



Université de Lille
Laboratoire d'Optique Atmosphérique
Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère

Thèse de Doctorat

Présentée par

Alexandre DEGUINE

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lille
Ecole doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement
Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

PROPRIETES OPTIQUES ET CHIMIQUES DES CENDRES VOLCANIQUES : MESURES DE LABORATOIRE ET APPLICATIONS A LA TELEDETECTION SPATIALE

Soutenance prévue le 20/12/2018

Membres du jury :

LEGRAS Bernard
YON Jérôme
CLARISSE Lieven
CUISSET Arnaud
PETITPREZ Denis
HERBIN Hervé

Directeur de Recherche CNRS, LMD, ENS
Maitre de conférence, CORIA, INSA de Rouen
Chercheur FNRS, CQP, Univ. Libre de Bruxelles
Professeur, LPCA, Univ. du Littoral Côte d'Opale
Professeur, PC2A, Univ. Lille
Professeur, LOA, Univ. Lille

RAPPORTEUR
RAPPORTEUR
EXAMINATEUR
EXAMINATEUR
CODIRECTEUR
DIRECTEUR

Table des matières

Remerciements	i
Introduction Générale	1
1 Origine, impacts et détection des cendres volcaniques	5
1.1 Les cendres volcaniques	9
1.2 Impacts des cendres volcaniques	17
1.3 Mesures des aérosols volcaniques	23
1.4 Propriétés optiques des cendres volcaniques	25
1.5 Conclusion	32
2 Dispositif expérimental et méthodes de restitution de l'indice complexe de réfraction	35
2.1 L'indice complexe de réfraction	37
2.2 Le dispositif expérimental	45
2.3 Procédure numérique	59
2.4 Conclusion	70
3 Restitution des indices complexes de réfraction des échantillons de cendres volcaniques	73
3.1 Choix et échantillonnage des cendres volcaniques	75
3.2 Protocole et enregistrement des données de laboratoires	86
3.3 Indices complexes de réfraction restitués	101
3.4 Lien entre les propriétés optiques et la composition chimique des échantillons	106
3.5 Conclusion	107

4 Utilisation des indices complexe de réfraction pour la télédétection spatiale	109
4.1 Observations des éruptions volcaniques à l'aide de l'interféromètre atmosphérique de sondage dans l'infrarouge (IASI)	112
4.2 Code de transfert radiatif et inversion	119
4.3 Influence des paramètres physiques sur les spectres IASI	121
4.4 Études de cas sur des éruptions volcaniques intenses	126
4.5 Généralisation des ICR à tous les volcans	139
4.6 Conclusion	141
Conclusions Générales et perspectives	143

Liste des Abréviations

AERONET: *AErosol RObotic NETwork*

AMSU: *Advanced Microwave Sounding Unit*

AOD: *Aerosol Optical Depth*

APS: *Aerodynamic Particle Sizer*

ARIA: *Aerosol Refractive Index Archive*

ASCAT: *Advanced SCATterometer*

ASE: Agence Spatiale Européenne

AVHRR: *Advanced Very High Resolution Radiometer*

CALIOP: *Cloud-Aerosol Lidar*

with Orthogonal Polarization

CALIPSO: *Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations*

CCD: *Charge-Coupled Device*

EUMETSAT: *EUropean organization for the Exploitation of METeorological SATellites*

FNRS: Fond National de la Recherche Scientifique

FRX: Fluorescence par Rayon X

GEISA: Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques

GIEC: Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat

GRAS: *Global Navigation Satellite System Receiver for Atmospheric Sounding*

HEPA: *High Efficiency Particulate Air*

HITRAN: *High-resolution TRANsmision molecular absorption database*

IASI: *Infrared Atmospheric Sounder Interferometer*

ICR: Indice Complexe de Réfraction

IR: InfraRouge

IRTF: InfraRouge à Transformée de Fourier

LIDAR: *Light Detection And Ranging*

LUT: *Look-Up Table*

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MEO: Méthode d'Estimation Optimale

MODIS: *MODerate resolution Imaging Spectroradiometer*

NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration*

OMI: *Ozone Monitoring Instrument*

POLDER: *POLarization and Directionality of the Earth's Reflectances*

RMS: *Root Mean Square*

SEVIRI: *Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager*

SSKK: Soustraite Simple de l'intégrale de Kramers-Kronig

TAS: *Total Alkali Silica*

ULB: Université Libre de Bruxelles

UV: UltraViolet

VEI: Indice d'Explosivité Volcanique

VMR: *Volume Mixing Ratio*

Remerciements

Difficile de n'oublier personne lors de la rédaction de mes remerciements tant j'ai bénéficié du soutien et de l'aide de nombreuses personnes qui m'ont permis de mener cette thèse à son terme. Je voudrais tout d'abord remercier grandement mes directeurs de thèse, Hervé Herbin et Denis Petitprez, pour leur aide, lectures et corrections du manuscrit mais aussi pour le temps qu'ils m'ont consacré afin de pouvoir réaliser cette thèse dans de bonnes conditions. Je suis ravi d'avoir travaillé en leurs compagnies car outre leur appui scientifique, ils ont toujours été là pour me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je remercie également les 2 directeurs de laboratoire dans lesquels j'ai eu l'occasion de travailler, à savoir, Frédéric Parol pour le LOA et Laurent Gasnot pour le PC2A. Je voudrais également remercier Jérôme Yon et Bernard Legras qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, ils ont pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie. Je tiens à remercier Arnaud Cuisset et Lieven Clarisse pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour leur participation scientifique. Plus particulièrement Lieven pour les semaines passées à travailler sur mes résultats de thèse à Bruxelles et pour me faire confiance pour un projet futur. Je tiens à remercier particulièrement le personnel du PC2A et du LOA qui ont su très bien m'accueillir en me mettant à l'aise dès les premiers jours. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse. Mes derniers remerciements vont à ma famille qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris. Une pensée pour mes parents qui ont su faire les bons sacrifices pour me permettre de mener à bien mes études, sans manquer de rien. Un remerciement spécial à ma femme Marion pour ses nombreuses relectures durant ses "temps calmes lecture" au travail et à

la maison et ma fille Jade qui de part sa simple présence me remontait le moral dans les périodes plus difficiles.

Introduction Générale

Depuis quelques années, la compréhension et la caractérisation de l'impact des aérosols sur l'environnement est devenu l'un des défis scientifiques majeurs. Ces particules sont émises à différents niveaux dans l'atmosphère. Cette couche de faible épaisseur vis-à-vis du rayon de la Terre constitue un milieu hétérogène nécessaire à la présence de la vie sur Terre. De nombreuses interactions entre les molécules gazeuses, les particules solides et les gouttelettes liquides ont lieu dans la troposphère.

Les aérosols sont, par définition, des particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère, à l'exception des gouttelettes d'eau et des cristaux de glace qui forment des nuages. La taille des aérosols atmosphériques varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres, couvrant ainsi une plage de plus de cinq ordres de grandeur.

La distribution des aérosols reflète la diversité des sources et des processus de formation des particules en suspension dans l'air (aérosols primaires ou secondaires, sources naturelles ou anthropiques). Bien qu'il n'existe pas de classification unique des aérosols, le rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) propose une classification par type de sources d'aérosols. Les particules fines sont principalement produites par des activités anthropiques. Leurs sources étant principalement le trafic automobile, l'industrie, le chauffage domestique et industriel qui brûlent des combustibles fossiles. Cette activité anthropique ne représente qu'une faible proportion des aérosols présents dans l'atmosphère mais, de par leur fort pouvoir absorbant, ils jouent un rôle significatif sur le bilan radiatif terrestre. Les principales sources naturelles connues sont les embruns marins, les émissions dues à la végétation, les incendies de forêt, l'érosion mécanique du sol par les vents et les éruptions volcaniques. Ces sources naturelles représentent 80 à 95% de la concentration massique moyenne annuelle en particules in-

jectées dans l'atmosphère et produisent principalement des particules grossières.

Les aérosols volcaniques sont particulièrement intéressants à étudier car ils peuvent être présents dans l'atmosphère aussi bien sous forme de cendres, avec une grande diversité minéralogique, que sous forme de gouttelettes d'acide sulfurique H_2SO_4 . De plus, les événements intenses et ponctuels que sont les éruptions, entraînent la mise en suspension d'importantes quantités d'aérosols tant dans la troposphère que dans la stratosphère en un temps très court (quelques heures).

Les caractéristiques physiques, chimiques et optiques de ces aérosols influent non seulement sur le transfert du rayonnement solaire et tellurique dans le système Terre-atmosphère, mais aussi indirectement en participant à la durée de vie des nuages. Afin d'obtenir une description détaillée des aérosols atmosphériques du point de vue de la taille, des concentrations et des propriétés physico-chimiques, il est nécessaire de développer un réseau mondial d'observatoires impliquant des dispositifs de surveillances des aérosols couplés à la télédétection. Cette approche associe des mesures au sol et une instrumentation embarquée (ballons, avions ou satellites) afin d'obtenir des informations couvrant toutes les échelles de temps (courtes et longues) mais également les échelles spatiales (de l'échelle régionale à l'échelle mondiale). Certains paramètres physiques tels que l'épaisseur optique ou l'altitude à laquelle se trouve les aérosols peuvent être déduites de ces observations en utilisant principalement la plage spectrale visible ou ultraviolet grâce au photomètre solaire ou au LIDAR (Light Detection And Ranging).

Les spectroradiomètres tels que MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) sont capables de donner à l'échelle mondiale des informations sur le mode de taille des aérosols (grossier ou fin) avec une bonne résolution (au sol $500 \times 500 \text{ m}^2$ et $1 \times 1 \text{ km}^2$ au nadir) en mesurant l'épaisseur optique des aérosols. Toutefois, ces analyses permettent seulement de classer les aérosols dans les grandes familles (sel de mer, combustion de biomasse, poussières, etc.) liées à leurs sources. Elles ne donnent pas accès à la concentration, la distribution en taille et la composition chimique détaillée.

C'est pourquoi, des travaux récents montrent les possibilités prometteuses des instruments exploitant la gamme infrarouge à haute résolution spectrale pour identifier les particules en suspension dans l'air. L'intérêt de ces études, dans le domaine infrarouge, est la

possibilité d'effectuer des mesures de jour et de nuit, au dessus des océans ou des continents, grâce à l'émission tellurique de la Terre. De tels instruments sont déjà utilisés pour l'identification et la quantification de la composition en phase gazeuse (H_2O , CO_2 , SO_2 , O_3). Les aérosols dans la colonne atmosphérique sondée contribuent également au signal enregistré par télédétection à l'aide d'imageurs infrarouge. Certaines études ont récemment démontré la sensibilité de l'infrarouge à la nature physico-chimique des particules (Clarisse et al., 2010). En outre, afin de déduire la concentration en nombre, la taille et la composition chimique de ces mesures, les propriétés optiques des aérosols doivent être parfaitement connues. Ces paramètres sont peu renseignés dans la littérature, et, quand ils le sont, proviennent d'anciennes mesures issues de matériaux massifs avec une distribution en taille simulée ou déterminée avec des particules insérées dans une pastille. La mise en place de ces méthodes ne permet pas d'évaluer correctement l'indice complexe de réfraction. En effet, la plupart de ces analyses sous-estiment la contribution de la diffusion qui peut être prédominante notamment dans le cas de particules submicroniques.

C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer des mesures en laboratoire d'aérosols en suspension afin de déterminer leurs propriétés optiques. Ces paramètres physiques sont obtenus en mesurant la taille et l'extinction des aérosols en suspension à l'aide d'un dispositif expérimental sophistiqué. Ces données de laboratoire alimentent ensuite un algorithme d'inversion capable de restituer l'indice complexe de réfraction du matériau étudié.

L'objectif principal de cette thèse est de restituer les indices complexes de réfraction de plusieurs échantillons « réels » de cendres volcaniques de compositions chimiques différentes. Puis, il s'agit d'établir un lien entre propriétés optiques et propriétés chimiques, pour enfin utiliser ces nouveaux indices dans les modèles de télédétection spatiale.

Afin de répondre à ces objectifs, une première partie sera consacrée, à la mesure expérimentale des spectres d'extinction sur un domaine spectral étendu ainsi qu'à haute résolution spectrale. Simultanément, la mesure de la distribution en taille des particules de cendres volcaniques sera menée.

Dans un second temps, les mesures de laboratoire seront utilisées dans un algorithme d'inversion utilisant un processus itératif couplée à une méthode d'estimation optimale.

Cela permettra de restituer les indices complexes de réfraction associés à chaque éruption.

Enfin, dans le but de déterminer l'impact de l'implémentation des nouveaux indices dans les algorithmes de télédétection, une mise en application utilisant l'interféromètre de sondage atmosphérique infrarouge (IASI) sera faite. Les paramètres physico-chimiques comme la concentration, l'épaisseur optique et le rayon effectif seront restitués.

Chapitre 1

Origine, impacts et détection des cendres volcaniques

Sommaire

1.1 Les cendres volcaniques	9
1.1.1 Formation par fragmentation	9
1.1.2 Propriétés physico-chimiques des cendres volcaniques	11
1.1.2.1 Concentration et distribution en taille	11
1.1.2.2 Composition chimique	12
1.1.2.3 Densité	14
1.1.2.4 Forme	15
1.1.3 Mode de transport et dépôt	16
1.2 Impacts des cendres volcaniques	17
1.2.1 Effets sur l'environnement et la santé	17
1.2.2 Influence sur le bilan radiatif terrestre	19
1.2.2.1 L'effet direct	19
1.2.2.2 L'effet semi-direct	19
1.2.2.3 Effets Indirects	20
1.2.3 Perturbations Aériennes	21
1.3 Mesures des aérosols volcaniques	23
1.3.1 Mesures <i>in-situ</i>	23

1.3.2	Mesures depuis le sol	23
1.3.3	Mesures depuis l'espace	24
1.4	Propriétés optiques des cendres volcaniques	25
1.4.1	Paramètres optiques	25
1.4.1.1	Section efficace et coefficient d'extinction	25
1.4.1.2	Épaisseur optique	27
1.4.2	Régimes de Diffusion	28
1.4.2.1	Réflexion et réfraction géométrique ($D \gg \lambda$)	29
1.4.2.2	Théorie de Mie ($D \approx \lambda$)	30
1.4.2.3	Théorie de Rayleigh $D \ll \lambda$)	31
1.5	Conclusion	32

On dénombre plus de 1500 volcans actifs (volcans qui ont connu au minimum une éruption au cours des 10 derniers millénaires), avec en moyenne 50 à 70 éruptions par an. La **Figure 1.1** illustre la répartition géographique des volcans sur la Terre.

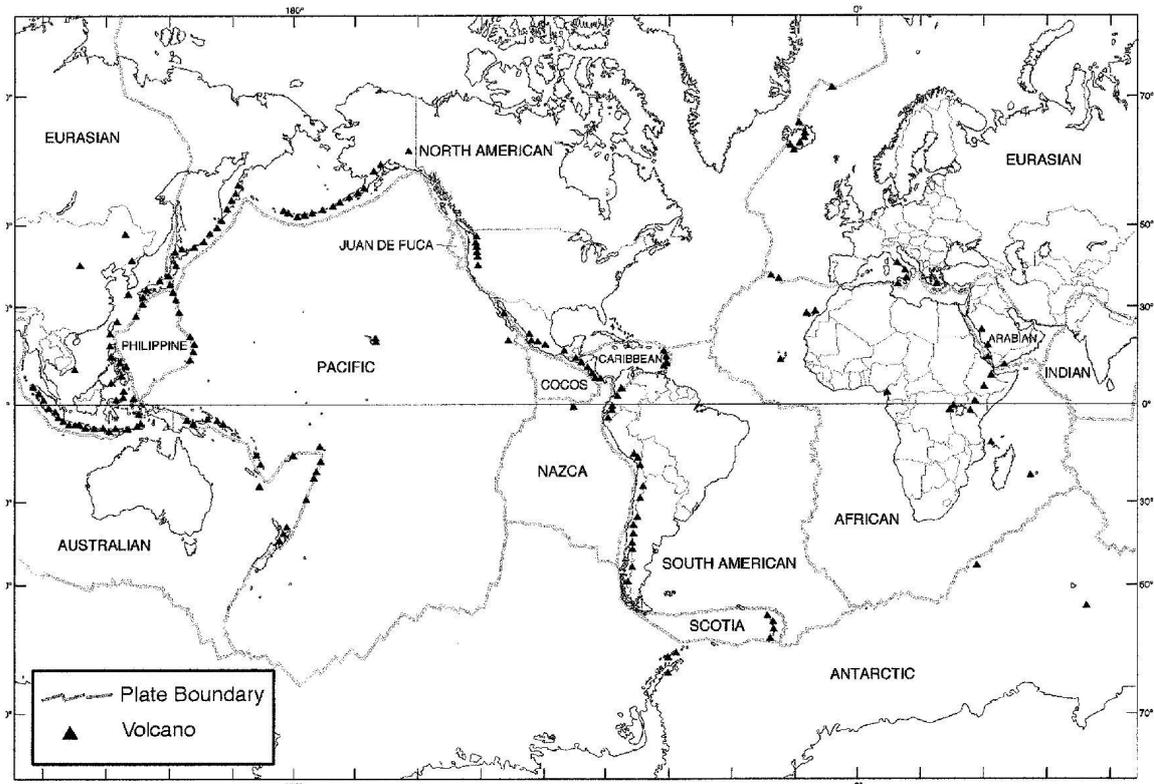


FIGURE 1.1 – Répartition géographique des volcans sur la Terre (U.S Geological Survey).

Les éruptions volcaniques éjectent une quantité importante de particules primaires et de gaz (SO_2) dans l’atmosphère. La plupart des particules éjectées par les volcans (poussières et cendres) sont des particules minérales insolubles dans l’eau : des silicates (SiO_2) et des oxydes métalliques tels que l’oxyde d’aluminium (Al_2O_3) et l’oxyde de fer III (Fe_2O_3), qui peuvent rester longtemps dans l’atmosphère (*Kokhanovsky, 2008*).

Bien que les sources d’aérosols volcaniques soient faibles par rapport aux autres sources d’aérosols (environ 1%, Cf. **Tableau 1.1**) les composés soufrés et les particules émis lors des éruptions peuvent avoir un effet important sur le bilan radiatif terrestre (*Langmann et al., 1998*). En effet, les éruptions volcaniques peuvent éjecter des particules très haut dans l’atmosphère où elles peuvent y rester des jours, des mois et même des années (*Stevenson et al., 2003*). Ce fût notamment le cas lors de l’éruption du Pinatubo, volcan situé au nord des Philippines, qui, lors de son éruption en 1991 a émis des millions de tonnes

d'aérosols volcaniques dans la stratosphère.

Source	Present flux
Natural	
<i>Primary</i>	
Soil dust (mineral aerosol)	1,500
Sea-salt	1,300
Volcanic dust	33
Biological debris	50
<i>Secondary</i>	
Sulphates from biogenic gases	90
Sulphates from volcanic SO ₂	12
Organic matter from biogenic NMHC ^a	55
Nitrates from NO _x	22
Anthropogenic	
<i>Primary</i>	
Industrial dust etc.	100
Black carbon (soot and charcoal)	20
<i>Secondary</i>	
Sulphates from SO ₂	140
Biomass burning (w/o black carbon)	80
Nitrates from NO _x	36
Organics from anthropogenic NMHC ^a	10
Total	3,450

^aNMHC, non-methane hydrocarbons.

TABLEAU 1.1 – Estimation de la contribution en aérosols naturels et anthropiques, primaires et secondaires en Tg/an, d'après *Andreae (1995)*

Ces aérosols ont engendré une diminution de la luminosité de l'ordre de 10 % à la surface terrestre et une diminution de la température moyenne au sol entre 0,5 et 0,6 °C dans l'hémisphère nord et 0,4 °C sur tout le globe. Dans le même temps, les températures dans la stratosphère se sont accrues de plusieurs degrés Celsius en raison de l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols (*Self et al., 1993*).

La **Figure 1.2** montre l'éruption volcanique de la montagne Calbuco au Chili en avril 2015. La détection, l'origine et l'impact de ces aérosols doivent être parfaitement comprises afin de maîtriser les risques et les conséquences de ces phénomènes naturels extrêmes.



FIGURE 1.2 – L'éruption volcanique de Calbuco dans le sud du Chili en avril 2015. D'énormes colonnes cendres volcaniques peuvent être observées à plusieurs kilomètres dans l'atmosphère (Agence d'information du Chili).

1.1 Les cendres volcaniques

1.1.1 Formation par fragmentation

Le mécanisme de formation des particules de cendres volcaniques est étroitement lié au type d'éruption des volcans. On en distingue trois principaux qui génèrent des particules de tailles et de formes différentes.

Tout d'abord, les éruptions de types explosives. Elles se produisent lorsque le magma se décompose à mesure qu'il s'élève, ce qui permet aux substances volatiles dissoutes (principalement de l'eau et du dioxyde de carbone) de se transformer en bulles de gaz (*Wilson et al., 2012*). Au fur et à mesure que les bulles de gaz se forment, une mousse est produite, ce qui diminue la densité du magma, l'accélération dans le conduit. La frag-

mentation se produit lorsque les bulles occupent environ 70-80% du mélange en éruption (*Cashman and Scheu, 2015*). Lorsqu'elle se produit, les bulles qui se développent violemment déchirent le magma en fragments, qui sont éjectés dans l'atmosphère où ils se solidifient en particules de cendres. La fragmentation est un processus très efficace de formation de cendres. Elle est capable de générer des cendres inférieures à $5 \mu\text{m}$ (*Kueppers et al., 2012*).

Des cendres volcaniques sont également produites lors des éruptions phréato-magmatiques. Ces éruptions sont caractérisées par un mécanisme de fragmentation se produisant lorsque le magma entre en contact avec des plans d'eau (tels que la mer, les lacs et les marais), des eaux souterraines, de la neige ou de la glace. Plus précisément, lorsque le magma, qui est significativement plus chaud que le point d'ébullition de l'eau, entre en contact avec l'eau, il se forme un film de vapeur isolant (effet Leidenfrost) (*Zimanowski and Wohletz, 2000*). Finalement, ce film de vapeur va s'effondrer menant au couplage direct de l'eau froide et du magma chaud. Ceci augmente le transfert de chaleur qui conduit à la fragmentation du magma en petites particules qui sont ensuite éjectées. La fragmentation provoque une augmentation de la zone de contact entre le magma et l'eau, créant un mécanisme de rétroaction conduisant à une fragmentation plus poussée et à la production de particules très fines de cendres ($< 1 \mu\text{m}$). (*Zimanowski and Wohletz, 2000*)

Les courants de densité pyroclastiques peuvent également produire des particules de cendres. Ces courants sont un mélange de gaz et de particules qui se propagent latéralement sous l'effet de la gravité car ils sont plus denses que l'air ambiant. Ceux-ci sont généralement produits par l'effondrement du dôme de lave ou l'effondrement de la colonne d'éruption (*Parfitt and Wilson, 2008*). Dans les courants de densité pyroclastique, l'abrasion des particules se produit lorsque les particules interagissent les unes avec les autres. Cela entraîne, d'une part, une réduction de la taille des grains et, d'autre part, la production de particules de cendres à grains fins ($>10 \mu\text{m}$). En outre, des cendres peuvent être produites lors de la fragmentation secondaire des fragments de pierre ponce, en raison de la conservation de la chaleur dans le flux (*Walker, 1981*). Ces processus produisent de grandes quantités de cendres à grains très fins (quelques micromètres).

1.1.2 Propriétés physico-chimiques des cendres volcaniques

Les caractéristiques physiques et chimiques des cendres volcaniques sont principalement contrôlées par la nature de l'éruption, la chimie du magma et la température. Elles peuvent être classées en utilisant l'indice d'explosivité volcanique (VEI) (**Tableau 1.2**).

VEI	Classification	Hauteur du panache	Volume éjecté	injection troposphérique	injection stratosphérique	Exemple	
0	Hawaïen	< 100 m	> 1 000 m ³	Négligeable	non	Kilauea	
1	Hawaïen / Strombolien	100 - 1000 m	> 10 000 m ³	Mineure	non	Stromboli	
2	Strombolien / Vulcanien	1 - 5 km	> 1 000 000 m ³	Modérée	non	Galeras, 1992	
3	Vulcanien	3 - 15 km	> 10 000 000 m ³	Substantielle	Possible	Nevado del Ruiz, 1985	
4	Vulcanien / Plinien	10 - 25 km	> 0,1 km ³	↓	Certaine	Eyjafjallajökull, 2010 ; Calbuco, 2015	
5	Plinien	> 25 km	> 1 km ³		importante	Vésuve, 79 ; Mont Saint Helens, 1980	
6	Plinien / Ultra-Plinien	> 30 km	> 10 km ³		↓		Krakatoa, 1883 ; Pinatubo, 1991
7	Ultra-Plinien	> 35 km	> 100 km ³				Tambora, 1815 ; éruption minoenne (Santorin), 1600 avant JC
8	Ultra-Plinien Supervolcan	> 40 km	> 1 000 km ³				Lac Taupo, 26 500 ans ; Toba, 74 000 ans ; Yellowstone, 600 000 ans

TABLEAU 1.2 – Classement de l'indice d'explosivité volcanique d'après (*Newhall and Self, 1982*)

Les éruptions effusives (VEI 1) de composition basaltique produisent moins de 100 000 mètres cube de cendres, alors que les éruptions extrêmement explosives (VEI 5+) de composition rhyolitique et dacitique peuvent injecter de grandes quantités, supérieures à 1 milliard de mètres cube de cendres dans l'atmosphère.

Un autre paramètre contrôlant la quantité de cendres produite est la durée de l'éruption : plus l'éruption est longue, plus il y aura de cendres. Par exemple, la deuxième phase des éruptions d'Eyjafjallajökull en 2010 a été classée VEI 4 malgré une modeste colonne d'éruption de 8 kilomètres de haut. Cependant, l'éruption a continué pendant un mois, ce qui a injecté un volume important de cendres dans l'atmosphère.

1.1.2.1 Concentration et distribution en taille

Les cendres volcaniques sont constituées de particules (pyroclastes) allant du micromètre jusqu'à quelques millimètres.

La distribution en taille globale des cendres peut varier considérablement en fonction de la composition du magma. La **Figure 1.3** montre les distributions en tailles *in-situ* du nuage de cendres à partir de l'éruption d'Eyjafjallajökull en 2010, enregistrée à l'aide d'un analyseur de granulométrie Grimm par l'installation britannique de mesures atmosphériques aéroportées (FAAM) (*Johnson et al., 2012*). La distribution concerne tous les aérosols volcaniques, y compris les aérosols sulfatés et les cendres volcaniques. On peut voir que la distribution est bimodale avec un mode fin (rayon compris entre 0,05 et 0,3

μm) et un mode grossier (rayon compris entre 0,3 et 20 μm). Le mode fin est associé aux aérosols sulfatés, tandis que le mode grossier correspond aux cendres volcaniques.

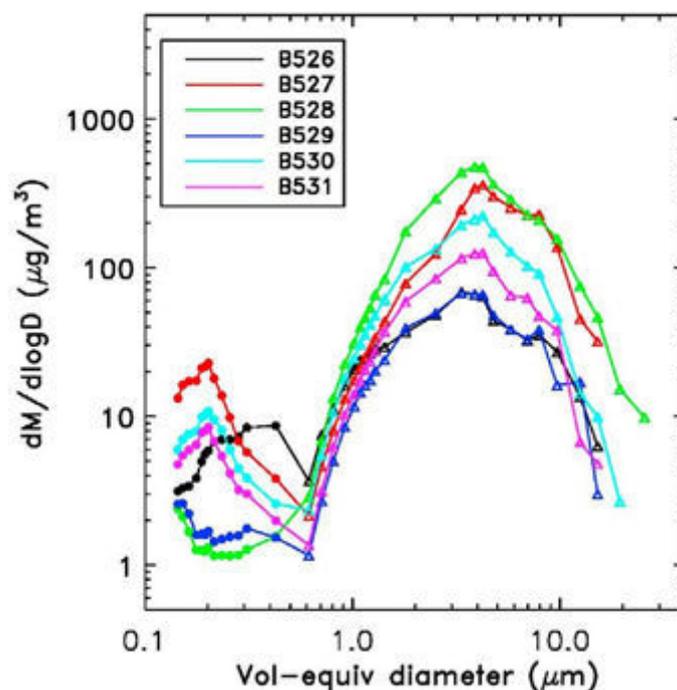


FIGURE 1.3 – Mesures *in-situ* de la distribution en taille des cendres volcaniques enregistrées par l'aéronef FAAM lors de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en 2010, telles que présentées dans [Johnson et al. \(2012\)](#). Les différentes courbes colorées indiquent les trajets empruntés par l'avion à travers le panache.

1.1.2.2 Composition chimique

Les types de minéraux présents dans les cendres volcaniques dépendent de la chimie du magma dont il est issu (**Tableau 1.3**).

Composition du magma	Minéraux présents
Rhyolite	Quartz, feldspath, mica, orthopyroxène, amphibole
Dacite	Quartz, feldspath, mica, orthopyroxène, clinopyroxène, amphibole
Andésite	Feldspath, clinopyroxène, quartz, orthopyroxène, amphibole
Basalte	Feldspath, clinopyroxène, olivine, orthopyroxène, amphibole

TABLEAU 1.3 – Composition en minéraux de différentes roches volcaniques.

Considérant que les éléments les plus abondants dans le magma sont le silicium (Si) et l'oxygène (O), les différents types de magma (et donc de cendres) produits lors des éruptions volcaniques sont le plus souvent exprimés en termes de teneur en silice (SiO_2). Les éruptions de basalte à faible énergie produisent une cendre de couleur foncée contenant environ 45 à 55% de silice, généralement riche en fer (Fe) et en aluminium (Al). Les éruptions de rhyolite sont les plus explosives et produisent une cendre riche en silice (> 69%) tandis que d'autres cendres de composition intermédiaire (Andésite ou dacite) ont une teneur en silice comprise entre 55 et 69%. Cette variabilité de la composition chimique en fonction de la nature de l'éruption est mise en évidence dans la **Figure 1.4** qui représente la dépendance de la composition en oxyde à la nature de la roche magmatique.

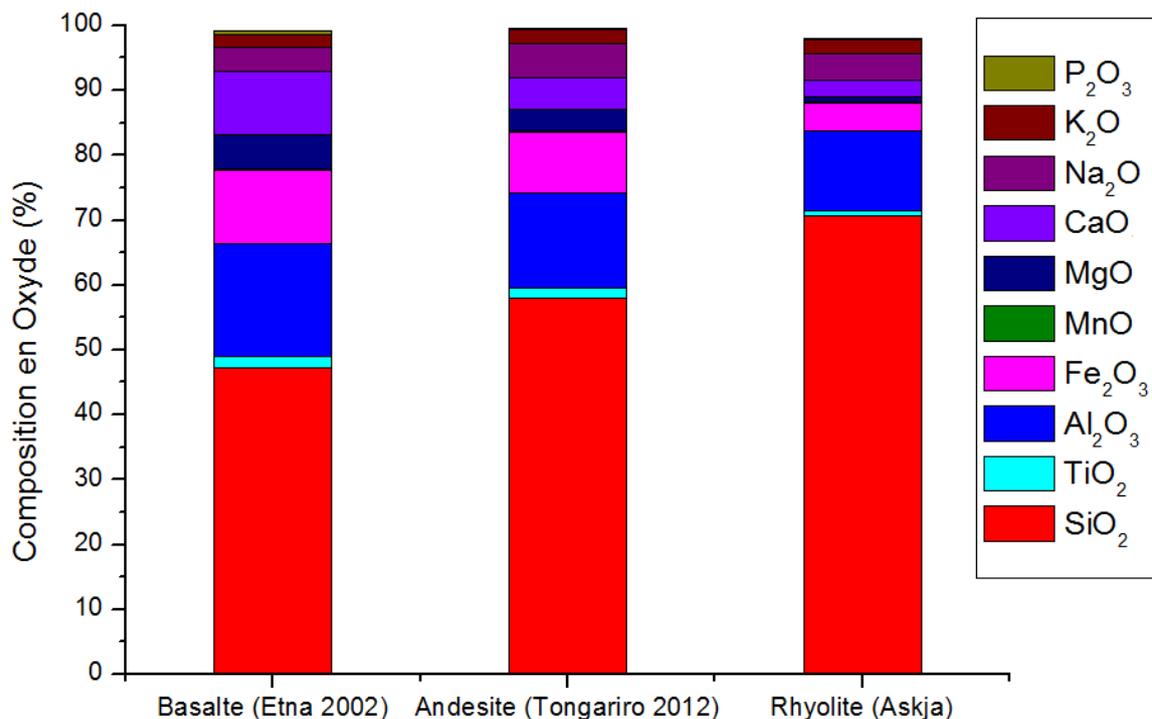


FIGURE 1.4 – Compositions en oxyde de différentes éruptions volcaniques issues de *Reed et al. (2018)*.

Un diagramme couramment utilisé par la communauté des volcanologues et géologues est le "Total Alkali Silica diagram" (TAS - Cf. **Figure 1.5**). Afin de constituer ce diagramme, on trace le pourcentage en Silice en fonction du pourcentage en Alcalin : oxyde de sodium (Na_2O) + oxyde de potassium (K_2O). On obtient alors plusieurs portions, qui représentent les différentes types de roches existantes. Ainsi, en mesurant la composition en silice et en

alcalin d'un échantillon de cendres, il est possible de connaître le type de roche à l'origine de celles-ci.

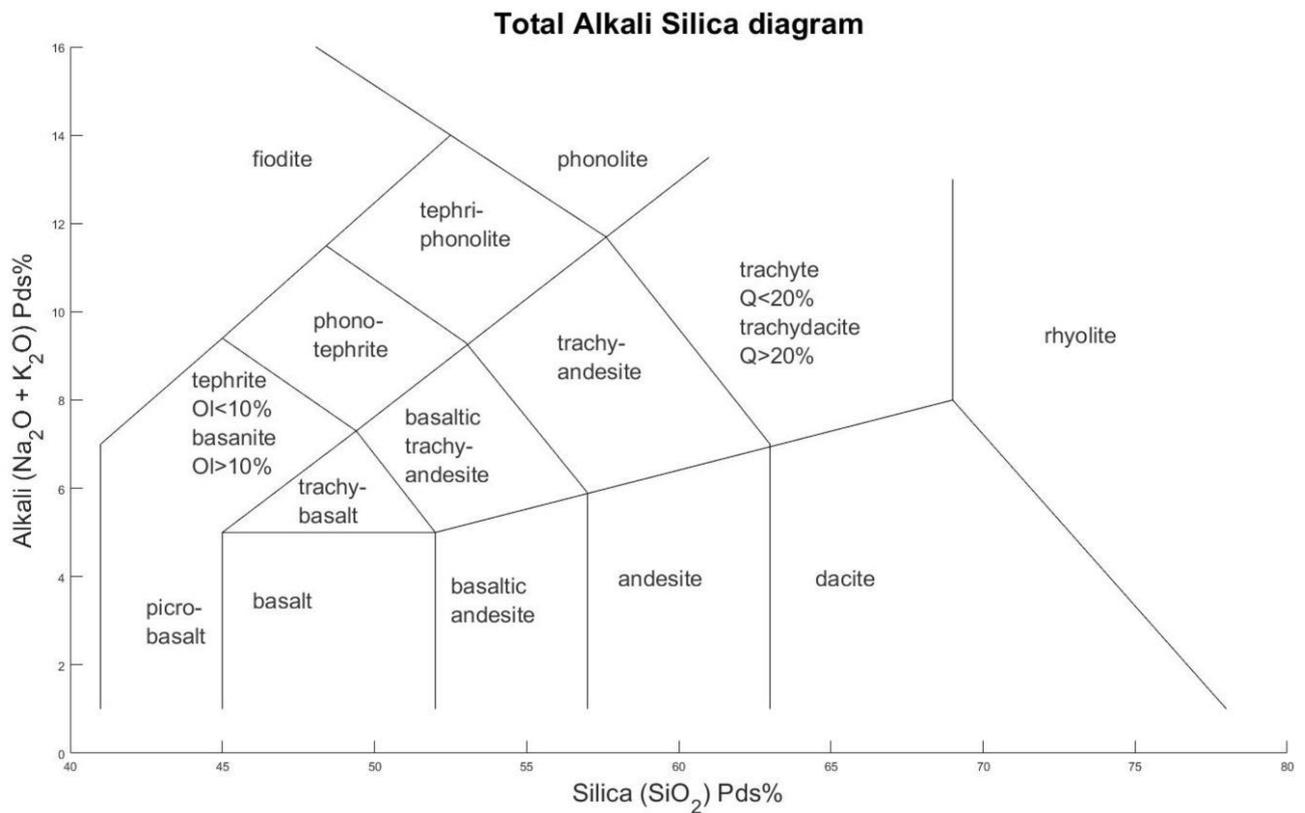


FIGURE 1.5 – TAS - Total Alkali Silicate - (Bas et al., 1986) Diagramme de classification des différentes roches en fonction de leurs pourcentages massiques en Silice et en Alkali (Oxyde de sodium et de potassium). Q et Ol représente respectivement le Quartz et l'Olivine.

Outre la composition chimique des cendres, la densité est un paramètre essentiel à la compréhension du cycle de vie des cendres dans l'atmosphère.

1.1.2.3 Densité

La densité des particules volcaniques varie en fonction du type d'éruption. Celle-ci varie entre 1200 et 2000 $kg.m^{-3}$ pour la pierre ponce (Volz, 1973), 2700-3300 $kg.m^{-3}$ pour les cristaux et 2600-3200 $kg.m^{-3}$ pour les particules lithiques (Wilson et al., 2012).

La densité élevée et la dureté (≈ 5 sur l'échelle de dureté de Mohs, Tableau 1.4) avec un haut degré d'angularité, rendent très abrasifs certains types de cendres volcaniques (en particulier ceux à haute teneur en silice).

Lors d'un échantillonnage, le mélange de toutes ces fractions de particules rend la

détermination de la densité complexe. Au-delà de la densité, la forme des particules de cendres volcaniques est un élément crucial, rendant davantage difficile l'étude de ces dernières.

Dureté	Minéral	Test
1	Talc	Friable sous l'ongle
2	Gypse	Rayé par l'ongle
3	Calcite	Rayé par une pièce de monnaie
4	Fluorite	Facilement rayable avec un couteau
5	Apatite	Rayé au couteau
6	Orthose	Rayé avec une lime
7	Quartz	Raye une vitre
8	Topaze	Rayé par des outils au tungstène
9	Corindon	Rayé par le carbure de silicium
10	Diamant	Rayé par un autre diamant

TABLEAU 1.4 – Echelle de dureté de Mohs permettant de mesurer le pouvoir abrasif d'un matériau. La dureté des centre étant proche de 5, elles sont capables de rayer tous les minéraux en dessous de cette valeur.

1.1.2.4 Forme

La morphologie des cendres volcaniques est contrôlée par la nature de l'éruption et des différents processus cinématiques (Heiken, 1972). Les éruptions de magma de basse-viscosité (par exemple, le basalte) forment typiquement des particules en forme de gouttelette. Cette forme est en partie contrôlée par la tension de surface, l'accélération des gouttelettes après leur sortie de la colonne, ainsi que le frottement de l'air. Les formes vont de sphères parfaites à une variété de gouttelettes allongées et tordues avec des surfaces fluides et lisses (Heiken, 1972). La morphologie des cendres provenant des éruptions de magma de haute viscosité (Exemples : Rhyolite, dacite et certains andésites) dépend principalement de la forme des pores (petites cavités présentes au sein de la roche) dans le magma ascendant avant la désintégration. Les vésicules sont formées par l'expansion du gaz magmatique avant que le magma ne se soit solidifié. Les particules de cendres peuvent avoir différents degrés de porosité et les particules poreuses peuvent avoir des rapports surface/volume extrêmement élevés. (Heiken, 1972).

La morphologie des particules de cendres provenant des éruptions phréato-magmatiques est contrôlée par des contraintes dans le magma refroidi. Cela entraîne la fragmen-

tation en créant de petites particules de cendres de forme pyramidales. La densité des vésicules ne joue qu'un rôle mineur dans la détermination de la forme du grain dans les éruptions phréato-magmatiques. Dans ce type d'éruption, le magma montant est rapidement refroidi au contact des eaux souterraines ou de surface.

1.1.3 Mode de transport et dépôt

Les particules de cendres sont introduites dans l'atmosphère lorsqu'elles sont éjectées du volcan à haute vitesse. La différence de pression entre la chambre magmatique et l'air libre entraîne la montée du magma dans le conduit jusqu'à ce qu'il soit éjecté hors du volcan (*Brand, 2010*). Lorsque la densité apparente de la masse d'air est la même que l'atmosphère environnante, la masse d'air cesse de s'élever et commence à se déplacer latéralement. La dispersion latérale des cendres est contrôlée par les vents dominants. Ainsi, selon la hauteur de la colonne d'éruption, la taille des particules et les conditions climatiques (en particulier la direction, la force et l'humidité), les cendres peuvent être déposées à des centaines de kilomètres du volcan (*Carey and Sparks, 1986*).

Les retombées des cendres se produisent immédiatement après l'éruption et sont contrôlées par la densité des particules. Initialement, les particules grossières tombent près de la source. Ceci est suivi par des retombées de lapilli d'accrétion, qui sont de petites sphères de quelques millimètres résultant de l'agglomération des particules dans le conduit. Les retombées de cendres sont de moins en moins concentrées au fur et à mesure qu'elles s'éloignent de la source. Il en résulte un dépôt de cendres qui diminue généralement en épaisseur et en taille de grains de façon exponentielle avec l'augmentation de la distance par rapport au volcan (*Pyle, 1989*). Les particules fines de cendres peuvent rester dans l'atmosphère pendant des jours, des semaines et même des années en étant dispersées par les vents de haute altitude (Cf. **Figure 1.6**).

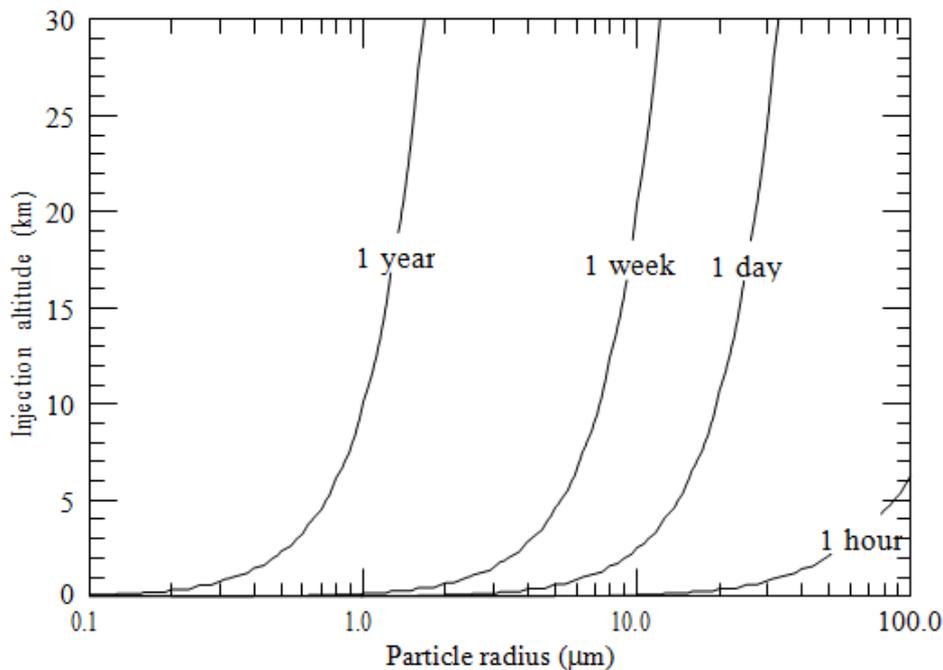


FIGURE 1.6 – Temps de retombée en fonction du rayon des particules et de la hauteur d'injection du panache, d'après (Reed, 2016).

1.2 Impacts des cendres volcaniques

Les nuages de cendres volcaniques consistent en un regroupement de minuscules agglomérats de roches allant du micromètre au millimètre. De part leur nature abrasive, corrosive et leur transport sur de longues distances, ces petites particules ont de nombreux impacts. La section suivante développe les impacts des aérosols volcaniques sur l'environnement et la santé, le bilan radiatif terrestre ainsi que le transport aérien.

1.2.1 Effets sur l'environnement et la santé

La pénétration de particules dans les voies respiratoires est en grande partie dépendante de leur taille, comme le montre la **Figure 1.7**. La fraction la plus grossière (10-100 μm) reste logée dans les voies aériennes supérieures, tandis que les cendres un peu plus fines (4-10 μm) se déposent dans la trachée et les bronches. Concernant les particules dont le diamètre est inférieur à 4 μm , elles peuvent pénétrer plus profondément dans les poumons jusqu'à la région alvéolaire.

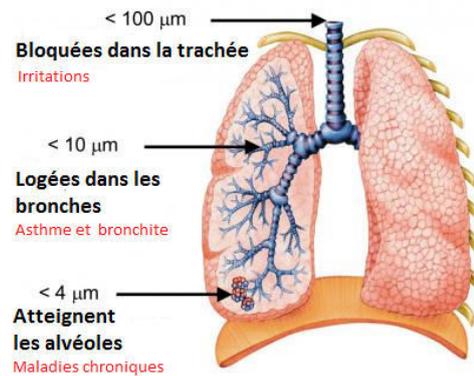


FIGURE 1.7 – Schéma de l'impact de l'inhalation des cendres volcaniques sur le système respiratoire en fonction de la taille des particules.

Le dépôt de particules relativement grossières dans les voies aériennes supérieures est principalement associée aux symptômes comme l'irritation du nez et de la gorge. La propagation de plus petites particules dans la région thoracique (des bronches et des bronchioles) est liée à l'apparition de maladies aiguës comme l'asthme et la bronchite. Les très petites particules peuvent quant à elles engendrer des maladies respiratoires chroniques comme la silicose.



FIGURE 1.8 – Impact de la retombée des cendres volcaniques au niveau de (a) la végétation (b) les toitures des habitations.

Lors d'intenses éruptions, les particules de cendres retombent en abondance dans les villes ou villages avoisinants. Elles peuvent être alors respirées par la population et pro-

voquer les troubles respiratoires mentionnés précédemment. Ces risques peuvent également favoriser l'exode des populations vers des villes plus lointaines afin de s'affranchir des impacts liés aux retombés des aérosols volcaniques. En plus d'avoir un effet direct sur la santé, les cendres peuvent endommager la végétation, comme le montre la **Figure 1.8a**, ainsi que les récoltes agricoles. De même, les retombées de poussières volcaniques au niveau des toitures des habitations est une cause importante d'effondrement des infrastructures (**Figure 1.8b**) (*Horwell and Baxter, 2006*).

1.2.2 Influence sur le bilan radiatif terrestre

En tant qu'aérosol, les cendres volcaniques interagissent naturellement avec le flux solaire incident. Une éruption qui met en suspension des tonnes de particules dans l'atmosphère augmente la masse d'aérosols dans celle-ci et influe sur le bilan radiatif terrestre. On distingue trois types d'interactions différentes : l'effet direct, semi-direct et indirect.

1.2.2.1 L'effet direct

Les cendres volcaniques, et plus généralement les aérosols, diffusent et absorbent le rayonnement solaire et infrarouge thermique. La diffusion de ce rayonnement vers l'espace induit une augmentation de l'albédo terrestre, c'est à dire du pouvoir réfléchissant de surface, ce qui conduit à un refroidissement de la température de surface. (*Charlson et al., 1992*). De plus, lors d'intenses éruptions, d'importantes quantités de dioxyde de soufre SO_2 sont injectées dans la stratosphère. Ces molécules interagissent avec la vapeur d'eau pour former un aérosol secondaire : l'acide sulfurique liquide H_2SO_4 . Cet aérosol ainsi formé, va absorber et diffuser le rayonnement solaire conduisant à un réchauffement de la stratosphère. De plus, l'acide sulfurique formé prend part à la formation des nuages et provoque ainsi des pluies acides responsables de la dégradation de la végétation et des infrastructures.

1.2.2.2 L'effet semi-direct

L'absorption du rayonnement solaire par les nuages mène à un autre effet : l'effet semi-direct. En raison de cette absorption, l'évaporation de gouttelettes dans les nuages

est augmentée, ce qui peut mener directement à une diminution de la couverture nuageuse (Perlwitz Jan and Miller Ron L., 2010). Il s'ensuit une augmentation de la température dans le nuage conduisant à la réduction de l'humidité relative (Lohmann and Feichter, 2005). Ceci affecte la structure atmosphérique thermique, dynamique, (Hansen et al., 1997) et par contraste avec les autres effets d'aérosols, amplifie l'augmentation en température du système atmosphérique terrestre (Lohmann and Feichter, 2005).

En plus d'avoir un effet direct et semi-direct sur le climat, les aérosols volcaniques interagissent de manière indirecte sur le bilan radiatif terrestre.

1.2.2.3 Effets Indirects

On distingue deux effets indirects différents des aérosols sur le climat (Cf. Figure 1.9). D'une part, la composition chimique et la concentration des aérosols vont déterminer la granulométrie du nuage, c'est-à-dire la distribution en taille des gouttelettes d'eau et, par conséquent, les propriétés optiques et microphysiques des nuages.

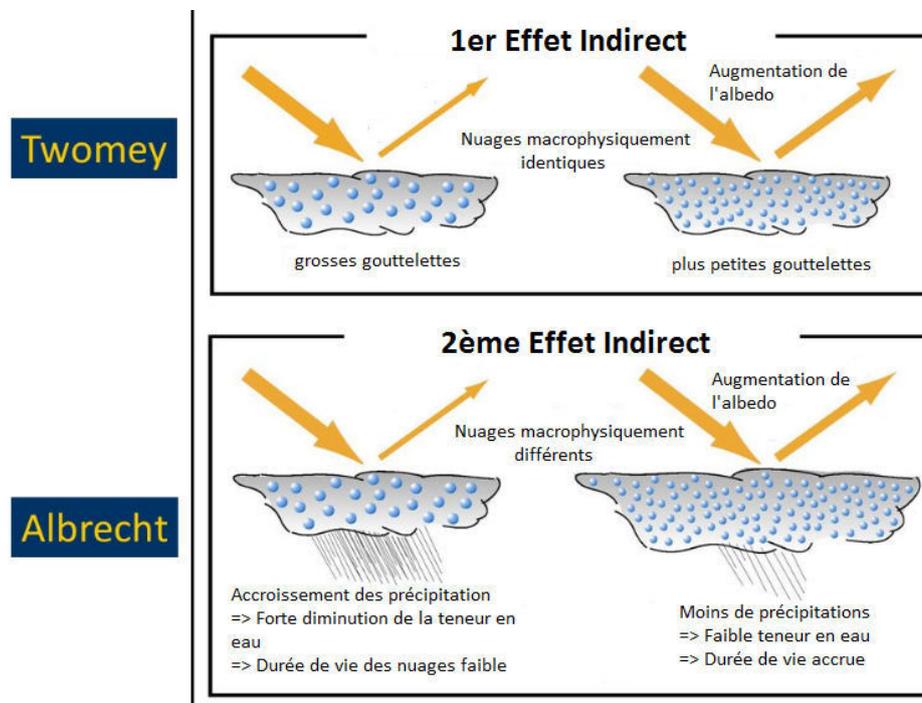


FIGURE 1.9 – Schéma représentant les deux effets indirects des aérosols sur le climat.

