

Impact volcanique sur la chimie de l'atmosphère

Marie-Françoise Le CLOAREC

Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS-CEA,
Avenue de la Terrasse, 91198 GIF-sur-YVETTE cedex.

- 1. GÉNÉRALITÉS**
 - 2. COMPOSITION DES GAZ MAGMATIQUES**
 - 3. FLUX PLANÉTAIRES D'ORIGINE VOLCANIQUE**
 - 3.1 Budget du SO₂ volcanique
 - 3.2 Budget du CO₂ volcanique
 - 3.3 Autres flux d'origine volcanique
 - 3.4 Flux de métaux d'origine volcanique
 - 4. IMPACT ATMOSPHÉRIQUE DES ÉMISSIONS VOLCANIQUES**
 - 4.1 Impact régional
 - 4.2 Impact climatique des éruptions cataclysmales
 - 5. CONCLUSION**
- BIBLIOGRAPHIE**

Impact volcanique sur la chimie de l'atmosphère

Marie-Françoise Le CLOAREC

I. GÉNÉRALITÉS

Les mécanismes d'émission de gaz volcaniques sont variés, les compositions gazeuses qui leur sont associées également ; leur impact sur l'environnement est bien sûr lié à ces deux paramètres.

Lorsque le magma arrive dans les zones superficielles de l'enveloppe terrestre, la diminution de pression interne entraîne une diminution de la solubilité des espèces dissoutes qui forment alors la « phase gazeuse ». Celle-ci se sépare du magma liquide en formant des bulles dont le comportement est contrôlé par les paramètres physiques caractéristiques du magma, température et viscosité principalement. La détente des gaz, qui transforme l'énergie thermique en énergie mécanique, est le moteur des éruptions.

Les magmas à forte teneur en silice (50 à 70%), dits andésitiques, sont les plus visqueux, car leur température est inférieure à celle des magmas basaltiques, à faible teneur en silice (40 à 48%) ; la température des basaltes est usuellement comprise entre 1050 et 1200°C, celle des magmas andésitiques quelques 100 à 150°C inférieure (il a été démontré que la viscosité diminue d'un ordre de grandeur à chaque augmentation de 50°C). Les magmas basaltiques proviennent de la fusion partielle du manteau ; les magmas andésitiques sont, eux, caractéristiques du volcanisme de subduction, c'est à dire lié au glissement d'une plaque tectonique sous une autre : dans ce cas le magma est enrichi en composants de la croûte terrestre, notamment en silice, et contient beaucoup d'eau. La viscosité, ainsi que la teneur en gaz du magma sont des facteurs déterminants pour le type d'éruption : une forte concentration en gaz associée à une viscosité élevée sont à l'origine d'éruptions violentes, et inversement un faible débit gazeux peut donner lieu à une émission « tranquille » à partir d'un magma fluide. Entre ces deux extrêmes il existe différents types d'éruptions volcaniques, allant du dégazage à l'air libre d'un lac de lave aux explosions cataclysmales, en passant par les éruptions hawaïennes, stromboliennes, vulcaniennes et pliniennes, caractérisées par des indices d'explosivité croissants. Il est bien clair que l'impact atmosphérique varie en fonction de ces différents types d'éruption, et l'influence enregistrée sera selon le cas, locale, régionale ou même planétaire, dans le cas d'éruptions cataclysmales.

L'impact des gaz volcaniques sur l'environnement se manifeste donc de deux façons différentes, selon que les gaz émis restent dans la troposphère, ou qu'ils sont

émis avec suffisamment d'énergie pour atteindre la stratosphère ; le premier cas de figure est celui des émissions continues, généralement calmes, auxquelles il convient d'ajouter les éruptions de moyenne intensité (à caractère strombolien ou vulcanien), qui surviennent de façon aléatoire. Il est remarquable que la contribution troposphérique principale soit issue du dégazage continu, l'apport des éruptions étant au plus égal à 40%, dans toutes les estimations. Dans le second cas on parle d'éruption cataclysmale, et dans ce registre on trouve notamment les éruptions du Mont Saint Helens (USA) en 1980, du El Chichon (Mexique) en 1982 et plus récemment celle du Pinatubo (Philippines) en 1991.

Lorsque les gaz magmatiques s'échappent, leur température est celle du milieu qui leur donne naissance, environ 1000°C. Leur arrivée dans l'atmosphère environnante, et le brusque refroidissement qui l'accompagne ont deux conséquences immédiates : une partie de ces gaz, n'étant pas volatile à température ambiante, est immédiatement condensée en très fines gouttelettes ou en cristaux qui restent en suspension dans l'air que l'on appelle **aérosols**. D'autre part, les espèces émises peuvent être transformées soit par oxydation au contact de l'air, soit par évolution de leur stabilité en fonction de la température. Ces deux phénomènes, conversion gaz-aérosol et évolution chimique des espèces, existent quel que soit le milieu considéré, troposphère ou stratosphère, mais les échelles et donc les effets sont radicalement différents dans l'un et l'autre cas.

En effet la conversion gaz-aérosol conduit à la formation de particules de taille majoritairement inférieure au micron, dont le temps de séjour dans la troposphère est voisin de la semaine. La pluie (lessivage ou dépôt humide) et le dépôt par gravité (dépôt sec) sont les principaux responsables de leur disparition, d'où le caractère local de l'impact des émissions volcaniques qui restent dans la troposphère. En revanche, le temps de séjour de ces particules dans la stratosphère peut atteindre plusieurs années, ce qui leur laisse le temps d'une part de se répandre uniformément autour de la planète, et d'autre part de participer à un grand nombre de réactions chimiques dans lesquelles interviennent des constituants essentiels de l'équilibre radiatif du système terre-atmosphère.

2. COMPOSITION DES GAZ MAGMATIQUES

Les émissions volcaniques sont constituées essentiellement de gaz dits magmatiques, c'est-à-dire directement issus du magma. Bien sûr tous les volcans ne fonctionnent pas à « conduit ouvert », et les gaz magmatiques peuvent rencontrer bien des obstacles avant d'atteindre l'air libre, tels que les roches encaissantes et les nappes aquifères. Les gaz ascendants, très réactifs de par leur nature et leur température élevée, vont réagir chimiquement avec les milieux rencontrés, leur température va diminuer, entraînant le dépôt de **sublimés**, dus à la condensation directe des gaz en phase solide ; ce sont donc des gaz très transformés (fumerolles et gaz phréatiques) qui parviendront à la surface. Mais il faut remarquer que ces gaz transformés ne constituent qu'une petite fraction des gaz émis ; en effet quand la pression gazeuse dans le système fermé devient trop forte, ils provoquent l'éclatement du couvercle rocheux, et on revient alors à l'émission directe de gaz magmatiques. Si, avant le bouclier rocheux,

les gaz rencontrent une nappe d'eau, celle-ci est d'abord vaporisée par transfert de chaleur, et l'élévation de pression qui s'ensuit provoque l'éclatement du couvercle. On a donc d'abord émission de vapeur d'eau, c'est l'éruption phréatique, puis libération des gaz magmatiques, majoritairement non transformés.

