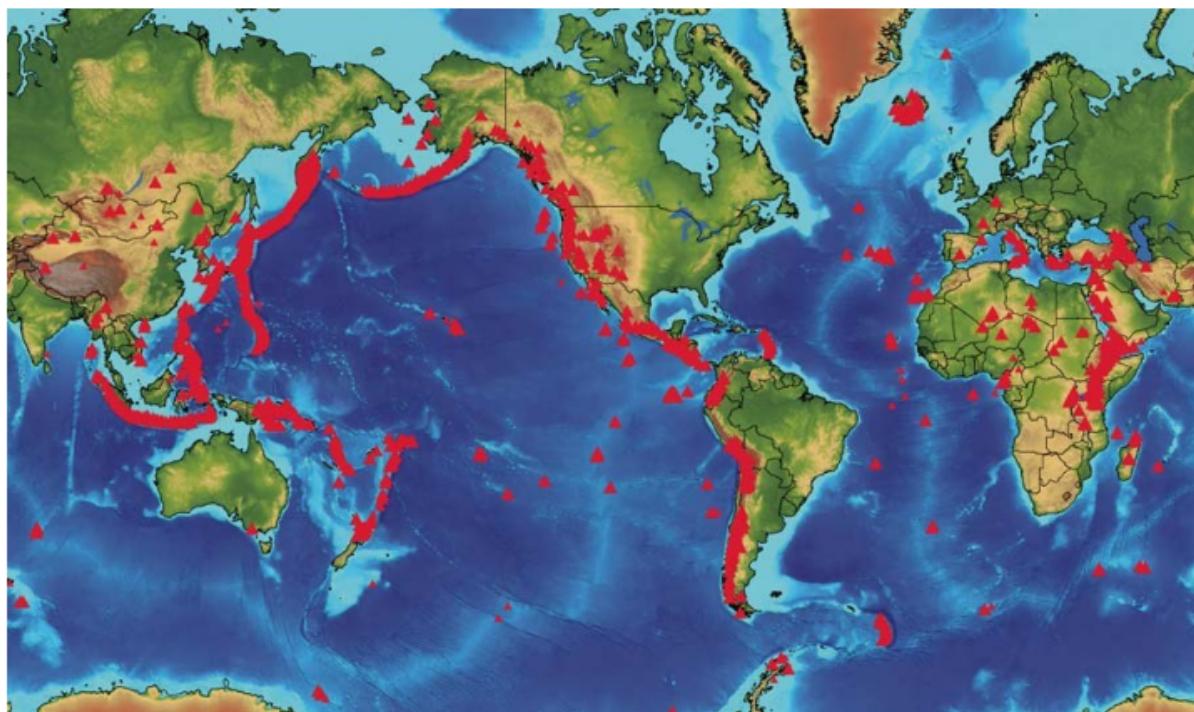


Figure 1: Carte de répartition des volcans actifs et potentiellement actifs dans le monde. La plupart des volcans se regroupent autour de l'océan Pacifique formant la ceinture de feu. Image produite par l'Institut du Programme de Volcanisme Globale (Smithsonian Institution's Global Volcanism program). http://www.volcano.si.edu/world/find_regions.cfm

Les principaux composés émis par les volcans sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Le dioxyde de soufre (SO_2), principal composé gazeux de soufre et troisième gaz volcanique en termes d'émissions globales, contribue à 36 % du contenu en soufre troposphérique total (Graf et al., 1997). Environ $7.5\text{--}10.0 \text{ Tg.S.year}^{-1}$ de SO_2 volcanique global est injecté dans l'atmosphère (Halmer et al., 2002). Ce gaz volcanique est un précurseur majeur des aérosols sulfatés secondaires (en Anglais Secondary Sulphate Aerosols (SSA)).

L'activité volcanique a une forte influence sur la composition chimique de l'atmosphère, sur les propriétés de la couche d'aérosols, sur l'occurrence et les propriétés des nuages et sur le bilan radiatif. Les principaux acteurs de cette influence correspondent aux aéro-

sols sulfatés qui sont produits par conversion des émissions de SO₂ volcanique. Pour des éruptions assez violentes dont les produits atteignent la stratosphère, les aérosols sulfatés peuvent avoir des impacts atmosphériques à des échelles temporelles importantes (plusieurs mois) à cause de leurs longues durées de vie (Grainger and Highwood, 2003). En effet, ils diffusent et absorbent à la fois le rayonnement solaire et tellurique, contribuant à un réchauffement local (Stenchikov et al., 1998) et à un refroidissement global (Robock, 2000; Ridley et al., 2014). La réponse climatique due à ces fortes éruptions peut durer jusqu'à plusieurs années (Robock, 2000; Santer et al., 2014). Les aérosols sulfatés participent également à des réactions hétérogènes à l'origine de la destruction de l'ozone (Solomon, 1999b) et perturbent ainsi les cycles d'ozone troposphériques et stratosphériques (Klobas et al., 2017). L'impact des aérosols sulfatés sur le forçage radiatif global est aussi significatif et important (Schmidt et al., 2012; Andersson et al., 2015). Néanmoins, l'intérêt des études existantes portent surtout sur l'impact des activités volcaniques troposphériques et stratosphériques sur le bilan radiatif global. On se pose la question de savoir si les aérosols sulfatés présentent un forçage radiatif régional. Cette question fait partie des objectifs de la thèse.

La plupart des volcans sont difficiles à accéder et à étudier à travers des mesures proximales ou in-situ, d'où vient la nécessité d'utiliser la télédétection comme outil indispensable de surveillance de l'activité du dégazage passif et éruptif, de caractérisation des émissions et de prévention des risques aériens et sociaux. Les capteurs satellitaires fournissent maintenant des mesures relativement pertinentes du SO₂ dans l'InfraRouge (IR) et l'UltraViolet (UV) en temps quasi-réel, en utilisant des algorithmes d'inversion de plus en plus efficaces. La télédétection dans l'IR a reçu relativement moins d'attention ces dernières années par rapport aux observations dans l'UV et le VISible (VIS). Le SO₂ volcanique a été initialement mesuré par des instruments multicanaux à résolution modérée (Watson et al., 2004) et plus tard en utilisant des sondeurs infrarouges à haute résolution spectrale : TES (Tropospheric Emission Spectrometer) (Clerbaux et al., 2008), AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) (Carn et al., 2005) et IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) (Clarisse et al., 2008; Carboni et al., 2012). Le SO₂ est le seul gaz volcanique suivi d'une manière opérationnelle en temps réel. Cependant, il existe quelques produits satellitaires sur les aérosols sulfatés dont la majorité s'intéresse à l'étude des éruptions volcaniques explosives. L'impact climatique des éruptions volcaniques à intensité moyenne et des activités de dégazage passif est encore sous-estimé et mal considéré dans les modèles climatiques (Solomon et al., 2011).

L'observation spatiale des aérosols sulfatés au nadir dans l'IR au niveau de la troposphère reste toujours un défi due à leur faible sensibilité dans cette région de l'atmosphère. On enregistre de nos jours un manque d'information quantitative sur ces particules volcaniques. La caractérisation des aérosols sulfatés repose plutôt sur des méthodes semi-quantitatives de détection. Les méthodes de restitution classiques des aérosols sulfatés délivrent l'épaisseur optique mais ne permettent pas de remonter à leurs origines et compositions. D'où vient l'importance de ce travail de thèse qui s'intéresse au développement de nouvelles méthodes d'observation spatiale au géométrie nadir des aérosols sulfatés volcaniques, dans l'IR. Dans ce contexte, un algorithme d'inversion, détaillé dans le dernier chapitre, appelé **AEROIASI-Sulphates** a été développé et qui permet de restituer les propriétés optiques des aérosols sulfatés à partir du sondeur infrarouge IASI. Cet algorithme a été utilisé pour étudier une éruption modérée du volcan actif Méditerranéen de l'Etna. Le bilan de masse de soufre et l'impact radiatif régional des aérosols sulfatés sur la région

méditerranéenne ont été calculés à partir de AERIASI-Sulphates.

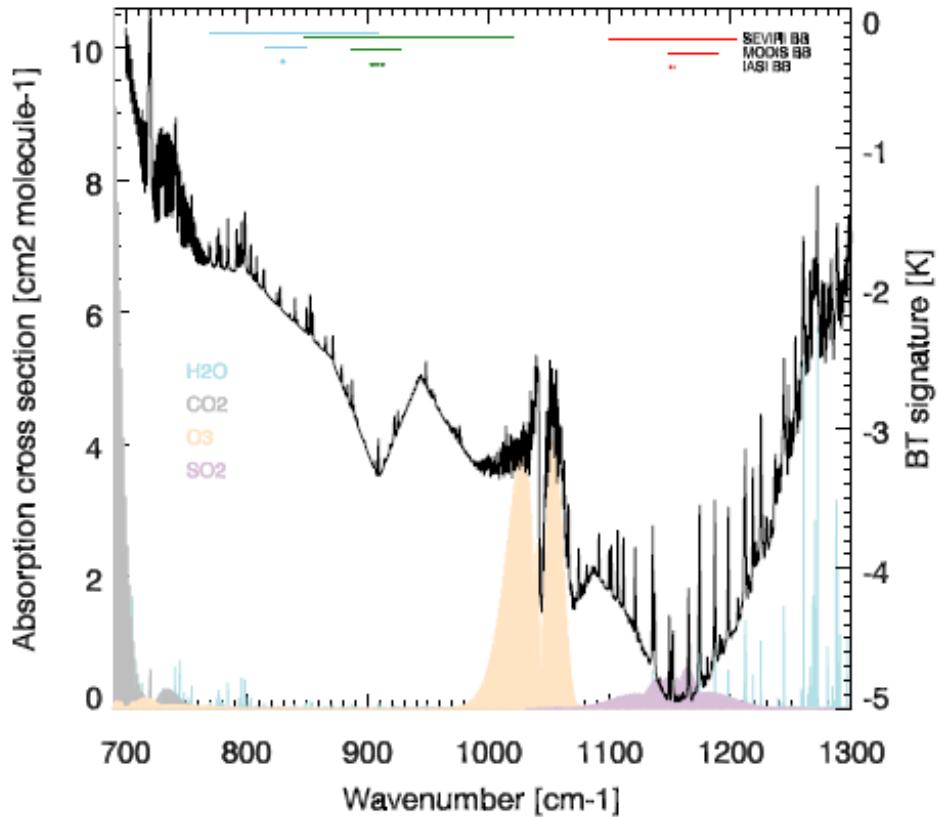


Figure 2: Signature spectrale résiduelle en température de brillance d'une couche d'aérosols sulfatés volcaniques et sections efficaces des espèces absorbantes dans le même domaine spectral, avec celles du SO₂ sont représentées en violet.

Dans le domaine de l'IR, trois bandes d'absorption principales sont utilisées pour la détection et la restitution du SO₂. La première est située autour de 4.0 μm (2500 cm^{-1}), la seconde à 7.3 μm (1362 cm^{-1}) et la troisième à 8.6 μm (1152 cm^{-1}). La bande spectrale autour de 8.6 μm est affectée par la présence de la cendre volcanique induisant des sur-estimations sur les mesures du SO₂ (Prata and Grant, 2001; Corradini et al., 2009). Les aérosols sulfatés ont aussi une signature spectrale caractéristique entre 700 et 1400 cm^{-1} , donnant lieu à deux maximum d'absorption centrés à environ 905 et 1170 cm^{-1} (Sellitto and Legras, 2016). Il découle de ce qui précède, que le SO₂ et les aérosols sulfates ont des signatures spectrales dans la même bande entre 700 et 1400 cm^{-1} qui sont bien claires dans la figure 2. Cependant, les méthodes de restitution du SO₂ à partir des données satellitaires et des instruments de mesures au sol, peuvent être significativement affectées par la coexistence du SO₂ et de ces aérosols dans le panache volcanique. L'impact de ces particules n'est jusqu'ici pas pris en compte, ce qui peut engendrer des erreurs dans l'estimation des émissions totales du SO₂. Un des objectifs de ce travail est d'évaluer la restitution conjointe du SO₂ et des aérosols sulfatés en utilisant des pseudo-observations de différents capteurs satellitaires et des mesures de télédétection depuis le sol.

Questions scientifiques et objectifs

Résumant l'objectif de cette thèse dans les points suivants :

1. Développer des nouvelles méthodes d'observation spatiale des aérosols sulfatés volcaniques.
2. Etudier la sensibilité de certains capteurs satellitaires à la présence concurrente du SO₂ et des aérosols sulfatés dans le même panache volcanique.
3. Evaluer la surestimation des concentrations de SO₂, si les sulfates coexistents dans le panache volcanique ne sont pas pris en considération en utilisant la télédétection au sol et spatiale.
4. Evaluer l'impact radiatif des aérosols sulfatés à l'échelle régionale et établir le bilan de masse de soufre.

Organisation du manuscrit

Les aspects scientifiques et techniques associés à cette thèse sont détaillés dans 5 chapitres.

1. Le premier chapitre présente des généralités sur les aérosols sulfatés et leur impact sur le climat. Nous examinons aussi les propriétés optiques et microphysiques des aérosols sulfatés et leurs méthodes d'observations disponibles.
2. Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons à la télédétection des aérosols d'une manière générale. Les équations physiques qui commandent le transfert de rayonnement sont détaillées. Ensuite, les différents modèles de transfert de rayonnement sont présentés. Une courte étude comparative de ces différents codes est détaillée dans cette partie. Le chapitre est clôturé en décrivant les méthodes connues pour l'inversion des propriétés optiques des aérosols dans l'IR.
3. Le troisième chapitre porte sur des études de sensibilité des mesures spatiales en géométrie nadir dans l'infrarouge thermique à la coexistence des aérosols sulfatés et du SO₂ dans le même panache volcanique. Ce chapitre comprend un résumé et l'article publié dans le journal Géosciences portant sur ces études de sensibilité.
4. Le quatrième chapitre est une application sur la restitution des sulfates à partir d'un instrument de mesure au sol en utilisant les méthodes de l'estimation optimale. Ce chapitre est composé, lui aussi, d'un résumé et d'un article publié dans le journal Atmospheric Measurements Techniques (AMT).
5. Le cinquième chapitre présente dans un premier temps la méthodologie de l'algorithme AEROIASI-Sulphates pour la restitution des aérosols sulfatés à partir des mesures IASI. Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article en discussion dans le journal Atmospheric Measurements Techniques (AMT).

Enfin, des conclusions sur la télédétection des aérosols sulfatés dans l'IR sont tirées et de nombreuses perspectives de recherche par ce travail sont ouvertes.

Chapitre 1

Généralités sur les aérosols sulfatés et les méthodes d'observations

1.1 Les aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques sont des particules solides ou liquides en suspension dans un gaz qui est l'atmosphère et ayant une taille qui varie de 1 nm à plusieurs dizaines de micromètres. Cette définition ne considère pas les hydrométéores comme les flocons de neige, les gouttes de pluie et les cristaux de glace dans les nuages. D'une manière générale, on parle plus d'une population d'aérosols que des aérosols individuels. Ces particules peuvent présenter des propriétés diverses qui varient avec le temps et l'espace, selon l'origine et le mode de formation et d'évolution de ces particules. Ces aérosols peuvent être classés selon plusieurs critères. Le plus répandu est celui qui est lié au mode de formation : on parle alors d'aérosols primaires et secondaires. Les aérosols primaires sont les particules qui sont directement émises dans l'atmosphère. C'est le cas, par exemple, des poussières produites par un effet d'arrachement du sol ou encore des sels marins. La cendre volcanique et les aérosols émis lors d'une combustion incomplète sont considérés aussi comme des aérosols primaires. Les aérosols secondaires sont, au contraire, des particules qui ont subi des processus de conversion chimiques à partir des gaz atmosphériques.

On distingue d'une manière générale les aérosols naturels d'origine marine, terrigène et volcanique et les aérosols anthropiques formés par les processus de combustion de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, tourbe et charbon), de biocarburants (bois et déchets d'animaux) ou bien de feux de végétation induits par l'homme. Il existe aussi d'autres sources anthropiques comme les activités de transport, le chauffage et les autres activités industrielles (extraction minières et cimenteries).

Les aérosols peuvent être classés selon leur composition chimique. On parle dans ce cas d'aérosols inorganiques ou organiques. Les aérosols organiques sont les particules carbonées contenant au moins un atome de carbone et issues de la combustion des énergies fossiles et de feux de biomasses, alors que les aérosols inorganiques sont essentiellement constitués de sulfates ou de nitrate d'ammonium.

Les aérosols sulfatés

Les aérosols sulfatés sont des particules issues de l'oxydation de certains gaz précurseurs en acide sulfurique (H_2SO_4). L'acide sulfurique, ainsi formé, peut se combiner ensuite avec des molécules d'eau pour former des gouttelettes d'acide sulfurique. Les aérosols sulfatés peuvent être lessivés par les précipitations et forment des pluies acides. L'origine de ces particules est double : naturelle ou anthropique. Les aérosols d'origine naturelle sont ceux formés après une éruption volcanique ou bien par dégazage passif mais aussi à partir des émissions océaniques, alors que ceux d'origine anthropique proviennent des activités industrielles. Ces derniers sont généralement secondaires. Les volcans à caractères effusifs peuvent émettre des aérosols sulfatés primaires sans qu'ils y aient de réaction d'oxydation dans l'atmosphère (Allen et al., 2002; Mather et al., 2003).

La présence de gouttelettes d'acide sulfurique au sein de la stratosphère en absence d'activité volcanique, a été observée pour la première fois par Christian Junge et Coworkers (Junge and Manson, 1961). D'où, le nom de couche de Junge. Cette couche permanente et

globale est située selon les mesures entre 15 et 25 km. Les premières observations montrent que ces particules ont un diamètre relativement petit ($r \geq 0.15 \mu\text{m}$) et contiennent typiquement un rapport de mélange de 75 % de H_2SO_4 et de 25% H_2O (SPARC, 2006).

1.2 Processus de formation des aérosols sulfatés

1.2.1 Gaz précurseurs

Les principaux gaz précurseurs qui participent à la formation des aérosols sulfatés sont :

Diméthylsulfure (CH_3SCH_3)

Le diméthylsulfure, abrégé en DMS et produit par l'activité phytoplanctonique, représente la source de soufre naturelle dominante émise par les océans. Il a été mesuré à la surface des océans par (Lovelock et al., 1972). Le bilan de soufre global ne peut pas être calculé sans l'apport du flux de soufre produit par les océans (Boucher, 2015). Les concentrations les plus importantes de DMS ont été enregistrées aux mois de Janvier dans l'Hémisphère Sud et de Juillet dans l'Hémisphère Nord qui correspondent à la production maximale des phytoplanctons. Le DMS est oxydé en général par l'hydroxyle (OH) et le nitrate (NO_3) en diméthysulfoxyde (DMSO) puis en SO_2 qui s'oxyde, à son tour, en H_2SO_4 , formant des particules d'aérosols sulfatés par nucléation. La durée de vie du DMS dans l'atmosphère marine est de quelques jours (Boucher, 2015). L'oxydation par OH se produit essentiellement aux niveaux des basses latitudes pendant la journée et par NO_3 dans les zones froides et sombres (Seinfeld and Pandis, 2006).

Oxysulfure de carbone (OCS)

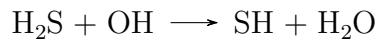
L'oxysulfure de carbone (OCS) ou le carbonyl sulfide en anglais est émis par les surfaces anoxiques, les océans et les volcans. Il est également formé à partir de l'oxydation dans l'atmosphère du disulfure de carbone (CS_2) et du DMS qui sont principalement dégazés depuis l'océan. Sa faible solubilité et sa longue durée vie dans la troposphère lui permettent d'être transporté jusqu'à la stratosphère, où il est facilement photodissocié en SO_2 qui s'oxyde à son tour en H_2SO_4 . Il est donc responsable du maintien de la couche d'aérosols sulfatés stratosphérique en période de repos volcanique. La durée de vie globale des OCS est estimée à environ 6 ans (Chin and Davis, 1995). Ces deux auteurs ont estimé une quantité totale émise du OCS dans l'atmosphère de l'ordre de 5.2 Tg dont 4.63 Tg dans la troposphère et 0.57 Tg dans la stratosphère. Quant aux volcans, ils émettent une quantité annuelle d'OCS entre 0.006 et 0.1 Tg/an (tableau 1.1).

Disulfure de carbone (CS_2)

Le disulfure de carbone (CS_2) est produit par l'industrie textile, les volcans et les zones marécageuses. Ce précurseur est caractérisé par une durée de vie courte dans la troposphère vu qu'il réagit rapidement avec le OH. Le taux de conversion du CS_2 en OCS mesuré en laboratoire est égal à 0.83 ± 0.08 (Stickel et al., 1993). Le CS_2 est donc responsable de la durée de vie longue des OCS dans la troposphère (Kremser et al., 2016). La masse de CS_2 émise par les volcans varie entre 1 et 2.8 Tg/an (tableau 1.1).

Sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un gaz incolore émis par les volcans et l'industrie pétrolière. Il réagit dans la troposphère avec l'hydroxyle OH selon cette réaction :



La durée de vie du H_2S selon cette réaction est de l'ordre de 70h (3 jours) (Seinfeld and Pandis, 2006). Le SH rentre dans une série de réaction pour former le SO_2 . Les volcans émettent une quantité de H_2S qui varie entre 0.006 et 0.1 Tg/an (tableau 1.1).

Dioxyde de Soufre (SO_2)

Le dioxyde de soufre peut être d'origine naturelle (émissions volcaniques) ou anthropique. Le SO_2 anthropique est produit par de nombreux procédés industriels, de combustion du bois, du charbon et des hydrocarbures (gaz et pétrole).

La figure 1.1, produite par Bauduin et al. (2016) à partir des mesures du satellite IASI, représente la répartition moyenne et globale des émissions de SO_2 proche de la surface durant 7 ans. Le résultat montre que les sources anthropiques se situent surtout en Asie (Chine et Russie) avec un maximum d'émission par la Chine (Krotkov et al., 2016). D'autres sources ont été identifiées dans la zone pétrolière du Moyen Orient notamment en Arabie Saoudite et au Golfe Persique. Les émissions de SO_2 dans cette dernière région varient entre 7 et 14 Tg/an, soit environ 6 à 12 % des émissions anthropiques globales (McLinden et al., 2016).

Les sources volcaniques dans cette figure correspondent aux volcans des Andes de l'Amérique centrale, d'Italie et de la Russie. Il est à noter que les volcans des zones de subduction contribuent à la plus grande quantité des émissions de SO_2 volcanique, dont les teneurs en SO_2 sont estimées entre 7.5 et 10.5 TgS/an (Halmer et al., 2002).

Le volume de SO_2 volcanique varie entre 1 et 25 % (tableau 1.1).

Table 1.1: Composition caractéristique des émissions volcaniques (e.g Symonds et al., 1998; Textor and Ernst, 2004). La variabilité des émissions dépend du type de magma et de l'activité volcanique.

Espèces	H_2O	CO_2	SO_2	H_2S	COS	CS_2	HCL	HBr	HF
%/vol	50-90	1-40	1-25	1-10	10^{-4} - 10^{-2}	10^{-4} - 10^{-2}	1-10	?	$< 10^{-3}$
Tg/an	?	75	1.5-50	1-2.8	0.006-0.1	0.007-0.096	0.4-11	0.0078-0.1	0.006-6

1.2.2 Processus chimiques et microphysiques de formation des aérosols sulfatés volcaniques

1.2.2.1 Processus chimiques

L'acide sulfurique est formé à partir de l'oxydation du SO_2 selon deux processus de conversion chimique en phase gazeuse ou aqueuse qui dépendent des paramètres physiques du

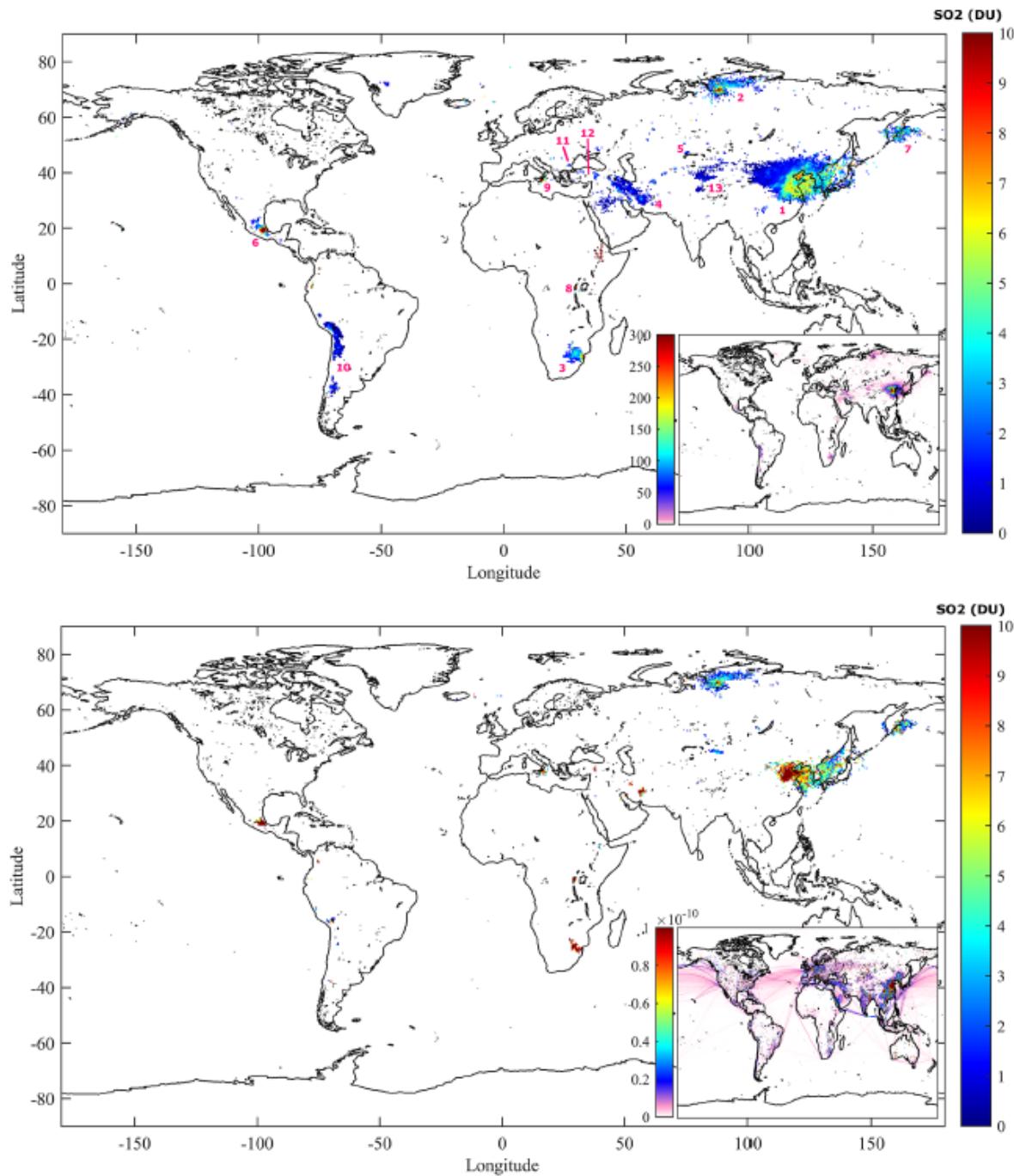
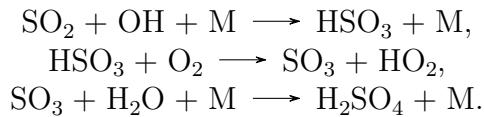


Figure 1.1: Cartes de répartition mondiale des colonnes de SO₂ moyennées entre le 1 Janvier 2008 et le 30 Septembre 2014, à partir des mesures de IASI (Bauduin et al., 2016). La carte en haut correspond aux mesures de jour et celle en bas aux mesures de nuit. La carte intérieure dans le panneau supérieur représente le nombre total de mesures réussies (après le filtre selon les incertitudes totales sur les mesures SO₂). Les émissions anthropiques du SO₂ en $\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-2}$ fournie par l'inventaire EDGARV4.2 sont représentées dans la carte intérieure dans le panneau inférieur. Les sources d'émission sont montrées par des numéros.

milieu.

Pour une éruption volcanique assez forte dont les émissions atteignent la stratosphère,

la majorité des réactions se produisent en phase gazeuse par réaction avec les radicaux hydroxyles (Stockwell and Calvert, 1983). Ces derniers ont un rôle très important dans l'oxydation de la majorité des espèces chimiques de l'atmosphère. Les réactions d'oxydation en phase gazeuse s'écrivent ainsi (Seinfeld and Pandis, 2006) :



Les deux dernières réactions sont très rapides et le trioxyde de soufre (SO_3) en présence de la vapeur d'eau se convertit rapidement en H_2SO_4 . Quant au produit M, il représente une espèce inerte qui peut être le diazote (N_2) ou dioxygène (O_2) nécessaire pour absorber l'excès de l'énergie cinétique des réactifs.

Dans la stratosphère, le taux de formation des sulfates volcaniques "S" peut être calculé ainsi :

$$S = k_c[\text{SO}_2][\text{OH}] \quad (1.1)$$

Où :

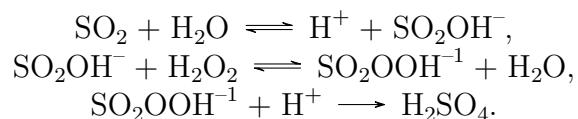
- k_c est la constante de conversion (exprimé en $\text{cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- Concentrations respectives de $[\text{SO}_2]$ et $[\text{OH}]$ exprimée en molécules cm^{-3} .

La concentration de OH est très variable et se caractérise par un cycle diurne. Les mesures faites sur le volcan Kilauea à Hawaï ont donné des valeurs de k_c qui s'étalent entre 2.29×10^{-13} et $1.42 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ durant le jour et entre 1.64×10^{-13} et $1.06 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ durant la nuit (Pattantyus et al., 2018). La variation de S serait dans ce cas comprise entre 0.8 et 5 % h^{-1} durant le jour et entre 0.01 et 0.07 % h^{-1} durant la nuit.

En phase aqueuse la transformation du SO_2 en H_2SO_4 se produit d'une façon très rapide principalement dans les nuages et le brouillard. 60 à 80 % du SO_2 troposphérique sont lessivés selon ce processus (Reeves and Penkett, 2003). Le SO_2 se dissout facilement dans l'eau et peut former trois espèces chimiques différentes en fonction du pH et de la température (Seinfeld and Pandis, 2012) :

- Pour un pH entre 2 et 7, on a la formation de l'ion bisulfate (HSO_3^-).
- Pour un $\text{pH} \leq 2$, on a la formation de dioxyde de soufre ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) associé à des molécules d'eau.
- Pour un pH basique ≥ 7 , on a la formation de l'ion sulfite SO_3^{2-} et aussi du H_2SO_4 indissocié.

La réaction de transformation en phase aqueuse peut être réalisée par quatre oxydants : O_3 , H_2O_2 , O_2 et NO_2 . Dans un nuage, le plus rapide de ces derniers est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en raison de sa solubilité dans l'eau. Les équations chimiques de ce processus sont représentées par cette série :



La réaction en phase aqueuse entre le SO₂ et le H₂O₂ est exprimée selon Hoffman (1985) comme suit :

$$\frac{-d([SO_2](aq))}{dt} = k[H^+][H_2O_2][SO_2](aq) \quad (1.2)$$

où k = 9,1 ($\pm 0,5$) × 10⁷ M⁻² s⁻¹ calculé par Caffrey et al. (2001). Dans le cas où le SO₂ est entièrement converti en sulfates, l'équation de la variation de la concentration des sulfates SO₄²⁻ s'écrit ainsi :

$$\frac{d([SO_4^{2-}](aq))}{dt} = k[H^+][H_2O_2][SO_2](aq) \quad (1.3)$$

Le taux d'oxydation du SO₂ selon cette réaction est 3,26 M s⁻¹ qui représente environ 50% de diminution du [SO₂](aq) par seconde (Pattantyus et al., 2018). Cette conversion assez rapide supposait une concentration homogène du H₂O₂ et une concentration élevée du SO₂ dans le panache volcanique.

La réaction avec l'ozone O₃ est moins rapide que celle avec H₂O₂, alors que l'oxydation avec le O₂ est plus rapide en présence de catalyseurs comme le manganèse (Mn) ou le fer (Fe).

L'oxydation du SO₂ en sulfate dans les nuages volcaniques implique des processus plus complexes en phase aqueuse et gaseuse. Le SO₂ peut être oxydé en phase aqueuse par l'O₂ catalysé par Fe et Mn (Seinfeld and Pandis, 2012) et par des espèces riches en halogènes (HOBr ou HOCl) (von Glasow and Crutzen, 2003). De plus, les réactions d'oxydation dans les nuages volcaniques dépendent de nombreuses variables comme l'insolation, l'humidité relative, la température, le pH et les concentrations des différentes espèces de gaz volcaniques (Eatough et al., 1994). Le taux de production d'aérosols sulfatés volcaniques est encore mal connu. Une large gamme de taux de formation de ces aérosols observés dans différents environnements volcaniques figure dans les travaux de Pattantyus et al. (2018).

L'acide sulfurique peut être neutralisé par l'ammoniac (NH₃) et peut former en conséquence du sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄, du bisulfate d'ammonium (NH₄HSO₄) et de la letovicite (NH₄)₃H(SO₄)₂.

1.2.2.2 Processus microphysiques

Après les processus chimiques conduisant à la formation du H₂SO₄ gazeux ayant une pression de vapeur saturante très faible, il passe rapidement en phase particulaire par des processus microphysiques comme la nucléation et la condensation. Ces processus modifient le nombre total d'aérosols et leur distribution de taille, ainsi que leur durée de vie et composition chimique.

Nucléation

Pour la nucléation, le processus est complexe et désigne la transformation de molécules de la phase gazeuse en agrégat de molécules appelé noyau d'aérosol (Boucher, 2015). Dans

le cas de la formation des aérosols sulfatés, la nucléation se produit lorsque la pression partielle du gaz H_2SO_4 excède la pression de vapeur saturante et se condense rapidement en gouttelettes de H_2SO_4 et H_2O . Dans la stratosphère, la vapeur d'eau est relativement faible, d'où la condensation du H_2SO_4 et de la vapeur d'eau vers de nouveaux aérosols par nucléation homogène selon un système binaire $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Hamill et al., 1990). Le taux de nucléation est maximal dans la région de la tropopause tropicale inférieure (Weigel et al., 2011).

Pour la nucléation homogène, la température, la taille petite des particules et la forte humidité relative sont des paramètres idéaux (Kulmala et al., 2012). Toutefois, il existe aussi une nucléation hétérogène où le changement de phase est beaucoup plus facile en présence de surfaces étrangères comme les ions (Merikanto et al., 2007).

Condensation, coagulation et évaporation

Une fois formés, les nouveaux aérosols peuvent se développer davantage par condensation ou coagulation. En effet, quand le premier agrégat moléculaire est formé par nucléation, les molécules d'eaux et de H_2SO_4 en phase gazeuse se fixent sur ce noyau à des pressions de vapeur saturantes contribuant ainsi à la croissance de cet agrégat, c'est la condensation.

La coagulation est au contraire, un processus par lequel les aérosols entrent en collision et s'agglomèrent entre eux pour former des particules de taille plus grande. Elle est plus importante quand le nombre d'aérosols est plus élevée notamment dans les régions polluées.

La nucléation et la coagulation des aérosols de sulfates peuvent se produire en un laps de temps court (Deshler, 2008). Au niveau de la stratosphère, le temps nécessaire pour la formation des aérosols sulfatés est de 35 jours (Gregg J. S. Bluth and Krueger, 1997), où la condensation peut persister et croître pendant toute la durée de vie des sulfates (Kremser et al., 2016). Plus haut, au sommet de la stratosphère (entre 32 et 35 km), les sulfates peuvent s'évaporer. On peut ainsi trouver le soufre en phase gazeuse et la concentration en aérosols diminue rapidement.

Dépôt sec et humide

Le cycle des aérosols sulfatés s'achève par leur dépôt au niveau des surfaces océaniques et continentales selon deux mécanismes distincts : le dépôt sec et le dépôt humide appelé aussi lessivage. Le dépôt sec est la voie de transfert des aérosols en absence de précipitation. Il peut se faire par sédimentation pour les plus gros aérosols ou bien par les turbulences atmosphériques pour les petites particules. Le dépôt humide intervient sous les nuages dû aux flux descendants des précipitations et au niveau des nuages lors de la formation des précipitations. Dans la troposphère, les aérosols sulfatés sont efficacement éliminés par les deux voies avec une dominance de la voie humide (Seinfeld and Pandis, 2006) ce qui explique la durée de vie courte de ces aérosols (1 à 2 semaines).

1.3 Propriétés microphysiques et optiques des aérosols : cas particulier des aérosols sulfatés

Pour mieux comprendre la contribution des aérosols sulfatés sur le transfert radiatif, nous sommes amenés à étudier les propriétés microphysiques et optiques des aérosols d'une manière générale.

1.3.1 Propriétés microphysiques

Il est important de caractériser les aérosols sulfatés par leurs propriétés intrinsèques : taille, forme et composition chimique. Cette caractérisation permet de mieux comprendre l'interaction des aérosols avec le rayonnement et d'évaluer leur impact sur le bilan radiatif.

1.3.1.1 Distribution de taille

D'une manière générale, la taille des aérosols s'étend sur quatre ordres de grandeurs allant de quelques nanomètres à environ $100 \mu\text{m}$. A noter que les poussières, le pollen et les sels marins ont une taille supérieure à $1 \mu\text{m}$, alors que les aérosols sulfatés stratosphériques ont un rayon supérieur à $0.15 \mu\text{m}$ (SPARC, 2006). Leurs tailles dépendent généralement des températures locales ou de la teneur en vapeur d'eau du milieu (Steele and Hamill, 1981).

La distribution de taille des aérosols sulfatés peut être modélisée à travers une distribution log-normale mono-modale définie par $n(r)$ exprimée en particules par cm^{-4} et qui représente le nombre d'aérosols par unité de volume compris entre les rayons r et $r+dr$:

$$n(r) = \frac{dN}{dr} = \frac{N_0}{r \ln(\sigma_r) \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r/r_m)}{\ln(\sigma_r)} \right)^2 \right] \quad (1.4)$$

où N_0 est le nombre total de particules par cm^{-3} , r_m est le rayon géométrique moyen et σ_r est la largeur de la distribution de taille. La distribution de taille peut être exprimée également en fonction du volume et de la surface.

La figure 1.2 présente la distribution de taille des aérosols sulfatés avant et après l'éruption du Mont Pinatubo en 1991. Des mesures à partir de ballons ont été effectuées dans les régions de Laramie et Wyoming. Deshler et al. (1992) et Grainger and Highwood (2003) montrent que le nombre total de particules augmente de deux ordres de grandeur après l'éruption volcanique. La distribution de taille des aérosols sulfatés est dans ce cas bimodale : un mode de nucléation avec des particules de rayon compris entre quelques dizaines de nanomètres et $0.2 \mu\text{m}$ et un mode d'accumulation constitué de particules ayant une taille entre environ 0.2 et $1 \mu\text{m}$. La distribution bimodale des aérosols sulfatés a été observée pour une couche d'aérosols au-dessous de 22 km , alors que la distribution monomodale a été identifiée pour une couche d'aérosol se situant au-dessus de 22 km (Grainger and Highwood, 2003).

On exprime souvent la distribution de taille des aérosols avec des paramètres effectifs tels que le rayon effectif r_e et le nombre de particules effectifs N_e . r_e est directement lié aux propriétés d'extinction de la couche d'aérosol et s'avère le paramètre le plus convenable

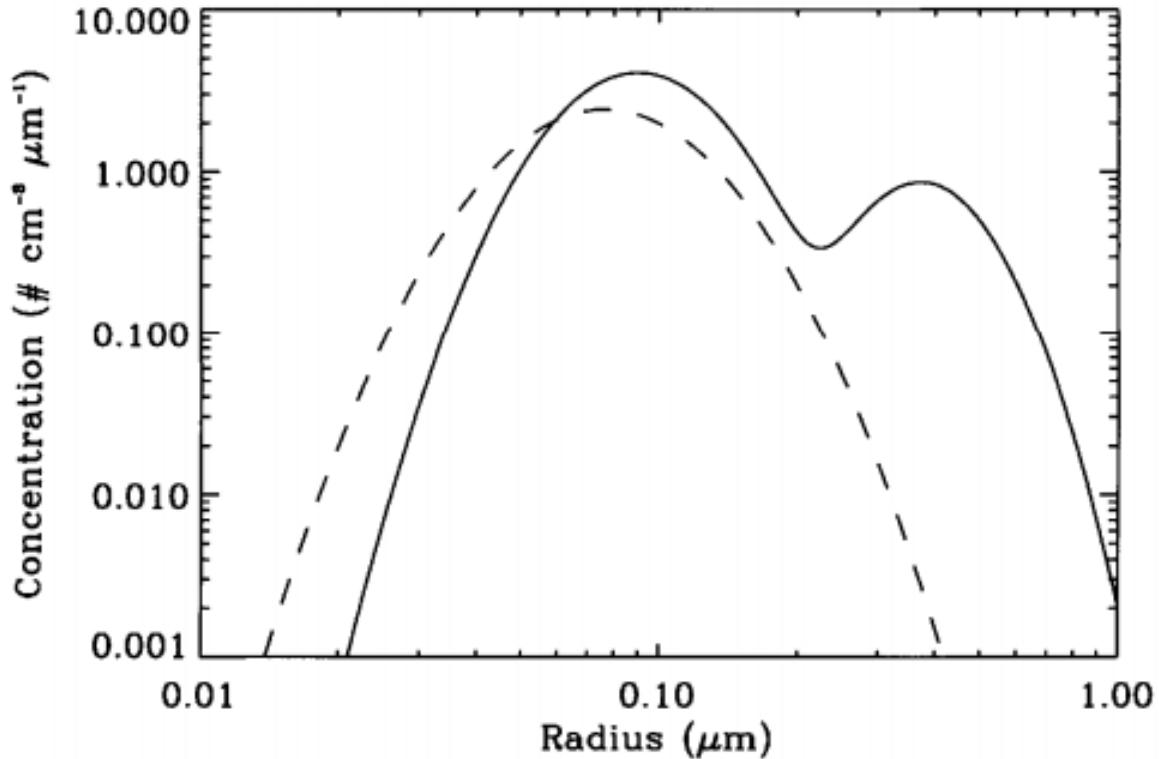


Figure 1.2: Distribution de taille des aérosols sulfatés mesurée à 41 degN avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) l'éruption du volcan Pinatubo (Deshler et al., 1992).

pour l'étude interaction aérosol-climat. Ces deux quantités sont définies selon (Korolev et al., 1999).

$$r_e = \frac{\int r^3 n(r) dr}{\int r^2 n(r) dr} \quad (1.5)$$

$$N_e = \frac{(\int r^2 n(r) dr)^3}{(\int r^3 n(r) dr)^2} \quad (1.6)$$

Si on fixe σ_r , on peut écrire alors :

$$r_e = r_m e^{2.5 \ln^2 \sigma_r} \quad (1.7)$$

$$N_e = N_0 e^{-3.0 \ln^2 \sigma_r} \quad (1.8)$$

A partir de ces deux quantités, on peut calculer la masse effective d'une population d'aérosols (exprimée en g/m³) :

$$M_e = \frac{4}{3} \pi \rho(c) r_e^3 N_e \quad (1.9)$$

$\rho(c)$ est la densité des aérosols sulfatés en fonction de la concentration du H₂SO₄

1.3.1.2 Forme des particules

La détermination de la forme des particules n'est pas aussi simple pour les scientifiques qui cherchent à modéliser les propriétés optiques et microphysiques des particules. Plusieurs algorithmes d'inversion utilisent la théorie de Mie et supposent la sphéricité des particules. La théorie de Mie est une solution aux équations Maxwell pour une particule sphérique caractérisée par son diamètre et son indice de réfraction complexe. Les poussières présentent des formes non sphériques et cette hypothèse peut entraîner des erreurs sur le calcul du transfert radiatif (Allen et al., 2002). Les aérosols sulfatés étant des gouttelettes liquides en suspension, leur forme reste quasi-sphérique, ce qui nous permet de pouvoir utiliser un code de Mie standard pour le calcul de leurs propriétés optiques.

1.3.1.3 Composition chimique

La concentration des gouttelettes d'acide sulfurique acqueuse varie entre 10 et 70 % pour les aérosols troposphériques s'ils ne sont pas neutralisés par l'ammoniac alors qu'elle varie entre 40 et 80 % pour les aérosols stratosphériques (Tisdale et al., 1998). Steele and Hamill (1981) ont montré que la composition chimique des aérosols sulfatés varie avec les changements de température et d'humidité au niveau de la stratosphère. Ils ont montré que pour des pressions partielles de vapeur d'eau entre 10^{-4} et 10^{-3} mb à 100 mb et des températures qui varient entre 210 et 250 K, la concentration des gouttelettes en acide sulfurique varie entre 59 et 86 %.

La restitution de la composition chimique des aérosols sulfatés est un problème difficile, car elle nécessite de nombreuses hypothèses pour être résolue. On considère que toutes les particules dans la même couche d'aérosols ont la même concentration en H_2SO_4 . Cette concentration est variable selon l'altitude de la couche d'aérosols dans l'atmosphère et la teneur en humidité.

1.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques traduisent l'interaction des aérosols avec le rayonnement électromagnétique. Ces propriétés dépendent à la fois de la longueur d'onde et des propriétés microphysiques de l'aérosol. Les principaux paramètres utilisés dans l'équation du transfert radiatif, qui va être détaillée dans le chapitre 2. sont : l'épaisseur optique des aérosols, l'albédo de diffusion simple et le facteur d'asymétrie.

1.3.2.1 Absorption et diffusion

Les aérosols absorbent et/ou diffusent le rayonnement électromagnétique. La diffusion dépend de la taille de la particule en comparaison avec la longueur d'onde incidente λ . La théorie de Mie et l'approximation de Rayleigh permettent de décrire le processus physique de la diffusion. Si la taille de la particule est de même ordre de grandeur que la longueur d'onde, on applique la théorie Mie (figure 1.3). Dans le cas où la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde ; on applique dans ce cas l'approximation de Rayleigh. Quand la taille de la particule est largement supérieure à la longueur d'onde, dans le cas de l'interaction du rayonnement solaire avec des gouttelettes précipitantes ou des cristaux de glace, on applique alors les lois de l'optique géométrique.

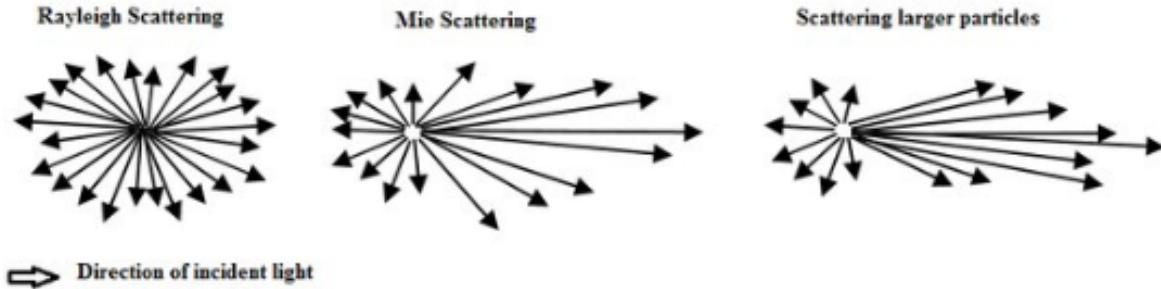


Figure 1.3: Schéma décrivant la diffusion de la lumière par des particules ayant des tailles différentes. La taille augmente de gauche à droite.