Une hausse de la proportion d'aérosols dans l'atmosphère, qui se comportent comme des noyaux de condensation, va directement entraîner une augmentation des gouttelettes

d'eau dans le nuage, conduisant à la diminution de la taille moyenne de ces dernières. Le nuage chargé d'une fraction plus petite de gouttelettes va donc réfléchir davantage. C'est ce que l'on nomme « l'effet Twomey » (*Twomey, 1977*).

D'autre part, la modification des propriétés microphysiques des nuages conduit à faire varier plusieurs paramètres comme l'altitude (*Pincus and Baker, 1994*), la quantité d'eau et le temps de résidence, c'est ce qui est connu comme étant « l'effet Albrecht » (*Albrecht, 1989*).

1.2.3 Perturbations Aériennes

Les nuages de cendres volcaniques peuvent avoir un impact important sur les aéronefs en raison de leur propriété abrasive. Ainsi, les particules de cendres volcaniques peuvent endommager les fenêtres de la cabine de pilotage et les réacteurs d'avions (*Hansell et al., 2006*). De même, la présence d'acide sulfurique entraîne une corrosion prématurée des pièces des moteurs. Les **Figures 1.10a** et **1.10b** montrent le résultat de la déposition de cendres et des dommages provoqués par l'impaction des aérosols volcaniques sur les pales d'un avion.

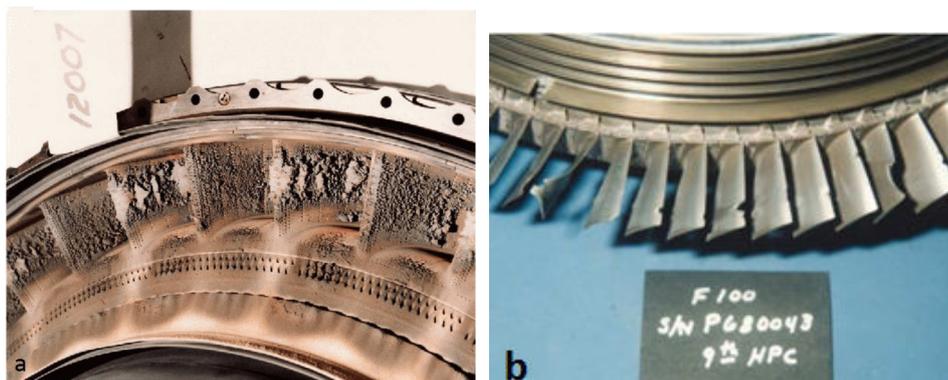


FIGURE 1.10 – (a) Déposition de cendres volcaniques sur les pales d'un avion (b) Pales d'avion endommagées par l'impaction des aérosols volcaniques. (*Delapasse, 2011*)

En plus des dommages sur les moteurs d'avion, la concentration élevée de cendres dans l'atmosphère induit une réduction de la visibilité pour les pilotes d'avion. Si toutefois, jusqu'à présent, il n'y a eu aucun accident d'avion résultant de rencontres avec des nuages de cendres volcaniques, plusieurs collisions ont été évitées de justesse (*Hansell et al., 2006*).

L'épisode récent du volcan Islandais Eyjafjallajökull a permis de mettre en évidence l'importance de l'étude de l'impact des aérosols volcaniques lors d'évènements intenses. En effet, les cendres de l'Eyjafjallajökull ont été transportées vers l'Europe par des vents dominants en avril et mai 2010 (*Ansmann A. et al., 2010*). L'altitude du panache a été utilisée comme indicateur principal du transfert de masse, un paramètre de saisie crucial dans les modèles atmosphériques pour définir les zones d'exclusions aériennes (*Sigmundsson and Höskuldsson, 2010*).

A la suite de cette éruption, la zone d'exclusion aérienne a été renforcée sur une grande partie de l'Europe pendant plusieurs jours en avril et en mai 2010 (*Donovan and Oppenheimer, 2011*). De là, tant en Europe que dans des destinations plus éloignées, des milliers de voyageurs ont été contraints d'annuler leur voyage. A titre d'exemple, la **Figure 1.11** représente le trafic aérien avant et après l'éruption du volcan Islandais Eyjafjallajökull.

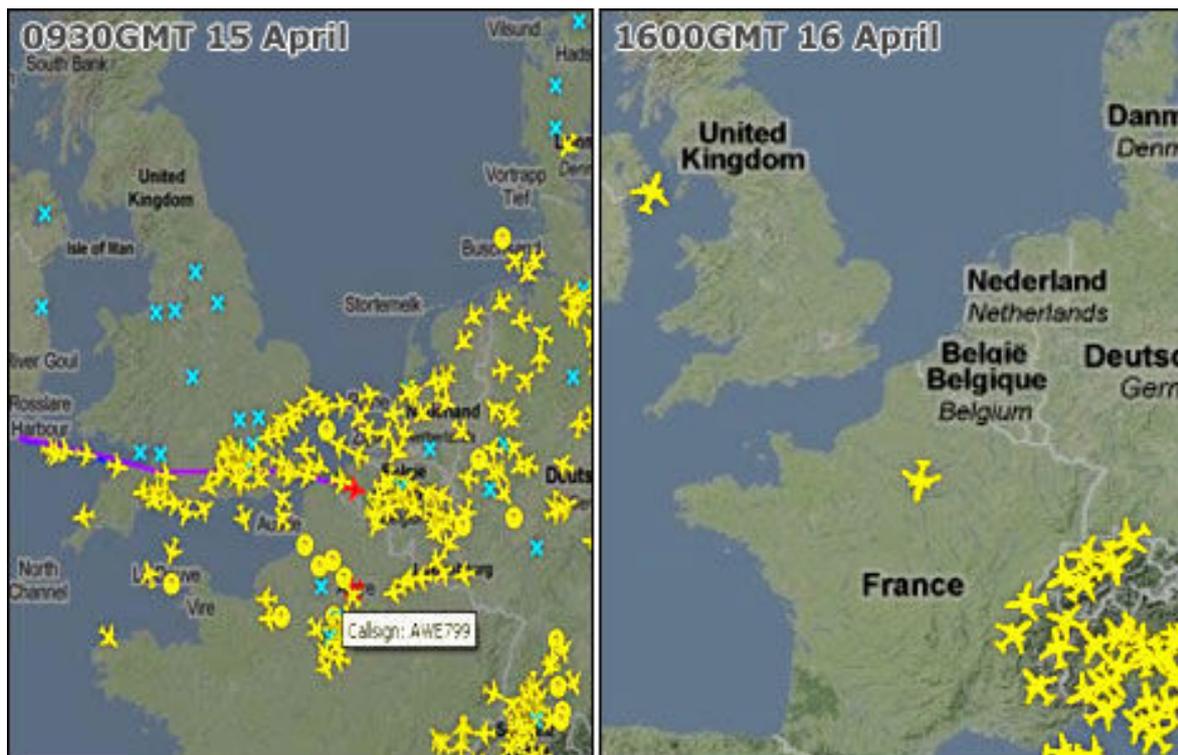


FIGURE 1.11 – Carte du trafic aérien avant et après l'éruption du volcan Islandais Eyjafjallajökull (BBC news).

Le nord de l'Europe a été paralysé pendant plusieurs jours suite à la propagation des cendres dans l'atmosphère entraînant de lourdes pertes économiques pour les compagnies aériennes. (*Donovan and Oppenheimer, 2011; Gudmundsson et al., 2010*).

1.3 Mesures des aérosols volcaniques

1.3.1 Mesures *in-situ*

Les mesures effectuées par avion fournissent des données directement sur la trajectoire de vol et avec d'autres méthodes pour déterminer la hauteur ainsi que l'étendue verticale du panache de cendres. Les aéronefs nouvellement développés ont été spécialement conçus pour permettre le vol à la périphérie du nuage de cendres à faible concentration en particules. Ils transportent des analyseurs de granulométrie tel que le Grimm qui fournissent des observations *in-situ* avec une grande précision sur la distribution de la taille et la concentration des particules (*Weber et al., 2012*). De plus, les ballons météorologiques ont été améliorés pour pouvoir obtenir des informations sur les endroits potentiellement dangereux pour les aéronefs (*Petäjä et al., 2012*). Les ballons peuvent porter des instruments qui mesurent la taille et la concentration des particules à l'aide d'un système laser miniature. Ils fournissent des informations détaillées sur la position, l'étendue et la structure du panache de cendres. Le système de ballon peut également indiquer sa position à l'aide du GPS. Cependant, l'itinéraire du vol en ballon est déterminé par les conditions météorologiques locales (vent).

1.3.2 Mesures depuis le sol

Les lidars, les photomètres et les radars à micro-ondes basés au sol fournissent des observations sur la détection des panaches volcaniques. Les profils verticaux des aérosols sont enregistrés depuis de nombreuses années par des réseaux lidar comme EARLINET. Ces données constituent un élément clé de la compréhension des processus et du transport liés aux aérosols. Les lidars au sol peuvent être utilisés pour surveiller la dispersion des aérosols dans la troposphère moyenne et basse. En complément, ils fournissent des données sur l'épaisseur optique (AOD).

Les systèmes de radars météorologiques au sol peuvent surveiller 24h/24, quelles que soient les conditions météorologiques, avec une résolution spatiale élevée et quelques minutes après l'éruption. La rapidité de réaction est cruciale pour surveiller l'éruption "proche de la source" depuis le stade précoce près du volcan, dominé par des cendres

grossières, jusqu'au stade de dispersion des cendres jusqu'à des centaines de kilomètres, dominée par le transport des particules fines. Toutefois, sur des distances supérieures à plusieurs dizaines de kilomètres, les cendres ne sont plus observables par les radars (*Marzano et al., 2011*). La télédétection active par micro-ondes, au moyen de radars météorologiques au sol, peut être mieux exploitée et peut constituer un instrument très puissant, et dans une certaine mesure, unique pour l'étude des éruptions explosives à proximité des volcans (*Gouhier and Donnadieu, 2008*); (*Lacasse et al., 2004*); (*Harris and Rose, 1983*). En effet, dans la région "proche de la source", les radars météorologiques peuvent en principe être capables de fournir des données permettant de déterminer non seulement la hauteur du panache mais également le volume et la concentration des cendres émises. En outre, si elles sont disponibles, les webcams peuvent fournir un flux vidéo en direct et permettre de mieux connaître les conditions proches du volcan.

1.3.3 Mesures depuis l'espace

Les satellites actuels permettent d'observer les cendres volcaniques et le SO₂ avec une couverture spatiale étendue. Ils permettent de restituer les propriétés optiques de l'aérosol tel que l'épaisseur optique des aérosols (AOD). Il existe une large gamme d'instruments embarqués sur des satellites sur diverses plates-formes en orbite terrestre défilante héliosynchrone et en orbite terrestre géostationnaire. A titre d'exemple, le radiomètre à balayage SEVIRI, l'imageur à détection de rayonnement AVHRR, le spectroradiomètre imageur à résolution moyenne MODIS et l'instrument de surveillance de l'ozone OMI (*Christopher et al., 2012*) ont été les instruments les plus utilisés lors de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en 2010. Les principales exigences pour un système d'observation par satellite optimal sont une résolution temporelle, spatiale et spectrale élevée. La haute résolution temporelle permet de suivre l'évolution temporelle du nuage de cendres volcaniques et de suivre la continuité du processus d'éruption. La haute résolution spatiale permet de mieux caractériser les panaches volcaniques près de la source pour une meilleure initialisation des modèles de cendres volcaniques. Une large gamme spectrale de l'UV à l'IR thermique peut être utilisée pour restituer les propriétés optiques des cendres volcaniques du mode fin (0,05 μm) au mode grossier (15 μm) et des profils de SO₂. Cependant, de nom-

breux capteurs ont une couverture temporelle limitée. D'une part, les capteurs UV et visibles ne peuvent observer que pendant la journée. D'autre part, les observations des capteurs passifs sont gênées par les nuages et elles sont généralement présentées sous forme de valeurs de colonnes intégrées ne contenant pratiquement aucune information quantitative résolue verticalement. Les lidars embarqués à bord des satellites peuvent mesurer la nuit et sont moins gênés par les nuages que les capteurs passifs, mais n'observent que le long d'une ligne de visée fixe (*Winker et al., 2012*). L'utilisation récente des instruments à haute résolution spectrale dans le domaine de l'IR thermique, tel que le sondeur atmosphérique IASI, permet une observation de jour comme de nuit à la fois de la contribution en gaz et en aérosols avec une résolution spectrale et spatiale élevée et une sensibilité importante à la composition chimique. La démonstration de la restitution des paramètres physiques à l'aide de ces instruments est développé dans le chapitre 4.

1.4 Propriétés optiques des cendres volcaniques

Afin de connaître la contribution des aérosols sur le bilan radiatif et d'estimer leur concentration, leur taille et leur composition chimique, il est nécessaire de caractériser leurs propriétés optiques. Les paramètres physiques qui seront principalement utilisés sont la section efficace d'absorption, le coefficient d'extinction ainsi que l'épaisseur optique. Ceux-ci dépendent à la fois de la forme des particules, de la distribution en taille et de l'indice de réfraction. Toutes ces propriétés seront définies et discutées dans cette section.

1.4.1 Paramètres optiques

1.4.1.1 Section efficace et coefficient d'extinction

La **Figure 1.12** représente l'interaction entre une particule et un faisceau lumineux d'intensité I_0 . La lumière incidente peut-être absorbée I_{abs} et/ou diffusée I_{Diff} par la particule. On définit alors la section efficace σ , exprimé en m^2 , comme la surface effective d'interaction entre le faisceau incident et la particule.

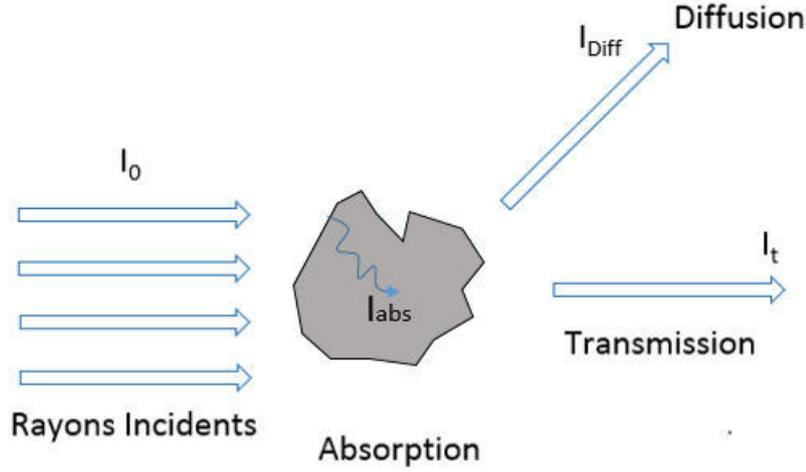


FIGURE 1.12 – Interaction de la lumière avec une particule.

La section efficace d'extinction σ_{ext} (exprimé en m^2) peut s'écrire comme la somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} (m^2) et de la section efficace de diffusion σ_{diff} (m^2) :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.1)$$

Ce paramètre physique permet la détermination du facteur d'efficacité Q_x qui correspond au rapport de la section efficace sur la surface de la particule projetée perpendiculairement au faisceau. Cette constante optique est exprimée sous la forme :

$$Q_x = \frac{4\sigma_x}{\pi D^2} \quad (1.2)$$

Avec D le diamètre de la particule (exprimé en mètre) et x qui fait référence respectivement à : l'extinction Q_{ext} , l'absorption Q_{abs} , ou la diffusion Q_{diff} .

Ainsi, il est possible de déterminer le coefficient d'extinction k_{ext} (exprimé en cm^{-1}), représentant la proportion d'énergie perdue par une onde par absorption et/ou par diffusion, lors de la traversée d'un milieu, par unité de longueur :

$$k_{ext} = \int_0^{\infty} \pi r^2 Q_{ext}(r, \lambda, n) n(r) dr \quad (1.3)$$

avec r le rayon géométrique moyen (en cm), Q_{ext} l'efficacité d'extinction et $n(r)$ la distri-

bution en taille ($particule.cm^{-3}$).

1.4.1.2 Epaisseur optique

Les particules d'aérosols atmosphériques sont un mélange très hétérogène de différentes espèces qui diffèrent par leur forme, leur taille et leur composition chimique. De plus, une seule particule n'est généralement pas composée d'un seul constituant mais comprend un certain nombre d'espèces optiquement différentes. Par conséquent, les propriétés optiques d'un ensemble de particules d'aérosol sont le résultat d'un mélange complexe de particules qui contribuent toutes aux propriétés optiques. Ainsi, lorsqu'un faisceau lumineux incident traverse un volume contenant des aérosols, une partie de ce faisceau est absorbée et une autre est diffusée par les particules en suspension. La quantité de lumière n'ayant pas été absorbée ni diffusée est alors transmise I_t et peut être mesurée à l'aide d'appareils optiques (Cf. **Figure 1.13**).

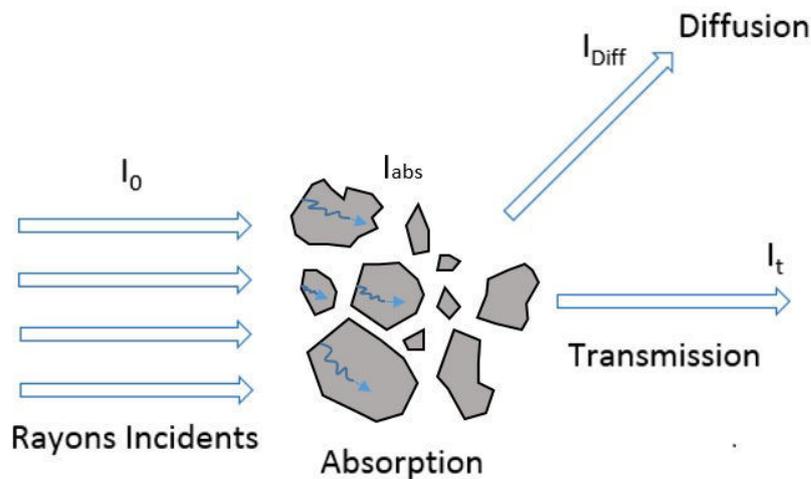


FIGURE 1.13 – Interaction de la lumière avec un ensemble de particules de formes et de taille différentes.

La loi de Beer-Lambert décrit la quantité de lumière transmise résultant de l'absorption et de la diffusion par un ensemble de particules. Cette loi est valable dans le cas d'un milieu homogène et infiniment dilué.

$$I_t = I_0 e^{-k_{ext}L} \quad (1.4)$$

Avec I_0 l'intensité du faisceau incident, I_t l'intensité transmise après avoir traversé la couche d'aérosols de longueur L (en m).

On en déduit l'expression de l'épaisseur optique d'extinction τ_{ext} qui contient à la fois l'information sur l'extinction de la lumière par les particules mais aussi la concentration en particules dans l'épaisseur considérée.

$$\tau_{ext} = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = k_{ext}L \quad (1.5)$$

Cette quantité, mesurée directement par nos spectromètres, constituera une donnée d'entrée de la procédure numérique permettant de restituer les indices complexes de réfraction des cendres volcaniques.

1.4.2 Régimes de Diffusion

La diffusion de la lumière est une interaction complexe entre les ondes électromagnétiques incidentes et les particules qui dépend de la taille des objets. Dans le cas des particules sphériques, il existe trois approches différentes pour étudier l'effet de diffusion en fonction de la taille des particules et de la longueur d'ondes :

- Diamètre de particule $D \gg \lambda$ - réflexion/réfraction géométrique
- Diamètre de particule $D \approx \lambda$ - théorie de Mie
- Diamètre de particule $D \ll \lambda$ - théorie de Rayleigh.

La **Figure 1.14** illustre les régions spectrales d'application des trois régimes de diffusion pour une particule d' $1 \mu\text{m}$.

Cette figure est issue de spectres d'extinction mesurés à l'aide du dispositif expérimental qui est présenté dans le chapitre 2. Elle montre que les 3 domaines de diffusion sont présents dans la gamme spectrale couverte par nos instruments de mesure. De plus, elle met en évidence que la théorie de Mie couvre la portion la plus importante de ces spectres et fait le lien entre la théorie de Rayleigh et celle de l'optique géométrique. En ce sens, elle sera utilisée dans le processus d'inversion présenté également dans le chapitre suivant.

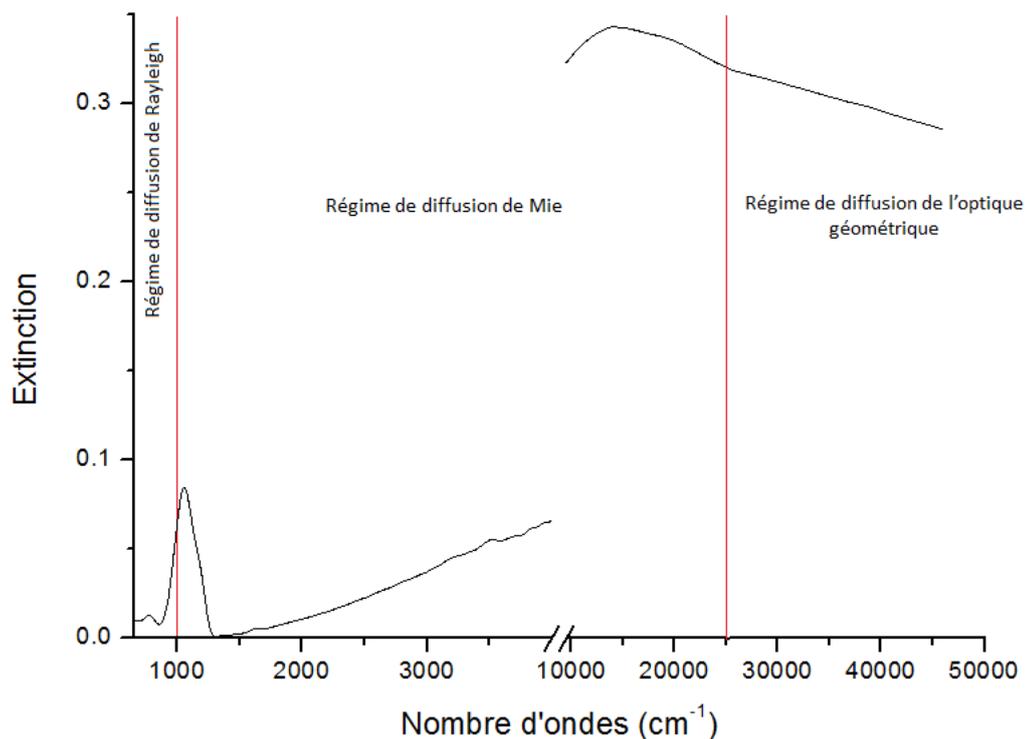


FIGURE 1.14 – Illustration des régions spectrales d'application des trois régimes de diffusion.

1.4.2.1 Réflexion et réfraction géométrique ($D \gg \lambda$)

C'est un cas où la lumière incidente est partiellement réfléchiée et réfractée à partir des interfaces dans de nombreuses directions. Une partie de l'énergie est également absorbée et dispersée de manière non radiative à l'intérieur de la particule. Du fait de la symétrie (dans le cas de la forme sphérique), la diffusion et l'absorption des particules sont uniformes pour le même angle θ , ce qui n'est pas le cas pour les particules non sphériques. Le schéma de diffusion (dépendance angulaire de l'intensité de la lumière diffusée) devient beaucoup plus compliqué, mais en même temps il peut fournir une information supplémentaire sur la forme de la particule. En général, trouver le motif de diffusion correspondant à chaque forme géométrique est un problème complexe. Pour cette raison, l'approche commune consiste à mesurer le profil de certaines particules avec des formes bien définies et à étudier les similitudes et les différences entre les données collectées. L'efficacité d'extinction Q_{ext} peut être calculée en fonction du paramètre de taille $x = 2\pi r\nu$. Dans le cadre de l'approximation de l'optique géométrique, Q_{ext} s'exprime sous la forme (Kokhanovsky and Zege, 1997) :

$$Q_{ext} = 2(1 + x^{-2/3}) \quad (1.6)$$

1.4.2.2 Théorie de Mie ($D \approx \lambda$)

Pour les particules de tailles comparables ou inférieures à la longueur d'onde, la section transversale totale (appelée également section efficace d'extinction) décrit l'efficacité qui donne la quantité d'énergie incidente perdue sur la diffusion et l'absorption :

$$F_{ext} = I_{inc} \frac{d\sigma_{ext}}{d\Omega} d\Omega \quad (1.7)$$

Avec $d\Omega = \sin(\Theta) d\Theta d\phi$ en Stéradian (sr) ;

F_{ext} est l'extinction du flux radiant à travers l'angle solide $d\Omega$ en Watt (W) ; I_{inc} est l'intensité incidente en W/m^2 et σ_{ext} est la section d'extinction totale en m^2 .

Dans la théorie de Mie, les sections efficaces de diffusion différentielle pour les polarisations verticale et horizontale sont définies par les expressions suivantes (cas des particules sphériques) :

$$\frac{d\sigma_v}{d\Theta} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} S_1(\Theta) \quad (1.8)$$

$$\frac{d\sigma_H}{d\Theta} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} S_2(\Theta) \quad (1.9)$$

Avec $S_1(\Theta)$ la polarisation perpendiculaire et $S_2(\Theta)$ la polarisation parallèle.

Les fonctions $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$ sont dérivées comme suit :

$$S_1(\Theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\cos(\Theta)) + b_n \tau_n \cos(\Theta)) \right]^2 \quad (1.10)$$

$$S_2(\Theta) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n(\cos(\Theta)) + b_n \pi_n \cos(\Theta)) \right]^2 \quad (1.11)$$

a_n et b_n sont les paramètres définis avec les fonctions de Ricatti-Bessel.

τ_n et π_n sont les fonctions angulaires dérivées des polynômes de Legendre (Van de Hulst, 1957).

On peut en déduire les facteurs d'efficacités d'extinction et de diffusion :

$$Q_{diff} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.12)$$

$$Q_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1.13)$$

1.4.2.3 Théorie de Rayleigh D ($\ll \lambda$)

L'approximation de Rayleigh permet de définir les sections efficaces de diffusion différentielle pour les polarisations verticale et horizontale de manière analytique :

$$\frac{d\sigma_v}{d\Theta} = \frac{\lambda^2 x^6}{4\pi^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right|^2 \quad (1.14)$$

$$\frac{d\sigma_H}{d\Theta} = \cos^2(\Theta) \frac{d\sigma_v}{d\Theta} \quad (1.15)$$

où λ est la longueur d'onde (en m) et m l'indice complexe de réfraction dont la définition détaillée sera faite au chapitre 2.

On en déduit le facteur d'efficacité d'absorption :

$$Q_{abs} = -\frac{\lambda^2 x^3}{\pi} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \quad (1.16)$$

Enfin, pour la lumière non polarisée, le facteur d'efficacité de diffusion peut s'écrire sous la forme :

$$Q_{diff} = \frac{2\lambda^2 x^6}{3\pi} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right|^2 \quad (1.17)$$

1.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les aérosols, et plus particulièrement les cendres volcaniques sont, de part leurs origines et leurs modes de formation, de formes, de tailles et de compositions chimiques très variées. L'étude de ces particules est de ce fait complexe. De plus, l'incertitude importante de la contribution de ces aérosols sur le bilan radiatif constitue un élément motivant l'étude de ces derniers.

Nous avons présenté les différents impacts qu'ont les cendres volcaniques sur le trafic aérien, sur la santé et l'environnement et sur le bilan radiatif terrestre.

En effet, concernant le trafic aérien, les aérosols détériorent les moteurs d'avion et peuvent donc entraîner une interruption temporaire de l'aviation civile. Ce qui, directement, engendre de lourdes pertes économiques.

Les aérosols sont également à l'origine de maladies pulmonaires et cardio vasculaires. Ils affectent aussi les infrastructures avec, par le biais de H_2SO_4 , les pluies acides. Conjointement, les aérosols absorbent et diffusent la lumière et peuvent même jouer un rôle de noyau de condensation. Cette augmentation des particules dans l'atmosphère altère la durée de vie des nuages et, par conséquent, influe sur le bilan radiatif terrestre. L'incertitude sur ce bilan est principalement liée à la méconnaissance de leurs propriétés optiques. C'est pourquoi, pour parvenir à restituer ces propriétés, des mesures par télédétection passive (radiomètre) ou active (lidar), ainsi que des mesures *in-situ* sont effectuées. Toutefois, ces analyses sont toutes limitées. En effet, l'utilisation du lidar ou des radiomètres ne permet d'obtenir que des informations sur l'altitude et/ou l'épaisseur optique de la couche d'aérosols. Les mesures *in-situ* utilisent principalement un néphélomètre couplé à un aethalomètre qui permettent respectivement de déterminer la diffusion à seulement 3 longueurs d'ondes et l'absorption qu'à une seule longueur d'onde.

Les cendres volcaniques proviennent de sources naturelles et sont injectées en grande quantité dans l'atmosphère lors d'intenses éruptions. Dans ce contexte, nous avons décidé de nous intéresser à leurs propriétés optiques. De plus, la multitude des types de

magma induit des indices complexes de réfraction différents.

La présentation de l'indice complexe de réfraction ainsi que quelques méthodes de mesures de ces derniers seront développées dans le chapitre 2.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et méthodes de restitution de l'indice complexe de réfraction

Sommaire

2.1 L'indice complexe de réfraction	37
2.1.1 Définition	38
2.1.2 Méthodes et mesures d'indices complexes de réfraction	38
2.1.2.1 La réflectivité normale	41
2.1.2.2 La méthode linéaire de Becke	42
2.1.2.3 Mesures des roches volcaniques sous forme de pastille . . .	43
2.1.2.4 Mesures avec des particules en suspension	44
2.2 Le dispositif expérimental	45
2.2.1 Mise en suspension	46
2.2.2 Contrôle de la concentration	47
2.2.3 Mesure de l'extinction	48
2.2.3.1 Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier	48
2.2.3.2 Le spectromètre UV-visible	50
2.2.4 Caractérisation Physico-chimique des cendres volcaniques	53
2.2.4.1 L'analyseur de granulométrie (APS)	54

2.2.4.2	Le microscope électronique à balayage (MEB)	56
2.2.4.3	La spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (FRX)	58
2.3	Procédure numérique	59
2.3.1	Principe du processus d'inversion	59
2.3.2	Relations de Kramers-Kronig	60
2.3.3	Minimisation de l'erreur sur la restitution	61
2.3.3.1	Extension du domaine spectral	61
2.3.3.2	Le point d'ancrage	63
2.3.3.3	Couplage de l'extension du domaine spectral avec le point d'ancrage	64
2.3.4	Méthodologie d'inversion	65
2.3.4.1	Vecteur de mesure et vecteur d'état	65
2.3.4.2	Modèle direct	65
2.3.4.3	Modèle inverse	66
2.3.4.4	Mécanisme d'itération	67
2.3.5	Méthode d'Estimation Optimale (MEO)	68
2.3.5.1	Principe	68
2.3.5.2	Accès à l'analyse du bilan d'erreurs	69
2.4	Conclusion	70

La connaissance des indices complexes de réfraction des aérosols, sur une large gamme spectrale avec une résolution spectrale élevée, est importante pour de nombreux domaines de recherche et d'applications. Diverses combinaisons d'approches expérimentales, théoriques et/ou numériques ont été utilisées pour déterminer les constantes optiques des particules d'aérosols. Cependant, chaque approche présente ses propres avantages et limites. De ce fait, aucune de ces méthodes ne permet de généraliser la restitution des paramètres optiques.

La première partie de ce travail de thèse vise à utiliser une nouvelle technique de détermination des indices complexes de réfraction des aérosols introduite par *Hubert et al. (2017)*. Expérimentalement, la méthode est basée sur l'enregistrement des spectres d'extinction d'un flux d'aérosols de l'InfraRouge (IR) thermique à l'UltraViolet-visible (UV-visible) combinés aux mesures de distributions en taille.

Dans ce chapitre, nous définissons l'indice complexe de réfraction et nous détaillons les méthodes utilisées pour le restituer. Puis, nous abordons la mise en place et l'optimisation du dispositif expérimental et de l'algorithme d'inversion utilisé lors de cette thèse, afin de mesurer simultanément les spectres d'extinction et la distribution en taille des aérosols volcaniques et finalement restituer les indices complexes de réfraction.

2.1 L'indice complexe de réfraction

Comme vu dans la section 1.2, les aérosols atmosphériques ont un impact significatif tant sur l'environnement et la santé que sur le climat. En effet, ils peuvent interagir directement avec la lumière en diffusant ou en absorbant le rayonnement incident. La quantité de diffusion ou d'absorption détermine alors si les particules d'aérosols ont un effet positif ou négatif sur le bilan radiatif (*Charlson et al., 1992; Chylek and Wong, 1995*). Afin d'évaluer la contribution de ces aérosols, il est nécessaire de connaître précisément leur indice complexe de réfraction et de ce fait, il devient possible d'établir un lien entre leurs propriétés optiques et leurs propriétés chimiques.

2.1.1 Définition

L'indice complexe de réfraction d'un matériau, $m(\tilde{\nu})$, est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, c , et la vitesse de la phase de la lumière dans le matériau, $v_p = \frac{\omega}{\kappa(\tilde{\nu})}$ (*Bohren and Huffman, 2008*).

$$m(\tilde{\nu}) = \frac{c}{v_p} = \frac{c\kappa(\tilde{\nu})}{\omega} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.1)$$

où ϵ et μ sont la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du matériau et ϵ_0 et μ_0 la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide. En général, $m(\tilde{\nu})$, ϵ et μ sont des fonctions de ω (la pulsation) et sont complexes. L'indice complexe de réfraction peut être exprimé comme la somme de sa partie réelle et de sa partie imaginaire :

$$m(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + i\kappa(\tilde{\nu}) \quad (2.2)$$

où $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ sont réels et positifs. Une onde plane progressive, $E = E_0 \exp(im(\tilde{\nu}).r - i\omega t)$, parcourant l'axe des abscisses à l'intérieur d'un matériau d'indice de réfraction complexe, $m(\tilde{\nu})$, à la forme :

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi\kappa(\tilde{\nu})x}{\lambda}\right) \exp\left(\frac{i2\pi n(\tilde{\nu})x}{\lambda} - i\omega t\right) \quad (2.3)$$

L'indice de réfraction étant une propriété intrinsèque du matériau, il intervient dans le calcul de paramètres optiques tels que l'albédo simple de diffusion, le coefficient d'extinction, ou encore l'épaisseur optique. Il convient donc de pouvoir le mesurer précisément.

2.1.2 Méthodes et mesures d'indices complexes de réfraction

Au cours de ces dernières années, l'intérêt grandissant pour l'étude des aérosols a permis d'établir de nouvelles bases de données spécialisées tel que ARIA (**A**erosol **R**efractive **I**ndex **A**rchive) regroupant les indices complexes de réfraction des aérosols. En effet, jusqu'à présent, les seules bases de données connues comme HITRAN (**H**igh **R**esolution

Transmission) ou GEISA (**G**estion et étude des **I**nformations **S**pectroscopiques **A**tmosphériques) ne permettaient d'avoir accès qu'aux données spectroscopiques des espèces gazeuses. Cependant, l'indice complexe de réfraction des particules en suspension dans l'atmosphère ne pouvant pas être mesuré directement, les mesures d'indices constituant les bases de données existantes restent très limitées, notamment pour les cendres volcaniques. En effet, la plupart des mesures publiées ont été réalisées sur des matériaux massifs (*Egan et al., 1975; Pollack et al., 1973*). Toutefois, il a récemment été établi que cette méthode sous estimait la contribution de la diffusion et donc ne conduisait pas à une restitution correcte des indices complexes de réfraction (*Herbin et al., 2017*). Le **Tableau 2.1** résume les mesures existantes des indices des cendres volcaniques, ainsi que les données disponibles pour diverses roches. Les données sur les roches peuvent être utiles, mais elles ne fournissent qu'une approximation des particules de cendres réelles mises en suspension lors d'une éruption. Il est important de préciser que la composition physico-chimique des particules en suspension peut différer considérablement de celle des roches volcaniques (*Wright et al., 2012; Cashman and Rust, 2016*).

Echantillons	Indices de réfraction	Gamme spectrale (μm)	Références
<i>Cendres Volcaniques</i>			
Mt St Helens	k	0.3–0.7	<i>Patterson [1981]</i>
El Chichón	k	0.3–0.7	<i>Patterson et al. [1983]</i>
Mayon	k	1–20	<i>Patterson [1994]</i>
Mt Spurr	n, k	0.34, 0.36, 0.38	<i>Krotkov et al. [1999]</i>
Mt Aso	n, k	1–20	<i>Grainger et al. [2013]</i>
Eyjafjallajökull	k	0.3–2.5	<i>Rocha-Lima et al. [2014]</i>
<i>Roches Volcaniques</i>			
Basalte	n, k	0.4–50	<i>Pollack et al. [1973]</i>
		0.185–0.4	<i>Egan et al. [1975]</i>
Andesite	n, k	0.4–50	<i>Pollack et al. [1973]</i>
		0.185–0.4	<i>Egan et al. [1975]</i>
Pierre ponce	n, k	0.2–40	<i>Volz [1973]</i>
Obsidienne	n, k	0.21–40	<i>Pollack et al. [1973]</i>
Granite	n, k	5–40	<i>Toon et al. [1977]</i>

TABLEAU 2.1 – Mesures des indices de réfraction des cendres volcaniques et des roches magmatiques.

Les méthodes de détermination de l'indice complexe de réfraction sont nombreuses.

Les méthodes les plus couramment utilisées vont être explicitées dans cette section.

Tout d'abord, l'indice complexe de réfraction peut être déterminé en recueillant des particules sur des filtres, puis en mesurant l'absorption à l'aide d'un aethalomètre. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle est limitée par la mesure de l'absorption qu'à une seule longueur d'ondes. (*Liu et al., 2013*).

D'autres techniques permettant la restitution *in-situ* des indices de réfraction des aérosols par des mesures de l'extinction, de l'absorption et de la diffusion en fonction de la taille des particules ont été développées. En effectuant des mesures simultanées de la dépendance angulaire, de la diffusion et des distributions granulométriques, *Kim et al. (2014)* parviennent à restituer la partie réelle de l'indice de réfraction. Cependant, ils ne parviennent pas à déterminer la partie imaginaire et donc ne remontent pas à la détermination de l'indice complexe de réfraction.

D'autres groupes ont déterminé l'indice complexe de réfraction par des mesures de la dépendance de la taille et de l'extinction (*Dinar et al., 2008; Hasenkopf et al., 2010; Nakayama et al., 2010; Cappa et al., 2011; Washenfelder et al., 2013*) ou de l'extinction et de l'absorption (*Nakayama et al., 2013; Lambe et al., 2013; Radney et al., 2014*).

Malgré l'importance de connaître les indices complexes de réfraction des cendres volcaniques, les mesures existantes sont limitées par plusieurs facteurs, notamment la résolution spectrale, la gamme spectrale ou la dépendance à la distribution en taille.

Le **Tableau 2.2** résume les méthodes expérimentales qui ont été appliquées pour déterminer les indices de réfraction des cendres volcaniques. Quelques unes de ces méthodes de détermination d'indices complexes de réfraction vont être détaillées dans cette partie.

Méthodes	Indices de réfraction	Références Théorie et expérimentale
<i>Méthodes appliquées aux cendres volcaniques</i>		
Réflectivité diffuse	k	<i>Theorie: Kubelka-Munk [Munk, 1931] Expérimentale: Patterson [1981]; Patterson et al. [1983]; Patterson [1994]; Krotkov et al. [1999]</i>
Réflectivité sur fibre	k	<i>Theorie: mono-couche de particules; loi de De-Lambert et Mie théorie; Martins et al. [2009] Expérimentale: Rocha-Lima et al. [2014]</i>
Réflectivité normale appliquée sur pastille	n	<i>Theorie: équations de Fresnel [Hecht, 1998] Expérimentale: Krotkov et al. [1999]</i>
Extinction de particules volcaniques en suspension	n, k	<i>Theorie: Extinction de Mie Thomas et al. [2005] Expérimentale: Grainger et al. [2013]</i>
Méthode linéaire de Becke	n	<i>Theorie: Becke [1896] Expérimentale: Kittleman [1963]; Kobayashi et al. [1976]</i>

TABLEAU 2.2 – Techniques de mesure les indices de réfraction des cendres volcaniques.

2.1.2.1 La réflectivité normale

La réflectivité normale est un procédé directement associé aux équations de Fresnel qui permet de déterminer la partie réelle $n(\tilde{\nu})$, si la partie imaginaire $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'indice complexe de réfraction est connue :

$$R = \frac{(n(\tilde{\nu}) - 1)^2 + \kappa(\tilde{\nu})^2}{(n(\tilde{\nu}) + 1)^2 + \kappa(\tilde{\nu})^2} \quad (2.4)$$

avec R la réflectivité. On distingue alors deux cas suivant la région spectrale étudiée. Dans la région spectrale de l'UV-visible, les valeurs de κ sont généralement inférieures à 0,1 pour les aérosols. Dans ce cas, seule la partie réelle n de l'indice est considérée. Il en est autrement dans la région spectrale de l'IR. En effet, les valeurs de κ dans l'IR sont souvent supérieures à 0,1. Il convient alors de considérer à la fois les valeurs de n et de κ . Ceci complexifie l'étude de l'indice dans ce domaine spectral. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser une méthode mathématique qui, à partir de la mesure de la réflectivité et en utilisant les équations de Kramers-Kronig, lie les paramètres n et κ entre-eux. Cette méthode permet ainsi de restituer un paramètre optique en connaissant l'autre. Cette ap-

proche, employée par *Jarzembski et al. (2003)*; *Querry et al. (1978)*; *Steyer (1974)*, permet de restituer des valeurs de n et κ avec une incertitude de l'ordre de quelques pourcents (*Toon et al., 1976*).

2.1.2.2 La méthode linéaire de Becke

La méthode linéaire de Becke est une technique utilisée en microscopie à lumière transmise. Elle a été réalisée pour la première fois par le minéralogiste Friedrich Johann Karl Becke (*Becke, 1896*). La technique permet d'établir l'indice de réfraction réel relatif de deux matériaux. Pour l'application aux particules d'aérosols, la méthode la plus utile consiste à comparer systématiquement l'aérosol à des liquides d'immersion d'indices de réfraction connus.

La ligne de Becke est un phénomène optique associé à l'interface vertical entre deux substances ayant des indices de réfraction réels différents lorsqu'elles sont observées sur la platine d'un microscope optique. La ligne de Becke est une ligne de lumière vive et concentrée qui apparaît soit à l'intérieur, soit juste à l'extérieur de la limite de la particule. La ligne de Becke n'est visible que lorsque la particule est légèrement floue (le point focal de l'objectif du microscope se situe juste au-dessus ou au-dessous de la particule) et que l'indice de réfraction réel de la particule diffère du milieu dans lequel elle est immergée. Pour que la ligne Becke soit visible, l'échantillon doit être éclairé par le bas par une lumière presque parallèle.

Un des principaux inconvénients de la méthode linéaire de Becke est qu'elle ne peut pas mesurer l'indice de réfraction de particules individuelles. En effet, la vérification systématique de l'échantillon par rapport à différents liquides nécessite la génération d'une nouvelle suspension et l'observation de différentes particules. Cependant, grâce à une approche statistique permettant d'observer la direction du déplacement de la ligne de Becke pour un certain nombre de particules dans chaque liquide, l'indice de réfraction réel moyen des particules dans l'échantillon peut être estimé. Malgré cela, ce procédé de détermination de l'indice est limité par le pouvoir de résolution du microscope, et ne peut donc être utilisé que pour déterminer l'indice de réfraction des particules dont le rayon est supérieur à $10 \mu\text{m}$. Or, une partie importante des cendres volcaniques présentes dans

l'atmosphère ont des rayons inférieurs à $10\ \mu\text{m}$, ce qui contraint énormément cette méthode d'analyse pour les cendres volcaniques.

2.1.2.3 Mesures des roches volcaniques sous forme de pastille

Des mesures de l'indice imaginaire de réfraction des cendres volcaniques ont été effectuées en utilisant des mesures de réflectivité diffuse. Les mesures ont été réalisées à des longueurs d'onde UV-visible (*Patterson, 1981; Patterson et al., 1983; Krotkov et al., 1999*) ainsi qu'à des longueurs d'onde IR. Le procédé consiste à compresser une partie de l'échantillon avec des quantités connues d'un milieu matriciel tel que le sulfate de baryum (BaSO_4) ou le bromure de potassium (KBr) en une pastille homogène. Suite à cela, il faut effectuer des mesures de réflectivité diffuse totale de l'échantillon, ainsi que des mesures de réflectivité du milieu matriciel afin d'en déterminer sa contribution. La réflectivité diffuse de l'échantillon peut alors être modélisée en utilisant des approximations à deux flux pour l'équation de transfert radiatif. La méthode nécessite la connaissance de l'indice de réfraction réel de l'échantillon, qui doit être mesuré séparément par une autre méthode, ainsi que la connaissance de la distribution en taille des particules. Dans ce cas, l'indice réel des cendres volcaniques peut être mesuré par réflexion normale à partir de la même pastille compressée de l'échantillon.

Cependant, cette méthode d'analyse sous forme de pastille présente quelques inconvénients. En effet, il y a probablement une composante significative de la réflectivité diffuse, due aux anomalies de surface des pastilles de particules de cendres compressées. De même, ces pastilles ont typiquement une composante de vide significative. De ce fait, la réflectivité diffère des expressions de Fresnel, comme indiqué dans *Felske et al. (1984)*. A ceci s'ajoute la méconnaissance de la distribution en taille au sein de la pastille, conduisant à une détermination indirecte des valeurs d'indices, entraînant une incertitude importante de ces valeurs. De plus, la fabrication des pastilles entraîne une déformation de la structure des particules, modifiant leur forme, ce qui peut altérer directement l'indice complexe de réfraction. Enfin, il est impossible de faire varier la température et la pression. Cela constitue une nouvelle limite à l'utilisation de cette méthode dans la mesure de la réflectivité.

2.1.2.4 Mesures avec des particules en suspension

Depuis quelques années, plusieurs groupes se sont intéressés au développement de dispositifs expérimentaux permettant de générer et de mesurer des aérosols en suspension.

Les groupes de Martin Schnaiter (*Linke et al., 2006*), Vicky Grassian (*Mogili et al., 2007*), Paola Formenti (*Di Biagio et al., 2014*) et Don Grainger (*Reed et al., 2018*) ont développé des chambres de simulation permettant de mesurer l'extinction de particules en suspension.

Toutefois, les expériences mises en place par ces différents groupes ne permettent pas de recueillir toutes les informations nécessaires à la restitution précise de l'indice complexe de réfraction.

En effet, le montage expérimental explicité dans *Mogili et al. (2007)*, permet d'obtenir le spectre d'extinction de particules en suspension dans le domaine spectral de l'IR et de l'UV-visible. Cependant, il ne permet pas d'obtenir la distribution en taille des particules.

La structure utilisée par Martin Schnaiter (*Linke et al., 2006*) permet l'enregistrement simultané de la distribution en taille de particules en suspension ainsi que du spectre d'extinction associé, dans le domaine allant de l'UV au proche IR.

La chambre de simulation CESAM, développé à Créteil, enregistre simultanément la distribution en taille de particules en suspension ainsi que le spectre d'extinction associé, dans le domaine spectral de l'IR (*Di Biagio et al., 2014*).

De ce fait, ces différents montages expérimentaux fournissent soit le spectre d'extinction de particules en suspension sur un domaine spectral allant de l'UV à l'IR, mais sans mesurer la distribution en taille des particules; soit, ils fournissent la distribution en taille de particules en suspension ainsi que le spectre d'extinction associé dans le domaine spectral de l'IR ou dans le domaine spectral de l'UV-visible. Cela ne permet donc pas de déterminer l'indice complexe de réfraction.

A notre connaissance, seul le dispositif expérimental mis au point par *Reed et al. (2018)* permet d'obtenir le spectre d'extinction dans l'UV-visible et l'IR combiné à l'enregistrement de la distribution en taille. De plus, ce dispositif a été appliqué aux cendres volcaniques, ce qui constituera un élément de comparaison qui sera explicité dans les chapitres

3 et 4.

Les limites des différentes méthodes de restitution de l'indice complexe de réfraction nous ont conduit à élaborer une nouvelle méthodologie expérimentale et théorique permettant de restituer les paramètres optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$. La partie expérimentale et théorique est détaillée ci-dessous.

2.2 Le dispositif expérimental

La **Figure 2.1** présente le schéma du dispositif expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'extinction de l'UV-visible jusqu'à l'IR thermique ainsi que la distribution en taille des différents échantillons des cendres volcaniques.

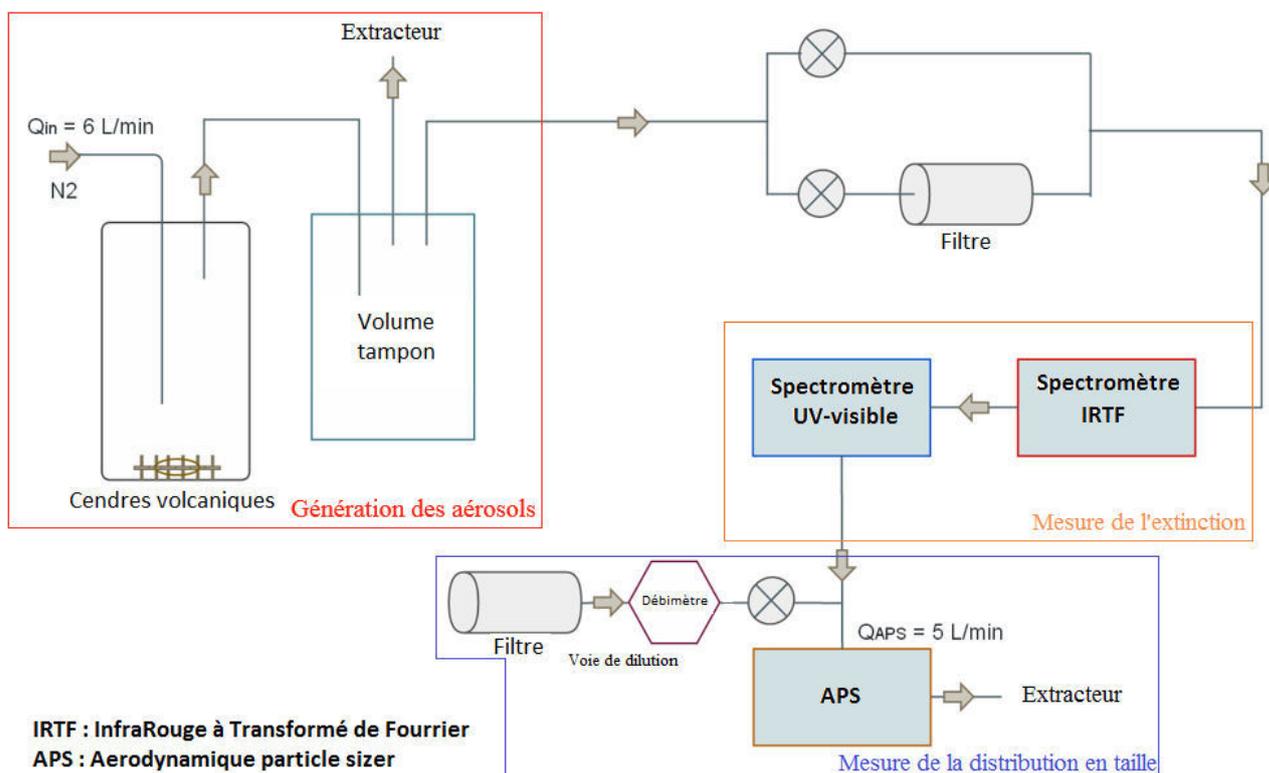


FIGURE 2.1 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'extinction de l'UV-visible jusqu'à l'IR thermique ainsi que la distribution en taille des différents échantillons des cendres volcaniques.