La composition chimique des gaz magmatiques dépend à la fois des caractéristiques thermodynamiques du système éruptif et de la nature du magma qui en est la source. Ces gaz sont constitués majoritairement de vapeur d'eau (entre 50 et 99% en volume) ; les composés du carbone, essentiellement CO_2 , du soufre sous forme H_2S et SO_2 , et les acides halogénés, HF et HCl , constituent l'essentiel des gaz secs, représentant donc quelques % à 50% de la phase gazeuse totale. On trouve enfin un grand nombre de composés en très faible concentration, tels que azote, gaz rares, hydrocarbures, et quasiment tous les éléments à caractère métallique susceptibles de former des halogénures et des sulfures. Le tableau 1 donne quelques exemples de compositions gazeuses associées à des magmas caractérisés par des teneurs en silice différentes. Elles représentent un « instantané » d'une situation déterminée, car elles peuvent varier au cours d'une même éruption en fonction de paramètres tels que renouvellement du magma source, pression interne des gaz et par conséquent différences de solubilité des constituants dans le magma. Ainsi, le gaz carbonique, peu soluble, est enrichi dans la phase gazeuse initiale, comparativement au SO_2 , qui est plus soluble. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique, du fait de leur très grande solubilité, apparaissent plus tardivement dans les gaz : les rapports S/C et Cl/S témoignent donc de l'avancement du dégazage magmatique.

Enfin il faut aussi noter que la composition isotopique des éléments de faible masse atomique (He , C , N , O et S) dans les gaz est fonction de l'origine des magmas dont ils sont issus. Cette variabilité est due aux cinétiques de réactions qui font intervenir les masses atomiques (échanges intermoléculaires, évaporation, condensation). Par exemple on observe des enrichissements en isotopes lourds (^{13}C , ^{34}S ou ^4He) dans les gaz issus de matériaux d'origine crustale, par rapport aux gaz issus de magmas mantelliques.

Volcan	Nyiragongo Zaire 1959	Kilauea Hawaï 1917- 1919	Etna Sicile IV-83	Erta'Ale Éthiopie I-74	Mérapi Indonésie VIII-78	W.Island N.Zéland e XI-71	St Helens USA IX-81
magma	néphéline	tholéite	hawaïte	tholéite	andésite	andésite	andésite
SiO ₂ % poids	41,0	46,9	47,4	48,4	56,0	62,0	65,6
gaz: T°C	1020	1200	1000	1200	900	700	660
composition en mole%							
H H ₂ O	47,1	58,6	91,9	79,4	94	79,6	98,6
H ₂	0,8	1,0	-	1,5	0,5	0,16	0,4
C CO ₂	44,6	23,8	1,4	10,4	4,3	13,9	0,88
CO, CH ₄	2,7	0,9	7.10 ⁻⁴	0,5	0,01	0,001	0,002
S SO ₂	4,8	15,6	2,8	7,0	0,5	4,8	0,067
H ₂ S, S ₂	-	-	-	0,4	0,2	0,11	0,09
Cl HCl	-	0,1	2,5	0,4	0,2	0,11	0,07
F HF	-	-	0,5	-	0,01	0,01	0,02
N ₂ + gaz rares	8,3	10,1	-	0,2	0,1	0,1	-
C/S	9,8	1,6	0,5	1,5	4,3	2,5	5,6
Cl/S	-	0,006	0,9	0,05	0,2	0,02	0,4

Tableau 1a : Composition chimique de gaz magmatiques associés à différents types de magmas.

Références :

Nyiragongo : Chaigneau et al., 1960.

Kilauea : Jaggard, 1940.

Etna : Le Guern, 1988 ; Tanguy et Clochiatti, 1984.

Erta'Ale : Giggenbach et Le Guern, 1976.

Mérapi : Allard, 1980 ; Le Guern, 1980.

White Island : Giggenbach, 1975.

Mount St Helens : Hoffer, 1986 ; Le Guern, 1988.

	Etna IV-83	Mt St Helens IX-81
K	1,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Na	1,2	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Zn	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Se	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Cd	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Bi	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Cs	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
Co	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-9}$
Ag	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Hf	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Sb	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$
Ca	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
Au	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
La	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Sc	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ir	$< 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

Tableau 1b : Exemple d'abondance élémentaire dans les gaz magmatiques (en mole%), d'après Le Guern, 1988.

Les compositions élémentaires présentées ici ont été mesurées dans des condensats de fumerolles. Il s'agit donc de gaz magmatiques transformés par réactions chimiques avec le roches encaissantes. Dans l'ensemble, les concentrations sont inférieures (au moins un ordre de grandeur) dans les gaz fumerolliens du Mt St Helens, en accord avec la différence de température des gaz échantillonnés, environ 1000 °C à l'Etna et 700 °C au St Helens.

3. FLUX PLANÉTAIRES D'ORIGINE VOLCANIQUE

L'estimation à l'échelle planétaire des flux de composants d'origine volcanique est une entreprise complexe, puisqu'il est impossible de mesurer les flux émis par tous les volcans de la Terre ; de plus la variabilité des émissions, ainsi que le caractère aléatoire des éruptions compliquent encore cette estimation.

Pour un volcan donné, le flux le plus accessible expérimentalement est le flux de SO₂, qui est généralement mesuré par **spectrométrie de corrélation (COSPEC)**. Cette méthode consiste à mesurer l'absorption du rayonnement solaire par le nuage de SO₂ : on obtient une valeur du flux intégré avec une précision d'environ ±25%. Les flux d'autres espèces d'origine volcanique sont estimés à partir du flux de SO₂ et du rapport moyen de leur concentration à celle du gaz sulfureux dans les panaches.

3.1 Budget du SO₂ volcanique

Le bilan global des émissions de SO₂ d'origine volcanique est obtenu à partir de mesures menées sur un certain nombre de volcans de types éruptifs différents, qui permettent d'attribuer un flux moyen de SO₂ à chaque type ; puis on évalue le nombre de volcans dans chaque catégorie et on se réfère à la durée des phénomènes éruptifs pour faire la somme des différentes contributions : depuis 1972, plusieurs estimations ont été proposées suivant cette démarche, et il apparaît que la difficulté essentielle est d'estimer la part qui revient aux éruptions par rapport aux émissions continues.