Les propriétés de diffusion et d'absorption sont déterminées à partir de l'indice complexe de réfraction m d'un milieu donné, qui dépend de la longueur d'onde λ et qui est défini par :

$$m(\lambda) = m_r(\lambda) - im_i(\lambda) \quad (1.10)$$

Dans l'équation 1.10, m_r est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le milieu et celle dans le vide. La partie imaginaire est représentée par m_i . L'indice de réfraction porte l'information sur la composition chimique de l'aérosol et il peut être mesuré en laboratoire. Au premier ordre, la partie réelle traduit la diffusion et la partie imaginaire l'absorption.

La figure 1.4 montre la variation de l'indice complexe de réfraction du H_2SO_4 à partir des mesures de Biermann et al. (2000) à 215K, dans la région de l'IR entre 600 et 2500 cm^{-1} . On note que le maximum d'absorption, identifié comme le maximum de la partie imaginaire de l'indice de réfraction se situe entre 700 et 1400 cm^{-1} . Les valeurs de la partie réelle et imaginaire augmentent quand le rapport du mélange de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ augmente aussi. La partie imaginaire atteint un maximum à 1170 cm^{-1} et un autre moins prononcé à 905 cm^{-1} , qui correspondent à la région du maximum d'absorption moléculaire du H_2SO_4 indissocié. Il existe un troisième maximum d'absorption identifié à 1050 cm^{-1} qui correspond à l'absorption par les ions bisulfite HSO_4^{-1} . Cette bande n'est pas utilisée pour les travaux de cette thèse car elle présente des interférences avec la bande de l' O_3 .

1.3.2.2 Fonction de phase

La fonction de phase $P(\theta)$ qui dépend de l'angle de diffusion θ (l'angle formé entre le rayon incident et la normale à la surface), décrit la distribution angulaire du rayonnement diffus par les aérosols. Il correspond au rapport entre l'intensité du rayonnement diffusé $I(\theta)$ dans une direction et l'intensité du rayonnement diffusé dans toutes les directions.

$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^\pi I(\Theta) \sin(\Theta) d(\Theta)} \quad (1.11)$$

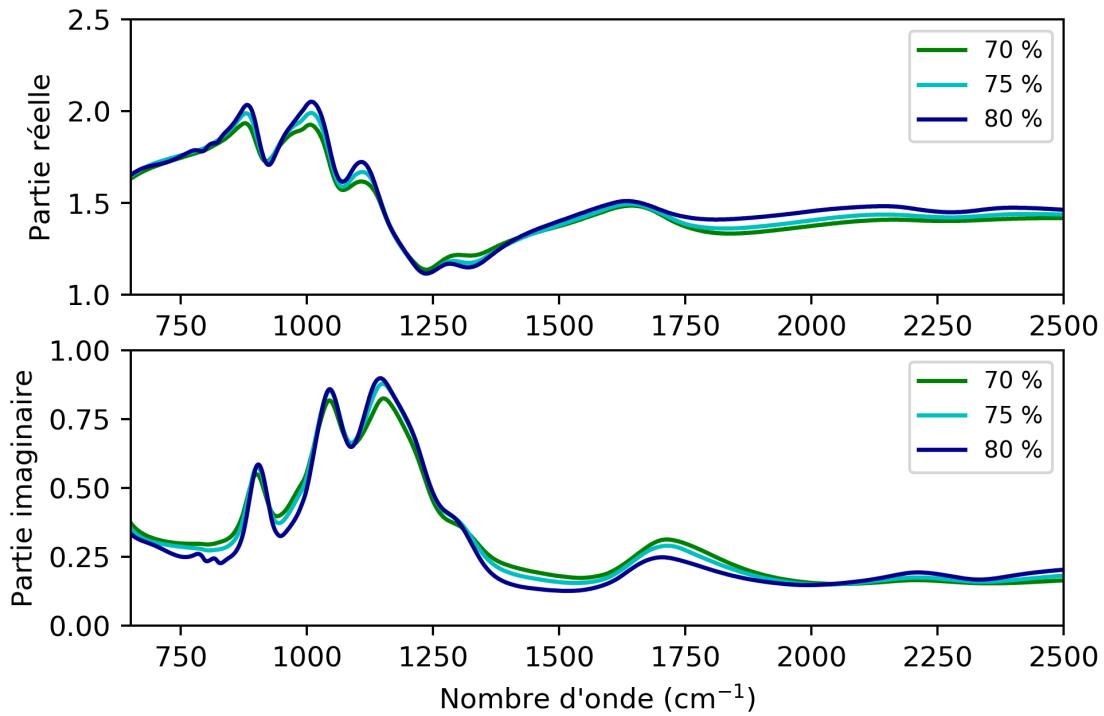


Figure 1.4: Variation de l'indice complexe de réfraction du H₂SO₄ à partir des mesures de bierman à 215K. Les courbes correspondent à 3 rapports de mélange différents de H₂SO₄.

1.3.2.3 Facteur d'asymétrie g

Le facteur d'asymétrie g est utilisé pour quantifier la direction principale de la diffusion. Il est défini par la moyenne pondérée par P(θ) du cosinus de l'angle de diffusion.

$$g = \langle \cos(\Theta) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin(\Theta) \cos(\Theta) p(\Theta) d\Theta \quad (1.12)$$

Si g vaut 1, tout le rayonnement est diffusé vers l'avant. Si g vaut -1, tout le rayonnement est diffusé vers l'arrière. g est égale à 0 dans le cas d'une diffusion symétrique et isotrope. Pour les aérosols sulfatés volcaniques, ce paramètre varie entre 0.7 et 0.8 (Derimian et al., 2012).

1.3.2.4 Section efficace et coefficient d'extinction

La section efficace de l'aérosol représente une surface équivalente de la particule associée à son degré d'interaction avec le rayonnement électromagnétique qui peut être atténué par diffusion et/ou par absorption. On définit alors la section efficace d'extinction σ_{ext} (exprimée en cm²) comme la somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} (cm²) et de la section efficace de diffusion σ_{diff} (cm²). La nomenclature dans ce chapitre est basée sur celle définies par Liou (2002).

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.13)$$

Le facteur d'efficacité d'extinction Q_{ext} est le rapport entre la section efficace d'extinction

et la section géométrique de la particule (égale à πr^2).

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi r^2} \quad (1.14)$$

On peut intégrer le facteur d'extinction pour un ensemble de particule ayant une distribution de taille $n(r)$ pour obtenir le coefficient d'extinction k_{ext} (exprimé en cm^{-1}) :

$$k_{ext} = \int_0^\infty \pi r^2 Q_{ext}(r) n(r) dr \quad (1.15)$$

Dans le cas des aérosols sulfatés volcaniques, le coefficient d'extinction est relativement sensible à la température de la couche d'aérosols, mais dépend surtout de la concentration en H_2SO_4 , du rayon effectif et du nombre de particule (Sellitto and Legras, 2016).

1.3.2.5 Albédo de diffusion simple

Le rapport entre la section efficace de diffusion et la section efficace d'extinction définit l'albédo de diffusion simple :

$$\varpi_0 = \frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \quad (1.16)$$

Ainsi, ϖ_0 est la fraction du rayonnement électromagnétique diffusé. ϖ_0 vaut 1 pour des aérosols 100 % diffusantes. Les aérosols sulfatés ont un ϖ_0 égal à 1 dans l'UV et le VIS et entre 0.05 et 2.0 dans l'IR (Sellitto and Legras, 2016).

1.3.2.6 Epaisseur optique et coefficient d'Ångström

L'épaisseur optique des aérosols (AOD) notée τ , nombre sans dimension, d'une couche d'aérosols située entre $s1$ et $s2$, représente l'extinction du rayonnement incident due à la présence des particules dans cette couche. Elle est définie par l'intégrale du coefficient d'extinction k_{ext} sur la verticale. L'épaisseur optique des aérosols varie en fonction de la longueur d'onde et peut atteindre des valeurs supérieures à 0.5 dans le visible.

$$\tau = \int_{s1}^{s2} k_{ext}(s) ds \quad (1.17)$$

Le coefficient d'Ångström α donne des informations sur la distribution en taille des particules. Il est calculé à travers la loi d'Ångström en fonction des valeurs d'épaisseur optique τ_1 et τ_2 aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-\alpha} \quad (1.18)$$

A partir de l'équation 1.18, on peut donc écrire :

$$\alpha = - \frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (1.19)$$

Des valeurs proches de 0 du coefficient d'Ångström décrivent une population d'aérosols dans le mode grossier, tandis que des valeurs supérieures à 1 et proche de 2, traduisent

une prédominance des aérosols fins. Watson and Oppenheimer (2000) ont trouvé des valeurs de 1.63 du coefficient d'Ångström pour les aérosols sulfatés de l'Etna après une éruption appauvrie en cendre volcanique en Juillet 1999 et ceci en utilisant des photomètres solaires. Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées à Lampédouse (une valeur moyenne de 1.61 ± 0.06) après l'éruption volcanique de l'Etna du 26-29 Octobre 2013 (Sellitto et al., 2016).

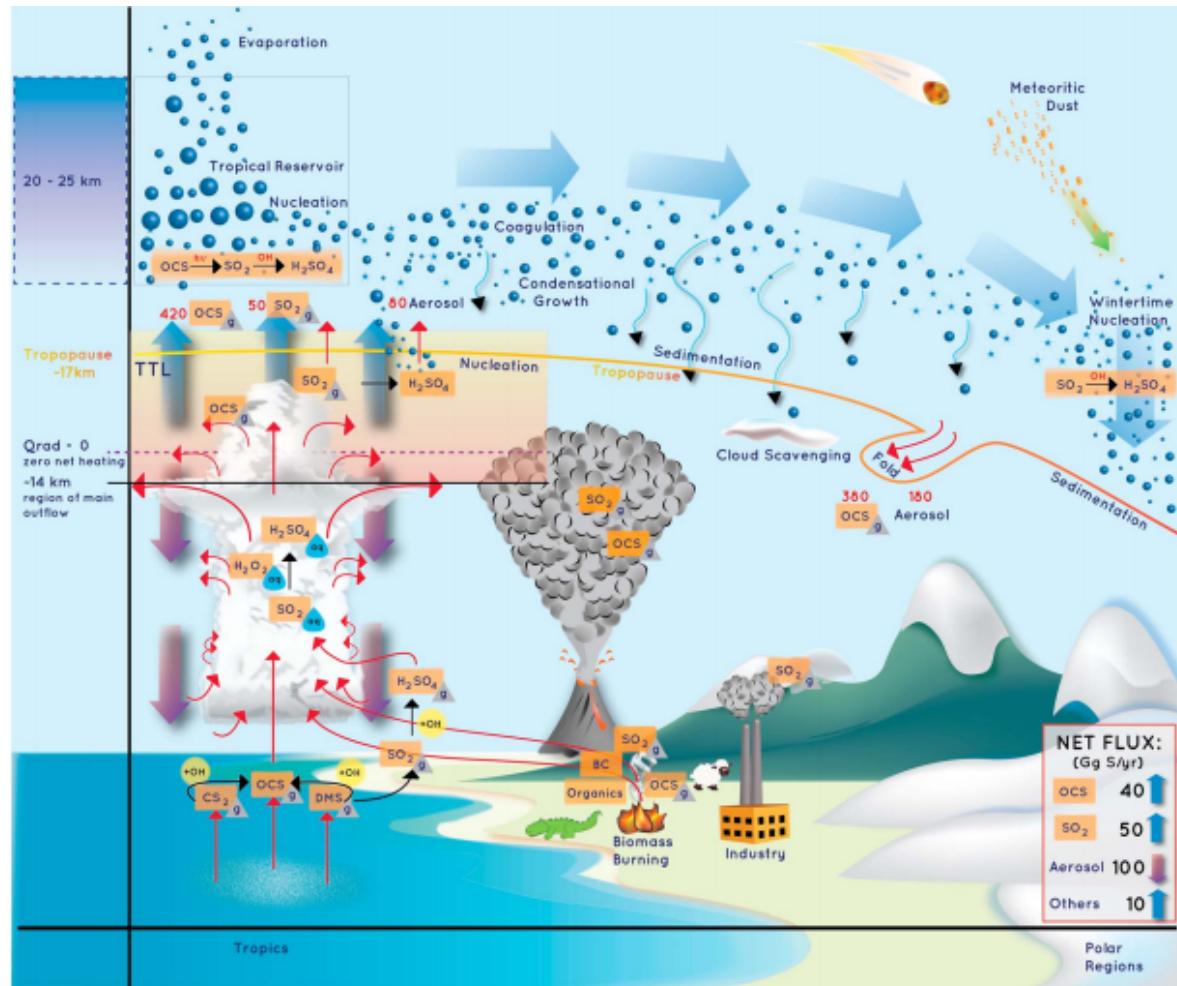


Figure 1.5: Schéma des différents processus impliqués dans le cycle de vie des aérosols stratosphérique (Kremser et al., 2016).

Les flèches bleues épaisses correspondent à la circulation stratosphérique de Brewer-Dobson qui consiste à une lente ascendance des masses d'airs qui sont ensuite advectées vers les moyennes latitudes et les régions polaires.

Les flèches rouges montrent le processus de transport et les flèches bleues minces représentent les processus de sédimentation de la stratosphère jusqu'à la troposphère

1.4 Transport des aérosols sulfatés dans la stratosphère

Les processus de formation et de transport des aérosols sulfatés sont présentés dans la figure 1.5. Les principales voies de transport de soufre au niveau de la stratosphère

correspondent aux éruptions volcaniques, aux systèmes de convection tropicale et aux moussons asiatiques :

- Les éruptions volcaniques représentent le facteur principal qui contrôle la variabilité des aérosols stratosphériques surtout lorsqu'elles sont très fortes et épisodiques. Dans ce cas, le soufre est directement injecté dans la basse stratosphère. Une éruption volcanique, aux moyennes et hautes latitudes, induit l'augmentation des concentrations d'aérosols et leur transport vers les pôles. Cependant, certaines études récentes ont prouvé que le soufre, une fois injecté dans la haute troposphère peut être transporté jusqu'à la stratosphère (Vernier et al., 2011; Solomon et al., 2011).
- Les composés soufrés émis dans la troposphère peuvent être transportés aussi par des systèmes de convection tropicale vers la zone de transition entre la troposphère et la stratosphère, appelée TTL ou Tropical Tropopause Layer, d'où ils sont transportés dans la stratosphère. Une fois dans la stratosphère, les processus chimiques en phase gazeuse interviennent pour former les aérosols sulfatés (figure 1.5).
- La troisième voie de transport des aérosols sulfatés se fait par les moussons asiatiques. Pendant l'été, l'anti-cyclone de mousson piège une partie des composés émis par les zones polluées de l'Asie et transportés dans la TTL par la convection. On observe une couche d'aérosols d'origine anthropique appelé ATAL (Asian Tropical Aerosol layer).

1.5 Impact des aérosols sulfatés sur le climat

Les aérosols sulfatés jouent un rôle important dans l'équilibre radiatif de la terre (figure 1.6). Ils diffusent le rayonnement solaire entrant et diminuent ainsi le flux descendant vers les basses couches de l'atmosphère, d'où, une baisse de la température globale et un refroidissement à la surface (McCormick and Veiga, 1992). Les aérosols sulfatés absorbent aussi le rayonnement dans l'IR contribuant aussi à un refroidissement global en cas d'éruptions volcaniques majeures (Ridley et al., 2014; Robock, 2000) et à un réchauffement local (Stenchikov et al., 1998). Les études récentes ont montré que les éruptions volcaniques importantes entraînent une augmentation de l'épaisseur optique des aérosols stratosphériques à l'échelle globale (e.g., Bourassa et al., 2012; Rieger et al., 2015). Après l'éruption du volcan Pinatubo en Philippines datant de 1991 (figure 1.7), Dutton and Christy (1992) ont montré que l'épaisseur optique des aérosols stratosphériques contribue au réchauffement de la stratosphère et par ailleurs au refroidissement de la troposphère (Dutton and Christy, 1992). Cette éruption a induit un hiver chaud au dessus de l'Amérique du Nord et l'Eurasie (Robock and Mao, 1992). Autrement dit, le réchauffement de la stratosphère tropicale a augmenté l'anomalie de température au niveau des moyennes latitudes. Cet effet a augmenté le gradient de température entre les deux zones et la circulation zonale dans la stratosphère. Ce mécanisme induit une production des vents d'Ouest dans la basse troposphère et une modification de la circulation troposphérique qui favorise l'hiver chaud.

Les processus qui commandent le cycle des aérosols stratosphériques et leurs impacts sur le climat sont pratiquement identiques pour les aérosols troposphériques. La différence

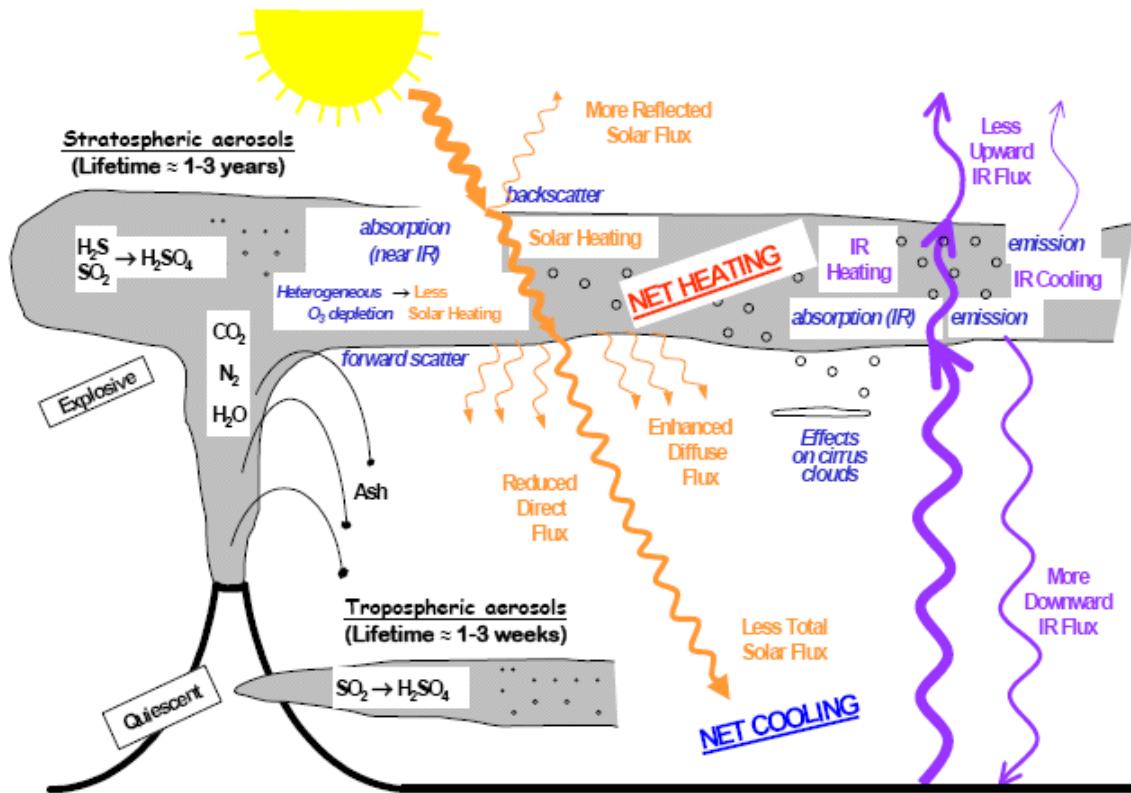


Figure 1.6: Schéma résumant l'impact des émissions volcaniques sur l'atmosphère (Robock, 2000).

réside dans la durée de vie des aérosols stratosphériques qui est plus longue et qui peut durer des mois voire des années, alors que dans la troposphère, la durée de vie de ces aérosols est relativement courte (1 à 2 semaines) en raison du dépôt humide.

Au niveau de la troposphère, ces aérosols peuvent agir comme des noyaux de condensation (Cloud Condensation Nuclei CCN en anglais) et modifient les propriétés radiatives des nuages (effet indirect) (Twomey, 1974). La diminution de la taille des gouttelettes forme en quelques heures des nuages non précipitant qui ont un effet parasol et un effet de serre qui peut avoir un impact sur la circulation atmosphérique mondiale (Nober et al., 2003). Les aérosols sulfatés participent aussi à la destruction de la couche d'ozone en combinaison avec les composés halogénés d'origine anthropique : une réduction de 2 % dans les tropiques et environ 7% dans les latitudes moyennes de la colonne d'ozone a été enregistrée après l'éruption du volcan Pinatubo (Solomon, 1999a).

Autres impacts des aérosols sulfatés

Outre l'impact sur le climat, les aérosols sulfatés peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine. Formés majoritairement par des particules fines de taille bien inférieure à $2.5 \mu m$, ces particules ont une vitesse de sédimentation lente. Ils peuvent s'accumuler dans la couche limite et pénétrer profondément dans les poumons provoquant ainsi des symptômes d'asthme et des maladies cardiovasculaires (Thordarson and Self, 2003).



Figure 1.7: Panache volcanique après l'éruption du volcan Pinatubo (1991).

Les aérosols sulfatés ont aussi des effets sur la végétation, les sols et les eaux souterraines (Delmelle, 2003; Oppenheimer et al., 2006). Les nuages volcaniques riches en acide sulfurique sont très corrosifs et peuvent endommager le moteur des avions (Carn et al., 2005).

1.6 Méthodes d'observation des aérosols sulfatés volcaniques

La détermination des concentrations des gaz et des particules émis par les volcans est une étape importante qui permet de comprendre le processus de dégazage volcanique et l'influence des aérosols sur le transfert de rayonnement solaire et terrestre. Il existe plusieurs méthodes d'observations : les prélèvements in situ, la télédétection au sol et la télédétection spatiale.

Le mot télédétection est un mot général qui désigne l'ensemble des techniques qui permettent d'étudier à distance des objets ou des phénomènes, en utilisant les propriétés du rayonnement électromagnétique émis, absorbé, ou diffusé par les objets qu'on observe. Suivant l'origine du rayonnement, on distingue deux types de télédétection : La **télédétection passive** et la **télédétection active**. Si le capteur satellitaire mesure le rayonnement naturellement disponible, on parle alors d'une télédétection passive. Dans le cas où le rayonnement est produit par l'instrument pour éclairer la cible, on parle alors d'une télédétection active, dont les applications les plus connues sont le lidar (domaine UV/VIS/NIR) et le radar (dans le domaine des micro-ondes).

1.6.1 Prélèvement in situ

L'échantillonnage des aérosols sulfatés primaires et secondaires dans un panache volcanique est une étape difficile et complexe. Certains travaux ont caractérisé ces aérosols dans des régions proximales des cratères émissifs en utilisant des impacteurs (e.g Martin et al., 2011; Mather et al., 2003). Ces mesures permettent d'élaborer une caractérisation physico-chimique détaillée des particules à l'échelle locale.

La caractérisation des aérosols sulfatés troposphériques et stratosphérique est plus simple et se fait à travers les mesures aéroportées ou de mesures ballon. Les ballons légers portent des compteurs optiques de particules qui permettent d'avoir une distribution en taille des aérosols, et aussi des sondes à rétrodiffusion qui mesurent la diffusion moléculaire et particulaire (Vernier et al., 2018).

1.6.2 Télédétection au sol

Les aérosols volcaniques peuvent être mesurés depuis le sol par des méthodes de télédétection actives ou passive. Le réseau AERONET (voir figure 1.8), faisant appel à la télédétection passive, a été mis en place par le Goddard Space Flight Center (NASA) et le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA). Il englobe plus de 600 photomètres solaires qui permettent de mesurer les propriétés optiques des aérosols à des longueurs d'ondes différentes. D'autres instruments passifs tels que le radiomètre MFRSR (Multi-Filter Rotating Shadowband Radiometer) et le photomètre solaire transportable (Microtops) ont été utilisés pour la caractérisations des aérosols volcaniques de l'Etna (Sellitto et al., 2016, 2017a).

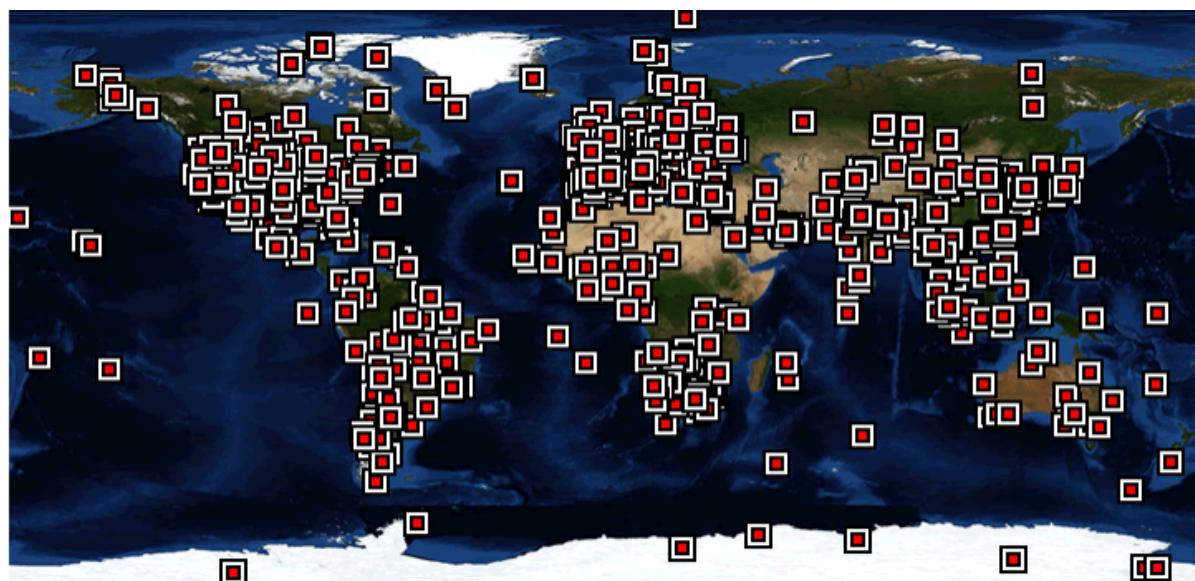


Figure 1.8: Carte de répartition des stations du réseau AERONET dans le monde (<https://aeronet.gsfc.nasa.gov>).

Les LiDARs sont les instruments les plus performants pour la détection du panache volcanique. Le panache volcanique Eyjafjallajokull (Islande) datant du 14 Avril 2010 était

suivi presque en temps réel par 27 stations du réseau EARLINET (European Aerosol Research Lidar Network). Des aérosols sulfatés ayant un rayon entre 0.3 et 0.55 μm ont été formés après cette éruption et ils ont été détectés par ces instruments au Sud-Ouest de l'Islande au niveau de la couche limite (Navas-Guzmán et al., 2013). Les aérosols sulfatés stratosphériques sont plutôt surveillés par le réseau NDAAC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change).

1.6.3 Télédétection spatiale

Les technologies satellitaires offrent une solution à certaines limitations des méthodes de surveillance depuis le sol. En outre, certains volcans sont difficiles à accéder. Les progrès réalisés au cours des dernières décennies dans les techniques satellitaires de télédétection ont permis de mieux surveiller de nombreux aspects des émissions volcaniques et leurs évolutions atmosphérique. Les capteurs satellitaires sont caractérisés par diverses résolution spatiales ainsi que temporelle en utilisant des longueurs d'ondes différentes (UV, IR et micro-ondes). Le SO₂ a été observé pour la première fois avec le spectromètre TOMS (Total Ozone mapping Spectrometer) après l'éruption de Chichón en 1982 (Krueger, 1983)). De nos jours, on compte plusieurs instruments et algorithmes d'inversion qui permettent de détecter le SO₂ émis même à partir des éruptions d'intensité faible et par du dégazage passif (annexe 1). Les émissions totales de SO₂ à partir de 75 volcans à dégazage passif sont estimées entre 20 et 25 Tg/an (McLinden et al., 2016).

Le SO₂ est le seul gaz volcanique surveillé jusqu'à présent d'une manière opérationnelle par satellite. Les mesures satellitaires des aérosols sulfatés sont peu nombreuses par rapport à celles du SO₂. Ces méthodes sont plutôt qualitatives ou reposent sur des méthodes de restitution semi-quantitatives. En plus, la majorité des produits disponibles s'intéressent plutôt à la caractérisation des aérosols sulfatés stratosphériques formés après des éruptions explosives. On enregistre de nos jours un manque sur la caractérisation des aérosols sulfatés troposphériques.

Nous présentons dans le tableau 1.2 un aperçu des différents capteurs satellitaires qui mesurent les aérosols sulfatés en utilisant des géométries différentes (figure 1.9) Ces capteurs sont divisés en groupe selon la région spectrale (ultraviolet, visible, infrarouge et micro-ondes). Quelques informations figurantes dans ce tableau ont été pris de Thomas and Watson (2010); Carn et al. (2016). Nous avons apporté une mise à jour et une adaptation pour les aérosols sulfatés.

1.6.3.1 Ultraviolet

TOMS

Le spectromètre TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) a été lancé pour la première fois en 1978 à bord de la plateforme Nimbus-7. Cet instrument a été conçu pour mesurer l'ozone dans le domaine de l'ultraviolet. Il a été embarqué par la suite sur plusieurs satellite dont Meteor-3 , ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite) et Earth Probe. Outre l'ozone, les données TOMS ont été utilisées pour surveiller à la fois le SO₂ et les cendres (Carn et al., 2003). Ils a fourni l'une des plus longues séries temporelles sur

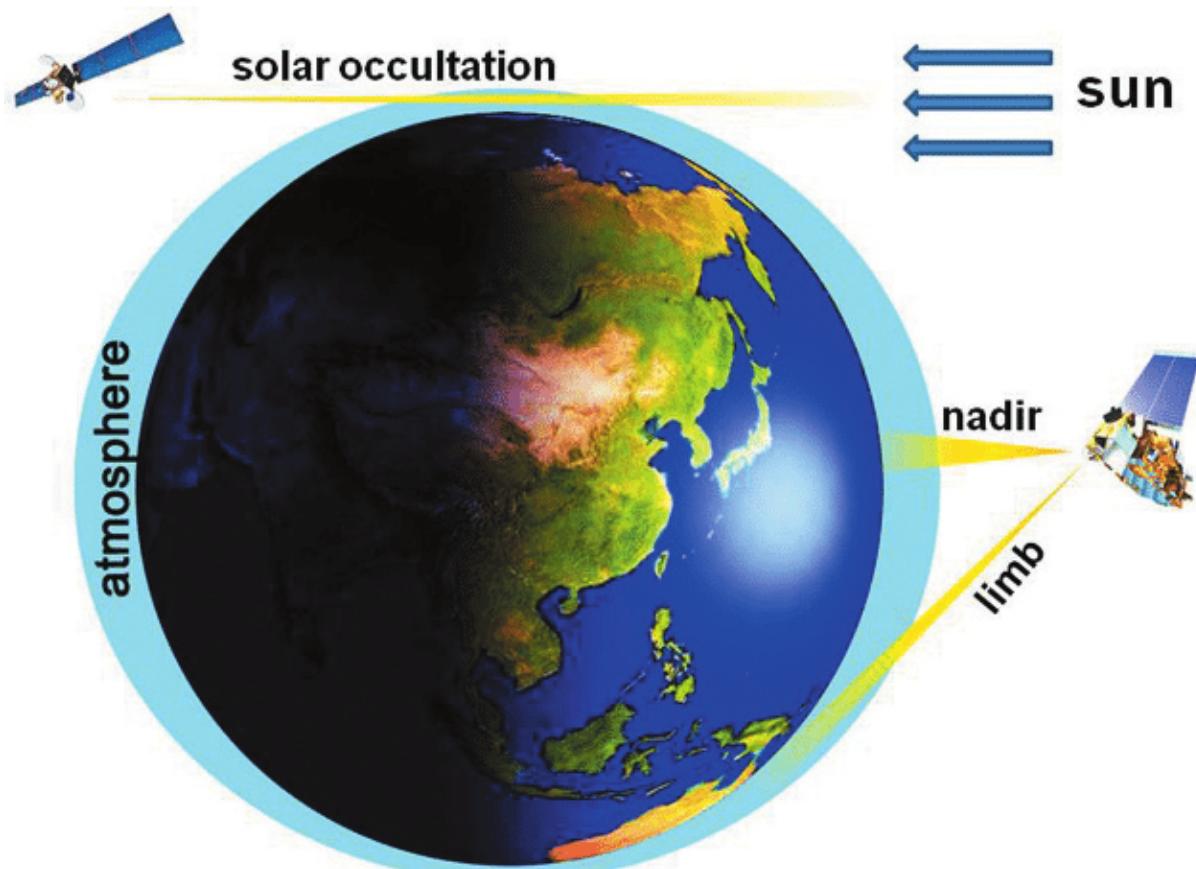


Figure 1.9: Géométries d'observation verticale (nadir) et horizontale (limb et occultation) du satellite. Le nadir est le point qui se trouve directement en dessous de la trajectoire du satellite. La géométrie au limbe présente un chemin beaucoup plus long dans l'atmosphère (Lee et al., 2009)

les émissions volcaniques. Le projet TOMS a pris fin en 2005 et a été remplacé par l'expérience OMI, et plus récemment par TROPOMI. TOMS est capable de distinguer sous certaines conditions les aérosols absorbants (cendres et feux de biomasses) des aérosols non absorbants (aérosols de sulfates) (Seftor et al., 1997).

SCIAMACHY

Le spectromètre SCIAMACHY, installé à bord du satellite ENVISAT depuis 2002 jusqu'à 2012, permet de mesurer le spectre solaire dans les géométries d'observation au nadir, au limbe et par occultation solaire. SCIAMACHY fournit des mesures dans l'UV/VIS/IR entre 240 et 2380 nm. La résolution spectrale varie entre 0.2 et 0.15 nm. Une étude récente montre que cet instrument permet de restituer pour la première fois, la distribution de taille des aérosols stratosphériques (largeur de distribution et rayon moyen) en géométrie limbe (Malinina et al., 2018).

Table 1.2: Instruments satellitaires de mesure des aérosols sulfatés

	Instrument	Plateforme	Altitude(km)	Date d'opération	Résolution spatiale	Région spectrale	Références
Ultraviolet	TOMS	Nimbus7	955 km		49 km		
		Meteor 3	1180	10/1978-	64	6 canaux : 308-380 nm	Bluth et al. (1994); Carn et al. (2003)
		Adeos	797	12/2005	42		
	SCIAMACHY	Envisat	740	2002-2012	39	240-2380 nm	Afe et al. (2004); Malinina et al. (2018)
	OMI	Aura	705	07/2004	13 x 24km	270-500 nm	Krotkov et al. (2006)
Visible	CALIOP	CALIPSO	705	04/2006	Vert : 30 – 300 m Horiz : 0.3 – 5 km	2 lasers à 531 et 1064 nm	Winker et al. (2007)
	SAGE III	Meteor3M	1020 km	2001-2005	Occultation	289, 384, 441, 520, 591 675, 755, 869, 1021, 1545 nm	Bauman et al. (2003)
Infrarouge	MODIS	Terra, Aqua	705	12/1999 06/2002	250m (1 – 2) 500m (3 – 7) 1km (8 – 36)	36 canaux : 645 nm-14.2 μm	Watson et al. (2004); Corradini et al. (2009)
	MIPAS	Envisat	800	03/2002	Vert : 3 km Vert. scan : 5-150 km Horiz : 3 x 30 km	MWIR – TIR : 4.15 – 14.6 μm	Burgess and Duda-hia (2004); Günther et al. (2018)
	SEVIRI	MSG	35 800	08/2002	1 km (visible) 3 km (all others)	12 bandes : 0.4 – 13.4 μm	Prata and Kerk-mann (2007); Corradini et al. (2009); Sellitto et al. (2017b)
	IASI	MetOp	817	10/2006	12 km	8461 bandes : 3.7 – 15.5 μm	Clarisse et al. (2008); Carboni et al. (2012)
μondes	MLS	AURA	604/705 10 :00	05/2002	Vert : 2-3 km Ho- riz : 160 km	3 canaux : 63 – 203 GHz 7 canaux : 118 – 2250 GHz	Prata et al. (2004); Waters et al. (2006)

OMI

L'instrument OMI (Ozone Monitoring Instrument) a été lancé en 2004 à bord de la plateforme Aura sur une orbite polaire héliosynchrone. OMI a une large champ de vison de 114 °. Grâce à sa largeur defauchée de 2600 km, il fournit une couverture globale chaque jour en 14 orbites. La région spectrale opérationnelle de l'instrument couvre l'UV (270–380 nm) et le visible (350–500 nm). OMI a été construit principalement pour mesurer l'ozone, puis grâce à sa résolution spectrale et d'autres caractéristiques, il a été utilisé pour le suivi des activités volcaniques explosives et de dégazage passif. Les mesures OMI ne peuvent pas remonter à la composition chimique des aérosols sulfatés, vu la faible variabilité de l'indice de réfraction de ces aérosols dans l'UV.

1.6.3.2 Visible

CALIOP

Le LIDAR CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization), installé à bord du satellite CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite), mesure la lumière rétrodiffusée par les aérosols et les nuages à 532 et 1064 nm. Il permet de récupérer la distribution des aérosols sulfatés stratosphériques grâce à sa résolution verticale élevée (200 m) et à sa sensibilité. Il a été utilisé pour caractériser les aérosols sulfatés formés à partir des éruptions volcanique de Kasatochi (2008) et Sarychev (2009) (Prata et al., 2017).

SAGE

Les aérosols sulfatés stratosphériques ont été étudiés grâce à une série d'instruments qui correspondent à SAM II (Stratospheric Aerosol Measurements), SAGE (Stratosphérique Ae-

rosol and Gas Experiment) (1979-1981), SAGE II (1984-2005), SAGE III (2002-2005) et SAGE III-ISS (2017). Ces instruments utilisent l'occultation solaire dont la géométrie est présentée dans la figure 1.10. Pour chaque orbite, l'instrument acquiert deux séries de mesures, une correspond à un lever et l'autre à un coucher de soleil. Les données ont permis de caractériser la variation temporelle des aérosols sulfatés dans la stratosphère (Bauman et al., 2003).

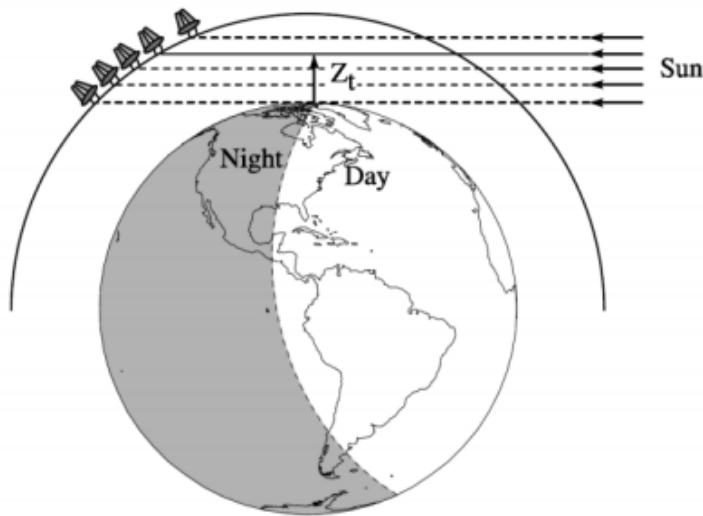


Figure 1.10: Technique d'occultation

1.6.3.3 Infrarouge

MODIS

Le radiomètre MODIS (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer) est à bord de deux satellite TERRA et AQUA, lancés respectivement, en Décembre 1999 et Mai 2002. Il utilise 36 bandes spectrales couvrant les régions du VIS et de l'IR entre 0.4 et 14.4 μm . MODIS est sensible à une grande variétés d'aérosols (des plus gross aux plus fins). L'AOD final obtenu est sensible aux types d'aérosols. MODIS a la capacité de détecter un certain nombre d'espèces volcaniques telles que les cendres, le SO_4^{-2} et le SO_2 avec une résolution spatiale de 1 km^2 au nadir (Watson et al., 2004). La méthode de détection du SO_2 dans MODIS à 8.6 μm est affecté par la présence de la cendre et des sulfates (Watson et al., 2004; Corradini et al., 2009).

SEVIRI

Le radiomètre imageur SEVIRI (Spinning Enhanced Visible and Infrared Imagery), embarqué à bord du satellite MSG (Meteosat Second Generation) en orbite géostationnaire, prend des mesures tous les quarts d'heures dans 12 bandes spectrales du visible à l'infrarouge thermique. Bien que conçu pour des applications météorologiques en premier lieu, il est aussi capable de récupérer la cendre volcanique et le SO_2 (Prata and Kerkman, 2007; Zhu et al., 2017). Un algorithme de détection des aérosols sulfatés a été développé

en utilisant les mesures de SEVIRI afin d'étudier le devenir du soufre dans la haute troposphère basse stratosphère (UTLS) suite aux émissions de SO₂ pendant l'éruption du volcan Nabro (Sellitto et al., 2017b). Les aérosols sulfatés secondaires détectés sont présentés dans la figure 1.11.

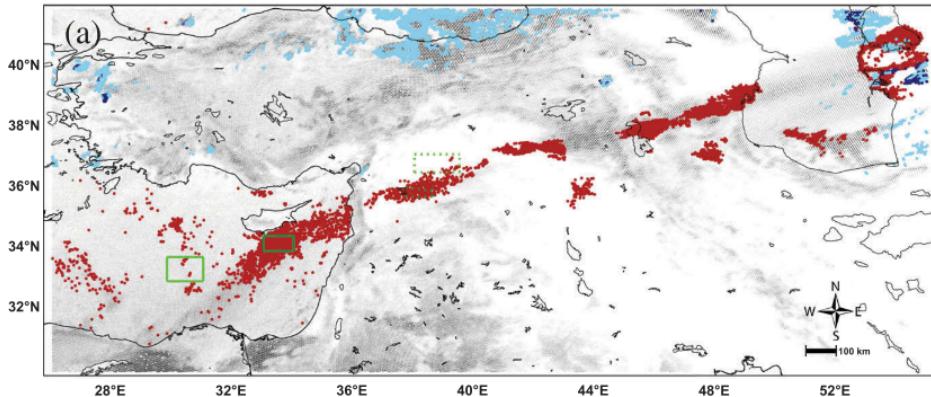


Figure 1.11: Détection des aérosols sulfatés secondaires formés pendant l'éruption du Nabro (2011) à partir des données de SEVIRI (Sellitto et al., 2017b).

MIPAS

MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) est un interféro-mètre de Michelson sur le satellite ENVISAT. Il effectue des mesures au limbe à haute résolution spectrale entre 685 à 2410 cm⁻¹. MIPAS permet d'obtenir des informations importantes sur le coefficient d'extinction des aérosols sulfatés ainsi que leur composition. Grâce aux données 2005-2012 de MIPAS, des profils verticaux de densité volumiques des aérosols sulfatés ainsi que leur teneurs en H₂SO₄ ont pu être reconstitués entre 10-30 km (Günther et al., 2018).

IASI

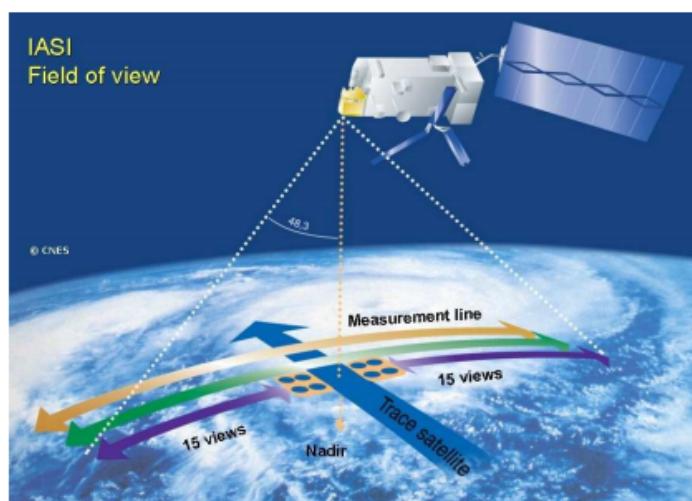


Figure 1.12: Géométrie de l'observation de l'instrument IASI. Source :<https://cnes.fr/fr>

L'instrument IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) est embarqué à bord des plates-formes MetOp-A, B et C depuis 2006, 2012 et 2018. C'est un interféromètre à transformée de Fourier basé sur un interféromètre de Michelson qui mesure le rayonnement infrarouge entre 645 et 2700 cm⁻¹, avec un échantillonage spectral de 0.25 cm⁻¹ avant apodisation (Clerbaux et al., 2009). IASI est en orbite héliosynchrone à 836 km. Sa géométrie est représentée par la figure 1.12. Il effectue 30 visées le long de la ligne de mesure espacées de 3.3 °. La couverture mondiale est réalisée deux fois par jour avec des pixels circulaires de 12 km de diamètre sur une matrice 2×2 au nadir.

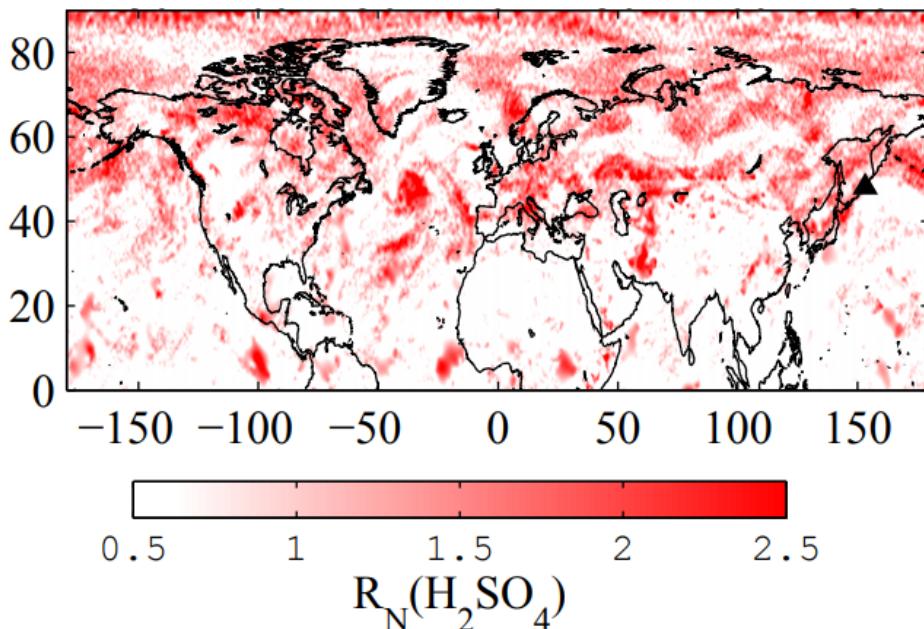


Figure 1.13: Détection des gouttelettes d'acide sulfurique à partir de IASI dans l'hémisphère Nord après trois mois de l'éruption du volcan Sarychev en Juin 2009 (Clarisso et al., 2013).