Ce dispositif expérimental a été caractérisé et validé avec des particules sphériques "modèles" de silice amorphe (*Hubert et al., 2017*). Il est utilisé dans cette thèse pour mesurer les spectres d'extinction et la taille des particules "réelles" de cendres volcaniques.

Quelques aspects importants du dispositif sont décrits dans cette section, ainsi que l'optimisation du spectromètre UV-visible réalisé lors de cette thèse. Ce dispositif expérimental peut être fractionné en trois parties distinctes : la génération des aérosols par la mise en suspension des cendres volcaniques, l'enregistrement de l'extinction par les spectromètres IR et UV-visible et enfin l'acquisition de la distribution en taille.

2.2.1 Mise en suspension

La mise en suspension des aérosols volcaniques est un élément clé du dispositif expérimental. Celle-ci est effectuée à l'intérieur d'un tube à essai grâce à une agitation mécanique. Ce dispositif est composé d'un barreau aimanté ainsi que d'une platine de support permettant de régler la vitesse de rotation de 0 à 1250 tour(s) par minute. Cependant, l'agitation mécanique seule ne permet pas de mettre en suspension une quantité suffisante (plus de 500 particules/ cm^3) de cendres dans le reste du montage. C'est pourquoi, en amont du tube à essai, est placé un régulateur de débit massique. Ce régulateur permet de contrôler le débit de gaz porteur dans le montage expérimental. Dans notre cas, nous utilisons le diazote (N_2) dans le but de transporter les aérosols dans le dispositif car celui-ci a un moment dipolaire nul et n'influence donc pas les spectres d'extinction. La **Figure 2.2** présente une photo de la partie génération du dispositif expérimental avec, en haut à gauche, le régulateur de débit massique et, au centre, le tube à essai contenant les aérosols volcaniques à mettre en suspension. Toutefois, la mise en suspension des cendres n'est pas toujours facile à réaliser.

En effet, lors de la mise en suspension de certains échantillons, de nombreuses particules restaient collées à la fois dans les tuyaux, mais également sur les parois en verre du tube à essai lors de la génération. Dans ce cas, l'augmentation du débit de gaz porteur, couplé avec l'augmentation de la vitesse de rotation du barreau aimanté, a permis de palier à cette contrainte. Il est à noter que les tuyaux sont conducteurs et sont reliés à la masse dans le but d'éviter le phénomène électrostatique responsable de l'accumulation importante de particules dans les tuyaux. De plus, leur longueur et leur orientation ont été pensées pour réduire au maximum le dépôt d'aérosols par impactions, notamment en évitant les angles à 90° .



FIGURE 2.2 – Photo de la partie génération du dispositif expérimental avec, en haut à gauche le régulateur de débit massique et au centre, le tube à essai contenant les aérosols volcaniques provenant du volcan Chaitén.

2.2.2 Contrôle de la concentration

Un des paramètres importants de ce dispositif est la possibilité de contrôler la concentration des aérosols en jouant sur plusieurs facteurs.

Tout d'abord, comme décrit précédemment, il est possible d'ajuster le débit d'entrée du gaz porteur ainsi que la vitesse de rotation du barreau aimanté. Ces deux paramètres vont permettre de moduler la quantité d'aérosols mis en suspension au niveau du tube à essai. Cette première partie du montage constitue un premier contrôle de la concentration.

En plus de cette partie, un volume tampon a été placé à la suite du tube à essai. La mise en place de celui-ci a deux principaux avantages. En premier lieu, il permet de contrôler la taille des particules dans le reste du montage en ajustant la hauteur de la buse d'entrée

(il est possible de placer la buse d'entrée plus ou moins proche du fond de l'erlenmeyer) provoquant ainsi l'impaction de la fraction grossière au fond de l'erlenmeyer. En second lieu, il permet, avec la mise en place d'un extracteur, de prévenir d'une éventuelle surpression dans le dispositif.

Enfin, la concentration des aérosols est parfaitement contrôlée à l'aide d'une double voie placée en aval du volume tampon. Cette double voie est composée d'une part, d'une voie avec uniquement une vanne à ouverture réglable et d'autre part, d'une voie avec une vanne et un filtre à particules HEPA (High Efficiency Particulate Air). Ainsi, en jouant sur l'ouverture des deux vannes, il est possible d'ajuster la concentration en aérosols dans le reste du montage.

En définitive, le système de génération utilisé permet d'ajuster et de contrôler la concentration en aérosols volcaniques traversant les spectromètres IR et UV-visible. Il permet, par ailleurs, de s'assurer de la stabilité de la concentration dans les spectromètres pendant toute la durée de l'enregistrement de l'extinction.

2.2.3 Mesure de l'extinction

Afin de mesurer l'extinction des aérosols volcaniques sur une large gamme spectrale et à haute résolution spectrale, l'association d'un spectromètre InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF) avec un spectromètre UV-visible proche IR (UV-visible) a été utilisé.

2.2.3.1 Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil de mesure mis en place lors de cette thèse est un spectromètre IR à transformée de Fourier, Antaris IGS (Thermo Scientific). Ce spectromètre est composé d'une cellule multipassage de type White d'une longueur optique de 10 mètres orientée horizontalement afin d'éviter tout dépôt de particules sur les miroirs. Cet instrument est aussi équipé d'un interféromètre de Michelson constitué d'une lame séparatrice en bromure de potassium (KBr), d'un miroir fixe et d'un miroir mobile (**Figure 2.3**). De plus, des fenêtres en séléniure de zinc (ZnSe) permettent le passage du rayonnement IR dans la cellule. Enfin, le spectromètre est également équipé d'un détecteur en sulfate de triglycine deutérée (DTGS).

La gamme spectrale dépend directement du choix des fenêtres, de la séparatrice et du détecteur. Dans notre cas, le dispositif mis en place permet de couvrir une gamme spectrale de 650 à 4000 cm^{-1} . La résolution spectrale peut être ajustée de 0,5 à 64 cm^{-1} ce qui permet de mesurer des spectres d'extinction avec une résolution de 0,5 cm^{-1} équivalente à des spectromètres embarqués à bord des plateformes satellitaires tel que IASI.

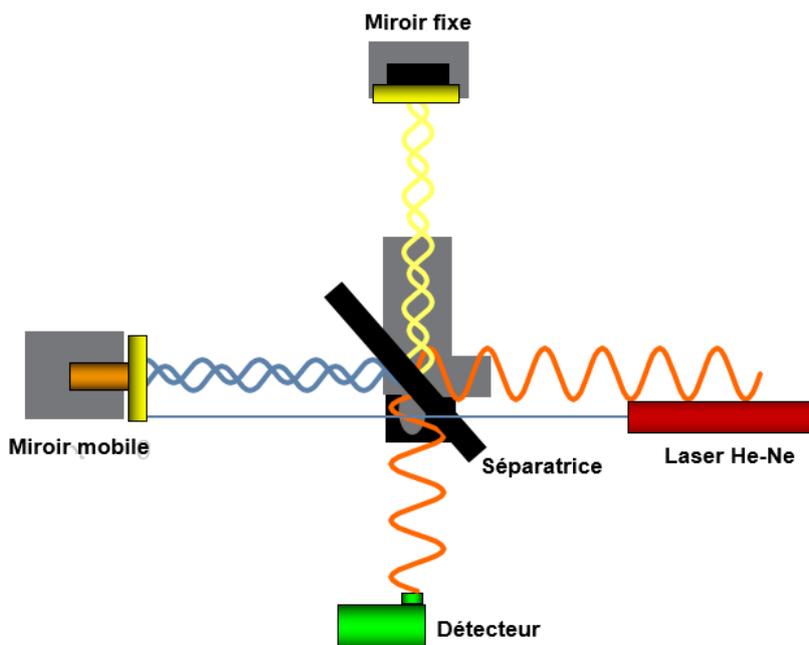


FIGURE 2.3 – Interferomètre de Michelson.

Le faisceau, qui a traversé une longueur totale de 10 mètres dans la cellule multipassage (Cf. **Figure 2.4**), atteint le détecteur. Le trajet optique est maximisé afin d'avoir une meilleure sensibilité pour des concentrations en aérosols plus faibles qui respectent les hypothèses d'application de la relation de Beer-Lambert (milieu homogène et dilué).

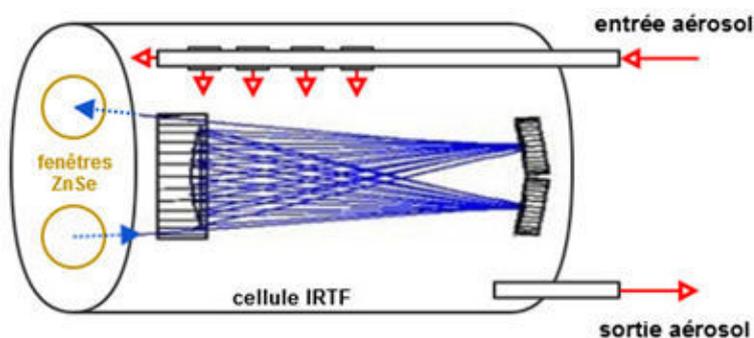


FIGURE 2.4 – Cellule multipassage (Hubert et al., 2017).

Le signal enregistré est un interférogramme qui est ensuite converti en spectre d'extinction par l'application de la transformée de Fourier inverse. Le graphe obtenu représente l'intensité transmise en fonction du nombre d'onde. Il peut être converti en extinction par l'application de l'équation 1.5 (section 1.3.1.2).

Enfin, dans le but de s'affranchir de l'absorption importante de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone (CO_2) dans la gamme spectrale de l'IR, une purge est mise en place. Celle-ci est réalisée grâce à un flux de diazote (N_2) de 2 L/min injecté en continu dans l'interferomètre de Michelson et, pendant plusieurs heures avant l'expérience, dans la cellule multipassage.

2.2.3.2 Le spectromètre UV-visible

Dans le but de restituer les indices complexes de réfraction, il est nécessaire de mesurer les spectres d'extinction sur une gamme spectrale la plus large possible afin de diminuer au maximum l'erreur de restitution liée à l'utilisation des relations de Kramers-Kronig (voir section 2.3.3). Pour cela, un spectromètre UV-visible proche de l'IR a été utilisé au cours de cette thèse.

L'utilisation du spectromètre UV-visible décrit par Hubert et al, 2017 (**Figure 2.5**) souffrait de quelques contraintes.

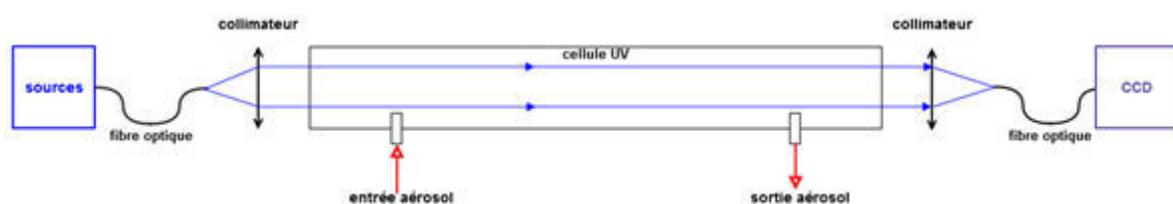


FIGURE 2.5 – Schéma du spectromètre UV-visible utilisé par Hubert et al, 2017.

En effet, le diamètre interne de la cellule simple passage n'était que de 16 mm et l'injection des aérosols se faisait avec un angle de 90° par rapport à l'axe de la cellule. Cela engendrait donc une forte accumulation de particules sur les parois internes de la cellule, ainsi que sur les fenêtres. Cette importante accumulation pouvait ainsi provoquer une augmentation significative de l'extinction, contraignant l'opérateur à être prudent dans la sélection des spectres analysés. Cette contribution aléatoire des aérosols dans la cel-

lule couplée à la variabilité de la source ne permettait pas une bonne reproductibilité de l'expérience. De plus, la fibre optique utilisée avait un diamètre de coeur de 400 μm . Par conséquent, cela impliquait une forte divergence du faisceau en sortie du collimateur qui pouvait toucher les bords internes de la cellule.

Dans ce contexte, une optimisation du spectromètre UV-visible a été réalisée. Communément, le spectromètre UV-visible est un dispositif optique fibré composé d'une source contenant deux lampes (DH-2000-BAL) : une lampe deutérium et une lampe halogène. Elles émettent respectivement dans la gamme spectrale de 210 à 400 nm pour la première et de 360 à 1500 nm pour la seconde.

Le faisceau lumineux émit par ces deux lampes couplées est injecté directement dans une fibre optique de 200 μm de diamètre de coeur. Cette fibre optique est reliée à un collimateur (**Figure 2.6**) qui, en sortie, délivre un faisceau collimaté de 8 mm de diamètre.

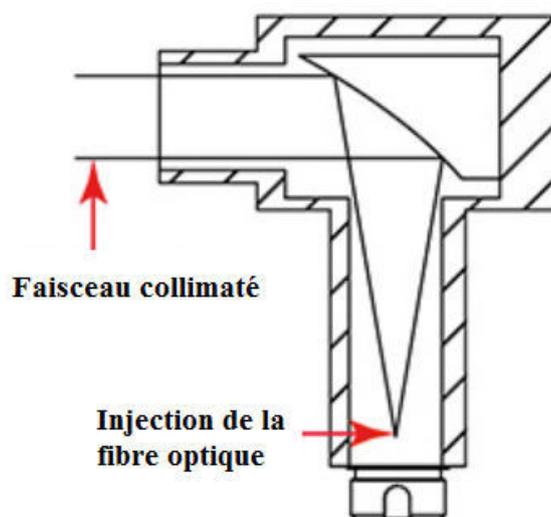


FIGURE 2.6 – Schéma du collimateur (manuel Thorlabs).

Ce faisceau collimaté traverse une nouvelle cellule (Cf. **Figure 2.7**) pensée pour favoriser le flux d'aérosols en évitant l'accumulation sur les parois et les fenêtres. Cette nouvelle cellule simple passage de 1 mètre de trajet optique permet une injection des cendres volcaniques avec un angle de 45°. Cela entraîne donc une diminution de l'impaction à l'entrée des aérosols dans la cellule. De plus, le diamètre interne de la cellule a été augmenté passant de 16 mm à 48 mm. Cette augmentation entraîne un accroissement du volume de la cellule et permet au faisceau collimaté de ne pas toucher les bords de celle-ci.



FIGURE 2.7 – Nouvelle cellule simple passage de trajet optique d'un mètre.

En sortie de cellule, un deuxième collimateur identique au premier permet de refocaliser le faisceau lumineux à l'intérieur d'une fibre optique couplée au détecteur Maya2000-Pro (Ocean Optics). Celui-ci est constitué d'un réseau (HC-1) et d'une barrette CCD (Charge-Coupled Device) de 2064x70 pixels (Hamamatsu S10420) qui collecte la lumière diffractée dans une bande spectrale comprise entre 200 et 1100 nm. Une fente placée en entrée du dispositif, dont l'ouverture est de 25 μm , permet d'obtenir des spectres avec une résolution spectrale de 1 nm.

Lors de la mise en place de la nouvelle cellule, une dérive de l'intensité des lampes au cours du temps d'expérience ($\approx 1\text{h}$) a été observée.

La **Figure 2.8** montre l'enregistrement de deux spectres d'intensité des lampes avec un intervalle de temps entre les deux mesures de 60 minutes.

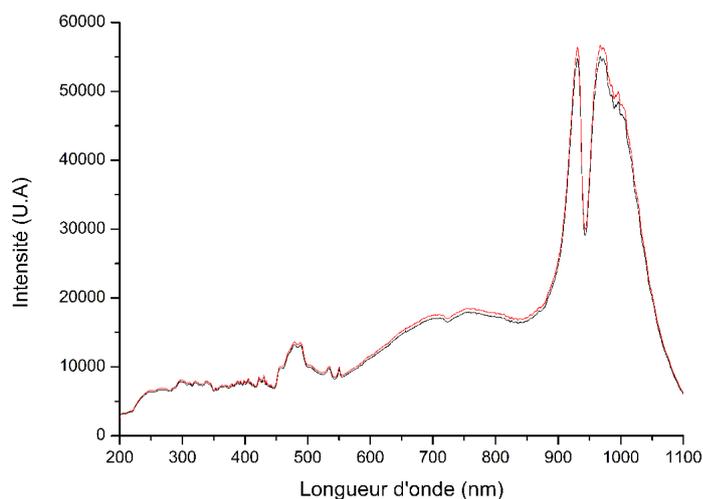


FIGURE 2.8 – Mise en évidence de l'augmentation de l'intensité des lampes au cours du temps : la courbe noire et la courbe rouge représentent respectivement les spectres d'intensité des lampes initiale (à $t=0$ min) et finale (à $t=60$ min).

Ces spectres d'extinction montrent une diminution de l'extinction au cours du temps. Cette réduction peut être associée à la décroissance de l'intensité des lampes au cours du

temps. Dans le but de s'en affranchir, les lampes utilisées ont été remplacées corrigeant ainsi le problème.

Cependant, afin de s'assurer de la stabilité des nouvelles lampes, le spectromètre UV-visible a été modifié en mettant en place un deuxième détecteur (Ocean Optics 2000+) en parallèle. Les deux détecteurs couvrent la même gamme spectrale (200-1100 nm) avec la même résolution (1 nm). Une fibre optique bifurquée a été placée entre les lampes et le collimateur d'entrée afin d'avoir un faisceau lumineux envoyé dans la cellule et l'autre directement dans le détecteur. La mise en place de ce nouveau dispositif a permis de contrôler à tout moment si l'intensité des lampes diminuait en enregistrant leur spectre avec un deuxième détecteur. La **Figure 2.9** illustre le nouveau dispositif expérimental utilisé pour contrôler la stabilité des lampes.

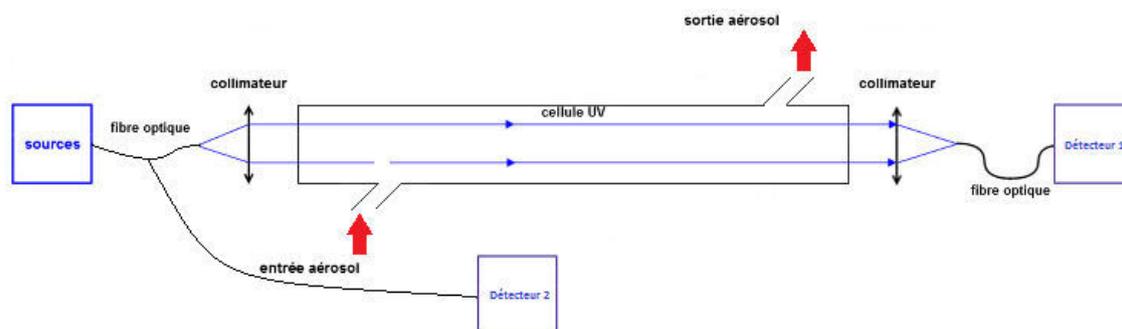


FIGURE 2.9 – Schéma du nouveau spectromètre UV-visible optimisé pour réduire l'accumulation et l'impaction des aérosols dans la cellule et vérifier la stabilité des lampes.

Plus précisément, l'ajout de ce deuxième détecteur permet, pendant toute la durée de l'expérience, de faire des mesures de l'intensité I_0 de la source. Ainsi, en utilisant le I_0 de chaque début d'expérience, nous nous sommes affranchit de la variabilité de l'intensité de la source.

2.2.4 Caractérisation Physico-chimique des cendres volcaniques

Un des atouts majeurs de ce dispositif expérimental est qu'il permet à la fois de mesurer l'extinction des particules en suspension, mais aussi la distribution en taille et la concentration de ces particules. De plus, des analyses par microscopie électronique à balayage couplées à la spectrométrie de fluorescence des rayons X sont réalisées afin de

déterminer la taille, la forme et la composition chimique des aérosols volcaniques.

2.2.4.1 L'analyseur de granulométrie (APS)

Afin de déterminer la concentration et la taille des cendres volcaniques générées par le dispositif expérimental, un APS (Aerodynamique particle sizer TSI, 3321) enregistre la distribution en taille des particules. Cet appareil mesure le diamètre aérodynamique des aérosols compris entre $0,523$ et $20 \mu\text{m}$, avec une résolution de 32 canaux par décade (52 canaux au total). La **Figure 2.10** représente le schéma de fonctionnement de l'APS qui est basé sur la mesure du temps de vol des particules.

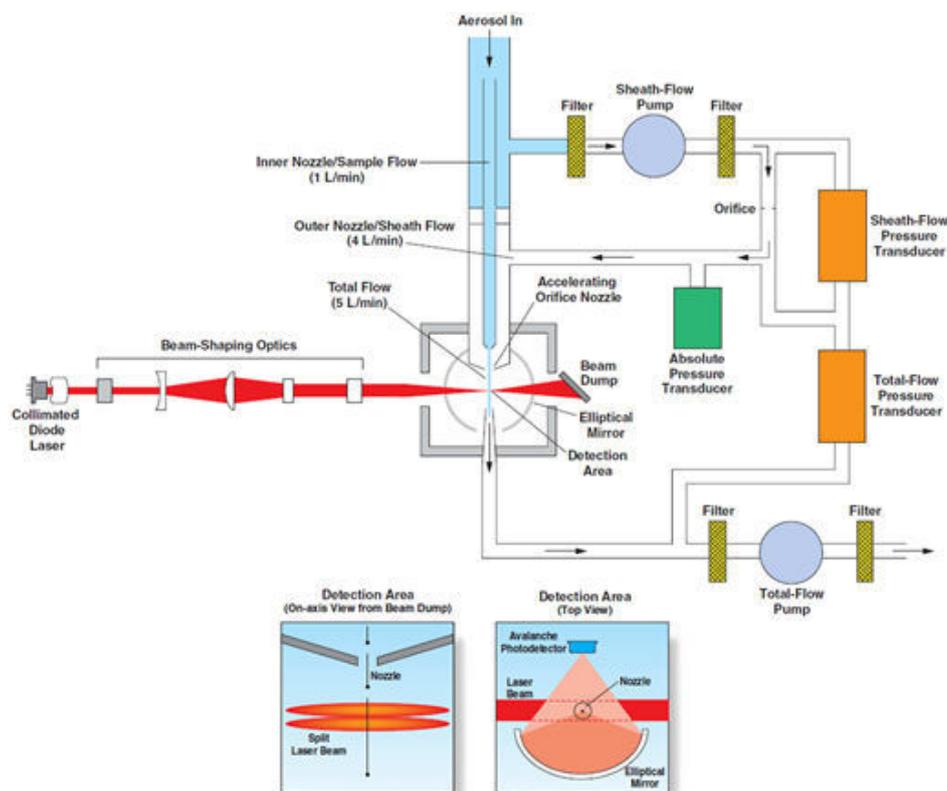


FIGURE 2.10 – Schéma de fonctionnement de l'APS 3321 (manuel TSI).

Les particules entrant dans l'analyseur sont accélérées à travers l'orifice d'entrée, à l'aide d'un système de pompes internes. Une des pompes est placée en sortie de l'APS (Total-Flow Pump) et prélève un flux total de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Une seconde pompe (Sheath-Flow Pump) est disposée en entrée pompant à un débit constant de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, permettant ainsi de générer un flux constant d'aérosols de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à travers un orifice de prélèvement.

Les particules entrent dans la zone de détection après avoir été accélérées à travers l'orifice de prélèvement. Le fonctionnement de cette zone consiste à séparer un faisceau laser en deux faisceaux spatialement distants (entre 90 et 100 μm). Chaque particule traverse donc successivement les deux faisceaux laser. La lumière diffusée est ensuite collectée par un miroir ellipsoïdal.

Le miroir focalise la lumière sur une photodiode à avalanche. La quantité de lumière diffusée est alors mesurée par la photodiode qui convertit les impulsions lumineuses en impulsions électriques comme le montre la **Figure 2.11**.

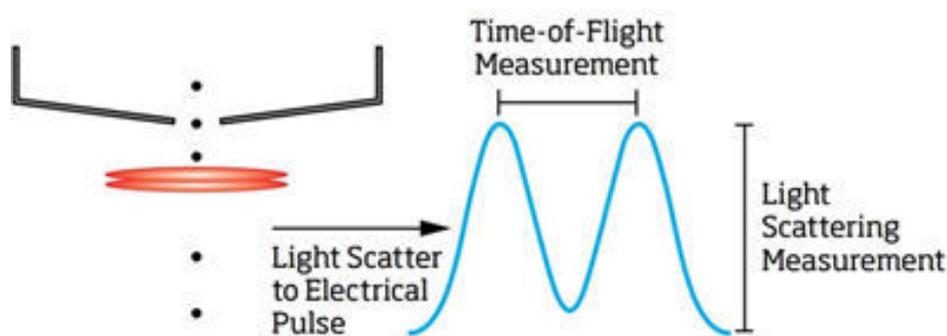


FIGURE 2.11 – Conversion du signal lumineux en signal électrique dans l'APS (manuel TSI).

Ainsi, la taille aérodynamique d'une particule est déterminée par son temps de vol : les particules les plus grosses ont un temps de vol plus long en raison de leur inertie. De ce fait, la mesure de la durée entre deux impulsions successives ayant des formes semblables permet de remonter à la taille de la particule. Cependant, plusieurs particules peuvent pénétrer dans la zone de détection et croiser les faisceaux laser en même temps : c'est ce que l'on nomme le phénomène de coïncidence. Ces particules ne sont donc pas mesurées directement par l'analyseur mais elles sont comptées sans apparaître dans la distribution granulométrique. Toutefois, le nombre de coïncidences est déterminé par l'appareil et permet donc d'être manuellement pris en compte dans une éventuelle correction de la concentration. Ce phénomène de coïncidences est directement proportionnel à la concentration c'est-à-dire que plus on augmente la concentration en particules, plus on produit de coïncidences. C'est pourquoi, le constructeur recommande de travailler à une concentration maximale de 1000 particules. cm^{-3} . En conséquence, un circuit de dilution placé en amont de l'APS (Cf. **Figure 2.1**) permet de maximiser la concentration dans les

spectromètres tout en minimisant la concentration à l'intérieur de l'analyseur, limitant ainsi le nombre de coïncidences. De plus, l'IRTF est équipé d'une cellule de White qui permet de maximiser le signal obtenu malgré une faible concentration en particules.

Enfin, le logiciel "Aerosol Instrument Manager" permet d'enregistrer et de visualiser la distribution en taille, ainsi que la concentration des cendres volcaniques.

2.2.4.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

En complément de l'analyseur de granulométrie et, afin de vérifier et de déterminer la taille et la forme des cendres volcaniques, un MEB est utilisé. Le principe du MEB est basé sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons de hautes énergies pour générer une variété de signaux à la surface d'échantillons solides (*Egerton et al., 2005*). Les signaux qui dérivent des interactions électron-échantillon révèlent des informations sur l'échantillon, y compris sur la morphologie externe (texture), sur la composition chimique, sur la structure cristalline et sur l'orientation des matériaux constituant l'échantillon (*Goldstein et al., 2003*). Dans la plupart des applications, les données sont recueillies sur une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon et une image bidimensionnelle est générée. Des zones allant d'environ 1 cm à 5 μm de largeur peuvent être visualisées en mode balayage en utilisant des techniques de MEB classiques (grossissement allant de 20 fois à environ 30 000 fois, avec une résolution spatiale de 50 à 100 nm). La **Figure 2.12** présente le schéma de fonctionnement d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie permettant de déterminer la composition chimique de l'échantillon (*Goldstein et al., 2003*). Le MEB permet donc de visualiser la forme et la taille des cendres volcaniques utilisées dans le montage expérimental. De plus, il permet d'obtenir une évaluation du facteur de forme χ permettant de prendre en compte l'écart à la sphéricité et ainsi obtenir le diamètre géométrique de la particule (voir chap 3 - Equation 3.4).

La **Figure 2.13** présente une image de particules de cendres volcaniques provenant du volcan Islandais Grimsvötn enregistré à l'aide d'un MEB par Outi Meinander du Finnish Meteorological Institute (FMI) à Helsinki.

L'analyse MEB met en évidence la porosité des cendres volcaniques et la forme non sphérique de ces dernières. Ainsi, la prise en compte de cet écart à la sphéricité est un élé-

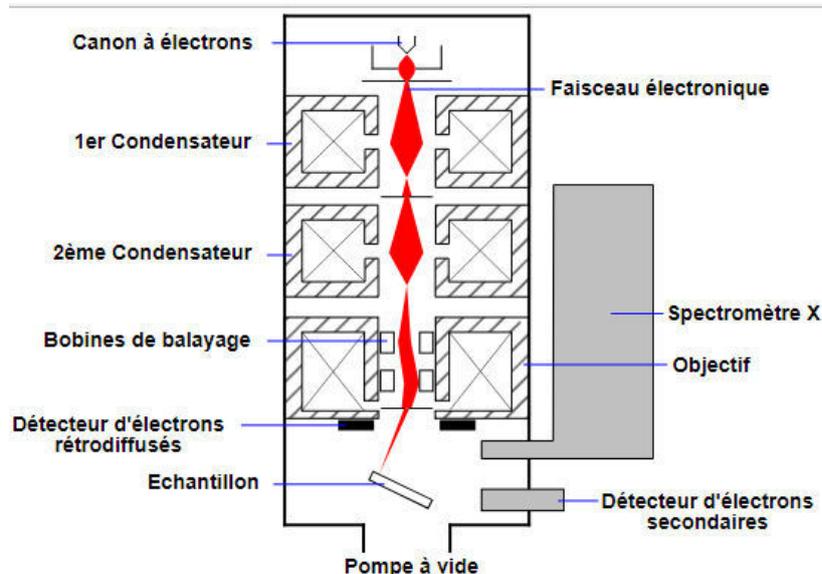


FIGURE 2.12 – Schéma de fonctionnement d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie permettant de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

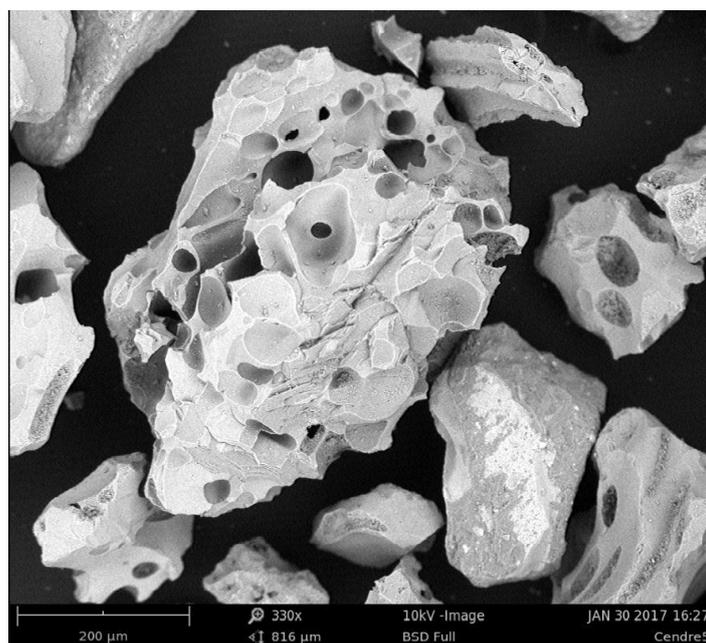


FIGURE 2.13 – Particules de cendres volcaniques provenant du volcan Islandais Grimsvötn enregistré à l'aide d'un MEB.

ment crucial afin de ne pas biaiser la distribution en taille mesurée expérimentalement.

En complément de la mesure de la forme et de la taille, il est possible de déterminer la composition chimique des particules de cendres volcaniques. Pour ce faire, le MEB est équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Ce détecteur contient un

cristal qui absorbe l'énergie des rayons X entrant par ionisation, produisant ainsi des électrons libres dans le cristal qui deviennent conducteurs et qui produisent une polarisation de charges électriques. L'absorption des rayons X convertit alors l'énergie de ces derniers en impulsions électriques. Chaque impulsion électrique est caractéristique d'un élément chimique et permet donc de différencier les éléments composants l'échantillon analysé. (*Goldstein et al., 2003*). La zone de mesure de la nature chimique d'une particule varie de 1 μm jusqu'à 10 μm ce qui rend impossible l'étude de particules inférieures à 1 μm et demande plusieurs mesures pour les particules au dessus de 10 μm . Par conséquent, il est possible d'obtenir la composition en éléments d'une ou plusieurs particule(s) dans l'échantillon, puis de remonter à la composition en oxydes. Cette technique de mesure possède l'avantage de pouvoir déterminer la composition chimique de particules isolées. Cependant, il n'est pas possible de généraliser la composition chimique d'une particule à l'ensemble de l'échantillon. C'est pourquoi, il est nécessaire de faire des mesures pour chaque particule de l'échantillon et parfois même plusieurs mesures sur la même particule si celle-ci est trop grande (au delà de 10 μm).

De ce fait, la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) a été privilégiée durant cette thèse pour permettre de restituer la composition en oxydes globale de l'échantillon.

2.2.4.3 La spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, celle-ci réémet de l'énergie sous la forme, entre autre, de rayons X (*Beckhoff et al., 2007*). Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques de chaque élément composant l'échantillon (*Jenkins, 2000*). Au cours de ce travail de thèse, des mesures de composition chimique des cendres volcaniques ont été réalisées à l'école Polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles. La méthodologie d'analyse et de préparation des échantillons sont développées dans le chapitre 3 (voir section 3.1.4). L'appareil utilisé est un spectromètre de type S4Pioneer Bruker. (Cf **Figure 2.14**)

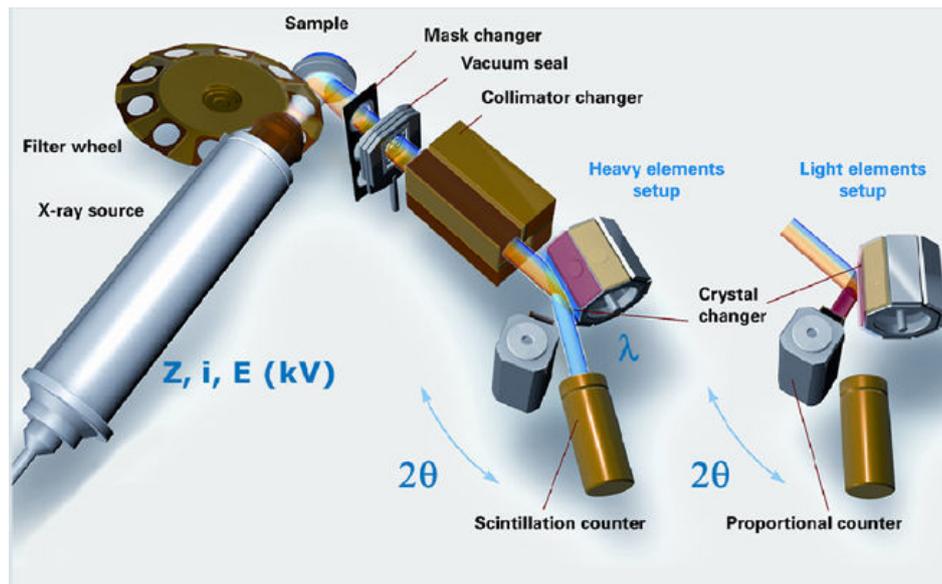


FIGURE 2.14 – Schéma du spectromètre utilisé pour la mesure par fluorescence à rayons X. (Manuel Bruker)

2.3 Procédure numérique

L'approche numérique utilisée a été explicitée par *Herbin et al. (2017)* (Cf. **Figure 2.15**). Celle-ci consiste à restituer les parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction, en s'appuyant sur la détermination des spectres d'extinction et sur la distribution en taille de particules en suspension enregistrés en laboratoire. Le spectre d'extinction mesuré contient à la fois l'information sur l'absorption mais également sur la diffusion (contribution à la fois de $n(\tilde{\nu})$ et de $\kappa(\tilde{\nu})$). Toutefois, les valeurs de $n(\nu)$ et de $\kappa(\tilde{\nu})$ sont liées par les relations de Kramers-Kronig (voir 2.3.2). Il est donc possible de calculer l'un en connaissant l'autre.

2.3.1 Principe du processus d'inversion

Dans la procédure employée par *Herbin et al. (2017)*, les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ sont estimées à l'aide des mesures de laboratoire et les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ sont calculées à l'aide des relations de Kramers-Kronig.

Les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ sont estimées en suivant la théorie de diffusion de Rayleigh, c'est-à-dire en considérant que le diamètre de la particule est un ordre de grandeur plus petit que la longueur d'onde. De plus, si chaque interaction rayonnement-particule est consi-

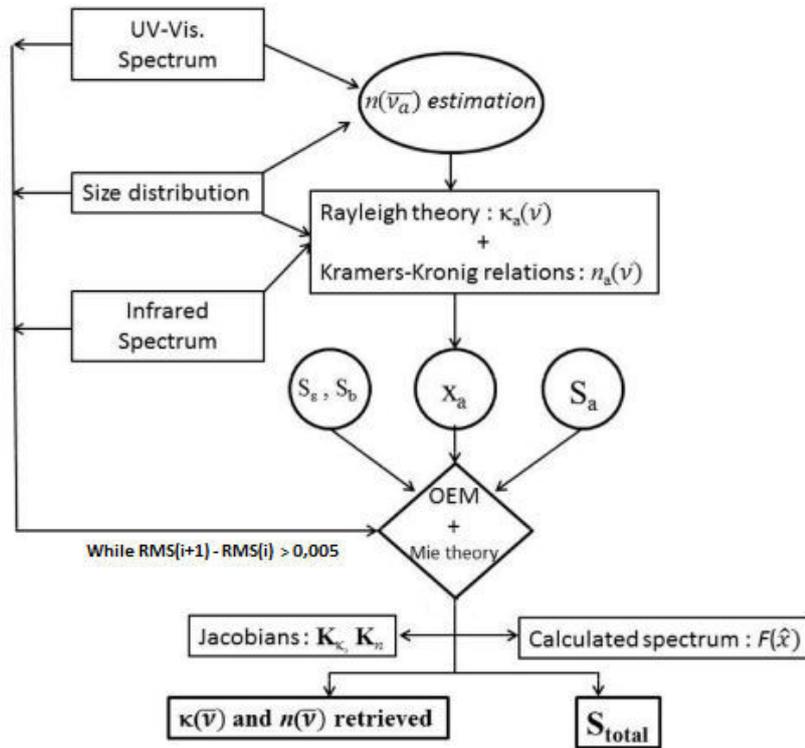


FIGURE 2.15 – Algorithme d'inversion utilisé afin de déterminer les indices complexes de réfraction des échantillons de cendres volcaniques. (Herbin et al., 2017)

dérée comme individuelle et indépendante, alors pour cette dispersion de particules, $\kappa(\tilde{\nu})$ représente l'extinction d'un milieu homogène dispersé :

$$E(\tilde{\nu}) = 6\pi\tilde{\nu}f_vL \operatorname{Im}\left(\frac{m(\tilde{\nu})^2 - 1}{m(\tilde{\nu})^2 + 2}\right) \quad (2.5)$$

où f_v représente la fraction volumique d'aérosols et L la longueur du trajet optique (en cm).

2.3.2 Relations de Kramers-Kronig

Dans le but de lier les paramètres optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$, les relations de Kramers-Kronig sont utilisées. Ces relations s'expriment sous la forme de deux intégrales réelles (Lucarini et al., 2005) :

$$n(\tilde{\nu}) - n(\infty) = \frac{2}{\pi} \operatorname{P} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad (2.6)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = -\frac{2\tilde{\nu}}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\tilde{\nu}') - 1}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad (2.7)$$

avec P la valeur principale de Cauchy, $n(\infty)$ la valeur de la partie réelle de l'indice complexe de réfraction au nombre d'onde infini et $\tilde{\nu}$, le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

La principale contrainte de ces relations relève de l'intégration sur un domaine spectral infini, ce qui, expérimentalement n'est pas possible. *Bachrach and Brown (1970)* ont montré que la restitution des indices de réfraction, en utilisant les relations de Kramers-Kronig sur un domaine spectral restreint, pouvait conduire à des erreurs significatives. C'est pourquoi, différentes approches ont été menées afin de minimiser ces erreurs de restitution (*Lund Myhre et al., 2003; Milton et al., 1997; Biermann et al., 2000; Tisdale et al., 1998; Bachrach and Brown, 1970*).

2.3.3 Minimisation de l'erreur sur la restitution

2.3.3.1 Extension du domaine spectral

Une des premières stratégies, afin de réduire l'erreur liée aux relations de Kramers-Kronig, est d'étendre le domaine spectral en coupant l'intégrale aux deux extrémités en trois parties. Ainsi l'équation 2.6 devient :

$$n(\tilde{\nu}) = n(\infty) + \frac{2}{\pi} P \left[\int_0^{\tilde{\nu}_l} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' + \int_{\tilde{\nu}_l}^{\tilde{\nu}_h} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' + \int_{\tilde{\nu}_h}^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \right] \quad (2.8)$$

avec $\tilde{\nu}_l$ et $\tilde{\nu}_h$ les nombres d'onde correspondant aux limites inférieure et supérieure du domaine spectral couvert expérimentalement (exprimées en cm^{-1}). Afin de minimiser l'erreur sur la restitution du paramètre optique n aux limites du domaine spectral expérimental, les valeurs de κ peuvent être étendues numériquement. Pour cela, il convient de faire une hypothèse sur le comportement de κ de part et d'autres des limites du domaine spectral expérimental (*Biermann et al., 2000; Tisdale et al., 1998*). Toutefois, le choix du comportement de κ , en dehors des limites du domaine spectral d'étude, est crucial car il impacte directement les valeurs d'indices restituées (*Lund Myhre et al., 2003*). Afin de faire la bonne hypothèse du comportement de κ , une série de simulations rendant compte de

l'influence de ce comportement sur les constantes optiques a été réalisée. Les **Figures 2.16 et 2.17** représentent les simulations effectuées afin de déterminer l'influence de l'extension du domaine spectral sur les valeurs d'indices.

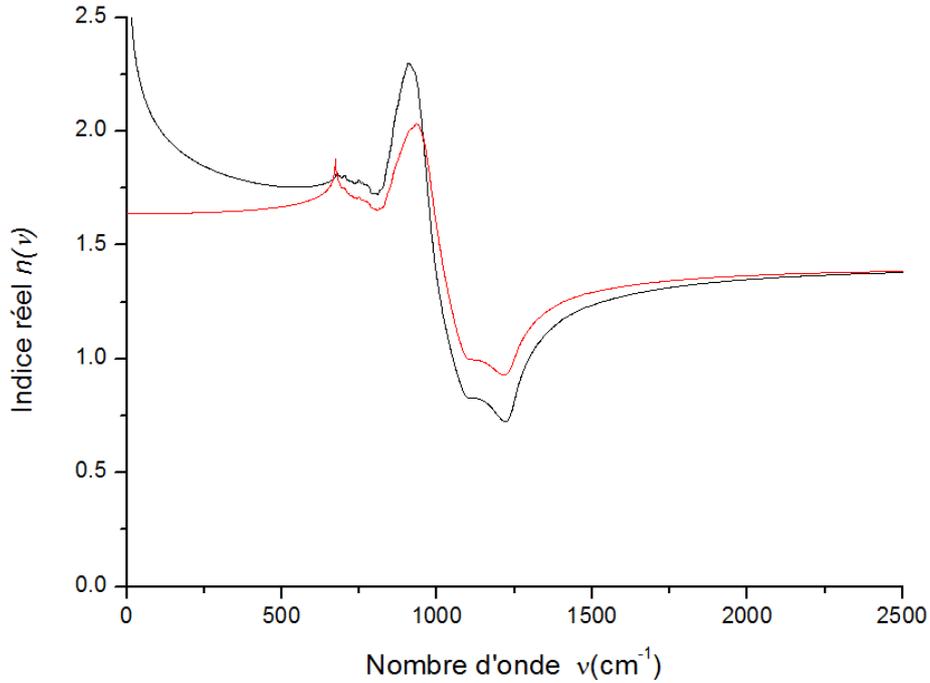


FIGURE 2.16 – Influence de l'extension du domaine spectral sur la restitution de l'indice réel. La courbe noire représente l'indice réel restitué en considérant un comportement constant de κ , la courbe rouge représente l'indice réel restitué en considérant un comportement décroissant de κ .

Pour réaliser ces simulations, deux hypothèses de comportement de κ ont été faites :

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \kappa(\tilde{\nu}_l) \quad (0 < \tilde{\nu} < \tilde{\nu}_l) \quad (2.9)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{C_h}{\tilde{\nu}^3} \quad (\tilde{\nu}_h < \tilde{\nu} < \infty) \quad (2.10)$$

et

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{C_l}{\tilde{\nu}^3} \quad (0 < \tilde{\nu} < \tilde{\nu}_l) \quad (2.11)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{C_h}{\tilde{\nu}^3} \quad (\tilde{\nu}_h < \tilde{\nu} < \infty) \quad (2.12)$$

Avec $C_l = \kappa_a(\tilde{\nu}_l)/\tilde{\nu}_l$ et $C_h = \kappa_a(\tilde{\nu}_h)\tilde{\nu}_h^3$. En observant les différentes simulations, il convient

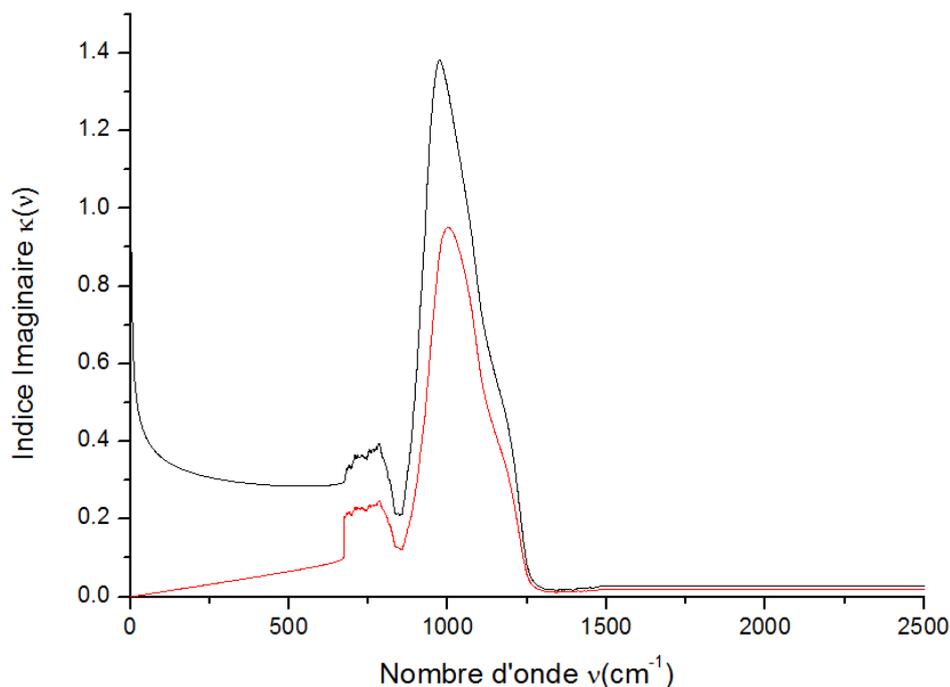


FIGURE 2.17 – Influence de l’extension du domaine spectral sur la restitution de l’indice imaginaire. La courbe noire représente l’indice imaginaire restitué en considérant un comportement constant de κ , la courbe rouge représente l’indice imaginaire restitué en considérant un comportement décroissant de κ .

de souligner l’impact significatif du comportement de $\kappa(\tilde{\nu})$ en dehors des limites du domaine spectral mesuré. En effet, pour les basses fréquences, un comportement constant de $\kappa(\tilde{\nu})$ induit une croissance de l’indice réel et imaginaire. De plus, le comportement constant de $\kappa(\tilde{\nu})$ entraîne une augmentation de l’amplitude des constantes optiques. En définitif, il est essentiel de choisir le bon comportement de $\kappa(\tilde{\nu})$ afin de restituer au mieux l’Indice Complexe de Refraction (ICR).

Dans le cadre de la restitution des indices des cendres volcaniques, le comportement décroissant de $\kappa(\tilde{\nu})$ a été privilégié, car il permettait de restituer des valeurs d’indices ayant un sens physique (Herbin et al., 2017).

2.3.3.2 Le point d’ancrage

Une autre méthode, afin de minimiser l’erreur liée aux relations de Kramers-Kronig, est l’utilisation d’un point d’ancrage $\tilde{\nu}_a$ (Bachrach and Brown, 1970). Ce point d’ancrage est un point de référence pour lequel la partie réel $n(\tilde{\nu}_a)$ est connue. L’équation 2.6 peut

alors se réécrire sous la forme :

$$n(\tilde{\nu}) - n(\tilde{\nu}_a) = \frac{2(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu}' \quad (2.13)$$

Il s'agit ici de la forme soustraite simple de l'équation de Kramers-Kronig (SSKK). Celle-ci possède l'avantage de converger plus rapidement que la forme traditionnelle. Cependant, l'utilisation du point d'ancrage nécessite de connaître parfaitement la valeur de n au point d'ancrage du matériau considéré, ce qui n'est pas toujours le cas.

2.3.3.3 Couplage de l'extension du domaine spectral avec le point d'ancrage

Dans le but de minimiser l'erreur, une méthodologie de couplage de l'extension du domaine spectral avec le point d'ancrage est envisagée. En utilisant la forme soustraite de l'équation de Kramers-Kronig coupée en trois morceaux et en couplant les équations 2.16 et 2.18, il est possible de déterminer les valeurs de n sous la forme :

$$n(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}_a) + \frac{2(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)}{\pi} \text{P} \int_0^{\tilde{\nu}_l} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu}' + \int_{\tilde{\nu}_l}^{\tilde{\nu}_h} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu}' + \int_{\tilde{\nu}_h}^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu}' \quad (2.14)$$

Toutefois, il est toujours nécessaire de déterminer correctement la valeur de n au point d'ancrage et d'étendre correctement les valeurs de κ au dessus et en dessous des limites du domaine spectral mesuré. C'est pourquoi, l'approche considérée au cours de cette thèse utilise un point d'ancrage déterminé dans le domaine spectral couvert par les spectromètres. Ce dernier est choisi dans l'UV-visible car l'emploi de la forme soustraite de l'équation de Kramers-Kronig implique de déterminer le point d'ancrage là où le spectre d'extinction est dominé par la partie réelle de l'ICR, ce que montre *Herbin et al. (2017)*. Dans cette mesure, le choix du point d'ancrage sera fait dans le domaine spectral de l'UV-visible et au maximum de l'intensité du spectre d'extinction.

2.3.4 Méthodologie d'inversion

La méthodologie d'inversion repose sur la détermination d'un ou plusieurs paramètre(s) à l'aide de données expérimentales. Elle consiste d'abord à simuler des mesures à l'aide d'un modèle : dans notre cas, la théorie de Mie. Puis, il faudra comparer la simulation avec les mesures réalisées en laboratoire. Cette méthodologie repose sur la minimisation de l'écart entre la mesure de laboratoire et la simulation. Les mesures de laboratoire réalisées au cours de cette thèse sont les distributions en taille et les spectres d'extinction des particules de cendres volcaniques.

2.3.4.1 Vecteur de mesure et vecteur d'état

Le vecteur de mesure, noté y , est composé de N quantités mesurées. Pour les cendres volcaniques, le vecteur de mesure est constitué des mesures d'extinction dans le domaine spectral de nos instruments. La longueur du vecteur de mesure dépend directement de la résolution spectrale des spectromètres et de l'étendue du domaine spectral couvert par le couplage des deux appareils utilisés.