L'estimation la plus récente de la contribution éruptive est probablement celle qui comporte le moins d'incertitude ; c'est en effet une mesure globale de la composante SO₂ issue d'éruptions violentes, telle celle du Mt Pinatubo en 1991, réalisée à bord d'un satellite de la NASA, pendant 13 ans, de novembre 1979 à mai 1993. La méthode utilisée est la méthode COSPEC, citée plus haut, mise en œuvre grâce au *Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)* (Bluth *et al.*, 1993). Cet instrument a permis de mesurer l'intégralité des émissions de SO₂ issues d'explosions cataclysmales, qui a été évaluée à $0,4 \cdot 10^7$ T/an. En revanche, les événements de moindre importance, ou les émissions continues à basse altitude restent la plupart du temps en dessous du seuil de détection de TOMS.

Lambert *et al.*, (1988) ont proposé une autre méthode pour évaluer le flux de SO₂ d'origine volcanique en utilisant comme référence le flux volcanique planétaire de ²¹⁰Po. Ce radioélément est produit par la désintégration du ²²²Rn, descendant radioactif de ²³⁸U, qui est un radionuclide présent dans les roches et les magmas non dégazés, à des concentrations variant entre 1 et 10 ppm. Le ²¹⁰Po est naturellement présent dans l'atmosphère continentale, et le flux annuel déduit de la décroissance du ²²²Rn émis par la croûte terrestre (1 atome par seconde et par cm²) est d'environ $1,6 \cdot 10^{15}$ Bq/an, très nettement inférieur au flux global estimé par Lambert *et al.*, (1982), $4 \cdot 10^{15}$ Bq/an. C'est la très grande volatilité du ²¹⁰Po, et par conséquent son enrichissement considérable dans les sources « chaudes », gaz volcaniques et feux de biomasse, par rapport à la teneur atmosphérique moyenne, qui explique cet excès. L'inventaire des sources possibles de ²¹⁰Po a montré que $0,4 \cdot 10^{15}$ Bq/an environ sont imputables aux aérosols d'origine marine, et $0,4 \cdot 10^{15}$ Bq/an aux feux de biomasse (Le Cloarec *et al.*, 1995) ; les $1,6 \cdot 10^{15}$ Bq/an restants ont été attribués aux panaches volcaniques.

À partir de ce flux, et à partir de mesures du rapport ²¹⁰Po/SO₂ dans les gaz volcaniques, un flux de SO₂ d'origine volcanique a été estimé. En 1988, la valeur moyenne du rapport ²¹⁰Po/SO₂ ($4 \cdot 10^7$ Bq/T) était déduite de 13 mesures, dont 9 dans le panache de l'Etna. En 1994, nous disposons de mesures sur un plus grand nombre de volcans, parmi lesquelles 2 séries représentent plus de 10 ans de mesures - l'Etna 1976-1994 (Le Cloarec, non publié) et l'arc indonésien 1979-1994, (Nho *et al.*, 1996) - conduisant à une valeur moyenne de $6,5 \cdot 10^7$ Bq/T. Le flux de SO₂ réactualisé est donc de $2,3 \cdot 10^7$ T/an, au lieu de $5 \cdot 10^7$ T/an estimé par Lambert *et al.*, en 1988.

	Flux en T/an	Estimation basée sur
Kellog <i>et al.</i> , (1972)	$0,15 \cdot 10^7$	dégazage d'une quantité moyenne fixe de SO ₂ dans les laves <u>émises</u> pendant les 400 dernières années.
Stoiber et Jepsen, (1973)	10^7	SO ₂ dans les panaches des volcans d'Amérique Centrale.
Le Guern, (1982)	$5 \cdot 10^7$	extrapolation de l'activité volcanique 1971-1980.
Berresheim et Jaeschke, (1983)	$1,5 \cdot 10^7$ ($1,4 \cdot 10^7$ non éruptif)	classification des volcans par type éruptif; extrapolation de mesures isolées 1961-1979.
Stoiber <i>et al.</i> , (1987)	$1,9 \cdot 10^7$ ($1,4 \cdot 10^7$ non éruptif)	id. Berresheim et Jaeschke, (1983), période 1981-1982
Lambert <i>et al.</i> , (1988)	$5 \cdot 10^7$	à partir du flux de ²¹⁰ Po d'origine volcanique, et d'une valeur moyenne de SO ₂ / ²¹⁰ Po
Spiro <i>et al.</i> , (1992)	$1,9 \cdot 10^7$	id. Berresheim et Jaeschke, (1983) année 1980.
Bluth <i>et al.</i> , (1993)	$1,3 \cdot 10^7$ ($0,9 \cdot 10^7$ non éruptif)	mesure par satellite de SO ₂ dans les panaches éruptifs, période 1978-1993.
Le Cloarec <i>et al.</i> , (1995)	$2,3 \cdot 10^7$	actualisé de Lambert <i>et al.</i> , (1988)

Tableau 2 : Estimations du flux planétaire de SO₂ d'origine volcanique.

On trouvera dans le tableau 2 quelques estimations du flux de SO₂, ainsi que les bases sur lesquelles elles ont été calculées. On voit que les émissions continues et les éruptions de moindre ampleur produisent en moyenne $1,4 \cdot 10^7$ T/an de gaz sulfureux, auxquels il faut ajouter $0,4 \cdot 10^7$ T/an issus des éruptions cataclysmales. Le flux de SO₂ d'origine volcanique dans l'atmosphère est donc de $1,8 \cdot 10^7$ T/an, représentant environ 9% du flux total, d'origine naturelle et anthropogénique, et 12% du flux anthropogénique, les autres sources naturelles étant les feux de biomasse et l'atmosphère marine (Spiro *et al.*, 1992).