La mission IASI a pour but principalement de fournir des profils de température et de vapeur d'eau avec une résolution verticale élevée. Les aérosols sulfatés volcaniques ont été détectés par IASI en utilisant des méthodes semi-quantitative (Haywood et al., 2010; Karagulian et al., 2010; Clarisse et al., 2013). Cette méthode est basée sur la construction des matrices de covariance à partir des scènes claires et des scènes polluées. La figure 1.13 montre la détection des gouttelettes de H₂SO₄ dans l'hémisphère Nord après 3 mois de l'éruption du volcan Sarychev en 12 Septembre 2009.

Avec IASI, Haywood et al. (2010) a observé la signature spectrale du H₂SO₄ après 10 jours de l'éruption du volcan Sarychev, représentée dans la figure 1.14. Il a montré que les aérosols sulfatés ont une signature spectrale qui se situe entre 800 et 1200 cm⁻¹ dans la région de l'infrarouge thermique et que l'absorption augmente avec la longueur d'onde.

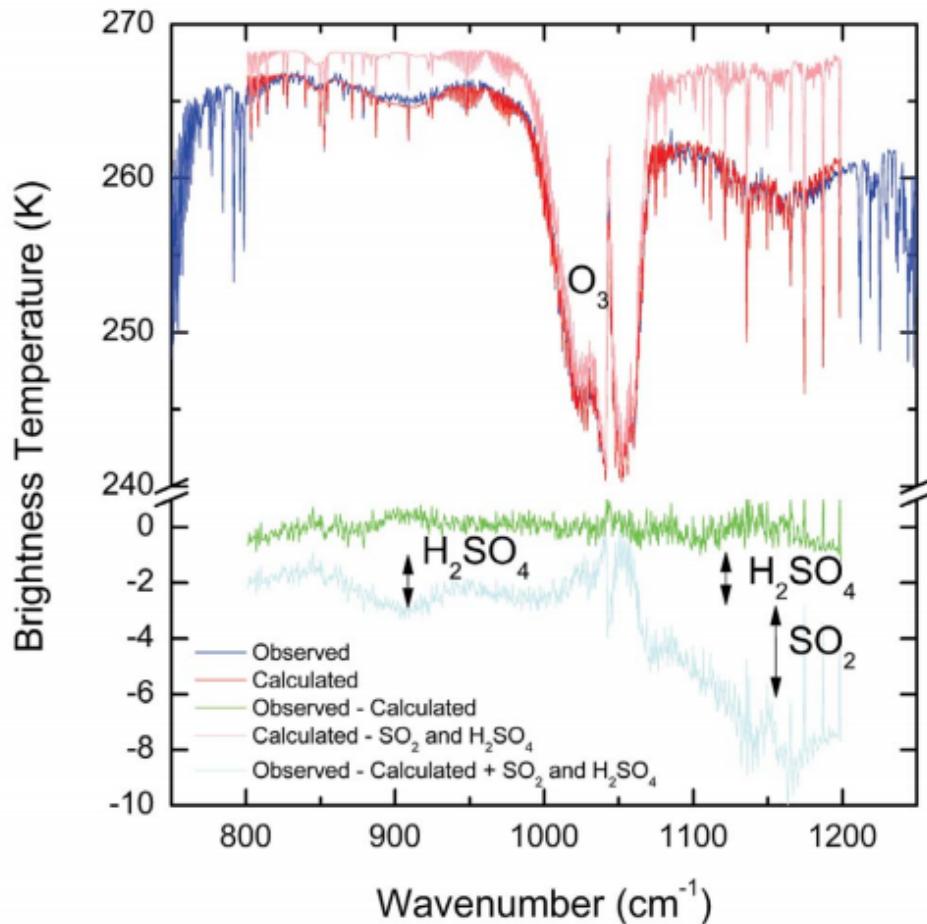


Figure 1.14: Spectre (bleu foncé) de IASI après l'éruption du volcan Sarychev le 26 Juin 2010. Le spectre inversé est représenté en rouge et le résidu en vert. Celui en rose est obtenu pour des conditions de ciel clair. La différence entre ce spectre et celui observé (spectre bleu clair) est marquée par la présence des bandes d'absorption du SO₂ et du H₂SO₄ (Haywood et al., 2010).

1.6.3.4 Micro-ondes

MLS

MLS (Microwave Limb Sounder) est un instrument de sondage de type radiomètre et spectromètre qui mesurent le rayonnement dans les micro-ondes. Il permet de récupérer des profils verticaux de température, de pression et des gaz atmosphériques absorbants. MLS a la capacité d'effectuer des mesures globales de BrO, OH et HO₂ qui jouent un rôle important dans la chimie de la stratosphère. MLS a été utilisé pour mesurer le HCl volcanique (Prata and Kerkmann, 2007). Cependant, ces mesures sont limitées à cause de leurs mauvaises résolutions temporelles et spatiales.

En défilant les produits satellitaires disponibles pour l'étude des aérosols sulfatés, nous remarquons que les mesures en géométrie limbe et occultation restituent les paramètres optiques et microphysiques des aérosols sulfatés au niveau de la stratosphère dû à leur très faible sensibilité dans la troposphère. De plus, les mesures dans l'UV ne peuvent pas donner des informations sur la composition chimique des aérosols sulfatés par rapport aux mesures dans l'IR qui présentent une forte variabilité de la partie imaginaire de l'indice

de réfraction. Néanmoins, la caractérisation des aérosols sulfatés à partir des mesures au nadir dans l'IR reposent plutôt sur des méthodes semi-quantitatives de détection et ne présentent pas de vraies mesures. D'où nous rappelons l'objectif principal de ce travail, est d'exploiter les mesures hyperspectrales dans l'IR et en géométrie nadir afin de pouvoir restituer les propriétés optiques et la composition chimique des aérosols sulfatés troposphériques.

Chapitre 2

Transfert radiatif et méthodes d'inversion dans l'infrarouge thermique

Le rayonnement électromagnétique est une composante importante du transfert de l'énergie dans l'atmosphère. La figure 2.1 présente les bandes spectrales du spectre électromagnétique qui s'étendent de 10^{-6} à 10^5 m, couvrant les domaines des rayons gamma, des rayons X, de l'ultraviolet, du rayonnement visible et infrarouge, des micro-ondes et des ondes radio.

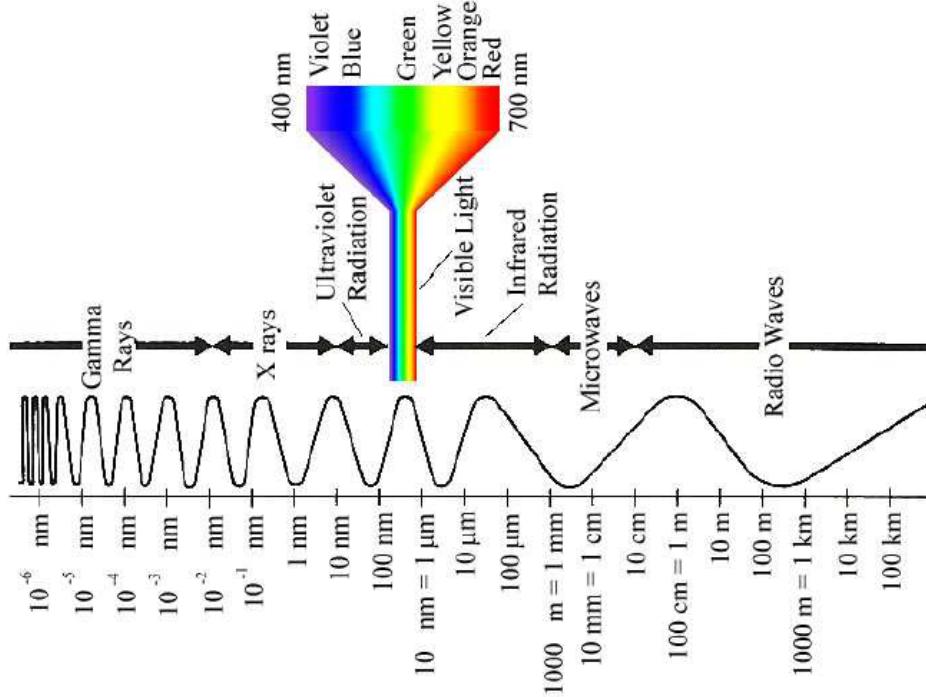


Figure 2.1: Les bandes spectrales du spectre électromagnétique. C'est la région spectrale de l'IR qui nous intéresse dans cette thèse.

Notre intérêt pour ce travail est limité à la région spectrale de l'IR entre 3 et 15 μm , où la surface de la Terre et l'atmosphère sont les sources de cette énergie. En spectroscopie, on utilise plutôt la variable spectrale nombre d'onde exprimée en cm^{-1} qui est reliée à la longueur d'onde λ et à la fréquence ν par les relations dans l'équation 2.1, où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} = \frac{10^{-2}}{c(\text{m.s}^{-1})} \nu(\text{Hz}) \quad (2.1)$$

Le rayonnement reçu par le satellite au sommet de l'atmosphère est formé après l'émission, l'absorption et la diffusion par les gaz, les particules atmosphériques (aérosols et nuages) et la surface. Ainsi, le signal donne des informations sur la composition atmosphérique et les propriétés de la surface. Notre premier but de télédétection s'intéresse à l'effet des aérosols sulfatés sur le transfert radiatif.

Dans ce chapitre, nous allons introduire la méthodologie qui permet de remonter à l'information sur les aérosols à partir du spectre dans l'IR. Nous verrons en première partie les notions de bases de transfert de rayonnement. Puis, une étude de comparaison entre trois modèles de transfert radiatif sera présentée. Nous clôturons ce chapitre en détaillant les théories du problème inverse qui seront utiles pour l'inversion des propriétés optiques des aérosols sulfatés.

2.1 Transfert Radiatif

2.1.1 Emission de rayonnement

L'émission de rayonnement par les molécules se produit sous forme de spectre de raies et c'est la température qui pilote la répartition des molécules dans les différents niveaux d'énergies. Tout corps émet du rayonnement électromagnétique qui dissipe une partie de son énergie et il en reçoit des corps environnants. Un corps noir est par définition un corps qui absorbe tout le rayonnement qu'il reçoit, puis émet un rayonnement thermique selon une loi qui ne dépend que de sa température. L'intensité de la radiation émise $B_\nu(T)$ est donnée à partir de la fonction de Planck exprimée en fréquence :

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3c^2}{e^{\frac{h\nu c}{kT}} - 1} \quad (2.2)$$

Cette fonction donne le rayonnement émis par un corps noir à la fréquence ν et à la température T . Les constantes physiques exprimées dans cette fonction correspondent à la vitesse de la lumière dans le vide c , h la constante de Planck et k la constante de Boltzmann.

La surface de la planète (terre et océan) n'est pas un corps noir parfait et réfléchie une partie de la lumière visible incidente et du rayonnement thermique descendant. On introduit alors une nouvelle notion correspondante à l'émissivité de surface. Dans ce cas, le rayonnement émis par les surfaces qui se comportent comme des corps grises, dont l'émissivité varie peu avec la longueur d'onde dans l'IR, est exprimé dans l'équation suivante.

$$I_{surf} = \varepsilon_{surf} B_\nu(T_{surf}), \quad 0 \leq \varepsilon_{surf} \leq 1 \quad (2.3)$$

ε_{surf} représente l'émissivité de surface qui dépend généralement de la température.

2.1.2 Equation de transfert radiatif

Le rayonnement électromagnétique subit trois principales types d'interactions avec les constituants de l'atmosphère lors de sa traversé dans l'atmosphère : absorption, émission et diffusion. Tous ces processus doivent être pris en compte dans l'équation de transfert radiatif. On commence par présenter les principales équations physiques qui gouvernent le transfert radiatif dans l'IR depuis la Terre vers le satellite en ciel claire sans aérosols.

Atmosphère non-diffusante

Afin de calculer le rayonnement IR reçu par le capteur satellitaire, on considère les hypothèses suivantes :

- L'atmosphère a une configuration d'un plan parallèle.
- Pas de réfraction dans l'atmosphère.
- La diffusion de Rayleigh par les gaz atmosphériques est négligeable dans l'IR.
- Un équilibre thermodynamique local (LTE) est admis.

Utilisant cette configuration, l'atmosphère est schématisée comme une série de couches horizontales et homogènes en terme de température et de composition chimique. Le coefficient d'extinction des molécules de l'air est égal aux coefficient d'absorption.

L'équation de transfert radiatif permet de calculer la luminance spectrale du rayonnement (en anglais : spectral radiance) représentée par I_ν en un point de l'atmosphère. On considère un faisceau de rayonnement pénétrant dans une couche atmosphérique contenant un gaz absorbant. Grâce à l'équation de Beer-Lambert, on exprime la fraction du rayonnement qui décroît avec I_ν en fonction du nombre d'onde :

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\sigma_{abs}(\nu)I_\nu \quad (2.4)$$

I_ν est exprimée en fréquence ν et σ_{abs} est le coefficient d'absorption. ds est une épaisseur infinitésimale du milieu traversé par l'onde.

En revanche, la couche atmosphérique va émettre du rayonnement comme tout corps dont la température T est > 0 . Considérons les deux processus d'absorption et d'émission, l'équation 2.4 sera alors transformée en :

$$\frac{dI_\nu}{ds} = \sigma_{emis}(\nu)J_\nu - \sigma_{abs}(\nu)I_\nu \quad (2.5)$$

σ_{emis} est le coefficient d'émission du corps et J_ν est la fonction source qui est égale à la fonction de Planck à cause de l'équilibre thermodynamique. La loi de Kirchhoff considère l'égalité entre l'émissivité de l'objet et son absorbance pour une couche atmosphérique.

$$\frac{dI_\nu}{ds} = \sigma_{abs}(\nu)(B_\nu(T) - I_\nu) \quad (2.6)$$

Cette équation peut être exprimée en terme d'épaisseur optique ou de transmittance au lieu du coefficient d'absorption.

$$d\tau = \sigma_{abs}ds \quad (2.7)$$

Ainsi,

$$\frac{dI_\nu(\tau)}{d\tau} = -(I_\nu(\tau) - B_\nu(T(\tau))) \quad (2.8)$$

Puis, on intègre l'équation de transfert radiatif entre la surface de la Terre et le satellite en mode nadir (l'angle zénithal θ est nul). Cette intégration se fait selon un axe vertical commençant de la surface jusqu'au sommet de l'atmosphère (Lenoble et al., 2013). La contribution de surface de la Terre est exprimée en fonction de l'émissivité de surface ε_{surf} et le rayonnement du corps noir $B_\nu(T_{surf})$ à la température de surface.

$$\begin{aligned} I_\nu &= \varepsilon_{surf}B_\nu T_{surf}e^{(-\tau_{surf})} + \int_0^{\tau_{surf}} B_\nu T(\tau)e^{(-\tau)}d\tau \\ &\quad + (1 - \varepsilon_{surf})e^{(-2\tau_{surf})} \int_0^{\tau_{surf}} B_\nu T(\tau)e^{(\tau)}d\tau \end{aligned} \quad (2.9)$$

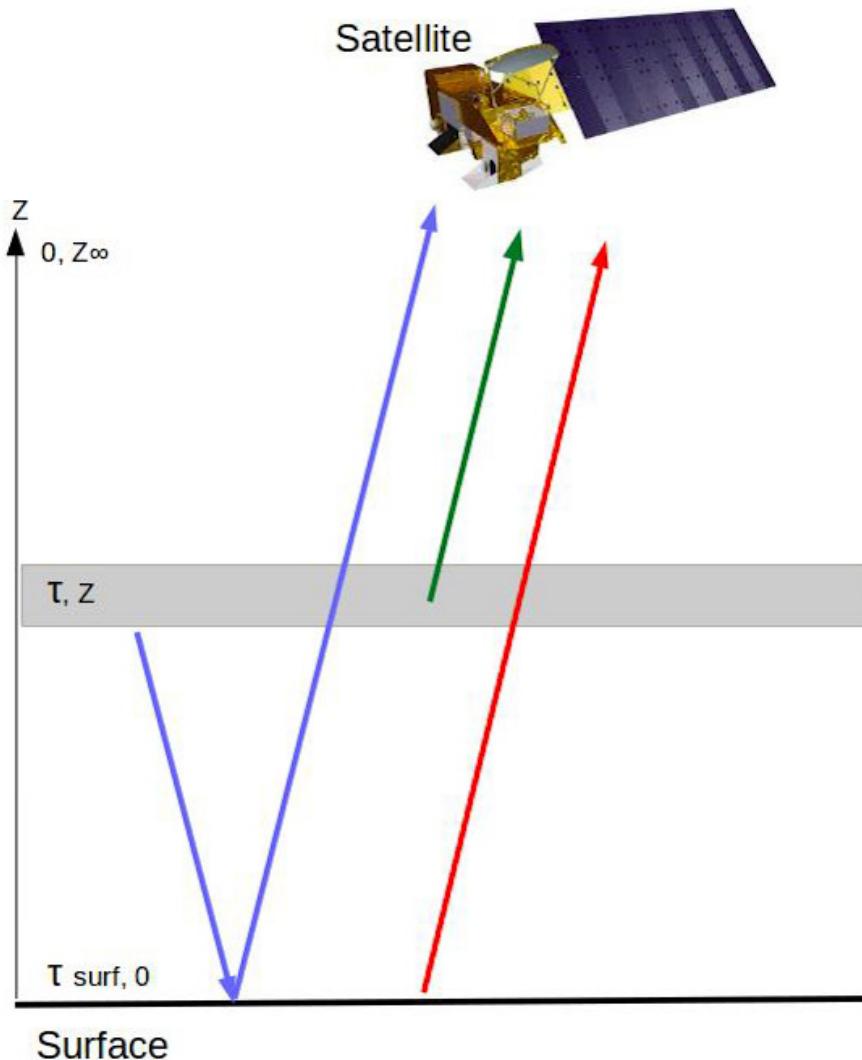


Figure 2.2: Schéma des radiations mesurées par le satellite. Les lignes rouge, verte et bleue représentent respectivement le rayonnement émis par la surface, le rayonnement ascendant émis par la couche atmosphérique, le rayonnement dirigé vers le bas par la couche atmosphérique et réfléchi par la surface.

L'équation de transfert radiatif 2.9 est formée de trois termes (figure 2.2). Le premier terme représente le rayonnement émis par la surface et transmis jusqu'au satellite ; le second terme correspond au rayonnement émis par les différentes couches atmosphériques vers le satellite, et le troisième terme représente le rayonnement émis vers le bas par l'atmosphère puis réfléchi par la surface en direction du satellite.

L'équation de transfert radiatif avec diffusion

En présence d'aérosols et de nuages, l'équation du transfert radiatif s'écrit en introduisant la diffusion. On suppose que l'onde électromagnétique se propage selon la direction (θ, ϕ) et $\mu = \cos(\theta)$. Le rayonnement diffusé par la particule suit la direction (θ', ϕ') et $\mu' = \cos(\theta')$. En introduisant l'albédo de diffusion simple ϖ et la fonction de phase p , l'équation

2.8 s'écrit (Lenoble et al., 2013) :

$$\frac{dI_\nu(\tau, \mu, \varphi)}{d\tau} = -I_\nu(\tau, \mu, \varphi) + (1 - \varpi)B_\nu(T(\tau)) \\ + \frac{\varpi}{(4\pi)} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 p(\tau; \mu, \varphi; \mu', \varphi') I_\nu(\tau, \mu', \varphi) d\mu' d\varphi' \quad (2.10)$$

Il existe plusieurs méthodes de résolutions numériques de l'équation de transfert radiatif avec diffusion. Une des méthodes les plus utilisées se base sur l'algorithme des ordonnées discrètes (DISORT, Discrete Ordinate Radiative Transfer) qui a été développée par Chandrasekhar (1950). Elle repose sur la discréétisation de l'équation de transfert radiatif en remplaçant l'intégrale sur les angles par une formule de quadrature numérique. Le détail de cette méthode est expliqué par Liou (2002)

2.2 Base de données spectroscopiques

Afin d'effectuer des calculs de transfert radiatifs assez fiables tout en minimisant les incertitudes dans les calculs directes et d'inversion, il est important de dériver les épaisseurs optiques spectraux τ de l'équation 2.10 en utilisant des données spectroscopiques (fréquence, intensité, forme de raies) précis et pour un ensemble le plus possible complet en terme des espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère. Ces données spectroscopiques sont mesurées et calculées grâce aux techniques de spectroscopie moléculaire moderne dans des laboratoires d'analyses. La résolution de l'équation 2.10 nécessite aussi les indices de réfraction des aérosols issus des mesures *in situ* en laboratoire afin de calculer leurs propriétés optiques et microphysiques. Ces bases de données sont mises à la disposition de l'utilisateur avec des mises à jour régulières dans des banques de données spectroscopiques.

Deux bases de données spectroscopiques ont été utilisées pour ce travail de thèse et qui sont présentées brièvement dans ce qui suit.

- La base de données GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) est maintenue par le groupe ARA (Analyse da rayonnement atmosphérique) du LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique). Cette banque de données a été décrite par Chedin et al. (1982). A partir de cette base de données, on a aussi pris les indices de réfraction des aérosols sulfatés qui étaient utilisées pour les études de sensibilités et les calculs d'inversion. GEISA est la base de données spectroscopique de référence du modèle de transfert radiatif 4A (Automatized Atmospheric Absorption Atlas).
- La base de données HITRAN (High-resolution Transmission molecular absorption database) est utilisée pour les modèles de transfert radiatif RTTOV et KOPRA qui seront présentés dans la partie suivante. Nous avons utilisé la dernière version 2016 de HITRAN (Gordon et al., 2017) .

2.3 Modèles de transfert radiatifs et étude comparative

Les capteurs satellitaires mesurent les luminances ou spectre de température de brillance qui traversent l'atmosphère. La température de brillance correspond à la température d'un corps noir émettant une luminance égale à celle mesurée pour une longueur d'onde précise. Il s'agit ensuite de mesurer l'effet des aérosols sulfatés sur le rayonnement. Il existe plusieurs codes de transfert radiatif qui permettent de simuler la radiation mesurée par le capteur après avoir défini un état atmosphérique.

Au cours de cette thèse, nous avons exploité l'observation des sondeurs et radiomètres IR en utilisant trois codes différents de transfert de rayonnement. Dans ce qui suit, une description succincte de ces trois codes va être présentée suivie d'une étude comparative en utilisant des paramètres atmosphériques identiques.

2.3.1 4AOP

Atlas Automatisé des Absorptions Atmosphériques (4A) est un code de transfert radiatif développé par le Laboratoire de Météorologie Dynamique (Scott and Chedin., 1981) et la société NOVELTIS (<http://www.noveltis.com>) en collaboration avec le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales). Ce code permet de simuler rapidement la luminance, la transmission atmosphérique et le jacobien (dérivée partielle de la luminance par rapport à la variable atmosphérique) uniquement dans la région spectrale de l'IR. Ce code est basé sur des 'Atlas' d'épaisseur optique pré-calculées pour 43 espèces gazeuses dont les propriétés spectroscopiques se trouvent dans la base de donnée GEISA. L'atmosphère est divisée en 44 niveaux de pression dans la dernière version de Janvier 2019. Les principaux paramètres d'entrée sont les profils de température, la vapeur d'eau, l'ozone, les concentrations en gaz, la géométrie d'observation du satellite, le domaine spectral à simuler et sa réponse spectrale de l'instrument. Ce modèle a été utilisé pour les études de sensibilités réalisées dans le chapitre 3.

2.3.2 RTTOV

Le modèle Radiative Transfert for TOVS (RTTOV) est un code de transfert radiatif rapide (Saunders et al., 1999, 2018), où TOVS est le sondeur vertical opérationnel (Television InfraRed Observation Satellite operational vertical sounder TIROS-N). Ce code génère des calculs précis et rapides des luminances dans l'infrarouge, visible ainsi que dans les micro-ondes à partir d'un profil atmosphérique donné. Il a été développé par Météo France, l'UKMO (UK Met Office) et l'ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). RTTOV effectue des simulations rapides grâce à des matrices de coefficients qui sont déjà calculées pour chaque instrument afin de ne pas recalculer le transfert radiatif pour chaque canal (Matricardi, 2009). Les épaisseurs optiques sont configurées par régressions linéaires de variables "prédicteurs" qui sont calculés par des modèles raies-par-raie (Clough et al., 2005). La méthode de régression est utilisée pour optimiser les matrices de coefficient afin d'assurer des différences plus petites entre les transmissions modélisées et celles calculées par le modèle rapide (Clough et al., 2005).

RTTOV peut fournir des luminances d'une précision inférieure à 0.15 K pour la majorité des canaux du sondeur infrarouge IASI (Matricardi, 2009), où l'atmosphère est divisée en 100 niveaux (de 1100 hPa à 0.005 hPa). Cette précision est validée en comparant RTTOV avec le modèle line-by-line (LBL).

2.3.3 KOPRA

KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm) réalise des calculs de transfert radiatif raie-par-raie. Il a été initialement développé pour analyser les données de l'interféromètre de Michelson pour le sondage passif MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding). KOPRA est caractérisé par une précision de calcul assez élevée tenant en considération tous les effets à l'instrument, l'inhomogénéité des couches horizontales de l'atmosphère, les conditions hors équilibre thermodynamique local et les sections efficaces pour les molécules lourdes (CFC, CIONO₂, N₂O₅). Ce code est basé sur une approximation de Curtis-Godson (Curtis, 1952; Godson, 1952) qui utilise des formulations analytiques des largeurs moyennes de raies pour un domaine spectral uniforme. En conséquence, l'intégration du transfert radiatif directe ne se fait pas en chaque longueur d'onde ce qui permet d'accélérer le temps de calcul. KOPRA a été utilisé pour réaliser l'inversion des aérosols sulfatés présentée dans le chapitre 5.

2.3.4 Etude comparative

Le but de ce travail est de comparer la paramétrisation, le temps de calcul et les sorties des spectres simulés de IASI, pour chaque modèle.

Afin d'avoir une comparaison la plus poussée possible, nous avons fait tourner les modèles avec les mêmes conditions atmosphériques et paramètres d'entrée (profil atmosphérique de température et de pression, profil des gaz absorbants et géométrie du satellite). Les molécules qui sont prises en considération dans les spectres atmosphériques sont : O₂, NO, SO₂, NH₃, HNO₃, OH, HF, HCL, HBL, HI, ClO, OCS, H₂CO, HOCl, N₂, HCN, CH₃Cl, H₂O₂, C₂H₂, C₂H₆, PH₃, CCL4, CFC-11, CFC-12, CFC-14. On a choisi une émissivité de surface indépendante de la longueur d'onde et d'une valeur de 1 typique des océans et une température de peau égale à 287.76 K. Le continuum d'absorption de la vapeur d'eau a été considéré dans les trois modèles. La version RTTOV 12.2 a été utilisée pour cette étude de comparaison avec aussi la dernière version 9 des coefficients de IASI. Une fois tous ces ajustements réalisés, un premier calcul du spectre synthétique de IASI a été effectué.

La figure 2.3 présente les luminances simulées par RTTOV, KOPRA et 4A et les résidus en luminance entre chaque couple de modèles. Les deux traits gris correspondent au bruit radiométrique de IASI qui est 20 nw/(cm² sr cm⁻¹). Les différences résiduelles entre les modèles sont voisines de cette limite avec des dépassements remarquables notamment dans la région spectrale entre 700 et 750 cm⁻¹, où les luminances résiduelles atteignent 5 mw/(cm² sr cm⁻¹). La meilleure comparaison est donnée par 4A et KOPRA. En revanche, cette différence est plus prononcée dès qu'on utilise RTTOV dans les régions 800-950, à 1050 et à 1150 cm⁻¹.

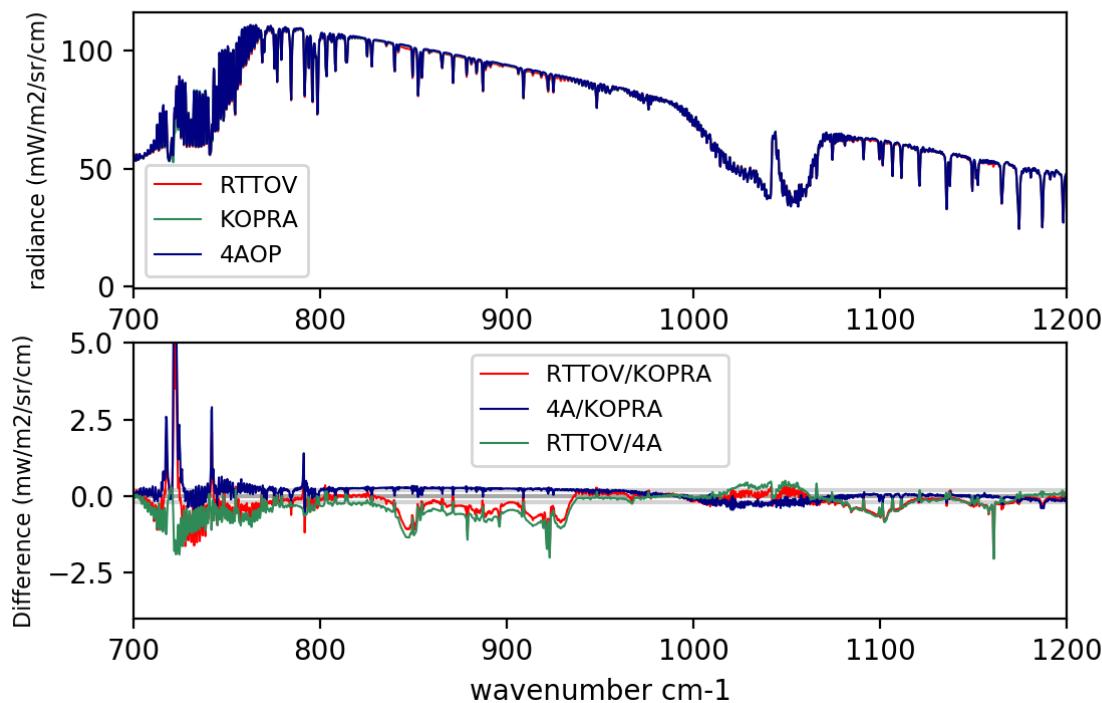


Figure 2.3: En haut, les luminances simulées par RTTOV, KOPRA et 4A représentées respectivement en rouge, vert et bleue en ciel clair en utilisant les mêmes paramètres atmosphériques dans la région spectrale 700-1200 cm⁻¹. En bas, les différences entre chaque couple de modèles.

Plusieurs explications peuvent être à l'origine de ces différences :

- L'utilisation des bases données spectroscopiques différentes. En effet, 4A, RTTOV et KOPRA utilisent, respectivement, la base de données de GEISA 2003, HITRAN 2012 et HITRAN 2006. Une légère différence dans le calcul des sections efficaces peut introduire ces perturbations dans le spectre.
- L'utilisation des bases de données différentes pour l'émissivité. En effet, RTTOV utilise le modèle Infrared Surface Emissivity Model (ISEM) pour calculer l'émissivité des océans (Sherlock, 1999). 4A utilise des atlas d'émissivité obtenus de l'université de Wisconsin (Andrey-Andrés et al., 2018). Les données d'émissivité de KOPRA sont prises des climatologies mensuelles de IASI (Zhou et al., 2011).
- L'utilisation des grilles de température et de pression différentes. RTTOV, 4A et KOPRA fonctionnent respectivement sur 101, 44 et 51 niveaux. Dans KOPRA, on a une flexibilité de changer la grille verticale. Par contre il est recommandé de conserver cette grille pour 4A et surtout pour RTTOV afin de réaliser une bonne interpolation entre les matrices de coefficients qui sont déjà précalculées sur cette grille. Par exemple, le pic d'absorption induit par l'eau dans la région spectrale 1080-1100 cm⁻¹ est due au fait que le dernier niveau d'altitude de RTTOV s'arrête à 80 km, et celui de 4A est vers 69.5 km. Il manque alors une partie des luminances qui devraient être absorbées par l'eau dans 4A mais qui existent en contre partie dans RTTOV.

Si on compare le temps de calcul des trois modèles, 4A était le plus long. Il met 22 s pour faire le calcul avec cette configuration. Par contre, le temps de calcul de RTTOV et KOPRA est similaire environ 4s. Mais, si on utilise RTTOV avec les composantes principales (PC), le calcul dure 15 ms.

2.4 Méthodes d'inversion du transfert radiatif

Les problèmes inverses interviennent dans divers domaines de géophysique et s'opposent aux problèmes directs. Ils permettent de remonter à des paramètres de l'équation du transfert radiatif qu'on cherche (profils d'extinctions des aérosols dans notre cas) à partir d'observation des luminances. Le concept de l'inversion en général, est schématisé dans la figure 2.4 qui est applicable pour l'inversion des profils d'extinctions des aérosols. Pour commencer un problème d'inversion, le problème direct est d'abord traité en simulant les luminances observées par un capteur satellitaire donné pour un état atmosphérique défini, c'est à dire on fournit au modèle de transfert radiatif les paramètres d'entrée : données spectroscopiques et paramètres atmosphériques (pression, température, albédo des nuages, émissivité du sol, indice de réfraction des aérosols) pour le cas d'étude. Le module d'inversion compare les luminances simulées avec celles mesurées par le capteur et ajuste en parallèle les paramètres du modèle de transfert radiatif (par exemple profil d'extinction des aérosols) afin de minimiser les différences entre les mesures et les simulations.

Pour réaliser cet ajustement, il existe des méthodes de résolution tels que les méthodes de l'estimation optimale et les méthodes de régularisation (un exemple de ces méthodes est la régularisation Tikhonov Philipps). Les études de sensibilité présentées dans le chapitre 3 et 4 sont basées sur la méthode d'estimation optimale. La méthode de restitution des sulfates à partir du sondeur infrarouge détaillée dans le chapitre 5 est une méthode de régularisation de Tikhonov-Philipps.

Dans ce qui suit, on présente brièvement quelques notions et définitions utilisées le long de ce travail, qui sont à la base de ces deux méthodes. Pour des raisons de commodité, on utilise la température de brillance exprimée en Kelvin qui est représentée par le vecteur y de taille m . La mesure y est simulée en utilisant un code de transfert radiatif $F(x)$:

$$y = F(x, b) + \epsilon \quad (2.11)$$

Dans l'équation 2.11, x est le vecteur d'état de taille n à déterminer, b correspond aux paramètres du modèle de transfert radiatif autre que x et ϵ correspond aux erreurs sur la mesure. On linéarise le modèle de transfert radiatif selon un état de référence x_0 :

$$y - F(x_0, \hat{b}) = \frac{\partial F}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial F}{\partial b}(b - \hat{b}) + \epsilon = \mathbf{K}_x(x - x_0) + \mathbf{K}_b(b - \hat{b}) + \epsilon \quad (2.12)$$

\mathbf{K}_x est la fonction de poids ou Jacobiens de dimension $m \times n$ décrivant la sensibilité du modèle direct au vecteur d'état x . \mathbf{K}_b décrit la sensibilité du modèle direct aux paramètres du modèle directe b . \hat{b} est une valeur a priori des paramètres qu'on suppose proches des valeurs réelles.

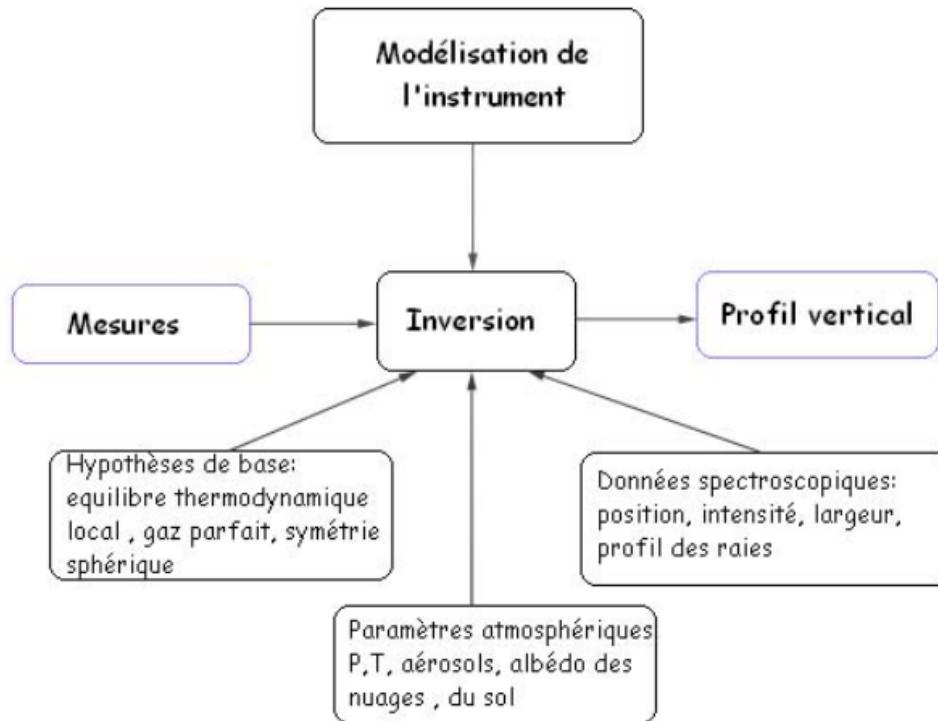


Figure 2.4: Schéma du concept de l'inversion. (Source : Payan S, école thématique Specatmo, Juin 2009.)

2.4.1 L'estimation optimale

La télédétection est en général un problème mal posé (incertitudes sur la mesure, solution continue discrétisée, non linéarité ...) et ne peut pas être entièrement définie par les mesures. Ainsi, vient la méthode de l'estimation optimale qui inclut l'utilisation des valeurs a priori afin de linéariser le problème d'inversion. Cette méthode est basée sur l'approche probabiliste Bayésienne qui permet de restituer la meilleure estimation d'un paramètre x sachant la mesure y et son incertitude. La valeur à restituer nécessite des informations sur la densité de probabilité pour son interprétation correcte. Cette approche nécessite aussi que le problème soit suffisamment linéaire et que les erreurs et les paramètres suivent une distribution Gaussienne.

La probabilité d'un vecteur x donné sachant la mesure y est :

$$P(x | y) = \frac{P(y | x)P(x)}{P(y)} \quad (2.13)$$

$P(x | y)$ est la densité de probabilité d'un état x étant donné y , $P(y | x)$ est la densité de probabilité de y sachant un état x , $P(x)$ est la densité de probabilité a priori et $P(y)$ est la densité de probabilité de la mesure.

Le cas le plus probable ainsi sélectionné, est basé sur la maximisation de la valeur de $P(x | y)$ ou en minimisant l'opposé du logarithme. On obtient la fonction de coût χ^2 qui est la quantité à minimiser pour obtenir la solution optimale du problème inverse en

supposant que $P(y)$ est constante et peut être négligée :

$$\begin{aligned}\chi^2 &= -2 \ln P(x | y) \\ &= -\ln \left(\frac{P(y | x)P(x)}{P(y)} \right) \\ &= (y - \mathbf{K}x)^T \mathbf{S}_e^{-1} (y - \mathbf{K}x) + (x - x_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (x - x_a)\end{aligned}\quad (2.14)$$

Où, \mathbf{S}_e représente la matrice de covariance d'erreur associé à la mesure et aux erreurs de simulation, \mathbf{S}_a est la matrice de covariance a priori qui correspond à la variabilité de l'état autour d'un état a priori et x_a est la solution a priori. L'équation 2.14 signifie que, dans l'estimation optimale, la solution est trouvée en minimisant le carré de la différence des mesures réelles y et celles simulées par le modèle directe $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ pondérée par la matrice de covariance d'erreur, mais aussi l'écart entre le vecteur d'état x et son a priori x_a pondéré par la matrice de covariance équivalente.

La solution attendue selon (Rodgers, 2000) est écrit comme suit :

$$\begin{aligned}\hat{x} &= (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} y + \mathbf{S}_a^{-1} x_a) \\ &= x_a + \mathbf{S}_a \mathbf{K}^T (\mathbf{K} \mathbf{S}_a \mathbf{K}^T + \mathbf{S}_e)^{-1} (y - \mathbf{K} x_a)\end{aligned}\quad (2.15)$$

L'estimation optimale est un cas particulier de la méthode d'ajustement des moindres carrés. Afin de minimiser les erreurs et pour tenir compte des non linéarités, on utilise une minimisation itérative :

$$x_{i+1} = x_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} [\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_e^{-1} (y - \mathbf{F}(x_i)) - \mathbf{S}_a^{-1} (x_i - x_a)] \quad (2.16)$$

Où i correspond au nombre d'itération et \mathbf{K}_i est le jacobien à l'itération i.

Analyse qualitative de l'inversion

Afin de juger la qualité de l'inversion, il est important de quantifier comment le paramètre restitué est affecté par divers sources d'erreurs : des erreurs provenant de la sensibilité limitée de l'inversion au choix des paramètres restitués, l'erreur radiométrique de l'Instrument ainsi que des paramètres non inclus dans la simulation. La matrice de gain est définie comme ce qui suit :

$$x = \mathbf{G}y \quad (2.17)$$

where \mathbf{G} :

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \quad (2.18)$$

L'évaluation de la matrice de gain est importante et permet de savoir comment l'inversion est affectée par une perturbation sur la mesure. La fonction de lissage (\mathbf{A}) ou Averaging Kernel permet de savoir comment l'état restitué dépend de l'état réel et constitue un diagnostic fondamental de la qualité des restitutions :

$$\mathbf{A} = \mathbf{GK} \quad (2.19)$$

A est une matrice carrée dans l'espace des x . La somme de ses éléments sur la diagonale représente le nombre des degrés de liberté ou (en anglais Degree of Freedom) du signal. Le DOF indique le nombre de paramètres indépendants qui peut être récupéré à partir des mesures. C'est une indication très utile pour encadrer l'exploitation des mesures.

$$DOF = \text{trace}(\mathbf{A}) \quad (2.20)$$

Analyse d'erreurs

L'approximation linéaire de la méthode d'inversion nécessite qu'il y ait au moins trois composantes de l'erreur total.

1. Erreur de mesure, dû au bruit instrumental. La matrice de covariance est donnée par cette équation :

$$\mathbf{S}_m = \mathbf{G}\mathbf{S}_e\mathbf{G}^T \quad (2.21)$$

2. Erreur de lissage (en anglais Smoothing error) considère le lissage du vecteur d'état vrai par les noyaux moyens. La matrice de covariance de l'erreur de lissage est écrite selon (Rodgers, 2000) :

$$\mathbf{S}_{smoothing} = (\mathbf{A} - \mathbf{I})\mathbf{S}_e(\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \quad (2.22)$$

I est la matrice d'identité.

3. Erreur systématique ou erreur dû aux incertitudes qui affectent les paramètres non inversés du modèle direct **b**. Sa covariance est exprimée par :

$$\mathbf{S}_f = \mathbf{G}\mathbf{K}_b\mathbf{S}_b\mathbf{G}^T\mathbf{K}_b^T \quad (2.23)$$

S_b est la matrice de covariance d'erreur due aux paramètres du modèle direct et **K_b** son jacobien correspondant.

Ainsi la matrice de covariance d'erreur total est :

$$\mathbf{S}_{tot} = \mathbf{S}_m + \mathbf{S}_{smoothing} + \mathbf{S}_f \quad (2.24)$$

2.4.2 La régularisation de Tikhonov Phillips

Les informations a priori peuvent être assez vagues dans la nature et difficiles à formaliser tel est le cas des événements épisodiques comme les éruptions volcaniques. Pour le cas des aérosols sulfatés, ce problème est encore plus compliqué vu le manque de mesures in situ et satellitaires pour ces aérosols. La méthode de Tikhonov-Phillips est utilisée généralement dans le cas où on dispose d'une mauvaise connaissance de l'a priori. Elle a été utilisée pour l'inversion de l'ozone troposphérique par (Kulawik et al., 2006; Eremenko et al., 2008).

C'est une méthode d'inversion déterministe au contraire de l'estimation optimale qui est une méthode probabiliste. Elle correspond à une version itérative de la régularisation Twomey-Thikhonov. Le formalisme mathématique est similaire à l'estimation optimale sauf qu'on remplace la matrice de covariance a priori \mathbf{S}_a^{-1} par une matrice de régularisation

R afin de contraindre la solution. La résolution de l'inversion se fait par la méthode des moindres carrés où on essaie de minimiser la quantité suivante (Steck, 2002) :

$$\|y - \mathbf{F}(x)\|_{S_{e-1}}^2 + \|x - x_a\|_{\mathbf{R}}^2 = [y - \mathbf{F}(x)]^T \mathbf{S}_e^{-1} [y - \mathbf{F}(x)] + (x - x_a)^T \mathbf{R} (x - x_a) \quad (2.25)$$

Le but de minimiser la fonction de Tikhonov-Phillips dans l'équation 2.25 est de chercher une solution offrant un compromis optimal entre le premier terme résiduel et le terme de régularisation.

La contrainte de régularisation (équation 2.26) est pondérée par un opérateur régularisant α afin d'obtenir une solution stable vis à vis de faible perturbations.

$$\mathbf{R} = \alpha L^T L \quad (2.26)$$

L est l'opérateur de la contrainte. Afin de contraindre la forme d'un profil inversé, on utilise la régularisation du premier ordre représentée par :

$$\mathbf{L}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

Dans ce cas, le profil vertical inversé est contraint dans la mesure où la différence entre celui inversé et l'a priori constitue un profil constant. Cette différence est aussi contrôlée par le choix de l'opérateur α dont la détermination constitue un choix très critique dans les méthodes de régularisation. Ce paramètre est généralement déterminé à partir de la méthode de L-curve décrite par Schimpf and Schreier (1997). Le principe de cette méthode est de chercher la valeur optimale de α qui minimise à la fois l'erreur due à la mesure spectrale et l'a priori.

Chapitre 3

Etudes de sensibilité : Cas des aérosols sulfatés stratosphériques

3.1 Résumé

La surveillance des émissions volcaniques gazeuses et particulières en utilisant des capteurs satellitaires est très importante pour limiter les risques volcaniques et pour l'estimation des impacts sur le bilan radiatif. Plusieurs méthodes de surveillance existent dans différents domaines spectraux allant de l'ultra-violet, en passant du visible jusqu'à l'infrarouge. La télédétection de aérosols sulfatés volcaniques a reçu relativement moins d'attention dans l'IR que dans l'UV/VIS en raison de la faible sensibilité des petites particules dans l'IR. Cependant, les observations dans cette région spectrale présentent des avantages comme la bonne sensibilité des grosses particules, la faible dépendance à la forme des particules et la possibilité de restituer les paramètres des aérosols pendant la nuit. De plus, le transfert radiatif dans l'IR est fortement dépendant des indices de réfraction des aérosols sulfatés dont la partie imaginaire est très variable entre 600 et 1400 cm^{-1} . Les observations dans l'IR sont donc intéressantes pour déterminer la composition de l'aérosol sulfatés et sa distribution de taille.

L'inversion conjointe du SO_2 et des aérosols sulfatées dans l'IR à partir des observations spatiales n'a pas encore été réalisée. En plus, le bilan et la répartition des incertitudes liées à la présence des deux espèces dans le même panache volcanique n'ont pas encore été estimés. D'où l'objectif principal de ce chapitre qui consiste à évaluer les interférences de co-restitutions du SO_2 et des aérosols sulfatés dans le même panache volcanique au niveau de la stratosphère en utilisant trois capteurs satellitaires différents IR. Cette étude est un préliminaire pour choisir le meilleur capteur pour la restitution des aérosols sulfatés qui sera considérée dans les autres travaux de cette thèse.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude de sensibilité pour le cas des aérosols stratosphériques. Nous avons simulé une éruption stratosphérique modérée typique avec un taux d'émission total de SO_2 de 20 unités Dobson à l'aide du modèle de transfert radiatif 4A/OP, et pour les trois capteurs satellitaires MODIS, SEVIRI et IASI. Nous avons choisi de retenir ces capteurs, car ils ont des caractéristiques spatiales, spectrales et temporelles différentes. L'évolution du SO_2 en aérosols sulfatés a été calculée grâce à un modèle chimique et microphysique de formation des aérosols, pendant 1, 3, 5 et 10 jours après l'éruption.