Le vecteur d'état, noté x , est constitué de deux fois plus d'éléments que le vecteur de mesure. Ces éléments représentent les paramètres que l'on souhaite déterminer. Dans cette étude, il s'agit de la partie réelle $n(\tilde{\nu})$ et de la partie imaginaire $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'ICR.

2.3.4.2 Modèle direct

Le modèle direct, noté $F(x)$, lie le vecteur de mesure y au vecteur d'état x selon la relation suivante :

$$y = F(x, b) + \epsilon \quad (2.15)$$

avec ϵ le résidu correspondant à la différence entre le vecteur de mesure y et la simulation notée \hat{y} . Il contient l'erreur sur la mesure associée au rapport signal sur bruit de la mesure. Il est nécessaire de préciser que nous utilisons la théorie de Mie en tant que modèle, ce qui implique que celui-ci n'est valable qu'à condition d'observer des particules sphériques. Cependant, certaines études, comme celle de *Pujol et al. (2012)* montrent que ce modèle

reste valable à condition que ces particules présentent une faible dissymétrie ou qu'elles soient orientées aléatoirement. Dans le cas des cendres volcaniques, lors de l'analyse par les spectromètres, les particules sont orientées aléatoirement, ce qui permet d'appliquer la théorie de Mie à ces échantillons.

2.3.4.3 Modèle inverse

Le modèle inverse I décrit comment le paramètre inversé \hat{x} est obtenu à partir de la mesure d'extinction y :

$$\hat{I} = I(y, b) = I[F(x, b) + \epsilon, b] \quad (2.16)$$

Le principal but de ce modèle est de minimiser une fonction "coût" qui représente l'écart entre le vecteur de mesure y et sa modélisation \hat{y} . Cette fonction coût est calculée de la manière suivante :

$$J(\hat{x}) = \sum_{i=1}^N [y_i - F(x_i, b)]^2 \quad (2.17)$$

où $J(\hat{x})$ représente l'écart entre les N mesures expérimentales et le modèle reproduisant ces données. Le modèle inverse décrit alors la façon dont les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ constituant \hat{x} sont restituées à partir des mesures des spectres d'extinction y . De plus, si nous avons accès à une estimation de l'écart-type du bruit qui affecte les mesures y_i , alors la contribution de la mesure pourra être pondérée au χ^2 . Cette pondération est un test statistique vérifiant l'accord entre les données expérimentales et modélisées. De ce fait, une mesure a d'autant plus de poids que son incertitude est faible :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [y_i - F(x_i, b)]^2 \quad (2.18)$$

Avec \mathbf{S}_ϵ^{-1} l'inverse de la variance du bruit affectant les mesures, tel que :

$$\mathbf{S}_\epsilon = E[(y - \bar{y})(y - \bar{y})^T] \quad (2.19)$$

où \bar{y} représente la valeur moyenne de y et, E et T représentent respectivement les opérateurs d'espérance et de transposition. Le terme S_e est couramment appelé « poids de la mesure ». Afin de minimiser la fonction χ^2 , il convient que sa dérivée par rapport aux paramètres recherchés soit nulle :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [(\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})^T S_e (\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})] = 0 \quad (2.20)$$

où \mathbf{Y} et $\hat{\mathbf{Y}}$ représentent respectivement les matrices correspondantes aux mesures y_i et observations simulées \hat{y} . La solution de cette équation s'exprime sous la forme :

$$\hat{\mathbf{X}} = (\mathbf{K}^T S_e \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T S_e \mathbf{Y} \quad (2.21)$$

où $\mathbf{K} = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}$, représente la matrice jacobienne des fonctions de poids correspondant à la sensibilité de la mesure y_i aux paramètres x_j .

2.3.4.4 Mécanisme d'itération

La méthode d'inversion est traditionnellement basée sur l'utilisation d'un mécanisme d'itération. Celui-ci consiste à ajuster au mieux les valeurs de n et de κ afin de réduire au maximum l'écart entre les données mesurées et simulées. Dans le but d'amorcer la procédure d'inversion, la méthode se base sur l'utilisation de la relation entre la partie imaginaire et le coefficient d'absorption d'un aérosol non diffusant. Pour estimer les valeurs de κ , à chaque nombre d'onde, on utilise la théorie de Rayleigh couplée à l'équation suivante :

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} L n_N(D_p) \sigma_{ext}(D_p, \tilde{\nu}) dD_p \quad (2.22)$$

avec $E(\tilde{\nu})$ l'extinction mesurée, $\tilde{\nu}$ le nombre d'onde (en cm^{-1}), L la longueur du trajet optique (en cm), $n_N(D_p)$ la distribution en taille des particules et $\sigma_{ext}(D_p, \tilde{\nu})$ la section efficace d'extinction des particules ayant un diamètre compris entre D et $D + dD_p$.

Les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ sont ensuite ajustées numériquement à chaque fréquence et celles de $n(\tilde{\nu})$ sont calculées à partir de la forme soustraite simple de l'équation de Kramers-

Kronig. L'ajustement des valeurs de κ par itération peut être exprimé sous la forme :

$$\kappa(\tilde{\nu})^{i+1} = \kappa(\tilde{\nu})^i + \Delta\kappa(\tilde{\nu}) \quad (2.23)$$

où $\Delta\kappa(\tilde{\nu})$ est généralement supposé linéairement proportionnel à $\Delta E(\tilde{\nu}) = E_{obs} - E_{calc}$. Toutefois, l'utilisation de ce processus itératif est limité aux petites particules à faibles nombres d'ondes ($\frac{D_p}{10} = \lambda$) afin de respecter les conditions d'approximation de Rayleigh et de considérer la section efficace de diffusion négligeable.

2.3.5 Méthode d'Estimation Optimale (MEO)

La Méthode d'Estimation Optimale est couramment utilisée pour résoudre des problèmes à solutions multiples (Rodgers, 2000). Cette méthode a fait ses preuves en télédétection spatiale et possède l'avantage de considérer la sensibilité du spectre d'extinction aux paramètres recherchés. Elle est valable pour résoudre les problèmes qui sont mal conditionnés et faiblement linéaires, comme lorsque l'on souhaite estimer la diffusion en fonction de l'indice complexe de réfraction.

2.3.5.1 Principe

Le principe de la Méthode d'Estimation Optimale s'appuie sur l'utilisation d'un *a priori* (vecteur d'état) afin de régler les paramètres inconnus. Elle conduit ainsi à réduire la multiplicité des solutions. Au cours de cette thèse, le but est de restituer les parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction qui correspond à l'approximation du vecteur d'état \hat{x} . Le processus d'itération conduit à la solution de \hat{x} (Rodgers, 2000) tel que :

$$\hat{x}_{i+1} = x_a + (\mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}_{(i)} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_e^{-1} [y - F(\hat{x}_i) + \mathbf{K}_{(i)}(\hat{x}_i) - x_a] \quad (2.24)$$

avec x_a le vecteur *a priori* contenant les valeurs *a priori* de $n(\tilde{\nu})$ et de $\kappa(\tilde{\nu})$ notées respectivement $n_a(\tilde{\nu})$ et $\kappa_a(\tilde{\nu})$ et \mathbf{S}_a^{-1} l'inverse de la matrice de variance-covariance associée. Le processus itératif s'arrête dès lors que l'ajustement de κ ne réduit plus suffisamment l'écart $\Delta E(\tilde{\nu})$ entre l'extinction mesurée et celle calculée. Plus précisément, la pro-

cédure s'interrompt lorsque la variation de $\kappa(\tilde{\nu})$ entraîne une amélioration de $\Delta E(\tilde{\nu})$ en dessous de 0.5%. Nous avons fixé le seuil à 0.5% car, en dessous, la contrainte de convergence devient trop importante et entraîne un nombre trop grand d'itérations (>100) sans pour autant améliorer significativement la restitution des indices. Ce nombre important d'itérations engendre un temps de calculs de plusieurs jours (2-3 jours). Une valeur supérieure à 0,5% amène une convergence plus rapide (2-3 itérations) mais la restitution des indices est nettement moins précise. C'est pourquoi, une valeur intermédiaire a été choisie, constituant un compromis entre temps de calculs et précision de la restitution. La Méthode d'Estimation Optimale permet alors d'avoir une caractérisation complète du vecteur d'état donné par la relation :

$$\hat{x} = x_a + \mathbf{A}(x - x_a) + \mathbf{G}(\mathbf{c} + \mathbf{K}_b(b - \hat{b})) \quad (2.25)$$

où \hat{b} représente l'approximation des paramètres b du modèle, correspondant à la distribution en taille. La matrice jacobienne $\mathbf{K}_b = \frac{\partial F}{\partial b}$ caractérise la sensibilité du modèle direct F sur les paramètres du modèle. \mathbf{G} représente la matrice de gain.

2.3.5.2 Accès à l'analyse du bilan d'erreurs

Une des propriétés majeures de la Méthode d'Estimation Optimale est qu'elle permet d'avoir accès au bilan d'erreurs des paramètres restitués mais aussi des paramètres non inversés. L'erreur globale peut alors être estimée en utilisant la relation suivante :

$$\hat{x} - x = (\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a) + \mathbf{G}_c + \mathbf{G}\mathbf{K}_b(b - \hat{b}) \quad (2.26)$$

où \mathbf{A} représente la matrice des fonctions de moyennage. Cette dernière représente la sensibilité du modèle aux paramètres que nous cherchons à déterminer et est définie par :

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} = \mathbf{G}\mathbf{K} \quad (2.27)$$

avec, \mathbf{G} représente la matrice de gain, dont chaque ligne correspond à la dérivée du

vecteur d'état restitué par rapport aux mesures, telle que :

$$\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{y}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \quad (2.28)$$

L'équation 2.27 comprend alors les différents types d'erreurs associés à la restitution des indices complexes de réfraction : à savoir, l'erreur de lissage donnée par $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a)$, l'erreur de mesure associée au bruit spectral \mathbf{G}_ϵ et enfin l'erreur sur les paramètres non inversés $\mathbf{G}\mathbf{K}_b(b - \hat{b})$ tels que la distribution en taille, la concentration et l'écart-type. Il est alors possible d'associer à chaque type d'erreurs une matrice de variance-covariance définie par :

$$\mathbf{S}_{lissage} = (\mathbf{A} - \mathbf{I})\mathbf{S}_a(\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \quad (2.29)$$

$$\mathbf{S}_{mesure} = \mathbf{G}\mathbf{S}_\epsilon\mathbf{G}^T \quad (2.30)$$

$$\mathbf{S}_{param} = \mathbf{G}\mathbf{S}_b\mathbf{K}_b(\mathbf{K}_b\mathbf{G})^T \quad (2.31)$$

Avec $\mathbf{S}_{lissage}$, \mathbf{S}_{mesure} et \mathbf{S}_{param} les matrices de variance-covariance de l'erreur de lissage, de l'erreur due à la mesure et de l'erreur sur les paramètres non inversés. \mathbf{S}_b est défini comme l'incertitude sur les paramètres non inversés. La somme des matrices de variance-covariance permet alors de déterminer l'erreur totale \mathbf{S}_{total} telle que :

$$\mathbf{S}_{total} = \mathbf{S}_{lissage} + \mathbf{S}_{mesure} + \mathbf{S}_{param} \quad (2.32)$$

Ainsi, l'algorithme d'inversion prévoit la restitution des indices complexes de réfraction avec les erreurs associés à ces paramètres.

2.4 Conclusion

L'indice complexe de réfraction fait le lien entre les propriétés optiques et les propriétés chimiques, c'est-à-dire que si l'on connaît l'indice de réfraction alors, on est capable de déterminer la taille, la concentration et la composition chimique des aérosols étudiés. De là, on en déduit les paramètres physiques tels que l'épaisseur optique et l'albedo simple

de diffusion.

Par ailleurs, de nombreuses techniques ont déjà été utilisées pour restituer les indices complexes de réfraction. Cependant, ces méthodes ont leurs limites. En effet, soit elles couvrent un domaine spectral peu étendue (IR ou UV-visible), soit elles ne restituent que la partie réelle ou que la partie imaginaire ou soit elles engendrent des incertitudes liées à la méconnaissance de la distribution en taille.

En ce sens, pour la mise sous pastille des aérosols, on constate que cette méthode induit des incertitudes, notamment sur la distribution en taille. De plus, elle modifie la forme des particules.

Toutefois, très récemment, le groupe d'Oxford dirigé par Don Granger a mis au point une nouvelle technique de restitution des indices complexes de réfraction : les aérosols volcaniques en suspension. Pour ce faire, ils ont utilisé la méthode de la ligne de Becke. Cette dernière est limitée par la résolution optique du microscope. De même, la restitution des indices se fait par une théorie dite de l'ellipsoïde, qui n'est valable que pour les particules en deçà d'un micromètre.

Par conséquent, nous avons mis en place un nouveau dispositif expérimental et théorique permettant de palier à toutes les limites des méthodes de la littérature. Cette méthodologie repose sur le couplage entre des mesures expérimentales et un algorithme d'inversion. Le dispositif expérimental met en suspension des aérosols et enregistre l'extinction produite par ces particules de l'UV-visible à l'IR thermique. De plus, il enregistre simultanément la distribution en taille de ces aérosols en suspension. La caractérisation du dispositif expérimental a fait l'objet de la thèse de Patrice Hubert. Il a appliqué cette méthodologie à des particules sphériques modèles. Néanmoins, ce dispositif a été optimisé en supprimant l'impaction des aérosols sur les fenêtres de la cellule UV-visible par la configuration d'une nouvelle cellule. Cela a permis de l'adapter à des particules atmosphériques : les cendres volcaniques.

Suite à cela, les mesures recueillies (extinction et distribution en taille) sont les données d'entrée de l'algorithme d'inversion. Ce dernier est basé sur un processus itératif utilisant la théorie de Mie et est couplé avec une Méthode d'Estimation Optimale. Cette combinaison nous permet d'obtenir les indices complexes de réfraction sur une large gamme

spectrale du matériau analysé, c'est-à-dire indépendant de la distribution en taille associée à leurs incertitudes.

L'application à 6 échantillons de cendres volcaniques de cette méthodologie et les résultats obtenus sont discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Restitution des indices complexes de réfraction des échantillons de cendres volcaniques

Sommaire

3.1 Choix et échantillonnage des cendres volcaniques	75
3.1.1 Origines des échantillons	75
3.1.2 Méthodes de prélèvement	77
3.1.3 Apparence et taille des particules échantillonnées	77
3.1.3.1 Échantillons à l'échelle macroscopique	78
3.1.3.2 Échantillons à l'échelle microscopique	78
3.1.4 Détermination de la composition chimique par spectrométrie de Fluorescence à Rayons X (FRX)	82
3.2 Protocole et enregistrement des données de laboratoires	86
3.2.1 Déroulement d'une expérience	86
3.2.2 Mesure de l'extinction des aérosols volcaniques	89
3.2.3 Distribution en taille	96
3.2.3.1 L'efficacité de comptage η	97
3.2.3.2 Détermination de la densité	99
3.2.3.3 Le facteur de forme χ	101

3.3 Indices complexes de réfraction restitués	101
3.4 Lien entre les propriétés optiques et la composition chimique des échan- tillons	106
3.5 Conclusion	107

La méthodologie expérimentale et l'analyse numérique permettant de déterminer les indices complexes de réfraction ont été explicitées dans le chapitre 2. La combinaison des mesures de laboratoire avec l'utilisation de l'algorithme d'inversion sont appliquées à 6 échantillons différents de cendres volcaniques. Le chapitre suivant développe le choix et l'origine des échantillons, les mesures d'extinction et de distribution en taille effectuées en laboratoire, ainsi que la restitution des indices complexes de réfraction des cendres volcaniques dans l'IR et l'UV-visible. De plus, une analyse de la composition en oxydes des échantillons a été réalisée. Elle permet d'établir un lien entre les propriétés optiques et la composition chimique.

3.1 Choix et échantillonnage des cendres volcaniques

L'un des intérêts de la détermination des propriétés optiques des cendres volcaniques est l'utilisation de celles-ci pour la télédétection. C'est pourquoi, les échantillons sont sélectionnés selon deux principaux critères. Dans un premier temps, ces cendres proviennent d'éruptions récentes où de grands panaches (à longue vie) ont été observés depuis l'espace (*Clarisse and Prata, 2016*). Dans un second temps, la sélection est faite pour englober une gamme de cendres variées par leur composition chimique et minéralogique avec des propriétés physiques différentes (taille, forme, etc.)

3.1.1 Origines des échantillons

Les 6 échantillons de cendres proviennent de 3 pays répartis sur 2 continents différents (l'Amérique latine et l'Europe) : Le Chili, l'Islande et l'Italie. Deux échantillons de cendres rhyolitiques ont été sélectionnés car les indices de réfraction utilisés jusqu'à présent était ceux de l'obsidienne (*Pollack et al., 1973*). Cependant ces indices sont largement insuffisants car ils sous-estiment la contribution de la diffusion (*Newhall and Self, 1982*). Ces cendres proviennent de l'éruption de Puyehue Cordón Caulle (Chili) en 2011 (*Collini et al., 2013; Elissondo et al., 2016; Clarisse et al., 2013*) et de l'éruption du Chaitén (Chili) en 2008 (*Gangale et al., 2010; Durant et al., 2012*). Des échantillons ont également été prélevés sur l'Eyjafjallajökull (Islande) 2010 (*Stohl et al., 2011; Gudmundsson et al., 2012*) et à

proximité du Calbuco (Chili) en 2015 (*Romero et al., 2016; Reckziegel et al., 2016*); les deux ont eu un impact significatif à la fois sur le trafic aérien (Eyjafjallajökull) que sur la population avoisinante (Calbuco). Ces éruptions ont produit des cendres avec une masse en SiO_2 de l'ordre de 70 Tg. (*Gudmundsson et al., 2012*). Un échantillon provenant de l'Etna (Italie) a également été prélevé en raison de ses éruptions régulières et de la nature basaltique de ses cendres. Enfin, l'éruption de Grímsvötn (Islande) en 2011 a été sélectionnée en raison de ses cendres basaltiques et car elle est bien documentée (*Horwell et al., 2013; Moxnes et al., 2014*). La **Figure 3.1** donne un aperçu de la localisation géographique des différents échantillons sélectionnés.



FIGURE 3.1 – Localisation géographique des volcans sélectionnés pour l'étude des propriétés optiques de leurs cendres.

3.1.2 Méthodes de prélèvement

La partie échantillonnage des cendres volcaniques a été menée principalement par des volcanologues ou des géologues. Seules les méthodes de prélèvement utilisées pour nos échantillons sont évoquées succinctement dans cette section. Concernant les échantillons des volcans Chiliens, (Calbuco, Chaitén et Puyehue Cordón Caulle) les prélèvements ont été menés par Gustavo Villarosa, docteur en science géologique à l'Institut Patagonien des Technologies Biologiques et Géoenvironnementales (IPATEC). En ce qui concerne l'éruption de Puyehue Cordón Caulle, les cendres ont été collectionnées au sol après déposition près du volcan (1-2 km). Pour Chaitén et Calbuco, les échantillons proviennent des chutes de cendres fraîches, recueillies directement sur des surfaces planes, dures et lisses prévues pour l'échantillonnage, sans contact avec le sol.

Concernant les cendres qui proviennent des volcans Islandais (Eyjafjallajökull et Grimsvötn), elles ont été respectivement prélevées par Pierre-François Coheur, chercheur à l'Université Libre de Bruxelles (FNRS-ULB) et Snævarr Guðmundsson, géologue au Centre de la nature du sud-est de l'Islande. Ces cendres ont été prélevées après déposition sur le sol à proximité du cratère (2-3 km).

Enfin, les cendres de l'Etna ont été récoltées directement au sol après déposition à proximité de l'observatoire, près du cratère (environ 2 km), par Hervé Herbin, Professeur de Physique à l'Université de Lille.

3.1.3 Apparence et taille des particules échantillonnées

Comme évoqué à la section 1.2.2.1, la taille des cendres volcaniques peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques millimètres. Afin d'avoir une vue d'ensemble de la taille des particules échantillonnées, une étude utilisant la technique de la microscopie électronique à balayage a été réalisée. Cette analyse a été menée en collaboration avec Hugues Leroux, Professeur à Polytech-Lille. Le MEB a été utilisé pour étudier la forme des cendres (estimation du facteur de forme) et mener une étude statistique sur la taille des particules composant les échantillons. Cette approche permet notamment d'évaluer directement la taille géométrique moyenne de l'échantillon. L'analyse des cendres peut être

menée à 2 niveaux : à l'échelle macroscopique et microscopique.

3.1.3.1 Échantillons à l'échelle macroscopique

La **Figure 3.2** montre les aérosols volcaniques échantillonnés à l'état macroscopique. Elle illustre la variété des compositions chimiques. En effet, à l'œil nu il est possible de différencier tous les échantillons dont la gamme de couleurs s'échelonne du gris clair (teneur élevée en silice) pour Chaitén au noir (faible teneur en silice) pour Grimsvötn.

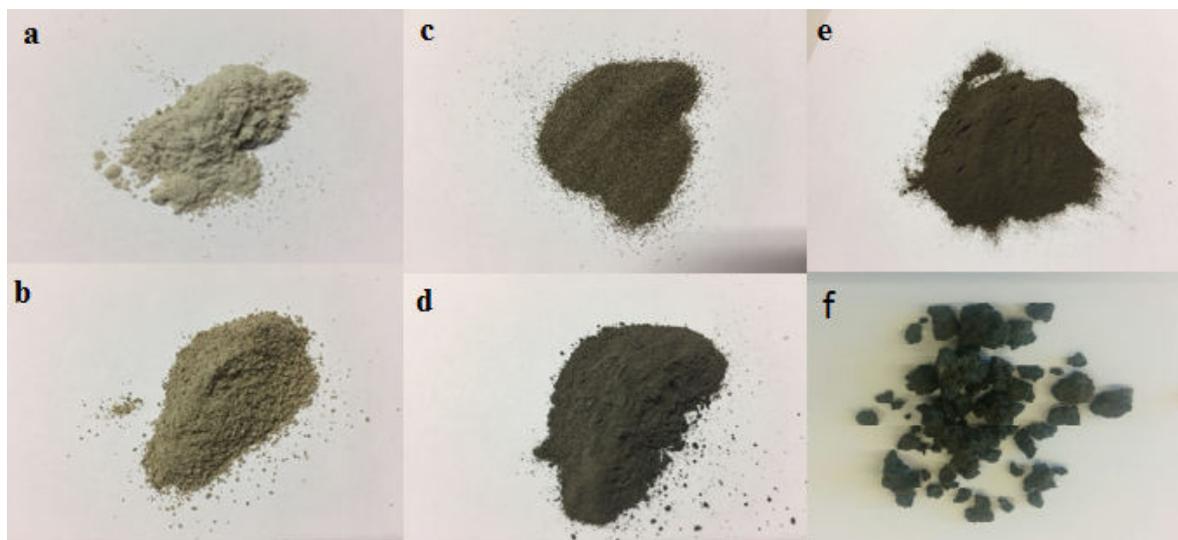


FIGURE 3.2 – Photos des échantillons de cendres volcaniques à l'échelle macroscopique. Les photos correspondent aux cendres des volcans Chiliens (a) Chaitén, (b) Puyehue Cordón Caulle, (c) Calbuco, des volcans Islandais (d) Eyjafjallajökull, (e) Grimsvötn et du volcan Italien (f) Etna.

La variation de la taille entre les échantillons est également notable. En effet, si on regarde attentivement, les cendres de Grimsvötn (e) semblent d'apparence plus fines que celles de l'Etna (f). L'aspect macroscopique de ces cendres met déjà en évidence des tailles de particules différentes et surtout des compositions minéralogiques et chimiques variées.

3.1.3.2 Échantillons à l'échelle microscopique

La **Figure 3.3** met en évidence les cendres volcaniques à l'échelle microscopique. Seulement deux analyses MEB sont présentées ici car elles correspondent à la différence la plus importante de taille entre les 6 échantillons.

La **Figure 3.3** met en évidence la non sphéricité des cendres volcaniques qui sont de formes irrégulières. De plus, ces images MEB confirment la porosité importante de ces particules. Elles sont pourvues de nombreuses cavités dans lesquelles peuvent être piégées des molécules telles que l'eau, le dioxyde de carbone (CO₂) ou encore le dioxyde de soufre (SO₂).

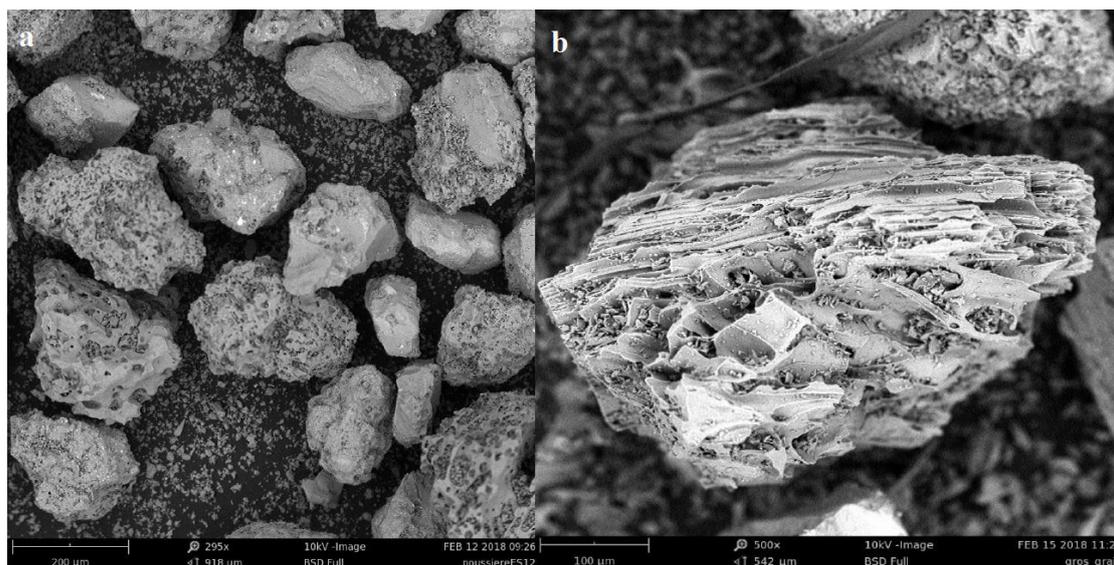


FIGURE 3.3 – Images MEB prises avec un grossissement de (a) 295 pour Calbuco et (b) 500 pour Puyehue Cordón Caulle.

Ces images nous renseignent sur l'aspect microscopique des cendres étudiées. Cependant, la fraction fine des cendres ne peut pas être étudiée avec un grossissement de seulement 295. C'est pourquoi, des mesures avec un grossissement plus important ont été réalisées. Les images obtenues sont illustrées par la **Figure 3.4**. Elle montre la variabilité de la taille des particules de cendres volcaniques composants nos échantillons. Seuls les cas de Calbuco et Puyehue Cordón Caulle sont présentés.

Ces deux images mettent en évidence la multitude de tailles des particules composant les échantillons étudiés. A l'aide de ces images et en utilisant les paramétrages du MEB, il est possible de dénombrer les particules présentes ainsi que de mesurer leur taille. Le **Tableau 3.1** présente différents diamètres géométriques : le minimum, le maximum et le moyen. Cette étude statistique permet de mettre en lumière la pluralité des tailles de particules composant les échantillons. Il est important de noter que les volcans Islandais (Eyjafjallajökull et Grimsvötn) sont de natures effusives. Cela implique donc que les parti-

cules sont de tailles plus grossières que celles émises par les volcans de types explosifs tels que les volcans Chiliens (Calbuco, Chaitén et Puyehue Cordón Caulle). En effet, comme évoqué dans la section 1.2.1, les volcans de types explosifs forment par fragmentation des particules de tailles très fines ($<1\mu\text{m}$) tandis que les particules formées par les éruptions effusives sont de tailles plus importantes ($>10\mu\text{m}$). De plus, on observe une forte disparité des échantillons avec des valeurs de σ plutôt élevées, ce qui peut s'expliquer par les différents modes de prélèvements utilisés lors de l'échantillonnage. Les cendres qui n'ont pas été prélevées au sol (Chaitén et Calbuco) ont des diamètres moyens et des écarts-types plus faibles.

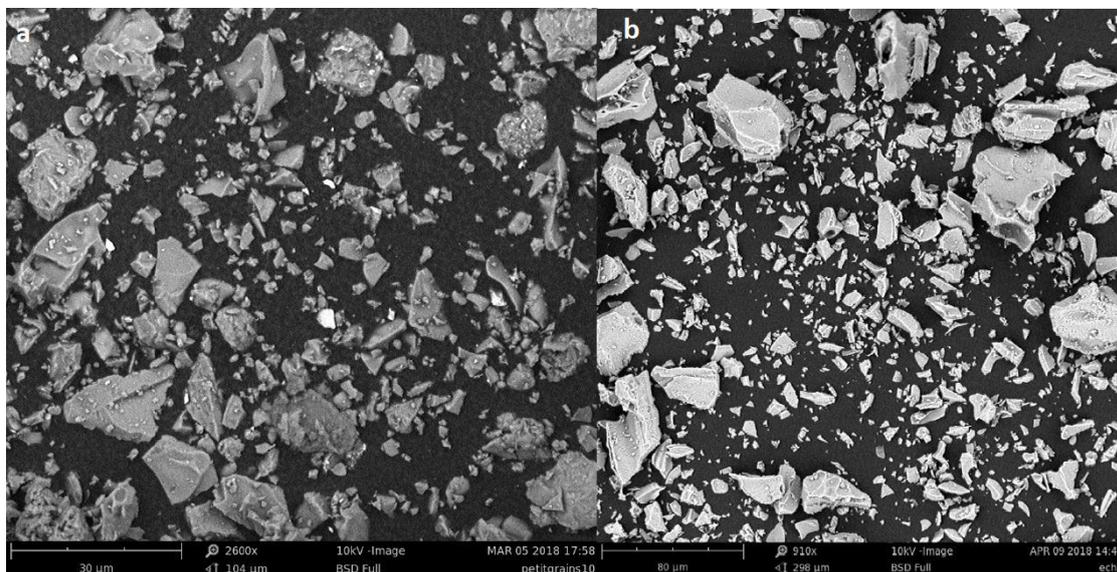


FIGURE 3.4 – Images MEB de la fraction fine des cendres de (a) Calbuco à un grossissement de 470 et (b) Puyehue Cordón Caulle à un grossissement de 2600.

Volcans	Chaitén	Puyehue Cordón Caulle	Calbuco	Grimsvötn	Eyjafjallajökull
Nombre de particules	155	85	70	100	114
Diamètre maximal (μm)	12,86	22,28	11,34	20,00	46,4
Diamètre minimal (μm)	0,89	1,62	0,29	3,00	0,84
Diamètre moyen (μm)	4,27	5,99	2,39	8,80	8,82
Écart type (μm)	2,58	3,33	1,52	4,22	8,82

TABLEAU 3.1 – Étude statistique de la taille des particules des échantillons étudiés.

Enfin, une évaluation du facteur de forme a été réalisée grâce au MEB. Pour cela, on a sélectionné quelques particules isolées et de tailles différentes. L'idée principale de cette

analyse est d'évaluer le facteur de forme, c'est-à-dire l'écart à la non sphéricité. Pour cela, il est nécessaire de se focaliser sur une particule isolée. On la place dans une aire équivalente en forme d'ellipsoïde et on mesure le diamètre maximal et minimal. La **Figure 3.5** illustre la méthodologie d'évaluation du facteur de forme.

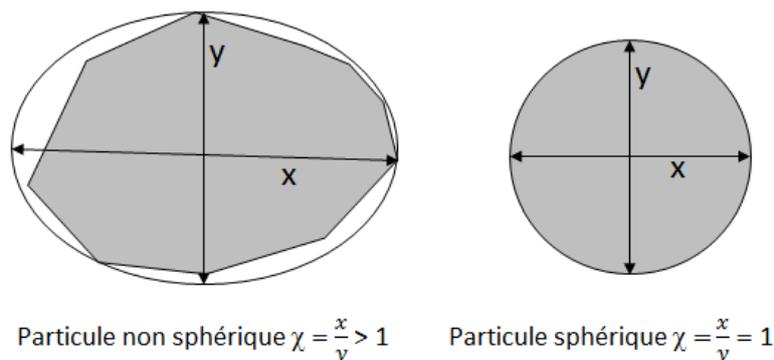


FIGURE 3.5 – Méthode d'estimation du facteur de forme pour une particule sphérique et non sphérique.

Ainsi, en faisant le rapport de ces deux longueurs, on obtient une valeur qui est égale à 1 dans le cas d'une particule sphérique et supérieure à 1 lorsqu'elle s'éloigne de la sphéricité.

En outre, plus la valeur du facteur de forme est élevée, plus la particule s'éloigne de la sphéricité. Le **Tableau 3.2** montre les facteurs de forme estimés à l'aide du MEB.

Volcans	Chaitén	Puyehue Cordón Caulle	Calbuco	Grimsvötn	Eyjafjallajökull
Nombre de particules prises en compte	129,00	130	40	100,00	70,00
Facteur de forme	1,84	2,04	1,6	1,68	1,80
Écart type	0,79	0,84	0,35	0,38	0,71

TABLEAU 3.2 – Évaluation du facteur de forme des particules composant les échantillons étudiés réalisée à l'aide du MEB.

Cette analyse permet d'avoir une estimation du facteur de forme qui, pour les échantillons de cendres prélevés, est compris entre 1,49 et 2,04. Cette première approche du facteur de forme constitue un paramètre clé, notamment lors de la détermination du diamètre géométrique à partir du diamètre aérodynamique (voir section 3.2.1).

3.1.4 Détermination de la composition chimique par spectrométrie de Fluorescence à Rayons X (FRX)

Dans le but d'établir un lien entre propriétés optiques et chimiques, il est nécessaire de déterminer la composition chimique des différents échantillons. Cette analyse a été menée en collaboration avec l'école Polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles. La mesure de la composition chimique est effectuée en plusieurs étapes.

Tout d'abord, la fabrication d'une pastille requiert l'ajout de liant (graphite, cellulose, acide borique, etc.) qui permet d'assurer la tenue mécanique de la pastille. Dans notre cas, le liant choisi est l'acide borique (HB) sous forme de poudre. Celui-ci est inséré dans un tube métallique. Puis, on ajoute les cendres dans ce même tube. Par conséquent, elles viennent recouvrir l'acide borique. Ensuite, les deux poudres sont compressées par une masse équivalente à 8 tonnes. Le résultat ainsi obtenu est une pastille de 23 millimètres de diamètre composée d'une base d'acide borique et de cendres compressées au dessus. La pastille formée est alors insérée dans un spectromètre de type S4 Pioneer Bruker (voir **Figure 2.14** section 2.2.4.3).

Une fois l'enregistrement terminé, on observe le spectre en énergie du rayonnement fluorescent de l'échantillon (Cf. **Figure 3.6**).

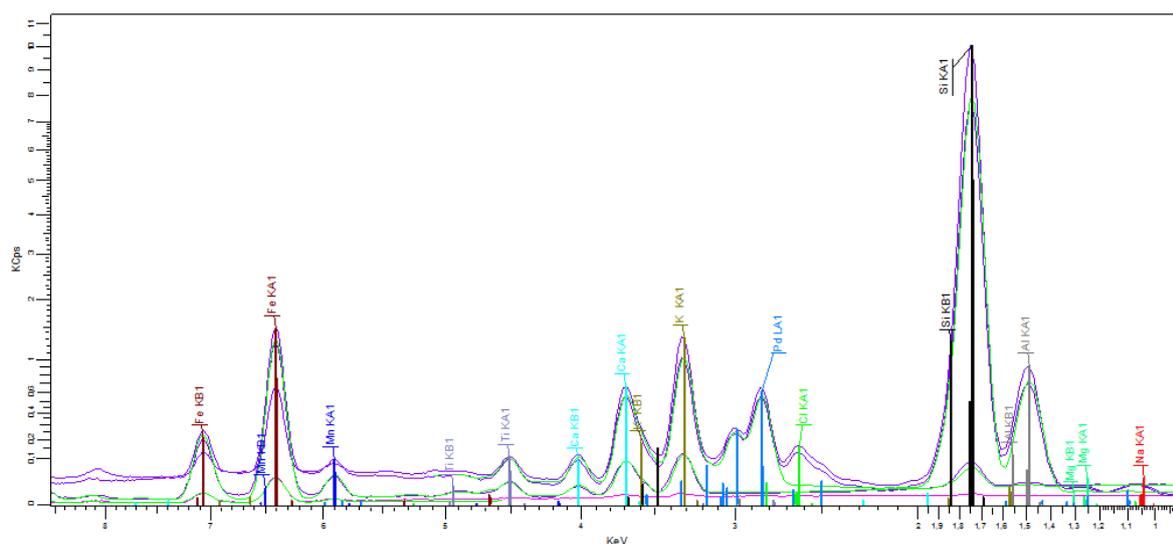


FIGURE 3.6 – Spectre en énergie du rayonnement fluorescent de cendres volcaniques (Chaitén).

Dans un premier temps, celui-ci doit être traité afin de s'affranchir de la contributions

d'artefacts. Dans un deuxième temps, le spectre est normalisé dans le but de déterminer la concentration massique en élément par rapport au composé majoritaire. Enfin, connaissant la masse molaire des différents éléments, il est possible d'évaluer la composition en oxydes.

L'analyse par fluorescence à rayon X (FRX) effectuée dans le cadre de cette thèse, permet d'avoir une valeur de la quantité du composant majoritaire avec une incertitude de l'ordre de 2% liée au traitement du signal et au recouvrement de certains pics.

La **Figure 3.7** et le **Tableau 3.3** montrent les résultats obtenus par la méthode FRX pour les 6 échantillons collectés.

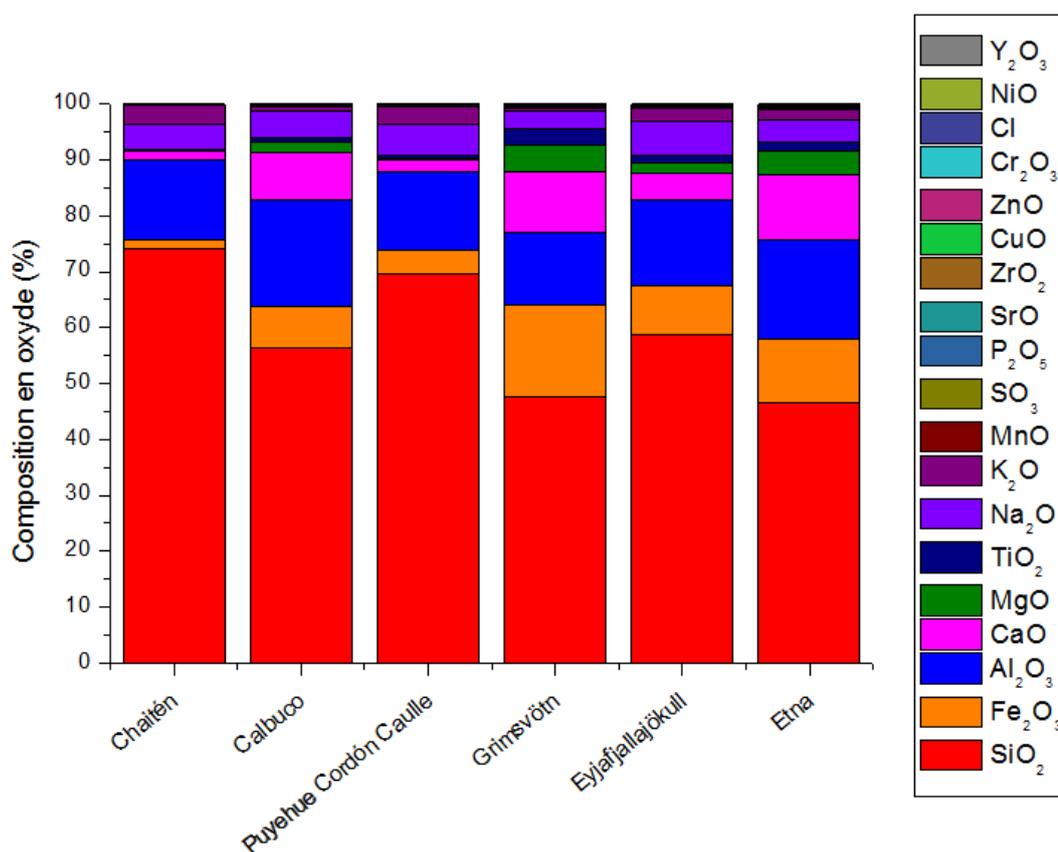


FIGURE 3.7 – Composition en Oxyde des échantillons de cendres volcaniques mesurés à l'aide de la spectrométrie de fluorescence à rayon X.

Les mesures FRX nous confirment que les composés principaux des cendres volcaniques sont : la silice (SiO₂), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et l'oxyde de fer III (Fe₂O₃).

Dans le but de vérifier que nos échantillons étaient dépourvus d'artefacts et qu'ils étaient représentatifs des éruptions observées, les résultats obtenus par FRX ont été in-

tégrés dans le TAS (présentés dans la section 1.1.2.2 du chapitre 1) et comparés à la littérature.

Volcans	Chaitén	Puyehue Cordón Caulle	Calbuco	Grimsvötn	Eyjafjallajökull	Etna
Oxydes						
SiO ₂	74,1	69,6	56,3	47,5	58,6	46,5
Fe ₂ O ₃	1,6	4,0	7,3	16,5	8,8	11,4
Al ₂ O ₃	14,1	14,1	19,0	12,8	15,4	17,8
CaO	1,6	2,0	8,5	10,8	4,7	11,7
MgO	0,2	0,4	1,8	4,7	1,7	4,1
TiO ₂	0,1	0,5	0,8	3,1	1,3	1,8
Na ₂ O	4,4	5,4	4,5	3,0	6,1	3,8
K ₂ O	3,0	3,1	0,8	0,5	2,3	2,0
MnO	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
SO ₃	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
P ₂ O ₅	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3
Total (%)	99,8	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9

TABEAU 3.3 – Tableau récapitulatif des différents oxydes composant les cendres échantillonnées.

La **Figure 3.8** présente le diagramme des pourcentages massiques en silice et en alcalin des cendres échantillonnées ainsi que quelques valeurs obtenus par FRX de cendres provenant de la littérature. En regardant attentivement ce diagramme, nous remarquons que les 6 échantillons collectés couvrent une partie importante du diagramme. Elles s'étendent des roches basaltiques jusqu'à la rhyolite en passant par l'andésite. Le panel d'échantillon est donc représentatif d'une grande partie des volcans présents sur Terre. De plus, les mesures effectuées sont en adéquation avec les données de la littérature. Cela permet de vérifier que les cendres n'ont pas été polluées ou affectées lors de leur transport et de leur conditionnement.

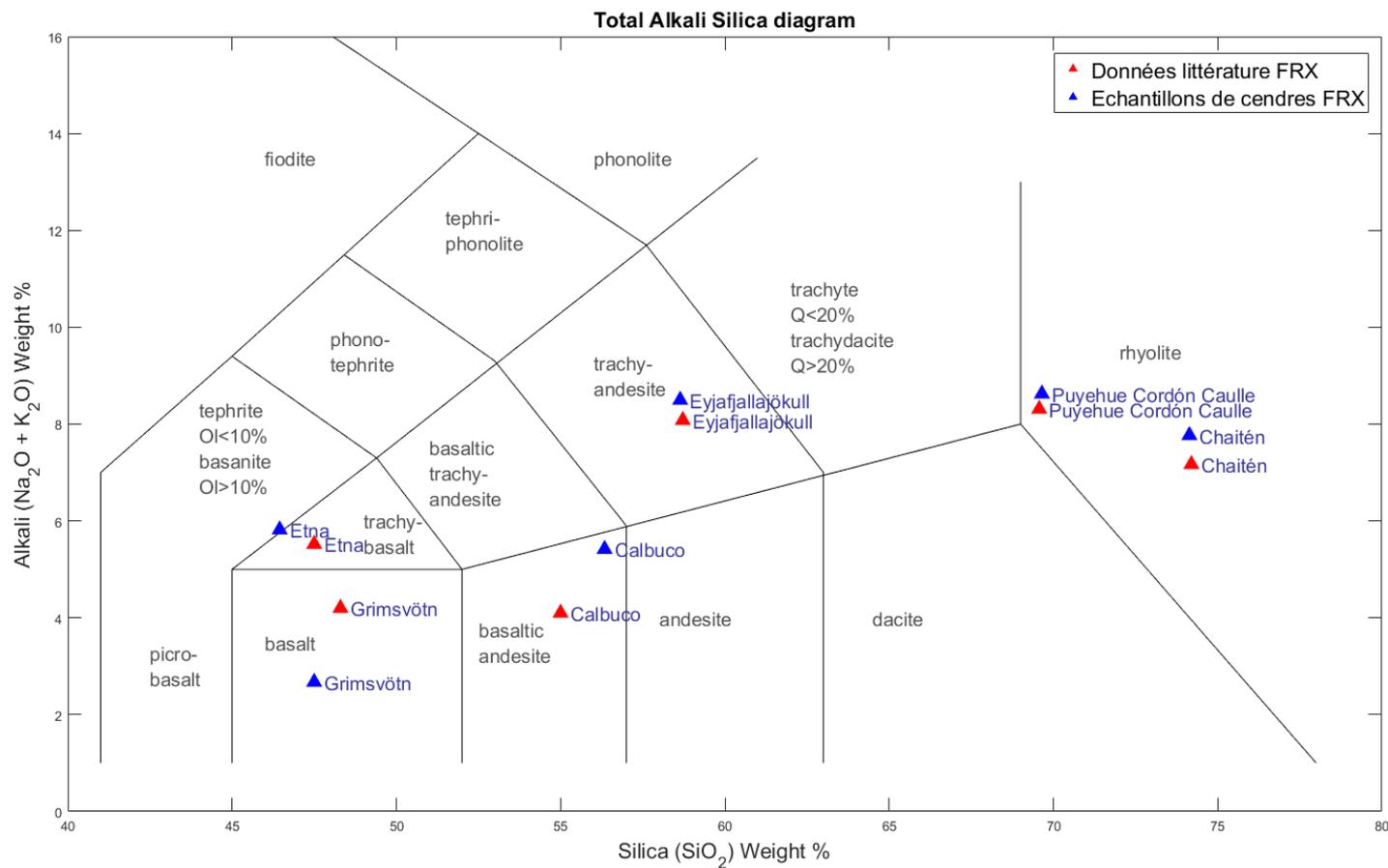


FIGURE 3.8 – Diagramme des pourcentages massiques en silice et en alkalin des cendres échantillonnées ainsi que quelques valeurs FRX de cendres provenant de : Puyehue Cordón Caulle (*Collini et al., 2013; Castro et al., 2013*), Chaitén (*Amigo et al., 2013; Pallister et al., 2013*), Calbuco (*Romero et al., 2016; Segura et al., 2015*), Grimsvötn (*Horwell et al., 2013; Lieke et al., 2013*), Eyjafjallajökull (*Sigmundsson and Höskuldsson, 2010; Horwell et al., 2013*), Etna (*Viccaro et al., 2015; Barone et al., 2014*).

3.2 Protocole et enregistrement des données de laboratoires

Afin de déterminer les propriétés optiques des cendres volcaniques, il est nécessaire d'effectuer des mesures de laboratoire de l'extinction de ces particules et de connaître leur distribution en taille. Pour cela, le montage décrit dans la section 2.2 a été utilisé. Les résultats appliqués aux cendres échantillonnées sont présentés dans cette section.

3.2.1 Déroulement d'une expérience

Afin d'obtenir des spectres d'extinction avec un rapport signal sur bruit permettant d'exploiter les mesures et de limiter la quantité de vapeur d'eau et de CO₂, il est nécessaire de suivre un protocole expérimental précis. Celui-ci assure la reproductibilité des expériences. Ce protocole est divisé en 4 étapes : La préparation de l'échantillon, l'enregistrement des spectres de références, l'acquisition des spectres d'extinction et de la distribution en taille et enfin, la vérification du bon déroulement de l'expérience par une purge de fin. La **Figure 3.9** représente le chronogramme d'une expérience.

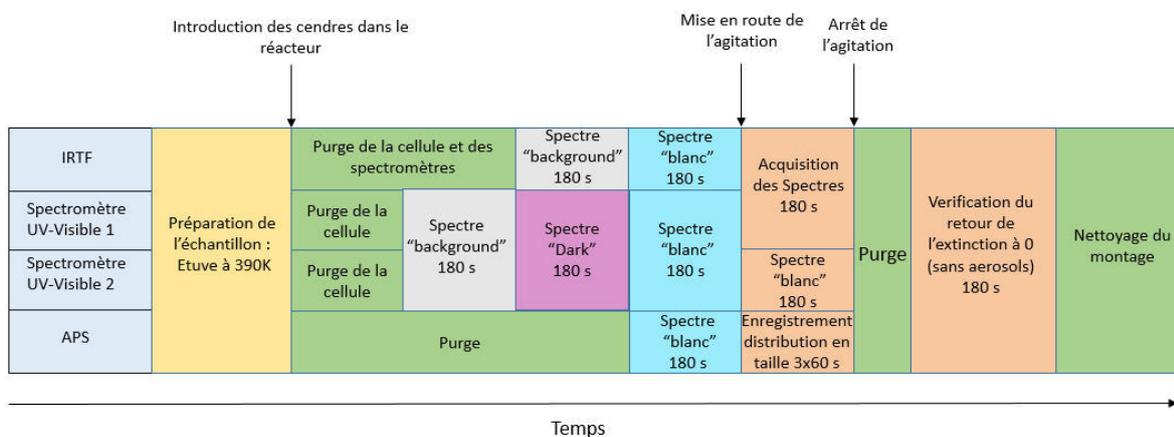


FIGURE 3.9 – Chronogramme d'une expérience.

1ère étape - La préparation des échantillons.

Les cendres sont séchées en les déposant dans une étuve chauffée à 390 K pendant plusieurs heures. Ce processus permet de s'affranchir d'une grande partie de l'eau qui pourrait être piégée dans les cavités des particules. Cette étape est cruciale pour obtenir des spectres d'extinction sans les raies d'absorption de la vapeur d'eau. Une purge à l'aide

d'un flux d'azote de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ est réalisée en continu dans les spectromètres. Dans les cellules, la purge est réalisée 2 heures avant toute expérience pour limiter la contribution en CO_2 et en H_2O dans les spectres d'extinctions.

2ème étape - L'enregistrement des spectres de référence (sans aérosols).

Pour cela, il convient tout d'abord d'enregistrer le "background", c'est-à-dire l'intensité I_0 des lampes sans aérosols. La **Figure 3.10** montre un exemple de "background" enregistré par les spectromètres IR et UV-visible. Ce signal correspond pour sa partie IR à la fonction de Planck.