3.2 Budget du CO₂ volcanique

L'estimation du flux de CO₂ d'origine volcanique est basée sur la connaissance du rapport C/S dans les panaches. Bien que la contribution majeure en CO₂ soit celle des

gaz à hautes température, il faut noter que la valeur de ce rapport est étroitement liée à la température d'émission des gaz : en particulier elle augmente quand la température diminue, par suite du comportement chimique du gaz sulfureux qui se transforme en soufre à basse température. D'autre part, le calcul du flux de CO_2 relativement au flux de SO_2 et au rapport C/S dans les panaches ne prend pas en compte le dégazage diffus de cette espèce par les édifices volcaniques. Des observations récentes sur l'Etna (Allard *et al.*, 1991) et sur Vulcano (Baubron *et al.*, 1990) ont en effet mis en évidence que la contribution du CO_2 magmatique émis par diffusion pouvait avoir une importance comparable à son émission par le dégazage sommital. Ce qui signifie que toute estimation du dégazage par les panaches doit être globalement multipliée par 2 pour obtenir la contribution globale des volcans en gaz carbonique à l'atmosphère.

Le rapport C/S varie de 0,05 à 923 (Williams *et al.*, 1992), 80% des valeurs étant comprises entre 1 et 10. Ces auteurs, à partir d'un classement des volcans par type, émissions continues, petites éruptions et éruptions violentes, proposent d'utiliser un rapport C/S égal à 3,5, ce qui conduit à évaluer un flux de $6,5 \cdot 10^7$ T/an de CO_2 . Ce bilan, qui ne tient pas compte du dégazage effusif, n'est pas très éloigné du premier bilan fourni par Le Guern (1982) - $8,8 \cdot 10^7$ T/an - basé sur des mesures individuelles, ni de celui établi par Marty et Le Cloarec (1992), en référence au flux de ^{210}Po , de l'ordre de $9 \cdot 10^7$ T/an. Enfin, il est remarquable que malgré son importance, ce flux de gaz carbonique d'origine volcanique représente moins de 1% du flux anthropogénique annuel ($3 \cdot 10^{10}$ T/an), et environ un dix-millième du flux naturel issu de l'océan et de la végétation.

3.3 Autres flux d'origine volcanique

L'estimation de rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{S}$, Cl/S , F/S et $^3\text{He}/\text{S}$ dans les panaches pourrait permettre d'évaluer les flux de ces espèces par rapport au flux de SO_2 . Toutefois ces estimations n'ont pas fait l'objet de recherches aussi détaillées que les rapports C/S.

En ce qui concerne le rapport $\text{H}_2\text{O}/(\text{S} + \text{C})$, les valeurs que nous avons à notre disposition sont issues d'une compilation de Allard (1983), et ne peuvent conduire qu'à un ordre de grandeur des flux correspondants; ce rapport peut varier de 0,9 à 190, avec une valeur moyenne (si elle a une signification!) de 42. On en déduit un flux de vapeur d'eau, calculé à partir des valeurs de flux de SO_2 et CO_2 présentés plus haut, de l'ordre de $1,3 \cdot 10^9$ T/an. Cette valeur peut être rapprochée de l'estimation faite par Ito *et al.*, (1983) de la source de H_2O que constituent ensemble le volcanisme d'arc et les « points chauds », égale à $0,11 \cdot 10^9$ T/an, définie à un facteur 2 près.

Une estimation des flux de chlore et de fluor a été proposée par Symond *et al.*, (1988), à partir d'une compilation des rapports SO_2/HCl et SO_2/HF mesurés dans différents systèmes volcaniques. Sur la base d'un flux global de SO_2 de $1,9 \cdot 10^7$ T/an, ces auteurs obtiennent un flux global de Cl d'origine volcanique compris entre 0,4 et $11 \cdot 10^6$ T/an que l'on rapprochera comme précédemment de la source évaluée par Ito *et al.*, (1983), $0,6 \cdot 10^6$ T/an, toujours définie à un facteur 2 près. Le flux global de fluor d'origine volcanique serait compris entre 0,06 et $6 \cdot 10^6$ T/an.

Enfin une tentative d'estimation du flux de ^3He à partir du rapport $^{210}\text{Po}/^3\text{He}$ dans les panaches a conduit à estimer ce flux à (100 ± 50) moles/an (Marty et Le Cloarec, 1992).

3.4 Flux de métaux d'origine volcanique

Comme nous l'avons vu plus haut, l'enrichissement des panaches en métaux vient de la volatilité de leurs halogénures et sulfures à la température, très élevée, du magma. Ces composés, dont les concentrations dans les gaz varient entre quelques % en poids et le ppb, en fonction principalement de leur teneur initiale dans le magma, sont entraînés avec les gaz majeurs dans le panache. Au cours du refroidissement atmosphérique, la plupart d'entre eux condensent sous forme d'aérosols, généralement de taille submicronique. Il y a quelques exceptions cependant : le mercure reste sous forme gazeuse à température ambiante, ainsi qu'une partie des composés de l'arsenic et du sélénium, les fluorures notamment.

Comme pour les gaz majeurs, la composition des gaz volcaniques en métaux varie en fonction de la nature du magma source et pour un même édifice, en fonction de l'évolution de l'éruption, et d'une éruption à l'autre. De nombreuses estimations de flux de métaux ont été faites sur divers volcans, et nous en donnerons plus loin quelques exemples. La généralisation au flux global rencontre bien évidemment les difficultés évoquées précédemment et les premières tentatives utilisent un flux global de SO_2 et des concentrations moyennes de métaux mesurés dans les gaz volcaniques, les fumerolles et les sources hydrothermales (Lantzy et Mackenzie, 1979).

Une autre approche a été proposée par Lambert *et al.*, (1988), qui consiste à évaluer la concentration d'un métal dans les gaz comme étant le produit de sa concentration initiale dans le magma source par son coefficient de partage entre le magma et la phase gazeuse et à utiliser le ^{210}Po comme référence mondiale, plutôt que le flux de gaz sulfureux. Ces auteurs se réfèrent aux concentrations moyennes dans les basaltes (Taylor, 1964) et aux valeurs moyennes des coefficients de partage mesurées dans un certain nombre de panaches volcaniques (tableau 3).

La condensation des gaz chauds en aérosols constitue l'apport principal de métaux à l'atmosphère pour les dégazages non explosifs (émissions continues, éruptions non violentes). Il n'en va pas de même pour les éruptions cataclysmales au cours desquelles les gaz émis entraînent avec eux la lave et la roche pulvérisées : dans ce cas, l'enrichissement correspond aussi à la composition de ces matériaux, qui contiennent une majorité d'éléments peu volatils, comme Si, Al, Na, K, et Mg, et en revanche très peu de ces éléments qui enrichissent la phase gazeuse, comme Pb, Bi, Cd, Cu ou Se, présents à l'état de trace dans la lave ou la roche. Lantzy et Mackenzie (1979) ont proposé une estimation des flux de métaux issus de poussières volcaniques à partir d'un flux global de ces poussières évalué à $1,5 \cdot 10^8$ T/an et d'une concentration moyenne des andésites en métaux (tableau 4). Cette composante est loin d'être négligeable, car elle correspond aux éruptions cataclysmales, qui, si elles sont peu nombreuses, émettent des quantités énormes de matière dans l'atmosphère.