Nous avons trouvé que pour une éruption volcanique simulée de ce type, le signal des aérosols sulfatés domine dans le spectre infrarouge à partir de 3 à 5 jours de l'éruption volcanique, entraînant de potentielles surestimations sur les observations du SO_2 . Ce résultat est complété par une étude discutant la qualité des inversions de la masse de SO_2 et de SSA en utilisant ces trois capteurs. Grâce à l'analyse des jacobiens en fonction du vecteur d'état ($M_{\text{SO}_2}, M_{\text{SSA}}$), on déduit que la sensibilité des trois pseudo-observations aux SSA, est supérieure à la sensibilité au SO_2 , d'un ordre de grandeur environ (0.50 contre 0.05 $\text{K } \mu\text{g}^{-10}\text{m}^{-3}$ dans la région de sensibilité maximale autour de 1100 – 1200 cm^{-1}).

Nous avons montré que les capteurs IR à haute résolution spectrale, comme MetOp-IASI, permettent de restituer les deux espèces (SSA et SO_2) indépendamment (DOF environ 2.0) et avec des incertitudes limitées. En contrepartie, il est difficile de restituer comme

paramètres indépendants deux espèces (DOF autour de 1.0) en utilisant les deux capteurs à large bandes comme MODIS et SEVIRI qui présentent des incertitudes théoriques assez élevées.

Cette étude nous a permis de choisir le capteur IASI pour la restitution des aérosols sulfatés et lancer le développement de l'algorithme d'inversion qui sera détaillé dans le **chapitre 5..**

Ce chapitre correspond à l'article publié dans le journal Géosciences : **Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate Aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption.**, Guermazi, H. ; Sellitto, P. ; Serbaji, M.M. ; Legras, B. ; Rekhiss, Geosciences 2017, 7, 84.

3.2 Article : Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption

Article

Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate Aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption

Henda Guermazi ^{1,2,*}, Pasquale Sellitto ², Mohamed Moncef Serbaji ¹, Bernard Legras ² and Farhat Rekhiss ¹

¹ National School of Engineers of Sfax, Water, Energy and Environment Laboratory L3E, University of Sfax, B.P 1173, 3038 Sfax, Tunisia; moncef.serbaji@fss.rnu.tn (M.M.S.); farhat.rekhiss@enis.tn (F.R.)

² Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre Simon Laplace, Ecole Normale Supérieure, PSL Research University, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, CNRS, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France; psellitto@lmd.ens.fr (P.S.); legras@lmd.ens.fr (B.L.)

* Correspondence: hguermazi@lmd.ens.fr; Tel.: +216-5258-4050

Received: 20 July 2017; Accepted: 24 August 2017; Published: 13 September 2017

Abstract: Monitoring gaseous and particulate volcanic emissions with remote observations is of particular importance for climate studies, air quality and natural risk assessment. The concurrent impact of the simultaneous presence of sulphur dioxide (SO₂) emissions and the subsequently formed secondary sulphate aerosols (SSA) on the thermal infraRed (TIR) satellite observations is not yet well quantified. In this paper, we present the first assessment of the combined sensitivity of pseudo-observations from three TIR satellite instruments (the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), the MODerate resolution Imaging Spectro radiometer (MODIS) and the Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager (SEVIRI)) to these two volcanic effluents, following an idealized moderate stratospheric eruption. Direct radiative transfer calculations have been performed using the 4A (Automatized Atmospheric Absorption Atlas) radiative transfer model during short-term atmospheric sulphur cycle evolution. The results show that the mutual effect of the volcanic SO₂ and SSA on the TIR outgoing radiation is obvious after three to five days from the eruption. Therefore, retrieval efforts of SO₂ concentration should consider the progressively formed SSA and vice-versa. This result is also confirmed by estimating the information content of the TIR pseudo-observations to the bi-dimensional retrieved vector formed by the total masses of sulphur dioxide and sulphate aerosols. We find that it is important to be careful when attempting to quantify SO₂ burdens in aged volcanic plumes using broad-band instruments like SEVIRI and MODIS as these retrievals present high uncertainties. For IASI, the total errors are smaller and the two parameters can be retrieved as independent quantities.

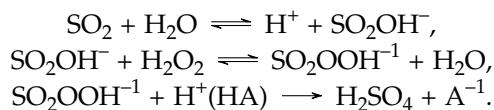
Keywords: satellite remote sensing; volcanic emissions; SO₂; SSA; radiative transfer

1. Introduction

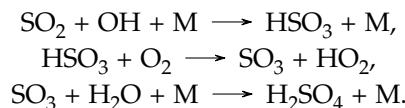
Volcanic eruptions are a major natural source of various trace gases and aerosols types that can perturb the atmospheric composition (e.g., [1,2]) and the Earth's radiative budget (e.g., [3]). These effluents, injected into the stratosphere, can produce atmospheric impacts on a relatively long time-scale [4]. About 7.5–10.0 Tg·S·year⁻¹ of sulphur dioxide (SO₂) of volcanic origin are globally released to the atmosphere [5]. This contributes the third most abundant gas releases from volcanic activity, after water vapour and carbon dioxide. Sulphur dioxide is a precursor of secondary sulphate aerosol (SSA). These particles are efficient scatterers for short wave (solar) radiation, which can result

in a global cooling of the climate system following massive [3] to moderate stratospheric eruptions [6]. In addition, SSA can absorb long wave radiation, which can result in a local warming [7]. Secondary sulphate aerosols can also promote the destruction of the stratospheric ozone by heterogeneous chemistry [8] and modify the occurrence and optical properties of clouds systems [9].

Once SO_2 is released to the atmosphere, its evolution to form aerosols particles follows two mechanisms [10]. The first mechanism represents the aqueous oxidation of SO_2 to sulphuric acid $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ in a dilute water droplet, according to the following series of equations:



A is the equilibrium of SO_2 between the gas and aqueous phase. The aqueous phase oxidation occurs mostly in the troposphere where 60% to 80% of the tropospheric SO_2 are removed by this process [11]. The second mechanism is the gas phase oxidation taking place in both the troposphere and the stratosphere and involves three steps: SO_2 reacts rapidly with OH to form HSO_3 , which reacts with O_2 to form SO_3 . The latter reacts with H_2O to form sulfuric acid H_2SO_4 with bimolecular rate constant of $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12] represented by the third equation in the following series:



M represents an inert species N_2 or O_2 necessary for the energetic of the reaction. The lifetime of SO_2 depends on the plume altitude. It is longer in the stratosphere where the concentration of hydroxyl is relatively small [13]. It also depends on different physical processes, like the dry deposition, and the scavenging by cloud or rainwater droplets [14]. Starting from the gaseous H_2SO_4 formed with this mechanism, SSA are formed by homogeneous nucleation [15]. In the stratosphere, they are generally formed of about 75% H_2SO_4 and 25% H_2O [4] and have small deposition rates ensuring long lifetimes (of the order of months to years [16]). Sulphate aerosols formed in the troposphere are depleted by precipitation and have, therefore, shorter life times, varying from days to weeks [17]. Sulphate aerosols can also be directly emitted from the volcanic vents [18], in which case they are called primary sulphate aerosols. The average conversion rate of SO_2 to stratospheric aerosols represents an e-folding time of 30 to 40 days [16,19]. It is generally assumed that all the SO_2 emissions are converted to SSA and other sink processes are negligible.

Satellite measurements are well established tools to detect volcanic eruption and characterize the emissions, specifically for volcanoes that are not monitored by ground measurements. Their contribution is crucial, e.g., for aviation hazard mitigation. Both InfraRed (IR) and UltraViolet (UV) sensors provide near-real time measurements of SO_2 (see a review of the capabilities of the satellite instruments available at present in [20]). Aerosol remote sensing in the IR channels has received more and more attention in recent years. The imaginary part of the refractive indices of many aerosols compositions has a strong spectral variability in this domain, thus giving access to specific information on both their distribution and their composition [21,22]. Sulphur dioxide and SSA have spectral signatures in the same infrared window between 700 and 1400 cm^{-1} . This region includes two absorption bands of SO_2 centered at about 1150 and 1370 cm^{-1} [23] and also two distinctive SSA absorption features localized at 905 and 1170 cm^{-1} [24].

Monitoring the aforementioned atmospheric sulphur cycles using remote sensing is essential in order to better understand the inherent processes, and to estimate the SSA impact on the radiative transfer. In addition, usual methods to derive information on volcanic SO_2 emissions neglect the impact of subsequently formed SSA on SO_2 retrievals. This is particularly critical when using satellite data in the infrared spectral region, as both SO_2 and SSA have spectral signatures in the same band, namely between 700 and 1400 cm^{-1} [22,25,26]. In this paper, we present the first sensitivity analysis of

the SO₂ and SSA mutual interference on pseudo-observations of three Thermal InfraRed (TIR) satellites instruments, the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), the MODerate resolution Imaging Spectro radiometer (MODIS) and the Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager (SEVIRI), after an idealized moderate stratospheric volcanic eruption. We also assess the information content of these pseudo-observations to SO₂ and SSA total masses.

The paper is structured as follows: in Section 2, we present the data and methods used for this study. The results are presented and discussed in Section 3. Finally, we summarize our findings in Section 4.

2. Data and Methods

2.1. Satellite Data

In the present study, we consider three prototypical TIR nadir satellite instruments: IASI, MODIS and SEVIRI. These three instruments present different technical characteristics and advantages to observe SO₂ and SSA. SEVIRI has a high temporal resolution. MODIS has a high spatial resolution. Both instruments have a limited spectral resolution. On the contrary, IASI is characterized by a high spectral resolution. The MODIS and SEVIRI infrared channels, in the spectral range 700–1400 cm^{−1} (sensitive region to SO₂ and SSA absorption bands, as mentioned in Section 1), used in this work, are detailed in Table 1.

Table 1. MODIS and SEVIRI TIR bands in the spectral range 700–1400 cm^{−1} and their spectral characteristics. (* = not used in this work because of the interaction with the strong ozone absorption band at 9.7 μm (e.g., [26])).

Instrument	Channel	Central Wavenumber (cm ^{−1})	Central Wavelength (μm)	Minimum Wavelength (μm)	Maximum Wavelength (μm)
SEVIRI	IR8.7	1149.42	8.70	8.30	9.10
	IR9.7 *	1035.19	9.66	9.38	9.94
	IR10.8	925.93	10.80	9.80	11.80
	IR12.0	833.33	12.00	11.00	13.00
	IR13.4	746.27	13.40	12.40	14.40
MODIS	28	1365.18	7.32	7.17	7.47
	29	1169.60	8.55	8.40	8.70
	30 *	1027.75	9.73	9.58	9.88
	31	909.62	11.03	10.78	11.28
	32	831.95	12.02	11.77	12.27
	33	749.91	13.34	13.18	13.48
	34	733.13	13.64	13.48	13.78
	35	717.36	13.94	13.78	14.08
	36	702.25	14.24	14.08	14.38

2.1.1. IASI

The Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) is on-board MetOp-A and MetOp-B, polar orbiting meteorological satellites launched by EUMETSAT (European Organisation for the Exploitation of Meteorological Satellites) in October 2006 and September 2012, respectively. These sun-synchronous satellites perform measurements at an altitude of around 817 km and crosses the equator twice daily at 9:30 a.m. and at 9:30 p.m. local time in a descending and an ascending node, respectively. The characteristics of the IASI instrument are detailed by Clerbaux et al. [27]. The IASI instrument is a Fourier Transform Spectrometer that measures the infrared radiation emitted from the Earth in the range of 3.4–15.5 μm corresponding to 645–2760 cm^{−1}. This important spectral coverage allows the retrieval of temperature and water vapour profiles, and contains absorption bands of many atmospheric gases, like carbon dioxide, ozone, methane and others. The spectral resolution, in our spectral region of interest, is 0.5 cm^{−1}, after apodisation. IASI observations have

been extensively used to monitor volcanic SO₂ amounts (e.g., [23,28]). Volcanic SSA have been also recently studied (e.g., [22,25]).

2.1.2. MODIS

The MODerate resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) is part of the National Aeronautics and Space Administration (NASA) Earth Observing System (EOS). It provides long-term global observation of the Earth's land, ocean and atmospheric properties. The MODIS instrument is designed to achieve a trade-off of relatively high spectral, spatial and temporal resolution, with a priority on spatial resolution and imaging capabilities. MODIS observes the Earth with a 2330 km swath, from a polar orbit approximately 700 km above the surface and ±55° views scan. MODIS is flying on two NASA satellites, Terra and Aqua, which are polar-orbiting sun-synchronous platforms. Terra and Aqua were launched on 18 December 1999 and 4 May 2002, respectively. The Terra orbit passes from North to South and crosses the equator at about 10:30 a.m., while Aqua has an ascending orbit and crosses the equator at about 1:30 p.m. This instrument acquires data at 36 spectral bands (0.4–14.4 μm), with 29 spectral bands (bands 8–36) are located in the middle and long wave TIR spectral regions. In these bands, the spatial resolution is 1 km. MODIS observations have been extensively used to monitor volcanic SO₂ and ash amounts (e.g., [24,29,30]), but no SSA inversion algorithm is available at present, to our knowledge.

2.1.3. SEVIRI

The Spinning Enhanced Visible and Infrared Imager (SEVIRI), the main sensor of the Meteosat Second Generation (MSG) geostationary satellite, orbits the Earth at an approximate altitude of 36,000 km with a period of 24 h and a nadir point of approximately 3° W, over the equator. The instrument is a line-by-line scanning radiometer, which provides image data in four Visible and Near-InfraRed (VNIR) channels and eight IR channels. The spatial resolution of IR channels is 3 km. The key feature of this imaging instrument is the repeat cycle of 15 min. Despite their limited spectral resolution, SEVIRI measurements have been used to quantifying volcanic SO₂ [31] and detecting subsequent SSA formation [26].

2.2. Stratospheric Volcanic Sulphur Cycle

To quantitatively study the concurrent impact of volcanic SO₂ emission and subsequently formed SSA, we introduce, in this section, a chemical/micro-physical simplified model of SO₂ to SSA formation. In this work, we focus on stratospheric eruptions. The model developed here is based on the model introduced by Miles et al. [32].

We assume that all the consumed SO₂ gaseous emissions oxidise to form sulphuric acid, and that this chemical process is the sole sink for these emissions. The oxidation phase, and then the time evolution of volcanic SO₂ burdens, is controlled by Equation (1) (e.g., [13,33]), where $M_{\text{SO}_2}(t)$ is the SO₂ mass at a time t , $M_{\text{SO}_2}(t_0)$ is the total SO₂ mass loading injected by the volcano (the day of eruption, $t = 0$) and a is the e-folding time for this process. In our study, we fix SO₂ e-folding time to 3.10^{-7} s^{-1} (about 38 days lifetime), as observed by Oppenheimer et al. (e.g., [13]), and suggested as a typical value for stratospheric sulphur cycles:

$$M_{\text{SO}_2}(t) = M_{\text{SO}_2}(t_0)e^{-at}. \quad (1)$$

The oxidised SO₂ forms gaseous sulphuric acid (H₂SO₄). Starting from the amount of gaseous H₂SO₄ at time t obtained with Equation (1), the micro-physical processes leading to the formation of SSA are represented with Equation (2). In this equation, $M_{\text{SSA}}(t)$ is the time-resolved SSA effective mass volume concentration and b is the e-folding time of gaseous to particulate H₂SO₄ conversion (the other quantities have been introduced before). The factor b describes different processes going from nucleation, condensation to coagulation and is assumed here as relative to a lifetime of approximately

three months, which is typical of stratospheric volcanic sulphur cycle [32]. In the present study, the loss rate of SSA (different physical processes, like gravitational settling, evaporation and wet removal) are not taken into account, having an e-folding time of the order of one year in the stratosphere (e.g., [32,34]). Our study is targeted on a short-term evolution (the first few days after the eruptive event). We suppose the formed SSA particles as binary solution systems formed of 75% H₂SO₄ and 25% H₂O. The increase in mass for this binary-solution transformation (oxidation and then nucleation/hydration) is 2.04 [32]. Thus, the initial mass of SO₂ is approximately doubled upon the aerosol formation:

$$M_{\text{SSA}}(t) = \frac{2.04abM_{\text{SO}_2}(t_0)}{b-a} \left(\frac{1-e^{-at}}{a} + \frac{e^{-bt}-1}{b} \right). \quad (2)$$

From the SSA mass $M_{\text{SSA}}(t)$ calculated with Equation (2), we derive the number concentration of sulphate aerosols using a logarithmic size distribution. We fix a mean radius r_m of 0.2 μm, a standard deviation σ_r of 1.86 and a sulphuric acid mixing ratio of 75% H₂SO₄ and 25% H₂O. These are representative values of SSA distributions in the upper troposphere lower stratosphere (UTLS) [35] and have been previously used by Sellitto et al. (e.g., [24]). The number concentration of aerosol distributions N_0 are calculated using Equation (3). The three parameters (N_0 , r_m and sulfuric acid mixing ratio) of the aerosol size distribution are used as inputs to calculate the optical properties of aerosols (extinction, absorption and scattering coefficients and phase function) using a Mie code. These radiative calculations are described in Section 2.3:

$$M_{\text{SSA}}(t) = \frac{4}{3}\pi\rho(c)r^3Ne. \quad (3)$$

In our subsequent radiative simulations, we considered an initial mass volume concentration of SO₂ injected in the stratosphere at three different plume altitudes: 18.5, 20.0 and 21.3 km. We sample four different time intervals during evolution since the eruption: 1, 3, 5 and 10 days. The evolution over time of SO₂ and SSA masses, as well as of SSA number concentration, as a function of the injection height, are summarized in Table 2.

Table 2. SO₂ mass concentration, secondary sulphate aerosols (SSA) mass concentration and particle distribution properties for the investigated time intervals and injection altitudes.

Altitude (km)	Time (days)	M_{SO_2} (g/m ³)	M_{SSA} (g/m ³)	N_0 (particles cm ⁻³)	r_m (μm)	H ₂ SO ₄ Mixing Ratio (%)
18.5	0	1.91×10^{-4}				
	1	1.85×10^{-4}	4.98×10^{-8}	0.21		
	3	1.76×10^{-4}	4.37×10^{-7}	1.88		
	5	1.67×10^{-4}	1.18×10^{-6}	5.11	0.2	75
	10	1.47×10^{-4}	4.48×10^{-6}	19.28		
20.0	0	1.91×10^{-4}				
	1	1.85×10^{-4}	5.74×10^{-8}	0.25		
	3	1.76×10^{-4}	5.05×10^{-7}	2.17		
	5	1.67×10^{-4}	1.37×10^{-6}	5.89	0.2	75
	10	1.47×10^{-4}	5.17×10^{-6}	22.24		
21.3	0	1.91×10^{-4}				
	1	1.85×10^{-4}	6.22×10^{-8}	0.26		
	3	1.76×10^{-4}	5.47×10^{-7}	2.35		
	5	1.67×10^{-4}	1.48×10^{-6}	6.39	0.2	75
	10	1.47×10^{-4}	5.60×10^{-6}	24.10		

2.3. Radiative Transfer Simulations

The IASI, MODIS and SEVIRI pseudo-observations are obtained using the radiative transfer model 4A (Automatized Atmospheric Absorption Atlas OPerational) [36]. This model is a line-by-line radiative transfer model, developed by the Laboratoire de Météorologie Dynamique and the NOVELTIS company [37] with the support of CNES (Centre National d'Études Spatiales), to allow

fast forward radiative transfer calculations in the IR spectral region, using optical thickness databases, called *Atlases*. Spectra are computed at high resolution and can be convolved with various types of instrument Relative Spectral Response (RSR) functions. We simulate radiances in the range of $700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, with zero viewing zenith angle and with spectral resolution of 0.50 cm^{-1} , in order to fit IASI high-spectral resolution observations. The TIR calculations are subsequently convolved with MODIS and SEVIRI RSRs, to produce corresponding pseudo-observations. We consider as input for the radiative transfer calculation a typical tropical atmosphere in terms of temperature, pressure and trace gases profiles. Following the considerations of Section 2.2, a fixed SO_2 amount of 10 Dobson Units (DU) is injected at different altitudes (18.5, 20.0 and 21.3 km) to test the impact of volcanic effluents injections at different lower-stratospheric altitudes. The amount of 10 DU has been selected to simulate a moderate stratospheric eruption, like the recent Nabro, Sarichev or Kasatochi eruptions (see, e.g., [6]). The SO_2 mass concentration has been re-calculated for each injection altitude, due to the slightly different layer thicknesses in 4A (ranging between 1.3 and 1.5 km, in this altitude range). No vertical diffusion or vertical plume structure has been simulated and the SO_2 perturbation has been produced at one single layer each time. During the first day of the volcanic eruption ($t = 0$), only SO_2 perturbations are present. Subsequent SSA formation (and SO_2 loss) were considered at $t = 1$, $t = 3$, $t = 5$ and $t = 10$. The aerosol optical parameters (extinction coefficient, single scattering albedo and asymmetry parameters) described above for each layer are required as inputs, when aerosols are considered. These parameters are calculated using a Mie code, using the time- and altitude-dependent particle size distribution introduced in Section 2.2 and the H_2SO_4 mixing ratio-dependent refractive index of Bierman et al. [38], taken from the GEISA (Gestion et Etude des Information Spectroscopiques) spectroscopic database. The real and imaginary part of the refractive indices have been taken for a reference temperature of 215 K and for H_2SO_4 mixing ratio of 75%. The Mie scattering routines are obtained from the Earth Observation Data Group of the Department of Physics of Oxford University and they are run in IDL (Interactive Data Language). In order to solve the Radiative Transfer Equation (RTE) for the scattering aerosol contribution, we use the DIScrete ORdinaTe (DISORT) algorithm [39]. A baseline run is performed for a clear atmosphere (in the absence of both volcanic SO_2 and SSA), to compare with the time-dependent volcanically-perturbed simulations.

3. Results and Discussion

3.1. The SSA Spectral Extinction Coefficient Variability during Short-Term Plume Evolution

We first analyse the variability of the spectral extinction coefficient of SSA layers during the plume evolution, following the chemical/micro-physical model of Section 2.2. The evolution of the spectral extinction coefficient is illustrated in Figure 1, between 600 and 1400 cm^{-1} , for an initial volcanic injection at 20.0 km. For each time interval, the aerosol extinction generally increases with the wavenumber, as discussed by Sellitto and Legras [22]. A minimum extinction between 650 and 800 cm^{-1} and a maximum extinction at about 1170 cm^{-1} are found. A secondary maximum is also found around 905 cm^{-1} . This behaviour is principally attributed to the absorption features of the undissociated H_2SO_4 in the aerosol droplets ([22] and references therein). The extinction of the SSA layer starts to be particularly important (higher than 0.001 km^{-1} at 1170 cm^{-1}) after about five days. The extinction at 10 days is about 40 times larger than at one day after the eruption, due to the steep increase of particles number concentration from volcanic SO_2 conversion. According to Table 2, our chemical/micro-physical model generates SSA number concentrations of 0.2 and 22.2 particles cm^{-3} , at 1 and 10 days, respectively.

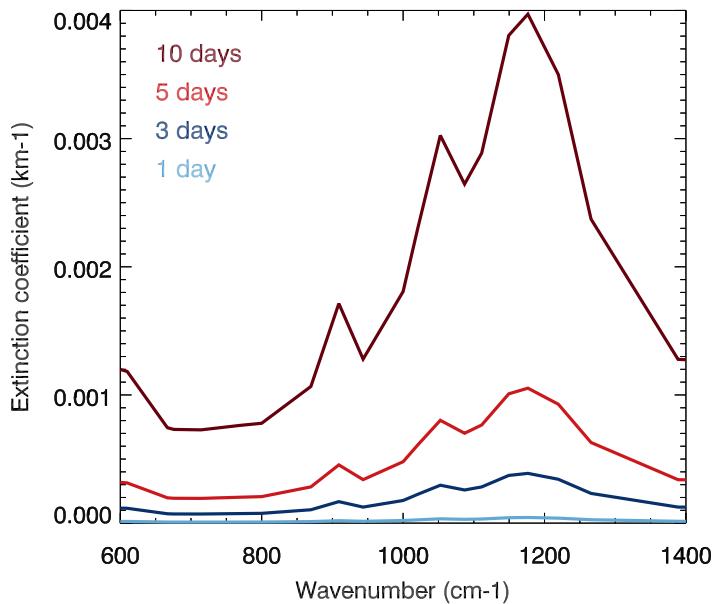


Figure 1. SSA spectral extinction coefficients variability for the investigated time intervals since eruption (one day: sky blue; three days: dark blue; five days: light red; ten days: dark red). The considered SO₂ injection altitude is 20.0 km

3.2. Brightness Temperature Pseudo-Observations Variability

In this section, we discuss the concurrent impact on the outgoing IR radiation of volcanic SO₂ and the subsequently formed SSA. In order to quantify these impacts, we use the SO₂ varying concentrations and the aerosol extinction coefficients as inputs for the forward modeling with 4A. These volcanic effluents are modelled as a single layer and introduced in a typical tropical atmosphere. The mutual SSA and SO₂ interference is studied using three prototype instrumental models, to produce SEVIRI, MODIS and IASI pseudo-observations. To get insights into the altitude dependent concurrent radiative impacts, three injection altitudes have been tested, 18.5, 20.0 and 21.3 km (near and above the tropical tropopause; the levels are fixed in the 4A Radiative Transfer Model (RTM)). The modelled plume is then extending vertically over a thickness of about 1.5 km.

Figure 2 shows the synthetic spectra for IASI BT (Brightness Temperature) plume signatures (BT pseudo-observations with SO₂ mixing ratio and SSA layer extinction, as simulated at each time interval, minus the pseudo-observation for the reference clear atmosphere), considering a plume injection altitude of 20.0 km. At the time of eruption, the residual spectrum is characterised by the SO₂-only spectral absorption in the range 1100–1200 cm^{−1}, with the largest absorption at 1150 and 1160 cm^{−1} (e.g., [23]). A second, stronger absorption feature is visible in the range 1300–1400 cm^{−1}. This absorption band presents competitive interference with water vapour [31] and is discarded from our subsequent analyses. Therefore, we consider only the spectral range between 700 and 1300 cm^{−1}. Throughout the whole evolution, spectral signatures are also influenced by the presence of other interfering species, like the ozone (strong absorption band at about 1030 cm^{−1}). For this reason, the instrumental channels affected by the strong ozone absorption are also discarded from our subsequent analyses (Channels IR8.7 for SEVIRI and 29 for MODIS). Then, for time intervals of one day, three days and five days after the eruption, the residual spectral is still markedly characterized by the SO₂ absorption, but the whole-band signature of SSA gradually appears, including the maximum extinction at about 905 and 1150 cm^{−1}. Starting from day 5, the spectral signature of the combined SSA and SO₂ is particularly apparent. The plume residual signature at about 1150–1200 cm^{−1} for day 10 is approximately two times greater than for day 5 (about −1.0 K), reaching a value of about −2.0 K. This evolution is consistent with the SO₂ depletion and SSA formation over time. These analyses confirm

that the residual signature of SSA in IASI-like instruments becomes more and more important as SO_2 converts to SSAs, and the effect of SO_2 is overestimated due to the formation of these particles. As a matter of fact, starting from day 5, the SSA extinction is dominant with respect to SO_2 absorption.

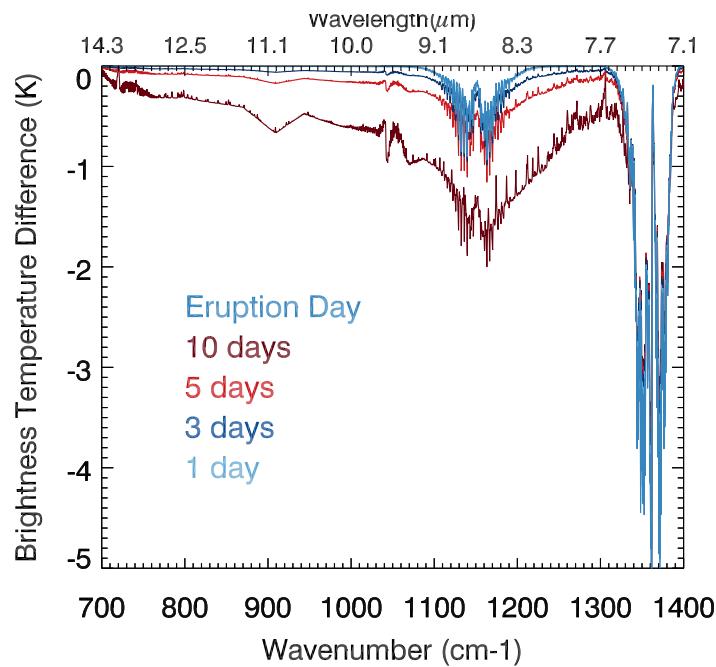


Figure 2. Plume residual IASI pseudo-observations at four different time intervals (one day: sky blue; three days: dark blue; five days: light red; ten days: dark red) since eruption (reference pseudo-observation at the eruption in light blue). An injection altitude of 20.0 km is considered here.

3.3. The Impact of the Plume Altitude

In order to investigate the influence of the initial volcanic SO_2 injection altitude on the synthetic TIR observations, in Figure 3, we show the SEVIRI (Figure 3a), MODIS (Figure 3b) and IASI (Figure 3c) pseudo-observations for plumes at three different altitudes levels: 18.5, 20.0, and 21.3 km. The BT residual for the three instruments have similar spectral behaviour, though with lower spectral resolution for SEVIRI and MODIS with respect to IASI. The maximum signature of IASI pseudo-observations at $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ is translated with a maximum signature at band 29 for MODIS and at band IR8.7 for SEVIRI. At this region, the signatures of SEVIRI and MODIS are less strong than the one of IASI. This is due to the internal convolution, during 4A RTM post-processing, with SEVIRI and MODIS RSR. Accurate information on one specific chemical species can get lost due to this band averaging. The main difference of MODIS with respect to SEVIRI is the larger number of exploitable bands (eight versus five), which, in turn, provides a better information content (as discussed later). Comparing the different curves, we notice very small differences, in general smaller than about 0.1 K, as a function of the altitude. Stronger signatures are associated with higher altitudes. This difference is more and more pronounced as the conversion to SSA progresses, and is stronger after 10 days from the eruption. Thus, the higher the plume layer, the greater its impact on the BT signature. This is a reasonable result because, when the aerosol layer is more distant from the satellite platform, the absorption of radiation by overlying gases (H_2O and O_3) partially hides the signature and reaches the satellite with more attenuation. However, it must be stressed that a BT difference of 0.1 K is generally under the radiometric noise of the three satellite instruments explored in this work and then the altitude information is hardly inferable from these differences.

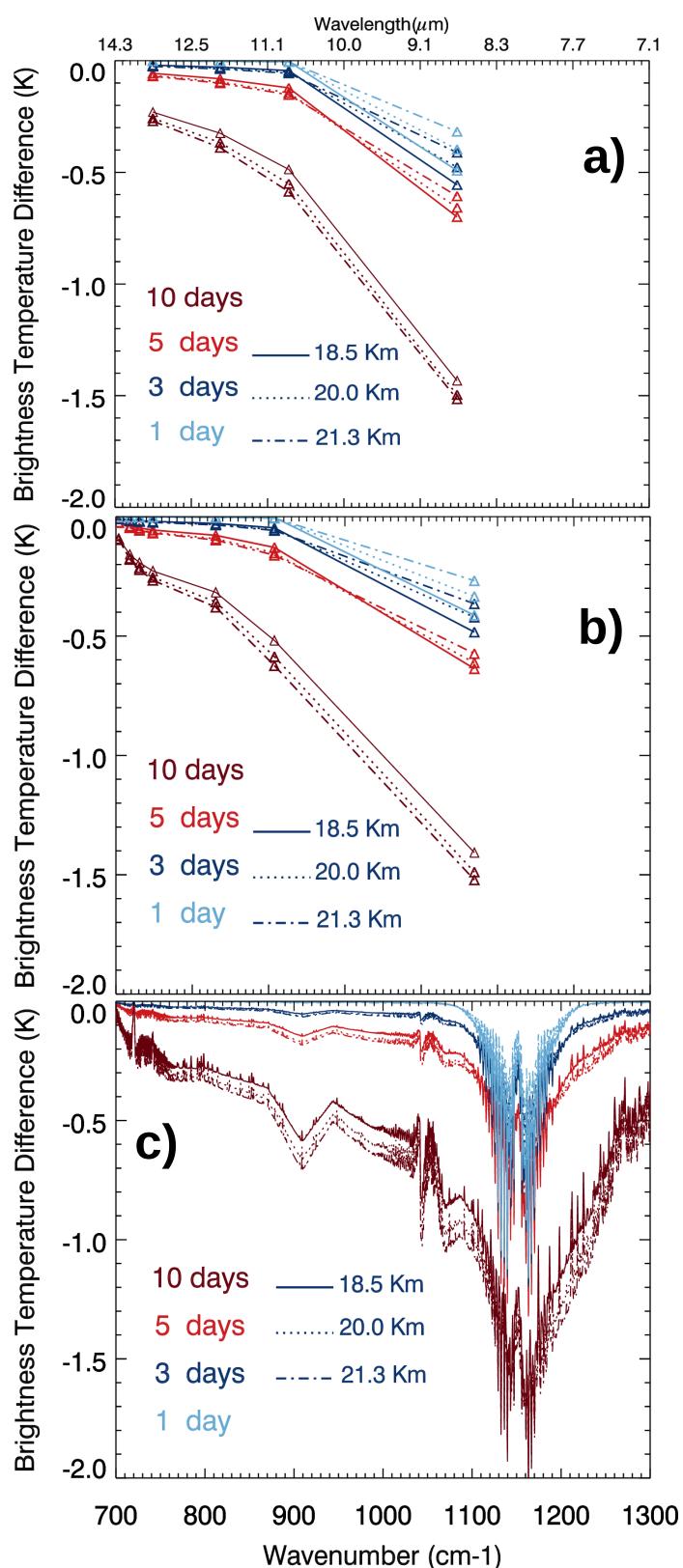


Figure 3. (a) SEVIRI; (b) MODIS and (c) IASI BT residual pseudo-observations at four different time intervals (one day: sky blue; three days: dark blue; five days: light red; ten days: dark red) and for three plume altitudes (18.5 km: solid lines; 20.0 km: dotted lines; 21.3 km: dot-dashed lines).

For the analysed case, the atmospheric sulphur cycle evolution has an important and complex impact on the TIR pseudo-observation. The effect induced by SO₂ is enhanced by the presence of sulphate aerosols. Retrieval efforts of SO₂ concentrations should consider the interference with surely coexisting SSAs and vice-versa.

3.4. Information Content of SEVIRI, MODIS and IASI Pseudo-Observations

To more accurately quantify the sensitivity of TIR pseudo-observations to SO₂ and SSA and their mutual interference shown in the previous section, here we aim to estimate the information content of these pseudo-observations on the retrieved parameters (SO₂ and SSA masses). In particular, we evaluate this information content using Rodgers theory [40]. We set-up our ideal retrieval, defining a time-dependent parameter vector $\mathbf{x}(t) = [M_{\text{SO}_2}(t), M_{\text{SSA}}(t)]$.

We first calculate the Jacobian matrix, representing the sensitivity of the spectral pseudo-observations to parameter vectors elements (in our case the two masses, M_{SO_2} and M_{SSA}). The Jacobian matrix elements, whose analytic expression is in Equation (4), are the partial derivatives of the BT measurement, at each wavenumber (index i), with respect to the retrieved parameters of the state vector (index j). From a numerical calculation perspective, for each investigated time interval t , we took a mean value of SO₂ and SSA masses ($\bar{\mathbf{x}}(t)$). The IASI, MODIS and SEVIRI spectra were then simulated with the same atmospheric and instrumental set-up described in the Section 2.3, considering small positive and negative variation of, alternatively, M_{SO_2} and M_{SSA} :

$$\mathbf{K}_j^i(t) = \left. \frac{\partial F_i(\mathbf{x}(t))}{\partial x_j(t)} \right|_{\bar{\mathbf{x}}(t)}. \quad (4)$$

$\mathbf{K}(t)$ contains two lines that represent the weighting functions with respect to the two parameters M_{SO_2} and M_{SSA} . The weighting functions of IASI, MODIS and SEVIRI pseudo-observations, as well as their temporal variability, are shown in Figure 4. Only time intervals $t = 1$ day and $t = 10$ days are shown, for a plume altitude of 20.0 km. The two time intervals represent the two extremes and so intermediate time intervals have, correspondingly, an intermediate behaviour between these two extremes. The sensitivity of TIR pseudo-observations to SSA, in terms of the weighting function, is about one order of magnitude higher than the sensitivity to SO₂. Values as high as 0.50 K·μg⁻¹·m⁻³ are found for SSA in the range of maximum sensitivity (1100–1200 cm⁻¹) for the three instruments. Approximately in the same spectral region, the weighting function values for SO₂ are about ten times smaller (about 0.05 K·μg⁻¹·m⁻³). This is a strong indication that the SSA layer, even after a few days from the eruption, when the conversion of SO₂ has generated only a small amount of SSA in terms of its mass, is significantly more active from a radiative point of view than SO₂. From another perspective, the sensitivity of TIR observations to SO₂ can be dramatically hampered by SSA formation, even after a few days from the eruption event. Another spectral region with strong sensitivity to SSA is found around 900 cm⁻¹ (IASI) and band 31 (MODIS), due to the secondary absorption feature of undissociated H₂SO₄ in SSA droplets. The MODIS band 31 is very well adapted to catch this feature, being nicely centred around the peak at 905 cm⁻¹ (please refer to Figure 1 to identify this peak). On the contrary, no similar band is available for SEVIRI, which hampers the exploitation of this information. As discussed before, we avoid in the following the region with ozone absorption interference, identified in Figure 4 by white crosshatches.

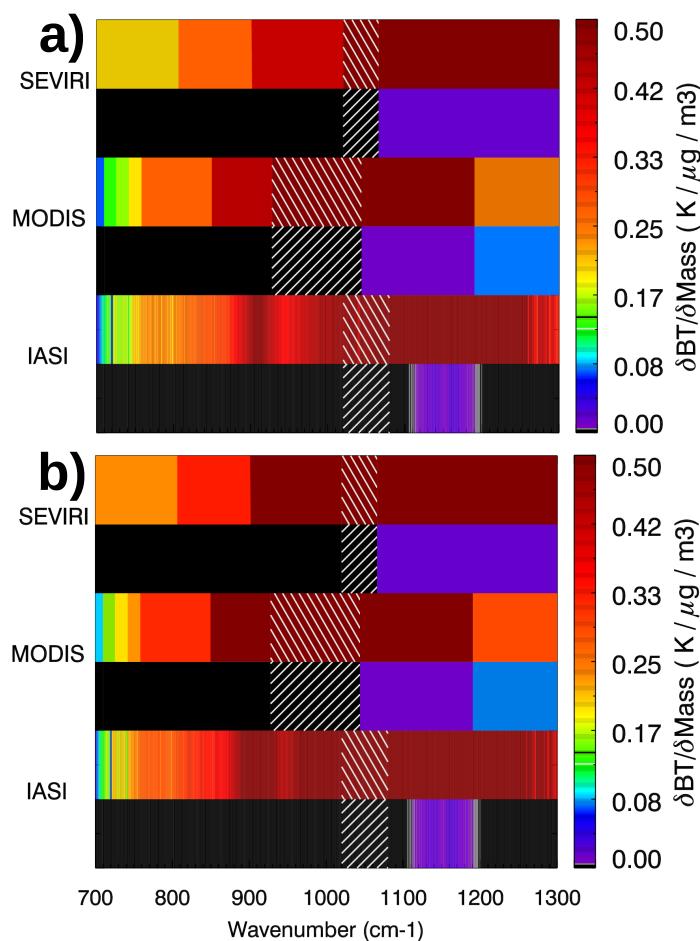


Figure 4. Jacobian matrices for SEVIRI, MODIS and IASI pseudo-observations, at time intervals (a) $t = 1$ day and (b) $t = 10$ days. In the figure, the two line Jacobian matrix lines (the weighting functions), for each instrument and time interval, are ordered as follows: line 1 is the weighting function with respect to M_{SSA} and line 2 is the weighting function with respect to M_{SO_2} . The ozone absorption region is identified by white crosshatches and excluded.

We further characterize the information content of the synthetic observations, with the averaging kernel matrix \mathbf{A} (Equation (5)), which represents the sensitivity of the retrieved state to the true state. In Equation (5), \mathbf{S}_e and \mathbf{S}_a represent, respectively, the measurement error covariance matrix and the a priori covariance matrix. The measurement error covariance matrix \mathbf{S}_e , representing the radiometric noise, is assumed diagonal with each diagonal element representing the Noise Equivalent Brightness Temperature (NEBT) in each spectral band, for each instrument. For IASI, the NEBT is taken as equal to 0.2 K for all wavenumbers. For MODIS, the NEBT is taken equal to 0.05 K for channels 29, 31, 32, to 0.25 K for channels 33, 34 and 35 and to 0.35 K for channel 36 [41]. For SEVIRI, NEBT values of 0.80, 0.94, 0.93 and 0.74 K are taken for channels IR8.7, IR10.8, IR12.0 and IR13.4 [42]. For our case study, we consider an a priori covariance matrix with two diagonal elements equal to 50% of the modelled SO₂ mass and 100% of the modelled SSA mass, at each time interval t . This reflects the fact that a priori SSA information is hardly available, from both satellite and ground-based observations, and atmospheric chemical/micro-physical modelling. On the contrary, constraints on SO₂ mixing ratios, e.g., at the time of eruption, can be derived from satellite (e.g., [23,29]) or, in the case of well instrumented volcanoes, from ground-based observations (e.g., [43]). We also added an additional water vapour uncertainty \mathbf{S}_i , due to the known interference with spectrally-ubiquitous water vapour absorption

lines. These uncertainties are smaller than 0.2 K in our spectral region of interest [22,44]. Consequently, this value has been chosen as a conservation water vapour-related error in the subsequent calculations.

$$\mathbf{A} = \left(\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \right)^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}. \quad (5)$$

Starting from the averaging kernel matrix, two important diagnostics of the sensitivity of the retrieval can be derived: the number of degrees of freedom (DOF) and total error. The DOF is the trace of \mathbf{A} and quantifies the number of independent parameters that can be retrieved from the measurements. In Table 3, the DOFs for our simulated retrieval, for all the investigated time intervals and the three instrument configurations, are summarized. In our case, 2 being the dimensionality of the retrieved state vector ($[M_{SO_2}, M_{SSA}]$), the DOFs can take values between 0.0 (no retrievable independent parameters) and 2.0 (two perfectly independent retrievable parameters). The DOF for IASI pseudo-observations is about 2.0, which points at the fact that the two parameters can be retrieved independently. For MODIS and SEVIRI, the DOF values are around 1.0 (between 0.99 and 1.09 for MODIS and between 0.88 and 0.92 for SEVIRI). This confirms that SO_2 and SSA are strongly inter-dependent and to discriminate the individual radiative contributions of the two effluents is virtually impossible without high-spectral resolution observations.

Table 3. DOFs of SEVIRI, MODIS and IASI pseudo-observations to the retrieval of the state vector $[M_{SO_2}, M_{SSA}]$, at different time intervals since the eruption event.

Time (days)	1	3	5	10
SEVIRI	0.92	0.92	0.88	0.94
MODIS	1.05	1.09	0.99	1.05
IASI	1.99	1.99	1.98	1.99

The theoretical estimation of the total uncertainties, using the Rodgers theory, is also very important to assess the expected quality of the retrievals. The total error covariance matrix \mathbf{S}_x (see Equation (6)) is generally expressed in terms of the smoothing error \mathbf{S}_{sm} and the radiometric noise \mathbf{S}_m [40]. As mentioned before, we consider an additional error component \mathbf{S}_i that takes into account the interference of water vapour absorption:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_x = & \mathbf{S}_{sm} + \mathbf{S}_m + \mathbf{S}_g + \mathbf{S}_i = (\mathbf{A} - \mathbf{I}) \mathbf{S}_a (\mathbf{A} - \mathbf{I})^T + \\ & (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} + \\ & (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

The total error estimations for the two retrieved quantities (the diagonal elements of \mathbf{S}_x) are summarized in Table 4. For MODIS and SEVIRI, SO_2 retrieval uncertainties are found around 50%. On the contrary, SO_2 retrieval uncertainties with IASI observations are smaller than 7.0%. As for the SSA, uncertainties of SEVIRI observations reach values as high as about 25% to 35%. MODIS shows lower uncertainties, smaller than 10%. This is mostly due to the smaller radiometric noise and the contribution of band 31, centred around the distinct and peculiar absorption peak of SSAs around 900 cm^{-1} . Theoretical uncertainties are definitely smaller for IASI observations, smaller than 1%. To summarize, broad-band instruments like SEVIRI and MODIS cannot gain quantitative observations of both SO_2 and SSA mass burden as independent informations. After just one day from the eruption event, the SO_2 can only be observed with significant (around 50%) uncertainties, while the radiatively predominant SSAs, even if in small amounts, can be quantified in terms of their mass, with reasonable uncertainties. These results thus suggest that care must be taken when attempting to quantitatively observe SO_2 burdens from volcanic eruptions with broad-band instruments. These observations are accurate only under a few hours from the eruptive event and aged plumes, containing a mixture of SO_2 and SSAs (and possibly other gaseous and particulate volcanic effluents) are difficult to characterize in terms of SO_2 -only information. This is mainly due to the concurrent spectral

features of these two effluents, basically in the same band, centred around 1200 cm^{-1} . As for IASI-like high-spectral-resolution sounders, the two effluents are in principle independently retrievable with limited uncertainties on both.

Table 4. Total error (%) of SEVIRI, MODIS and IASI pseudo-observations to the retrieval of the state vector [M_{SO_2} , M_{SSA}], at different time intervals since the eruption event.