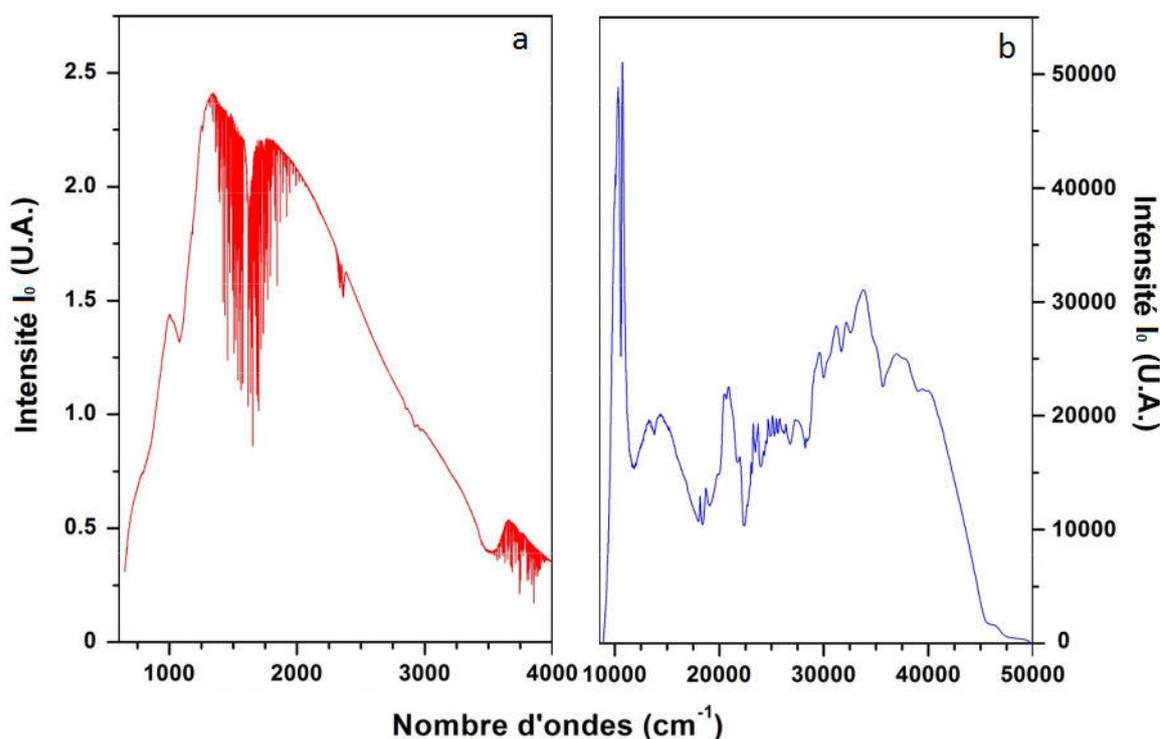


FIGURE 3.10 – Enregistrement du "Background" (Intensité I_0) avec en rouge le "background" de l'IRTF et en bleu celui de l'UV-visible.

Ensuite, pour finaliser l'étape d'enregistrement des spectres de référence, il faut de nouveau faire un enregistrement de l'intensité des sources qui, si elles sont stables permettent d'obtenir les spectres de référence (appelés couramment "blanc"), qui correspondent aux spectres sans extinction ($I_{ext,IRFT} = I_{ext,UV} = 0 \forall \lambda$) comme l'illustre la **Figure 3.11**.

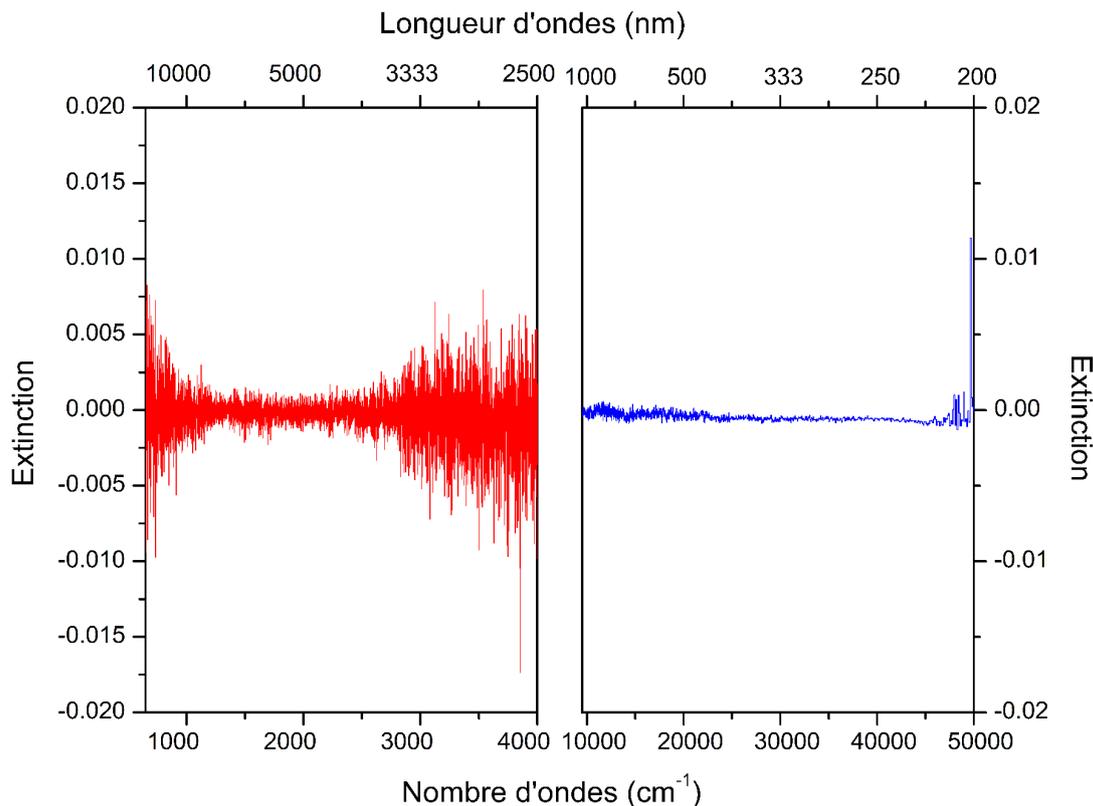


FIGURE 3.11 – Enregistrement des spectres de référence avec en rouge celui de l'IRTF et en bleu celui de l'UV-visible.

3ème étape - Enregistrement des spectres d'extinction et de la distribution en taille.

Pour mettre en suspension les cendres, il est nécessaire de démarrer l'agitation à l'aide de la rotation du barreau aimanté. Puis, il faut attendre d'observer que la concentration en aérosols soit stable grâce à l'APS qui la mesure en temps réel. La stabilité de la concentration est essentielle, car elle permet de s'assurer que la concentration mesurée par l'APS est identique à celle contenue dans les spectromètres. Une fois que la concentration est stabilisée, une acquisition peut être lancée. Le spectre d'extinction de l'UV-visible et de l'IR, ainsi que la distribution en taille sont enregistrés simultanément.

4ème étape - Vérification de l'absence d'accumulation dans les spectromètres.

Cette étape consiste à arrêter l'agitation magnétique, puis à attendre qu'aucune particule ne soit détectée par l'APS. Une fois que l'on s'est assuré qu'aucune particule n'était présente dans le montage, une nouvelle acquisition est lancée. De ce fait, si au cours de

l'expérience une accumulation de particules s'est produite dans les cellules et notamment sur les miroirs et les fenêtres, celles-ci seront détectées. Le spectre d'extinction mesuré ne sera alors pas identique au spectre de référence du début. C'est pourquoi, cette étape est cruciale car elle permet de s'assurer que l'extinction mesurée est bien due uniquement aux aérosols en suspension.

3.2.2 Mesure de l'extinction des aérosols volcaniques

La mesure de l'extinction des particules de cendres volcaniques se fait à l'aide de deux spectromètres (IRTF et UV-visible). La combinaison de ces appareils nous permet d'obtenir un spectre d'extinction de 650 à 4000 cm^{-1} pour l'IRTF et un autre de 9500 à 40000 cm^{-1} pour l'UV-visible. Toutefois, les domaines spectraux ont été réduits à 690-3000 cm^{-1} pour l'IR et 9500-32500 cm^{-1} pour l'UV-visible. Cette restriction est justifiée par un bruit plus conséquent sur les bords du domaine spectral de l'IR menant à un rapport signal sur bruit inférieur à 10 et un faible pouvoir de transmission de la fibre optique utilisée pour l'UV-visible. En effet, dans le domaine spectral de l'UV-visible, en deçà de 9500 cm^{-1} et au dessus de 32500 cm^{-1} , le rapport signal sur bruit était trop faible pour pouvoir exploiter les spectres d'extinction dans cette gamme de nombre d'ondes.

La procédure expérimentale prévoit un enregistrement de 180 scans d'une seconde pour l'IRTF. Concernant l'UV-visible, celui-ci fait 3600 scans de 0.05 secondes. Enfin, 3 enregistrements de 60 secondes sont effectués par l'APS permettant ainsi de vérifier que la concentration dans les spectromètres est bien constante au cours de l'acquisition. Dans le cas où la concentration mesurée par l'APS varie de plus de 10%, le spectre n'est pas pris en compte et un nouvel enregistrement est lancé. Les spectres d'extinction sont calculés à partir des équations suivantes :

$$I_{ext,IRTF} = -\log\left(\frac{I_{IRTF}}{I_0}\right) \quad (3.1)$$

$$I_{ext,UV} = -\log\left(\frac{I_{UV} - I_{Dark}}{I_0 - I_{Dark}}\right) \quad (3.2)$$

Avec $I_{ext,IRTF}$ et $I_{ext,UV}$ l'extinction dans l'IR et dans l'UV-visible, I_{IRTF} et I_{UV} l'intensité transmise respectivement dans l'IR et dans l'UV-visible. Enfin, I_{Dark} représente le bruit numérique du détecteur et qui est mesuré quand les lampes sont éteintes. Les spectres d'extinction ainsi mesurés sont dit "bruts" et contiennent le bruit des appareils de mesure. Toutefois, les longueurs des trajets optiques n'étant pas les mêmes (10m pour l'IR et 1m pour l'UV-visible), il est nécessaire de multiplier l'extinction de l'UV-visible par 10 pour obtenir des trajets optiques homogènes. Ensuite, les spectres d'extinction sont lissés permettant de réduire le bruit. La **Figure 3.12** montre les spectres d'extinction "bruts" et lissés des cendres de Chaitén de l'IR à l'UV-visible.

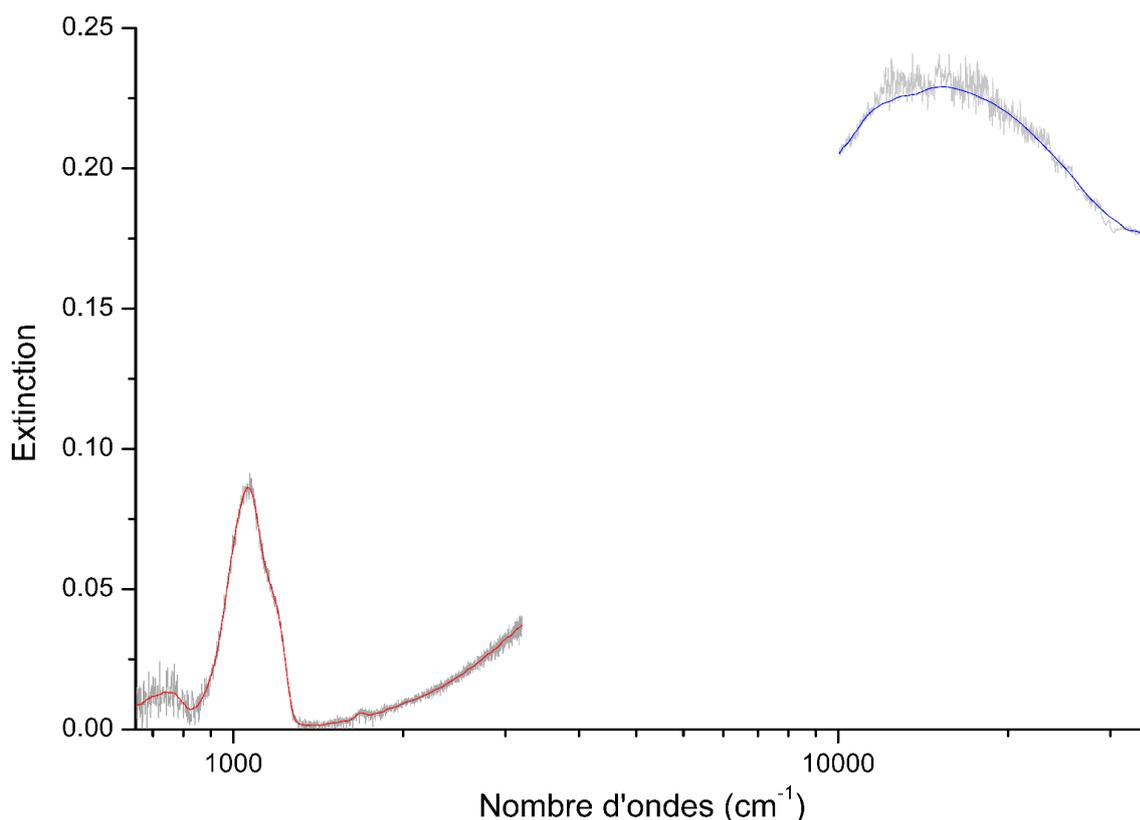


FIGURE 3.12 – Spectres d'extinction "bruts" (en gris clair) et lissés des cendres de Chaitén de l'IR (en rouge) à l'UV-visible (en bleu).

De plus, comme évoqué dans le chapitre 2 (voir section 2.3.3), les relations de Kramers-Kronig nécessitent l'intégration sur un domaine spectral infini et continu. Il est à noter que le dispositif expérimental ne permet pas de couvrir le domaine spectral de 3000 à 9500

cm^{-1} . De ce fait, le spectre d'extinction a dû être extrapolé pour ces nombres d'ondes, ainsi que pour les nombres d'ondes inférieurs à 650 cm^{-1} et supérieurs à 32500 cm^{-1} (section 2.3.3.1). Cependant, les résolutions spectrales de l'IR (1 cm^{-1}) et de l'UV-visible (0,5 nm) ne sont pas les mêmes. C'est pourquoi, une interpolation dans l'UV-visible a été réalisée afin d'obtenir un "pas" homogène de 1 cm^{-1} dans tout le domaine spectral. Les **Figure 3.13** et **3.14** représentent respectivement les spectres d'extinctions "bruts" et "lissés" des volcans Chiliens, et des volcans Islandais et Italien.

Les spectres d'extinction enregistrés montrent la présence des bandes de vibrations de SiO_2 qui, selon les analyses FRX menées, est le composant majoritaire des cendres volcaniques. Selon la composition chimique et la distribution en taille de ces cendres, la position spectrale de la bande principale et des bandes secondaires de vibrations de SiO_2 change. En effet, la bande principale de vibration correspondant au mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O (*Kitamura et al., 2007*) se situe au minimum à 1013 cm^{-1} pour Grimsvötn et au maximum à 1060 cm^{-1} pour Puyehue Cordón Caulle. Les bandes secondaires situées vers 800 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O (*Kitamura et al., 2007*). Concernant la partie UV-visible des spectres, la position spectrale du maximum varie également. Cette variation du maximum est directement liée à la distribution en taille de l'échantillon mais aussi à la partie réelle de l'indice de réfraction comme le montre la **Figure 3.15**.

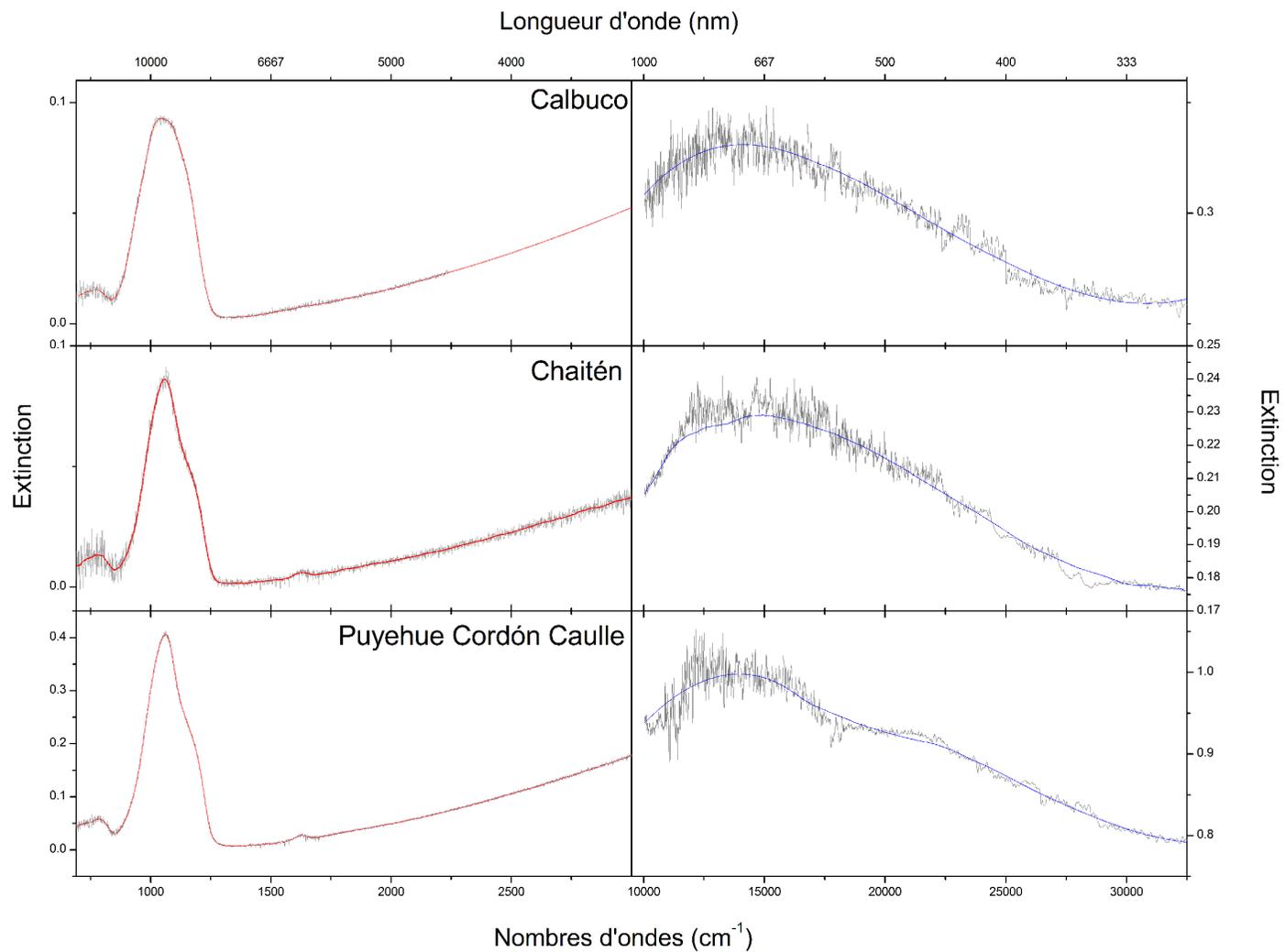


FIGURE 3.13 – Spectres d'extinction des échantillons des volcans Chiliens. Les courbes rouges et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lisses et "bruts" enregistrés à l'aide de l'IRTE. Les courbes bleues et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lisses et "bruts" enregistrés à l'aide du spectromètre UV-visible.

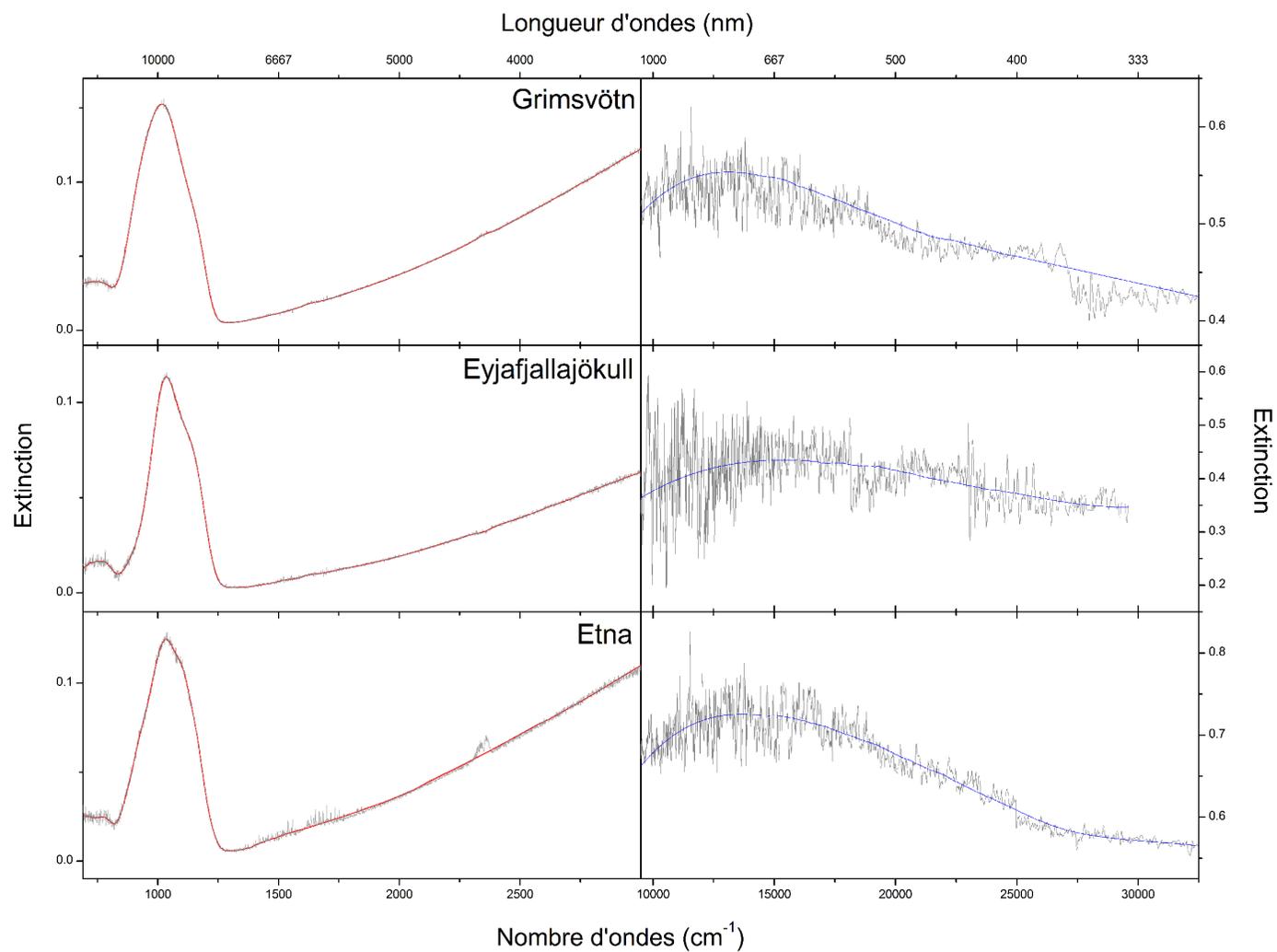


FIGURE 3.14 – Spectres d'extinction des échantillons des volcans Islandais et Italien. Les courbes rouges et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lissés et "bruts" enregistrés à l'aide de l'IRTF. Les courbes bleues et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lissés et "bruts" enregistrés à l'aide du spectromètre UV-visible.

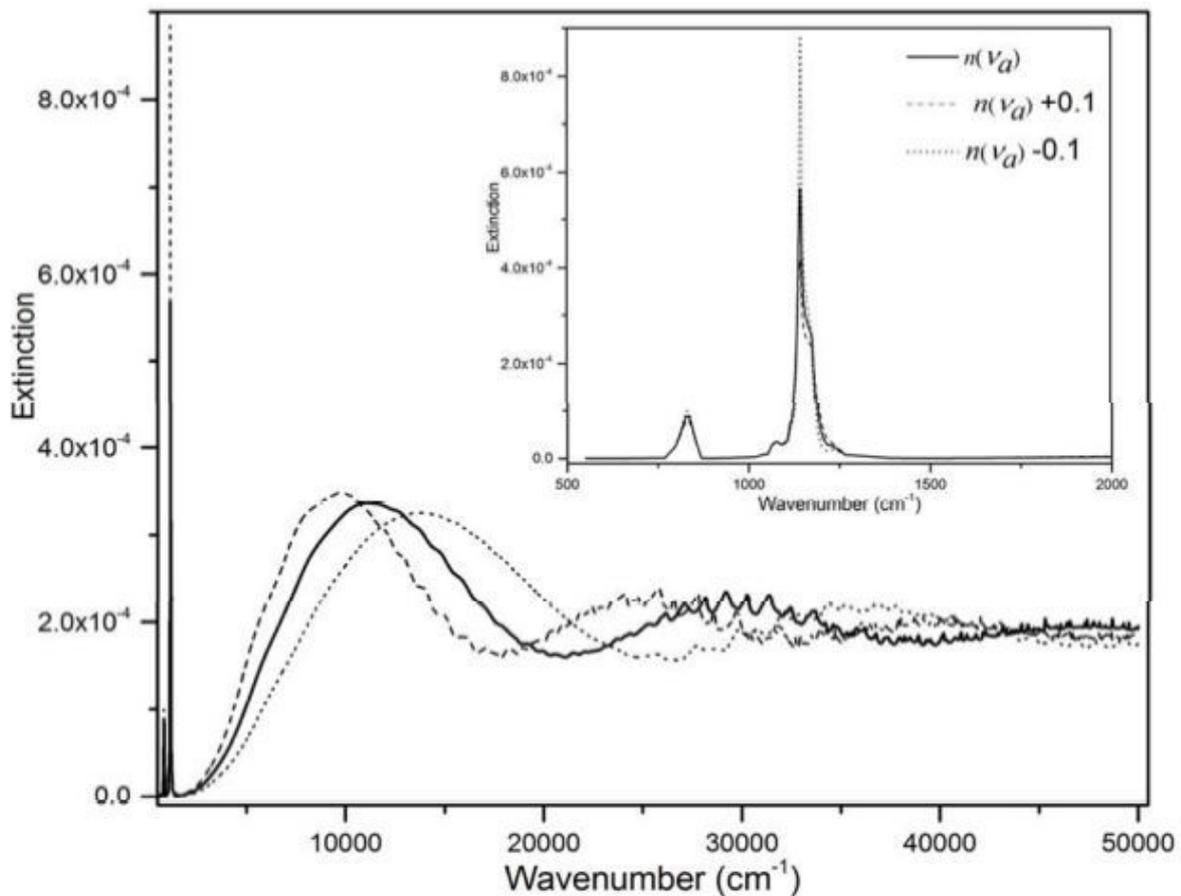


FIGURE 3.15 – Spectres d’extinction de particules amorphes de silices simulés à partir de la théorie de Mie d’après Herbin et al 2017.

La **Figure 3.15** montre que la partie IR du spectre d’extinction est impactée par la variation de la valeur de l’indice réel *a priori*, notamment au niveau de l’intensité du mode principal de vibration à environ 1100 cm^{-1} . De plus, cet effet est encore plus marqué dans la région spectrale de l’UV-visible, avec en particulier le changement de la position spectrale et de l’intensité du maximum de l’oscillation au-dessus de 5000 cm^{-1} . On en déduit donc que pour une distribution en taille donnée, la position spectrale du maximum d’extinction dans la région spectrale de l’UV-visible dépend directement de la valeur de l’indice réel *a priori*. Afin de rendre compte plus précisément de ces variations spectrales et des différentes formes des bandes d’absorption, la **Figure 3.16** montre un zoom des spectres d’extinctions lissés et normalisés dans l’IR thermique et l’UV-visible pour les 6 échantillons de cendres volcaniques.

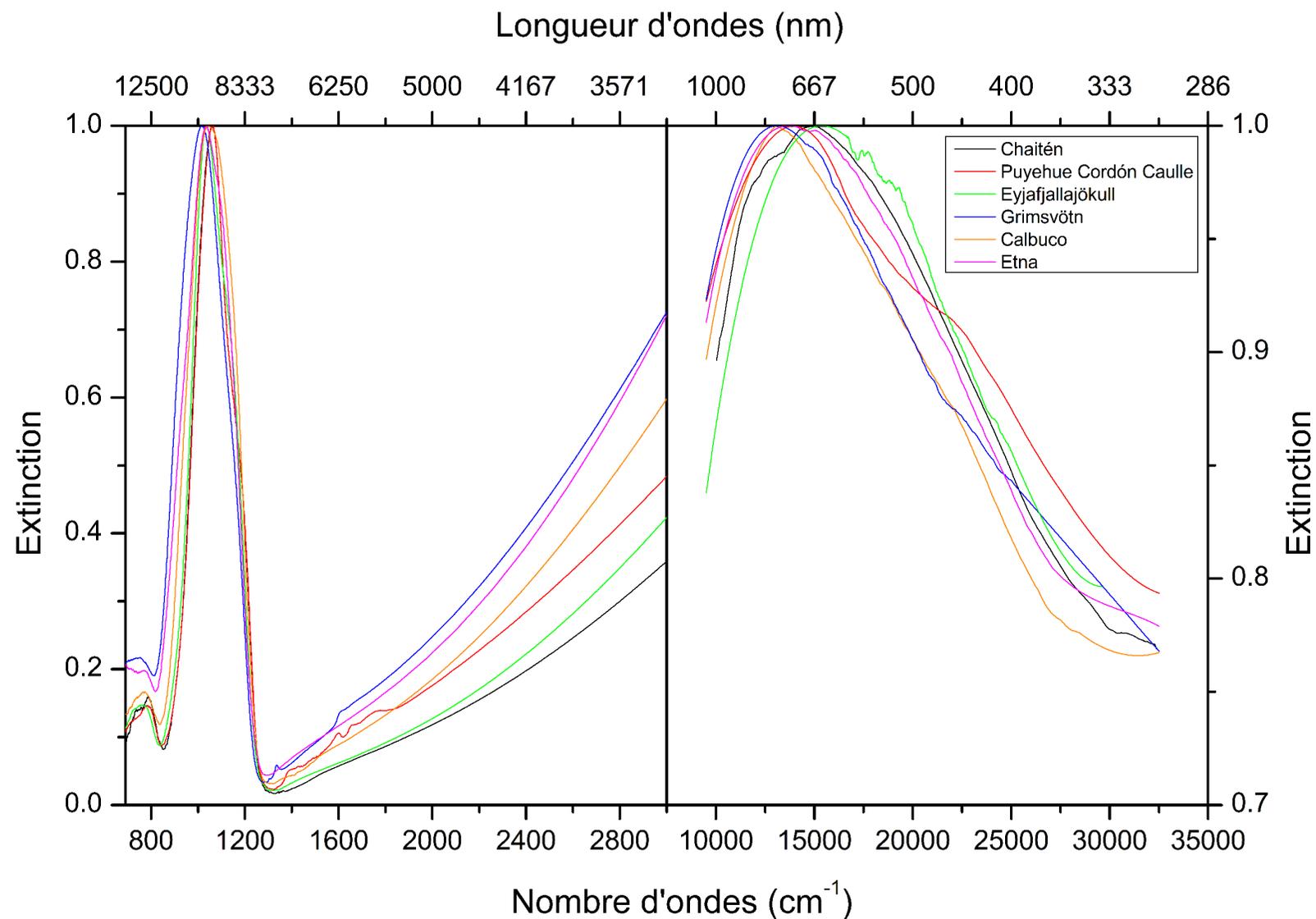


FIGURE 3.16 – Spectres d'extinctions lissés et normalisés. La partie gauche représente les spectres d'extinctions des 6 échantillons de cendres dans l'Infrarouge (690-3000 cm^{-1}). La partie droite représente les spectres d'extinctions dans l'UV-visible (9500-32500 cm^{-1}).

3.2.3 Distribution en taille

Les mesures de la distribution en taille, en parallèle de l'extinction, sont les données d'entrée constituant la base de l'algorithme d'inversion utilisée pour restituer les indices réels et imaginaires. La **Figure 3.17** présente les distributions en taille des 6 échantillons de cendres volcaniques.

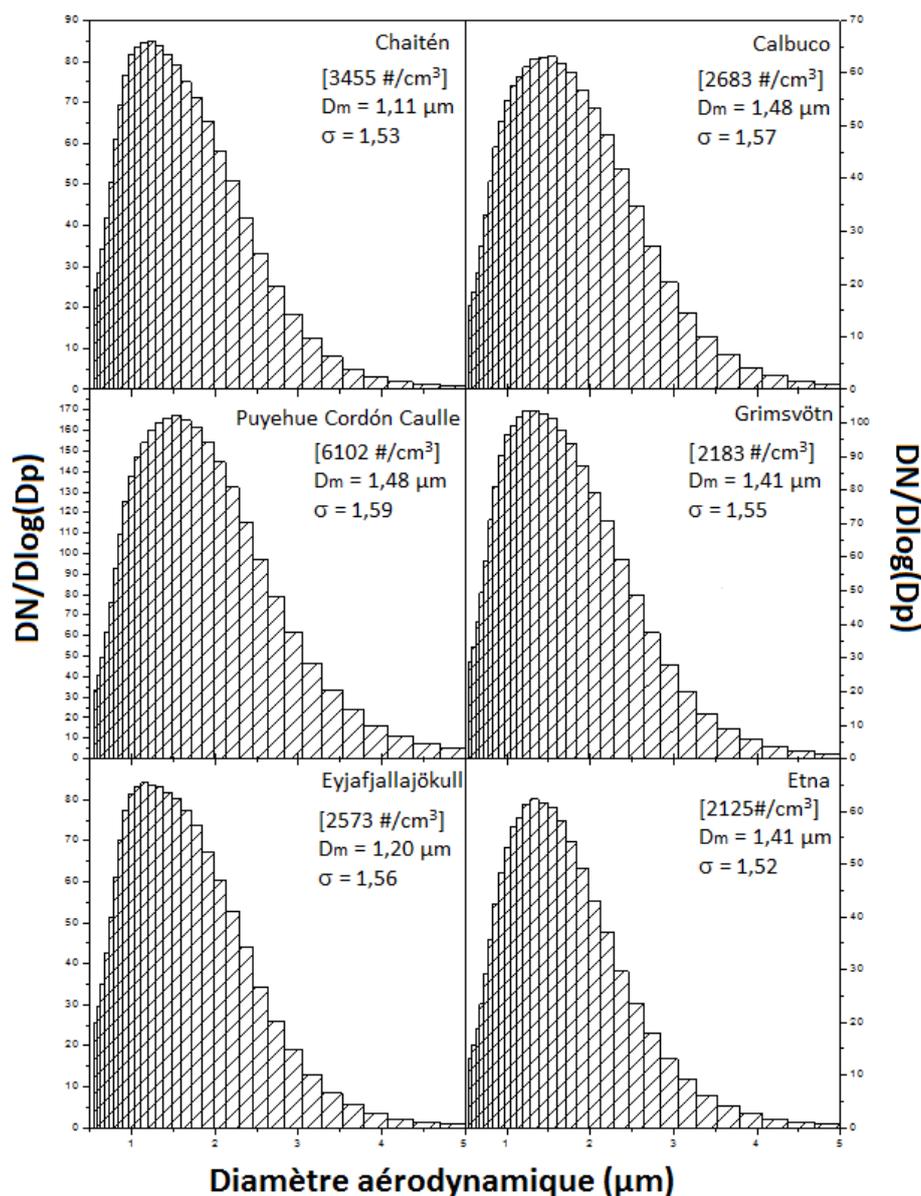


FIGURE 3.17 – Distributions en taille des 6 échantillons de cendres volcaniques.

Pour les différentes distributions, on constate que les diamètres médians sont proches pour tous les échantillons. Pourtant, l'analyse MEB montre que selon l'échantillon, les diamètres peuvent être très différents. En effet, la méthode de mise en suspension utilise

l'agitation magnétique, ce qui, par abrasion, génère des particules de petites tailles (1-2 μm) qui seront remises en suspension. De plus, la présence d'un volume tampon assure l'élimination de la fraction grossière des particules dans le reste du montage expérimental. En définitif, le dispositif de génération utilisé, favorise la remise en suspension et le transfert de particules autour de 1,5 μm . Toutefois, de nombreux paramètres tels que l'efficacité de comptage, la densité ou encore le facteur de forme χ influent sur le traitement des données restituées par l'APS.

3.2.3.1 L'efficacité de comptage η

Concernant les distributions en taille, il est important de préciser que l'utilisation de l'APS requiert quelques corrections, notamment au niveau de la concentration lorsque l'on travaille avec des particules en dessous de 5 μm . En effet, l'APS est connu pour avoir une réduction significative de l'efficacité de comptage fractionnaire, η , pour des rayons aérodynamiques inférieurs à 5 μm . *Thornburg et al. (1999)* a déterminé l'efficacité de comptage qui dépendant du rayon des particules et de l'instrument. Cette étude compare la concentration en particules de polystyrène monodisperses (dont le rayon est compris entre 0,15 et 5 μm) mesurée par l'APS à celle récoltée par un impacteur en cascade. L'efficacité de comptage déterminée par *Thornburg et al. (1999)* obéit à la courbe de régression empirique :

$$\eta = 0,055[\log(20r_a)]^{6,60} \quad (3.3)$$

Avec r_a le rayon aérodynamique de la particule. La **Figure 3.18** montre l'impact de l'efficacité de comptage sur la distribution en taille. L'impact de la prise en compte de l'efficacité de comptage est remarquable notamment sur les faibles diamètres. Ainsi, la concentration des petites particules est de 100 à 200 fois supérieure lorsque l'on prend l'efficacité de comptage en considération. Comme les petites particules contribuent à la diffusion, les sous-estimer conduirait à sous-évaluer l'extinction des spectres que l'on souhaite simuler.

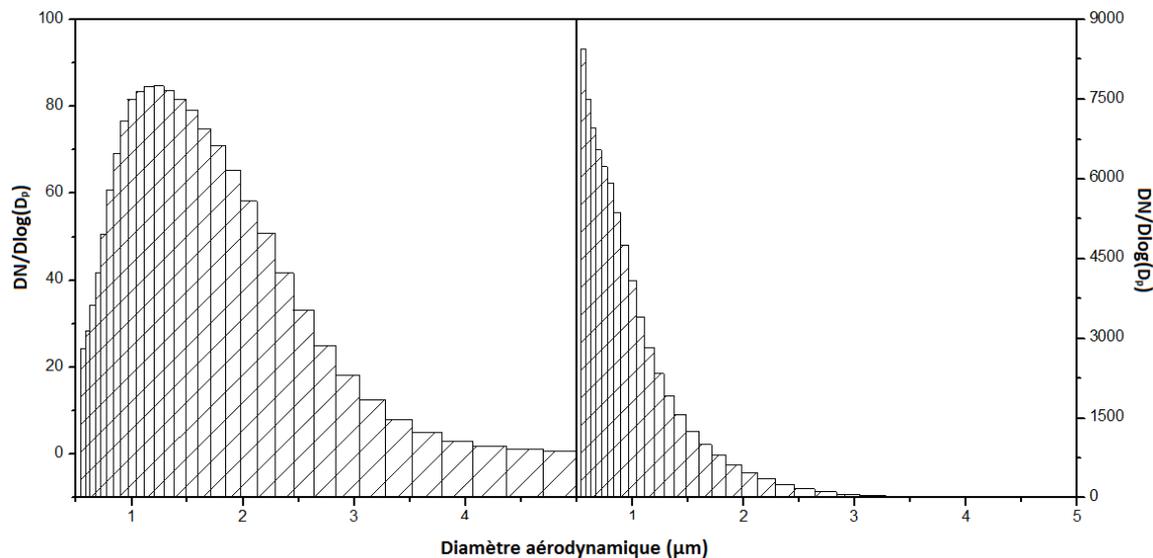


FIGURE 3.18 – Effet de la prise en compte de l'efficacité de comptage sur la distribution en taille de Chaitén. A gauche est présentée la distribution en taille sans correction et à droite, avec la prise en compte de l'efficacité de comptage (équation 3.3).

De ce fait, dans le but de reproduire les spectres d'extinction mesurés en laboratoire, la distribution en taille a été corrigée avec la relation 3.3. Toutefois, la correction de l'efficacité de comptage est propre à chaque modèle d'APS. L'utilisation de l'équation 3.3 reste une approximation de la correction de la concentration car nous n'utilisons pas le même analyseur de granulométrie. Afin de vérifier si l'équation 3.3 pouvait s'adapter à notre APS, nous avons simulé trois spectres d'extinction en utilisant (1) la distribution en taille sans correction (2) la distribution en taille en prenant en compte l'équation 3.3 et (3) en appliquant la loi de l'optique géométrique (Voir section 1.4.2.1 eq 1.6). En effet, nous savons que pour des nombres d'ondes élevés ($>25000 \text{ cm}^{-1}$) l'extinction suit la loi de l'optique géométrique. Ainsi, comme l'extinction est proportionnelle à la concentration, la comparaison de ces trois spectres permet de savoir si la correction appliquée à la concentration est satisfaisante.

La **Figure 3.19** montre que lorsque l'on ne prend pas en compte l'efficacité de comptage, l'extinction (soit la concentration) est divisée par 4 dans l'UV. En définitif, l'apport de la correction par l'équation 3.3 est prépondérante dans la correction de la concentration mesurée par l'APS.

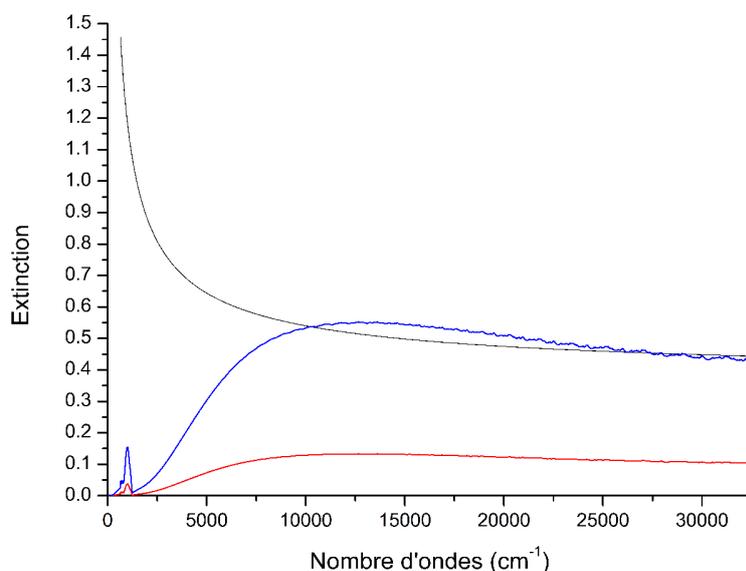


FIGURE 3.19 – Spectres d’extinction simulés à partir de (1) la distribution en taille sans correction (courbe rouge) (2) la distribution en taille en prenant en compte l’équation 3.3 (courbe bleue) et (3) en appliquant la loi de l’optique géométrique (courbe noire).

3.2.3.2 Détermination de la densité

L’APS mesure un diamètre aérodynamique qui est défini comme le diamètre d’une sphère de densité unitaire ayant la même vitesse de chute que la particule d’intérêt, dans un fluide au repos. Cependant, la procédure numérique établie pour restituer l’indice complexe de réfraction utilise une distribution en taille avec des diamètres géométriques. C’est pourquoi, il est impératif de convertir le diamètre aérodynamique en diamètre géométrique. Toutefois, connaissant le diamètre aérodynamique D_A (en μm) d’une particule, il est possible de calculer son diamètre géométrique D_G (en μm) en appliquant l’équation suivante (DeCarlo et al., 2004) :

$$D_G = D_A \sqrt{\frac{\chi \rho_0}{\rho}} \quad (3.4)$$

Avec ρ_0 la masse volumique de l’eau (1000 kg.m^{-3}), ρ la masse volumique des particules exprimée en kg.m^{-3} et χ le facteur de forme permettant de corriger la non sphéricité des particules. Il est donc essentiel de connaître à la fois la densité des particules mais

également leur facteur de forme χ . Concernant l'évaluation de la densité, une approche par combinaison linéaire a été effectuée. Celle-ci consiste à utiliser les données FRX sur la composition chimique combinées à la densité brute des roches suivant l'équation suivante :

$$d_e = \sum_i C_i d_i \quad (3.5)$$

Avec d_e la densité estimée de la cendre, C_i le pourcentage massique de l'espèce i constituant la cendre et d_i la densité de la roche brute. Le **Tableau 3.4** montre les densités estimées pour les différents échantillons.

Oxydes	Densité matériaux	Chaitén	Puyehue Cordón Caulle	Calbuco	Grimsvötn	Eyjafjallajökull	Etna
SiO ₂	1,8	0,741	0,696	0,563	0,475	0,586	0,465
Fe ₂ O ₃	5,24	0,016	0,040	0,073	0,17	0,088	0,114
Al ₂ O ₃	3,95	0,141	0,141	0,191	0,128	0,154	0,178
CaO	3,35	0,016	0,020	0,085	0,108	0,047	0,117
MgO	3,58	0,002	0,004	0,018	0,047	0,017	0,041
TiO ₂	4,23	0,001	0,005	0,008	0,031	0,013	0,018
Na ₂ O	2,27	0,044	0,054	0,045	0,030	0,061	0,038
K ₂ O	2,35	0,033	0,031	0,008	0,005	0,023	0,020
MnO	5,37	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
SO ₃	1,92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
P ₂ O ₅	2,39	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,003
Densité estimée	-	2,24	2,35	2,68	3,01	2,63	2,91

TABLEAU 3.4 – Estimation de la densité des particules échantillonnées en utilisant une approche par combinaison linéaire.

Dans le but de vérifier l'approximation, quelques valeurs ont été comparées à la littérature. Pour l'éruption de l'Eyjafjallajökull en 2010, [Bonadonna et al. \(2011\)](#) ont mesuré une densité de $2,738 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les cendres contre $2,63 \text{ g.cm}^{-3}$ dans notre cas. Pour l'éruption de Askja 1975 (type rhyolitique) [Beckett et al. \(2015\)](#) ont reporté une densité de $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$. En comparaison, nous avons des valeurs de $2,235 \text{ g.cm}^{-3}$ et $2,346 \text{ g.cm}^{-3}$ pour Chaitén et Puyehue Cordón Caulle (type rhyolitique) ce qui correspond à la valeur de densité mesurée par [Beckett et al. \(2015\)](#).

3.2.3.3 Le facteur de forme χ

Une fois la densité déterminée, il est possible d'évaluer le facteur de forme χ . Pour fixer ce paramètre, plusieurs simulations de spectres ont été effectuées dans le but de reproduire au mieux le spectre enregistré par les spectromètres. Afin de vérifier si le facteur de forme estimé était satisfaisant, la valeur trouvée a été comparée à celle déterminée par la méthode MEB. Le **Tableau 3.5** rend compte de la comparaison des facteurs de forme estimés par la méthode d'ajustement des spectres d'extinction et par le MEB.

Volcans	Chaitén	Puyehue Cordón Caulle	Calbuco	Grimsvötn	Eyjafjallajökull	Etna
χ_{MEB}	$1,84 \pm 0,79$	$2,04 \pm 0,84$	$1,60 \pm 0,35$	$1,68 \pm 0,38$	$1,80 \pm 0,71$	-
χ_{MEO}	1,86	1,86	1,64	1,64	1,86	1,64

TABLEAU 3.5 – Comparaison des facteurs de forme estimés par la méthode d'ajustement des spectres d'extinction et par le MEB.

Les valeurs de facteurs de forme trouvées à partir des simulations sont en adéquation avec celles déterminées par le MEB. En utilisant la combinaison du facteur de forme et celle de la densité, ainsi que la prise en compte de l'efficacité de comptage, les distributions en taille ont été corrigées. Nous disposons désormais de tous les paramètres d'entrées de l'algorithme d'inversion afin de déterminer les indices réels et imaginaires des échantillons de cendres volcaniques.

3.3 Indices complexes de réfraction restitués

Les parties réelles $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'indice complexe de réfraction $m(\tilde{\nu})$ ont été déterminées à partir de l'algorithme d'inversion présenté au chapitre précédent (voir section 2.3.1). La forme soustraite simple des relations de Kramers-Kronig (SSKK), la méthode d'estimation optimale (MEO) et la théorie de Mie sont associées dans un processus itératif. Cet algorithme utilise le spectre d'extinction et la distribution en taille enregistrés et présentés dans la section précédente comme données d'entrée.

L'estimation initiale de la partie imaginaire κ est obtenue à partir de la théorie de Rayleigh sur l'ensemble du domaine spectral ($690 - 32500 \text{ cm}^{-1}$). L'hypothèse de la théorie

Rayleigh est valide lorsque la taille de la particule est un ordre de grandeur inférieur à la longueur d'onde. Lorsque la longueur d'onde diminue ($< 10 \mu\text{m}$), la théorie de Mie devient prépondérante et la théorie Rayleigh ne peut plus être utilisée. Néanmoins, cette dernière théorie permet de fournir une estimation initiale de la partie imaginaire κ . Ces valeurs, si distantes soient-elles des valeurs attendues, sont réajustées par la MEO. La forme soustraite simple de l'équation de Kramers-Kronig est ensuite appliquée pour calculer la partie réelle n . Cette forme soustraite nécessite un point d'ancrage, $n(\tilde{\nu}_a)$, correspondant à la valeur de n à une fréquence choisie dans la région de l'UV-visible, où l'extinction est maximale. L'estimation initiale de $n(\tilde{\nu}_a)$ est ajustée jusqu'à minimiser la différence entre le spectre d'extinction expérimental enregistré dans la région spectrale de l'UV-visible et le spectre d'extinction calculé en utilisant la théorie de Mie et la distribution en taille. Le **Tableau 3.6** résume les paramètres *a priori* fixés ainsi que les erreurs sur les indices de réfractions restitués.

Volcans	n_a	$\nu_a (\text{cm}^{-1})$	Amplitude maximale de κ	$\nu(\kappa) (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}} (\%)$	Nombre d'itérations	S/B (IR)	S/B (UV)	$\sigma_a (\%)$	$\Delta n (\%)$	$\Delta \kappa (\%)$
Chaitén	1,51	14792	1,56	981	0,63	16	50	50	4	1,3	2,8
Puyehue Córdon Caulle	1,52	13930	1,41	993	1,61	16	150	60	4	3,1	3,8
Calbuco	1,59	13971	1,26	971	0,63	15	90	30	5	1,7	2,7
Grimsvötn	1,61	12972	1,14	924	0,76	17	160	20	4	2,1	3,1
Eyjafjallajökull	1,59	14709	1,44	986	0,66	16	50	10	5	2,5	3,2
Etna	1,63	13537	0,87	992	0,67	15	60	30	5	2,2	2,4

TABLEAU 3.6 – Tableau récapitulatif des paramètres *a priori* ainsi que des erreurs sur les indices de réfractions restitués.

n_a représente l'indice réel *a priori* permettant d'initier la procédure d'itération, ν_a correspond à la fréquence à laquelle a été choisi l'*a priori* et σ_a est associé à la variabilité donnée à la valeur de l'*a priori*. $\nu(\kappa)$ est défini comme la fréquence correspondant au maximum de l'indice imaginaire, $\Delta\kappa$ et Δn représentent respectivement l'erreur totale sur la restitution de partie imaginaire et sur la partie réelle de l'indice complexe de réfraction. Les parties réelles et imaginaires restituées à partir de l'algorithme d'inversion sont présentées dans la **Figure 3.20**. Les paramètres optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ ont été restituées avec une erreur maximale de 3,8% sur la partie imaginaire et 3,1% sur la partie réelle de l'indice complexe de réfraction.