Élément	Coefficient de partage *	Concentration moyenne dans les basaltes **	Flux mondial
	$\times 10^{-4}$	ppm	T/an
Pb	100	4,2	3 300
Bi	2 000	0,15	2 000
Se***	700	0,05	300
Cd	1 000	0,2	1 400
Cu	20	100	16 500
Zn	10	100	7 000
Al	0,2	87 600	120 000
Mg	0,2	45 000	60 000
Na	2	19 400	240 000
K	6	8 300	350 000

Tableau 3 : Flux mondiaux de métaux estimés à partir du flux mondial de ^{210}Po , $1,6 \cdot 10^{15}$ Bq/an.

*Lambert et al., 1988 ; Le Cloarec et Marty, 1992.

**Taylor, 1964.

***Sous forme particulière, (Le Cloarec et al., 1987, non publié).

Élément	Source anthropogénique	Source naturelle	Source volcanique	
			gaz	poussières
Cd	7,6 ^[1]	1,3 ^[2]	0,8 ^[2]	0,04 ^[5]
			1,4 ^[3]	
Cu	35 ^[1]	28 ^[2]	9,4 ^[2]	9,3 ^[5]
			22 ^[3]	
Pb	332 ^[1]	12 ^[2]	3,3 ^[2]	0,9 ^[5]
			3,3 ^[3]	
			1,2 ^[4]	
Se	3,8 ^[1]	9,3 ^[2]	0,95 ^[2]	0,1 ^[5]
			0,3 ^[3]	
Zn	132 ^[1]	45 ^[2]	9,6 ^[2]	11 ^[5]
			7 ^[3]	
Bi			1,7 ^[3]	0,02 ^[5]
			4 ^[4]	

Tableau 4 : Flux de métaux en trace dans l'atmosphère (10^3 T/an) : sources volcanique (gaz et poussières), naturelle, anthropogénique.

Références :

[1] Nriagu et Pacyna, 1988.

[2] Nriagu, 1989.

[3] Le Cloarec et Marty, 1990.

[4] Patterson et Settle, 1987.

[5] Lantzy et Mackenzie, 1979.

Ces différentes estimations sont comparées entre elles, d'une part, et avec les estimations de sources naturelles et anthropogéniques, d'autre part, dans le tableau 4. La contribution anthropogénique est largement prépondérante devant la contribution volcanique pour le gaz carbonique, 500 fois plus élevée, et, dans une moindre mesure pour le gaz sulfureux, le zinc et le plomb, entre 10 et 20 fois plus élevée (figure 1). Les volcans sont une part importante du flux global de Cd, Cu, et Se, et probablement la source principale de Bi (Lee *et al.*, 1985-86).

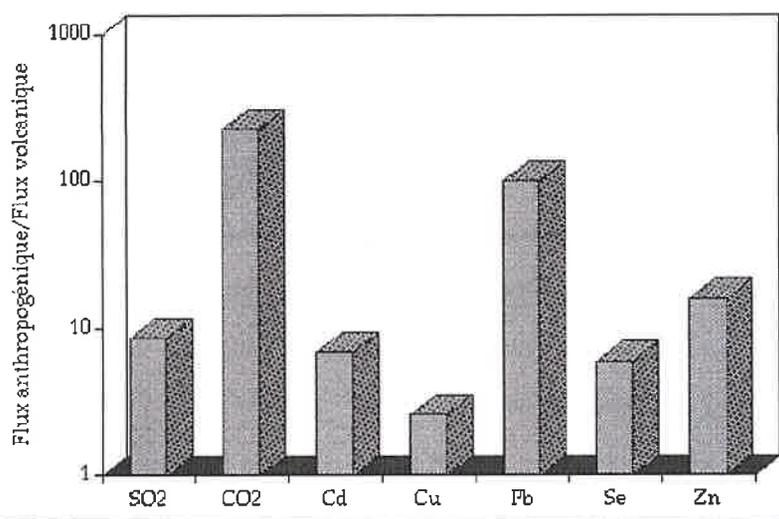


Figure 1 : Comparaison entre les flux anthropogéniques et les flux volcaniques.

4. IMPACT ATMOSPHÉRIQUE DES ÉMISSIONS VOLCANIQUES

Nous avons déjà introduit l'idée que l'influence des gaz volcaniques sur l'atmosphère planétaire est différente selon que l'on considère les émissions « tranquilles », dont les gaz restent confinés dans la troposphère, ou les éruptions violentes dont les produits, poussières et gaz, peuvent atteindre la stratosphère. La différence essentielle est le temps de séjour des aérosols dans les deux milieux, de l'ordre de la semaine dans le premier cas, ou pouvant atteindre plusieurs années, dans l'autre cas. L'influence troposphérique peut être interprétée en terme de pollution, locale ou régionale, alors que l'influence stratosphérique est susceptible de provoquer des perturbations climatiques à l'échelle de la planète.

4.1 Impact régional

Il est intéressant d'avoir une idée des quantités de matière injectées par un système volcanique dans son environnement proche : en effet le temps de séjour relativement court des aérosols dans la troposphère montre que la plupart retombent dans un rayon inférieur à 300 km autour de leur point d'émission, contribuant ainsi de façon non négligeable à la **pollution locale**, pollution toute naturelle, qui vient s'ajouter à la pollution anthropogénique quand elle existe. Nous donnerons deux exemples, l'Etna et l'arc indonésien, qui ont des caractéristiques très différentes.

L'Etna est situé au nord-est de la Sicile, où il recouvre une superficie d'environ 1200 km². C'est un volcan exceptionnel, par sa position à la limite de deux plaques continentales, Afrique et Europe, par son caractère magmatique où prédominent les trachybasaltes, et surtout par son activité éruptive quasi-continue. Ce volcan, relativement facile d'accès, est l'objet d'études suivies, et nous présentons les mesures effectuées pendant deux éruptions différentes, 1984 et 1986 (tableau 5).