Instrument	Parameters	Time (Days)			
		1	3	5	10
SEVIRI	SSA	28.67	27.55	34.70	24.16
	SO_2	49.98	49.98	49.99	49.99
MODIS	SSA	7.94	7.95	8.76	7.61
	SO_2	48.57	47.57	49.93	48.56
IASI	SSA	0.28	0.27	0.56	0.23
	SO_2	3.51	2.64	6.88	3.41

4. Conclusions

The present study gives a detailed analysis of IASI, MODIS and SEVIRI TIR pseudo-observations and their information content on SO_2 and SSA, at different time intervals and altitudes following an ideal moderate stratospheric eruption (injection of 10 DU of SO_2 around 20 km of altitude, in a tropical atmosphere). The mutual interference of SSA and SO_2 on the outgoing TIR radiation and then on the observed BT signal observed by satellite instruments has never been studied in these terms, to our knowledge. Our analyses demonstrate that, despite the relatively small amount of SSA formed (in terms of their total mass), the combined effect of the volcanic SO_2 and SSA on the TIR pseudo-observations is apparent after 3 to 5 days from the eruption and is very important after 10 days. In effect, the maximum spectral signature of the two volcanic effluents locate approximately in the same region (about $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, linked to a vibrational mode of both SO_2 and the undissociated H_2SO_4 present in SSA droplets). These results are quantitatively confirmed by assessing the information content of the TIR pseudo-observations to a test bi-dimensional state vector of retrieved parameters, constituted by the SO_2 and SSA masses. The sensitivity of TIR pseudo-observations to SSA, in terms of the Jacobian matrix, is about one order magnitude bigger than the sensitivity to SO_2 (0.50 versus $0.05\text{ K}\cdot\mu g^{-1}\cdot m^{-3}$ in the range of maximum sensitivity around $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, for the three instruments). For the broad-band instruments like MODIS or SEVIRI, the information content of TIR pseudo-observations to SO_2 and SSA mass burdens are strongly inter-dependent (DOF around 1.0) and to discriminate the individual radiative contributions of the two effluents is virtually impossible without the high spectral resolution of IASI-like instruments (DOF of about 2.0). The theoretical uncertainties for MODIS and SEVIRI are about 50% for the SO_2 , 10% (SEVIRI) and 25% to 35% (MODIS) for the SSA. IASI-related uncertainties are, on the contrary, smaller than 7.0%, for the SO_2 , and lower than 1%, for the SSA. This demonstrates that the high-spectral-resolution observations of IASI-like instruments allows, in principle, to quantitatively observe these two volcanic effluents as independent, and low-uncertainties parameters are found, through the analysed 10-days short-term evolution. On the contrary, broad-band instruments like SEVIRI and MODIS cannot gain quantitative observations of both SO_2 and SSA mass burden as independent pieces of information.

Further analyses using new generation TIR instruments such as Himawari, Visible Infrared Imaging Radiometer Suite (VIIRS) and IASI-NG (New Generation) are needed to characterize future possibilities in complex volcanic plume combined monitoring. In addition, studies regarding the case of tropospheric eruptions, where atmospheric processes are potentially more complex, are still ongoing.

Acknowledgments: We would like to acknowledge NOVELTIS (L’innovation au service de la Protection du Vivant) and Alain Chédin for supporting us with the radiative transfer model 4A. The optical parameters of sulphate aerosol layers used in this work are obtained with the Interactive Data Language (IDL) Mie scattering routines developed by the Earth Observation Data Group of the Department of Physics of Oxford University, and available via the following website: <http://eodg.atm.ox.ac.uk/MIE/>. This project has been partially supported

by the EU 7th Framework Program under Grant No. 603557 (StratoClim). The two anonymous reviewers are gratefully acknowledged.

Author Contributions: Henda Guermazi and Pasquale Sellitto conceived this study and wrote the paper. Henda Guermazi performed the simulation. Pasquale Sellitto supervised all activities. All authors revised and approved the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

BT	Brightness Temperature
CNES	Centre National D'études Spatiales
DISORT	DISerete ORdinTe algorithm
DOF	Degrees of Freedom
DU	Dobson Unit
EOS	Earth Observing System
EUMETSAT	EUropean organisation for the exploitation of METeorological SATellite
H ₂ SO ₄	Sulphuric acid
IASI	Infrared Atmospheric Sounding Interferometer
IR	InfraRed
IDL	Interactive Data Language
GEISA	GEstion des Informations Spectroscopiques Atmosphériques
MetOP	METeorological OPerational
MODIS	MODerate resolution Imaging Spectroradiometer
MSG	Meteosat Second Generation
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEBT	Noise Equivalent Brightness Temperature
OH	Hydroxyl
O ₂	Oxygen
RSR	Relative Spectral Response
RTM	Radiative Transfer Model
SEVIRI	Spinning Enhanced Visible and Infrared Imager
SO ₂	Sulphur Dioxide
SSA	Secondary Sulphate Aerosol
TIR	Thermal InfraRed
UTLS	Upper Troposphere Lower Stratosphere
UV	UltraViolet
VIIRS	visible Infrared Imager Radiometer Suite
VNIR	Visible Near InfraRed
4A	Automatized Atmospheric Absorption Atlas

References

1. Graf, H.F.; Langmann, B.; Feichter, J. The contribution of Earth degassing to the atmospheric sulfur budget. *Chem. Geol.* **1998**, *147*, 131–145.
2. Sellitto, P.; Zanetel, C.; di Sarra, A.; Salerno, G.; Tapparo, A.; Meloni, D.; Pace, G.; Caltabiano, T.; Briole, P.; Legras, B. The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean: A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling. *Atmos. Environ.* **2017**, *148*, 77–88.
3. Robock, A. Volcanic eruptions and climate. *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 191–219.
4. Grainger, D.G.; Highwood, E.J. Changes in stratospheric composition, chemistry, radiation and climate caused by volcanic eruptions. *Geol. Soc.* **2013**, *213*, 329–347.
5. Halmer, M.; Schmincke, H.U.; Graf, H.F. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: A global data set for the past 100 years. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2002**, *115*, 511–528.
6. Ridley, D.A.; Solomon, S.; Barnes, J.E.; Burlakov, V.D.; Deshler, T.; Dolgii, S.I.; Herber, A.B.; Nagai, T.; Neely, R.R.; Nevzorov, A.V.; et al. Total volcanic stratospheric aerosol optical depths and implications for global climate change. *Geophys. Res. Lett.* **2014**, *41*, 7763–7769.

7. Stenchikov, G.L.; Kirchner, I.; Robock, A.; Graf, H.F.; Antuña, J.C.; Grainger, R.G.; Lambert, A.; Thomason, L. Radiative forcing from the 1991 Mount Pinatubo volcanic eruption. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1998**, *103*, 13837–13857.
8. Solomon, S.; Portmann, R.W.; Garcia, R.R.; Thomason, L.W.; Poole, L.R.; McCormick, M.P. The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1996**, *101*, 6713–6727.
9. Malavelle, F.F.; Haywood, J.M.; Jones, A.; Gettelman, A.; Clarisse, L.; Bauduin, S.; Allan, R.P.; Karset, I.H.H.; Kristjánsson, J.E.; Oreopoulos, L.; et al. Strong constraints on aerosol-cloud interactions from volcanic eruptions. *Nature* **2017**, *546*, 485–491.
10. Seinfeld, J.; Pandis, S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; John Wiley: New York, NY, USA, 2012.
11. Doeringer, D.; Eldering, A.; Boone, C.D.; González Abad, G.; Bernath, P.F. Observation of sulfate aerosols and SO₂ from the Sarychev volcanic eruption using data from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *J. Geophys. Res. Atmos.* **2012**, *117*, D03203.
12. Castleman, A.W., Jr.; Davis, R.D.; Tang, I.N.; Ball, J.A. Heterogeneous processes and the chemistry of aerosol formation in the upper atmosphere. In Proceedings of the Fourth Conference on the Climatic Assessment Program DOT-TSC-OST-75-38, Department of Transportation, Cambridge, MD, USA, 4–7 February 1975.
13. Oppenheimer, C.; Francis, P.; Stix, J. Depletion rates of sulfur dioxide in tropospheric volcanic plumes. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 2671–2674.
14. Pruppacher, J.; Klett, J. *Microphysics of Clouds and Precipitation, Atmospheric and Oceanic Sciences Library*, 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, USA, 2004; p. 954.
15. Steel, H.; Hamill, P. Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulfuric acid water droplets in the stratosphere. *J. Aerosol Sci.* **1981**, *12*, 517–528.
16. Bluth, G.J.S.; William, I.; Rose, I.E.S.; Krueger, A.J. Stratospheric Loading of Sulfur from Explosive Volcanic Eruptions. *J. Geol.* **1997**, *110*, 671–683.
17. Stevenson, D.S.; Johnson, C.E.; Highwood, E.J.; Gauci, V.; Collins, W.J.; Derwent, R.G. Atmospheric impact of the 1783–1784 Laki eruption: Part I Chemistry modelling. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 487–507.
18. Allen, A.G.; Oppenheimer, C.; Ferm, M.; Baxter, P.J.; Horrocks, L.A.; Galle, B.; McGonigle, A.J.S.; Duffell, H.J. Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2002**, *107*, ACH 5-1–ACH 5-8.
19. Coffey, M.T. Observations of the impact of volcanic activity on stratospheric chemistry. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1996**, *101*, 6767–6780.
20. Carn, S.; Clarisse, L.; Prata, A. Multi-decadal satellite measurements of global volcanic degassing. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2016**, *311*, 99–134.
21. Clarisse, L.; Coheur, P.F.; Prata, F.; Hadji-Lazaro, J.; Hurtmans, D.; Clerbaux, C. A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 2195–2221.
22. Sellitto, P.; Legras, B. Sensitivity of thermal infrared nadir instruments to the chemical and microphysical properties of UTLS secondary sulfate aerosols. *Atmos. Meas. Tech.* **2016**, *9*, 115–132.
23. Carboni, E.; Grainger, R.; Walker, J.; Dudhia, A.; Siddans, R. A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements: Application to the Eyjafjallajokull eruption of April and May 2010. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 11417–11434.
24. Sellitto, P.; di Sarra, A.; Corradini, S.; Boichu, M.; Herbin, H.; Dubuisson, P.; Sèze, G.; Meloni, D.; Monteleone, F.; Merucci, L.; et al. Synergistic use of Lagrangian dispersion and radiative transfer modelling with satellite and surface remote sensing measurements for the investigation of volcanic plumes: The Mount Etna eruption of 25–27 October 2013. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 6841–6861.
25. Karagulian, F.; Clarisse, L.; Clerbaux, C.; Prata, A.J.; Hurtmans, D.; Coheur, P.F. Detection of volcanic SO₂, ash, and H₂SO₄ using the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI). *J. Geophys. Res. Atmos.* **2010**, *115*, D00L02.
26. Sellitto, P.; Sèze, G.; Legras, B. Secondary sulphate aerosols and cirrus clouds detection with SEVIRI during Nabro volcano eruption. *Int. J. Remote Sens.* **2017**, *38*, 5657–5672.
27. Clerbaux, C.; Coheur, P.F.; Clarisse, L.; Hadji-Lazaro, J.; Hurtmans, D.; Turquety, S.; Bowman, K.; Worden, H.; Carn, S.A. Measurements of SO₂ profiles in volcanic plumes from the NASA Tropospheric Emission Spectrometer (TES). *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L22807.

28. Carboni, E.; Grainger, R.G.; Mather, T.A.; Pyle, D.M.; Thomas, G.E.; Siddans, R.; Smith, A.J.A.; Dudhia, A.; Koukouli, M.E.; Balis, D. The vertical distribution of volcanic SO₂ plumes measured by IASI. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 4343–4367.
29. Corradini, S.; Merucci, L.; Prata, A.J. Retrieval of SO₂ from thermal infrared satellite measurements: Correction procedures for the effects of volcanic ash. *Atmos. Meas. Tech.* **2009**, *2*, 177–191.
30. Dubuisson, P.; Herbin, H.; Minvielle, F.; Compiègne, M.; Thieuleux, F.; Parol, F.; Pelon, J. Remote sensing of volcanic ash plumes from thermal infrared: A case study analysis from SEVIRI, MODIS and IASI instruments. *Atmos. Meas. Tech.* **2014**, *7*, 359–371.
31. Prata, A.J.; Kerkemann, J. Simultaneous retrieval of volcanic ash and SO₂ using MSG-SEVIRI measurements. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, L05813.
32. Miles, G.M.; Grainger, R.G.; Highwood, E.J. The significance of volcanic eruption strength and frequency for climate. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **2004**, *130*, 2361–2376.
33. McCormick, B.T.; Herzog, M.; Yang, J.; Edmonds, M.; Mather, T.A.; Carn, S.A.; Hidalgo, S.; Langmann, B. A comparison of satellite- and ground-based measurements of SO₂ emissions from Tungurahua volcano, Ecuador. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2014**, *119*, 4264–4285.
34. Lambert, A.; Grainger, R.G.; Rodgers, C.D.; Taylor, F.W.; Mergenthaler, J.L.; Kumer, J.B.; Massie, S.T. Global evolution of the Mt. Pinatubo volcanic aerosols observed by the infrared limb-sounding instruments CLAES and ISAMS on the Upper Atmosphere Research Satellite. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1997**, *102*, 1495–1512.
35. SPARC. *SPARC Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (ASAP)*; Technical Report No. 4, WCRP-124, WMO/TD-No. 1295; SPARC offices: Paris, French; Toronto, ON, Canada, 2006.
36. Scott, N.; Chedin, A. A fast line-by-line method for atmospheric absorption computations: The Automatized Atmospheric Absorption Atlas. *J. Appl. Meteorol.* **1981**, *20*, 802–812.
37. Noveltis. L’innovation au Service de la Protection du Vivant. Available online: <http://www.noveltis.com/> (accessed on 13 September 2017). (In French)
38. Biermann, U.M.; Luo, B.P.; Peter, T. Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 783–793.
39. Stamnes, K.; Tsay, S.C.; Wiscombe, W.; Jayaweera, K. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.* **1988**, *27*, 2502–2509.
40. Rodgers, C.D. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*; Series on Atmospheric Oceanic and Planetary Physics; World Scientific: London, UK, 2000; Volume 2, pp. 43–64.
41. Wan, Z. Estimate of noise and systematic error in early thermal infrared data of the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS). *Remote Sens. Environ.* **2002**, *80*, 47–54.
42. EUMETSAT. Typical Radiometric Accuracy and Noise for MSG-1/2. Available online: http://www.eumetsat.int/website/wcm/idc/idcplg?IdcService=GET_FILE&dDocName=PDF_TYP_307RADIOMET_ACC_MSG-1-2&RevisionSelectionMethod=LatestReleased&Rendition=Web (accessed on 26 February 2007).
43. Salerno, G.; Burton, M.; Oppenheimer, C.; Caltabiano, T.; Randazzo, D.; Bruno, N.; Longo, V. Three-years of SO₂ flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array: Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2009**, *183*, 76–83.
44. Pougatchev, N.; August, T.; Calbet, X.; Hultberg, T.; Oduleye, O.; Schlüssel, P.; Stiller, B.; Germain, K.S.; Bingham, G. IASI temperature and water vapor retrievals—Error assessment and validation. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 6453–6458.



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Chapitre 4

Co-restitution SO₂/aérosols sulfatés : Application pour les aérosols troposphériques

4.1 Résumé

Les volcans actifs constituent une source naturelle majeure d'aérosols sulfatés dans l'atmosphère et leur contribution en charge totale d'aérosols est plus importante si la hauteur de l'injection rejoint la stratosphère (Graf et al., 1997). Cependant, les éruptions volcaniques d'intensité modeste (troposphériques) et le dégazage passif continu d'un certain nombre de volcans comme, par exemple, Erebus (Antarctique), Etna (Sicile), Villarrica (Chili) et Masaya (Nicaragua), peuvent avoir un impact climatique à l'échelle régionale. De nombreuses études ont montré l'importance des aérosols sulfatés formés par ce type d'activité sur la chimie troposphérique (e.g Oppenheimer et al., 2006; Bobrowski et al., 2007). Les émissions de soufre sont aussi importantes pour comprendre la composition des gaz magmatiques et la dynamique de l'activité volcanique.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un outil très performant pour la surveillance des émissions volcaniques et permet de mesurer plusieurs espèces volcaniques tels que le SO₂, HCl et HF. Cet instrument permet de faire des mesures dans des endroits sûrs et loin du cratère volcanique. En plus, il est caractérisé par une haute résolution spectrale. Cependant, cette méthode de mesure n'a jamais été utilisée pour mesurer les aérosols sulfatés. D'où l'objectif principal de ce travail est de mettre en évidence la faisabilité de restituer les aérosols sulfatés à partir d'un spectromètre à transformée de Fourier en parcourt ouvert (OP-FTIR). Nous explorons aussi la possibilité de restituer le SO₂ et les SSA conjointement, puisque ces deux espèces absorbent dans la même région spectrale. Cette restitution conjointe a pour effet de limiter les incertitudes si les deux espèces sont restituées séparément (Guermazi et al., 2017).

Dans ce chapitre, nous avons développé un algorithme d'estimation optimale afin de co-restituer, pour la première fois, les aérosols sulfatés et leur précurseur volcanique le SO₂ à partir des mesures d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en parcourt ouvert. Cette méthode a été appliquée pour des mesures réalisées à proximité du Masaya au Nicaragua. Les mesures ont été prises par le volcanologue Mike Burton (Université de Manchester). Le choix est justifié par les faibles émissions de cendres volcanique de ce volcan Masaya et la disponibilité d'une mesure de fond.

Les résultats de ce travail montre que des surestimations importantes peuvent être introduites dans les mesures de SO₂ si l'impact radiatif des aérosols sulfatés n'est pas pris en compte dans le processus d'inversion, ce qui peut influencer les séries temporelles de mesure du SO₂ à partir des mesures depuis la surface ou bien de la télédétection spatiale. Un rapport de soufre égal à 400 entre le gaz et les particules a été calculé. Grâce à cet algorithme, nous déterminons la concentration de l'acide sulfurique dans les gouttelettes d'aérosols sulfatés qui est d'environ 60 %. Ce résultat confirme la forte acidité des aérosols sulfatés qui est cohérente avec les résultats antérieurs sur les émissions d'aérosols sulfatés du Masaya.

La nouveauté apportée par cette étude consiste à utiliser l'instrument FTIR, ce qui n'avait pas été fait jusqu'alors pour les aérosols sulfatés. Cette méthode est facilement applicable pour d'autres volcans afin de surveiller le dégazage volcanique et d'évaluer le cycle du soufre atmosphérique.

Ce chapitre correspond à l'article publié dans le journal AMT : **Unified quantitative observation of coexisting volcanic sulfur dioxide and sulfate aerosols using ground-based Fourier transform infrared spectroscopy**, Sellitto, P., Guermazi, H., Carboni, E., Siddans, R., and Burton, Atmos. Meas. Tech., 12, 5381–5389, <https://doi.org/10.5194/amt-12-5381-2019>, 2019.

4.2 Article : Unified observation co-existing volcanic sulphur dioxide and sulphate aerosols using ground-based Fourier transform infrared spectroscopy



Unified quantitative observation of coexisting volcanic sulfur dioxide and sulfate aerosols using ground-based Fourier transform infrared spectroscopy

Pasquale Sellitto¹, Henda Guermazi^{1,2,3}, Elisa Carboni^{4,5,6}, Richard Siddans⁵, and Mike Burton⁷

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Université Paris-Est Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique, UMR CNRS 8539, École Normale Supérieure, PSL Research University, École Polytechnique, Sorbonne Universités, École des Ponts PARISTECH, Institut Pierre Simon Laplace, Paris, France

³National School of Engineers of Sfax, Water, Energy and Environment Laboratory L3E, University of Sfax, Sfax, Tunisia

⁴COMET, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, University of Oxford, Clarendon Laboratory, Oxford, UK

⁵UK Research and Innovation, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK

⁶NERC, National Centre for Earth Observation (NCEO), University of Leicester, Leicester, UK

⁷School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences, University of Manchester, Manchester, UK

Correspondence: Pasquale Sellitto (pasquale.sellitto@lisa.u-pec.fr)

Received: 7 May 2019 – Discussion started: 3 June 2019

Revised: 6 September 2019 – Accepted: 9 September 2019 – Published: 9 October 2019

Abstract. We developed an optimal-estimation algorithm to simultaneously retrieve, for the first time, coexisting volcanic gaseous SO₂ and sulfate aerosols (SA) from ground-based Fourier transform infrared (FTIR) observations. These effluents, both linked to magmatic degassing process and subsequent atmospheric evolution processes, have overlapping spectral signatures leading to mutual potential interferences when retrieving one species without considering the other. We show that significant overestimations may be introduced in SO₂ retrievals if the radiative impact of coexistent SA is not accounted for, which may have impacted existing SO₂ long-term series, e.g. from satellite platforms. The method was applied to proximal observations at Masaya volcano, where SO₂ and SA concentrations, and SA acidity, were retrieved. A gas-to-particle sulfur partitioning of 400 and a strong SA acidity (sulfuric acid concentration: 65 %) were found, consistent with past in situ observations at this volcano. This method is easily exportable to other volcanoes to monitor magma extraction processes and the atmospheric sulfur cycle in the case of ash-free plumes.

1 Introduction

Volcanic gas and particulate emissions affect tropospheric and stratospheric compositions, air quality and the environment, the distribution and optical properties of low and high clouds, the Earth radiation budget from the regional to the global scale, and therefore climate (e.g. von Glasow et al., 2009; Robock, 2000). One of the most important environmental pollutants and the main source of radiative forcing from volcanoes is long-lived acidic and highly reflective sulfate aerosols (SA), directly emitted (primary SA) or formed by gas-to-particle conversion of sulfur dioxide (SO₂) emissions (secondary SA).

Observing these volcanic emissions and their atmospheric processes and variability in space and time using ground-based and satellite remote sensing is a crucial step towards understanding and quantifying their environmental and climatic impacts. Proximal integrated observations of different and interacting gaseous and particulate volcanic effluents is also important to gain insights into magmatic degassing processes and eruption forecasting. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (e.g. Oppenheimer et al., 1998; Francis et al., 1998; Duffell et al., 2003; Burton et al., 2007) is a powerful tool in this context. Ground-based FTIR is an ideal in-

strument for measuring magmatic degassing as it allows for remote quantification of the major magmatic gases, including H₂O, CO₂, SO₂, HCl, HF and also trace gases such as SiF₄, CO and OCS. Typically a radiation source is needed, and this may be an artificial infrared lamp or hot rock or lava (e.g. Allard et al., 2005). Correspondingly, open-path (OP) FTIR is based on an atmospheric path of a known distance between an artificial or natural source and an FTIR optical system. These spectrometers collect spectra over a large spectral range, which contains broad spectral features arising from volcanic aerosols as well as more finely structured molecular absorption signatures. However, until now, these broadband aerosol features have not been utilised as the research focus has been exclusively on magmatic gas emissions. This means a very rich resource of information on volcanic aerosols and their processes is potentially available in previously measured FTIR spectra from volcanoes worldwide.

The possibility of sporadic detection of SA, without specific physicochemical characterisation, from high-spectral-resolution infrared satellite instruments has been shown in the past for relatively strong volcanic eruptions with stratospheric injection (Haywood et al., 2010; Karagulian et al., 2010). In this work, we demonstrate that systematic detection, quantification and chemical characterisation of volcanic sulfate aerosols using OP-FTIR spectrometry is feasible. As SO₂ and SA emissions are inter-connected by magmatic degassing processes and by the subsequent short-term and small-scale atmospheric processes (e.g. Sellitto et al., 2017a) and have absorption features in the same spectral range (e.g. Sellitto and Legras, 2016; Sellitto et al., 2017b), we explore the possibility of characterising simultaneously these two volcanic effluents. This co-retrieval is intended to limit mutual biases, which are expected if SO₂ and SA are retrieved individually (e.g. Guermazi et al., 2017). In addition, this co-retrieval provides, in principle, simultaneous information on two interacting species, contributing a constraint to the inner volcanic and atmospheric sulfur cycle. This new inversion method (described in Sect. 3) is then applied to OP-FTIR observations taken at Masaya volcano during a measurement campaign conducted in 1998 (described in Sect. 2). Results are given and discussed in Sect. 4 and conclusions are drawn in Sect. 5.

2 The case study: Masaya volcano and the observation geometry

Masaya volcano (11.98° N, 86.16° W) is located in the Central American volcanic belt, which runs from Guatemala to Costa Rica in the north–south direction. It is situated about 25 km south-east of Managua city, Nicaragua, with an elevation of about 600 m. It is structured as a basaltic-andesitic shield caldera. Masaya is one of the world's most persistent sources of passive magmatic degassing with a relatively sta-

ble degassing rate and episodic stronger events (Rymer et al., 1998). The active vent releases SO₂, whose fluxes range from about 500 to 2500 t d⁻¹ (Duffell et al., 2003; Mather et al., 2006; de Moor et al., 2013; Carn et al., 2017). Masaya is, therefore, one of the largest contributors of volcanic gas emissions in the Central American arc (de Moor et al., 2017). One of Masaya's most remarkable features is its accessibility; it is literally a drive-in volcano with a car park next to the main degassing crater. This means that it has been used as a natural laboratory to conduct investigations into magmatic degassing and aerosol evolution. In situ air mass sampling and subsequent laboratory analyses of Masaya's plume to investigate aerosol composition and burden were conducted during several campaigns (e.g. Allen et al., 2002; Martin et al., 2011).

The data used in this work were collected not with direct sampling but with OP-FTIR remote sensing during a two-year (1998–1999) measurement campaign. In particular, we focus on high-quality spectra collected during a measurement session from about 16:40 to 17:10 UTC on 15 March 1998. During these measurements, Masaya was not in an eruptive period and observations are therefore representative of the normal passive degassing activity. During the campaign, a MIDAC Corporation OP-FTIR spectrometer was deployed on the top of Santiago crater. The observation geometry for this instrumental set-up is depicted in Fig. 2 of Horrocks et al. (1999): an infrared lamp and an FTIR spectrometer were placed on two sides of the active Masaya crater so that the radiation of the lamp is observed by the FTIR after it is transmitted through the plume with a total distance of 518 m. More details on the FTIR system and its technical specifications, the campaign, and its major results can be found in (Horrocks et al., 1999; Burton et al., 2000).

3 Methodology

With reference to Fig. 2 of Horrocks et al. (1999), the radiance spectrum measured by the spectrometer when the plume is in the line of sight is

$$I(\lambda) = I_{\text{lamp}}(\lambda) e^{-\tau_{\text{tot}}(\lambda)}, \quad (1)$$

where $I_{\text{lamp}}(\lambda)$ is the radiance emitted by the lamp and the total optical depth $\tau_{\text{tot}}(\lambda) = \tau_{\text{plume}}(\lambda) + \tau_{\text{BG}}(\lambda)$ is the combination of the total optical depth of the plume and of the background atmosphere. If an observation is taken when the plume is not in the line of sight of the spectrometer, a background reference spectrum is obtained:

$$I_{\text{BG}}(\lambda) = I_{\text{lamp}}(\lambda) e^{-\tau_{\text{BG}}(\lambda)}. \quad (2)$$

By taking two observations with and without the plume in the line of sight, the plume optical depth can be isolated:

$$\frac{I(\lambda)}{I_{\text{BG}}(\lambda)} = e^{-\tau_{\text{plume}}(\lambda)}. \quad (3)$$

If the plume is considered homogeneous, its optical depth can be expressed as follows:

$$\tau_{\text{plume}}(\lambda) = \int_{\text{path}} k_{\text{plume}}^{\text{ext}}(\lambda) dl = k_{\text{plume}}^{\text{ext}}(\lambda) L, \quad (4)$$

where L is the path length into the plume and $k_{\text{plume}}^{\text{ext}}(\lambda)$ is the spectral extinction coefficient of the plume, which encompasses both absorption by volcanic gases and absorption and scattering by particles. To avoid radiative interferences with volcanic gaseous effluents other than SO₂, we (1) restricted our analyses to the spectral range 800–1170 cm⁻¹, where only SO₂ (roto-vibrational ν_1 band (e.g. Carboni et al., 2012)) and water vapour have absorption bands, and (2) carefully selected spectral micro-windows within this interval to single out the spectral regions not affected by water vapour lines absorption. The water vapour continuum absorption, in this band, is very small and can be neglected (Shine et al., 2016). In the selected spectral micro-windows, the extinction coefficient of the plume can be expressed as follows:

$$k_{\text{plume}}^{\text{ext}}(\lambda) = k_{\text{aer}}^{\text{ext}}(\lambda) + k_{\text{SO}_2}^{\text{abs}}(\lambda). \quad (5)$$

In the previous equation, $k_{\text{aer}}^{\text{ext}}(\lambda)$ represents the extinction by particulate matter in the plume, i.e. sulfate aerosols, ash or condensed water. Ash emissions were not visually observed during the measurement session. In addition, the spectral signature of ash and pure condensed water, both very different and distinguishable from the SA spectral signature, is not observed in our dataset, so we exclude the presence of both types of particles.

We first selected a background reference spectrum based on the least amount of hydrochloric acid (HCl) measured in the plume, with an independent method, as done by Horrocks et al. (1999). The HCl is abundant in the plume. Then, using Eqs. (3) and (4), we derived the measured $k_{\text{plume}}^{\text{ext}}(\lambda)$ as follows:

$$k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}(\lambda) = \frac{1}{L} \ln \frac{I_{\text{BG}}(\lambda)}{I(\lambda)}. \quad (6)$$

Using an optimal estimation method based on the Levenberg–Marquardt minimisation algorithm (Rodgers, 2000, p. 92–93, and references therein) (more details on the set-up of this method are given in Appendix A), we fitted the measured $k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}(\lambda)$ and a modelled $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}(\lambda)$, parameterised as follows:

$$\begin{aligned} k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}(\lambda, [\text{H}_2\text{SO}_4]) &= M_{\text{SA}}^{\text{r}} k_{\text{SA}}^{\text{ext}}(\lambda, [\text{H}_2\text{SO}_4], M_{\text{SA}}) \\ &+ \rho_{\text{SO}_2} \sigma_{\text{SO}_2}^{\text{abs}}(\lambda, T, p). \end{aligned} \quad (7)$$

In Eq. (7), $k_{\text{SA}}^{\text{ext}}(\lambda, [\text{H}_2\text{SO}_4], M_{\text{SA}})$ is the extinction coefficient of a target sulfate aerosol (SA) layer, calculated using a Mie code (<http://eodg.atm.ox.ac.uk/MIE/>, last access: 4 October 2019). We fixed the size distribution as a mono-modal

log-normal distribution with 0.2 μm mean radius, 30 particles per cubic centimetre number concentration and 1.86 μm width. The SA layers have been taken as a dispersion of spherical droplets of a binary system solution, composed of water and sulfuric acid. The sulfuric acid mixing ratio ([H₂SO₄]) and temperature-dependent complex refractive indices of these droplets have been taken from Biermann et al. (2000) for the temperature T of the plume, which was assumed to be atmospheric temperature. Each combination of the size distribution parameters and [H₂SO₄] corresponds to a total sulfate aerosol mass concentration. In the spectral region between about 800 and 1200 cm⁻¹, a clear spectral signature of SA has been found by Sellitto and Legras (2016). Sellitto and Legras have also shown that the mass concentration, through a shift of the total absorption signature, and [H₂SO₄], through a modification of the shape of the spectral signature, mostly determine the extinction coefficient of sulfate aerosol layers, except for extreme values of the mean radius (e.g. mean radii greater than 0.4–0.5 μm). In this latter case, the scattering component of the total extinction may become important, leading to a stronger dependence of $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}$ on the size distribution. Extreme values of the mean radius are unlikely for these proximal observations. Based on these considerations, in the fitting procedure we adjust the total mass concentration of the sulfate aerosols in the plume by adjusting a mass concentration ratio parameter M_{SA}^{r} , defined as the ratio between the total mass concentration and the mass concentration associated to the Mie-calculated extinction coefficient $k_{\text{SA}}^{\text{ext}}(\lambda, [\text{H}_2\text{SO}_4], M_{\text{SA}})$. In addition, the optimal estimation is run multiple times, using each time a different value of [H₂SO₄]. An optimal value of [H₂SO₄] is selected based on the deviation of the modelled and measured $k_{\text{plume}}^{\text{ext}}$. As for the SO₂ component, $\sigma_{\text{SO}_2}^{\text{abs}}(\lambda, T, p)$ is the SO₂ absorption cross section calculated at temperature T and pressure p of the plume, using HITRAN (high-resolution transmission molecular absorption database) spectroscopic data (position, shape and intensity of the absorption lines in the selected spectral region). Then, the number concentration ρ_{SO_2} is adjusted during the spectral fitting.

From the SA mass concentration ratio M_{SA}^{r} and the SO₂ density ρ_{SO_2} , the total mass concentrations of sulfate aerosols and sulfur dioxide, M_{SA}^{T} and $M_{\text{SO}_2}^{\text{T}}$, are derived. Finally, the vector of the estimated plume's parameters is tri-dimensional and is composed of the SO₂ and sulfate aerosol mass concentrations, $M_{\text{SO}_2}^{\text{T}}$ and M_{SA}^{T} , and the sulfate aerosol acidity (in terms of their sulfuric acid mixing ratio [H₂SO₄]). The error content of the SO₂ and sulfate aerosol mass concentrations can be derived using the Rodgers framework (Rodgers, 2000). These uncertainties are dominated by error components transferred from the spectral measurement radiometric noise and the information content correlations between these two retrieved parameters, and is typically smaller than 15 % for both parameters.

4 Results and discussion

Figure 1a shows the measured $k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}$ and modelled (after spectral fitting) extinction coefficient $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}$ for the Masaya volcano plume, as well as the spectral residuals, for one individual FTIR observation in our dataset. The raw FTIR observations for this spectrum are in the Supplement. In Fig. 1b, the individual contributions of the SA layer and of the SO₂ to the fitted $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}$ are also shown. A clear spectral signature of SA is visible in $k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}$ with the two peculiar absorption features (two combinations of bend–stretch vibrational modes) of the undissolved H₂SO₄ molecules (870–920 and 1150–1200 cm⁻¹) and the symmetric stretch ν_1 bisulfite ion vibrational mode around 1050 cm⁻¹ (Biermann et al., 2000; Sellitto and Legras, 2016). These components of $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}$ are isolated in the SA-only spectrum of Fig. 1b. Comparing the two panel, it is also apparent how an SA-only plume cannot completely explain the spectral shape of the measured spectrum. Adding the SO₂ contribution, the spectrum is more satisfactorily fitted. The residuals are between near-zero, for wavenumbers < 1080 cm⁻¹, and about 1.0×10^{-6} cm⁻¹ (up to 20 %), for longer wavenumbers. The residuals are consistently contained in the $\pm 1\sigma_{\text{residuals}}$ interval, except for wavenumbers higher than 1100 cm⁻¹. The higher residuals above 1100 cm⁻¹ can be due to (a) the lack of fine-scale structures of the Biermann et al. (2000) refractive indices for SA (which are provided at a coarse spectral resolution), (b) uncertainties in the SO₂ spectral absorption coefficient transferred from uncertainties in temperature and pressure used in their calculation, and/or (c) spectral drifts in the FTIR observations.

During the measurement session mentioned in Sect. 2, 38 in-plume spectral measurements are taken. In most cases, i.e. 25 spectra (66 % of the overall observations), coexistent SO₂ and SA are detected. For 5 spectra (13 %) only SO₂ is detected. For the remaining 8 spectra (21 %), no clear SA or SO₂ signals are detected. For these latter cases, the measured plume's extinction coefficient is very small and we suppose that the plume was not or only partially in the line of sight of the FTIR. The mean values of the total mass concentrations of SA and SO₂ and the mixing ratio of SA, calculated by averaging the mentioned 25 individual retrievals obtained during the measurement session, are summarised in Table 1. With an independent retrieval algorithm, using a different spectral range (between 2465 and 2550 cm⁻¹), Horrocks et al. (1999) have found a SO₂ concentration of $98.4 \pm 20.0 \text{ mg m}^{-3}$ for the same observation set at Masaya. Our retrieved SO₂ average total mass concentration ($153.7 \pm 85.3 \text{ mg m}^{-3}$), even if slightly higher, is consistent with the one obtained by Horrocks et al. (1999). The higher value in our average estimation can be due to the presence of volcanic fluorine compounds that might be present in the plume but are neglected in the present study. The retrieved average sulfate aerosol mass concentration is $0.4 \pm 0.2 \text{ mg m}^{-3}$. The

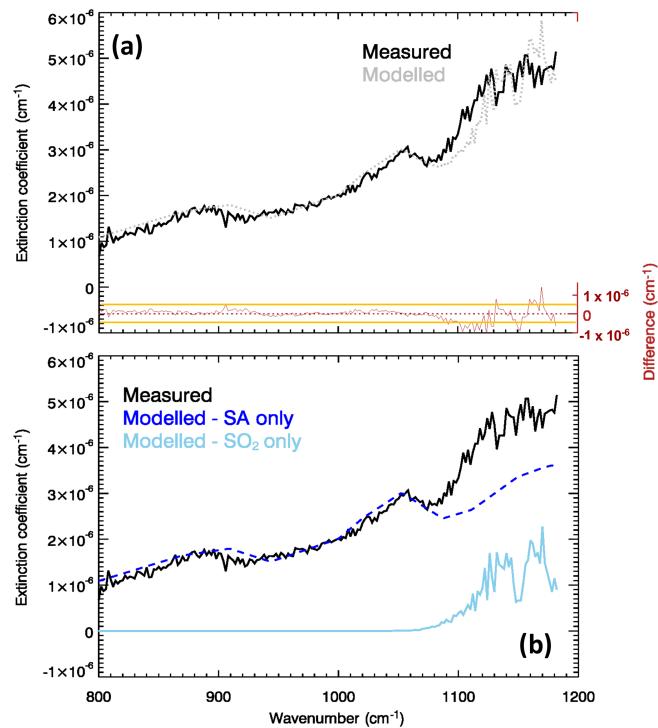


Figure 1. (a) Measured (solid black line) and modelled/fitted (dotted grey line) extinction coefficient of the Masaya volcano plume for the observation of 15 March 1998 at 17:06 UTC. Residuals (modelled minus measured extinction coefficient) are also shown in red. Orange lines show the corresponding standard deviation $\pm 1\sigma_{\text{residuals}} = \sqrt{2}\sigma_{k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}}$ interval (here, excluding specific systematic spectroscopic errors transmitted from the SA laboratory measurements, $\sigma_{k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}}$ has been considered conservatively equal to $\sigma_{k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}}$; details on the calculation of $\sigma_{k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}}$ are given in Appendix A). (b) Individual components of the modelled extinction coefficient due to SA (blue line) and SO₂ (sky blue line).

SO₂/SA ratio is then about 400. Due to the proximal observations, these aerosols can be considered primary emissions and are still not significantly processed by interaction with the atmosphere. The average H₂SO₄ mixing ratio is $65 \pm 18 \%$. This result reveals highly acidic sulfate aerosols as observed previously with direct sampling (Allen et al., 2002). These acidic aerosols have been shown to be formed by small particles (< 2 µm), accounting for up to 80 % of the total mass of aerosol emissions at this volcano. The acidity comes from the rapid conversion of sulfuric acid and hydrofluoric acid to particles, initiated from the oxidation of SO₂ (Mather et al., 2004). Thus, one important source of systematic error in our method is the possible presence of hydrofluoric acid dissolved in the aerosol droplets, that has been neglected in our radiative calculations. By considering the average SO₂ and SA mass concentrations and the average mixing ratio, it results that the gas-to-particle partition of sulfur in the plume is about 400, which is very similar to what was found, in

Table 1. Mean SO₂ and SA mass concentrations, and mean sulfuric acid mixing ratio in SA, for our retrieval session at Masaya volcano with associated standard deviations (due to their variability during the measurement session). These mean values are obtained by averaging 25 individual retrievals.

$M_{\text{SO}_2}^{\text{T}}$ (mg m ⁻³)	M_{SA}^{T} (mg m ⁻³)	[H ₂ SO ₄] (%)
153.7 ± 85.3	0.4 ± 0.2	65 ± 18

2002, at Masaya by Allen et al. (2002) (about 450). In any case, the temporal evolution of the three parameters and the SO₂/SA ratio are very variable and different samples, taken at different times, can be significantly different. Masaya volcanic activity is very stable but the gas emission rates vary and, critically, the aerosol evolution is probably strongly dependent on highly variable atmospheric parameters such as relative humidity and temperature, as well as the plume age at the moment of detection, which depends partly on wind velocity. Notwithstanding this variability, the average sulfur partitioning seems very stable at longer timescales.

We tested the possibility that SA extinction could interfere with SO₂ retrievals by retrieving SO₂ only, with our optimal estimation method, in spectra where the coexistence of the two volcanic plume components is clear, like the one in Fig. 1. In this case, we obtain an overestimation of the SO₂ total mass concentration of nearly 50 % with respect to the case of co-retrieval of SO₂ and SA mass concentrations. Even if this is an extreme case and inversion methods can be developed to partially compensate broadband biases, like the one introduced by aerosols in the sampled air masses, this example shows how the radiative interferences between SO₂ and SA may introduce overestimations in these retrievals. This is particularly important for the observation of volcanic plumes, with a potentially substantial impact in the case of aged plumes. For stratospheric eruptions, rapid formation of secondary SA has been recently observed, e.g. for the Kasatochi volcano (Alaska, USA, August 2008) (Krotkov et al., 2010) and Nabro volcano (Eritrea, June 2011) (Penning de Vries et al., 2014) eruptions, with SO₂ lifetimes as short as a few hours. For volcanic eruptions with injection at lower altitudes (in the troposphere) or in persistent passive degassing regimes, the rapid gas and aqueous-phase oxidation and/or nucleation of SO₂ can lead to radiatively active layers within a few hours after the initial SO₂ emission (Sellitto et al., 2016; Guermazi et al., 2017), with potentially systematic volcanic signature on the regional aerosol optical properties downwind (Sellitto et al., 2017c). In general, the lifetime of SO₂ and the inherent timescales of SA formation and evolution are complex and depend on various factors including the solar irradiation, humidity, temperature, pH and the presence of oxidants (e.g. Eatough et al., 1997). Then, we recommend to either co-retrieve SO₂ and SA or to take

explicitly into account these interferences when attempting to retrieve chemically, micro-physically, and radiatively interconnected pollutants. These considerations apply notably to satellite observations where the spectroscopic inversion problem can be even more severe than in the present ground-based OP-FTIR case, due to the strongly ill-posed problem linked to a longer atmospheric path and the inherent radiative transfer. We also highlight that to date the typical band used to quantify SO₂ with ground-based OP-FTIR is that at 2500 cm⁻¹, which is less affected by the aerosol extinction (e.g. Horrocks et al., 1999).

5 Conclusions

We developed a retrieval algorithm to observe volcanic SO₂ and SA emissions using ground-based OP-FTIR spectrometry. To the best of our knowledge, this is the first time that SO₂ and SA are simultaneously characterised using this or other ground-based or satellite-based remote-sensing techniques. The retrieval is based on a non-linear least square fitting algorithm, minimising the difference between modelled and measured spectral extinctions of volcanic plumes. A spectral micro-windows selection was performed in order to avoid the interference with water vapour absorption and to optimise the spectral fitting. The absorption of SO₂ and the extinction of SA have been modelled by means of high-spectral-resolution temperature- and pressure-dependent spectroscopic data and a Mie code driven by state-of-the-art aerosol optical properties, respectively.

We applied this method to proximal ground-based FTIR observations at Masaya volcano. We retrieved SO₂ and SA total mass concentrations and SA mixing ratio (linked to particle acidity). Average concentrations of SO₂, SO₂/SA ratios and acidity of aerosols are consistent with previous observations at Masaya. A gas-to-particle partition of sulfur of about 400 is found and a strong acidity ([H₂SO₄] of about 65 %), which is very consistent with past observations at Masaya, pointing to reasonable long-term stability of Masaya primary sulfate emissions. We also underline the importance of taking into account SA when attempting to retrieve volcanic SO₂ from ground-based or satellite remote-sensing instruments around the 1200 cm⁻¹ SO₂ band. Neglecting the rapid formation (or even primary emission) of SA may lead to significant overestimation of SO₂ (in our case up to about 50 %). This method can be fruitfully applied to the quite large library of previously collected FTIR spectra from volcanoes worldwide to constrain the magmatic and/or atmospheric processes that determine their sulfur emissions and gas-to-particle partitioning. This method can also be exported to thermal infrared (TIR) satellite observations, like those from IASI (Infrared Atmospheric Sounder Interferometer) or others, as long as the full radiative transfer through the longer atmospheric path to the satellite platform is taken into account.

Data availability. The FTIR spectra used to produce Fig. 1 are available in the Supplement. The whole dataset can be provided on demand (pasquale.sellitto@lisa.u-pec.fr).

Appendix A: Optimal estimation set-up

An ad hoc optimal estimation retrieval method is used in this work to retrieve M_{SA}^{r} and ρ_{SO_2} that are used to obtain the final tri-dimensional output vector composed of the SO₂ and sulfate aerosol mass concentration $M_{\text{SO}_2}^{\text{T}}$ and M_{SA}^{T} and the sulfate aerosol acidity [H₂SO₄] (see Sect. 3). The method is based on the minimisation of the following cost function J :

$$\begin{aligned} J = & (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \\ & + \left(k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}} - k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}(\mathbf{x}) \right)^T \mathbf{S}_{\epsilon}^{-1} \\ & \left(k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}} - k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}(\mathbf{x}) \right). \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

In the previous equation, $\mathbf{x} = [M_{\text{SA}}^{\text{r}}, \rho_{\text{SO}_2}]$ is the state vector to be retrieved; \mathbf{x}_a is the a priori vector for \mathbf{x} , with its associated covariance matrix \mathbf{S}_a ; and \mathbf{S}_{ϵ} is the measurement error covariance matrix (linked to the uncertainty in the measured extinction coefficient $k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}$). The measured and modelled extinction coefficients $k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}$ and $k_{\text{plume, mod}}^{\text{ext}}(\mathbf{x})$ are the same as in Sect. 3, with their implicit wavelength dependence and represented as vector.

The a priori values of M_{SA}^{r} and ρ_{SO_2} , elements of \mathbf{x}_a , are both taken as zero. In the a priori covariance matrix \mathbf{S}_a , the diagonal elements describe the expected variability in the retrieved parameters, while off-diagonal elements express the possible covariances: in this work only diagonal elements are assigned non-zero values. The measurement noise covariance matrix \mathbf{S}_{ϵ} has been constructed to represent the measurement error on the measured extinction coefficient. Thus, for each diagonal element (measurement noise transferred to the extinction coefficient at a given wavelength), we have considered the following expression, with reference to Eq. (6):

$$\sigma_{k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}} = \frac{1}{L^2} \left(\frac{\sigma_{I_{\text{BG}}}^2}{I_{\text{BG}}^2} + \frac{\sigma_I^2}{I^2} \right). \quad (\text{A2})$$

Based on a conservative choice of a relative error of 1 % for both background and in-plume observations, we obtain a $\sigma_{k_{\text{plume, meas}}^{\text{ext}}}$ variance of about $8.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$. Off-diagonal values of \mathbf{S}_{ϵ} are taken as zero.

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/amt-12-5381-2019-supplement>.

Author contributions. PS and EC conceived the method. PS and HG implemented the method and realised the inversions. RS developed the optimal-estimation software and EC, HG and PS contributed and adapted the software to the case study. MB collected and preprocessed the FTIR measurements at Masaya volcano. All authors discussed the results and contributed to the final article.

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

Special issue statement. This article is part of the special issue “StratoClim stratospheric and upper tropospheric processes for better climate predictions (ACP/AMT inter-journal SI)”. It is not associated with a conference.

Acknowledgements. Giuseppe Salerno and Alessandro La Spina are gratefully acknowledged for the discussions on sulfate aerosols inversion from FTIR measurements.

Financial support. This research has been supported by the EC Seventh Framework Programme (STRATOCLIM (grant no. 603557)), the Agence Nationale de la Recherche (TTL-Xing), the Centre National d’Etudes Spatiales (TOSCA/IASI), and the Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (SMED).

Review statement. This paper was edited by Pierre Herkes and reviewed by Michael Fromm and one anonymous referee.