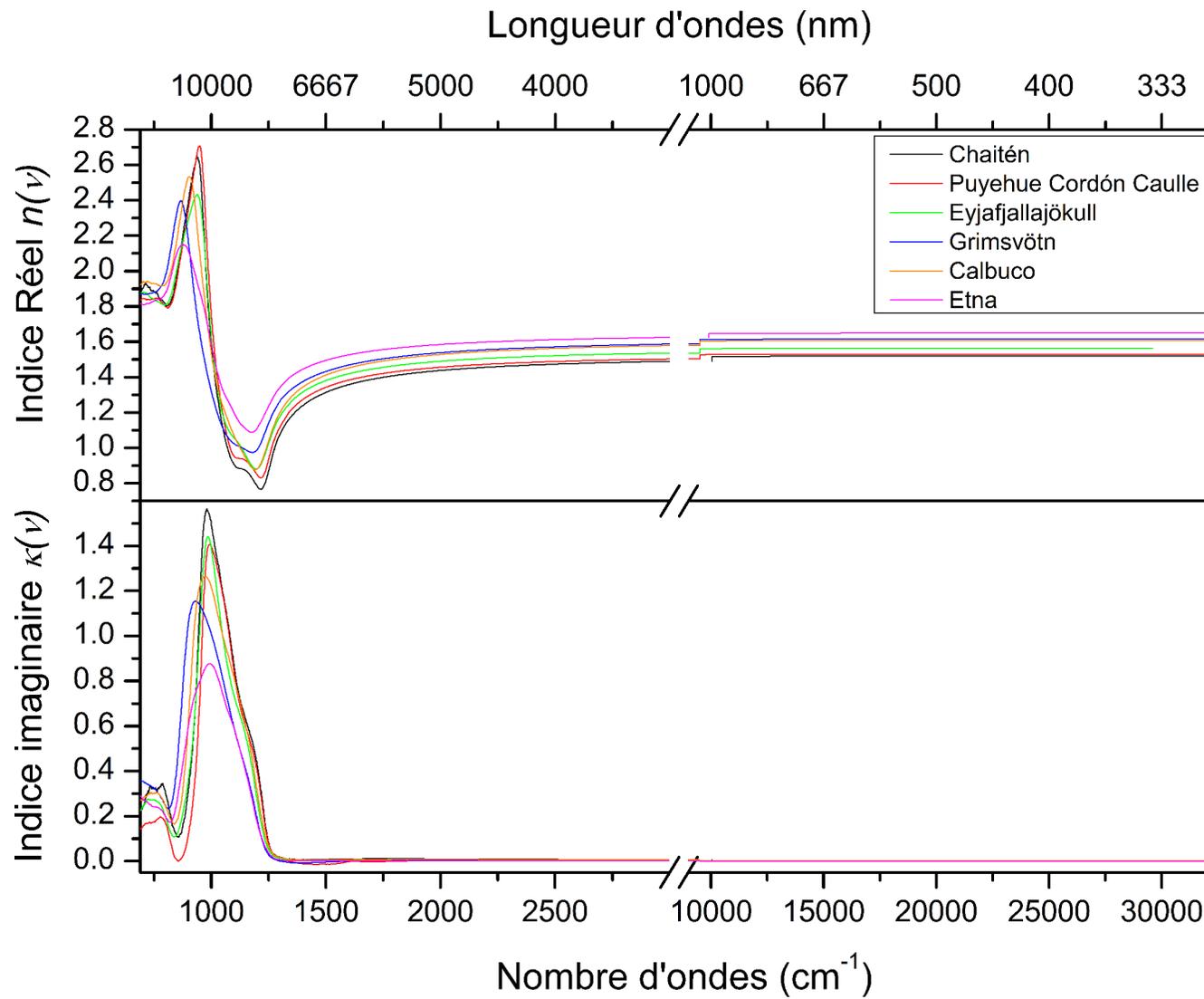


FIGURE 3.20 – Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des 6 échantillons de cendres volcaniques restituées de 690 à 3000 cm^{-1} et de 9500 à 32500 cm^{-1} .

La **Figure 3.21** est un zoom sur la région spectrale de l'infrarouge thermique (690-1500 cm^{-1}) qui correspond à une fenêtre d'étude des aérosols volcaniques (voir chapitre 4). Celle-ci permet de rendre compte de la variabilité des indices. Cette figure met en évidence la variation des indices de réfraction restitués pour les 6 échantillons. Il est à noter que les indices restitués ici sont ceux du matériau et donc indépendants de la distribution en taille. Le petit pic dans la région spectrale vers 12,5 μm résulte de l'absorption de l'énergie de rayonnement provoquant les vibrations Al – O (Ishimoto et al., 2016; King et al., 2004). Ces vibrations provoquent également les minima suivis des maxima observés dans les indices réels de réfraction des échantillons. De 8 à 9 μm , l'indice imaginaire de réfraction varie relativement peu entre les échantillons, alors que pour les longueurs d'ondes plus grandes, la variabilité augmente. Le pic de l'indice de réfraction imaginaire des échantillons varie d'une valeur de 0,87 pour les cendres du mont Etna à une valeur de 1,56 pour l'échantillon de cendres du Chaitén. L'emplacement du pic varie de 10,07 μm pour les cendres du Puyehue Cordón Caulle à 10,82 μm pour les cendres du Grimsvötn. Il y a aussi une variation de la largeur de la bande, avec les cendres de Grimsvötn montrant le pic le plus large et Chaitén affichant le pic le plus étroit. Toutes ces variations spectrales ne peuvent pas être le résultat de la différence de taille des particules mis en suspension. De ce fait, les indices $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ sont uniquement dépendants de la composition chimique des cendres analysées. En effet, selon leur propriétés chimiques, la réponse spectrale des indices de réfraction sera différente. Il est donc essentiel d'établir plusieurs indices complexes de réfraction représentatifs de chaque compositions chimique.

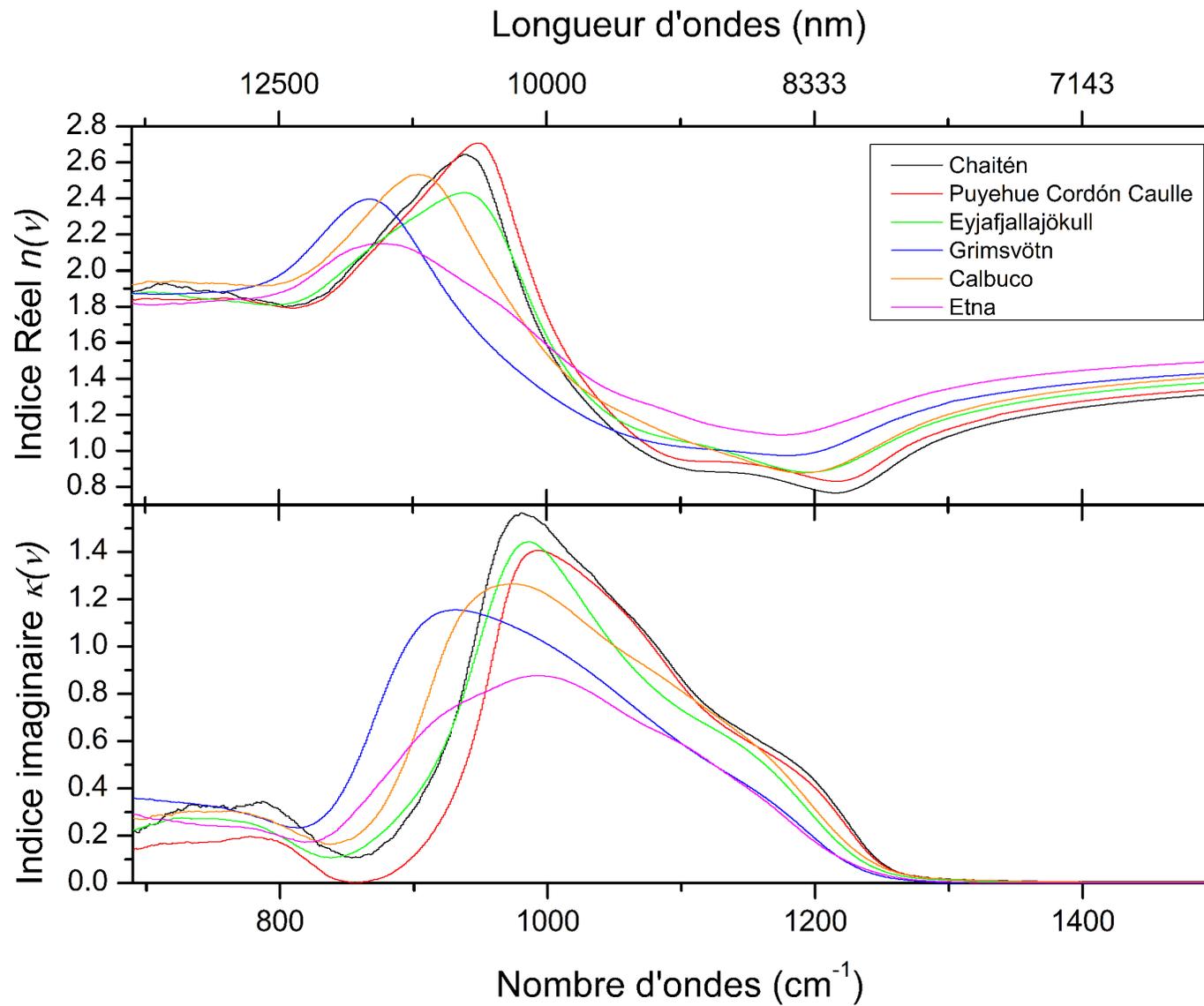


FIGURE 3.21 – Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des 6 échantillons de cendres volcaniques analysés dans la fenêtre d'étude des aérosols volcaniques : de 690 à 1500 cm^{-1} .

3.4 Lien entre les propriétés optiques et la composition chimique des échantillons

Un des objectifs de ce travail de thèse est d'établir le lien entre les propriétés optiques et la composition chimique des cendres volcaniques. Quelques travaux ont été menés sur des échantillons de cendres volcaniques. Ils permettent de restituer leurs propriétés optiques (Reed et al., 2018; Rocha-Lima et al., 2014; Ball et al., 2015). Toutefois, aucun d'entre-eux n'a établi de lien entre ces paramètres optiques et la composition chimique. C'est pourquoi, une étude du comportement de l'indice réel de réfraction en fonction de la composition chimique de nos échantillons a été menée. Celle-ci est effectuée à la longueur d'onde de 550 nm dans le visible car, à cette longueur d'onde, les variations spectrales sont influencées par les valeurs de l'indice réel. De plus, les instruments de télédétection analysent généralement dans le visible, ce qui rend pertinent l'étude à cette longueur d'ondes. La **Figure 3.22** montre la corrélation entre l'indice réel à 550 nm et le pourcentage massique en SiO_2 .

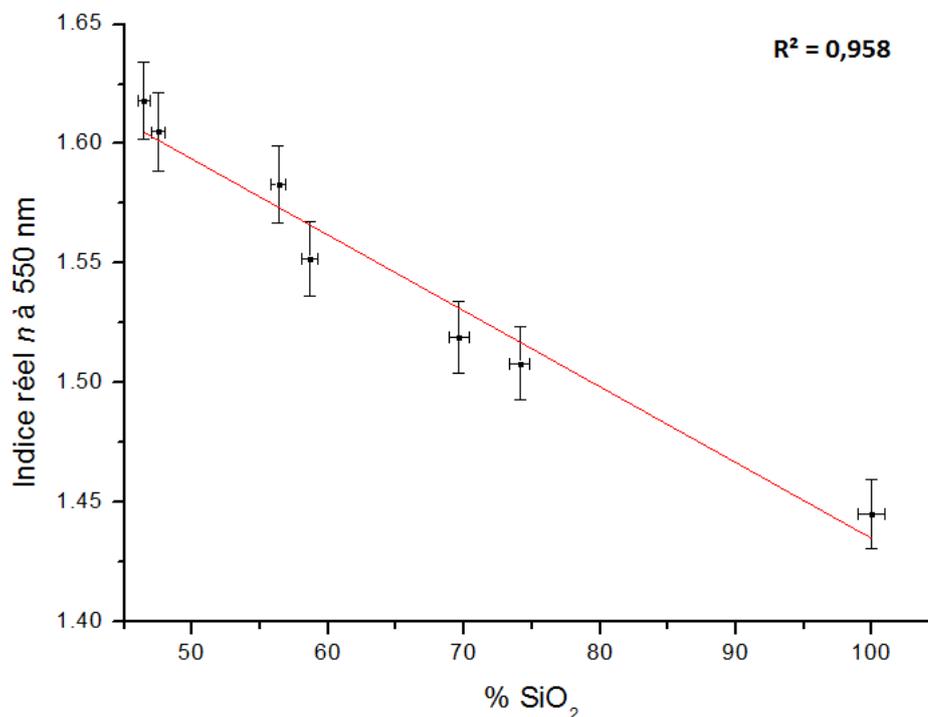


FIGURE 3.22 – Droite de corrélation entre la partie réelle de l'indice complexe de réfraction à 550 nm et le pourcentage massique en SiO_2 . La valeur d'indice à 100% de SiO_2 correspond à l'indice réel de la silice amorphe issue de Hubert et al. (2017).

L'analyse de la **Figure 3.22** met en évidence une nette corrélation entre la partie réelle de l'indice complexe de réfraction et le pourcentage massique en SiO_2 . En effet, le coefficient de corrélation est de 0.958 ce qui permet d'établir que l'indice réel est corrélé de manière linéaire avec le pourcentage massique en SiO_2 . Cette approche de la linéarité entre l'indice réel de réfraction et la composition chimique a déjà été évoquée par **Knolle (1989)**. Celui-ci mesure l'indice réel de réfraction de la silice en déposant successivement des couches de SiO_2 allant de 0% à 100%. Ainsi, **Knolle (1989)** établit un comportement linéaire entre l'indice de réfraction et le pourcentage en silice.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué la méthodologie d'inversion à 6 échantillons d'aérosols "réels". Les ICR de ces échantillons ont été restitués avec de faibles incertitudes ce qui constitue une première dans notre projet de recherche. Ces ICR ont vocation à compléter les bases de données regroupant les mesures optiques des aérosols telle que ARIA afin d'être utilisé par la communauté de la télédétection spatiale. Enfin, pour la première fois, à notre connaissance, le lien entre propriétés optiques et compositions chimiques a été établi pour des particules en suspension.

Dans le chapitre 4, les indices complexes de réfraction ont été appliqués à la télédétection spatiale de 2 panaches de cendres. Le sondeur Infrarouge à haute résolution spectrale (IASI) est utilisé afin de détecter et de quantifier les particules présentes dans ces panaches. L'analyse des spectres mesurés par IASI permet de déterminer (en utilisant les indices de réfractifs appropriés) les paramètres optiques tels que la concentration en aérosols volcaniques, l'épaisseur optique et le rayon effectif des particules.

Chapitre 4

Utilisation des indices complexe de réfraction pour la télédétection spatiale

Sommaire

4.1 Observations des éruptions volcaniques à l'aide de l'interféromètre atmosphérique de sondage dans l'infrarouge (IASI)	112
4.1.1 Présentation de l'interféromètre atmosphérique de sondage dans l'infrarouge (IASI)	112
4.1.1.1 La plateforme satellitaire MetOp	112
4.1.1.2 IASI	113
4.1.2 Sensibilité de l'extinction dans l'IR	114
4.1.3 Expression générale de l'équation de transfert radiatif	117
4.2 Code de transfert radiatif et inversion	119
4.2.1 Le modèle inverse	119
4.3 Influence des paramètres physiques sur les spectres IASI	121
4.3.1 Influence des paramètres non inversés	121
4.3.1.1 Sensibilité à l'indice complexe de réfraction	121
4.3.1.2 l'altitude	122
4.3.1.3 La température de surface	123
4.3.2 Impact des paramètres restitués	124
4.3.2.1 Le rayon géométrique	124

4.3.2.2	Le rapport de mélange volumique	125
4.4	Études de cas sur des éruptions volcaniques intenses	126
4.4.1	Volcan Islandais : Grimsvötn (2011)	126
4.4.1.1	Caractéristiques et observations du panache	126
4.4.1.2	Ajustement des spectres IASI	127
4.4.1.3	Comparaison avec les indices issus de la littérature	130
4.4.2	Volcan du Chili : Puyehue Cordón Caulle (2011)	132
4.4.2.1	Caractéristiques et observations du panache	132
4.4.2.2	Ajustement des spectres IASI	133
4.4.2.3	Comparaison avec les indices issus de la littérature	136
4.5	Généralisation des ICR à tous les volcans	139
4.6	Conclusion	141

Suivant leur nature, les aérosols atmosphériques ont une variabilité spatiale et temporelle importante. De ce fait, les observations par satellite sont devenues cruciales pour surveiller leur transport dans l'atmosphère de l'échelle locale à l'échelle globale (*Kokhanovsky and Leeuw, 2009; Kaufman et al., 2002*). Traditionnellement, la détection des aérosols par satellite permet de sonder une colonne atmosphérique en regardant la surface (visée au nadir) à l'aide de capteurs à large bande, tels que AVHRR (*Stowe et al., 1997*) (du visible à l'IR), TOMS (*Torres et al., 2002*) (UV) et les instruments SAGE (*McCormick et al., 1979*). Ces derniers sont principalement utilisés pour détecter les aérosols et pour déterminer l'épaisseur optique (Cf. *Forster et al. (2007)*). Les instruments de la série SAGE détectent les aérosols et la vapeur d'eau stratosphérique. Quant aux capteurs AVHRR et TOMS, ils ne sont pas conçus pour mesurer les propriétés des aérosols; les barres d'erreurs et les biais inhérents à ces analyses sont donc très importants. Les sondeurs dédiés aux aérosols et aux nuages, tels que MODIS (*King et al., 1992*), MISR (*Kahn et al., 2005*) et POLDER (*Herman et al., 2005; Fan et al., 2008*) offrent respectivement une plage spectrale plus étendue avec plus de canaux, une capacité de visualisation sous plusieurs angles et des mesures en polarisations qui améliorent la précision des paramètres restitués tels que le type d'aérosols ou le rayon effectif. A titre d'exemple, la **Figure 4.1** montre un enregistrement de l'épaisseur optique mesurée par MODIS en avril 2015.

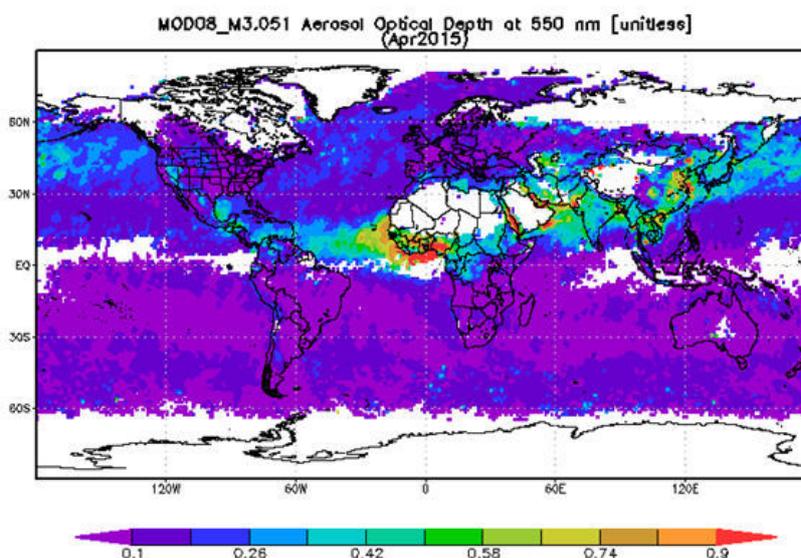


FIGURE 4.1 – Epaisseur optique mesurée par MODIS à 550 nm en avril 2015. L'échelle du bas correspond à la valeur de l'épaisseur optique.

Celle-ci montre la distribution globale des aérosols. Elle met en évidence le transport des poussières désertiques au large de la côte ouest de l'Afrique. Ces aérosols minéraux sont identifiables par une valeur élevée de l'épaisseur optique ($>0,74$).

Outre les mesures passives, les mesures lidar, comme celles effectuées par CALIOP (*Winker et al., 2009*), sont extrêmement utiles pour déterminer l'altitude et l'épaisseur de la couche d'aérosols. Récemment, certains travaux (*Gangale et al., 2010; Clarisse et al., 2010*) ont démontré le potentiel des instruments IR à haute résolution spectrale pour la caractérisation des aérosols, qui présentent de nombreux avantages tels que : la mesure de jour comme de nuit grâce au rayonnement tellurique, une couverture globale 2 fois par jour, la restitution simultanée de la phase gaz et particulaire, ou encore une bonne sensibilité à la nature des particules.

4.1 Observations des éruptions volcaniques à l'aide de l'interféromètre atmosphérique de sondage dans l'infrarouge (IASI)

4.1.1 Présentation de l'interféromètre atmosphérique de sondage dans l'infrarouge (IASI)

4.1.1.1 La plateforme satellitaire MetOp

La plateforme satellitaire **M**étéorologique **O**pérationnel (MetOp - Cf. **Figure 4.2**) fournit des données sur les profils d'humidité relative et de températures qui sont assimilés par les modèles de prévision numérique du temps. La première plateforme (MetOp-A) a été lancée en 2006 puis une nouvelle en 2012 (Metop-B). Enfin, la dernière (MetOp-C) est en orbite depuis le 7 novembre 2018.

La série de trois satellites du programme MetOp a été établie conjointement par l'Agence Spatiale Européenne (ASE) et par l'organisation Européenne pour l'exploitation des SATellites METéorologiques (EUMETSAT). MetOp a été conçue pour fonctionner avec le système de satellites NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), grâce



FIGURE 4.2 – Plateforme satellitaire MetOp.

auquel les deux satellites volent en orbites complémentaires. L'orbite polaire de MetOp est héliosynchrone, de sorte que les satellites passent toujours au même endroit à la même heure locale. A titre informatif, parmi les autres instruments de la plate-forme Metop, il y a aussi l'Advanced SCATterometer (ASCAT), le système de positionnement global (GRAS), le sondeur d'humidité hyperfréquence (MHS), le sondeur de température à micro-ondes évolué (AMSU), le radiomètre avancé à résolution très élevée (AVHRR).

4.1.1.2 IASI

Comme évoqué précédemment, IASI est principalement conçu pour la prévision météorologique afin de mesurer des profils de températures (précision de 1 K à la résolution verticale de 1 km dans la troposphère), ainsi que les profils d'humidité dans la troposphère (10-15 % avec une résolution verticale de 1 à 2 km). IASI est également utilisé pour la chimie atmosphérique dans le but d'estimer et de surveiller, en tant que produits secondaires, les gaz traces, l'ozone, le méthane, le monoxyde de carbone, le N_2O et le CO_2 (colonne totale uniquement). Les spectres atmosphériques sont mesurés avec une résolution spectrale apodisée de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et s'étendent de 645 à 2760 cm^{-1} . Son champ de visée correspond à une matrice de pixels 2×2 circulaires de 12 km de diamètre au sol (résolution spatiale) et fournit des données intégrées sur toute la colonne atmosphérique.

Les mesures sont effectuées tous les 50 km au nadir avec un balayage de 2200 km, ce qui permet une couverture terrestre globale deux fois par jour (9h30 et 21h30 heure locale). Il est à noter que, l'utilisation combinée de l'imageur AVHRR permet de vérifier l'homogénéité des pixels mesurés par IASI. En effet, la résolution spatiale de l'imageur AVHRR est nettement plus fine que celle de IASI (1 km au sol). La **Figure 4.3** illustre le mode de balayage de IASI.

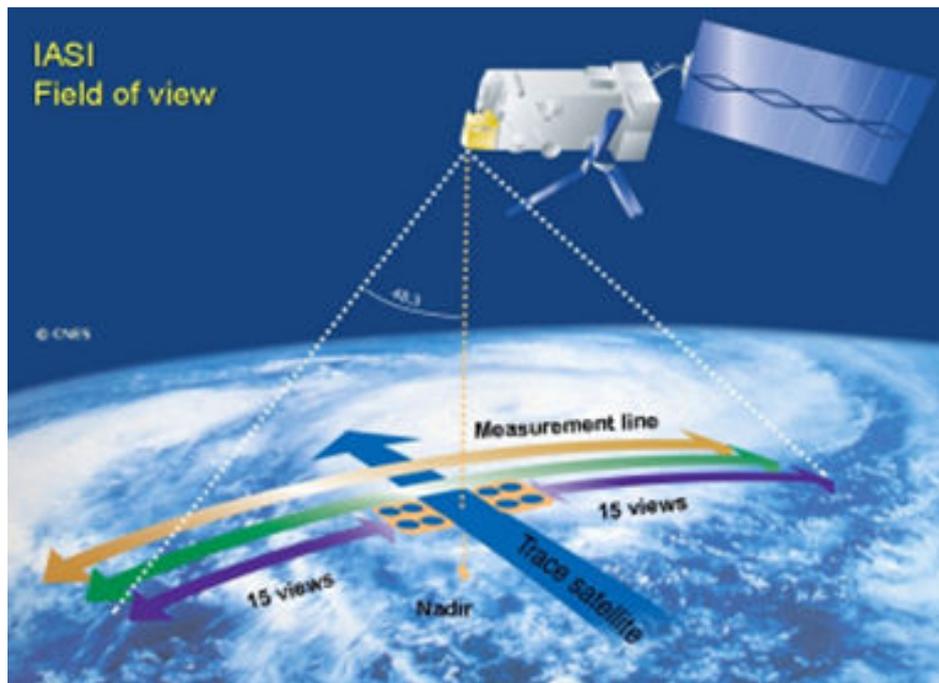


FIGURE 4.3 – Observation du mode de balayage de IASI (CNES).

4.1.2 Sensibilité de l'extinction dans l'IR

Comme présenté précédemment, les sondeurs IR à haute résolution spectrale tel que IASI sont couramment utilisés pour détecter et quantifier la phase gaz. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que l'on s'intéresse au potentiel d'application de ces spectromètres à la mesure des aérosols. Cet intérêt grandissant est justifié par les nombreux avantages qu'offrent l'étude dans ce domaine spectral. En effet, la télédétection spatiale infrarouge à haute résolution spectrale permet d'obtenir des mesures jour/nuit, au-dessus des terres et des océans, de l'échelle régionale à l'échelle globale et donne accès à de nombreux constituants gazeux simultanément aux aérosols et aux nuages.

De plus, les **Figures 4.4a et 4.4b** illustrent la sensibilité de la région IR à la nature physico-chimique des particules.

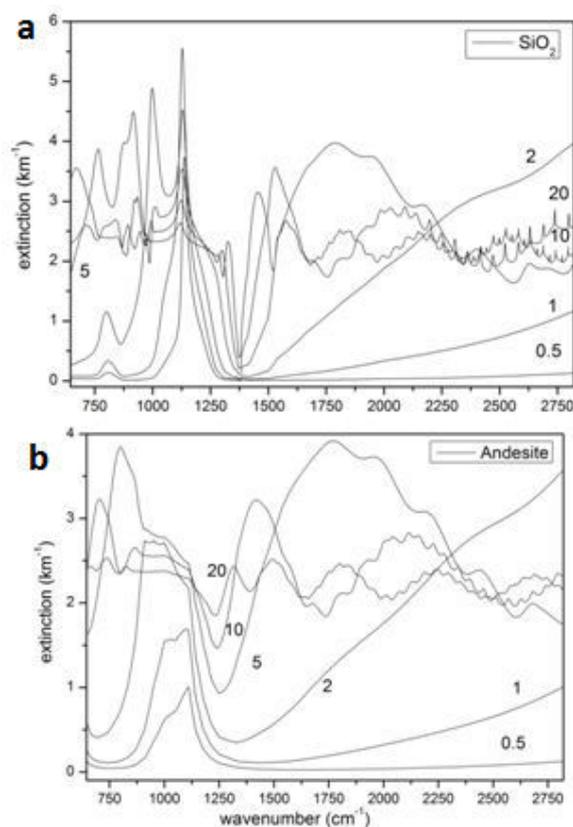


FIGURE 4.4 – Evolution du coefficient d’extinction dans la gamme spectrale IR pour des rayons de particules allant de 0,5 à 20 µm. a) Quartz et b) Andésite

Ces figures représentent les variations spectrales IR de l’extinction pour différents rayons effectifs de 0,5 à 20 µm pour le quartz (100% de SiO₂) et l’andésite (> 60% de SiO₂). On remarque que, d’une part, selon la taille des particules, les spectres mesurés sont fondamentalement différents. Cette variabilité spectrale est issue de la dépendance de l’extinction à la distribution en taille. D’autre part, malgré une composition minéralogique proche, les spectres d’extinction du quartz et de l’andésite sont très différents dans la région spectrale IR, ce qui suggère une forte sensibilité à la composition chimique et donc à l’ICR.

Afin de conforter cette sensibilité au type d’aérosols, une étude utilisant les données IASI a été menée par *Clarisse et al. (2010)*. Cette dernière met en évidence la dépendance spectrale à la composition chimique des cendres volcaniques.

La **Figure 4.5** montre des exemples de spectres en température de brillance T_b enregistrés par IASI durant plusieurs éruptions.

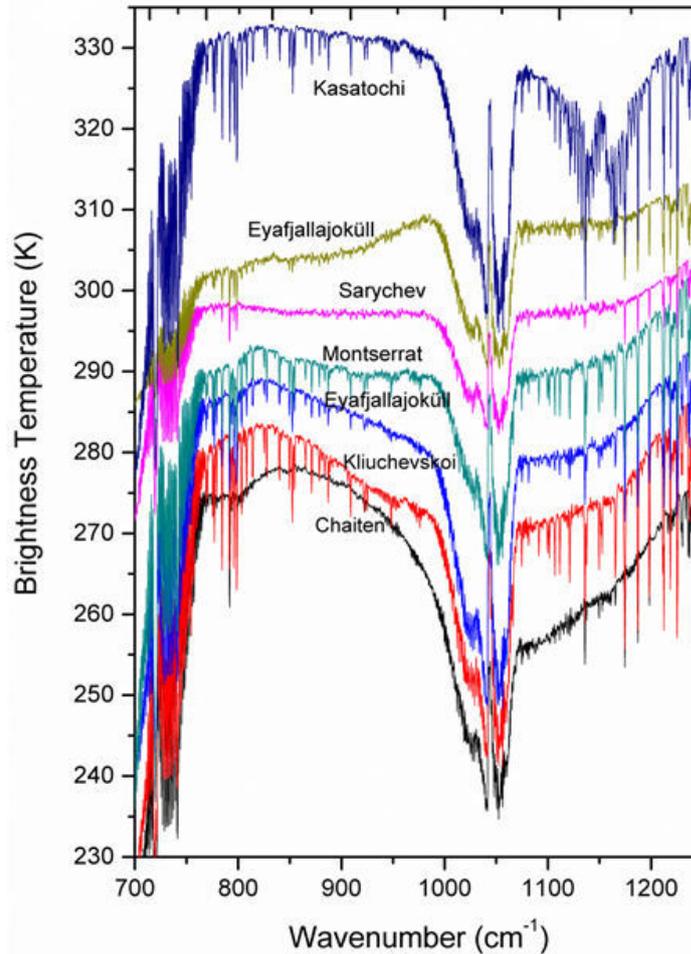


FIGURE 4.5 – Exemples de spectres en températures de brillance observés par IASI durant plusieurs éruptions adapté de *Clarisse et al. (2010)*

Une manière commune de montrer les spectres IASI est de les représenter en fonction de la température de brillance T_b (K). Cette grandeur physique est définie comme la température d'un corps noir délivrant la même luminance que la surface étudiée. Elle s'exprime sous la forme :

$$T_b = \frac{hv}{k} \ln^{-1} \left(1 + \frac{2hv^3}{I_v c^2} \right) \quad (4.1)$$

avec h la constante de Planck ($\text{J}\cdot\text{s}$), ν la fréquence (m^{-1}), k_b la constante de Boltzmann ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$), c la vitesse de la lumière dans le vide ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et I_ν la luminance énergétique spec-

trale ($W.m^{-2}.sr^{-1}.m^{-1}$).

Il est à noter ici que les spectres ont été volontairement décalés en température de brillance pour permettre une meilleure visibilité.

La **Figure 4.5** illustre la variabilité spectrale des différents panaches dues à la diversité de la taille et de la composition chimique des cendres volcaniques. On peut remarquer une bande d'absorption intense entre 1000 et 1070 cm^{-1} caractéristique de la présence d'ozone dans les spectres.

De plus, dans la région spectrale comprise entre 1080 et 1160 cm^{-1} , il est possible d'observer les bandes d'absorption du dioxyde de soufre (SO_2), avec, centré à 1152 cm^{-1} l'élongation symétrique ν_1 et centré à 1362 cm^{-1} l'élongation asymétrique ν_2 (*Karagulian et al., 2010*). Ces bandes sont fortement marquée dans le cas du volcan Kasatochi.

De même, il n'est pas rare d'identifier des cristaux de glace dans les panaches volcaniques frais (*Durant et al., 2008*). Cette contribution est présente dans le spectre du haut de l'Eyjafjallajökull, avec une forte absorption vers 800 cm^{-1} .

Enfin, dans la majorité des cas, on distingue une forme en V prononcée entre 900 et 1200 cm^{-1} que l'on peut assimiler à la présence de cendres volcaniques. Il est donc possible, à partir des mesures IASI, de différencier les types d'aérosols présents dans la colonne atmosphérique sondée.

En outre, Le signal mesuré par les sondeurs IR à haute résolution spectrale sont dépendant de plusieurs paramètres tels que la température de surface, la distribution en taille des particules, ou encore la concentration de la phase gaz. Ainsi, pour extraire toute l'information de ces données, il faut recourir à un modèle d'inversion comme celui explicité dans le chapitre 2. Toutefois, le modèle direct utilisé pour cette application est l'équation de transfert radiatif décrite dans la section suivante.

4.1.3 Expression générale de l'équation de transfert radiatif

L'équation de transfert radiatif décrit la propagation du rayonnement dans l'atmosphère, en prenant en considération les phénomènes de diffusion, d'absorption et d'émission thermique. L'atmosphère peut être discrétisé en couches homogènes et parallèles. Chacune d'entre-elles est alors définie à partir de la température et la pression à ses li-

mites. Ces couches se situent à l'altitude h comprises entre la surface ($z=0$) et le sommet de l'atmosphère ($z=H$). Ainsi, la luminance spectrale L_N , dans le cas d'une visée au nadir, peut s'écrire sous la forme :

$$L_N = \epsilon B(T_0) \exp\left(-\int_0^H k_{ext}(h) dh\right) + (1 - \epsilon) \int_0^H k_{ext}(h) B(\nu, T) \exp\left(-\int_0^h k_{ext}(h) dh'\right) dh \\ \exp\left(-\int_0^H k_{ext}(h) dh\right) + \int_0^H k_{ext}(h) B(\nu, T) \exp\left(-\int_h^H k_{ext}(h) dh'\right) dh \quad (4.2)$$

Avec ϵ et T_0 respectivement l'émissivité et la température de surface. $B(T_0)$ et $B(\nu, T)$ correspondent au rayonnement émis par un corps noir à la température T_0 et, à la température T de chacune des couches atmosphériques à l'altitude h pour la fréquence ν . k_{ext} correspond au coefficient d'extinction et est défini par la relation suivante :

$$k_{ext} = k_{abs,aéro} + k_{diff,aéro} + k_{abs,gaz} \quad (4.3)$$

avec $k_{abs,aéro}$ et $k_{diff,aéro}$ respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion attribués aux aérosols, et, $k_{abs,gaz}$ le coefficient d'absorption de la phase gazeuse.

Le premier terme de l'équation correspond au rayonnement émis par la surface de la Terre transmis à travers toutes les couches atmosphériques jusqu'au satellite (1-**Figure 4.6**). Le deuxième terme représente la partie émise par les différentes couches de l'atmosphère transmis qui est réfléchi par la surface (2a-**Figure 4.6**). Enfin le troisième terme est associé au rayonnement émis par les couches atmosphériques et transmis en direction du satellite (3-**Figure 4.6**). Il convient de préciser que l'équation de transfert radiatif contient normalement une composante solaire, qui, dans le domaine spectral utilisé ici, autour de $10 \mu\text{m}$, est négligeable (2b-**Figure 4.6**).

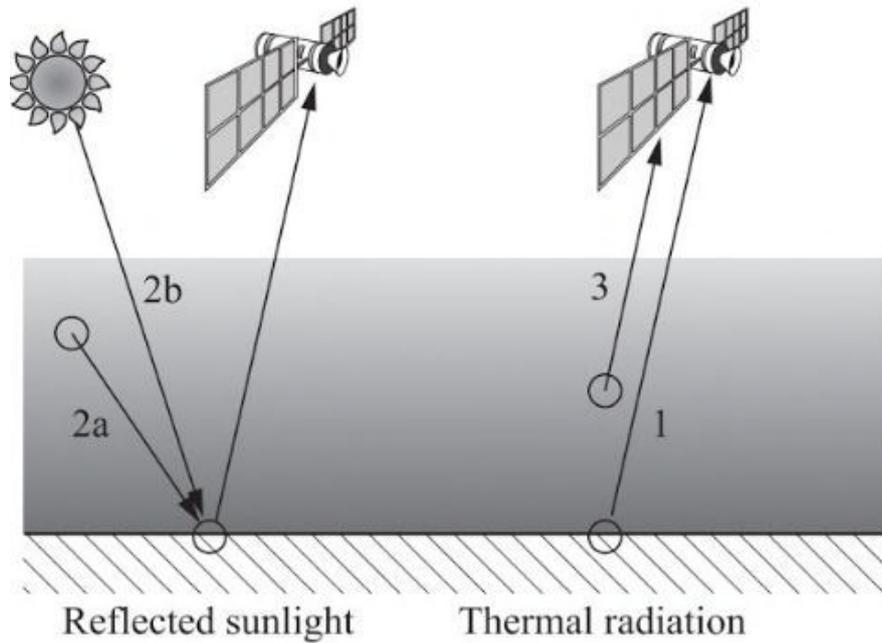


FIGURE 4.6 – Illustration de l’observation du rayonnement provenant de la surface terrestre (1), du soleil (2b) et de l’atmosphère (2a et 3) en mode de visée au nadir (Herbin, 2016)

4.2 Code de transfert radiatif et inversion

Dans le but de résoudre l’équation de transfert radiatif, l’Université libre de Bruxelles propose un code nommé Atmosphit (Coheur et al., 2005) basé sur une approche raie-par-raie et qui est utilisé dans le cadre de cette thèse.

4.2.1 Le modèle inverse

Cet algorithme se sert d’un modèle direct couplé à un modèle inverse en appliquant une MEO comme décrit dans le chapitre 2 (section 2.3.4). Pour rappel, le vecteur d’état x contient les paramètres que l’on souhaite inverser, ce qui, dans notre application à la télédétection correspond à 2 paramètres, la taille et la concentration. Le premier est la taille effective, qui traduit la dépendance en taille des processus de diffusion et d’absorption lors de la propagation du rayonnement. On exprime alors le rayon effectif r_e (en m), qui peut être défini pour toute particule, quelle que soit sa forme par la relation suivante :

$$r_e = \frac{\int r^3 N(r) dr}{\int r^2 N(r) dr} = r_g \exp(2,5 \ln^2 \sigma_g) \quad (4.4)$$

avec r_g le rayon moyen géométrique (en m), σ_g l'écart type géométrique et $N(r)$ une distribution lognormale simulée à partir de l'équation suivante :

$$N(r) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp\left(-\frac{\ln^2(r/r_g)}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (4.5)$$

où N_0 représente le nombre total de particules.

Le deuxième paramètre composant notre vecteur d'état est le rapport de mélange volumique (VMR) qui s'exprime sous la forme :

$$\text{VMR} = \frac{V_i}{V_{total}} \quad (4.6)$$

où V_i représente le volume de l'espèce i (en m^3). Ce rapport de mélange volumique donne une information sur le nombre de particules par unité de surface noté N_0 (exprimé en *particules.m⁻²*) qui s'écrit sous la forme :

$$N_0 = \text{VMR} \times p_{air} \quad (4.7)$$

avec p_{air} la colonne partielle d'air (exprimée en *particules.m⁻²*). On peut alors calculer la concentration en nombre effective N_e en appliquant la relation :

$$N_e = N_0 \times \exp(-3 \times \log(\sigma_g)^2) \quad (4.8)$$

finalement, en combinant le rayon effectif et la concentration en nombre effective et en connaissant la masse volumique ρ , on peut alors calculer la masse effective d'aérosols notée M_e (exprimé en *g.m⁻²*) à l'aide de l'équation suivante :

$$M_e = \frac{4\pi}{3} \rho r_e N_e \quad (4.9)$$

De plus, les paramètres composants le vecteur d'état x_a ont une variabilité S_a qui sera explicité dans la partie suivante. Enfin, le modèle prend en compte les paramètres non inversés b , qui, dans notre cas, sont la température de surface, l'altitude et les indices complexes de réfraction. Ces derniers paramètres nécessitent des connaissances *a priori* sur leur valeur. En effet, dans notre procédure d'inversion, nous n'avons mis aucune variabilité aux paramètres non inversés $S_b = 0$, en supposant leur valeur correcte. Toutefois, ces paramètres ont été ajustés manuellement comme développé dans la section suivante.

4.3 Influence des paramètres physiques sur les spectres IASI

Les paramètres physiques tels que la température de surface, l'altitude, le VMR et le rayon géométrique des particules ont un impact significatif sur les spectres IASI. Dans le but d'évaluer ces impacts, une série de spectres IASI ont été simulés en faisant varier ces paramètres.

4.3.1 Influence des paramètres non inversés

4.3.1.1 Sensibilité à l'indice complexe de réfraction

L'indice complexe de réfraction est un élément crucial car il détermine à la fois la contribution de l'absorption et de la diffusion des particules étudiées. De plus, nous avons vu précédemment que, dans le domaine spectral de l'IR thermique, l'indice complexe de réfraction variait en fonction de la composition chimique des particules (voir section 3.3). La **Figure 4.7** montre plusieurs spectres IASI de l'éruption du volcan Grimsvötn simulés avec des indices complexes de réfraction provenant de la littérature (*Reed et al. (2018)* et *Pollack et al. (1973)*) et de nos mesures. Il est important de préciser que les spectres ont été simulés en fixant l'altitude à 10 km, le VMR à $5 \cdot 10^{-15}$ et le rayon effectif à $0,1 \mu\text{m}$.

En regardant attentivement la **Figure 4.7**, on observe une différence de l'allure du

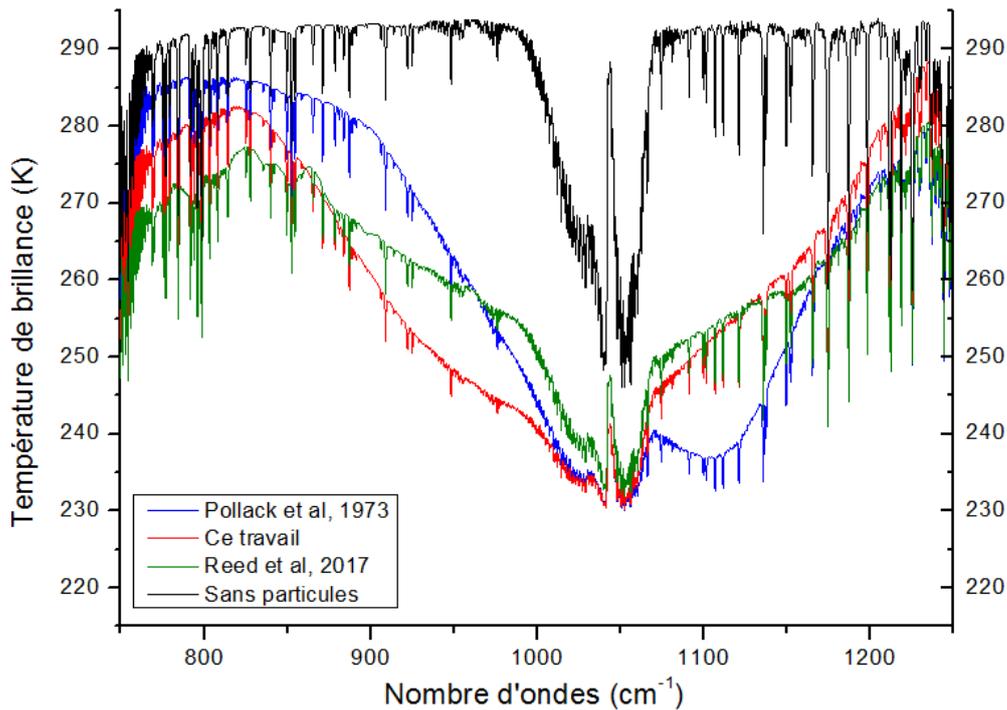


FIGURE 4.7 – Mise en évidence de l'influence de l'indice complexe de réfraction sur les spectres IASI de l'éruption du volcan Grimsvötn.

spectre en fonction de l'indice complexe de réfraction. Plus précisément, si l'on s'intéresse à la gamme spectrale comprise entre 900 et 950 cm^{-1} , on observe que le comportement des spectres est différent en fonction de l'indice complexe de réfraction utilisé. En effet, l'influence de l'absorption, en appliquant nos indices, semble plus marquée que pour ceux de la littérature. Toutefois, les spectres simulés grâce aux indices de *Reed et al. (2018)* et à l'aide de nos indices semblent plus proches que le spectre simulé à partir des indices issus de *Pollack et al. (1973)*.

Dans le but de tester nos indices de réfraction, nous n'avons pas mis de variabilité à ce paramètre et les valeurs d'indices sont ceux restitués par la méthodologie décrite dans le chapitre 2.

4.3.1.2 l'altitude

La **Figure 4.8** illustre l'influence de l'altitude sur les spectres IASI. En fonction de l'altitude à laquelle le panache est situé, pour une concentration donnée, le contraste thermique entre la température de surface et la température de la couche

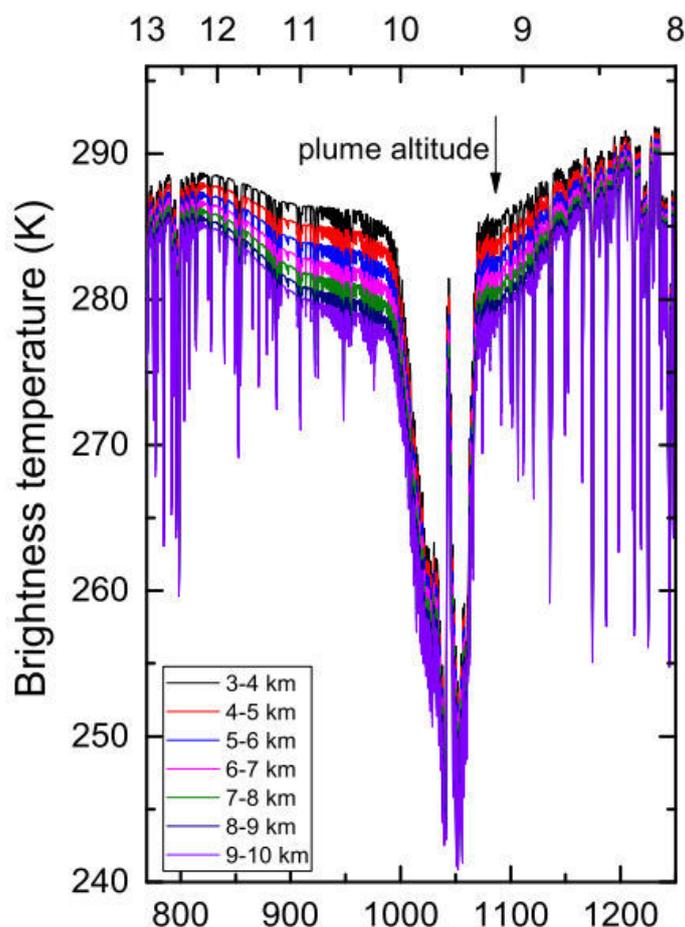


FIGURE 4.8 – Influence de l'altitude sur un spectre simulé de IASI d'après *Clarisse and Prata (2016)*.

étudiée va augmenter au fur et à mesure que l'on s'élève dans les différentes couches de l'atmosphère. De ce fait, plus on se situe haut dans l'atmosphère, plus le coefficient d'absorption est important. De ce fait, nous avons choisi une valeur *a priori* de l'altitude en se basant sur les données enregistrées par CALIOP ou sur des mesures issues de la littérature. Pour contraindre l'algorithme, nous n'avons pas donné de variabilité à ce paramètre. Toutefois, nous l'avons fait varier manuellement à chaque procédure d'inversion.

4.3.1.3 La température de surface

La Figure 4.9 montre l'effet du changement de la température de surface sur les spectres IASI. Ces spectres ont été simulés en fixant l'altitude à 6 km, le rayon géométrique à 0,1 μm et le VMR à 5.10^{-17} .

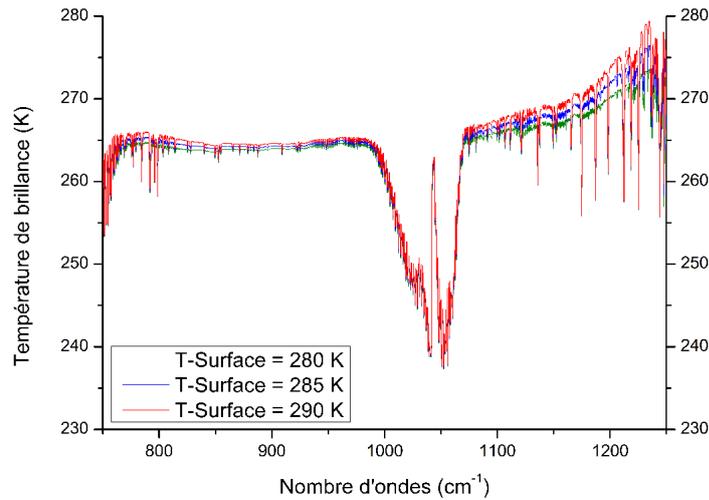


FIGURE 4.9 – Sensibilité des spectres IASI à la température de surface.

La variation de la température de surface implique un décalage du spectre davantage marqué après 1060 cm^{-1} . Il agit donc directement sur l'intensité des bandes d'absorption des espèces présentes dans le spectre. Ainsi, la valeur *a priori* de ce paramètre a été fixée en se basant sur les données de niveau 2 de IASI du spectre en ciel clair le plus proche.

4.3.2 Impact des paramètres restitués

4.3.2.1 Le rayon géométrique

Une des données essentielles qu'il convient d'ajuster est le rayon géométrique moyen des particules présentes dans le panache volcanique. Celui-ci est un paramètre du vecteur d'état que l'on souhaite restituer. Il est donc nécessaire d'établir une valeur *a priori* du rayon géométrique moyen r_a puis de lui donner une variabilité. La **Figure 4.10** illustre l'incidence de l'augmentation du rayon géométrique sur les spectres IASI.

La **Figure 4.10** représente l'extinction de cendres volcaniques pour des rayons de 0,5 à $2 \mu\text{m}$ par pas de 100 nm. D'après cette figure, le rayon géométrique moyen a une forte influence sur l'extinction dans la gamme de longueur d'ondes étudiée. Il faut donc être prudent sur le choix de l'*a priori* mais surtout sur la variabilité de ce paramètre.

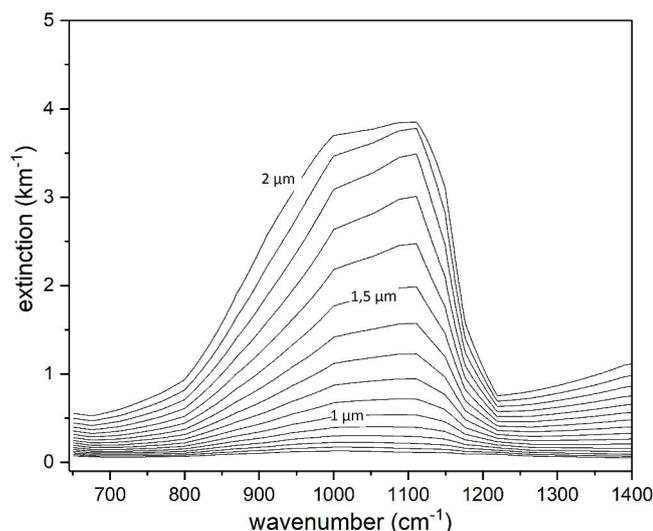


FIGURE 4.10 – Effet de l’augmentation du rayon géométrique sur l’extinction.