	$\Phi_{\text{SO}_2}^*$	Φ_{K}	Φ_{Na}	Φ_{Al}	Φ_{Mg}	Φ_{Pb}	Φ_{Bi}	Φ_{Cd}	Φ_{Cu}	Φ_{Zn}	Φ_{Se}
1984	$1,5 \cdot 10^6$	14.000	7.000	3.000	2.000	150	60	50	600	250	5
1986	$2,4 \cdot 10^6$	38.000	30.000	nd	nd	256	58	73	1.420	nd	nd
Φ/Φ_{tot} (en %)	10	7	7	2,5	3,3	6	3	4,3	6	3,6	1,7

Tableau 5 : Flux moyens (T/an) émis par l'Etna en 1984 et 1986. Comparaison avec les flux globaux d'origine volcanique (Le Cloarec, résultats non publiés).

* Le flux de SO₂ indiqué a été mesuré en même temps que les concentrations des métaux dans les aérosols.

L'arc indonésien comporte environ 120 volcans actifs étalés sur plus de 2.000 km, dans la zone intertropicale, qui est caractérisée notamment par une forte convergence verticale, entraînant une diffusion rapide des panaches dans les deux hémisphères. Il s'agit également de volcanisme de subduction, lié à la rencontre de la plaque australienne avec la plaque asiatique. Globalement on y trouve un dégazage violent et discontinu dans le temps et dans l'espace, qui se superpose à un dégazage continu, dont l'intensité est plus faible ponctuellement, mais largement prépondérante à l'échelle de l'année. La composition générale des magmas est de type andésitique. Le flux de SO₂ est évalué comme nous l'avons décrit plus haut, en associant des mesures dans les panaches à une étude bibliographique des différents types d'activité, et en moyennant les résultats obtenus sur la durée des émissions. Cette estimation a été réalisée sur 15 ans d'activité, de 1979 à 1994 (tableau 6).

	Φ_{SO_2}	Φ_{Pb}	Φ_{Bi}	Φ_{Cd}	Φ_{Cu}	Φ_{Zn}
T/an	$2,9 \cdot 10^6$	490	30	10	300	130
Φ/Φ_{total} (en%)	16	15	1,5	0,7	1,7	1,9

Tableau 6 : Flux émis par l'arc indonésien : moyenne estimée pour la période 1979-1994. Comparaison au flux global d'origine volcanique (Nho et al., 1995, à paraître).

L'arc indonésien participe pour environ 1/6^e des émissions mondiales de gaz sulfureux, dans un espace, il est vrai, relativement vaste. En revanche sa contribution aux flux de métaux est inférieure à celle de l'Etna, en partie à cause des températures d'émission qui sont moins élevées pour les magmas andésitiques. Le plomb fait exception, ce qui laisse supposer que les espèces chimiques dans lesquelles il est engagé sont différentes dans les deux systèmes, et sont plus volatiles dans le système indonésien. Il faut aussi noter l'importance du flux de SO₂ émis par le seul Etna, environ 10% du flux mondial d'origine volcanique.

4.2 Impact climatique des éruptions cataclysmales

C'est Benjamin Franklin qui le premier eut l'idée de corrélérer le mauvais temps persistant en Europe et aux États-Unis en 1783 et la très longue éruption du Laki (Islande). Il pensait que la grande quantité de poussières émise par ce volcan empêchait les rayons du soleil de parvenir à la surface de la Terre (*in* Sigurdsson, 1982). On a calculé en effet que cette éruption a envoyé quelques 100.10⁶ tonnes d'H₂SO₄ dans la stratosphère, qui ont provoqué une diminution de la température moyenne annuelle de 1°C en 1784. À titre de comparaison, il faut savoir que la différence entre les températures moyennes annuelles d'été de la précédente période de glaciation (18 000 ans B.P.) et de l'époque actuelle est de l'ordre de 4°C ! Depuis, les observations de ce type se sont accumulées (tableau 7), et un certain nombre de paramètres a été défini pour caractériser ces éruptions, notamment l'indice VDI (*volcanic dust veil index*, Lamb, 1970), qui permet de quantifier l'épaisseur optique du nuage de poussières et d'aérosols.

Le tableau 8 propose une comparaison de l'influence de divers paramètres climatiques sur la température moyenne à la surface de la Terre. Les conséquences de variation de densité optique due aux aérosols volcaniques sont comparables aux variations induites par des fluctuations raisonnables d'autres paramètres, tels que le rayonnement solaire, l'albédo de la Terre ou les gaz à effet de serre (Hansen *et al.*, 1988).

Volcan	Latitude	Année	Hauteur du panache (en km)	H ₂ SO ₄ (10 ⁶ T) stratosphérique	ΔT °C hémisphère N
Laki	64 N	1783	bas	100	-1,0
Tambora	8 S	1815	>45	150-200	-0,4 à -0,7
Krakatau	6 S	1883	>40	50-55	-0,4
St Maria	15 N	1902	>30	20	-0,04
Katmai	58 N	1912	>27	20	-0,2
Mt Agung	8 S	1963	>18	10-20	-0,3
St Helens	46 N	1980	22	3	0 à -0,1
El Chichon	17 N	1982	26	10-20	0 à -0,1
Pinatubo	15 N	1991	25	20-30	-0,2

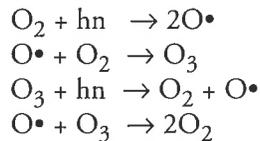
Tableau 7 : Quelques éruptions cataclysmales et leurs caractéristiques.

Paramètre		Variation	Forçage radiatif (°C)
ΔCO ₂	troposphère	315 → 630 ppm	+1,2
ΔCFC*	troposphère	0 → 4 ppb	+0,3
ΔCH ₄	troposphère	1,6 → 3,2 ppm	+0,2
ΔH ₂ O	troposphère	+25%	+0,07
ΔO ₃	troposphère	+25%	+0,09
ΔO ₃	stratosphère	-25%	+0,01
H ₂ SO ₄	troposphère	Δτ** = 0,1	-0,7
H ₂ SO ₄	stratosphère	Δτ = 0,1	-0,6
Aérosols désertiques	troposphère	Δτ = 0,1	-0,5
Aérosols carbonés	troposphère	Δτ = 0,1	+0,3
Rayonnement solaire		+1%	+0,7
Albédo		+0,05%	-0,6

Tableau 8 : Influence de variations arbitraires de divers paramètres sur le forçage radiatif moyen du système climatique (Hansen et al., 1988).

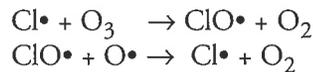
* CFC = chlorofluorocarbones (CCl₃F + CCl₂F₂) ; ** τ = épaisseur optique.