References

- Allard, P., Burton, M., and Muré, F.: Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas, *Nature*, 433, 407–410, 2005.
- Allen, A. G., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P. J., Horrocks, L. A., Galle, B., McGonigle, A. J. S., and Duffell, H. J.: Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua, *J. Geophys. Res.*, 107, 4682, <https://doi.org/10.1029/2002JD002120>, 2002.
- Biermann, U. M., Luo, B. P., and Peter, T.: Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures, *J. Phys. Chem. A*, 104, 783–793, <https://doi.org/10.1021/jp992349i>, 2000.
- Burton, M., Allard, P., Muré, F., and La Spina, A.: Magmatic Gas Composition Reveals the Source Depth of Slug-Driven Strombolian Explosive Activity, *Science*, 317, 227–230, <https://doi.org/10.1126/science.1141900>, 2007.
- Burton, M. R., Oppenheimer, C., Horrocks, L. A., and Francis, P. W.: Remote sensing of CO₂ and H₂O emission rates from Masaya volcano, Nicaragua, *Geology*, 28, 915–918, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<915:RSOCAH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<915:RSOCAH>2.0.CO;2), 2000.
- Carbone, E., Grainger, R., Walker, J., Dudhia, A., and Siddans, R.: A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements: application to the Eyjafjallajökull eruption of April and May 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11417–11434, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11417-2012>, 2012.
- Carn, S. A., Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Li, C., and Krotkov, N. A.: A decade of global volcanic SO₂ emissions measured from space, *Scientific Reports*, 7, 44095, <https://doi.org/10.1038/srep44095>, 2017.
- de Moor, J. M., Fischer, T. P., Sharp, Z. D., King, P. L., Wilke, M., Botcharnikov, R. E., Cottrell, E., Zelenski, M., Marty, B., Klimm, K., Rivard, C., Ayalew, D., Ramirez, C., and Kelley, K. A.: Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua) volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems: Sulfur Degassing at Basaltic Volcanoes, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 14, 4076–4108, <https://doi.org/10.1002/ggge.20255>, 2013.
- de Moor, J. M., Kern, C., Avard, G., Muller, C., Aiuppa, A., Saballos, A., Ibarra, M., LaFemina, P., Protti, M., and Fischer, T. P.: A New Sulfur and Carbon Degassing Inventory for the Southern Central American Volcanic Arc: The Importance of Accurate Time-Series Data Sets and Possible Tectonic Processes Responsible for Temporal Variations in Arc-Scale Volatile Emissions: New volatile budget for Central America, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 18, 4437–4468, <https://doi.org/10.1002/2017GC007141>, 2017.
- Duffell, H. J., Oppenheimer, C., Pyle, D. M., Galle, B., McGonigle, A. J., and Burton, M. R.: Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 126, 327–339, [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00156-2), 2003.
- Eatough, D., Caka, F., and Farber, R.: The Conversion of SO₂ to Sulfate in the Atmosphere, *Israel J. Chem.*, 34, 301–314, <https://doi.org/10.1002/ijch.199400034>, 1997.
- Francis, P., Burton, M. R., and Oppenheimer, C.: Remote measurements of volcanic gas compositions by solar occultation spectroscopy, *Nature*, 396, 567–570, 1998.
- Guermazi, H., Sellitto, P., Serbaji, M. M., Legras, B., and Rekhiss, F.: Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate Aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption, *Geosciences*, 7, 84, <https://doi.org/10.3390/geosciences7030084>, 2017.
- Haywood, J. M., Jones, A., Clarisse, L., Bourassa, A., Barnes, J., Telford, P., Bellouin, N., Boucher, O., Agnew, P., Clerbaux, C., Coheur, P., Degenstein, D., and Braesicke, P.: Observations of the eruption of the Sarychev volcano and simulations using the HadGEM2 climate model, *J. Geophys. Res.*, 115, D21212, <https://doi.org/10.1029/2010JD014447>, 2010.
- Horrocks, L., Burton, M., Francis, P., and Oppenheimer, C.: Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya Volcano, Nicaragua, 1998–1999, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3497–3500, <https://doi.org/10.1029/1999GL008383>, 1999.
- Karagulian, F., Clarisse, L., Clerbaux, C., Prata, A. J., Hurtmans, D., and Coheur, P. F.: Detection of volcanic SO₂,

- ash, and H₂SO₄ using the Infrared Atmospheric Sounder Interferometer (IASI), *J. Geophys. Res.*, 115, D00L02, <https://doi.org/10.1029/2009JD012786>, 2010.
- Krotkov, N. A., Schoeberl, M. R., Morris, G. A., Carn, S., and Yang, K.: Dispersion and lifetime of the SO₂ cloud from the August 2008 Kasatochi eruption, *J. Geophys. Res.*, 115, D00L20, <https://doi.org/10.1029/2010JD013984>, 2010.
- Martin, R., Ilyinskaya, E., Sawyer, G., Tsanev, V., and Oppenheimer, C.: A re-assessment of aerosol size distributions from Masaya volcano (Nicaragua), *Atmos. Environ.*, 45, 547–560, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.049>, 2011.
- Mather, T., Pyle, D., Tsanev, V., McGonigle, A., Oppenheimer, C., and Allen, A.: A reassessment of current volcanic emissions from the Central American arc with specific examples from Nicaragua, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 149, 297–311, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.07.021>, 2006.
- Mather, T. A., Tsanev, V. I., Pyle, D. M., McGonigle, A. J. S., Oppenheimer, C., and Allen, A. G.: Characterization and evolution of tropospheric plumes from Lascar and Villarrica volcanoes, Chile: Vvolcanic emissions, *J. Geophys. Res.*, 109, D21303, <https://doi.org/10.1029/2004JD004934>, 2004.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Maciejewski, A., and Boardman, L.: Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy, *Appl. Phys. B-Laser Opt.*, 67, 505–515, <https://doi.org/10.1007/s003400050536>, 1998.
- Penning de Vries, M. J. M., Dörner, S., Puûte, J., Hörmann, C., Fromm, M. D., and Wagner, T.: Characterisation of a stratospheric sulfate plume from the Nabro volcano using a combination of passive satellite measurements in nadir and limb geometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8149–8163, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8149-2014>, 2014.
- Robock, A.: Volcanic eruptions and climate, *Rev. Geophys.*, 38, 191–219, <https://doi.org/10.1029/1998RG000054>, 2000.
- Rodgers, C.: *Inverse Methods For Atmospheric Sounding: Theory And Practice, Series On Atmospheric, Oceanic And Planetary Physics*, World Scientific Publishing Company, London, UK, available at: <https://books.google.fr/books?id=Xv7sCgAAQBAJ> (last access: 4 October 2019), 2000.
- Rymer, H., van Wyk de Vries, B., Stix, J., and Williams-Jones, G.: Pit crater structure and processes governing persistent activity at Masaya Volcano, Nicaragua, *B. Volcanol.*, 59, 345–355, <https://doi.org/10.1007/s004450050196>, 1998.
- Sellitto, P. and Legras, B.: Sensitivity of thermal infrared nadir instruments to the chemical and microphysical properties of UTLS secondary sulfate aerosols, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 115–132, <https://doi.org/10.5194/amt-9-115-2016>, 2016.
- Sellitto, P., di Sarra, A., Corradini, S., Boichu, M., Herbin, H., Dubuisson, P., Sèze, G., Meloni, D., Monteleone, F., Merucci, L., Rusalem, J., Salerno, G., Briole, P., and Legras, B.: Synergistic use of Lagrangian dispersion and radiative transfer modelling with satellite and surface remote sensing measurements for the investigation of volcanic plumes: the Mount Etna eruption of 25–27 October 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6841–6861, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6841-2016>, 2016.
- Sellitto, P., Salerno, G., La Spina, A., Caltabiano, T., Terray, L., Gauthier, P.-J., and Briole, P.: A novel methodology to determine volcanic aerosols optical properties in the UV and NIR and Ångström parameters using Sun photometry, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 122, 9803–9815, <https://doi.org/10.1002/2017JD026723>, 2017a.
- Sellitto, P., Sèze, G., and Legras, B.: Secondary sulphate aerosols and cirrus clouds detection with SEVIRI during Nabro volcano eruption, *Int. J. Remote Sens.*, 38, 5657–5672, <https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1348635>, 2017b.
- Sellitto, P., Zanetel, C., di Sarra, A., Salerno, G., Tapparo, A., Meloni, D., Pace, G., Caltabiano, T., Briole, P., and Legras, B.: The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean: A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling, *Atmos. Environ.*, 148, 77–88, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.032>, 2017c.
- Shine, K. P., Campargue, A., Mondelain, D., McPheat, R. A., Ptashnik, I. V., and Weidmann, D.: The water vapour continuum in near-infrared windows – Current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases, *J. Mol. Spectrosc.*, 327, 193–208, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.04.011>, 2016.
- von Glasow, R., Bobrowski, N., and Kern, C.: The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry, *Chem. Geol.*, 263, 131–142, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.020>, 2009.

Chapitre 5

Observations des aérosols sulfatés avec IASI : Algorithme AEROIASI-Sulphates

5.1 Introduction

Le sondage satellitaire au nadir en utilisant la spectroscopie à transformée de Fourier par IASI est une technique importante vu la couverture globale journalière des système d'observations à disposition et la variété d'espèces qu'il est possible de mesurer dans l'IR. IASI fait partie des instruments qui ont contribué à l'évolution rapide des études atmosphériques par l'observation spatiale. Il est caractérisé par la haute résolution spectrale de 0.5 cm^{-1} après apodisation. Il possède environ 8461 canaux.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que IASI a une bonne sensibilité pour mesurer les aérosols sulfatés et présente des incertitudes théoriques faibles qui ne dépassent pas 1%. L'objectif principal de ce chapitre est de développer une méthode d'observation des aérosols sulfatés. Pour tester cette méthode, nous avons choisi une éruption du volcan Italien Mount Etna datant du 18 Mars 2012. Nous commençons dans ce chapitre par expliquer le choix du volcan Etna comme cas d'étude. Puis, nous présentons l'algorithme d'inversion AEROIASI-Sulphates et les différentes étapes que nous avons suivies pour arriver aux résultats finaux. Le chapitre est clôturé par l'article actuellement en phase de discussion dans le journal AMT.

5.2 Importance des éruptions de l'Etna pour l'étude des aérosols sulfatés

Le volcan Etna est situé sur la côte Nord-Est de la Sicile dont le sommet atteint 3300 m. Il s'agit du volcan le plus actif en Europe en terme de gaz et de particules émises. Il représente à lui seul environ 10% des émissions volcaniques mondiales de CO₂ et de SO₂ (Burton et al., 2013). À l'activité de dégazage continue s'ajoutent les activités explosives et épisodiques constituant une source potentielle d'aérosols sulfatés qui ont un impact régional direct sur le climat régional Méditerranéen (Sellitto et al., 2017c). Il a été démontré récemment que les émissions de l'Etna ont un impact considérable sur les propriétés optiques et microphysiques des aérosols de la zone centrale du Méditerranée (Sellitto et al., 2017c).

Les prélèvements in situ ont révélé des teneurs importantes de sulfates sous forme grossière à côté du cratère Nord-Est ayant un rayon jusqu'à $8 \mu\text{m}$ (Allen et al., 2006), mais aussi de fines particules dans la région de Voragine avec des distribution de taille mono-modale à bimodale dont le rayon moyen est de $1 \mu\text{m}$ (Martin et al., 2008). La télédétection par photomètre solaire a permis aussi de détecter les aérosols sulfatés à plusieurs centaines de km du cratère montrant une distribution de taille bimodale et suggérant des sulfates dans le mode fin et de la cendre dans le mode grossier (Sellitto et al., 2016).

La caractérisation des aérosols sulfatés de l'Etna est basée surtout sur des méthodes de prélèvements in situ ou des méthodes de télédétection de surface. Il existe peu d'études à partir des observations spatiales qui permettent de donner une idée sur leur distribution verticale et d'évaluer leur impact à l'échelle régionale. C'est pour cette raison que nous avons testé l'algorithme d'inversion des aérosols sulfatés sur une éruption de l'Etna, vu

l'importance des aérosols sulfatés produits par ce volcan en terme de quantité et d'impact radiatif.

5.2.1 Eruption volcanique de l'Etna du 18 Mars 2012

L'activité sommitale de l'Etna au niveau du cratère Nord-Est (New South East crater NSEC) a donné lieu à 22 paroxysmes explosifs, et ceci le matin du 18 Mars 2012. Les jets de magma ont commencé à 7h45. La hauteur du panache a atteint au début 7 km au Nord-Est selon les mesures radar faites par l'Institut National de Volcanologie et de Géophysique (INGV) à Catane. A partir de 9h45, la phase paroxysmale a commencé à décliner jusqu'à 1h45 le lendemain. Entre temps, l'activité a été marquée par des explosions strombolianes modérées à faibles.

Dans le cadre du projet TROMPET qui s'intéresse à la modélisation des éruptions de l'Etna, nous avons suivi l'activité volcanique du 18 Mars 2012 grâce au modèle de Chimie-Transport CHIMERE durant trois jours après l'évènement. L'évolution du panache volcanique est représentée dans la figure 5.1. La colonne totale de SO₂ atteint 10 DU le premier jour de l'éruption puis elle diminue. L'évolution est marquée par deux panaches volcaniques qui sont advectés dans deux directions distinctes : un premier panache à l'Ouest et un deuxième à l'Est. Dans la nuit du 19 et la journée du 20 Mars, le deuxième panache est déplacé plus à l'Est jusqu'au Moyen Orient.

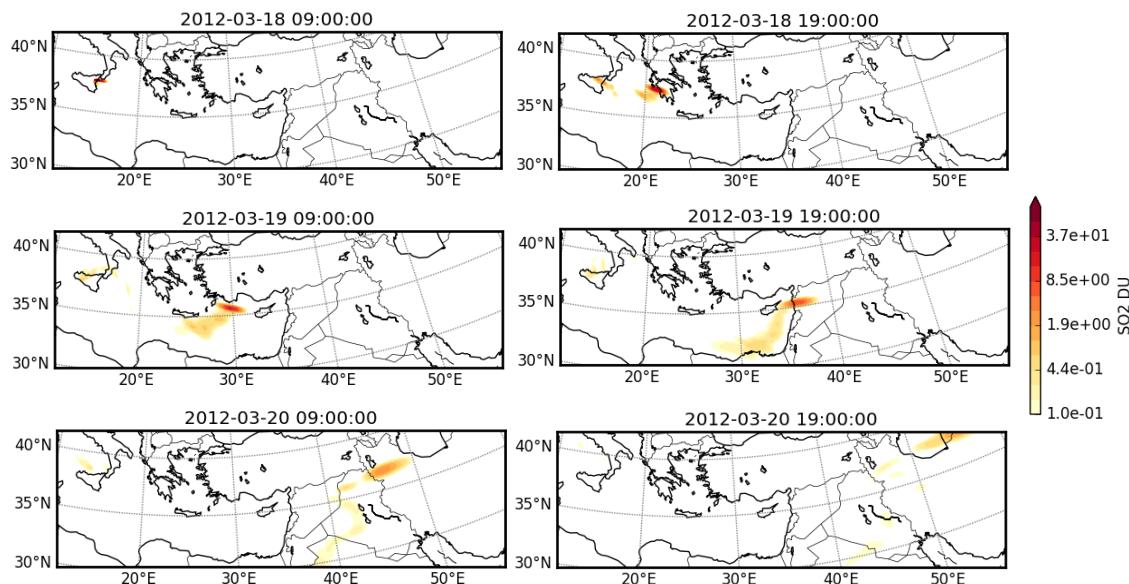


Figure 5.1: Simulations CHIMERE pour l'éruption volcanique de l'Etna (18 Mars 2012). L'évolution du panache est suivie pendant trois jours après l'éruption. Chaque carte correspond au moment de passage du satellite IASI pendant le jour et la nuit pour la zone en question.

Selon les observations spatiales disponibles, cette éruption est marquée par une faible

injection de cendre volcanique dans l’atmosphère, ce qui permet d’éviter les interférences entre les aérosols sulfatés et la cendre vu qu’ils absorbent dans la même région spectrale.

5.3 Description de l’algorithme AEROIASI-Sulphates

L’algorithme AEROIASI-Sulphates permet de restituer les propriétés optiques des aérosols sulfatés (profil vertical d’extinction, épaisseur optique) et le profil de masse à partir des observations du sondeur infrarouge IASI. Cet algorithme repose sur la méthode de restitution des poussières sahariennes AEROIASI développée par Cuesta et al. (2015) et qui permet de voir la structure tridimensionnelle 3D d’un panache de poussières. Dans le cadre de cette thèse, nous avons apporté des modifications à cet algorithme en l’adaptant aux aérosols sulfatés.

Pour inverser les propriétés optiques des aérosols sulfatés à partir des données IASI, des produits de niveau L1B ont été utilisés qui sont archivés dans le Centre de Données et Services AERIS/ESPRI. Les produits L1B de IASI comportent des température de brillance et des radiances calibrées et géo-référencées et se présentent sous forme de fichier BUFR (binaires).

L’étape préliminaire de la méthode AEROIASI-Sulphates repose sur une sélection fine et précise des canaux de IASI sensibles aux propriétés des aérosols sulfatés. Afin d’éviter les interférences avec la vapeur d’eau et l’ozone, nous avons utilisés 18 micro-fenêtres étroites dont les largeurs spectrales varient entre 0.5 à 7.0 cm^{-1} . La sélection est aussi basée sur une faible absorption des deux espèces dans la région $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

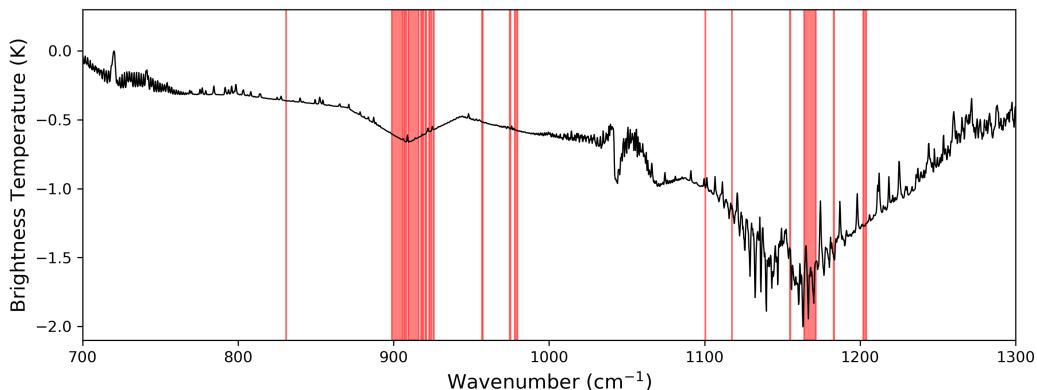


Figure 5.2: Microfenêtres (en rouge) utilisées pour l’inversion des propriétés des aérosols sulfatés. La courbe représente la signature spectrale résiduelle de IASI des aérosols sulfatés (Différence entre deux spectres simulés pour une atmosphère avec et sans aérosols sulfatés).

AEROIASI-Sulphates est basé sur une régularisation auto-adaptative de Tikhonov Phillips. Le choix de cette méthode est basée sur le manque d’information a priori sur les profils verticaux des aérosols sulfatés et de leurs précurseurs, due à la nature épisodique de ces événements. Le concept physique de cette méthode est expliqué dans le chapitre 2. Afin de préparer l’inversion, plusieurs essais ont été faits sur le choix de la contrainte et de l’opérateur de régularisation pour les aérosols, la température de surface et la vapeur

d'eau. Ces premiers essais préliminaires ont été testés sur un pixel (pseudo-réalité avec une signature spectrale des sulfates). Pour la vapeur d'eau, nous avons choisi un opérateur de régularisation élevé qui a été utilisé par (Cuesta et al., 2013) permettant d'avoir 0.1 degré de liberté. D'ailleurs, la sélection des micro-fenêtres était basé sur l'élimination des raies d'eau. Cependant, la température de surface est légèrement contrainte de manière à garder 0.9 degré de liberté durant la dernière itération. Concernant les aérosols sulfatés, nous avons gardé plus de 1.5 degré de liberté pendant les premières itérations, c'est à dire AEROIASI-Sulphates essaie d'abord de retrouver la forme et l'altitude. Puis, l'algorithme converge quand 1 degré de liberté est obtenu.

Concernant le choix de la contrainte, nous avons choisi une matrice de contrainte indépendante de l'altitude. Ainsi, nous ne donnons aucune information a priori qui dépend de l'altitude. Toutefois, cette contrainte est ajustée lors de la procédure itérative par la méthode d'ajustement des moindres carrées. Lors des premières itérations, l'algorithme cherche à trouver les altitudes de la couche d'aérosol puis module le profil vertical d'extinction des aérosols.

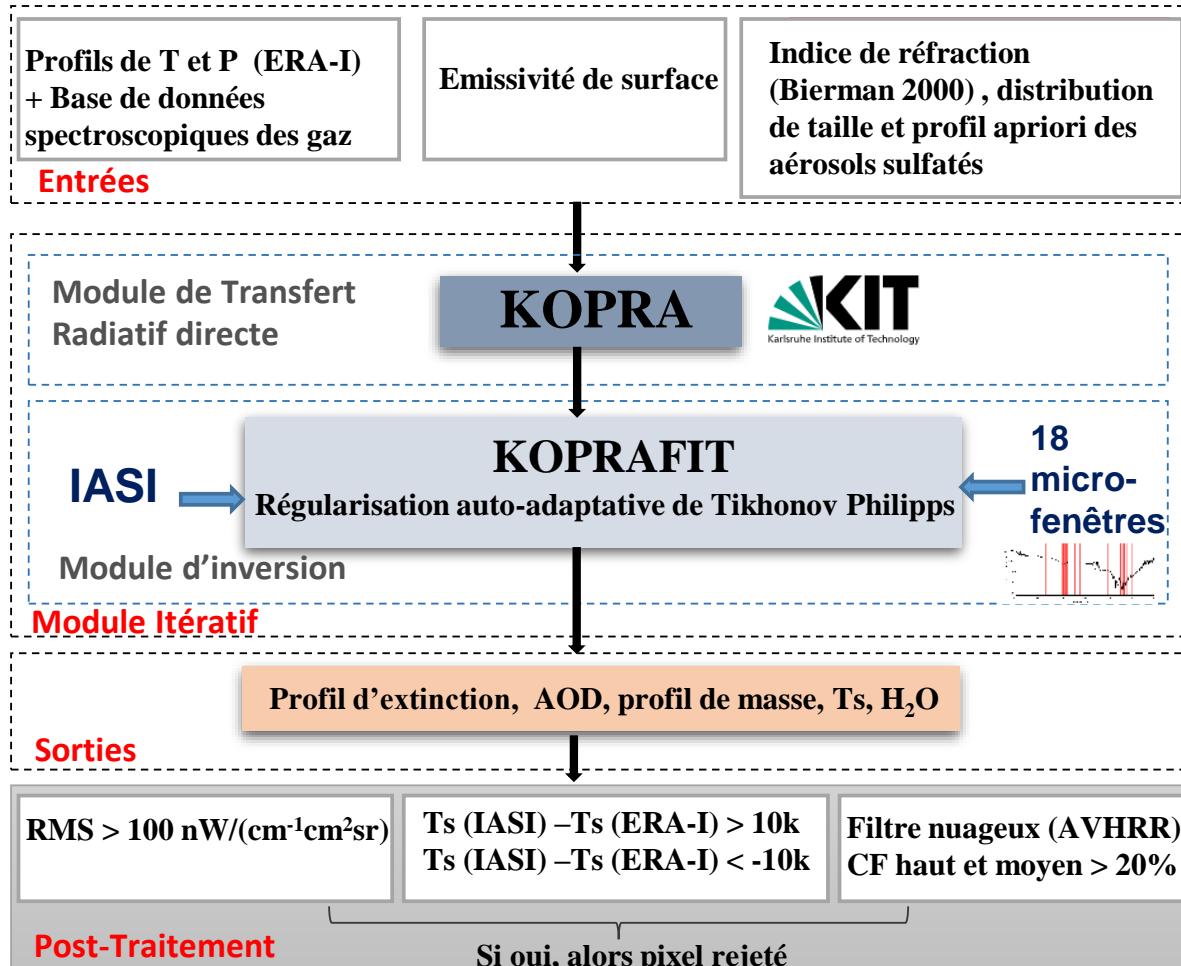


Figure 5.3: Schéma de l'algorithme d'inversion AEROIASI-Sulphates

Le principe général de l'algorithme est schématisé dans la figure 5.3 et qui consiste en quatre étapes majeures :

Préparation des entrées

La première étape consiste à la préparation des entrées. Il s'agit de préparer des données atmosphériques les plus proches de celle observées. Nous avons utilisé alors les données de réanalyses ERA-Interim de l'ECMWF. Les profils de température, de pression et de vapeur d'eau doivent être interpolés spatialement et temporellement pour chaque pixel lors du passage de IASI. Les données d'émissivité de surface sont prises à partir des climatologies mensuelles et globales de IASI (Zhou et al., 2011).

Le modèle des aérosols sulfatés est aussi un paramètre d'entrée pour l'inversion. Les aérosols sont modélisés sous formes de gouttelettes d'acide sulfurique sphériques d'une concentration de 57 %. Les indices de réfraction sont pris de Biermann et al. (2000). La distribution de taille est supposée comme mono-modale lognormale avec un rayon effectif de 0.52 μm et un écart type de 0.67 μm. Le choix de ces valeurs est basé sur les études de sensibilité de Sellitto and Legras (2016). Les propriétés optiques sont calculées à partir d'un code de Mie déjà intégré dans KOPRA.

Module de transfert radiatif direct

Pendant cette étape, des calculs directs sont réalisés à l'aide du modèle de transfert radiatif KOPRA en utilisant les données d'entrées mentionnées ci-dessus. Durant ce calcul, la géométrie du satellite est prise en considération.

Module d'inversion

Durant cette étape itérative et grâce à la méthode d'ajustement des moindres carrés, on essaie de réduire les différences entre les mesures de IASI et les données simulées pour chaque pixel. Le nombre d'itération est fixé à 10. Le critère de convergence est satisfait quand on obtient un spectre résiduel minimal durant les itérations.

Le vecteur de sortie après l'inversion est formé par le profil d'extinction des aérosols, l'épaisseur optique des aérosols, le profil de masse, la température de surface et le profil de H_2O . Les profils de vapeur d'eau et de température de surface sont ajustés au cours des itérations.

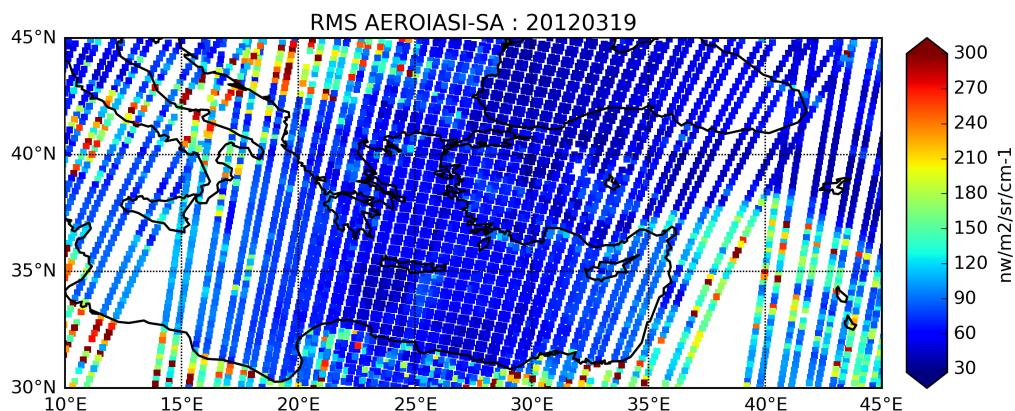


Figure 5.4: Carte de RMS pour la région d'étude.

Post traitement

Le produit d'inversion final obtenu est bruité dans les régions où on a une mauvaise inversion de la température de surface à cause des nuages ou dans les régions sahariennes. Pour résoudre ce problème, un post traitement était nécessaire et qui consiste en trois filtres principaux :

- **Filtre sur le RMS** : Dans ce cas là, les pixels ayant un RMS (Root mean Square) élevé qui dépasse $100 \text{ nW}/(\text{cm}^{-1} \text{ cm}^2\text{sr})$ sont rejettés. La figure 5.4 montre les régions où on dépasse cette valeur fixée. Dans la région du panache, le RMS est faible et proche du bruit radiométrique de IASI ($20 \text{ nW}/(\text{cm}^{-1} \text{ cm}^2\text{sr})$) ce qui montre que l'inversion est bien réussie dans cette région. Dans les zones nuageuses, le RMS est très élevé et l'inversion par AEROIASI-Sulphates n'a pas bien fonctionné.
- **Température de surface Ts** : Le deuxième filtre concerne la comparaison entre la température de surface restituée de IASI et la température de ERA-Interim.

Tous les pixels dont la différence entre ces deux températures dépasse 10 K sont éliminés. La figure 5.5 montre la carte de distribution de cette différence en température de surface. A nouveau, ce filtre préserve aussi les valeurs dans la zone du panache.

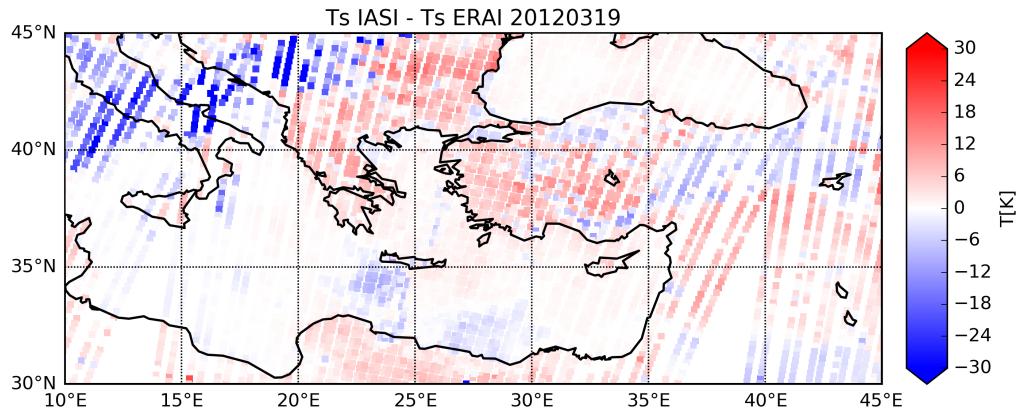


Figure 5.5: Carte de différence de température de surface entre IASI et ERA-Interim.

- **Masque nuageux :** Les nuages constituent toujours un problème délicat pour la télédétection des aérosols. La carte des épaisseurs optiques obtenue par l'algorithme AEROIASI-Sulphates montre des valeurs élevées dans des zones non affectées par les aérosols sulfatés. Ces valeurs élevées sont dues à la présence des nuages. Afin de résoudre ce problème, nous avons appliqué un masque nuageux après l'inversion. Ce masque est basé sur les données niveau 2 de AVHRR Cloud, Albedo and surface RAdiation (CLARA2-AVHRR). Ce test permet d'éliminer tous les pixels ayant des valeurs en pourcentage des nuage moyens et hauts (figure 5.6) qui dépassent 20 %.

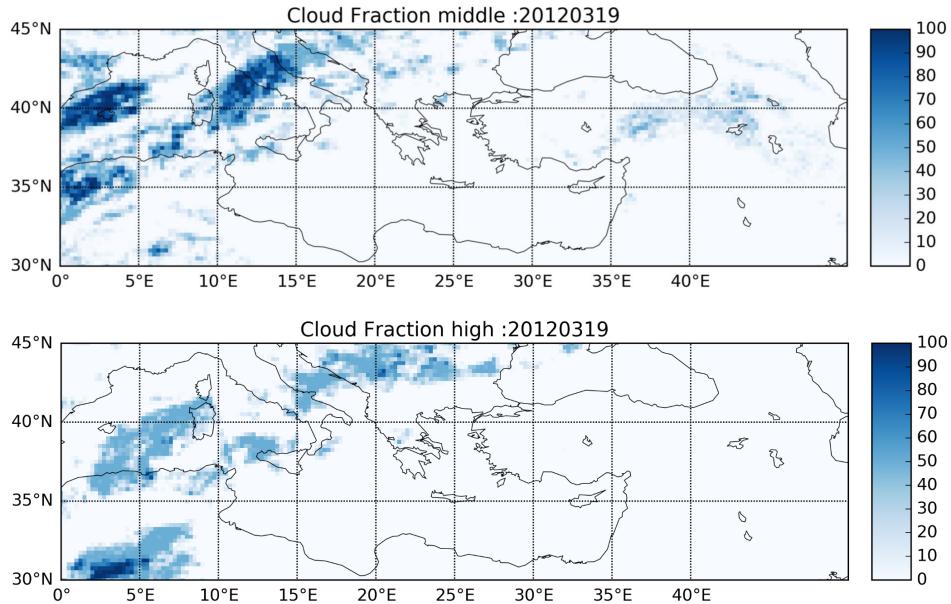


Figure 5.6: Pourcentage des nuages moyens et haut pour la zone d'étude à partir des données CLARA2-AVHRR

5.4 Produits utilisés pour la comparaison et la validation

Afin de comparer nos résultats, nous avons utilisé les produits d'observation de SO₂ de Carboni et al. (2012) et les simulations CHIMERE du SO₂ présentées dans la section 5.2.1. Le choix de cette validation est dû au manque d'observations indépendantes pendant la même période. En effet, nous n'avons pas trouvé de passage CALIOP sur la Méditerranée pendant la même période. Avec MODIS aussi, il y avait un manque de mesure sur la zone du panache d'aérosols sulfatés (figure 5.7).

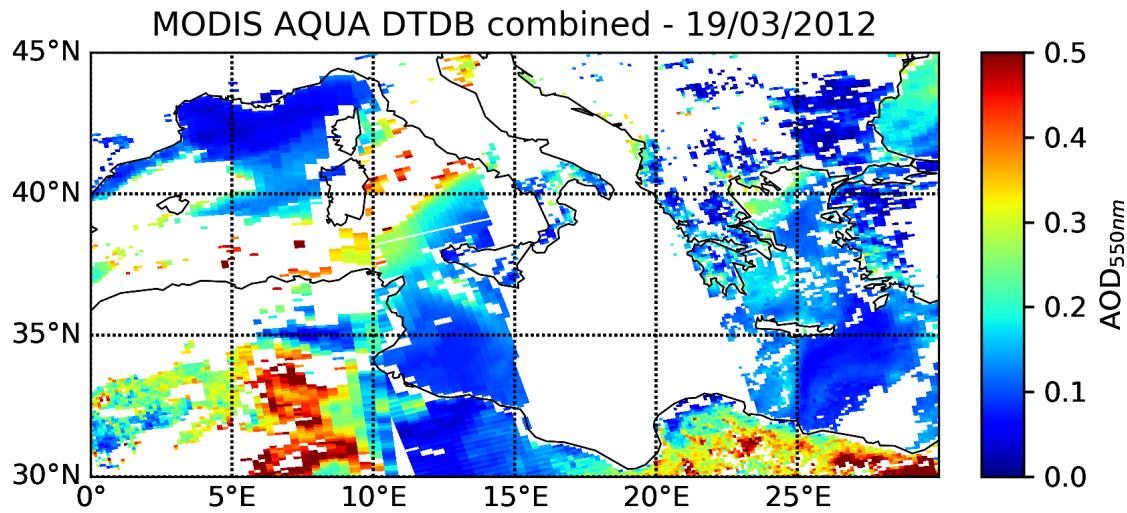


Figure 5.7: Carte en épaisseur optique des aérosols à partir des données Aqua de MODIS pour la région méditerranéenne (19 Mars 2012).

5.5 Article : Sulphur mass balance and radiative forcing estimation for a moderate volcanic eruption using new sulphate aerosols retrievals based on IASI observations

Cette partie correspond à l'article soumis dans le journal AMT : **Sulphur mass balance and radiative forcing estimation for a moderate volcanic eruption using new sulphate aerosols retrievals based on IASI observations**. Guermazi, H., Sellitto, P., Cuesta, J., Eremenko, M., Lachatre, M., Maillet, S., Carboni, E., Salerno, G., Caltabiano, T., Menut, L., Serbaji, M. M., Rekhiss, F., and Legras, B., Atmos. Meas. Tech. Discuss., <https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>, in review, 2019.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



Sulphur mass balance and radiative forcing estimation for a moderate volcanic eruption using new sulphate aerosols retrievals based on IASI observations

Henda Guermazi^{1,2,3}, Pasquale Sellitto¹, Juan Cuesta¹, Maxim Eremenko¹, Mathieu Lachatre², Sylvain Mailler², Elisa Carboni^{4,5}, Giuseppe Salerno⁶, Tommaso Caltabiano⁶, Laurent Menut², Mohamed Moncef Serbaji³, Farhat Rekhiss³, and Bernard Legras²

¹Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique, UMR CNRS 8539, École Normale Supérieure, PSL research University, École Polytechnique, Sorbonne Universités, École des Ponts PARISTECH, Institut Pierre Simon Laplace, Paris, France

³National School of Engineers of Sfax, Water, Energy and Environment Laboratory L3E, University of Sfax, Tunisia

⁴COMET, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, University of Oxford, Clarendon Laboratory, Oxford, United Kingdom

⁵UK Research and Innovation, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, United Kingdom

⁶Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Osservatorio Etneo, Catania, Italy

Correspondence: Henda Guermazi(henda.guermazi@lisa.u-pec.fr)

Abstract. We developed a new retrieval algorithm based on the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) observations, called AEROIASI-Sulphates, to measure vertically-resolved sulphate aerosols (SA) extinction and mass concentration profiles, with limited theoretical uncertainties (typically 25% total uncertainty for SA mass column estimations). The algorithm, based on a self-adapting Tikhonov-Phillips regularization method, is applied to a medium-sized-intensity eruption of Mount Etna volcano (18 March 2012). Comparisons with simultaneous and independent SO₂ plume observations and simulations show that AEROIASI-Sulphates correctly identifies the volcanic plume morphology both horizontally and vertically. This method provided, for the first time, crucial information pieces to describe the gaseous-to-particulate volcanic sulphur mass balance (60% of the injected sulphur mass is converted to particulate matter, after 24 hours) and to estimate the regional short-wave direct radiative forcing (a regional forcing of -0.8 W/m² is exerted in the eastern Mediterranean) for moderate volcanic eruptions.

1 Introduction

Gaining insights into volcanic emissions is important to constrain both internal magma processes and their subsequent atmospheric evolution and impacts. Of particular interest are sulphate aerosols (SA) of volcanic origin that can be both directly emitted (primary SA, (e.g., Roberts et al., 2018)) or produced by the conversion of primary emissions of gaseous sulphur dioxide (SO₂) to particles (secondary SA (e.g., Martin et al., 2014)). The conversion to secondary SA is the major chemical sink of volcanic SO₂ emissions and the produced highly-reflective SA are the major source of radiative forcing from volca-



ism (e.g., Robock, 2000). Moderate to strong explosive eruptions, with stratospheric injection, produce relatively long-lasting perturbations to the hemispheric to global stratospheric aerosol optical depth (AOD) and the Earth's reflectivity in the solar spectral domain (Vernier et al., 2011) and an important radiative imbalance with significant perturbations to the climate system 20 (Ridley et al., 2014). The impact on the regional radiative budget and climate of smaller tropospheric eruptions and passive degassing emissions is not yet fully understood and estimated, though it was recently suggested that, for certain volcanoes like Mount Etna, it can be significant (Sellitto et al., 2017). Moreover, volcanic SA in the troposphere can degrade air quality (e.g., Michaud et al., 2004), impact ecosystems through acid rain (e.g., Aiuppa et al., 2006) and modify clouds occurrence, lifetime and properties, adding uncertainties to climate modelling (Carslaw et al., 2013).

25 The quantitative observation of volcanic effluents using satellite instruments is a very powerful tool to get insights into volcanic/atmospheric processes on a systematic spatio-temporal basis. Nevertheless, at present, reliable satellite observations of volcanic effluents are limited to SO₂ and, at very specific conditions, other sulphur-containing and halogenated volatiles (Carn et al., 2016, and references therein) and ash (Clarisso and Prata, 2016; Carn and Krotkov, 2016). A partial characterisation of SA can be obtained, for episodic explosive eruptions with relatively high-altitude injections, with satellite observations looking 30 at the limb (i.e. with a tangent look to the Earth's atmosphere), or using space-based LiDAR (Light Detection And Ranging) instruments (e.g., Vernier et al., 2011). These observations suffer a very scarce spatio-temporal coverage and, in the case of limb observations, a very limited horizontal resolution. This is a fundamental limitation for the process studies at the regional spatial scale. In addition, limb observations are not effective in the troposphere, so limiting the study of tropospheric eruptions and passive degassing activities. Higher spatio-temporal-resolution observations in the nadir geometry (i.e. looking downward 35 to the Earth) would be much more adapted, in this context. Unfortunately, methods to derive quantitative information on SA from nadir-looking satellite instruments are not available at present, and nadir monitoring is limited to SA qualitative detection at very specific conditions (e.g., Haywood et al., 2010; Karagulian et al., 2010). Despite these limitations, it has recently been shown that high-spectral-resolution nadir infrared instruments, like the Infrared Atmospheric Sounder Interferometer (IASI), have the sufficient information content to provide quantitative information on SA, based on the peculiar SA absorption features 40 at 1170 cm⁻¹ and 905 cm⁻¹ (Sellitto and Legras, 2016). In addition, it has been proven that IASI is able to identify and partially characterize given aerosol typologies (Clarisso et al., 2013), based on the known and typology-dependent extinction features provided by its refractive indices. Recently, IASI observations have been used to characterize the vertical profile of coarse aerosol as desert dust and its three-dimensional distribution (Cuesta et al., 2015).

45 Building on these recent advances, we have developed and we present here a new retrieval algorithm called AEROIASI-Sulphates, that allows, for the first time, the quantitative observation of the infrared SA extinction profiles and derived mass and optical column properties, using IASI. This algorithm is based on the AEROIASI approach, which is a self-adapting Tikhonov-Phillips regularization method, used previously for dust retrievals (Cuesta et al., 2015), and is described in Sect. 2. AEROIASI-Sulphates is applied to Mount Etna's moderate eruption of 18 March 2012. Results, along with the plume morphological comparison with co-located SO₂ retrievals from an independent algorithm and chemistry-transport modelling, 50 are shown and discussed in Sect. 3. These retrievals are then used to estimate particulate-to-gaseous sulphur mass balance and the regional radiative forcing for this event (Sect. 3). Conclusions are drawn in Sect. 4.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



2 Data and methods

2.1 The IASI instrument

The IASI instrument series are on board MetOp-A -B and -C spacecrafts since 2006, 2012 and 2018, respectively. Each 55 instrument of the series provides a near-global coverage every 12 hours. The IASI is a Fourier transform spectrometer covering the $645\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$ ($3.62\text{--}15.5\text{ }\mu\text{m}$) spectral range, with an apodized spectral resolution of 0.5 cm^{-1} . It offers circular footprints of 12 km radius spaced by 25 km at nadir and a swath of 2200 km (Clerbaux et al., 2009). IASI provides information on meteorological (surface temperature, temperature, humidity profiles and cloud information) and trace gases parameters (O_3 , CO, NH_3 and others). In addition, IASI has been used to observe coarse aerosols like dust (Cuesta et al., 2015; Capelle et al., 60 2014) and ash (Ventress et al., 2016), and to detect the presence of different kinds of other aerosols (Clarisso et al., 2013).

2.2 AEROIASI-Sulphates retrieval scheme

The retrieval scheme presented in this work, hereafter referred to as AEROIASI-Sulphates, follows from the AEROIASI algorithm described by Cuesta et al. (2015). The main setup of the algorithm is summarized in Tab. 1

Table 1. AEROIASI-Sulphates main inputs

Input	Description
Spectral micro-windows (central wavenumbers in cm^{-1})	831, 902, 907, 913, 918, 919, 921, 923, 926, 957 975, 979, 1100, 1117, 1155, 1171, 1183, 1204
Mean radius of the SA layer size distribution	$0.52\text{ }\mu\text{m}$
Standard deviation of the SA layer size distribution	0.67
SA refractive index	Biermann et al. (2000)
H_2SO_4 mixing ratio	57 %
A-priori SA profile	Constant and small values of 0.5 particles/ cm^3 in the altitude range 6–21 km
R Constraint matrix	Constant with altitude
Surface temperature and water vapor profiles, first guess	ERA-Interim reanalyses interpolated for IASI pixels

The underlying algorithm is a constrained-least-squares fit method based on an auto-adaptive Tikhonov-Philips regularization inverse method (Tikhonov, 1963). The use of a regularization method, rather than most common climatology-based optimal-estimation approaches, is critical in this case because of the fundamental lack of a-priori/climatological information 65 for SA following a given volcanic eruption.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



During the iterative solution search, AEROIASI minimises the difference between modelled and measured spectra, through the following cost function, based on Rodgers (2000):

$$70 \quad \chi^2 = (y - \mathbf{F}(x))^T \mathbf{S}_e^{-1} (y - \mathbf{F}(x)) + (x - x_a)^T \mathbf{R} (x - x_a) \quad (1)$$

In Eq. 1, \mathbf{S}_e^{-1} is the noise error covariance matrix, y and $\mathbf{F}(x)$ are the measured and modeled spectra, x and x_a are the state vector at iteration i and an a-priori state vector and \mathbf{R} is an analytic regularization matrix. The ensemble of \mathbf{R} and x_a in Eq. 1 provides a physical constraint to the otherwise ill-posed inverse problem.

For this study, we use a constant constraint matrix \mathbf{R} , where we do not give any altitude-dependent a-priori information.
 75 However, this constraint is adjusted during the iterative procedure following a Levenberg-Marquardt-type method. During the first iterations, the algorithm tries to find the SA layer altitudes and then it modulates the total AODs and the vertical profile shapes in order to minimize the spectral residual. The radiative transfer model \mathbf{F} used in this work is the line-by-line Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA) (Stiller et al., 2002), using as inputs meteorological profiles and first guess of surface temperature and humidity profiles taken from ERA-Interim reanalyses of the European Center Medium
 80 Range Weather Forecast (ECMWF) (Dee et al., 2011). In order to reasonably avoid interferences with water vapour and ozone, we perform the retrieval using 18 micro-windows spectrally narrow from 0.5 to 7 cm^{-1} , in the spectral range between 900 and 1220 cm^{-1} , characterised by small absorption by these two atmospheric constituents. This spectral range is, at the same time, in a region of strong absorption signature for SA (Sellitto and Legras, 2016). To further limit the interference of water vapour and to provide an adjustable baseline, water vapour profiles and surface temperature are co-retrieved parameters in
 85 AEROIASI-Sulphates. The SA particles are modeled as spherical droplets of a sulphuric acid/water binary solution. The SA refractive indices are taken from Biermann et al. (2000). For this eruption, we assume a 57% sulphuric acid (H_2SO_4) mixing ratio, typical for tropospheric volcanic SA and a mono-modal log-normal size distribution with mean radius 0.52 μm and standard deviation 0.67. The choice of these values are based on the sensitivity analyses performed by Sellitto and Legras (2016).

90 The output vector is then composed of SA particle number density profiles, water vapour profiles and surface temperature. From SA particle number density, other quantities are derived: SA extinction coefficient and mass concentration profiles, integrated AODs at 10 μm and mass columns.

Quality tests are subsequently applied. AEROIASI-Sulphates retrievals are cloud-screened based on AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer) data (pixels with high- and medium-altitudes cloud fractions bigger than 20% are screened out) and differences between the retrieved and the a-priori surface temperatures (pixels with absolute differences bigger than 10K are screened out). Finally, a threshold on Root Mean Square (RMS) spectral residuals is applied (retrievals with RMS lower than 100 $\text{nW}/(\text{cm}^{-1}\text{cm}^2\text{sr})$ are retained).