De ce fait, à la vue de cette analyse, nous avons fixé une valeur de $0,5 \mu\text{m}$ pour r_a avec une variabilité restreinte de 10% afin de favoriser la convergence de l’algorithme. Toutefois, la valeur *a priori* du rayon géométrique peut être ajustée en cas de divergence de la procédure numérique.

4.3.2.2 Le rapport de mélange volumique

La Figure 4.11 montre l’impact de l’augmentation du VMR sur un spectre IASI.

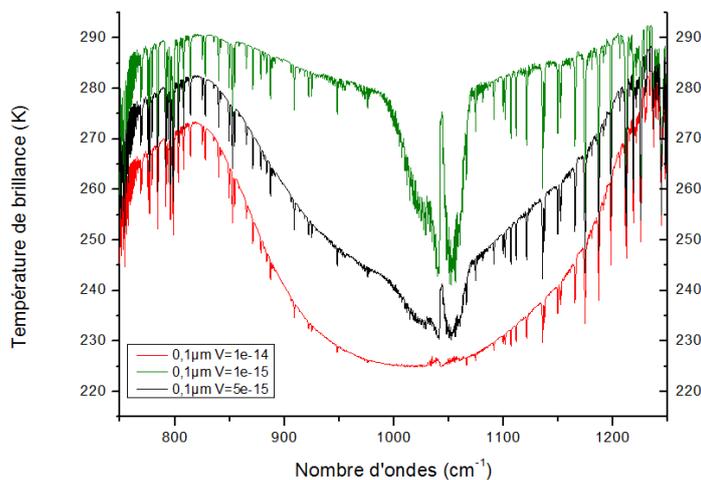


FIGURE 4.11 – Influence de l’augmentation du VMR sur un spectre simulé de IASI.

Les trois spectres de la **Figure 4.11** ont été simulés en fixant la température de surface à 290 K pour un rayon géométrique de $0,1 \mu\text{m}$ et à une altitude de 6 km. On remarque que lorsqu'on augmente le VMR, la bande d'absorption de SiO_2 autour de 1000 cm^{-1} se creusent davantage jusqu'au point d'arriver proche de la saturation. Au vue de l'influence du VMR sur les spectres simulés, nous avons décider de fixer le VMR à une valeur intermédiaire de 1.10^{-15} avec une variabilité de 20%.

Dans l'optique de tester les indices complexes de réfraction issus de notre méthodologie, une application à deux éruptions volcaniques intenses a été menée.

4.4 Études de cas sur des éruptions volcaniques intenses

Pour cette étude des aérosols volcaniques, le domaine spectral s'étend de 750 à 1250 cm^{-1} , fenêtre dans laquelle la contribution des cendres est la plus marquée (Cf. **Figure 4.5**). Toutefois, certaines espèces gazeuses absorbent dans cet intervalle spectral (O_3 , H_2O , SO_2). Il est donc nécessaire de prendre en compte leur contribution. C'est pourquoi, la concentration de ces composés a été ajustée de la manière suivante : l'eau et l'ozone sont ajustés avec 30% de variabilité en considérant une atmosphère discrétisée en 10 couches de 2 km d'altitude entre 1 et 20 km. Le dioxyde de carbone est ajusté sur la colonne totale, de la surface jusqu'à la limite haute de l'atmosphère, avec une variabilité de 20%. Enfin, en cas d'une importante contribution du dioxyde de soufre dans les spectres IASI, celui-ci était intégré sur la colonne totale avec une variabilité de 20%. L'altitude du panache a été, quant à elle, fixée en se basant sur les données CALIOP.

4.4.1 Volcan Islandais : Grimsvötn (2011)

4.4.1.1 Caractéristiques et observations du panache

Le volcan Grimsvötn, de type basaltique, est situé dans le sud-est de l'Islande. C'est un des volcans les plus fréquemment actifs de l'Islande. Il est recouvert de la calotte glaciaire nommée Vatnajökull. Les cendres prélevées sont issues de l'éruption qui a débuté le 21 mai 2011. Celle-ci s'est initiée par la brisure rapide de la couverture de glace.

Quelques minutes plus tard, le panache atteignait les 20 km d'altitude, prolongé par un épais nuage de cendres de 50 à 100 km de large jusqu'au 22 mai (*Gudmundsson et al., 2012*). De fortes chutes de cendres se sont produites sur des populations situées entre 70 et 100 km au sud du volcan. L'intensité de cette éruption explosive était bien supérieure à celle de l'Eyjafjallajökull survenue un an auparavant. L'éruption du Grimsvötn a libéré plus de téphras (roches issus du magma) le premier jour que lors de l'éruption précédente de 5 semaines et demie (*Gudmundsson et al., 2012*). L'éruption s'est poursuivie avec une intensité moindre jusqu'au 28 mai, avec des cendres dans les couches plus basses de l'atmosphère de 2 à 5 km d'altitude.

La **Figure 4.12** montre une image enregistrée par CALIOP à 532 nm, le 23 mai 2011, mettant en évidence la présence de cendres volcaniques vers 1-6 km et de H₂SO₄ vers 9-13 km. La restitution sera menée en se concentrant sur le panache situé entre 1 et 6 km d'altitude.

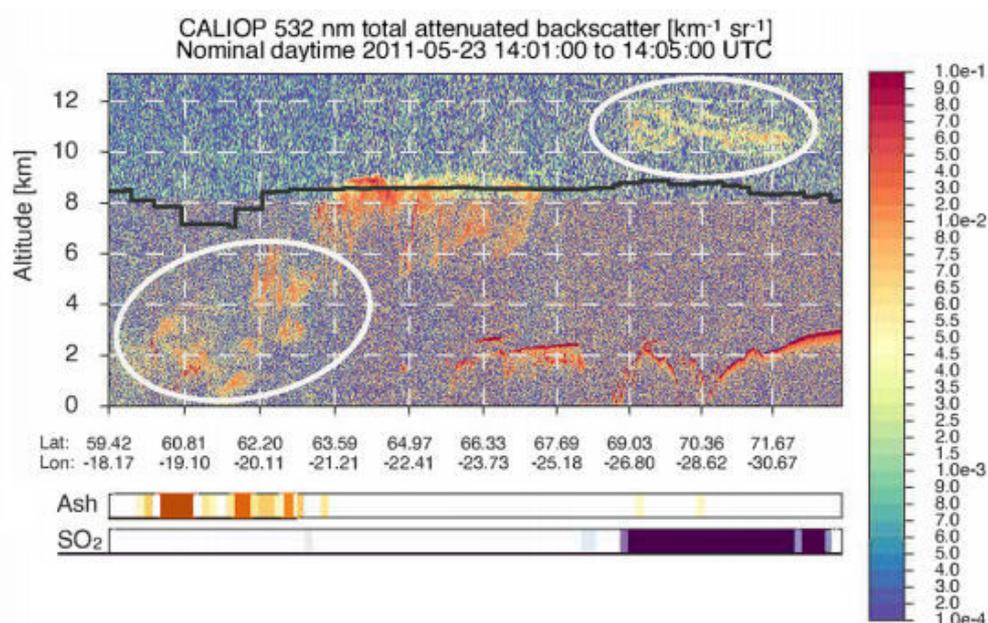


FIGURE 4.12 – Image enregistrée par CALIOP à 532 nm, le 23 mai 2011. L'échelle de droite correspond au faisceau rétrodiffusé atténué ($\text{km}^{-1}.\text{sr}^{-1}$). La présence des cendres volcaniques et du H₂SO₄ sont identifiées par les cercles blancs d'après *Prata et al. (2017)*.

4.4.1.2 Ajustement des spectres IASI

La première étape de la méthodologie d'inversion consiste à créer des tables d'apprentissage appelées couramment Lookup tables (LUTs). Ces tables contiennent des co-

efficients d'extinction (k_{ext}) précalculés à partir des indices complexes de réfraction et d'une distribution lognormale de rayons géométriques compris entre 0.01 à 3.93 μm par pas de 0,098 μm afin d'obtenir 40 canaux homogènes. La création de ces tables est coûteuse en temps de calculs ($\approx 10\text{h}/\text{table}$) mais elle permet d'économiser un temps considérable lors de la simulation des spectres car elle évite de recalculer en permanence le coefficient d'extinction pour chaque itération.

Pour l'analyse de l'éruption du Grimsvötn, une dizaine de spectres ont été analysés. En faisant une comparaison rapide, nous avons constaté qu'ils avaient tous une charge en aérosols proche. C'est pourquoi, nous avons décidé de n'en sélectionner qu'un pour tester nos ICR. La plage horaire et les coordonnées spatiales du spectre choisi correspondent à une faible signature spectrale des aérosols. Les **Figure 4.13** et **4.14** illustrent respectivement le transport des aérosols volcaniques par les vents dominants et le spectre sélectionné pour l'étude des paramètres optiques du panache du Grimsvötn.

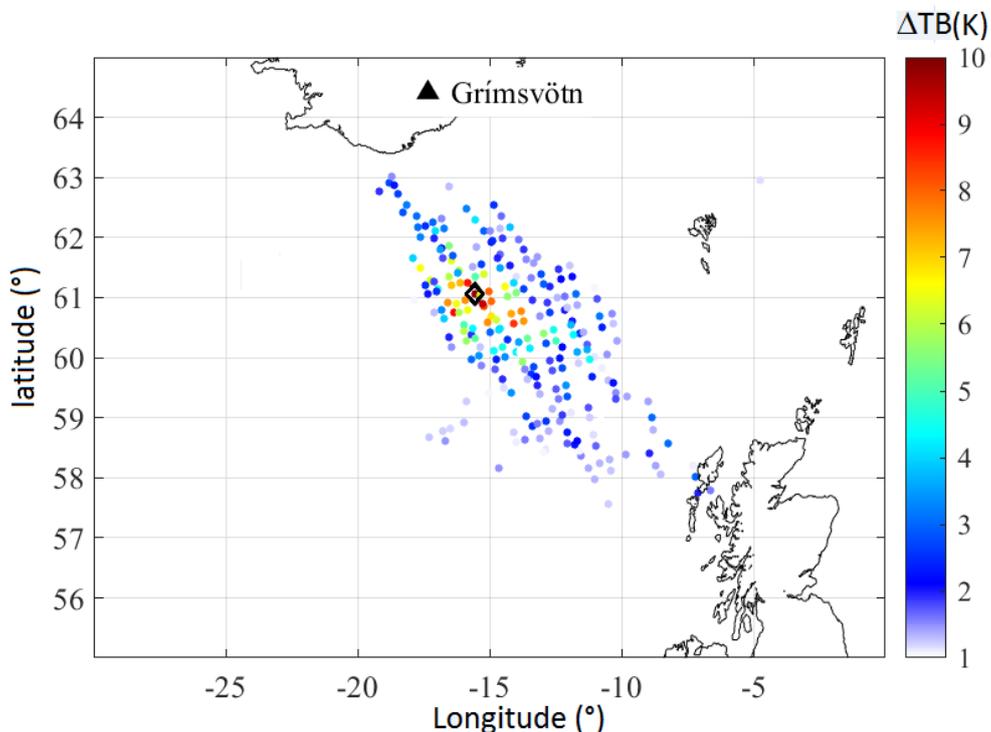


FIGURE 4.13 – Transport des aérosols volcaniques issus de l'éruption du Grimsvötn à la date du 23 mai 2011 après-midi. Les cendres volcaniques sont identifiées par une différence de températures de brillance supérieure à 5. Le spectre sélectionné correspond au losange.

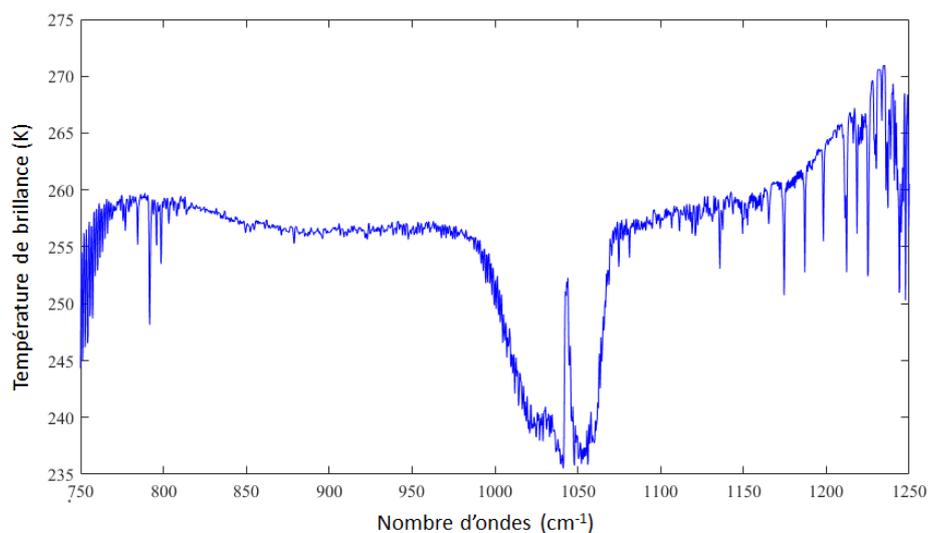


FIGURE 4.14 – Spectre de IASI sélectionné pour restituer les paramètres optiques du panache du Grimsvötn.

La température de surface a été ajustée afin d’obtenir un RMS le plus petit possible tout en s’assurant que la valeur de la température restituée n’était pas aberrante. L’altitude a été fixée à 2,5 km, valeur comprise dans la gamme mesurée par CALIOP, qui localise le panache entre 1 et 6 km. Le rayon géométrique a été fixé à $0,3 \mu\text{m}$ et le VMR à 2.10^{-17} .

La Figure 4.15 montre l’ajustement obtenu avec les ICR du Grimsvötn issus de nos mesures de laboratoire.

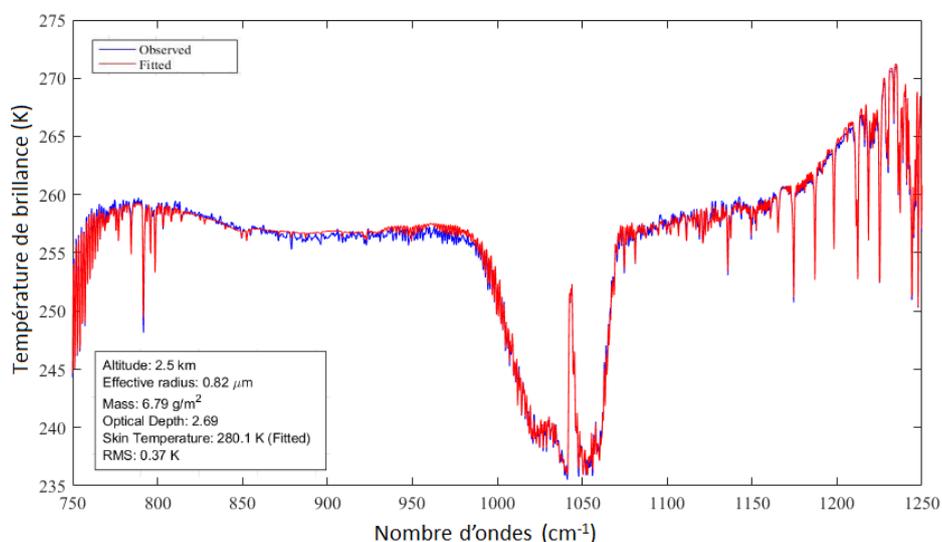


FIGURE 4.15 – Ajustement avec les indices complexes de réfraction du Grimsvötn issus de nos mesures de laboratoire.

Nous pouvons remarquer que le RMS est de 0,37 K, ce qui représente environ 1,2 fois le bruit instrumental de IASI. Ainsi, l'ajustement en utilisant nos indices de réfraction, permet de reproduire avec succès le spectre IASI et donc, permet d'avoir une évaluation satisfaisante du rayon effectif et de la masse effective avec des incertitudes respectives de $0.0574 \mu\text{m}$ et $0,88 \text{ g.m}^{-2}$.

4.4.1.3 Comparaison avec les indices issus de la littérature

De nos jours, de nombreux modélisateurs n'utilisent qu'un seul et unique indice complexe de réfraction pour simuler et évaluer le transport et la contribution des cendres volcaniques (dans ce cas, les indices de roches magmatiques sont généralement issus de *Pollack et al. (1973)*). Cependant, nous rappelons que ces indices sont biaisés car ils ont été principalement mesurés sur des matériaux massifs ou dans des matrices de KBr sous forme de pastilles. Récemment, des restitutions d'ICR de cendres volcaniques en suspension utilisant une méthodologie proche de la notre ont été publiées par *Reed et al. (2018)*. C'est pourquoi, dans le but de tester les indices restitués par ces différentes approches, nous avons décidé de sélectionner un spectre mesuré par IASI (Grimsvötn). Nous avons ensuite essayé d'ajuster ce spectre en utilisant les indices du Grimsvötn restitués par *Reed et al. (2018)*, du basalte pur et du basalte avec des résidus de verre provenant de *Pollack et al. (1973)* ainsi que ceux issus de ce travail de thèse. La **Figure 4.16** montre les différents ajustements obtenus d'un spectre enregistré par IASI en utilisant les indices de réfraction de cette thèse et ceux issus d'autres travaux.

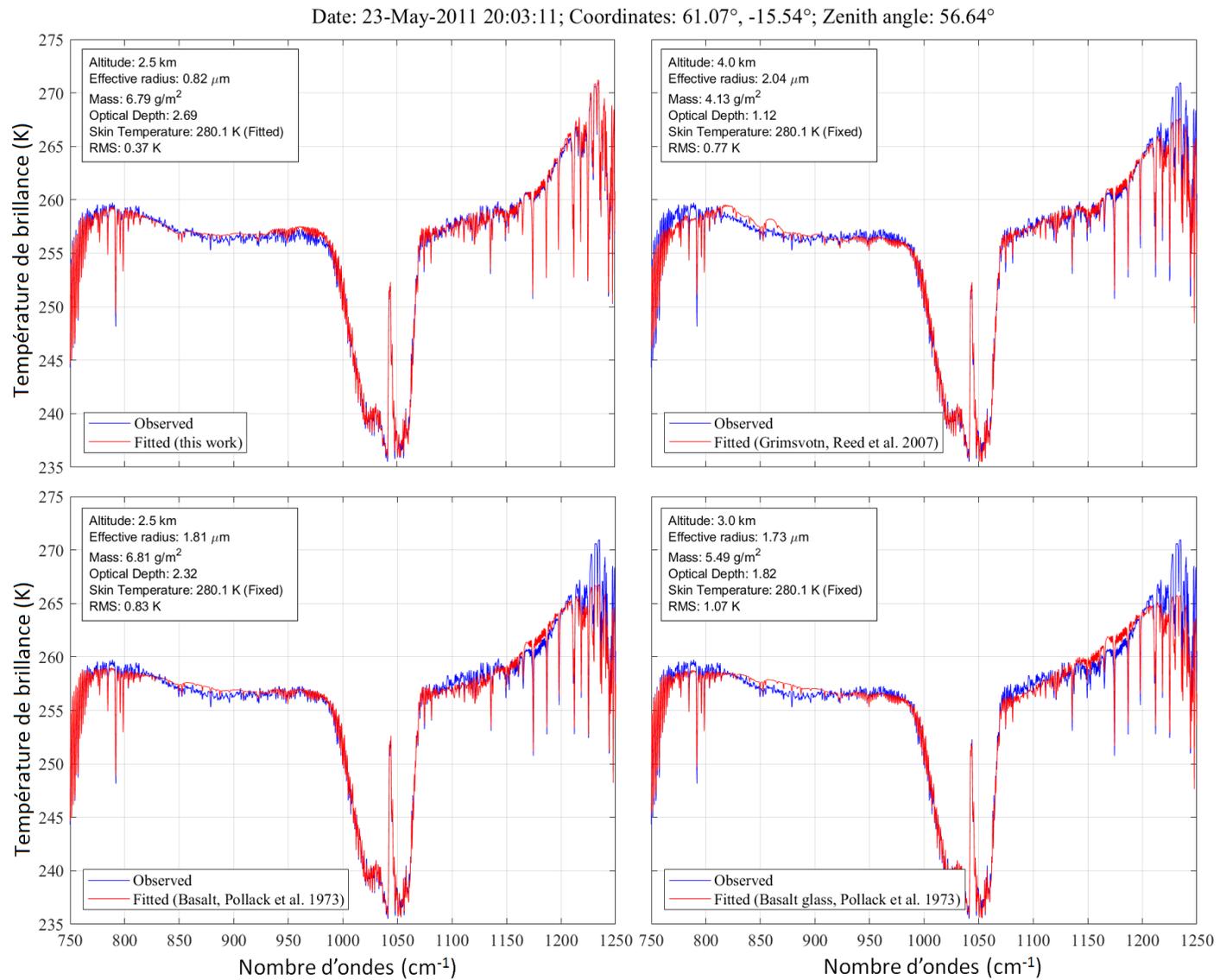


FIGURE 4.16 – Spectres du Grimsvötn enregistrés par IASI ajustés en utilisant les indices issus de ce travail de thèse, ceux du Grimsvötn restitués par *Reed et al. (2018)* et ceux du basalte pur et du basalte avec des résidus de verre provenant de *Pollack et al. (1973)*

Il faut préciser que dans tous les cas, la température de surface a été en premier lieu ajustée. Cependant, cet ajustement conduisait à des valeurs aberrantes de températures de surface dans le cas des indices de la littérature. C'est pourquoi, pour nos indices, cette dernière a été ajustée, et, dans les autres cas, elle a été fixée. De plus, l'altitude du panache du Grimsvötn variant de 1 à 6 km, les valeurs d'altitude ont été fixées dans cette plage de données. Ainsi, on observe que les paramètres optiques sont drastiquement différents pour les différents indices utilisés. Cela témoigne d'une forte dépendance spectrale à l'indice de réfraction qui est cohérent avec l'analyse de la **Figure 4.7**. En outre, les valeurs de RMS mettent en évidence une meilleure restitution des paramètres physiques en utilisant nos indices de réfraction.

4.4.2 Volcan du Chili : Puyehue Cordón Caulle (2011)

4.4.2.1 Caractéristiques et observations du panache

Après environ 41 ans de repos, le complexe volcanique de Puyehue-Cordón Caulle (Cordillère des Andes) est entré en éruption le 4 juin 2011 (*Castro et al., 2013; Pistolesi et al., 2015*). Cela a entraîné l'évacuation d'environ 4000 personnes au Chili et, en raison des vents dominants, il y a eu des perturbations généralisées dans divers secteurs économiques et dans les activités humaines en Argentine (*Collini et al., 2013*). L'éruption a été identifiée comme étant de type rhyolitique avec des hauteurs de panaches atteignant 9 à 15 km les 4 premiers jours, 4 à 9 km la semaine suivante, puis en dessous de 6 km après le 14 juin (Global Volcanism Program). Toute l'éruption du Cordón Caulle a été fortement affectée par le vent. Seul le premier panache du 4 juin a produit d'énormes quantités de cendres en peu de temps (débit massique de l'ordre de $\approx 107 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$). Cette importante activité volcanique a été caractérisée par un indice d'explosivité volcanique (VEI) de 5. Du fait de la quantité remarquable de cendres émises à haute altitude, l'éruption du Puyehue Cordón Caulle a été détectée et enregistrée par plusieurs instruments satellitaires comme CALIOP, MODIS ou encore IASI. La **Figure 4.17** montre une image de la rétrodiffusion enregistrée par CALIOP, à 532 nm, le 5 juin 2011, provenant de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle.

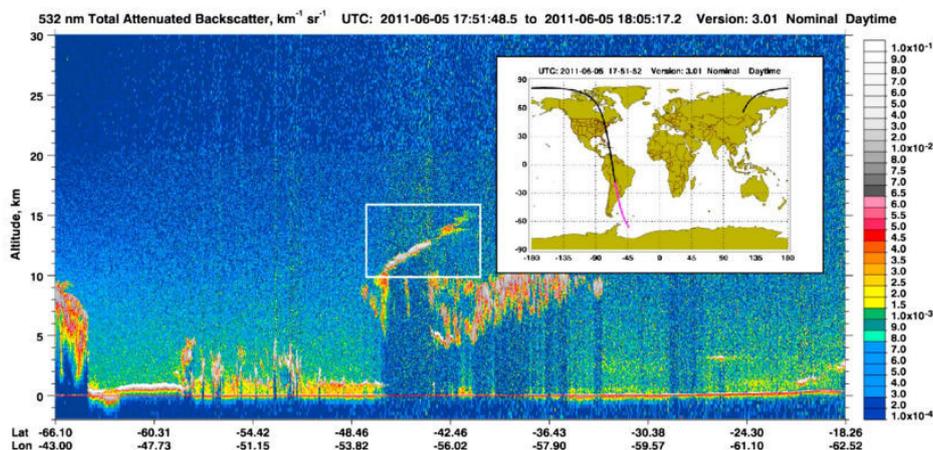


FIGURE 4.17 – Image de la rétrodiffusion enregistrée par CALIOP, à 532 nm, le 5 juin 2011, provenant de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle. La carte insérée indique le trajet suivi par CALIOP. L'échelle de droite correspond au faisceau rétrodiffusé atténué ($km^{-1}.sr^{-1}$). L'encadré blanc montre la présence d'aérosols issus de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle (Hoffmann *et al.*, 2016).

Cet enregistrement de CALIOP montre la présence d'aérosols volcaniques entre 11 et 14 km d'altitude à une position de 40-47° Sud et 54-57° Ouest.

La possibilité de déterminer précisément l'altitude à laquelle se trouve le panache de cendres est un atout majeur permettant de rendre plus aisée la restitution des autres paramètres physiques (rayon effectif, masse effective).

4.4.2.2 Ajustement des spectres IASI

L'objectif de cette étude est de restituer les paramètres physiques (rayon effectif et masse effective) du panache de cendres volcaniques en utilisant des indices complexes de réfraction différents. Pour ce faire, il convient d'ajuster des spectres enregistrés par IASI durant l'éruption du Puyehue Cordón Caulle.

Dans le cas de ce volcan, en raison de la charge trop élevée de cendres présentes dans l'atmosphère le jour même de l'éruption (le 4 juin 2011), la date du 5 juin a été préférée pour l'étude des paramètres physiques des aérosols composant le panache. Plusieurs spectres (≈ 300) ont été analysés, mais seulement deux cas extrêmes ont été retenus. Ceux-ci ont été choisis en évaluant la différence de températures de brillance entre 1168 et $1231,5\text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs correspondent à 2 canaux de IASI et permettent de déterminer une différence de température de brillance ΔTB (K). Ce critère permet d'évaluer

si le panache est plus ou moins chargé en aérosols.

La **Figure 4.18** montre le transport des aérosols volcaniques issus de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle à la date du 05 juin 2011 après-midi. Les cendres volcaniques sont identifiées par une différence de températures de brillance $\Delta TB \geq 5$. Les losanges ciblent les deux spectres sélectionnés au milieu et en amont du panache.

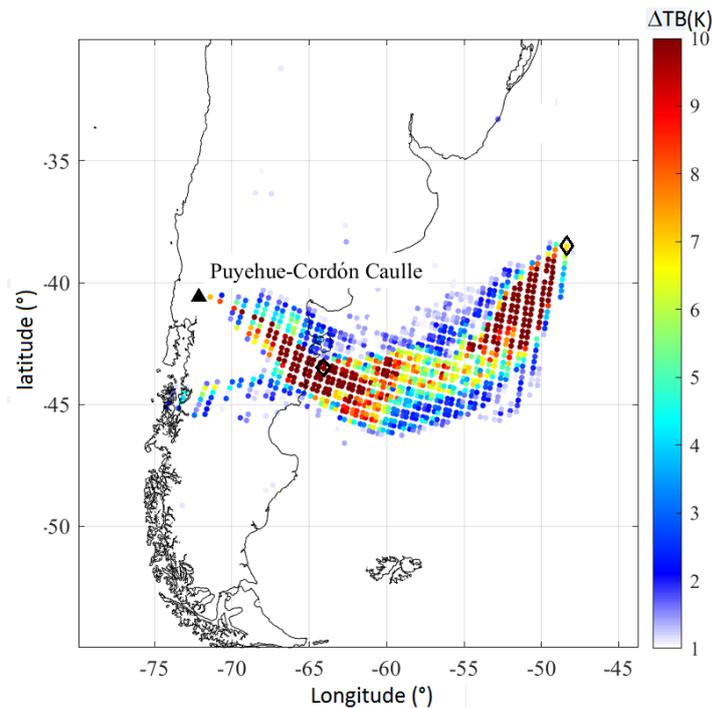


FIGURE 4.18 – Transport des aérosols volcaniques issus de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle à la date du 05 juin 2011 après-midi. Les cendres volcaniques sont identifiées par une différence de températures de brillance supérieure ou égale à 5. Les deux spectres sélectionnés correspondent aux deux losanges : un spectre très chargé en aérosols au milieu du panache et un autre peu chargé en aérosols en amont.

En observant la **Figure 4.18**, on remarque clairement que le panache est, dans son ensemble, très chargé en aérosols volcaniques comme le souligne les valeurs élevées de différence de températures de brillance. C'est pourquoi, nous avons sélectionné un spectre avec une faible charge en particules ($6 \geq \Delta TB \geq 7$ Cf.**Figure 4.19a**) et un autre proche de la saturation ($\Delta TB \geq 10$ Cf.**Figure 4.19b**). À la vue de ces deux spectres, l'impact de la charge en aérosols est mise en évidence par l'accentuation de la forme en V discutée dans la **Figure 4.5**.

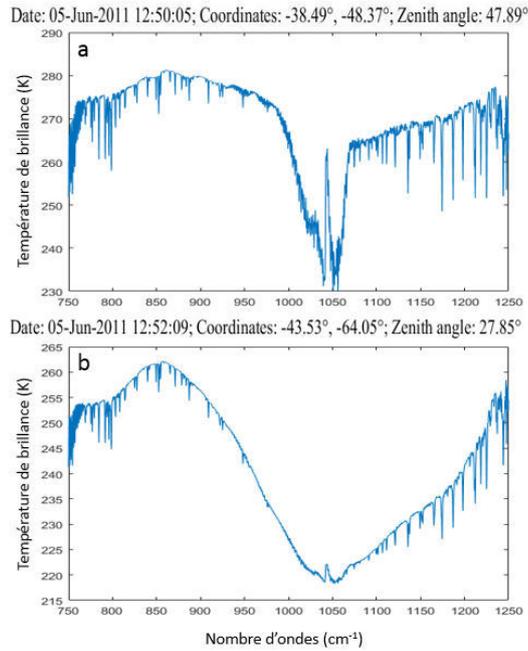


FIGURE 4.19 – Spectres sélectionnés pour l'étude des propriétés physique du panache. Ceux-ci ont été enregistrés par IASI le 5 juin 2011 durant l'éruption de Puyehue Cordón Caulle. (a) Spectre peu concentré en particules (b) Spectre à la limite de la saturation en aérosols volcaniques.

La Figure 4.20 montre, pour les 2 cas étudiés, le meilleur ajustement obtenu en utilisant les indices complexes de réfraction issus de nos mesures de laboratoire.

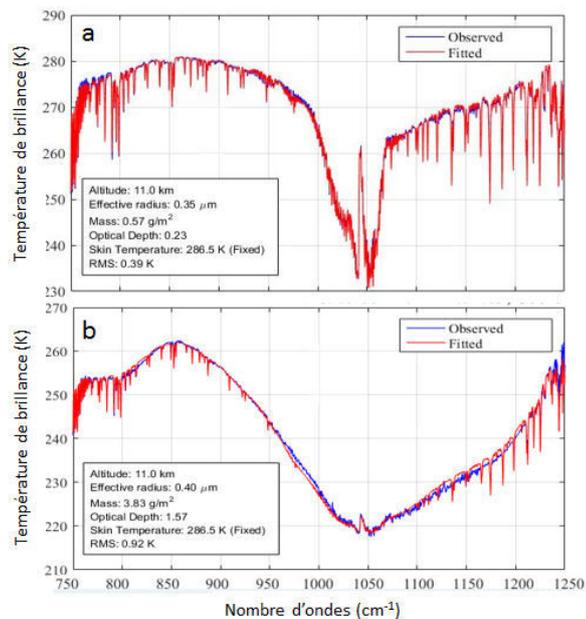


FIGURE 4.20 – Ajustements obtenus avec les indices complexes de réfraction issus de nos mesures de laboratoire. (a) cas d'une concentration faible en aérosols (b) cas d'une forte charge en particules.

Dans le cas du spectre avec peu d'aérosols, le meilleur ajustement obtenu correspond à une valeur de RMS de 0,39 K. Ce résidu est très faible car il est proche du bruit instrumental de IASI évalué à 0,3 K dans cette gamme de nombre d'ondes. De cet ajustement, nous trouvons des valeurs physiquement cohérentes pour le rayon et la masse effective avec des incertitudes respectives de $0,028 \mu\text{m}$ et $0,063 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. En effet, de part l'allure générale du spectre, nous nous attendions à retrouver une faible concentration en petites particules menant à une faible valeur de l'épaisseur optique.

Concernant le spectre très concentré en particules, celui-ci a permis de tester au mieux les indices de réfraction. En effet, plus le nombre de particules présentes dans le panache est important, plus la contribution de l'extinction est élevée. De ce fait, une petite erreur sur l'indice complexe de réfraction est rapidement démultipliée par le grand nombre de particules. Toutefois, nous obtenons un ajustement avec un RMS de seulement 0,92 K, soit environ 3 fois le bruit instrumental de IASI. Les paramètres physiques restitués sont, comme pour le premier spectre, parfaitement concordants avec l'allure générale du spectre. La masse effective en particules est très élevée ($3,83 \pm 0,54 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) avec un rayon effectif de $0,40 \pm 0,034 \mu\text{m}$. La comparaison des rayons effectifs restitués pour les deux spectres a et b montre une légère diminution de la taille des particules ($0,35 \mu\text{m}$ pour le spectre a contre $0,40 \mu\text{m}$ pour le spectre b). Cette réduction du rayon effectif peut s'expliquer par la distance spatiale entre les deux spectres enregistrés par IASI. En effet, le spectre b correspond à une mesure de IASI faite à une distance plus proche du volcan que le spectre a. Or, plus on s'éloigne de la source de l'éruption et plus le rayon effectif diminue, ce qui corrobore les valeurs de rayons restituées.

4.4.2.3 Comparaison avec les indices issus de la littérature

Nous avons décidé de faire une comparaison des ICR en utilisant un spectre enregistré par IASI. Pour cela, nous avons sélectionné le spectre le plus concentré en aérosols, à savoir celui du Puyehue Cordón Caulle. La **Figure 4.21** montre le spectre du Puyehue Cordón Caulle ajusté en utilisant nos indices de réfraction ainsi que ceux de l'obsidienne (Rhyolite) issus de *Pollack et al. (1973)* et ceux de l'Askja et du Nisyros (volcans de type rhyolitique) issus de *Reed et al. (2018)*.

Pour l'étude de ce spectre, il est important de préciser à nouveau que l'influence de l'indice de réfraction est importante car la concentration en particules présentes dans le panache est élevée. Nous pouvons remarquer que l'ajustement des spectres en utilisant les indices des autres travaux ne permettent pas de reproduire le spectre enregistré par IASI. En effet, dans le meilleur des cas le RMS vaut 2,58 K, c'est-à-dire qu'il est 2,8 fois plus important que celui obtenu en utilisant les indices restitués durant cette thèse. De fait, nous montrons que les indices restitués par notre méthodologie donnent, à ce jour, les meilleures estimations des paramètres physiques des panaches de cendres volcaniques.

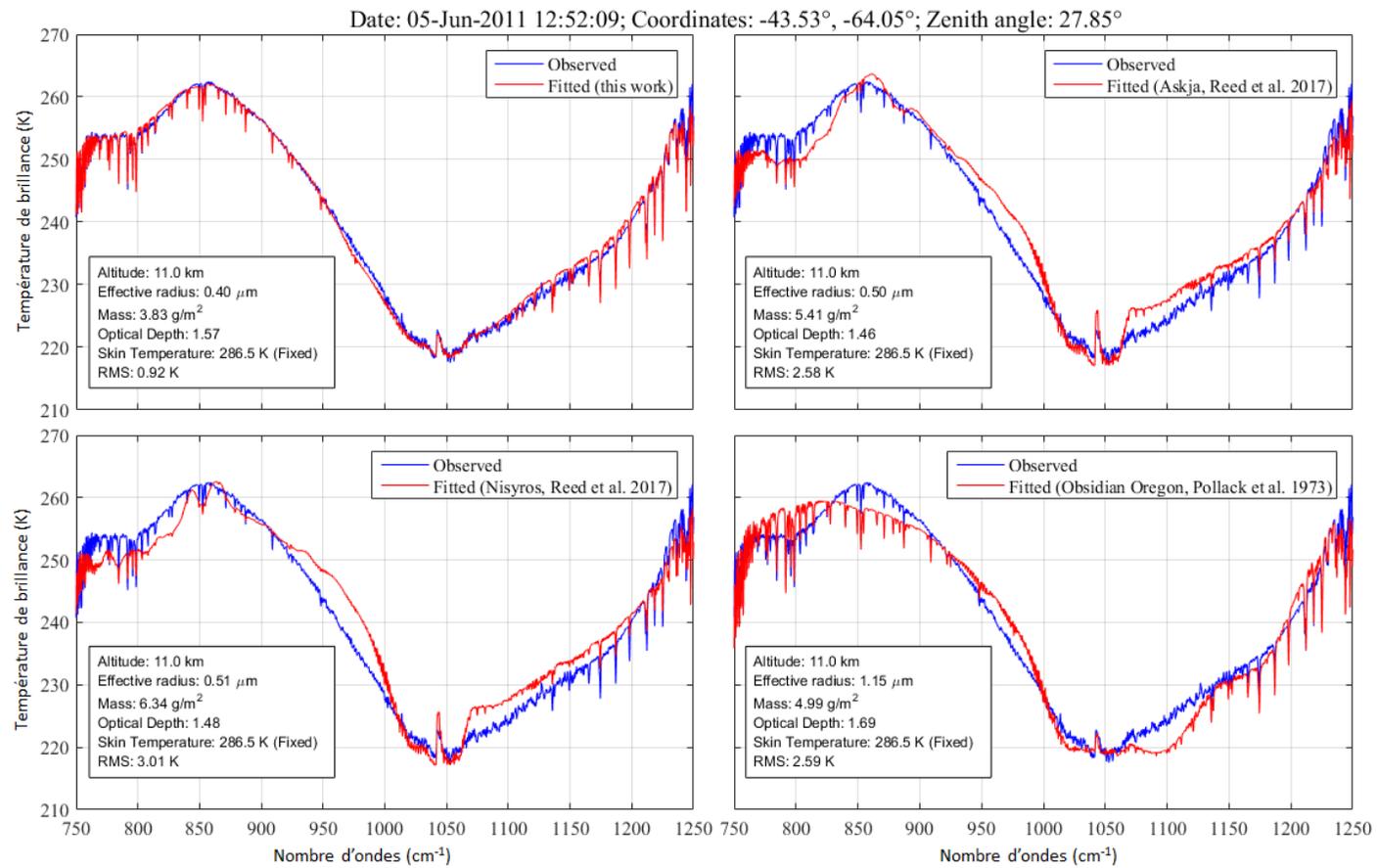


FIGURE 4.21 – Spectres du Puyehue Cordón Caulle ajustés en utilisant nos indices de réfraction ainsi que ceux de l'obsidienne (Rhyolite) issus de *Pollack et al. (1973)* et ceux du Askja et du Nisyros (volcans de type rhyolitique) issus de *Reed et al. (2018)*

4.5 Généralisation des ICR à tous les volcans

Chaque année, on dénombre 50 à 70 éruptions volcaniques avec une moyenne de 20 volcans en éruption en même temps (Smithsonian Institution). L'importante activité volcanique sur Terre induit de fortes concentrations en cendres émises dans l'atmosphère (voir chapitre 1) de natures différentes. Nous avons également vu à la section précédente que, pour suivre le transport des aérosols, il était nécessaire de connaître l'indice complexe de réfraction des cendres provenant du volcan qui a émis ces particules. Toutefois, la multiplicité des volcans sur Terre implique qu'il est difficile d'obtenir les indices complexes de réfraction de chaque volcan. Néanmoins, nous avons établi au chapitre précédent (voir section 3.4) que l'indice de réfraction était lié à la composition chimique des cendres volcaniques.

En tirant partie de ce lien, nous avons supposé qu'il était possible de restituer les paramètres optiques de l'éruption d'un volcan, par exemple le Puyehue Cordón Caulle, avec les indices de réfraction d'un autre volcan de composition chimique et minéralogique très proche, par exemple le Chaitén. En effet, les deux volcans Chaitén et Puyehue Cordón Caulle proviennent de la même famille de roche magmatique (rhyolite). De plus, si on regarde le TAS, rappelé ici par la **Figure 4.22**, les teneurs en SiO_2 et en alcalins de ces deux volcans sont proches.

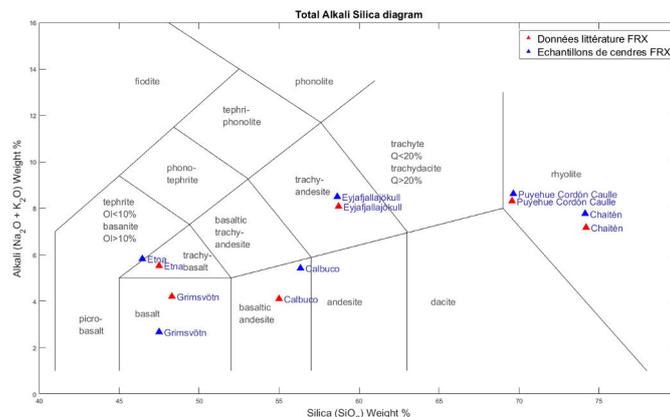


FIGURE 4.22 – Diagramme TAS.

La **Figure 4.23** montre l'ajustement d'un spectre IASI durant l'éruption du Puyehue Cordón Caulle en utilisant (a) les indices de réfraction de Puyehue Cordón Caulle et (b) les indices

de réfraction du Chaitén. Dans les 2 cas, la température de surface et l'altitude ont été fixées respectivement à 286,5 K et 11 km pour un rayon géométrique de $0,35 \mu\text{m}$ et un VMR de 1.10^{-16} .

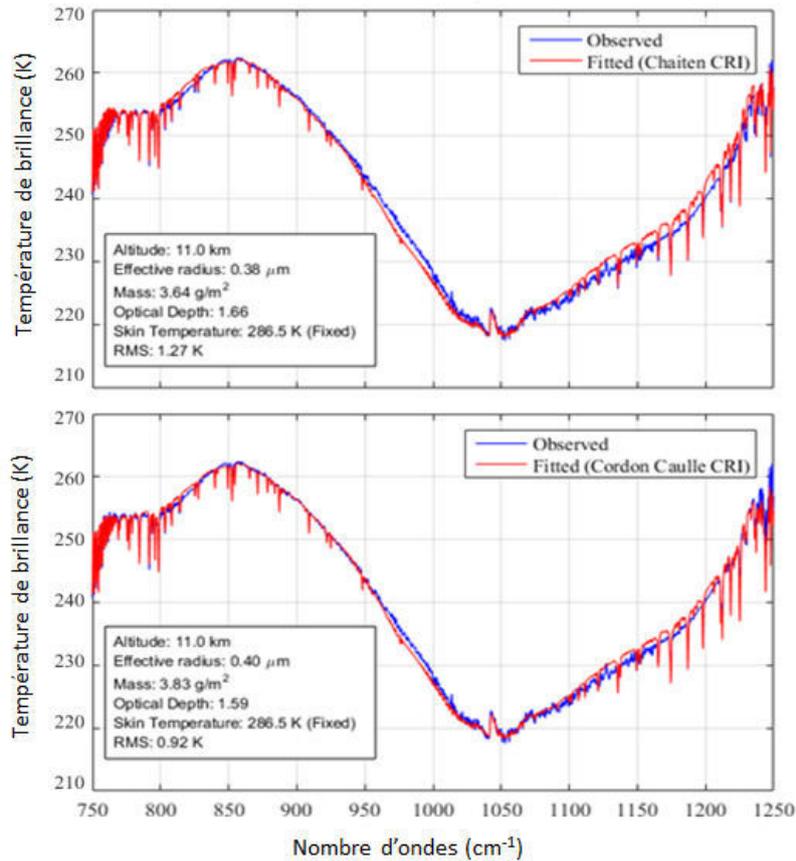


FIGURE 4.23 – Ajustement d'un spectre IASI enregistré durant l'éruption du Puyehue Cordón Caulle en utilisant (a) les indices de réfraction du Puyehue Cordón Caulle (b) les indices de réfraction du Chaitén

En observant la **Figure 4.23** on remarque qu'en utilisant les indices de réfraction du Chaitén, l'ajustement conduit à une valeur de RMS de seulement 1,24 K ce qui est proche de la valeur obtenue avec les indices du Puyehue Cordón Caulle (0,92 K). De plus, l'utilisation des ICR de Chaitén conduit à un meilleur ajustement qu'en utilisant les ICR spécifiques provenant de la littérature.

Afin de conforter cette observation, il convient de s'intéresser aux paramètres physiques restitués par l'utilisation des différents indices. Nous pouvons alors remarquer que les écarts entre les deux restitutions sont faibles : 5% pour le rayon et la masse effective. Ces écarts sont parfaitement acceptables au vue d'un pourcentage en SiO_2 qui diffère déjà

de 4,5%.

Nous avons montré sur un exemple qu'il n'était certainement pas nécessaire de mesurer les indices complexes de réfraction de tous les volcans présents sur Terre mais qu'il suffirait de déterminer quelques indices de référence de chaque grande famille de roches magmatiques. En d'autres termes, un ou deux indices complexes de réfraction pour chaque famille de roches (Rhyolite, Andésite, Basalte, etc.) permettraient d'estimer les paramètres physiques de toutes les éruptions.

4.6 Conclusion

De part sa couverture spatiale étendue, la télédétection, et plus particulièrement les instruments embarqués à bord des plates-formes satellitaires tel que IASI, est un outil rendant possible le suivi du transport des cendres volcaniques dans l'atmosphère.

Dans ce chapitre, nous avons inversé des spectres IASI à l'aide des indices complexes de réfraction. Cette méthodologie a été appliquée à des échantillons de cendres volcaniques provenant de 2 volcans (Puyehue Cordón Caulle et Grimsvötn) de types différents (basaltique et rhyolitique) situés à 2 endroits géographiques distincts (Chili et Islande). Elle a permis d'obtenir les rayons et la masse effective des aérosols présents dans les différents panaches.

L'ajustement de ces spectres a mené à un faible résidu proche du bruit instrumental de IASI. Cela a légitimé l'utilisation de nos ICR dans les modèles de télédétection spatiale. Nous avons ensuite comparé nos indices à ceux de la littérature. Pour ce faire, les différents indices ont été appliqués afin d'inverser des spectres IASI. Les résidus obtenus avec les ICR des autres travaux étaient au minimum 2 fois plus important qu'en utilisant les ICR restitués au cours de ce travail de thèse.

Enfin, nous avons tiré partie du lien entre propriétés optiques et propriétés chimiques pour réduire le nombre d'indices complexes de réfraction nécessaire à l'analyse des éruptions de tous les volcans. Ainsi, il devient envisageable de restituer les ICR de toutes les

grandes familles de roches magmatiques (Cf. TAS-**Figure 4.22**) dans le but d'alimenter les nouvelles bases de données telle que ARIA pour l'étude IR des volcans.

Conclusion Générale et perspectives

L'idée générale de ce travail de thèse est d'aller plus loin dans la caractérisation des aérosols par télédétection pour apporter une réponse aux incertitudes liées à la méconnaissance des propriétés optiques des aérosols. En effet, la télédétection spatiale offre de réels atouts permettant de suivre le transport des aérosols volcaniques de l'échelle locale à l'échelle globale. Cependant, pour avoir accès à davantage de paramètres, il est indispensable de connaître précisément les propriétés optiques, et notamment les indices complexes de réfraction des cendres volcaniques.

Pour ce faire, nous avons choisi les volcans comme cas d'étude. En effet, les cendres volcaniques, en tant qu'aérosols réels constituent un véritable challenge.

L'objectif de ce travail de thèse a été de restituer les indices complexes de réfraction de plusieurs échantillons « réels » de cendres volcaniques afin d'établir un lien entre propriétés optiques et composition chimique. Il s'est poursuivi par l'évaluation de la contribution de ces nouveaux indices sur la télédétection spatiale.

Cette thèse a été menée en trois étapes distinctes. Tout d'abord, l'optimisation d'un dispositif expérimental qui a permis de mesurer simultanément les spectres d'extinction et leur distribution en taille. Ensuite, ces mesures de laboratoires ont servi de données d'entrée pour un algorithme d'inversion afin de restituer les indices complexes de réfraction. Enfin, ces nouveaux indices ont été utilisés pour restituer les paramètres physiques grâce à l'utilisation de IASI.

Dans un premier temps, l'optimisation du dispositif expérimental, notamment avec la mise en place d'une nouvelle cellule couplée à un deuxième détecteur, nous a permis d'enregistrer des spectres d'extinction reproductibles dans la gamme spectrale de l'UV-

visible. Cette avancée de la partie expérimentale est déterminante car elle nous conforte dans le choix du point d'ancrage. Ce dispositif nous a donné accès aux spectres d'extinction de l'UV-visible jusqu'à l'IR thermique ainsi qu'à la distribution en taille de 6 échantillons de cendres volcaniques d'origines et de compositions chimiques différentes.

Dans un second temps, ces données de laboratoire ont été employées dans un algorithme d'inversion composé d'un processus itératif couplé à une méthode d'estimation optimale. Ce procédé a également été optimisé, principalement au niveau du critère de convergence. Celui-ci a été modifié afin de minimiser les erreurs sur les ICR restitués. Finalement, les ICR des 6 échantillons ont été restitués avec au maximum une erreur de 3,1% pour la partie réelle et 3,8% pour la partie imaginaire. De plus, nous avons établi un lien entre l'indice complexe de réfraction et la composition chimique de nos échantillons. En effet, en exploitant les mesures de la composition en oxydes, obtenus à l'aide de la diffraction par fluorescence à rayon X, ainsi que nos restitutions d'indices, nous avons mis en évidence une corrélation linéaire entre les propriétés optiques et la composition chimique des cendres volcaniques.

Enfin, les indices acquis à l'aide de notre méthodologie ont été employés dans un code de transfert radiatif pour évaluer leurs impacts sur la restitution des paramètres physiques mesurés par IASI. Les résultats obtenus sont significatifs et apportent une réelle contribution à la communauté de la télédétection. En effet, nos indices permettent de reproduire les spectres expérimentaux mesurés par IASI avec une erreur proche de celle du bruit instrumental. De plus, une étude comparative avec les indices provenant de la littérature a été menée. Celle-ci a montré que même les indices les plus récents proposés dans la littérature ne permettaient pas d'ajuster les spectres IASI. Ainsi, à notre connaissance, les indices produits lors de cette thèse donnent accès aux meilleures estimations des paramètres physiques enregistrés par les spectromètres IR à haute résolution spectrale. De fait, ces ICR viendront alimenter les nouvelles bases de données regroupant les ICR des aérosols et pourront désormais servir de référence pour la communauté de la télédétection spatiale.