Quand le panache volcanique, propulsé violemment pendant une éruption cataclysmale atteint la stratosphère, il rencontre un milieu peu dense, mais dans lequel les espèces présentes, en faible concentration certes, jouent un rôle fondamental dans l'équilibre radiatif de notre planète. Il s'agit notamment de l'ozone, dont la teneur est de 10 ppm en volume, et dont la fonction essentielle est de filtrer la fraction du rayonnement solaire U.V. de longueur d'onde inférieure à 300 nm. Ceci correspond à l'absorption d'environ 30% du rayonnement solaire ultra-violet incident, qui, s'il arrivait jusqu'à la surface de la Terre, y rendrait toute forme de vie impossible. La formation de l'ozone est en fait le résultat d'un équilibre entre plusieurs réactions chimiques qui se produisent préférentiellement aux altitudes voisines de 20-25 km :

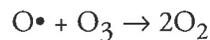


L'absorption du rayonnement solaire par les molécules d'ozone a pour effet de réchauffer la couche où elles sont concentrées.

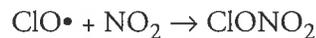
On trouve aussi dans la stratosphère beaucoup d'autres gaz à des concentrations très faibles, la vapeur d'eau, les oxydes d'azote NO_x et le chlore monoatomique $\text{Cl}\cdot$, ces derniers étant majoritairement d'origine anthropogénique. L'équilibre entre ces différentes espèces est fragile, et peut être rompu dès que leurs concentrations respectives varient. Les NO_x constituent ce que l'on a appelé le **système immunitaire de la basse stratosphère**, car ils contrôlent la concentration de O_3 en neutralisant les « chlores actifs », qui participent activement en effet à la réduction de O_3 en O_2 :



Le $\text{Cl}\cdot$ agit comme un catalyseur, il n'est pas consommé, et le bilan de la réaction est :

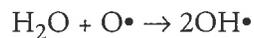


La réaction de neutralisation s'écrit par exemple :

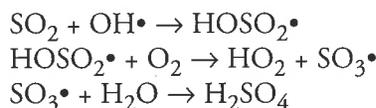


D'autres réactions du même type existent entre $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$, $\text{HClO}\cdot$, Cl_2 ou Cl_2O_2 et les divers oxydes d'azote, NO , NO_2 , ClONO_2 ou N_2O_5 .

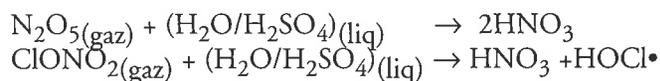
Les panaches volcaniques sont, on l'a vu, majoritairement composés d'eau, sous forme aérosols, et de gaz SO_2 . Ces deux constituants vont rapidement évoluer à leur arrivée dans la stratosphère, l'eau en donnant naissance à des radicaux $\text{OH}\cdot$, par réaction avec l'oxygène atomique selon :



et le gaz sulfureux en se transformant en acide sulfurique par réaction avec les radicaux $\text{OH}\cdot$:



L'acide sulfurique ainsi formé se trouve sous forme de gouttelettes, constituant donc un nuage d'aérosols, dont l'action sera multiple. En diffusant le rayonnement solaire incident, comme n'importe quelle autre particule, les aérosols H_2SO_4 vont contribuer au réchauffement de la stratosphère, et simultanément au refroidissement de la surface de la Terre. D'autre part, la surface de ces gouttelettes d'acide sulfurique va être le siège de réactions hétérogènes au cours desquelles les NO_x seront transformés en acide nitrique, ce qui entraînera une déstabilisation de l'équilibre NO_x /Chlores actifs, en faveur de la formation de ces derniers. Les réactions sont du type :



La première de ces deux réactions est indépendante de la température, la seconde ne se produit qu'à une température inférieure à 200°K , donc préférentiellement dans les régions polaires.

Comme il a été dit plus haut, ces réactions conduisent à une diminution de la concentration en O_3 . Le réchauffement de la stratosphère qui s'ensuit est donc en compétition avec le refroidissement induit par la rétrodiffusion du rayonnement solaire par les particules. Le bilan est généralement une diminution de la température moyenne annuelle à la surface de la Terre, liée au temps de séjour des aérosols dans la stratosphère. Celui-ci est en effet compris entre 1 et 2 ans, comme le montrent, par exemple, les mesures effectuées après l'éruption du Pinatubo (figure 2). La masse totale d'aérosols émise pendant cette éruption a été estimée à 30 Tg, dont 20 Tg de SO_2 ; le nuage volcanique a atteint en moyenne l'altitude de 20-25 km, mais certains travaux font état d'observations à plus de 30 km (MacCormick *et al.*, 1995). La diminution de la concentration en NO_x a été mesurée entre 30 et 70%, en fonction de la position géographique du nuage, entraînant une augmentation de la concentration de HNO_3 variant de 10 à 30%, et finalement une diminution de la concentration en O_3 pouvant atteindre 20% (Solomon *et al.*, 1993).

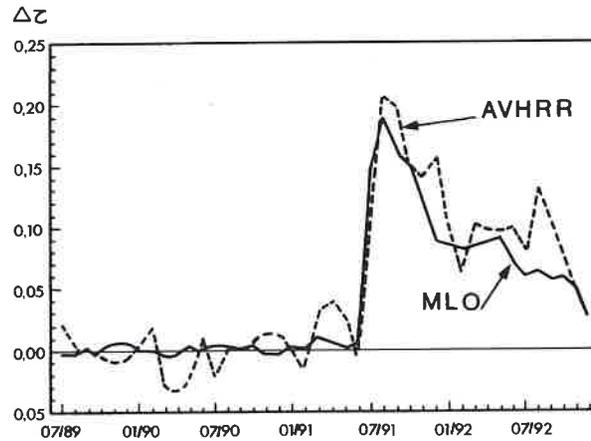


Figure 2 : Evolution temporelle de l'épaisseur optique du nuage volcanique émis pendant l'éruption du Pinatubo de juin 1991. Les mesures ont été effectuées à l'observatoire de Mauna Loa, Hawaï (MLO) et à bord du satellite américain NOAA/AVHRR (Long et Stowe, 1994).

Les écarts de température, consécutifs aux grandes éruptions volcaniques, par rapport à la température moyenne annuelle sont généralement compris entre 0,1 et 0,5 °C (tableau 7). Cependant, il apparaît que les écarts observés après les deux dernières grandes éruptions, El Chichon (1982) et Pinatubo (1991) sont nettement inférieurs à ce que laissaient prévoir la hauteur du panache et la masse d'aérosols introduits dans la stratosphère (MacCormick *et al.*, 1995).