2.3 The eruption of Mount Etna of 18-20 March 2012

On the morning of the 18 March 2012, the New South East Crater (NSEC) gave rise to the 22nd paroxysmal episode of the
 100 long lasting sequence of lava fountains experienced by Mount Etna between 2011 and 2015. Moderate strombolian activity

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



started on 16 March increasing in intensity on the 18th at about 3:00 (all times here reported are UTC). At about 7:45 the eruptive activity transitioned to discontinuous lava fountain with magma jets became gradually sustained and after 8:00 the height of the lava fountain and eruptive column grew very fast reaching an estimated height of about 7 km above the crater and dispersing at first towards north-east and later east. At about 9:45, the paroxysmal phase started to decline to finish by 10:10, 105 lasting 1:45 hours overall. Moderate strombolian explosions and a weak ash plume continued until 10:25, when the episode eventually stopped.

2.4 SO₂ plume correlative observations and simulations

SO₂ column amounts and plume height for this eruption are retrieved with the optimal-estimation algorithm of Carboni et al. (2012, 2016), using IASI measurements. The algorithm uses the channels between 1000-1200 and 1300-1410 cm⁻¹, including 110 two strong SO₂ absorption bands. In addition, the same eruption is simulated using the CHIMERE chemistry-transport model (Mailler et al., 2017), for a duration of 120 hours starting on 18 March 2012, 0:00 UTC. In this numerical experiment, SO₂ has been treated as a inert tracer: in particular, oxidation of SO₂ and subsequent formation of SA have not been represented. Horizontal advection in the CHIMERE model has been represented using the classical Van Leer (1979) second-order slope-limited transport scheme, while the anti-dissipative transport scheme of Després and Lagoutière (1999) has been used for 115 vertical transport. The simulation domain contains 799 x 399 cells at 5 km resolution, with 20 vertical levels from the surface to 150 hPa pressure level. The time and altitude profile for injection of SO₂ into the atmosphere has been obtained using the bulk SO₂ measured by the ground-based FLAME (FLux Automatic MEasurements) network (Salerno et al., 2018). It is important to notice that this method accurately measure SO₂ fluxes during passive degassing and effusive moderate strombolian eruptive 120 activity, in which the plume height is usually maximum of 2 km above the crater. In these cases, an empirical relationship between plume height and wind speed is used to reduce the mass flux rate. Instead, during explosive paroxysmal events where the plume is ejected to higher altitudes, like for this event, this linear height-wind relationship cannot be used and mass flux is retrieved using the plume height estimated by visual camera and/or satellite retrieval.

3 Results and discussion

Figure 1a shows the SA plume obtained with AEROIASI-Sulphates, in terms of SA AOD, on 19 March 2012 (IASI daytime 125 overpass, approximate time 9:30 LT). At the overpass time, more than 24 hours after the beginning of the volcanic eruption, the AOD at 10 μm reaches values as high as 0.2. Two isolated sub-sections of the plume, with higher AOD values, are found: one easterly, in the south of Crete island, and another more westerly, in the south-east direction from Sicily. To gain further insight into the vertical distribution of the SA observed using our algorithm, Fig. 1d shows the altitude of the maximum of 130 the AEROIASI-Sulphates extinction coefficient profile. The two plumes characterized by higher AOD values are located at different mean altitudes. The easterly SA plume (hereafter referred to as *high plume*) has a maximum extinction at about 10-12 km, the westerly SA plume (hereafter referred to as *low plume*) has a maximum extinction at about 6-7 km.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



The validation of our SA retrievals is very difficult because of the lack of other SA products from satellite or other adapted ground-based or in-situ datasets. In addition, for this event, CALIOP satellite observations are not available during this day and even this region. Nevertheless, more indirect evaluations of the quality of these retrievals can be performed. In order to
 135 further investigate the spatial consistency of our SA retrievals, they are compared with SO₂ observations using the IASI-SO₂ Oxford algorithm (Fig. 1b,e) and CHIMERE simulations (Fig. 1c,f). The SO₂ and SA plumes, for the same eruptive event and after such a short time from the beginning of the event, are expected to be reasonably co-located in space and time. From Fig. 1, it can be seen that both observations and simulations of the SO₂ plume are geographically consistent with AEROIASI-Sulphates retrievals and the two plume sub-sections are generally co-located in space and time, including vertical distributions,
 140 even if IASI-SO₂ Oxford *high plume* seems higher than AEROIASI-Sulphates and CHIMERE. This general consistency of the AEROIASI-Sulphates vertical distribution of SA with established (and vertically-resolved) SO₂ information underlines the vertical sensitivity of our SA retrievals. The complete time series of modelled SO₂ with CHIMERE (data not shown here) reveal
 145 that the two plume sub-sections mentioned above splitted during the initial phase of the eruption and were then transported in two different directions. The eastern part of the plume, higher and advected faster towards the east due to the sustained westerly winds at this altitude can be traced back to the emissions from the paroxysm of the eruption, while the western part of the plume lower and advected more slowly, can be traced back to the parts of the plume emitted either before or after the paroxysmal phase.

The SA mass column concentration is shown in Fig. 2a, for the same overpass. The *high plume* exhibits the largest values in the area, exceeding 1.2 g/m², while slightly smaller values are found in the *low plume* area. Figure 2b shows the mean SA mass concentration vertical profile for the *high* and the *low plume*, compared with the mean altitude of IASI-SO₂ Oxford retrievals, confirming the vertical separation of the two plumes, which is detected by the two algorithms.
 150

A few areas that cannot be attributed to the volcanic plume are visible in SA retrievals of Figs. 1 and 2, including over Taranto (Italy) and Thessaloniki (Greece) bays. While it cannot be excluded that these large AOD/mass values are false positive detections that are not screened out by our quality control checks, this might also indicate that AEROIASI-Sulphates, even if not
 155 optimised for this task, is sensitive to lower-altitudes anthropogenic sources. These areas are both characterised by particularly low air quality, including a large number of daily exceedences of SO₂ thresholds (Kassomenos et al., 2011; Mangia et al., 2013).

The sensitivity and precision of the retrieval has been analysed using the degrees of freedom (DOF, the number of independent parameters that can be theoretically retrieved from the measurements) and total uncertainties (Tab. 2). Due to the
 160 self-adaptation of the inversion algorithm, during the iterative procedure the DOF varies, starting from 1.5 and then reaching typical values of 1.0, during the last iteration. This allows the adaptability of the vertical shape of the profiles, at early iterations, and the convergence of the algorithm, at the end of the procedure. Finally, the average DOF for the *high plume* pixels is 1.04 ± 0.03 . These values are an indication that up to two partially independent pieces of information (e.g., the AOD and the altitude of the maximum aerosol extinction) are extracted with AEROIASI-Sulphates, for each IASI observation. Smaller
 165 values are found in a background area, i.e. outside the plume (0.81 ± 0.08). We also provide here an estimation of the total uncertainties on the SA number density profile and mass concentration estimation. This is calculated as the sum of the main

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.

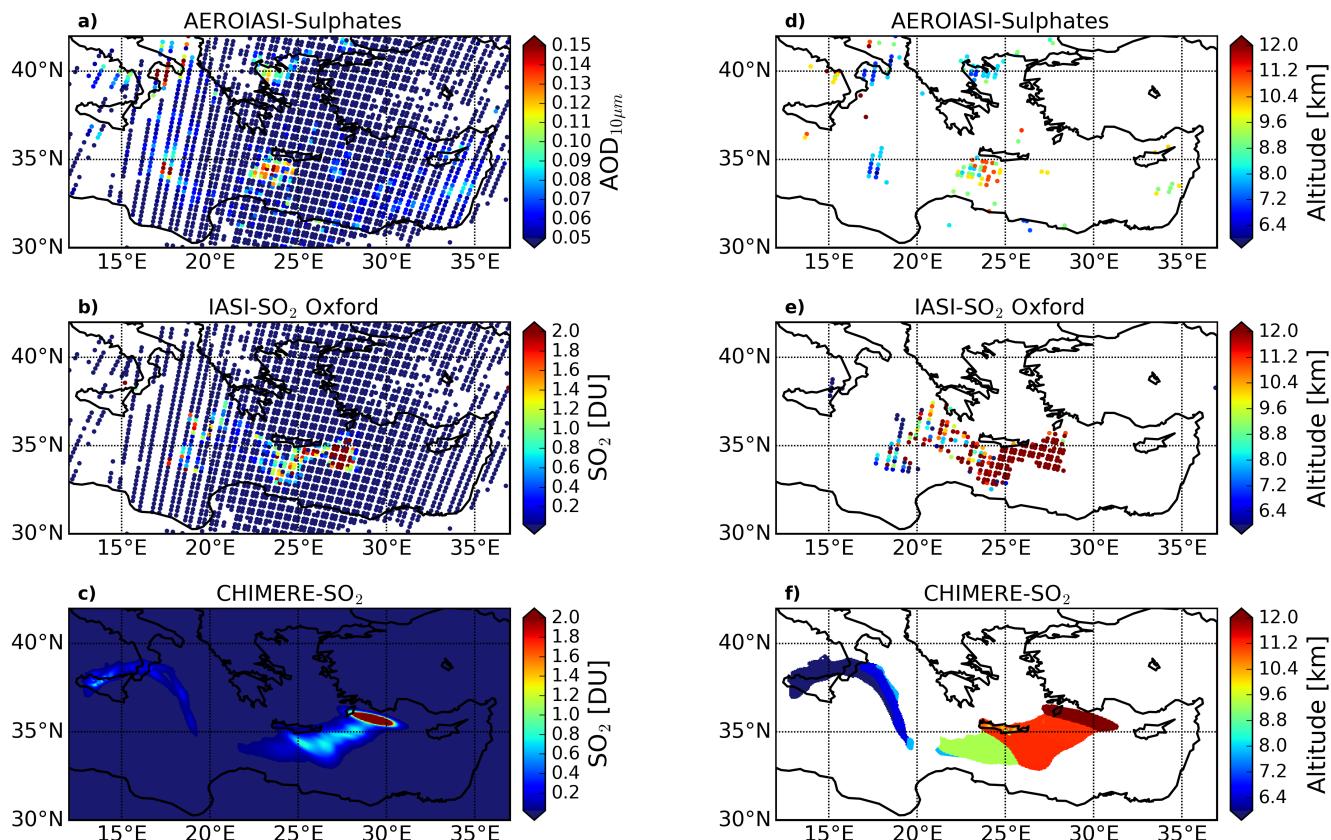


Figure 1. AERIASI-Sulphate AOD (a) and altitude of the aerosol extinction coefficient profile maximum (d); IASI-SO₂ Oxford SO₂ column amount (b) and altitude of the partial column profile maximum (e); CHIMERE SO₂ column amount (c) and altitude of the concentration profile maximum (f), for IASI daytime overpass on 19 March 2012.

random errors (smoothing and the measurement noise error) plus the size-distribution-related systematic error linked to the assumption of a fixed mean radius. Typical uncertainties of 15% are found for the retrieved particle number density profile, that aggregate to obtain a total 24% (15%: random errors, 9%: systematic error on mean radius assumption) on SA mass concentration estimations. It must be stressed that systematic error associated with refractive indices (including uncertainties on the sulphuric acid mixing ratio in the SA droplets), and radiative transfer modelling related errors were not taken into account at this stage but can contribute significantly to the error budget.

For this eruption, the total sulphur mass injected in the Mediterranean by Mount Etna is estimated at 1.5 kT, using the FLAME hourly SO₂ emission rates integrated during the event. The SO₂ retrievals from IASI on 19 March 2012, morning 175 IASI overpass, allowed the estimation of a gaseous sulphur mass burden of 0.3 kT. Coupling these SO₂ mass estimations (total emissions and burden after 24 hours), a SO₂ lifetime of about 14h is obtained, which is consistent with previous estimations for

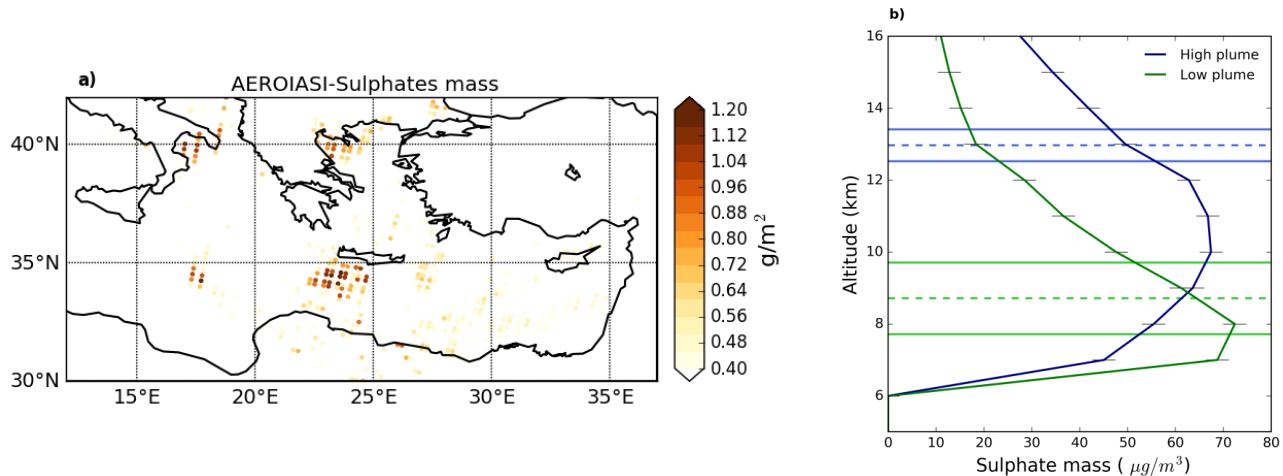


Figure 2. AEROIASI-Sulphates mass column concentration for IASI daytime overpass on 19 March 2012 (a). Average vertical profiles of AEROIASI-Sulphates mass concentration for the *high plume* and *low plume* regions. Horizontal lines represent the altitude of the maximum SO₂ columns for IASI-SO₂ Oxford algorithm.

Table 2. Degree of Freedom and uncertainty components for the retrieved SA mass column concentration. In the table, ϵ_{sm} , ϵ_m , ϵ_r , ϵ_t are the smoothing, measurement noise, radius-related and total errors.

DOF	$\epsilon_{\text{sm}} + \epsilon_m$	ϵ_r	ϵ_t
1.04 ± 0.03	15 %	9 %	24 %

tropospheric eruptions (e.g., Oppenheimer et al., 1998). Our new SA mass concentration retrievals with AEROIASI-Sulphates allow, for the first time, an estimation of the *missing mass*, converted to particulate sulphur (secondary SA). This mass is estimated at 0.9 kT, corresponding to an instantaneous particulate/gaseous sulphur mass ratio of 3, that can be considered a new reference ratio for secondary SA formation processes in dispersed volcanic plumes. This estimation contrasts with proximal estimations of this ratio, which have up to two order magnitude smaller values (e.g., Sellitto et al., 2019, and references therein). In that case, SA in the plume should rather be attributed to primary SA emissions. By adding up gaseous and particulate sulphur on 19 March 2012 (a total of 1.2 kT), and comparing to the total injected sulphur, there is still a 0.3 kT missing sulphur mass (20% of the initially injected sulphur mass), that can be probably attributed to the limited sensitivity of satellite observations, inconsistencies of ground-based and satellite observations or sulphur sinks like particle deposition.

Using the extinction coefficient retrievals from AEROIASI-Sulphates, a rough estimate of the clear-sky shortwave direct radiative effect (DRE) is provided for this event. With a similar method as in Sellitto et al. (e.g., 2016), the observed average SA extinction profile for the *high plume* has been used as input of radiative fluxes calculation by the LibRadtran suite (Mayer and Kylling, 2005), to compute the average radiative effect at the top of atmosphere (TOA) (DRE_{TOA}) and at the surface (DRE_{surf})

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



190 as well as their f ratio. Even if the aerosol extinction at $10\mu\text{m}$ is observed, some hypotheses are needed to fully describe the optical properties of the volcanic aerosol layer. Typical single scattering albedo (0.99) and phase function (Heyney-Greenstein function corresponding to an asymmetry parameter of 0.5) for a not-absorbing/spherical SA layer has been chosen. The extinction at $10\mu\text{m}$ has been extended to the shortwave spectral region using an Ångström exponent (AE) of 1.0. Aerosol layers with $\text{AE} \geq 1.0$ are usually associated to volcanic-affected air masses (e.g. Sellitto et al., 2017). A wavelength-independent surface reflectivity of 0.07, typical of sea surfaces, has been selected. A standard mid-latitude atmosphere is considered. We obtained $\text{DRE}_{\text{TOA}}=-80\text{W/m}^2$ and $\text{DRE}_{\text{surf}}=-83\text{W/m}^2$, corresponding to a near-1 f ratio. Basing on ground-based LiDAR observations, Romano et al. (2018) have measured and simulated DRE for the overpass of an ashy plume from Mount Etna eruption of 3 December 2015 and found typical instantaneous morning $\text{DRE}_{\text{TOA}}=-112\text{W/m}^2$ and $\text{DRE}_{\text{surf}}=-145\text{W/m}^2$, for an AOD at 532 nm of about 1.0. In our case, smaller AOD at 532 nm were found for the *high plume* (0.5). By scaling our DREs to 1.0

195 200 AOD, we obtain very consistent values at surface ($\text{DRE}_{\text{surf}}=-156\text{W/m}^2$) and 50% bigger at the TOA ($\text{DRE}_{\text{TOA}}=-150\text{W/m}^2$), with respect to Romano et al. (2018). Nevertheless, it has to be noted that for 3 December 2015 the volcanic plume contained probably a substantial fraction of absorbing ash particles, that can explain the smaller forcing at TOA. The presence of ash and the fact that was a particular strong eruption are also responsible for the bigger AOD on this date. The plume's DRE can be averaged over the Eastern Mediterranean basin to obtain an estimate of -0.8W/m^2 regional DRE_{TOA} in this area. The Eastern

205 Mediterranean is the prevalent dispersion sector with 80% of Mount Etna emissions dispersing in this direction (Sellitto et al., 2017). This regional mean DRE is up to 3 times bigger than the hemispheric mean DRE for recent moderate stratospheric eruptions, like for Sarychev (Haywood et al., 2010), even if the impact is on a much smaller area (regional versus hemispheric) and duration (a few days versus several months).

4 Conclusions and perspectives

210 We have presented a new retrieval algorithm (AEROIASI-Sulphates) for the observation of SA using IASI measurements. This inversion scheme, based on a self-adapting Tikhonov-Phillips regularization method, provides, for the first time from space, quantitative vertically-resolved observations of SA extinction and mass concentration with limited uncertainties. AEROIASI-Sulphates algorithm is applied to a medium-sized-intensity eruption of Mount Etna volcano (18 March 2012). This method allows estimating the mass of the converted SO_2 emissions to SA (0.9 kT, i.e. 60% of the initially injected sulphur mass, after

215 24h since the start of this eruptive event), which is important to have a more complete view on the sulphur mass balance for volcanic eruptions. In addition, this method gives access to crucial parameters for the estimation of the DRE. Basing on that, a regional DRE_{TOA} of -0.8 W/m^2 , in the Eastern Mediterranean sector, has been estimated for this event. This is the first time such radiative forcing estimation is obtained using SA extinctions profiles observations from space. For the future, we aim at the co-retrieval of SO_2 and SA, using IASI. It has been recently demonstrated that IASI measurements contain sufficient

220 information to characterise both species with the same radiance spectra (Guermazi et al., 2017). A synoptic view of gaseous and particulate sulphur emissions, while of great importance to get insights into both inner volcanic and atmospheric processes, is also expected to reduce biases in both retrievals (Sellitto et al., 2019).

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
Preprint. Discussion started: 30 September 2019
© Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



Author contributions. H.G and P.S conceived the study, analyzed and interpreted the results. H.G. realised the inversions. H.G, J.C and M.E developed the AEROIASI-Sulphates software. E.C realised the SO₂ IASI inversion. M.L and S.M performed the chimere simulations. G.S 225 and T.C took SO₂ measurements using the FLAME network. All authors discussed the results and contributed to the final manuscript.

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

Acknowledgements. The authors are grateful for the financial support of: EC 7th Framework Program under grant No. 603557 (StratoClim), CNES under grant TOSCA/IASI, PNTS under grant MIA-SO₂, ANR under grant TTL-Xing and AID (Agence de L'Innovation de Défense) under grant TROMPET. We acknowledge the AERIS database and support for providing IASI Level 1 and AVHRR-CLARA2 data, and 230 ECMWF for providing meteorological analyses. CHIMERE simulations were performed using HPC resources from GENCI TGCC under grant no. A0050110274.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



References

- Aiuppa, A., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., Di Paola, R., and Longo, M.: Major-ion bulk deposition around an active volcano (Mt. Etna, Italy), *Bulletin of Volcanology*, 68, 255–265, <https://doi.org/10.1007/s00445-005-0005-x>, 2006.
- 235 Biermann, U. M., Luo, B. P., and Peter, T.: Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 783–793, <https://doi.org/10.1021/jp992349i>, 2000.
- Capelle, V., Chédin, A., Siméon, M., Tsamalis, C., Pierangelo, C., Pondrom, M., Crevoisier, C., Crepeau, L., and Scott, N. A.: Evaluation of IASI-derived dust aerosol characteristics over the tropical belt, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9343–9362, 240 <https://doi.org/10.5194/acp-14-9343-2014>, 2014.
- Carboni, E., Grainger, R., Walker, J., Dudhia, A., and Siddans, R.: A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements: application to the Eyjafjallajökull eruption of April and May 2010, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 11417–11434, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11417-2012>, 2012.
- 245 Carboni, E., Grainger, R. G., Mather, T. A., Pyle, D. M., Thomas, G. E., Siddans, R., Smith, A. J. A., Dudhia, A., Koukouli, M. E., and Balis, D.: The vertical distribution of volcanic SO₂ plumes measured by IASI, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4343–4367, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4343-2016>, 2016.
- Carn, S. and Krotkov, N.: Chapter 12 - Ultraviolet Satellite Measurements of Volcanic Ash, in: *Volcanic Ash*, edited by Mackie, S., Cashman, K., Ricketts, H., Rust, A., and Watson, M., pp. 217–231, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100405-0.00018-5>, 2016.
- 250 Carn, S., Clarisse, L., and Prata, A.: Multi-decadal satellite measurements of global volcanic degassing, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 311, 99–134, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.01.002>, 2016.
- Carslaw, K. S., Lee, L. A., Reddington, C. L., Pringle, K. J., Rap, A., Forster, P. M., Mann, G. W., Spracklen, D. V., Woodhouse, M. T., Regayre, L. A., and Pierce, J. R.: Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing, *Nature*, 503, 67–71, 2013.
- Clarisse, L. and Prata, F.: Chapter 11 - Infrared Sounding of Volcanic Ash, in: *Volcanic Ash*, edited by Mackie, S., Cashman, K., Ricketts, H., Rust, A., and Watson, M., pp. 189–215, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100405-0.00017-3>, 2016.
- 255 Clarisse, L., Coheur, P.-F., Prata, F., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., and Clerbaux, C.: A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2195–2221, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2195-2013>, 2013.
- Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Herbin, H., Hurtmans, D., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., and Coheur, P.-F.: Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6041–6054, <https://doi.org/10.5194/acp-9-6041-2009>, 2009.
- 260 Cuesta, J., Eremenko, M., Flamant, C., Dufour, G., Laurent, B., Bergametti, G., Höpfner, M., Orphal, J., and Zhou, D.: Three-dimensional distribution of a major desert dust outbreak over East Asia in March 2008 derived from IASI satellite observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 7099–7127, <https://doi.org/10.1002/2014JD022406>, 2015.
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Holm, E. V., Isaksen, L., Källberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., and Vitart, F.: The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137, 553–597, <https://doi.org/10.1002/qj.828>, 2011.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
 Preprint. Discussion started: 30 September 2019
 © Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



Atmospheric
Measurement
Techniques
Discussions
Open Access



- Després, B. and Lagoutière, F.: Un schéma non linéaire anti-dissipatif pour l'équation d'advection linéaire, Comptes Rendus de l'Académie
 270 des Sciences - Series I - Mathematics, 328, 939–943, [https://doi.org/10.1016/S0764-4442\(99\)80301-2](https://doi.org/10.1016/S0764-4442(99)80301-2), 1999.
- Guermazi, H., Sellitto, P., Serbaji, M. M., Legras, B., and Rekhiss, F.: Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite
 Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate Aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption, Geosciences, 7, 2017.
- Haywood, J. M., Jones, A., Clarisse, L., Bourassa, A., Barnes, J., Telford, P., Bellouin, N., Boucher, O., Agnew, P., Clerbaux, C., Coheur,
 275 P., Degenstein, D., and Braesicke, P.: Observations of the eruption of the Sarychev volcano and simulations using the HadGEM2 climate
 model, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 115, <https://doi.org/10.1029/2010JD014447>, 2010.
- Karagulian, F., Clarisse, L., Clerbaux, C., Prata, A. J., Hurtmans, D., and Coheur, P. F.: Detection of volcanic SO₂, ash, and
 H₂SO₄ using the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 115,
<https://doi.org/10.1029/2009JD012786>, d00L02, 2010.
- Kassomenos, P., Kelessis, A., Paschalidou, A., and Petrakakis, M.: Identification of sources and processes affecting particulate pollution in
 280 Thessaloniki, Greece, Atmospheric Environment, 45, 7293–7300, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.034>, 2011.
- Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette,
 A., Létinois, L., Markakis, K., and Meleux, F.: CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling, Geoscientific
 Model Development, 10, 2397–2423, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-2397-2017>, 2017.
- Mangia, Cristina, a. G. E. A. L., Bruni, A., Vigotti, M. A., and Cervino, M.: Spatial variability of air pollutants in the city of Taranto, Italy and
 285 its potential impact on exposure assessment, Environmental Monitoring and Assessment, 185, 1719–1735, <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2663-4>, 2013.
- Martin, E., Bekki, S., Ninin, C., and Bindeman, I.: Volcanic sulfate aerosol formation in the troposphere, Journal of Geophysical Research:
 Atmospheres, 119, 12,660–12,673, <https://doi.org/10.1002/2014JD021915>, 2014.
- Mayer, B. and Kylling, A.: Technical note: The libRadtran software package for radiative transfer calculations - description and examples of
 290 use, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1855–1877, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1855-2005>, 2005.
- Michaud, J.-P., Grove, J. S., and Krupitsky, D.: Emergency department visits and vog-related air quality in Hilo, Hawai'i, Environmental
 Research, 95, 11–19, [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00122-1), 2004.
- Oppenheimer, C., Francis, P., and Stix, J.: Depletion rates of sulfur dioxide in tropospheric volcanic plumes, Geophysical Research Letters,
 25, 2671–2674, <https://doi.org/10.1029/98GL01988>, 1998.
- Ridley, D. A., Solomon, S., Barnes, J. E., Burlakov, V. D., Deshler, T., Dolgii, S. I., Herber, A. B., Nagai, T., Neely, R. R., Nevezorov,
 295 A. V., Ritter, C., Sakai, T., Santer, B. D., Sato, M., Schmidt, A., Uchino, O., and Vernier, J. P.: Total volcanic stratospheric aerosol optical
 depths and implications for global climate change, Geophysical Research Letters, 41, 7763–7769, <https://doi.org/10.1002/2014GL061541>,
 2014GL061541, 2014.
- Roberts, T., Vignelles, D., Liuzzo, M., Giudice, G., Aiuppa, A., Coltellini, M., Salerno, G., Chartier, M., Couté, B., Berthet, G., Lurton, T.,
 300 Dulac, F., and Renard, J.-B.: The primary volcanic aerosol emission from Mt Etna: Size-resolved particles with SO₂ and role in plume
 reactive halogen chemistry, Geochimica et Cosmochimica Acta, 222, 74–93, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.040>, 2018.
- Robock, A.: Volcanic eruptions and climate, Reviews of Geophysics, 38, 191–219, <https://doi.org/10.1029/1998RG000054>, 2000.
- Rodgers, C. D.: Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, vol. 2 of Series on Atmospheric Oceanic and Planetary
 Physics, World Scientific, London, UK, 43–64, 2000.
- Romano, S., Burlizzi, P., Kinne, S., Tomasi, F. D., Hamann, U., and Perrone, M.: Radiative impact of Etna volcanic aerosols over south
 305 eastern Italy on 3 December 2015, Atmospheric Environment, 182, 155–170, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.038>, 2018.

<https://doi.org/10.5194/amt-2019-341>
Preprint. Discussion started: 30 September 2019
© Author(s) 2019. CC BY 4.0 License.



- Salerno, G. G., Burton, M., Di Grazia, G., Caltabiano, T., and Oppenheimer, C.: Coupling Between Magmatic Degassing and Volcanic Tremor in Basaltic Volcanism, *Frontiers in Earth Science*, 6, 157, <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00157>, 2018.
- Sellitto, P. and Legras, B.: Sensitivity of thermal infrared nadir instruments to the chemical and microphysical properties of UTLS secondary sulfate aerosols, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 115–132, <https://doi.org/10.5194/amt-9-115-2016>, 2016.
- Sellitto, P., di Sarra, A., Corradini, S., Boichu, M., Herbin, H., Dubuisson, P., Sèze, G., Meloni, D., Monteleone, F., Merucci, L., Rusalem, J., Salerno, G., Briole, P., and Legras, B.: Synergistic use of Lagrangian dispersion and radiative transfer modelling with satellite and surface remote sensing measurements for the investigation of volcanic plumes: the Mount Etna eruption of 25–27 October 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6841–6861, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6841-2016>, 2016.
- Sellitto, P., Zanetel, C., di Sarra, A., Salerno, G., Tapparo, A., Meloni, D., Pace, G., Caltabiano, T., Briole, P., and Legras, B.: The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean: A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling, *Atmospheric Environment*, 148, 77–88, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.032>, 2017.
- Sellitto, P., H., Carboni, E., Siddans, R., and Burton, M.: Unified observation co-existing volcanic sulphur dioxide and sulphate aerosols using ground-based Fourier transform infrared spectroscopy, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2019, 1–12, <https://doi.org/10.5194/amt-2019-186>, 2019.
- Stiller, G. P., von Clarmann, T., Funke, B., Glatthor, N., Hase, F., Höpfner, M., and Linden, A.: Sensitivity of trace gas abundances retrievals from infrared limb emission spectra to simplifying approximations in radiative transfer modelling, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 72, 249–280, [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(01\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(01)00123-6), 2002.
- Tikhonov, A. N.: On the solution of ill-posed problems and the method of regularization, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151, 501–504, 1963.
- Van Leer, B.: Towards the ultimate conservative difference scheme. V A second order sequel to Godunov's method, *J. Computational Phys.*, 32, 101–136, 1979.
- Ventress, L. J., McGarragh, G., Carboni, E., Smith, A. J., and Grainger, R. G.: Retrieval of ash properties from IASI measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 5407–5422, <https://doi.org/10.5194/amt-9-5407-2016>, 2016.
- Vernier, J.-P., Thomason, L. W., Pommereau, J.-P., Bourassa, A., Pelon, J., Garnier, A., Hauchecorne, A., Blanot, L., Trepte, C., Degenstein, D., and Vargas, F.: Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade, *Geophysical Research Letters*, 38, <https://doi.org/10.1029/2011GL047563>, 2011.

5.6 Conclusion

Grâce à des comparaisons avec les observations et les simulations CHIMERE du panache de SO₂, nous montrons que AEROIASI-Sulphates identifie correctement la morphologie du panache volcanique horizontalement et verticalement un jour après l'éruption volcanique (temps suffisant pour l'oxydation du SO₂) en acide sulfurique. Cette méthode nous a permis de calculer le bilan de masse de soufre. Les masses de soufre particulaire et gazeuse sont de 0.9 kT et 0.3 kT, respectivement. Partant d'une quantité de soufre initiale de 1.5 kT, nous montrons que 60% de la masse de soufre injectée est convertie en particules 24h après l'éruption. Un forçage radiatif direct et régional pour la zone est de la Méditerranée a été calculé et est environ -0.8 W/m². Nous montrons aussi que l'algorithme est sensible à la pollution anthropique à travers l'identification de quelques régions industrielles polluées à Taranto (Italie) et Thessaloniki (Grèce), où l'AOD dépasse 0.2.

À notre connaissance, il s'agit d'une première quantification des aérosols sulfatés à partir d'un instrument spatial en mode nadir, ce qui présente une grande importance pour observer la troposphère. Nous montrons que ce nouvel algorithme fournit des informations cruciales, qui manquaient auparavant, pour mieux comprendre les processus de dégazage volcanique et pour évaluer l'impact climatique de l'éruption volcanique à l'échelle régionale. Les deux estimations (bilan de masse de soufre et forçage radiatif) constituent une première dans la littérature. Il ne fait néanmoins aucun doute que l'algorithme peut s'appliquer directement pour d'autres éruptions volcaniques, ce qui constitue, selon nous, un puissant outil d'avenir pour les deux communautés de volcanologie et des sciences atmosphériques.

Conclusion Générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse est de développer des nouvelles techniques d'observation satellitaire des aérosols sulfatés volcaniques dans l'IR en visée nadir et de combler le manque d'information quantitative sur ces particules surtout au niveau de la troposphère. Le but scientifique est d'améliorer notre connaissance sur l'impact des éruptions volcaniques troposphériques sur le climat et le transfert radiatif à l'échelle régionale.

Afin d'améliorer la méthode d'inversion pour les aérosols sulfatés volcaniques, une étude de sensibilité de trois mesures spatiales IR (MODIS, SEVIRI et IASI) en visée nadir, pour la restitution conjointe des aérosols sulfatés et du SO₂ dans le même panache volcanique, est présentée dans le chapitre 3. Le but de cette étude est de voir s'il y a des interférences radiatives entre les SSA et le SO₂ sur le rayonnement IR sortant, puisque ces deux espèces volcaniques absorbent dans la même région spectrale. Ces interférences n'avaient jamais été étudiées auparavant sur la réponse spectrale des capteurs satellitaires dans l'IR. Les résultats montrent que malgré la formation d'une masse relativement faible de SSA lors d'une éruption stratosphérique, la signature spectrale des SSA domine sur le spectre infrarouge par rapport au SO₂ à partir de 3 à 5 jours de l'éruption. Ce résultat est confirmé quantitativement en évaluant la sensibilité du contenu en information des pseudo-observations IR au vecteur d'état représenté par les masses de SO₂ et de SSA (M_{SO_2} , M_{SSA}). En effet, la sensibilité des trois pseudo-observations aux aérosols sulfatés s'est avérée 10 fois plus grande que celle du SO₂ dans la région du maximum d'absorption (1100-1200 cm⁻¹) des deux espèces volcaniques. L'analyse des degrés de liberté (DOF) donne des valeurs autour de 1 pour les capteurs SEVIRI et MODIS et autour de 2 pour IASI. Les deux masses de SO₂ et SSA peuvent être restituées indépendamment en utilisant la haute résolution spectrale de IASI mais pas en utilisant des capteurs à larges bandes spectrales comme celles de MODIS et SEVIRI. De plus, IASI présente des incertitudes très faibles de 1% pour la restitution des SSA et de 7 % pour le SO₂. Afin de développer les études d'inversions des aérosols sulfatés volcaniques avec le moins d'incertitudes, nous avons donc choisi la haute résolution spectrale de IASI comme un cas d'étude préliminaire.

Avoir des informations simultanées et non biaisées sur le SO₂ et les aérosols sulfatés qui sont toujours en interaction est un objectif important pour les mesures de télédétection. Dans ce but, un nouvel algorithme basé sur une estimation optimale, a été développé dans le chapitre 4 pour restituer conjointement les aérosols sulfatés et le SO₂ à partir d'un instrument de télédétection FTIR depuis le sol. Ces mesures ont été exploitées auparavant pour caractériser les émissions de soufre et de HCl mais n'ont jamais été utilisées pour les aérosols sulfatés. Les résultats, montrent que des surestimations importantes environ 50 % peuvent être introduites dans les mesures de SO₂ si l'impact radiatif des aérosols sulfatés n'est pas pris en compte dans les processus d'inversion. Ces surestimations peuvent avoir un impact sur des longues séries temporelles des observations satellitaires du SO₂ ainsi que sur les modèles climatiques globaux. Cette étude est aussi importante pour comprendre l'évolution des émissions de soufre au cours du processus de dégazage passif. Un rapport de soufre égal à 400 entre le gaz et les particules est trouvé pour le cas étudié du volcan Masaya. Finalement, cet algorithme permet de restituer la concentration de l'acide sulfurique dans les gouttelettes d'aérosols sulfatés. Une valeur d'environ 60 % a été trouvé ce qui confirme la forte acidité des aérosols sulfatés du volcan Masaya. Cette étude permet de mieux comprendre la signature spectrale des aérosols sulfatés qui est nécessaire pour améliorer la méthodologie actuelle utilisée pour les études d'inversion et elle peut être aussi appliquée pour d'autres bases de données FTIR archivées.

Les travaux présentés en fin de ce manuscrit (chapitre 5) ont abouti finalement à l'objectif principal de cette thèse qui s'intéresse au développement d'un nouvel algorithme général de restitution des aérosols sulfatés. Intitulé **AEROIASI-Sulphates**, cet algorithme permet de restituer des profils verticaux d'extinctions et de concentration massique des aérosols, en utilisant une méthode de régularisation de type Tikhonov-Philipps. Cette méthode basée sur les observations de IASI, a été testée pour une éruption modérée du volcan Etna (18 Mars 2012) qui présente un cas d'étude favorable aux formations des aérosols sulfatés. Le choix de IASI est basé sur les résultats du chapitre 3 qui montre que ce capteur satellitaire présente des incertitudes faibles pour la restitution des aérosols sulfatés et qui peuvent être inversés indépendamment du SO₂. AEROIASI-Sulphates identifie correctement la morphologie du panache volcanique horizontalement et verticalement un jour après l'éruption volcanique (temps suffisant pour l'oxydation du SO₂ en acide sulfurique). Il permet aussi de distinguer deux zones du panache ayant des altitudes différentes et des AOD élevées de 0.2 at 10 μm. En raison du manque de produits satellitaires existants pour les aérosols sulfatés, le panache des aérosols sulfatés observé par AEROIASI-Sulphates a été comparé avec les observations et les simulations CHIMERE du SO₂. Il en découle que le panache de SO₂ modélisé est bien co-localisé avec celui des aérosols sulfatés estimés.

Cette nouvelle méthode de restitution des aérosols sulfatés, nous a permis de calculer le bilan de masse de soufre et d'apporter en conséquence une information manquante sur la masse de soufre particulaire qui est égale à 0.9 kT. Le rapport de soufre particulaire/gazeux est dans ce cas de 3 qui présente une nouvelle référence pour comprendre le processus de formation des aérosols sulfatés par l'Etna. En calculant, la masse de soufre initiale à partir des données de l'INGV, nous montrons que 60 % de la masse de soufre injectée est convertie en particule après 24 h de l'éruption. Grâce aux profils d'extinctions restitués par AEROIASI-Sulphates, un forçage radiatif direct et régional pour la zone Est du Méditerranée a été calculé qui est égal à -0.8 W/m². AERIASI-Sulphates est aussi sensible à la pollution anthropique à travers l'identification de quelques régions industrielles polluées à Taranto (Italie) et Thessaloniki (Grèce), où l'AOD dépasse 0.2.

En conclusion, AEROIASI-Sulphates fournit un outil nouveau pour surveiller et quantifier les émissions volcaniques, leur évolution et leur impact à l'échelle régionale. Cette méthode fournit un élément manquant jusqu'ici dans le contexte d'observation des aérosols sulfatés troposphériques qui reste toujours un défi. Ces informations sont ainsi importantes pour les deux communautés de volcanologies et des sciences atmosphériques. Elle peut être appliquée pour d'autres éruptions volcaniques. AEROIASI-Sulphates est en train d'être testé sur la dernière éruption spectaculaire de Raikoke datant du 25 Juin 2019. Les produits de AEROIASI-Sulphates vont faire partie des activités de la réponse rapide à émergences volcaniques (VolRES).

La nouvelle méthode de restitution des aérosols sulfatés proposée dans cette thèse nécessite des améliorations comme tout travail de recherche. Nous proposons de mieux calculer les incertitudes d'inversion de la masse des aérosols sulfatés par AEROIASI-Sulphates qui sont égales à 24 %. En effet, ces valeurs peuvent augmenter vu que nous n'avons pas calculé les incertitudes liées aux choix des indices de réfraction, au modèle de transfert

radiatif et aux interférences radiatives entre le SO₂ et les aérosols sulfatés. Comme déjà montré dans les chapitres 3 et 4, la négligence de l'une des deux espèces dans les méthodes d'inversion IR peut introduire des surestimations dans les paramètres restitués. La prochaine étape d'amélioration de AERIASI-Sulphates et qui fera partie de mes futurs travaux de recherches au LISA consiste à l'inversion conjointe des aérosols sulfatés et des profils de SO₂ , pour IASI et le futur IASI-NG.

Nous suggérons finalement une technique plus raffinée pour l'inversion des paramètres microphysiques des aérosols sulfatés. La méthode proposée dans ce travail ne permet d'inverser que la masse des aérosols à partir du profil d'extinction. Un des futurs défis de cette méthode consiste à l'inversion du rayon des aérosols sulfatés qui est fortement lié à la masse. Ce problème est compliqué dans l'IR avec les particules de petite taille. L'inversion de la composition chimique des aérosols sulfatés fera partie des études ultérieures.

Annexe A

Revue des instruments satellitaires disponibles pour les mesures des émissions volcaniques.

	Instrument	Plateforme	Altitude(km)	Date d'opéra-tion	Résolu-tion spa-tiale	Régi-on spectrale	Espèces	Référances
Infrarouge	GOES	GOES10-13	35790	10/1975	1-4km	5 canaux : 0.52 – 12.5 μm	Cendre	Yu et al. (2002)
	AVHRR	NOAA 14 et K,L,M,N	833 ± 19	10/1978	1.1 km	5 bandes : 0.5 – 12.5 μm	Cendre et aérosol	Webley et al. (2008); PRATA (1989)
	TOVS (HIRS)	NOAA 14 et K,L,M,N	833 ± 19	10/1978	17 km	19 canaux : 3 – 15 μm et 1 à 0.7 m	SO ₂	Prata et al. (2004); Miles et al. (2017)
	ASTER	Terra	705	12/1999	15 m (VNIR) 30 m (SWIR) 90 m(TIR)	14 bandes : 0.5 – 11.6 μm	Cendre et SO ₂	Urai (2004)
	MODIS	Terra, Aqua	705	12/1999 06/2002	250 m (1 – 2) 500 m (3 – 7) 1 km (8 – 36)	36 canaux : 645 nm – 14.2 μm	Cendre, Aerosol et SO ₂	Watson et al. (2004); Corradini et al. (2009)
	AATSR	Envisat	800	03/2002	Ocean : 1 x 1 km Land : 1 x 1 km	VIS – NIR : 0.55, 0.659, 0.865 μm SWIR : 1.6 μm MWIR : 3.7 μm TIR : 10.85, 12 μm	Ash Aérosol	Spinetti and Buongiorno (2008)
	MIPAS	Envisat	800	03/2002	Vert : 3 km Vert. scan : 5 – 150 km Horiz : 3 x 30 km	MWIR – TIR : 4.15 – 14.6 μm	Altitude des nuages, SO ₂	Burgess and Dudd-hia (2004)
	TES	Aura	705	05/2002	0.5 x 5 km	3.2 – 15.4 μm dans 200 – 300 cm ⁻¹ bandes	SO ₂	Clerbaux et al. (2008)
	AIRS	Aqua	680	06/2002	14 km	2378 canaux : 3.6 – 15.4 μm	Cendre et SO ₂	Carn et al. (2005)
	SEVIRI	MSG	35 800	08/2002	1 km (visible) 3 km (all others)	12 bandes : 0.4 – 13.4 μm	Cendre, Aérosol et SO ₂	Prata and Kerk-mann (2007); Corradini et al. (2009)
Ultraviolet	MTSAT	MTSAT-1R	35 800	02/2005	1 – 4 km	5 channels : 0.55 – 4.0 μm	Cendre	Tokuno (2000)
	IASI	MetOp	817	10/2006	12 km	8461 channels : 3.7 – 15.5 μm	Cendre, SO ₂ et Aérosol	Clarisso et al. (2008); Carboni et al. (2012)
	TOMS	Nimbus7	955 km	10/1978-12/2005	49 km	6 canaux : 308-380 nm	SO ₂ , Aérosol	(Bluth et al., 1994; Carn et al., 2003)
	SBUV/2	NOAA 9-16	833 ± 19	12/1984	200 x 200 km	12 canaux : 160 – 400 nm	SO ₂	McPeters (1993)
	GOME/GOME-2	ERS-2 MetOp	10 :30 (desc.)	04/1995 10/2006	320 x 40 km 80 x 40 km	240 – 793 nm	SO ₂ ; Aerosol index SO ₂ ,	de Graaf (2005); Thomas et al. (2005)
	SCIAMACHY	Envisat	800	03/2002	60 x 30 km	240 – 2380 nm	Aerosol index Cendre ; SO ₂ ; Aérosol ; Aerosol index	Afe et al. (2004)
Visible	OMI	Aura	705	07/2004	13 x 24 km	270 – 500 nm	SO ₂ ; Aérosol ; Aerosol index	Krotkov et al. (2006)
	TROPOMI	Précéditeur de Sentinel 5	824	13/10/2017	7*7 km	Canal 3 : 310-405 nm	SO ₂	Theys et al. (2017, 2019)
	MERIS	Envisat	800 10 :00	03/2002	Océan : 1040 x 1200 m ; Terre : 260 x 300 m	15 Canaux : 390 – 1040 nm	Cendre ; Aérosol	Spinetti and Buongiorno (2008)
Mondes	CALIOP	CALIPSO	705	04/2006	Vert : 30 – 300 m Horiz : 0.3 – 5 km	2 lasers à 531 et 1064 nm	Panache d'aérosol et son altitude	Winker et al. (2007)
	MISR	Terra	705	12/1999	De 275 x 275 m à 1.1 x 1.1 km	9 caméras à bandes : 443 nm, 555 nm, 670 nm, 865 nm	Panache d'aérosol	Kahn et al. (2007)
mondes	MLS	AURA	604/705 10 :00	05/2002	Vert : 2-3 km Horiz : 160 km	3 canaux : 63 – 203 GHz ; 7 bandes : 118 – 2250 GHz	SO ₂ HCl	Prata et al. (2004); Waters et al. (2006)

Annexe B

AEROIASI-Sulphates : 19/03/2012 (pm)

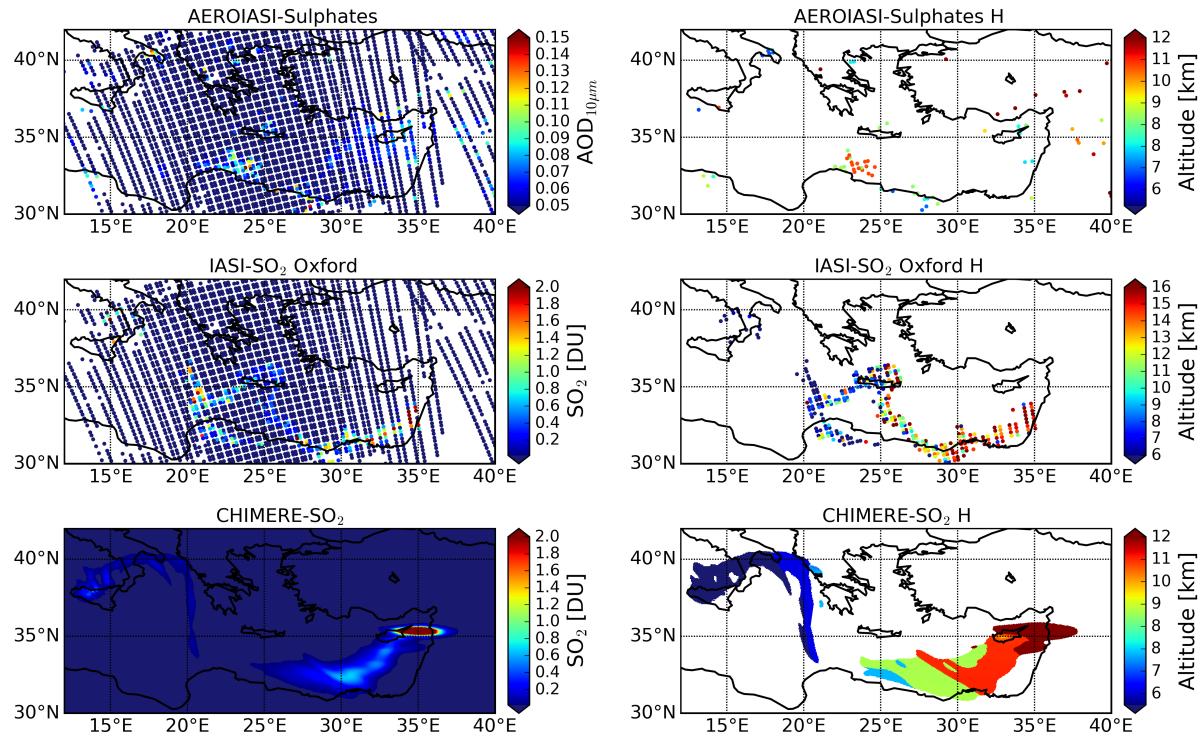


Figure 8: AEROIASI-Sulphates, passage nuit de IASI

Annexe C

Analyse de DOF

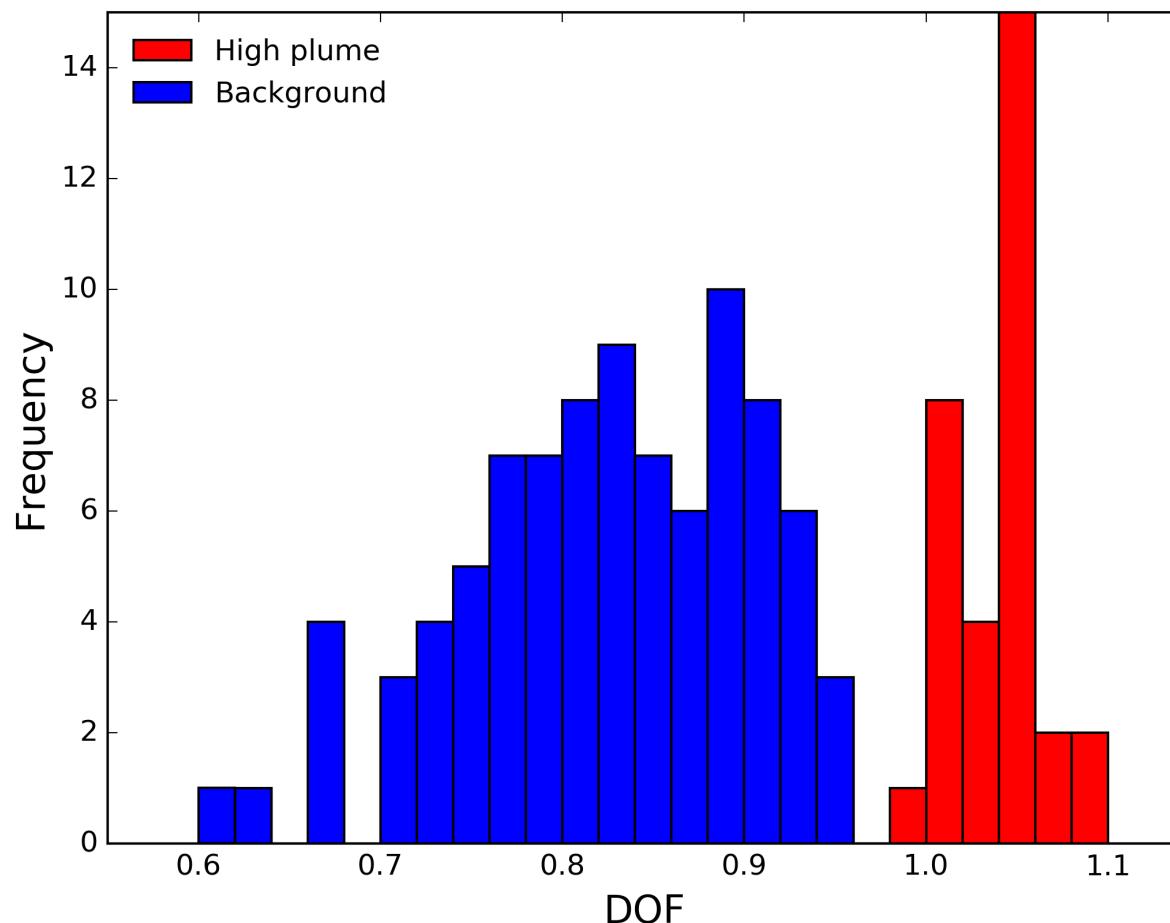


Figure 9: DOF des aérosols sulfatés dans la zone du panache (rouge) et hors du panache (bleue).