Bien que la détermination de ces nouveaux indices constituent une avancée majeure pour la télédétection, il demeure plusieurs voies d'améliorations. La première consiste à optimiser le dispositif expérimental avec notamment l'extension de la gamme spectrale. En effet, certaines bandes de vibration ne sont observables que dans l'IR lointain. Typiquement, les bandes vibrationnelles de l'hématite ne sont identifiables que vers 500 cm^{-1} (Moya *et al.*, 2016). L'étude de ce composé, qui constitue un des éléments principaux des cendres volcaniques, serait rendue possible par l'extension du domaine spectral couvert par nos mesures optiques.

L'acquisition récente, grâce au financement CPER climibio, d'un nouveau spectromètre IR Thermo Fischer Nicolet iS50 permettra de changer facilement les fenêtres de la cellule multipassage et d'échanger de manière motorisée la séparatrice de l'interféromètre. Ainsi, ce nouveau spectromètre donnera accès aux spectres d'extinction jusqu'à 100 cm^{-1} et donc permettra de prendre en considération de nouvelles bandes de vibration. Cette extension donnera lieu à une meilleure précision sur les ICR restitués car l'équation de Kramers-Kronig, qui, pour rappel, nécessite une intégration sur la gamme de nombre d'ondes la plus large possible sera mieux conditionnée.

La caractérisation et l'application de ce spectromètre pour analyser d'autres types d'aérosols constituera un des objectifs de la thèse de Lise Deschutter, qui s'inscrit dans la continuité du projet de recherche initié il y a 6 ans par la thèse de Patrice Hubert.

Enfin, de nouvelles missions spatiales telle que FORUM commencent à s'intéresser à l'IR lointain. Or, l'étude des aérosols en suspension dans l'atmosphère nécessite de connaître les indices complexes de réfraction dans cette gamme spectrale afin d'utiliser ces nouvelles mesures pour améliorer la restitution des paramètres physiques.

La détermination des indices complexes de réfraction est fortement dépendante de la distribution en taille. Toutefois, nous avons vu qu'il était nécessaire de la corriger à l'aide de l'efficacité de comptage, de la densité et du facteur de forme. Actuellement, la densité est estimée à partir d'une combinaison linéaire des densités des matériaux massifs. Cependant, uniquement le rapport $\frac{\chi}{\rho}$ est déterminant. Ainsi, l'erreur potentiellement commise sur la masse volumique est compensée par l'ajustement du facteur de forme.

Malgré cela, il serait plus pertinent de pouvoir mesurer directement la densité des particules que l'on souhaite mettre en suspension à l'aide, par exemple, d'un picnomètre. De plus, l'étude de la forme des particules pourrait être plus poussée en effectuant davantage de mesures MEB et permettrait de tester d'autres régimes de diffusion.

Enfin, à la place d'utiliser la formule empirique de l'efficacité de comptage, qui est propre à chaque mesureur de granulométrie, celle-ci pourrait être adaptée à notre APS afin de gagner en précision. Cette adaptation pourrait être réalisée en recueillant les particules sur filtre en sortie de l'APS et en déterminant leur nombre et leur taille à l'aide, par exemple, du MEB, puis en comparant ces données avec celles mesurées par l'APS.

Pour terminer, les aérosols peuvent rester longtemps en suspension dans l'atmosphère. De fait, leurs interactions avec les autres particules et les molécules gazeuses entraînent le vieillissement de ces dernières. Un axe de recherche pourrait être développé pour évaluer l'influence de la réactivité (oxydation, recouvrement, etc.) des particules sur l'indice complexe de réfraction. Ainsi, ces indices seraient davantage représentatifs des particules présentes dans l'atmosphère loin de leur source. De plus, il serait envisageable d'adapter notre dispositif pour d'autres types d'aérosols. En effet, l'utilisation d'un atomiseur pour générer des aérosols liquides, par exemple H_2SO_4 pourrait être un axe de recherche. Enfin, pour repousser les limites de notre méthodologie, l'étude des suies représenterait un véritable challenge de part la complexité de leurs formes et la diversité de leurs tailles.

Liste des figures

1.1 Répartition géographique des volcans sur la Terre (U.S Geological Survey). . .	7
1.2 L'éruption volcanique de Calbuco dans le sud du Chili en avril 2015. D'énormes colonnes cendres volcaniques peuvent être observées à plusieurs kilomètres dans l'atmosphère (Agence d'information du Chili).	9
1.3 Mesures <i>in-situ</i> de la distribution en taille des cendres volcaniques enregistrées par l'aéronef FAAM lors de l'éruption de l'Eyjafjallajökull en 2010, telles que présentées dans Johnson et al, (2012). Les différentes courbes colorées indiquent les trajets empruntés par l'avion à travers le panache.	12
1.4 Compositions en oxyde de différentes éruptions volcaniques issues de Reed, 2017.	13
1.5 TAS - Total Alkali Silicate - (Bas et al., 1986) Diagramme de classification des différentes roches en fonction de leurs pourcentages massiques en Silice et en Alkali (Oxyde de sodium et de potassium). Q et Ol représente respectivement le Quartz et l'Olivine.	14
1.6 Temps de retombée en fonction du rayon des particules et de la hauteur d'injection du panache, d'après Reed (2016)	17
1.7 Schéma de l'impact de l'inhalation des cendres volcaniques sur le système respiratoire en fonction de la taille des particules.	18
1.8 Impact de la retombée des cendres volcaniques au niveau de (a) la végétation (b) les toitures des habitations.	18
1.9 Schéma représentant les deux effets indirects des aérosols sur le climat . . .	20

1.10 (a) Déposition de cendres volcaniques sur les pales d'un avion (b) Pales d'avion endommagées par l'impaction des aérosols volcaniques.(Delapasse, 2011)	21
1.11 Carte du trafic aérien avant et après l'éruption du volcan Islandais Eyjafjal-lajokull (BBC news).	22
1.12 Interaction de la lumière avec une particule	26
1.13 Interaction de la lumière avec un ensemble de particules de formes et de taille différentes.	27
1.14 Illustration des régions spectrales d'application des trois régimes de diffusion. 29	
2.1 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'extinction de l'UV-visible jusqu'à l'IR thermique ainsi que la distribution en taille des différents échantillons des cendres volcaniques.	45
2.2 Photo de la partie génération du dispositif expérimental avec, en haut à gauche le régulateur de débit massique et au centre, le tube à essai contenant les aérosols volcaniques provenant du volcan Chaitén.	47
2.3 Interferomètre de Michelson	49
2.4 Cellule multipassage (Hubert et al., 2017)	49
2.5 Schéma du spectromètre UV-visible utilisé par Hubert et al, 2017	50
2.6 Schéma du collimateur (manuel Thorlabs)	51
2.7 Nouvelle cellule simple passage de trajet optique d'un mètre	52
2.8 Mise en évidence de l'augmentation de l'intensité des lampes au cours du temps : la courbe noire et la courbe rouge représentent respectivement les spectres d'intensité des lampes initiale (à t=0 min) et finale (à t=60 min). . .	52
2.9 Schéma du nouveau spectromètre UV-visible optimisé pour réduire l'accumulation et l'impaction des aérosols dans la cellule et vérifier la stabilité des lampes.	53
2.10 Schéma de fonctionnement de l'APS 3321(manuel TSI)	54
2.11 Conversion du signal lumineux en signal électrique dans l'APS	55

2.12 Schéma de fonctionnement d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie permettant de déterminer la composition chimique de l'échantillon	57
2.13 Particules de cendres volcaniques provenant du volcan Islandais Grimsvötn enregistré à l'aide d'un MEB	57
2.14 Schéma du spectromètre utilisé pour la mesure par fluorescence à rayons X	59
2.15 Algorithme d'inversion utilisé afin de déterminer les indices complexes de réfraction des échantillons de cendres volcaniques. (Herbin et al, 2017) . . .	60
2.16 Influence de l'extension du domaine spectral sur la restitution de l'indice réel. La courbe noire représente l'indice réel restitué en considérant un comportement constant de κ , la courbe rouge représente l'indice réel restitué en considérant un comportement décroissant de κ	62
2.17 Influence de l'extension du domaine spectral sur la restitution de l'indice imaginaire. La courbe noire représente l'indice imaginaire restitué en considérant un comportement constant de κ , la courbe rouge représente l'indice imaginaire restitué en considérant un comportement décroissant de κ	63
3.1 Localisation géographique des volcans sélectionnés pour l'étude des propriétés optiques de leurs cendres. Les triangles rouges représentent les volcans où on été prélevé les échantillons.	76
3.2 Photos des échantillons de cendres volcaniques à l'échelle macroscopique. Les photos correspondent aux cendres des volcans Chiliens (a) Chaitén, (b) Puyehue Cordón Caulle, (c) Calbuco, des volcans Islandais (d) Eyjafjallajökull, (e) Grimsvötn et du volcan Italien (f) Etna.	78
3.3 Images MEB prises avec un grossissement de (a) 295 pour Calbuco et (b) 500 pour Puyehue Cordón Caulle.	79
3.4 Images MEB de la fraction fine des cendres de (a) Calbuco à un grossissement de 470 et (b) Puyehue Cordón Caulle à un grossissement de 2600.	80
3.5 Méthode d'estimation du facteur de forme pour une particule sphérique et non sphérique.	81

3.6	Spectre en énergie du rayonnement fluorescent de cendres volcaniques (Chaitén).	82
3.7	Composition en Oxyde des échantillons de cendres volcaniques mesurés à l'aide de la spectrométrie de fluorescence à rayon X.	83
3.8	Diagramme des pourcentages massiques en silice et en alcalin des cendres échantillonnées ainsi que quelques valeurs FRX de cendres provenant de : Puyehue Cordón Caulle (<i>Collini et al., 2013; Castro et al., 2013</i>), Chaitén (<i>Amigo et al., 2013; Pallister et al., 2013</i>), Calbuco (<i>Romero et al., 2016; Segura et al., 2015</i>), Grimsvötn (<i>Horwell et al., 2013; Lieke et al., 2013</i>), Eyjafjallajökull (<i>Sigmundsson and Höskuldsson, 2010; Horwell et al., 2013</i>), Etna (<i>Viccaro et al., 2015; Barone et al., 2014</i>).	85
3.9	Chronogramme d'une expérience.	86
3.10	Enregistrement du "Background" (Intensité I_0) avec en rouge le "background" de l'IRTF et en bleu celui de l'UV-visible.	87
3.11	Enregistrement des spectres de référence avec en rouge celui de l'IRTF et en bleu celui de l'UV-visible.	88
3.12	Spectres d'extinction "bruts" (en gris clair) et lissés des cendres de Chaitén de l'IR (en rouge) à l'UV-visible (en bleu).	90
3.13	Spectres d'extinction des échantillons des volcans Chiliens. Les courbes rouges et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lisses et "bruts" enregistrés à l'aide de l'IRTF. Les courbes bleues et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lisses et "bruts" enregistrés à l'aide du spectromètre UV-visible.	92
3.14	Spectres d'extinction des échantillons des volcans Islandais et Italien. Les courbes rouges et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lissés et "bruts" enregistrés à l'aide de l'IRTF. Les courbes bleues et grises correspondent respectivement aux spectres d'extinction lissés et "bruts" enregistrés à l'aide du spectromètre UV-visible.	93
3.15	Spectres d'extinction de particules amorphes de silices simulés à partir de la théorie de Mie d'après Herbin et al 2017	94

3.16 Spectres d'extinctions lissés et normalisés. La partie gauche représente les spectres d'extinctions des 6 échantillons de cendres dans l'Infrarouge (690-3000 cm^{-1}). La partie droite représente les spectres d'extinctions dans l'UV-visible (9500-32500 cm^{-1}).	95
3.17 Distributions en taille des 6 échantillons de cendres volcaniques.	96
3.18 Effet de la prise en compte de l'efficacité de comptage sur la distribution en taille de Chaitén. A gauche est présentée la distribution en taille sans correction et à droite, avec la prise en compte de l'efficacité de comptage (équation 3.3).	98
3.19 Spectres d'extinction simulés à partir de (1) la distribution en taille sans correction (courbe rouge) (2) la distribution en taille en prenant en compte l'équation 3.3 (courbe bleue) et (3) en appliquant la loi de l'optique géométrique (courbe noire).	99
3.20 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des 6 échantillons de cendres volcaniques restituées de 690 à 3000 cm^{-1} et de 9500 à 32500 cm^{-1}	103
3.21 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des 6 échantillons de cendres volcaniques analysés dans la fenêtre d'étude des aérosols volcaniques : de 690 à 1500 cm^{-1}	105
3.22 Droite de corrélation entre la partie réelle de l'indice complexe de réfraction à 550 nm et le pourcentage massique en SiO_2 . La valeur d'indice à 100% de SiO_2 correspond à l'indice réel de la silice amorphe issue de Hubert et al. (2017).	106
4.1 Epaisseur optique mesurée par MODIS à 550 nm en avril 2015. L'échelle du bas correspond à la valeur de l'épaisseur optique.	111
4.2 Plateforme satellitaire MetOp.	113
4.3 Observation du mode de balayage de IASI (CNES).	114
4.4 Evolution du coefficient d'extinction dans la gamme spectrale IR pour des rayons de particules allant de 0,5 à 20 μm . a) Quartz et b) Andésite	115

4.5 Exemples de spectres en températures de brillance observés par IASI durant plusieurs éruptions adapté de <i>Clarisse et al. (2010)</i>	116
4.6 Illustration de l'observation du rayonnement provenant de la surface terrestre (1), du soleil (2b) et de l'atmosphère (2a et 3) en mode de visée au nadir (<i>Herbin, 2016</i>)	119
4.7 Mise en évidence de l'influence de l'indice complexe de réfraction sur les spectres IASI de l'éruption du volcan Grimsvötn.	122
4.8 Influence de l'altitude sur un spectre simulé de IASI d'après <i>Clarisse and Prata (2016)</i>	123
4.9 Sensibilité des spectres IASI à la température de surface.	124
4.10 Effet de l'augmentation du rayon géométrique sur l'extinction.	125
4.11 Influence de l'augmentation du VMR sur un spectre simulé de IASI.	125
4.12 Image enregistrée par CALIOP à 532 nm, le 23 mai 2011. L'échelle de droite correspond au faisceau rétrodiffusé atténué ($km^{-1}.sr^{-1}$). La présence des cendres volcaniques et du H_2SO_4 sont identifiées par les cercles blancs d'après <i>Prata et al. (2017)</i>	127
4.13 Transport des aérosols volcaniques issus de l'éruption du Grimsvötn à la date du 23 mai 2011 après-midi. Les cendres volcaniques sont identifiées par une différence de températures de brillance supérieure à 5. Le spectre sélectionné correspond au losange.	128
4.14 Spectre de IASI sélectionné pour restituer les paramètres optiques du panache du Grimsvötn.	129
4.15 Ajustement avec les indices complexes de réfraction du Grimsvötn issus de nos mesures de laboratoire.	129
4.16 Spectres du Grimsvötn enregistrés par IASI ajustés en utilisant les indices issus de ce travail de thèse, ceux du Grimsvötn restitués par <i>Reed et al. (2018)</i> et ceux du basalte pur et du basalte avec des résidus de verre provenant de <i>Pollack et al. (1973)</i>	131

4.17 Image de la rétrodiffusion enregistrée par CALIOP, à 532 nm, le 5 juin 2011, provenant de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle. La carte insérée indique le trajet suivi par CALIPSO. L'échelle de droite correspond au faisceau rétrodiffusé atténué ($km^{-1}.sr^{-1}$). L'encadré blanc montre la présence d'aérosols issus de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle (<i>Hoffmann et al., 2016</i>).	133
4.18 Transport des aérosols volcaniques issus de l'éruption du Puyehue Cordón Caulle à la date du 05 juin 2011 après-midi. Les cendres volcaniques sont identifiées par une différence de températures de brillance supérieure ou égale à 5. Les deux spectres sélectionnés correspondent aux deux losanges : un spectre très chargé en aérosols au milieu du panache et un autre peu chargé en aérosols en amont.	134
4.19 Spectres sélectionnés pour l'étude des propriétés physique du panache. Ceux-ci ont été enregistrés par IASI le 5 juin 2011 durant l'éruption de Puyehue Cordón Caulle. (a) Spectre peu concentré en particules (b) Spectre à la limite de la saturation en aérosols volcaniques.	135
4.20 Ajustements obtenus avec les indices complexes de réfraction issus de nos mesures de laboratoire. (a) cas d'une concentration faible en aérosols (b) cas d'une forte charge en particules.	135
4.21 Spectres du Puyehue Cordón Caulle ajustés en utilisant nos indices de réfraction ainsi que ceux de l'obsidienne (Rhyolite) issus de <i>Pollack et al. (1973)</i> et ceux du Askja et du Nisyros (volcans de type rhyolitique) issus de <i>Reed et al. (2018)</i>	138
4.22 Diagramme TAS.	139
4.23 Ajustement d'un spectre IASI enregistré durant l'éruption du Puyehue Cordón Caulle en utilisant (a) les indices de réfraction du Puyehue Cordón Caulle (b) les indices de réfraction du Chaitén	140

Liste des tableaux

1.1	Estimation de la contribution en aérosols naturels et anthropiques, primaires et secondaires en Tg/an, d'après <i>Andreae (1995)</i>	8
1.2	Classement de l'indice d'explosivité volcanique d'après Newhall and Self, 1982.	11
1.3	Composition en minéraux de différentes roches volcaniques.	12
1.4	Echelle de dureté de Mohs permettant de mesurer le pouvoir abrasif d'un matériau. La dureté des centre étant proche de 5, elles sont capablent de rayer tous les minéraux en dessous de cette valeur.	15
2.1	Mesures des indices de réfraction des cendres volcaniques et des roches magmatiques	39
2.2	Techniques de mesure les indices de réfraction des cendres volcaniques. . .	41
3.1	Étude statistique de la taille des particules des échantillons étudiés.	80
3.2	Évaluation du facteur de forme des particules composant les échantillons étudiés réalisée à l'aide du MEB.	81
3.3	Tableau récapitulatif des différents oxydes composant les cendres échantillonnées.	84
3.4	Estimation de la densité des particules échantillonnées en utilisant une approche par combinaison linéaire.	100
3.5	Comparaison des facteurs de forme estimés par la méthode d'ajustement des spectres d'extinction et par le MEB.	101
3.6	Tableau récapitulatif des paramètres <i>a priori</i> ainsi que des erreurs sur les indices de réfractons restitués.	102

Bibliographie

Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science (New York, N.Y.)*, 245(4923) :1227–1230. [21](#)

Amigo, Á., Lara, L. E., and Smith, V. C. (2013). Holocene record of large explosive eruptions from chaitén and michinmahuida volcanoes, chile. *Andean Geology*, 40(2) :227–248. [85](#), [150](#)

Andreae, M. (1995). Chapter 10 Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. *World Survey of Climatology*, 16. [8](#), [155](#)

Ansmann A., Tesche M., Groß S., Freudenthaler V., Seifert P., Hiebsch A., Schmidt J., Wandinger U., Mattis I., Müller D., and Wiegner M. (2010). The 16 April 2010 major volcanic ash plume over central Europe : EARLINET lidar and AERONET photometer observations at Leipzig and Munich, Germany. *Geophysical Research Letters*, 37(13). [22](#)

Bachrach, R. Z. and Brown, F. C. (1970). Exciton-optical properties of tlbr and tlcl. *Physical Review B*, 1(2) :818. [61](#), [63](#)

Ball, J. G. C., Reed, B. E., Grainger, R. G., Peters, D. M., Mather, T. A., and Pyle, D. M. (2015). Measurements of the complex refractive index of volcanic ash at 450, 546.7, and 650 nm. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(15) :2015JD023521. [106](#)

Barone, G., Ciliberto, E., Costagliola, P., and Mazzoleni, P. (2014). X-ray photoelectron spectroscopy of mt. etna volcanic ashes. *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11) :847–850. [85](#), [150](#)

Bas, M. J. L., Maitre, R. W. L., Streckeisen, A., and Zanettin, B. (1986). chemical classifica-

- tion of volcanic rock based on the total alkali-silica diagram. *Jour. Petrology*, pages 745–750. [14](#), [147](#)
- Becke, F. (1896). Beziehungen zwischen dynamometamorphose und moldkularcolumnen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, pages 182–183. [42](#)
- Beckett, F., Witham, C., Hort, M., Stevenson, J., Bonadonna, C., and Millington, S. (2015). Sensitivity of dispersion model forecasts of volcanic ash clouds to the physical characteristics of the particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(22) :11–636. [100](#)
- Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R., and Wolff, H. (2007). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media. [58](#)
- Biermann, U., Luo, B., and Peter, T. (2000). 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(4) :783–793. [61](#)
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (2008). *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons. [38](#)
- Bonadonna, C., Genco, R., Gouhier, M., Pistolesi, M., Cioni, R., Alfano, F., Hoskuldsson, A., and Ripepe, M. (2011). Tephra sedimentation during the 2010 eyjafjallajökull eruption (iceland) from deposit, radar, and satellite observations. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 116(B12). [100](#)
- Brand, B. D. (2010). Ea parfitt, l. wilson : Fundamentals of physical volcanology. [16](#)
- Cappa, C. D., Che, D. L., Kessler, S. H., Kroll, J. H., and Wilson, K. R. (2011). Variations in organic aerosol optical and hygroscopic properties upon heterogeneous oh oxidation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D15). [40](#)
- Carey, S. and Sparks, R. (1986). Quantitative models of the fallout and dispersal of tephra from volcanic eruption columns. *Bulletin of volcanology*, 48(2-3) :109–125. [16](#)
- Cashman, K. and Rust, A. (2016). Volcanic ash : generation and spatial variations. *Volcanic Ash*, pages 5–22. [39](#)
- Cashman, K. V. and Scheu, B. (2015). Magmatic fragmentation. In *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)*, pages 459–471. Elsevier. [10](#)

- Castro, J. M., Schipper, C. I., Mueller, S. P., Militzer, A., Amigo, A., Parejas, C. S., and Jacob, D. (2013). Storage and eruption of near-liquidus rhyolite magma at cordón caulle, chile. *Bulletin of Volcanology*, 75(4) :702. [85](#), [132](#), [150](#)
- Charlson, R. J., Schwartz, S., Hales, J., Cess, R. D., Coakley, J. J., Hansen, J., and Hofmann, D. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255(5043) :423–430. [19](#), [37](#)
- Christopher, S. A., Feng, N., Naeger, A., Johnson, B., and Marenco, F. (2012). Satellite remote sensing analysis of the 2010 eyjafjallajökull volcanic ash cloud over the north sea during 4–18 may 2010. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D20). [24](#)
- Chylek, P. and Wong, J. (1995). Effect of absorbing aerosols on global radiation budget. *Geophysical research letters*, 22(8) :929–931. [37](#)
- Clarisse, L., Coheur, P-F, Prata, A., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., and Clerbaux, C. (2013). A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification. [75](#)
- Clarisse, L. and Prata, F. (2016). Infrared sounding of volcanic ash. In *Volcanic Ash*, pages 189–215. Elsevier. [75](#), [123](#), [152](#)
- Clarisse, L., Prata, F., Lacour, J.-L., Hurtmans, D., Clerbaux, C., and Coheur, P-F. (2010). A correlation method for volcanic ash detection using hyperspectral infrared measurements. *Geophysical research letters*, 37(19). [3](#), [112](#), [115](#), [116](#), [152](#)
- Coheur, P-F, Barret, B., Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., and Clerbaux, C. (2005). Retrieval and characterization of ozone vertical profiles from a thermal infrared nadir sounder. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D24). [119](#)
- Collini, E., Osores, M. S., Folch, A., Viramonte, J. G., Villarosa, G., and Salmuni, G. (2013). Volcanic ash forecast during the june 2011 cordón caulle eruption. *Natural hazards*, 66(2) :389–412. [75](#), [85](#), [132](#), [150](#)
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., and Jimenez, J. L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. part 1 : Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12) :1185–1205. [99](#)

- Delapasse, C. J. (2011). Mitigating effects of volcanic ash on air force weapon systems. *TTCP Volcanic Ash Working Group Meeting, Fairbanks, Alaska*. 21
- Di Biagio, C., Formenti, P., Styler, S. A., Pangui, E., and Doussin, J.-F. (2014). Laboratory chamber measurements of the longwave extinction spectra and complex refractive indices of african and asian mineral dust. 41. 44
- Dinar, E., Riziq, A. A., Spindler, C., Erlick, C., Kiss, G., and Rudich, Y. (2008). The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (hulis) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (crd-as). *Faraday discussions*, 137 :279–295. 40
- Donovan, A. and Oppenheimer, L. (2011). The 2010 Eyjafjallajökull eruption and the reconstruction of geography. *GEOGRAPHICAL JOURNAL*, 177(1) :4–11. 22
- Durant, A. J., Shaw, R., Rose, W. I., Mi, Y., and Ernst, G. (2008). Ice nucleation and over-seeding of ice in volcanic clouds. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D9). 117
- Durant, A. J., Villarosa, G., Rose, W. I., Delmelle, P., Prata, A. J., and Viramonte, J. G. (2012). Long-range volcanic ash transport and fallout during the 2008 eruption of chaitén volcano, chile. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 45 :50–64. 75
- Egan, W. G., Hilgeman, T., and Pang, K. (1975). Ultraviolet complex refractive index of martian dust : Laboratory measurements of terrestrial analogs. *Icarus*, 25(2) :344–355. 39
- Egerton, R. F. et al. (2005). *Physical principles of electron microscopy*. Springer. 56
- Elissondo, M., Baumann, V., Bonadonna, C., Pistolesi, M., Cioni, R., Bertagnini, A., Biasse, S., Herrero, J.-C., and Gonzalez, R. (2016). Chronology and impact of the 2011 cordón caulle eruption, chile. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 16(3) :675–704. 75
- Fan, X., Goloub, P., Deuzé, J.-L., Chen, H., Zhang, W., Tanré, D., and Li, Z. (2008). Evaluation of parasol aerosol retrieval over north east asia. *Remote Sensing of Environment*, 112(3) :697–707. 111
- Felske, J., Charalampopoulos, T., and Hura, H. (1984). Determination of the refractive in-

- dices of soot particles from the reflectivities of compressed soot pellets. *Combustion Science and Technology*, 37(5-6) :263–283. [43](#)
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., et al. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. chapter 2. In *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*. [111](#)
- Gangale, G., Prata, A. J., and Clarisse, L. (2010). The infrared spectral signature of volcanic ash determined from high-spectral resolution satellite measurements. *Remote sensing of environment*, 114(2) :414–425. [75](#), [112](#)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., and Michael, J. R. (2003). Generation of x-rays in the sem specimen. In *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, pages 271–296. Springer. [56](#), [58](#)
- Gouhier, M. and Donnadieu, F. (2008). Mass estimations of ejecta from strombolian explosions by inversion of doppler radar measurements. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 113(B10). [24](#)
- Gudmundsson, M. T., Pedersen, R., Vogfjörð, K., Thorbjarnardóttir, B., Jakobsdóttir, S., and Roberts, M. J. (2010). Eruptions of Eyjafjallajökull Volcano, Iceland. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 91(21) :190. [22](#)
- Gudmundsson, M. T., Thordarson, T., Höskuldsson, Á., Larsen, G., Björnsson, H., Prata, F. J., Oddsson, B., Magnússon, E., Högnadóttir, T., Petersen, G. N., et al. (2012). Ash generation and distribution from the april-may 2010 eruption of eyjafjallajökull, iceland. *Scientific reports*, 2 :572. [75](#), [76](#), [127](#)
- Hansell, A. L., Horwell, C. J., and Oppenheimer, C. (2006). The health hazards of volcanoes and geothermal areas. *Occupational and Environmental Medicine*, 63(2) :149–156, 125. [21](#)
- Hansen, J., Sato, M., and Ruedy, R. (1997). Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D6) :6831–6864. [20](#)
- Harris, D. M. and Rose, W. I. (1983). Estimating particle sizes, concentrations, and total

- mass of ash in volcanic clouds using weather radar. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 88(C15) :10969–10983. [24](#)
- Hasenkopf, C. A., Beaver, M. R., Trainer, M. G., Dewitt, H. L., Freedman, M. A., Toon, O. B., McKay, C. P., and Tolbert, M. A. (2010). Optical properties of titan and early earth haze laboratory analogs in the mid-visible. *Icarus*, 207(2) :903–913. [40](#)
- Heiken, G. (1972). Morphology and Petrography of Volcanic Ashes. *Geological Society of America Bulletin*, 83(7) :1961. [15](#)
- Herbin, H., Pujol, O., Hubert, P., and Petitprez, D. (2017). New approach for the determination of aerosol refractive indices - part i : Theoretical bases and numerical methodology. 200. [39](#), [59](#), [60](#), [63](#), [64](#)
- Herbin, Hervé et Dubuisson, P. (2016). *Observation infrarouge de l'atmosphère terrestre*. ISTE Editions. [119](#), [152](#)
- Herman, M., Deuzé, J.-L., Marchand, A., Roger, B., and Lallart, P. (2005). Aerosol remote sensing from polder/adeos over the ocean : Improved retrieval using a nonspherical particle model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D10). [111](#)
- Hoffmann, L., Rössler, T., Griessbach, S., Heng, Y., and Stein, O. (2016). Lagrangian transport simulations of volcanic sulfur dioxide emissions : impact of meteorological data products. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(9) :4651–4673. [133](#), [153](#)
- Horwell, C., Baxter, P., Hillman, S., Calkins, J., Damby, D., Delmelle, P., Donaldson, K., Dunster, C., Fubini, B., Kelly, E., et al. (2013). Physicochemical and toxicological profiling of ash from the 2010 and 2011 eruptions of eyjafjallajökull and grímsvötn volcanoes, iceland using a rapid respiratory hazard assessment protocol. *Environmental research*, 127 :63–73. [76](#), [85](#), [150](#)
- Horwell, C. J. and Baxter, P. J. (2006). The respiratory health hazards of volcanic ash : a review for volcanic risk mitigation. *Bulletin of Volcanology*, 69(1) :1–24. [19](#)
- Hubert, P., Herbin, H., Visez, N., Pujol, O., and Petitprez, D. (2017). New approach for the determination of aerosol refractive indices - part ii : Experimental setup and application to amorphous silica particles. 200. [37](#), [45](#), [49](#), [106](#), [148](#), [151](#)

- Ishimoto, H., Masuda, K., Fukui, K., Shimbori, T., Inazawa, T., Tuchiya, H., Ishii, K., and Sakurai, T. (2016). Estimation of the refractive index of volcanic ash from satellite infrared sounder data. *Remote sensing of environment*, 174 :165–180. [104](#)
- Jarzembki, M. A., Norman, M. L., Fuller, K. A., Srivastava, V., and Cutten, D. R. (2003). Complex refractive index of ammonium nitrate in the 2–20- μm spectral range. *Applied optics*, 42(6) :922–930. [42](#)
- Jenkins, R. (2000). X-ray techniques : overview. *Encyclopedia of analytical chemistry*, pages 13269–13288. [58](#)
- Johnson, B., Turnbull, K., Brown, P., Burgess, R., Dorsey, J., Baran, A. J., Webster, H., Haywood, J., Cotton, R., Ulanowski, Z., et al. (2012). In situ observations of volcanic ash clouds from the faam aircraft during the eruption of eyjafjallajökull in 2010. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D20). [11](#), [12](#)
- Kahn, R. A., Gaitley, B. J., Martonchik, J. V., Diner, D. J., Crean, K. A., and Holben, B. (2005). Multiangle imaging spectroradiometer (misr) global aerosol optical depth validation based on 2 years of coincident aerosol robotic network (aeronet) observations. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D10). [111](#)
- Karagulian, F., Clarisse, L., Clerbaux, C., Prata, A. J., Hurtmans, D., and Coheur, P.-F. (2010). Detection of volcanic so₂, ash, and h₂so₄ using the infrared atmospheric sounding interferometer (iasi). *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D2). [117](#)
- Kaufman, Y. J., Tanré, D., and Boucher, O. (2002). A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature*, 419(6903) :215. [111](#)
- Kim, H., Liu, S., Russell, L. M., and Paulson, S. E. (2014). Dependence of real refractive indices on o : C, h : C and mass fragments of secondary organic aerosol generated from ozonolysis and photooxidation of limonene and α -pinene. *Aerosol Science and Technology*, 48(5) :498–507. [40](#)
- King, M. D., Kaufman, Y. J., Menzel, W. P., and Tanre, D. (1992). Remote sensing of cloud, aerosol, and water vapor properties from the moderate resolution imaging spectrometer(modis). *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 30(1) :2–27. [111](#)

- King, P., McMillan, P., Moore, G., Ramsey, M., and Swayze, G. (2004). Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems. *Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry and Remote Sensing*, 33 :93–133. [104](#)
- Kitamura, R., Pilon, L., and Jonasz, M. (2007). Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature. *Applied optics*, 46(33) :8118–8133. [91](#)
- Knolle, W. (1989). Correlation of refractive index and silicon content of silicon oxynitride films. *Thin Solid Films*, 168(1) :123–132. [107](#)
- Kokhanovsky, A. and Zege, E. (1997). Optical properties of aerosol particles : A review of approximate analytical solutions. *Journal of aerosol science*, 28(1) :1–21. [29](#)
- Kokhanovsky, A. A. (2008). *Aerosol optics : light absorption and scattering by particles in the atmosphere*. Springer Science & Business Media. [7](#)
- Kokhanovsky, A. A. and Leeuw, G. (2009). *Satellite aerosol remote sensing over land*. Springer. [111](#)
- Krotkov, N. A., Flittner, D., Krueger, A., Kostinski, A., Riley, C., Rose, W., and Torres, O. (1999). Effect of particle non-sphericity on satellite monitoring of drifting volcanic ash clouds. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 63(2-6) :613–630. [43](#)
- Kueppers, U., Putz, C., Spieler, O., and Dingwell, D. B. (2012). Abrasion in pyroclastic density currents : Insights from tumbling experiments. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 45-46 :33–39. [10](#)
- Lacasse, C., Karlsdóttir, S., Larsen, G., Soosalu, H., Rose, W., and Ernst, G. (2004). Weather radar observations of the hekla 2000 eruption cloud, iceland. *Bulletin of Volcanology*, 66(5) :457–473. [24](#)
- Lambe, A. T., Cappa, C. D., Massoli, P., Onasch, T. B., Forestieri, S. D., Martin, A. T., Cummings, M. J., Croasdale, D. R., Brune, W. H., Worsnop, D. R., et al. (2013). Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol. *Environmental science & technology*, 47(12) :6349–6357. [40](#)

- Langmann, B., Herzog, M., and Graf, H.-F. (1998). Radiative forcing of climate by sulfate aerosols as determined by a regional circulation chemistry transport model. *Atmospheric Environment*, 32(16) :2757–2768. [7](#)
- Lieke, K., Kristensen, T., Korsholm, U., Sørensen, J., Kandler, K., Weinbruch, S., Ceburnis, D., Ovadnevaite, J., O'Dowd, C., and Bilde, M. (2013). Characterization of volcanic ash from the 2011 Grímsvötn eruption by means of single-particle analysis. *Atmospheric Environment*, 79 :411–420. [85](#), [150](#)
- Linke, C., Möhler, O., Veres, A., Mohacsi, A., Bozóki, Z., Szabó, G., and Schnaiter, M. (2006). Optical properties and mineralogical composition of different saharan mineral dust samples : a laboratory study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11) :3315–3323. [44](#)
- Liu, P., Zhang, Y., and Martin, S. T. (2013). Complex refractive indices of thin films of secondary organic materials by spectroscopic ellipsometry from 220 to 1200 nm. *Environmental science & technology*, 47(23) :13594–13601. [40](#)
- Lohmann, U. and Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects : a review. *Atmos. Chem. Phys.*, page 23. [20](#)
- Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K.-E., and Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, volume 110. Springer Science & Business Media. [60](#)
- Lund Myhre, C. E., Christensen, D. H., Nicolaisen, F. M., and Nielsen, C. J. (2003). Spectroscopic study of aqueous h₂so₄ at different temperatures and compositions : Variations in dissociation and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(12) :1979–1991. [61](#)
- Marzano, F., Lamantea, M., Montopoli, M., Fabio, S. D., and Picciotti, E. (2011). The eyjafjöll explosive volcanic eruption from a microwave weather radar perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(18) :9503–9518. [24](#)
- McCormick, M., Hamill, P., Pepin, T., Chu, W., Swissler, T., and McMaster, L. (1979). Satellite studies of the stratospheric aerosol. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 60(9) :1038–1047. [111](#)

- Milton, G., Eyre, D., and Mantese, J. (1997). Finite frequency range kramers-kronig relations : Bounds on the dispersion. *Physical Review Letters*, 79(16) :3062. [61](#)
- Mogili, P. K., Yang, K., Young, M. A., Kleiber, P. D., and Grassian, V. H. (2007). Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components : Broadband ir-uv extinction spectra. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112(D21). [44](#)
- Moxnes, E. D., Kristiansen, N. I., Stohl, A., Clarisse, L., Durant, A., Weber, K., and Vogel, A. (2014). Separation of ash and sulfur dioxide during the 2011 grímsvötn eruption. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(12) :7477–7501. [76](#)
- Moya, F., Troncoso, A., Sepulveda, M., Carcamo, J., and Gutierrez, S. (2016). Rock art paintings in the semiarid north of chile : A first physical and chemical approach from the limari's river basin. *BOLETIN DEL MUSEO CHILENO DE ARTE PRECOLOMBINO*, 21(2) :47–64. [145](#)
- Nakayama, T., Matsumi, Y., Sato, K., Imamura, T., Yamazaki, A., and Uchiyama, A. (2010). Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of α -pinene. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D24). [40](#)
- Nakayama, T., Sato, K., Matsumi, Y., Imamura, T., Yamazaki, A., and Uchiyama, A. (2013). Wavelength and no x dependent complex refractive index of soas generated from the photooxidation of toluene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(2) :531–545. [40](#)
- Newhall, C. G. and Self, S. (1982). The volcanic explosivity index (VEI) an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *Journal of Geophysical Research*, 87(C2) :1231. [11](#), [75](#)
- Pallister, J. S., Diefenbach, A. K., Burton, W. C., Muñoz, J., Griswold, J. P., Lara, L. E., Lowenstern, J. B., and Valenzuela, C. E. (2013). The chaitén rhyolite lava dome : Eruption sequence, lava dome volumes, rapid effusion rates and source of the rhyolite magma. *Andean Geology*, 40(2) :277–294. [85](#), [150](#)
- Parfitt, E. and Wilson, L. (2008). The role of volatiles. *Fundamentals of Physical Volcanology*, pages 64–76. [10](#)

- Patterson, E. (1981). Measurements of the imaginary part of the refractive index between 300 and 700 nanometers for mount st. helens ash. *Science*, 211(4484) :836–838. [43](#)
- Patterson, E., Pollard, C., and Galindo, I. (1983). Optical properties of the ash from el chichon volcano. *Geophysical research letters*, 10(4) :317–320. [43](#)
- Perlwitz Jan and Miller Ron L. (2010). Cloud cover increase with increasing aerosol absorptivity : A counterexample to the conventional semidirect aerosol effect. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D8). [20](#)
- Petäjä, T., Laakso, L., Grönholm, T., Launiainen, S., Evele-Peltoniemi, I., Virkkula, A., Leskinen, A., Backman, J., Manninen, H., Sipilä, M., et al. (2012). In-situ observations of eyjafjallajökull ash particles by hot-air balloon. *Atmospheric Environment*, 48 :104–112. [23](#)
- Pincus, R. and Baker, M. B. (1994). Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer. *Nature*, 372(6503) :250–252. [21](#)
- Pistolesi, M., Cioni, R., Bonadonna, C., Elissondo, M., Baumann, V., Bertagnini, A., Chiari, L., Gonzales, R., Rosi, M., and Francalanci, L. (2015). Complex dynamics of small-moderate volcanic events : the example of the 2011 rhyolitic cordón caulle eruption, chile. *Bulletin of Volcanology*, 77(1) :3. [132](#)
- Pollack, J. B., Toon, O. B., and Khare, B. N. (1973). Optical properties of some terrestrial rocks and glasses. *Icarus*, 19(3) :372–389. [39](#), [75](#), [121](#), [122](#), [130](#), [131](#), [136](#), [138](#), [152](#), [153](#)
- Prata, F., Woodhouse, M., Huppert, H. E., Prata, A., Thordarson, T., and Carn, S. (2017). Atmospheric processes affecting the separation of volcanic ash and so2 in volcanic eruptions : inferences from the may 2011 grímsvötn eruption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(17) :10709–10732. [127](#), [152](#)
- Pujol, O., Brogniez, G., and Labonnote, L. (2012). Simplification for fraunhofer diffracting pattern of various randomly oriented ice crystals in cirrus. *JOSA A*, 29(9) :2015–2018. [65](#)
- Pyle, D. M. (1989). The thickness, volume and grainsize of tephra fall deposits. *Bulletin of Volcanology*, 51(1) :1–15. [16](#)

- Querry, M. R., Osborne, G., Lies, K., Jordon, R., and Coveney, R. M. (1978). Complex refractive index of limestone in the visible and infrared. *Applied optics*, 17(3) :353–356. [42](#)
- Radney, J. G., You, R., Ma, X., Conny, J. M., Zachariah, M. R., Hodges, J. T., and Zangmeister, C. D. (2014). Dependence of soot optical properties on particle morphology : measurements and model comparisons. *Environmental science & technology*, 48(6) :3169–3176. [40](#)
- Reckziegel, F., Bustos, E., Mingari, L., Báez, W., Villarosa, G., Folch, A., Collini, E., Viramonte, J., Romero, J., and Osore, S. (2016). Forecasting volcanic ash dispersal and coeval resuspension during the april–may 2015 calbuco eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 321 :44–57. [76](#)
- Reed, B. (2016). Measurements of the complex refractive index of volcanic ash. [17](#)
- Reed, B., M. Peters, D., McPheat, R., and Grainger, R. (2018). The complex refractive index of volcanic ash aerosol retrieved from spectral mass extinction. [13](#), [44](#), [106](#), [121](#), [122](#), [130](#), [131](#), [136](#), [138](#), [152](#), [153](#)
- Rocha-Lima, A., Martins, J. V., Remer, L. A., Krotkov, N. A., Tabacniks, M. H., Ben-Ami, Y., and Artaxo, P. (2014). Optical, microphysical and compositional properties of the Eyjafjallajökull volcanic ash. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(19) :10649–10661. [106](#)
- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse methods for atmospheric sounding : theory and practice*, volume 2. World scientific. [68](#)
- Romero, J., Morgavi, D., Arzilli, F., Daga, R., Caselli, A., Reckziegel, F., Viramonte, J., Díaz-Alvarado, J., Polacci, M., Burton, M., et al. (2016). Eruption dynamics of the 22–23 april 2015 calbuco volcano (southern chile) : Analyses of tephra fall deposits. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 317 :15–29. [76](#), [85](#), [150](#)
- Segura, A., Castruccio, A., Clavero, J., Le Pennec, J., Roche, O., Samaniego, P., Droguett, B., and Romero, J. (2015). Fallout deposits of the 22-23 april 2015 eruption of calbuco volcano, southern andes. *Holocene*, 2 :22–23. [85](#), [150](#)

- Self, S., Zhao, J.-X., Holasek, R. E., Torres, R. C., and King, A. J. (1993). The atmospheric impact of the 1991 mount pinatubo eruption. [8](#)
- Sigmundsson, F. and Höskuldsson, A. (2010). Develop instruments to monitor volcanic ash fallout. *Nature*, 466(7302) :28. [22](#), [85](#), [150](#)
- Stevenson, D. S., Johnson, C. E., Collins, W. J., and Derwent, R. G. (2003). The tropospheric sulphur cycle and the role of volcanic so₂. *Geological Society, London, Special Publications*, 213(1) :295–305. [7](#)
- Steyer, T. R. (1974). Infrared optical properties of some solids of possible interest in astronomy and atmospheric physics. [42](#)
- Stohl, A., Prata, A., Eckhardt, S., Clarisse, L., Durant, A., Henne, S., Kristiansen, N. I., Minikin, A., Schumann, U., Seibert, P., et al. (2011). Determination of time-and height-resolved volcanic ash emissions and their use for quantitative ash dispersion modeling : the 2010 eyjafjallajökull eruption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9) :4333–4351. [75](#)
- Stowe, L. L., Ignatov, A. M., and Singh, R. R. (1997). Development, validation, and potential enhancements to the second-generation operational aerosol product at the national environmental satellite, data, and information service of the national oceanic and atmospheric administration. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D14) :16923–16934. [111](#)
- Thornburg, J., Cooper, S. J., and Leith, D. (1999). Counting efficiency of the api aerosizer. *Journal of aerosol science*, 30(4) :479–488. [97](#)
- Tisdale, R. T., Glandorf, D. L., Tolbert, M. A., and Toon, O. B. (1998). Infrared optical constants of low-temperature h₂so₄ solutions representative of stratospheric sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D19) :25353–25370. [61](#)
- Toon, O. B., Pollack, J. B., and Khare, B. N. (1976). The optical constants of several atmospheric aerosol species : Ammonium sulfate, aluminum oxide, and sodium chloride. *Journal of Geophysical research*, 81(33) :5733–5748. [42](#)
- Torres, O., Bhartia, P., Herman, J., Sinyuk, A., Ginoux, P., and Holben, B. (2002). A long-term

- record of aerosol optical depth from toms observations and comparison to aeronet measurements. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59(3) :398–413. [111](#)
- Twomey, S. (1977). The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34(7) :1149–1152. [21](#)
- Van de Hulst, H. (1957). Scattering of light by small particles. *Moscow : Izd-vo inostr. lit.* [31](#)
- Viccaro, M., Calcagno, R., Garozzo, I., Giuffrida, M., and Nicotra, E. (2015). Continuous magma recharge at mt. etna during the 2011–2013 period controls the style of volcanic activity and compositions of erupted lavas. *Mineralogy and Petrology*, 109(1) :67–83. [85](#), [150](#)
- Volz, F. E. (1973). Infrared optical constants of ammonium sulfate, sahara dust, volcanic pumice, and flyash. *Applied Optics*, 12(3) :564–568. [14](#)
- Walker, G. P. L. (1981). Generation and dispersal of fine ash and dust by volcanic eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 11(1) :81–92. [10](#)
- Washenfelder, R., Flores, J., Brock, C., Brown, S., and Rudich, Y. (2013). Broadband measurements of aerosol extinction in the ultraviolet spectral region. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(4) :861–877. [40](#)
- Weber, K., Eliasson, J., Vogel, A., Fischer, C., Pohl, T., van Haren, G., Meier, M., Grobéty, B., and Dahmann, D. (2012). Airborne in-situ investigations of the eyjafjallajökull volcanic ash plume on iceland and over north-western germany with light aircrafts and optical particle counters. *Atmospheric Environment*, 48 :9–21. [23](#)
- Wilson, T., Stewart, C., Sword-Daniels, V., S. Leonard, G., Johnston, D., Cole, J., Wardman, J., Wilson, G., and T. Barnard, S. (2012). Volcanic ash impacts on critical infrastructure. *Physics and Chemistry of The Earth - PHYS CHEM EARTH*, 45-46. [9](#), [14](#)
- Winker, D., Liu, Z., Omar, A., Tackett, J., and Fairlie, D. (2012). Caliop observations of the transport of ash from the eyjafjallajökull volcano in april 2010. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D20). [25](#)
- Winker, D. M., Vaughan, M. A., Omar, A., Hu, Y., Powell, K. A., Liu, Z., Hunt, W. H., and

- Young, S. A. (2009). Overview of the calipso mission and caliop data processing algorithms. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 26(11) :2310–2323. [112](#)
- Wright, H. M., Cashman, K. V., Mothes, P. A., Hall, M. L., Ruiz, A. G., and Le Pennec, J.-L. (2012). Estimating rates of decompression from textures of erupted ash particles produced by 1999–2006 eruptions of tungurahua volcano, ecuador. *Geology*, 40(7) :619–622. [39](#)
- Zimanowski, B. and Wohletz, K. (2000). Physics of phreatomagmatism i. *Terra Nostra*, 6(515) :23. [10](#)

Résumé

Lors d'une éruption volcanique, une énorme quantité d'aérosols est émise dans l'atmosphère et peut être transportée sur de longues distances. En absorbant et en diffusant le rayonnement solaire, les cendres volcaniques influencent fortement le bilan radiatif de la Terre. Ces particules peuvent également affecter la santé humaine et, dans le cas d'événements intenses, perturber ou interrompre le trafic aérien. Les aérosols peuvent être détectés par télédétection en utilisant par exemple des spectromètres embarqués à bord des satellites. Ces instruments enregistrent le signal d'extinction d'une colonne atmosphérique mélangeant les apports de gaz et d'aérosols. À partir de ces observations, l'objectif principal est d'estimer la composition chimique, la taille et la concentration en nombre des particules. Dans le but de restituer ces paramètres, il est essentiel de déterminer l'indice complexe de réfraction m . Cependant, celui-ci est mal connu et reste l'une des principales sources d'incertitude. Dans cette mesure, une nouvelle méthodologie a été appliquée afin de mesurer les spectres d'extinction de divers aérosols échantillonnés dans une large gamme spectrale. Un système mécanique est utilisé pour générer un nuage de cendres volcaniques. Les aérosols sont ensuite dirigés vers deux spectromètres et un analyseur de granulométrie enregistrant respectivement les spectres d'extinction de l'UV-visible à l'infrarouge et la distribution en taille. La combinaison de données expérimentales et d'un processus itératif est utilisée afin de récupérer les constantes optiques n et k conduisant à l'indice de réfraction complexe m . Cette méthodologie a été appliquée à six échantillons de cendres volcaniques prélevés au Chili, en Islande et en Italie. De plus, une analyse chimique a été réalisée pour chaque échantillon en utilisant la Fluorescence par rayons X afin de déterminer le lien entre les propriétés optiques et chimiques. Enfin, les résultats obtenus grâce à la méthodologie sont utilisés pour l'inversion de plusieurs cas d'étude à l'aide du sondeur IASI.

Abstract

During a volcanic eruption, a huge amount of aerosols are emitted into the atmosphere which can be transported over long distances. By absorbing and scattering solar radiation, volcanic ashes influence strongly the Earth radiative budget. These particles may also affect human health and for some intense events may perturb or interrupt air traffic. Aerosols can be detected by remote sensing using for example spectrometers embarked on satellites. These instruments record the extinction signal of an atmospheric column mixing gas and aerosols contributions. From these observations, the main objective is to estimate the chemical composition, the size and the number concentration of the particles. With the aim of estimating these parameters, the key is to determine the complex refractive index m . However, the complex refractive index is badly known and stay one of the main source of uncertainty. For this purpose, a new methodology has been applied in order to measure the extinction spectra of various sampling aerosols in a large spectral range. Mechanical system is used to generate a cloud of volcanic. Then aerosols are directed through two spectrometers and a particle sizer recording respectively the extinction spectra from UV-visible to Infrared and the size distribution. A combination of experimental data and an iterative process is used in order to retrieve the optical constants n and k leading to the complex refractive index m . This methodology has been applied for six volcanic ashes samples collected from Chile, Iceland and Italy. Moreover, a chemical analysis has been performed for each sample using X-ray fluorescence in order to determine the link between chemical and optical properties. Results obtained through the methodology are used for the inversion of study cases from IASI.