Bibliographie

- Afe, O. T., Richter, A., Sierk, B., Wittrock, F., and Burrows, J. P. : BrO emission from volcanoes : A survey using GOME and SCIAMACHY measurements, *Geophysical Research Letters*, 31, <https://doi.org/10.1029/2004GL020994>, 2004.
- Allen, A. G., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P. J., Horrocks, L. A., Galle, B., McGonigle, A. J. S., and Duffell, H. J. : Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107, ACH 5–1–ACH 5–8, <https://doi.org/10.1029/2002JD002120>, 2002.
- Allen, A. G., Mather, T. A., McGonigle, A. J. S., Aiuppa, A., Delmelle, P., Davison, B., Bobrowski, N., Oppenheimer, C., Pyle, D. M., and Inguaggiato, S. : Sources, size distribution, and downwind grounding of aerosols from Mount Etna, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2005JD006015>, 2006.
- Andersson, S. M., Martinsson, B. G., Vernier, J.-P., Friberg, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Hermann, M., van Velthoven, P. F. J., and Zahn, A. : Significant radiative impact of volcanic aerosol in the lowermost stratosphere, *Nature communications*, 6, 7692–7692, <https://doi.org/10.1038/ncomms8692>, 2015.
- Andrey-Andrés, J., Fourrié, N., Guidard, V., Armante, R., Brunel, P., Crevoisier, C., and Tournier, B. : A simulated observation database to assess the impact of the IASI-NG hyperspectral infrared sounder, *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 803–818, <https://doi.org/10.5194/amt-11-803-2018>, 2018.
- Bauduin, S., Clarisse, L., Hadji-Lazaro, J., Theys, N., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. : Retrieval of near-surface sulfur dioxide (SO_2) concentrations at a global scale using IASI satellite observations, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 721–740, <https://doi.org/10.5194/amt-9-721-2016>, 2016.
- Bauman, J. J., Russell, P. B., Geller, M. A., and Hamill, P. : A stratospheric aerosol climatology from SAGE II and CLAES measurements : 2. Results and comparisons, 1984–1999, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD002993>, 2003.
- Biermann, U. M., Luo, B. P., and Peter, T. : Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H_2SO_4 , HNO_3 , and H_2O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 783–793, <https://doi.org/10.1021/jp992349i>, 2000.
- Bluth, G., Casadevall, T., Schnetzler, C., Doiron, S., Walter, L. S., Krueger, A., and Badruddin, M. : Evaluation of sulfur dioxide emissions from explosive volcanism : the 1982-1983 eruptions of Galunggung, Java, Indonesia, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 63, 243–256, 1994.
- Bobrowski, N., von Glasow, R., Aiuppa, A., Inguaggiato, S., Louban, I., Ibrahim, O. W., and Platt, U. : Reactive halogen chemistry in volcanic plumes, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007206>, 2007.

- Boucher, O. : Atmospheric Aerosols, Springer Netherlands, Dordrecht, <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9649-1>, URL <http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9649-1>, 2015.
- Bourassa, A. E., Rieger, L. A., Lloyd, N. D., and Degenstein, D. A. : Odin-OSIRIS stratospheric aerosol data product and SAGE III intercomparison, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 605–614, <https://doi.org/10.5194/acp-12-605-2012>, 2012.
- Burgess, A.B., G. R. and Dudhia, A. : Progress in the retrieval of sulphur species from MIPAS, *ESA Envisat Symposium*, 2004.
- Burton, M. R., Sawyer, G. M., and Granieri, D. : Deep Carbon Emissions from Volcanoes, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 323–354, <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.11>, 2013.
- Caffrey, P., Hoppel, W., Frick, G., Pasternack, L., Fitzgerald, J., Hegg, D., Gao, S., Leitch, R., Shantz, N., Albrechcinski, T., and Ambrusko, J. : In-cloud oxidation of SO₂ by O₃ and H₂O₂ : Cloud chamber measurements and modeling of particle growth, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106, 27 587–27 601, <https://doi.org/10.1029/2000JD900844>, 2001.
- Carboni, E., Grainger, R., Walker, J., Dudhia, A., and Siddans, R. : A new scheme for sulphur dioxide retrieval from IASI measurements : application to the Eyjafjallajökull eruption of April and May 2010, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 11 417–11 434, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11417-2012>, 2012.
- Carn, S., Clarisse, L., and Prata, A. : Multi-decadal satellite measurements of global volcanic degassing, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 311, 99 – 134, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.01.002>, 2016.
- Carn, S. A., Krueger, A. J., Bluth, G. J. S., Schaefer, S. J., Krotkov, N. A., Watson, I. M., and Datta, S. : Volcanic eruption detection by the Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) instruments : a 22-year record of sulphur dioxide and ash emissions, *Geological Society, London, Special Publications*, 213, 177–202, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.213.01.11>, 2003.
- Carn, S. A., Strow, L. L., de Souza-Machado, S., Edmonds, Y., and S., H. : Quantifying tropospheric volcanic emissions with AIRS : The 2002 eruption of Mt. Etna (Italy), *Geophysical Research Letters*, 32, <https://doi.org/10.1029/2004GL021034>, 2005.
- Chandrasekhar, S. : Radiative transfer. By S. Chandrasekhar. London (Oxford University Press) 1950. 8vo. Pp. 393, 35 figures. 35s, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 76, 498–498, <https://doi.org/10.1002/qj.49707633016>, 1950.
- Chedin, A., Scott, N. A., and Berroir, A. : A Single-Channel, Double-Viewing Angle Method for Sea Surface Temperature Determination from Coincident METEOSAT and TIROS-N Radiometric Measurements, *Journal of Applied Meteorology*, 21, 613–618, [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1982\)021<0613:ASCDVA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1982)021<0613:ASCDVA>2.0.CO;2), 1982.
- Chin, M. and Davis, D. D. : A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100, 8993–9005, <https://doi.org/10.1029/95JD00275>, 1995.

- Clarisso, L., Coheur, P. F., Prata, A. J., Hurtmans, D., Razavi, A., Phulpin, T., Hadji-Lazaro, J., and Clerbaux, C. : Tracking and quantifying volcanic SO₂ with IASI, the September 2007 eruption at Jebel at Tair, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 7723–7734, <https://doi.org/10.5194/acp-8-7723-2008>, 2008.
- Clarisso, L., Coheur, P.-F., Prata, F., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., and Clerbaux, C. : A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 2195–2221, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2195-2013>, 2013.
- Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Clarisse, L., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Turquety, S., Bowman, K., Worden, H., and Carn, S. A. : Measurements of SO₂ profiles in volcanic plumes from the NASA Tropospheric Emission Spectrometer (TES), Geophysical Research Letters, 35, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2008GL035566>, 2008.
- Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Herbin, H., Hurtmans, D., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., and Coheur, P.-F. : Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 6041–6054, <https://doi.org/10.5194/acp-9-6041-2009>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/9/6041/2009/>, 2009.
- Clough, S., Shephard, M., Mlawer, E., Delamere, J., Iacono, M., Cady-Pereira, K., Boukabara, S., and Brown", P. : Atmospheric radiative transfer modeling : a summary of the AER codes, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 91, 233 – 244, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.05.058>, 2005.
- Corradini, S., Merucci, L., and Prata, A. J. : Retrieval of SO₂ from thermal infrared satellite measurements : correction procedures for the effects of volcanic ash, Atmospheric Measurement Techniques, 2, 177–191, <https://doi.org/10.5194/amt-2-177-2009>, 2009.
- Cuesta, J., Eremenko, M., Liu, X., Dufour, G., Cai, Z., Höpfner, M., von Clarmann, T., Sellitto, P., Foret, G., Gaubert, B., Beekmann, M., Orphal, J., Chance, K., Spurr, R., and Flaud, J.-M. : Satellite observation of lowermost tropospheric ozone by multispectral synergism of IASI thermal infrared and GOME-2 ultraviolet measurements over Europe, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 9675–9693, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9675-2013>, 2013.
- Cuesta, J., Eremenko, M., Flamant, C., Dufour, G., Laurent, B., Bergametti, G., Höpfner, M., Orphal, J., and Zhou, D. : Three-dimensional distribution of a major desert dust outbreak over East Asia in March 2008 derived from IASI satellite observations, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 120, 7099–7127, <https://doi.org/10.1002/2014JD022406>, 2015.
- Curtis, A. : A statistical model for water vapour absorption, QJR Meterorol Soc, pp. 78 :638–40, 1952.
- de Graaf, M. : Absorbing Aerosol Index : Sensitivity analysis, application to GOME and comparison with TOMS, Journal of Geophysical Research, 110, <https://doi.org/10.1029/2004JD005178>, 2005.

- Delmelle, P. : Environmental impacts of tropospheric volcanic gas plumes, Geological Society, London, Special Publications, 213, 381–399, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.213.01.23>, 2003.
- Derimian, Y., Dubovik, O., Tanre, D., Goloub, P., Lapyonok, T., and Mortier, A. : Optical properties and radiative forcing of the Eyjafjallajökull volcanic ash layer observed over Lille, France, in 2010, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD016815>, 2012.
- Deshler, T. : A review of global stratospheric aerosol : Measurements, importance, life cycle, and local stratospheric aerosol, *Atmospheric Research*, 90, 223 – 232, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.03.016>, 2008.
- Deshler, T., Hofmann, D. J., Johnson, B. J., and Rozier, W. R. : Balloonborne measurements of the Pinatubo aerosol size distribution and volatility at Laramie, Wyoming during the summer of 1991, *Geophysical Research Letters*, 19, 199–202, <https://doi.org/10.1029/91GL02787>, 1992.
- Dutton, E. G. and Christy, J. R. : Solar radiative forcing at selected locations and evidence for global lower tropospheric cooling following the eruptions of El Chichón and Pinatubo, *Geophysical Research Letters*, 19, 2313–2316, <https://doi.org/10.1029/92GL02495>, 1992.
- Eatough, D., Caka, F., and Farber, R. : The Conversion of SO₂ to Sulfate in the Atmosphere, *Israel Journal of Chemistry*, 34, 301–314, <https://doi.org/10.1002/ijch.199400034>, 1994.
- Eremenko, M., Dufour, G., Foret, G., Keim, C., Orphal, J., Beekmann, M., Bergametti, G., and Flaud, J.-M. : Tropospheric ozone distributions over Europe during the heat wave in July 2007 observed from infrared nadir spectra recorded by IASI, *Geophysical Research Letters*, 35, <https://doi.org/10.1029/2008GL034803>, 2008.
- Godson, W. : The evaluation of infra-red radiatives Zuxes due to atmospheric water vapour, *QJR Meterorol Soc*, pp. 79 :367–79, 1952.
- Gordon, I., Rothman, L., Hill, C., Kochanov, R., Tan, Y., Bernath, P., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K., Drouin, B., Flaud, J.-M., Gamache, R., Hodges, J., Jacquemart, D., Perevalov, V., Perrin, A., Shine, K., Smith, M.-A., Tennyson, J., Toon, G., Tran, H., Tyuterev, V., Barbe, A., Császár, A., Devi, V., Furtenbacher, T., Harrison, J., Hartmann, J.-M., Jolly, A., Johnson, T., Karman, T., Kleiner, I., Kyuberis, A., Loos, J., Lyulin, O., Massie, S., Mikhailenko, S., Moazzen-Ahmadi, N., Müller, H., Naumenko, O., Nikitin, A., Polyansky, O., Rey, M., Rotger, M., Sharpe, S., Sung, K., Starikova, E., Tashkun, S., Auwera, J. V., Wagner, G., Wilzewski, J., Wcisło, P., Yu, S., and Zak, E. : The HITRAN2016 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 203, 3 – 69, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>, 2017.
- Graf, H., Johann, F., and Langmann, B. : Volcanic sulfur emissions : Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 10 727–10 738, <https://doi.org/10.1029/96JD03265>, 1997.

- Grainger, D. G. and Highwood, E. J. : Changes in stratospheric composition, chemistry, radiation and climate caused by volcanic eruptions, Geological Society, 213, <https://doi.org/10.1029/2011JD016556>, 2003.
- Gregg J. S. Bluth, William I. Rose, I. E. S. and Krueger, A. J. : Stratospheric Loading of Sulfur from Explosive Volcanic Eruptions, *The journal of geology*, 1105, 671–683, 1997.
- Guermazi, H., Sellitto, P., Serbaji, M. M., Legras, B., and Rekhiss, F. : Assessment of the Combined Sensitivity of Nadir TIR Satellite Observations to Volcanic SO₂ and Sulphate Aerosols after a Moderate Stratospheric Eruption, *Geosciences*, 7, 2017.
- Günther, A., Höpfner, M., Sinnhuber, B.-M., Griessbach, S., Deshler, T., von Clarmann, T., and Stiller, G. : MIPAS observations of volcanic sulfate aerosol and sulfur dioxide in the stratosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 1217–1239, <https://doi.org/10.5194/acp-18-1217-2018>, 2018.
- Halmer, M., Schmincke, H.-U., and Graf, H.-F. : The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere : a global data set for the past 100 years, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 511 – 528, [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00318-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00318-3), 2002.
- Hamill, P., Toon, O. B., and Turco, R. P. : Aerosol nucleation in the winter Arctic and Antarctic stratospheres, *Geophysical Research Letters*, 17, 417–420, <https://doi.org/10.1029/GL017i004p00417>, 1990.
- Haywood, J. M., Jones, A., Clarisse, L., Bourassa, A., Barnes, J., Telford, P., Bellouin, N., Boucher, O., Agnew, P., Clerbaux, C., Coheur, P., Degenstein, D., and Braesicke, P. : Observations of the eruption of the Sarychev volcano and simulations using the HadGEM2 climate model, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2010JD014447>, 2010.
- Hoffman, M.R. abd Calvert, J. : Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Deposition Models : Vol. II., The Aqueous-Phase Chemistry, Acid Deposition Modeling Project. National Center for Atmospheric Research, 1985.
- Junge, C. E. and Manson, J. E. : Stratospheric aerosol studies, *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, 66, 2163–2182, <https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02163>, 1961.
- Kahn, R. A., Li, W.-H., Moroney, C., Diner, D. J., Martonchik, J. V., and Fishbein, E. : Aerosol source plume physical characteristics from space-based multiangle imaging, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007647>, 2007.
- Karagulian, F., Clarisse, L., Clerbaux, C., Prata, A. J., Hurtmans, D., and Coheur, P. F. : Detection of volcanic SO₂, ash, and H₂SO₄ using the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2009JD012786>, 2010.
- Klobas, E. J., Wilmouth, D. M., Weisenstein, D. K., Anderson, J. G., and Salawitch, R. J. : Ozone depletion following future volcanic eruptions, *Geophysical Research Letters*, 44, 7490–7499, <https://doi.org/10.1002/2017GL073972>, 2017.

- Korolev, A. V., Isaac, G. A., Strapp, J. W., and Nevezorov, A. N. : In situ measurements of effective diameter and effective droplet number concentration, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 104, 3993–4003, <https://doi.org/10.1029/1998JD200071>, 1999.
- Kremser, S., Thomason, L. W., von Hobe, M., Hermann, M., Deshler, T., Timmreck, C., Toohey, M., Stenke, A., Schwarz, J. P., Weigel, R., Fueglistaler, S., Prata, F. J., Vernier, J.-P., Schlager, H., Barnes, J. E., Antuña-Marrero, J.-C., Fairlie, D., Palm, M., Mahieu, E., Notholt, J., Rex, M., Bingen, C., Vanhellemont, F., Bourassa, A., Plane, J. M. C., Klocke, D., Carn, S. A., Clarisse, L., Trickl, T., Neely, R., James, A. D., Rieger, L., Wilson, J. C., and Meland, B. : Stratospheric aerosol—Observations, processes, and impact on climate, *Reviews of Geophysics*, 54, 278–335, <https://doi.org/10.1002/2015RG000511>, 2016.
- Krotkov, N. A., Carn, S. A., Krueger, A. J., Bhartia, P. K., and Kai Yang : Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the aura ozone monitoring instrument (OMI), *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44, 1259–1266, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2005.861932>, 2006.
- Krotkov, N. A., McLinden, C. A., Li, C., Lamsal, L. N., Celarier, E. A., Marchenko, S. V., Swartz, W. H., Bucsela, E. J., Joiner, J., Duncan, B. N., Boersma, K. F., Veefkind, J. P., Levelt, P. F., Fioletov, V. E., Dickerson, R. R., He, H., Lu, Z., and Streets, D. G. : Aura OMI observations of regional SO₂ and NO₂ pollution changes from 2005 to 2015, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4605–4629, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4605-2016>, 2016.
- Krueger, A. J. : Sighting of El Chichon Sulfur Dioxide Clouds with the Nimbus Total Ozone Mapping Spectrometer, *Science*, 220, 1377–1379, <https://doi.org/10.1126/science.220.4604.1377>, 1983.
- Kulawik, S. S., Osterman, G., Jones, D. B. A., and Bowman, K. W. : Calculation of altitude-dependent tikhonov constraints for TES nadir retrievals, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44, 1334–1342, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.871206>, 2006.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H. E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Junninen, H., Paasonen, P., Riipinen, I., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., and Kerminen, V.-M. : Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles, *Nature Protocols*, 7, 1651–1667, <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.091>, 2012.
- Lee, K. H., Li, Z., Kim, Y. J., and Kokhanovsky, A. : Atmospheric Aerosol Monitoring from Satellite Observations : A History of Three Decades, in : *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*, edited by Kim, Y. J., Platt, U., Gu, M. B., and Iwahashi, H., pp. 13–38, Springer Netherlands, Dordrecht, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9674-7_2, 2009.
- Lenoble, J., Remer, L., and Tanre, D. : *Aerosol remote sensing*, vol. XXXVIII, 390, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- Liou, K.-N. : An introduction to atmospheric radiation, no. v. 84 in *International geophysics series*, Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2nd ed edn., 2002.

- Lovelock, J. E., Maggs, R. J., and Rasmussen, R. A. : Atmospheric Dimethyl Sulphide and the Natural Sulphur Cycle, *Nature*, 237, 452–453, <https://doi.org/10.1038/237452a0>, URL <https://doi.org/10.1038/237452a0>, 1972.
- Malinina, E., Rozanov, A., Rozanov, V., Liebing, P., Bovensmann, H., and Burrows, J. P. : Aerosol particle size distribution in the stratosphere retrieved from SCIAMACHY limb measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 2085–2100, <https://doi.org/10.5194/amt-11-2085-2018>, 2018.
- Martin, R., Ilyinskaya, E., Sawyer, G., Tsanev, V., and Oppenheimer, C. : A re-assessment of aerosol size distributions from Masaya volcano (Nicaragua), *Atmospheric Environment*, 45, 547–560, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.049>, 2011.
- Martin, R. S., Mather, T. A., Pyle, D. M., Power, M., Allen, A. G., Aiuppa, A., Horwell, C. J., and Ward, E. P. W. : Composition-resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes, *Journal of Geophysical Research*, 113, <https://doi.org/10.1029/2007JD009648>, 2008.
- Mather, T. A., Pyle, D. M., and Oppenheimer, C. : Tropospheric volcanic aerosol, in : *Geophysical Monograph Series*, edited by Robock, A. and Oppenheimer, C., vol. 139, pp. 189–212, American Geophysical Union, Washington, D. C., <https://doi.org/10.1029/139GM12>, 2003.
- Matricardi, M. : Technical Note : An assessment of the accuracy of the RTTOV fast radiative transfer model using IASI data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6899–6913, <https://doi.org/10.5194/acp-9-6899-2009>, 2009.
- McCormick, M. P. and Veiga, R. E. : SAGE II measurements of early Pinatubo aerosols, *Geophysical Research Letters*, 19, 155–158, <https://doi.org/10.1029/91GL02790>, 1992.
- McLinden, C. A., Fioletov, V., Shephard, M. W., Krotkov, N., Li, C., Martin, R. V., Moran, M. D., and Joiner, J. : Space-based detection of missing sulfur dioxide sources of global air pollution, *Nature Geoscience*, 9, 496, URL <https://doi.org/10.1038/ngeo2724>, 2016.
- McPeters, R. D. : The atmospheric SO₂ budget for Pinatubo derived from Noaa-11 SBUV/2 spectral data, *Geophysical Research Letters*, 20, 1971–1974, <https://doi.org/10.1029/93GL02360>, 1993.
- Merikanto, J., Napari, I., Vehkamäki, H., Anttila, T., and Kulmala, M. : New parameterization of sulfuric acid-ammonia-water ternary nucleation rates at tropospheric conditions, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007977>, 2007.
- Miles, G. M., Siddans, R., Grainger, R. G., Prata, A. J., Fisher, B., and Krotkov, N. : Retrieval of volcanic SO₂ from HIRS/2 using optimal estimation, *Atmospheric Measurement Techniques*, 10, 2687–2702, <https://doi.org/10.5194/amt-10-2687-2017>, 2017.
- Navas-Guzmán, F., Müller, D., Bravo-Aranda, J. A., Guerrero-Rascado, J. L., Granados-Muñoz, M. J., Pérez-Ramírez, D., Olmo, F. J., and Alados-Arboledas, L. : Eruption of the Eyjafjallajökull Volcano in spring 2010 : Multiwavelength Raman lidar measurements of sulphate particles in the lower troposphere, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118, 1804–1813, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50116>, 2013.

- Nober, F. J., Graf, H. F., and Rosenfeld, D. : Sensitivity of the global circulation to the suppression of precipitation by anthropogenic aerosols, *Global and Planetary Change*, 37, 57 – 80, [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(02\)00191-1](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(02)00191-1), 2003.
- Oppenheimer, C., Tsanev, V. I., Braban, C. F., Cox, R. A., Adams, J. W., Aiuppa, A., Bobrowski, N., Delmelle, P., Barclay, J., and McGonigle, A. J. : BrO formation in volcanic plumes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2935–2941, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.001>, 2006.
- Pattantyus, A. K., Businger, S., and Howell, S. G. : Review of sulfur dioxide to sulfate aerosol chemistry at Kīlauea Volcano, Hawai‘i, *Atmospheric Environment*, 185, 262–271, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.055>, 2018.
- Prata, A., Rose, W., Self, S., and O’Brien, D. : Global, Long-Term Sulphur Dioxide Measurements from TOVS Data : A New Tool for Studying Explosive Volcanism and Climate, pp. 75–92, American Geophysical Union (AGU), <https://doi.org/10.1029/139GM05>, 2004.
- PRATA, A. J. : Observations of volcanic ash clouds in the 10-12 μm window using AVHRR/2 data, *International Journal of Remote Sensing*, 10, 751–761, <https://doi.org/10.1080/01431168908903916>, 1989.
- Prata, A. J. and Grant, I. F. : Retrieval of microphysical and morphological properties of volcanic ash plumes from satellite data : Application to Mt Ruapehu, New Zealand, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 2153–2179, <https://doi.org/10.1002/qj.49712757615>, 2001.
- Prata, A. J. and Kerkmann, J. : Simultaneous retrieval of volcanic ash and SO₂ using MSG-SEVIRI measurements, *Geophysical Research Letters*, 34, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2006GL028691>, 2007.
- Prata, A. T., Young, S. A., Siems, S. T., and Manton, M. J. : Lidar ratios of stratospheric volcanic ash and sulfate aerosols retrieved from CALIOP measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 8599–8618, <https://doi.org/10.5194/acp-17-8599-2017>, 2017.
- Reeves, C. E. and Penkett, S. A. : Measurements of Peroxides and What They Tell Us, *Chemical Reviews*, 103, 5199–5218, <https://doi.org/10.1021/cr0205053>, 2003.
- Ridley, D. A., Solomon, S., Barnes, J. E., Burlakov, V. D., Deshler, T., Dolgii, S. I., Herber, A. B., Nagai, T., Neely, R. R., Nevzorov, A. V., Ritter, C., Sakai, T., Santer, B. D., Sato, M., Schmidt, A., Uchino, O., and Vernier, J. P. : Total volcanic stratospheric aerosol optical depths and implications for global climate change, *Geophysical Research Letters*, 41, 7763–7769, <https://doi.org/10.1002/2014GL061541>, 2014.
- Rieger, L. A., Bourassa, A. E., and Degenstein, D. A. : Merging the OSIRIS and SAGE II stratospheric aerosol records, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120, 8890–8904, <https://doi.org/10.1002/2015JD023133>, 2015.
- Robock, A. : Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics*, 38, 191–219, <https://doi.org/10.1029/1998RG000054>, 2000.

- Robock, A. and Mao, J. : Winter warming from large volcanic eruptions, *Geophysical Research Letters*, 19, 2405–2408, <https://doi.org/10.1029/92GL02627>, 1992.
- Rodgers, C. D. : Inverse Methods for Atmospheric Sounding : Theory and Practice, vol. 2 of Series on Atmospheric Oceanic and Planetary Physics, World Scientific, London, UK, 43–64, 2000.
- Santer, B. D., Bonfils, C., Painter, J. F., Zelinka, M. D., Mears, C., Solomon, S., Schmidt, G. A., Fyfe, J. C., Cole, J. N. S., Nazarenko, L., Taylor, K. E., and Wentz, F. J. : Volcanic contribution to decadal changes in tropospheric temperature, *Nature Geoscience*, 7, 185, URL <https://doi.org/10.1038/ngeo2098>, 2014.
- Saunders, R., Matricardi, M., and Brunel, P. : A fast radiative transfer model for assimilation of satellite radiance observations - RTTOV-5, Technical Memorandum No. 282, 1999.
- Saunders, R., Hocking, J., Turner, E., Rayer, P., Rundle, D., Brunel, P., Vidot, J., Rocquet, P., Matricardi, M., Geer, A., Bormann, N., and Lupu, C. : An update on the RTTOV fast radiative transfer model (currently at version 12), *Geoscientific Model Development Discussions*, 2018, 1–32, <https://doi.org/10.5194/gmd-2018-64>, 2018.
- Schimpf, B. and Schreier, F. : Robust and efficient inversion of vertical sounding atmospheric high-resolution spectra by means of regularization, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 16 037–16 055, <https://doi.org/10.1029/97JD00847>, 1997.
- Schmidt, A., Carslaw, K. S., Mann, G. W., Rap, A., Pringle, K. J., Spracklen, D. V., Wilson, M., and Forster, P. M. : Importance of tropospheric volcanic aerosol for indirect radiative forcing of climate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7321–7339, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7321-2012>, 2012.
- Scott, N. and Chedin., A. : A fast line-by-line method for atmospheric absorption computations : The Automatized Atmospheric Absorption Atlas, *J. Appl.Meteo.*, 20, 802–8012, 1981.
- Seftor, C. J., Hsu, N. C., Herman, J. R., Bhartia, P. K., Torres, O., Rose, W. I., Schneider, D. J., and Krotkov, N. : Detection of volcanic ash clouds from Nimbus 7/total ozone mapping spectrometer, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 16 749–16 759, <https://doi.org/10.1029/97JD00925>, 1997.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. : *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, 2012.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, J. Wiley, Hoboken, N.J, 2nd ed edn., 2006.
- Sellitto, P. and Legras, B. : Sensitivity of thermal infrared nadir instruments to the chemical and microphysical properties of UTLS secondary sulfate aerosols, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 115–132, <https://doi.org/10.5194/amt-9-115-2016>, 2016.
- Sellitto, P., di Sarra, A., Corradini, S., Boichu, M., Herbin, H., Dubuisson, P., Sèze, G., Meloni, D., Monteleone, F., Merucci, L., Rusalem, J., Salerno, G., Briole, P., and Legras, B. : Synergistic use of Lagrangian dispersion and radiative transfer modelling

- with satellite and surface remote sensing measurements for the investigation of volcanic plumes : the Mount Etna eruption of 25–27 October 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6841–6861, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6841-2016>, 2016.
- Sellitto, P., Salerno, G., La Spina, A., Caltabiano, T., Terray, L., Gauthier, P.-J., and Briole, P. : A novel methodology to determine volcanic aerosols optical properties in the UV and NIR and Ångström parameters using Sun photometry, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 122, 9803–9815, <https://doi.org/10.1002/2017JD026723>, 2017a.
- Sellitto, P., Sèze, G., and Legras, B. : Secondary sulphate aerosols and cirrus clouds detection with SEVIRI during Nabro volcano eruption, *International Journal of Remote Sensing*, In typesetting, <https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1348635>, 2017b.
- Sellitto, P., Zanetel, C., di Sarra, A., Salerno, G., Tapparo, A., Meloni, D., Pace, G., Caltabiano, T., Briole, P., and Legras, B. : The impact of Mount Etna sulfur emissions on the atmospheric composition and aerosol properties in the central Mediterranean : A statistical analysis over the period 2000–2013 based on observations and Lagrangian modelling, *Atmospheric Environment*, 148, 77 – 88, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.032>, 2017c.
- Sherlock, V. : Infrared Surface Emissivity Model for RTTOV-6, Met Office NWP SAF Rep., 17pp, 299, 1999.
- Solomon, S. : Stratospheric ozone depletion : A review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, 37, 275–316, <https://doi.org/10.1029/1999RG900008>, 1999a.
- Solomon, S. : Stratospheric ozone depletion : A review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, 37, 275–316, <https://doi.org/10.1029/1999RG900008>, 1999b.
- Solomon, S., Daniel, J. S., Neely, R. R., Vernier, J.-P., Dutton, E. G., and Thomason, L. W. : The Persistently Variable “Background” Stratospheric Aerosol Layer and Global Climate Change, *Science*, 333, 866–870, <https://doi.org/10.1126/science.1206027>, 2011.
- SPARC : SPARC Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (ASAP), Tech. rep., 2006.
- Spinetti, C., C. S. C. E. T. G. G. R. and Buongiorno, M. : Mt. Etna Volcanic Aerosol and Ash Retrievals using MERIS and AATSR Data., *ESA Proc. 2nd MERIS/(A)ATSR Workshop*, 2008.
- Steck, T. : Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *Appl. Opt.*, 41, 1788–1797, <https://doi.org/10.1364/AO.41.001788>, 2002.
- Steele, H. M. and Hamill, P. : Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid—water droplets in the stratosphere, *Journal of Aerosol Science*, 12, 517 – 528, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-8502\(81\)90054-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-8502(81)90054-9), 1981.

- Stenchikov, G. L., Kirchner, I., Robock, A., Graf, H.-F., Antuña, J. C., Grainger, R. G., Lambert, A., and Thomason, L. : Radiative forcing from the 1991 Mount Pinatubo volcanic eruption, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103, 13 837–13 857, <https://doi.org/10.1029/98JD00693>, 1998.
- Stickel, R. E., Chin, M., Daykin, E. P., Hynes, A. J., Wine, P. H., and Wallington, T. J. : Mechanistic studies of the hydroxyl-initiated oxidation of carbon disulfide in the presence of oxygen, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 13 653–13 661, <https://doi.org/10.1021/j100153a038>, 1993.
- Stockwell, W. R. and Calvert, J. G. : The mechanism of the HO-SO₂ reaction, *Atmospheric Environment* (1967), 17, 2231 – 2235, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90220-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90220-2), 1983.
- Symonds, R. B., I., R. W., and H., M. R. : Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes, *Nature*, 334, 415–418, <https://doi.org/10.1038/334415a0>, 1998.
- Textor, C. and Ernst, G. G. J. : Comment on “Particle aggregation in volcanic eruption columns” by Graham Veitch and Andrew W. Woods, *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 109, <https://doi.org/10.1029/2002JB002291>, 2004.
- Theys, N., De Smedt, I., Yu, H., Danckaert, T., van Gent, J., Hörmann, C., Wagner, T., Hedelt, P., Bauer, H., Romahn, F., Pedergnana, M., Loyola, D., and Van Roozendael, M. : Sulfur dioxide retrievals from TROPOMI onboard Sentinel-5 Precursor : algorithm theoretical basis, *Atmospheric Measurement Techniques*, 10, 119–153, <https://doi.org/10.5194/amt-10-119-2017>, 2017.
- Theys, N., Hedelt, P., De Smedt, I., Lerot, C., Yu, H., Vlietinck, J., Pedergnana, M., Arellano, S., Galle, B., Fernandez, D., Carlito, C. J. M., Barrington, C., Taisne, B., Delgado-Granados, H., Loyola, D., and Van Roozendael, M. : Global monitoring of volcanic SO₂ degassing with unprecedented resolution from TROPOMI onboard Sentinel-5 Precursor, *Scientific Reports*, 9, 2643, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39279-y>, URL <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39279-y>, 2019.
- Thomas, H. E. and Watson, I. M. : Observations of volcanic emissions from space : current and future perspectives, *Natural Hazards*, 54, 323–354, <https://doi.org/10.1007/s11069-009-9471-3>, 2010.
- Thomas, W., Erbertseder, T., Ruppert, T., Roozendael, M. V., Verdebout, J., Balis, D., Meleti, C., and Zerefos, C. : On the Retrieval of Volcanic Sulfur Dioxide Emissions from GOME Backscatter Measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 295–320, <https://doi.org/10.1007/s10874-005-5544-1>, 2005.
- Thordarson, T. and Self, S. : Atmospheric and environmental effects of the 1783–1784 Laki eruption : A review and reassessment, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108, AAC 7–1–AAC 7–29, <https://doi.org/10.1029/2001JD002042>, 2003.
- Tisdale, R. T., Glandorf, D. L., Tolbert, M. A., and Toon, O. B. : Infrared optical constants of low-temperature H₂SO₄ solutions representative of stratospheric sulfate aerosols, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103, 25 353–25 370, <https://doi.org/10.1029/98JD02457>, 1998.

- Tokuno, M. : Potential for Distinguishing Volcanic Ash Clouds, Meteorological Satellite Center Technical Note, pp. 1–11, 2000.
- Twomey, S. : Atmospheric environment, 8, 1251 – 1258, 1974.
- Urai, M. : Sulfur dioxide flux estimation from volcanoes using Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer—a case study of Miyakejima volcano, Japan, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 134, 1 – 13, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2003.11.008>, 2004.
- Vernier, J.-P., Thomason, L. W., Pommereau, J.-P., Bourassa, A., Pelon, J., Garnier, A., Hauchecorne, A., Blanot, L., Trepte, C., Degenstein, D., and Vargas, F. : Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade, Geophysical Research Letters, 38, <https://doi.org/10.1029/2011GL047563>, 2011.
- Vernier, J.-P., Fairlie, T. D., Deshler, T., Venkat Ratnam, M., Gadhavi, H., Kumar, B. S., Natarajan, M., Pandit, A. K., Akhil Raj, S. T., Hemanth Kumar, A., Jayaraman, A., Singh, A. K., Rastogi, N., Sinha, P. R., Kumar, S., Tiwari, S., Wegner, T., Baker, N., Vignelles, D., Stenchikov, G., Shevchenko, I., Smith, J., Bedka, K., Kesarkar, A., Singh, V., Bhate, J., Ravikiran, V., Durga Rao, M., Ravindrababu, S., Patel, A., Vernier, H., Wienhold, F. G., Liu, H., Knepp, T. N., Thomason, L., Crawford, J., Ziembra, L., Moore, J., Crumeyrolle, S., Williamson, M., Berthet, G., Jégou, F., and Renard, J.-B. : BATAL : The Balloon Measurement Campaigns of the Asian Tropopause Aerosol Layer, Bulletin of the American Meteorological Society, 99, 955–973, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-17-0014.1>, 2018.
- von Glasow, R. and Crutzen, P. : Tropospheric Halogen Chemistry, in : Treatise on Geochemistry, pp. 1–67, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/04141-4>, 2003.
- Waters, J. W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., Siegel, P. H., Cofield, R. E., Filipiak, M. J., Flower, D. A., Holden, J. R., Lau, G. K., Livesey, N. J., Manney, G. L., Pumphrey, H. C., Santee, M. L., Wu, D. L., Cuddy, D. T., Lay, R. R., Loo, M. S., Perun, V. S., Schwartz, M. J., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Boyles, M. A., Chandra, K. M., Chavez, M. C., Gun-Shing Chen, Chudasama, B. V., Dodge, R., Fuller, R. A., Girard, M. A., Jiang, J. H., Yibo Jiang, Knosp, B. W., LaBelle, R. C., Lam, J. C., Lee, K. A., Miller, D., Oswald, J. E., Patel, N. C., Pukala, D. M., Quintero, O., Scuff, D. M., Van Snyder, W., Tope, M. C., Wagner, P. A., and Walch, M. J. : The Earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the aura Satellite, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 44, 1075–1092, 2006.
- Watson, I., Realmuto, V., Rose, W., Prata, A., Bluth, G., Gu, Y., Bader, C., and Yu, T. : Thermal infrared remote sensing of volcanic emissions using the moderate resolution imaging spectroradiometer, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 135, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2003.12.017>, 2004.
- Watson, I. M. and Oppenheimer, C. : Particle size distributions of Mount Etna's aerosol plume constrained by Sun photometry, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 105, 9823–9829, <https://doi.org/10.1029/2000JD900042>, 2000.

- Webley, P. W., Wooster, M. J., Strauch, W., Saballos, J. A., Dill, K., Stephenson, P., Stephenson, J., Wolf, R. E., and Matias, O. : Experiences from near-real-time satellite-based volcano monitoring in Central America : case studies at Fuego, Guatemala, International Journal of Remote Sensing, 29, 6621–6646, <https://doi.org/10.1080/01431160802168301>, 2008.
- Weigel, R., Borrmann, S., Kazil, J., Minikin, A., Stohl, A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Kunkel, D., de Reus, M., Frey, W., Lovejoy, E. R., Volk, C. M., Viciani, S., D'Amato, F., Schiller, C., Peter, T., Schlager, H., Cairo, F., Law, K. S., Shur, G. N., Belyaev, G. V., and Curtius, J. : In situ observations of new particle formation in the tropical upper troposphere : the role of clouds and the nucleation mechanism, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 9983–10 010, <https://doi.org/10.5194/acp-11-9983-2011>, 2011.
- Winker, D. M., Hunt, W. H., and McGill, M. J. : Initial performance assessment of CALIOP, Geophysical Research Letters, 34, <https://doi.org/10.1029/2007GL030135>, 2007.
- Yu, T., Rose, W. I., and Prata, A. J. : Atmospheric correction for satellite-based volcanic ash mapping and retrievals using “split window” IR data from GOES and AVHRR, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 107, AAC 10–1–AAC 10–19, <https://doi.org/10.1029/2001JD000706>, 2002.
- Zhou, D. K., Larar, A. M., Liu, X., Smith, W. L., Strömgren, L. L., Yang, P., Schlüssel, P., and Calbet, X. : Global Land Surface Emissivity Retrieved From Satellite Ultraspectral IR Measurements, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 49, 1277–1290, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2051036>, 2011.
- Zhu, L., Li, J., Zhao, Y., Gong, H., and Li, W. : Retrieval of volcanic ash height from satellite-based infrared measurements, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 122, 5364–5379, <https://doi.org/10.1002/2016JD026263>, 2017.

RÉSUMÉ

Cette thèse s'intéresse au développement de nouvelles méthodes d'observation spatiale des aérosols sulfatés volcaniques, dans l'infrarouge thermique. Les premiers travaux ont débouché sur l'importance de considérer les interférences radiatives entre les aérosols sulfatés et le SO₂ afin d'optimiser les observations satellitaires des deux espèces dans cette région spectrale. Pour une éruption volcanique simulée, le signal des aérosols sulfatés domine dans le spectre infrarouge à partir de 3 à 5 jours de l'éruption volcanique, entraînant des surestimations sur les observations du SO₂. Observées conjointement avec des capteurs infrarouges à haute résolution spectrale, comme MetOp-IASI, les deux espèces peuvent être restituées indépendamment. À la lumière de ces observations, un algorithme d'inversion appelé AEROIASI-Sulphates a été développé afin de restituer des profils verticaux d'extinctions et de concentration massiques des aérosols sulfatés à partir des mesures IASI. AEROIASI-Sulphates identifie correctement la morphologie du panache volcanique horizontalement ainsi que verticalement après un jour de l'éruption du volcan Etna (Mars 2012) et ceci est confirmé à travers la comparaison avec les observations et les simulations du panache de SO₂. Pour une quantité de soufre initiale de 1.5 kT, 60 % de la masse de soufre injectée est convertie en particules après 24h de l'éruption. Un forçage radiatif direct en ondes courtes, calculé à l'échelle régionale pour la zone Méditerranéenne occidentale, a été estimé à -0.8 W/m². Il s'agit de la première quantification des aérosols sulfatés à partir d'un instrument spatial en géométrie nadir, ce qui présente une grande importance pour mieux comprendre les processus de dégazage volcanique et pour évaluer l'impact climatique des éruptions volcaniques à l'échelle régionale.

MOTS CLÉS

Observation spatiale - aérosols sulfatés - Infrarouge Thermique - AEROIASI-Sulphates - forçage radiatif

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to develop new satellite observations of volcanic sulphate aerosols, in the Thermal InfraRed (TIR). We found, as first results, that it is important to consider the radiative interference between sulphate aerosols and SO₂ in order to optimize satellite retrievals of the two species. For a simulated volcanic eruption, the mutual effect of SO₂ and sulphate aerosols on the TIR outgoing radiation is evident after three to five days from the eruption. Significant overestimations may be introduced in SO₂ retrievals if the presence of sulphate aerosols is not taken into account. The high spectral resolution of IASI instrument allows the observation of these two effluents as independent quantities with limited uncertainties. Based on these results, we developed a new retrieval algorithm using IASI observations, called AEROIASI-Sulphates, to measure vertically-resolved sulphates aerosols extinctions and mass concentration profiles. The algorithm is applied to a moderate eruption of Mount Etna volcano. AEROIASI-Sulphates correctly identifies the volcanic sulphate aerosols plume morphology both horizontally and vertically after comparisons with SO₂ plume observations and simulations. For an initial sulphur mass of 1.5 kT, 60 % of the injected sulphur mass is converted to particulate matter after 24 h from the beginning of the eruption. A shortwave and direct radiative forcing of -0.8 W/m² is exerted at the regional scale in the eastern Mediterranean area. This is the first time that sulphate aerosols are quantitatively observed from space-based instruments in the nadir geometry, which is of great importance to monitor and quantify volcanic emissions, their evolution and impacts at the regional scale.

KEYWORDS

Satellite observations - sulphate aerosols - TIR - AEROIASI-Sulphates - radiative forcing