D'une façon générale, la réponse climatique aux perturbations volcaniques dépend de la température du milieu ambiant, donc de la date de l'éruption, de la position géographique du volcan et aussi de l'efficacité de l'étalement du nuage d'aérosols autour de la planète. Les panaches issus de volcans situés dans la zone intertropicale où la convergence verticale est très forte seront rapidement diffusés dans les deux hémisphères, contrairement à ceux qui sont issus de volcans de latitude plus basse, comme le St Helens, par exemple, dont le nuage stratosphérique est resté confiné dans l'hémisphère nord. La figure 3 montre la diffusion du panache du Pinatubo autour de la Terre, 4 mois après l'éruption.

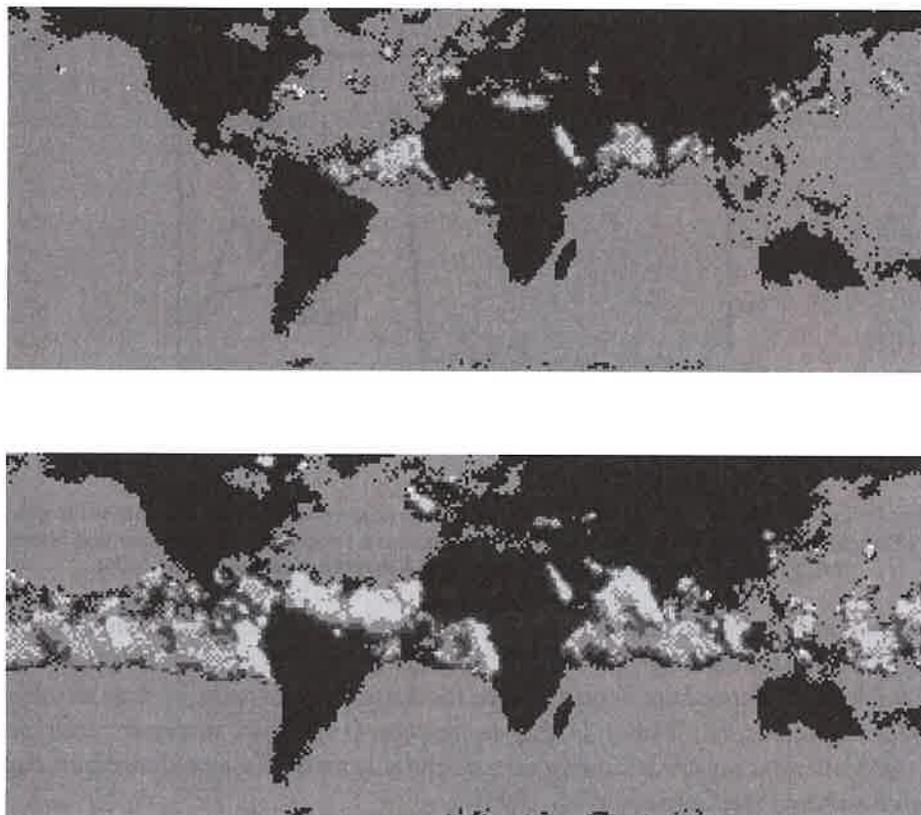


Figure 3 : Extension du nuage d'aérosols émis pendant l'éruption du Mont Pinatubo (Philippines), en juin 1991 :

a : épaisseur optique des aérosols mesurée avant l'éruption.

b : épaisseur optique des aérosols mesurée 4 mois après. Photo satellite AVHRR (NOAA, G.J. Orme)

D'autre part il faut tenir compte du phénomène atmosphérique planétaire que constitue la *Southern Oscillation* (SO) et de la situation spatiale et temporelle de l'éruption par rapport à ce phénomène. Il s'agit, très schématiquement, d'un déplacement saisonnier entre les masses d'air continentales de l'hémisphère Nord et les masses d'air océaniques de l'hémisphère Sud. On parle de phase positive ($SO > 0$) quand le déplacement se fait des océans froids vers les continents chauds ; c'est le régime classique, induit par l'inertie thermique élevée des océans par rapport à celle des continents. La phase négative ($SO < 0$) correspond au déplacement de masses d'air continentales froides vers les masses d'air océaniques chaudes, dont El Niño constitue un exemple : le déplacement de l'air continental sud-américain engendre une forte pression sur l'océan Pacifique équatorial, créant une variation sensible du niveau de la mer, qui entraîne à son tour une remontée d'eaux chaudes vers les côtes du Pérou, et donc un réchauffement local de l'atmosphère. Une éruption volcanique, en provoquant soit le

réchauffement immédiat des masses d'air, soit leur refroidissement, peut entrer en résonance avec l'effet SO, ou au contraire l'atténuer. Il semble que l'éruption de l'Agung (Indonésie) en 1963 ait affaibli l'effet, déjà modeste cette année-là, du El Niño commençant, ce qui a permis d'observer effectivement un abaissement de la température moyenne de près d'un demi-degré, alors que les effets des éruptions du El Chichon et du Pinatubo ont au contraire été masquées par l'apparition de deux épisodes intensifs du phénomène en 1983 et en 1992 (Angell, 1988 ; Hirono, 1988 ; Handler, 1989).

5. CONCLUSION

Nous concluons cet exposé des interactions entre panaches volcaniques et atmosphère en remarquant que, quelle que soit l'influence d'une éruption cataclysmale sur le climat planétaire, la durée de cet impact ne dépasse guère deux ans. Il faudrait, pour que l'on puisse parler d'impact climatique des éruptions volcaniques, que ces cataclysmes se produisent à la cadence d'un tous les deux ans au moins. À une époque où l'évolution du climat de notre planète, liée à l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, est une préoccupation majeure, de nombreux modèles ont vu le jour, pour prévoir l'augmentation de la température moyenne annuelle à la surface de la Terre en fonction de divers scénarios. La figure 4 illustre la modélisation de l'augmentation de température suivant 3 scénarios cumulants chacun trois paramètres : le gaz carbonique, les gaz en trace (O₃, Cl•, CH₄...) et les aérosols volcaniques. Les 3 scénarios font intervenir des taux de croissance différents :

- dans le premier (A), le taux de croissance des années 70-80 (1,5%) est supposé constant jusqu'en 2060, entraînant un forçage climatique à croissance exponentielle ; c'est véritablement un « scénario catastrophe », qui entraînerait d'ici le milieu du siècle prochain une augmentation de la température moyenne annuelle avoisinant 2°C !
- dans le scénario B, le taux de croissance des gaz à effet de serre décroît de telle sorte que le forçage climatique reste constant, au niveau actuel ; c'est un scénario qui présente quelque vraisemblance, avec une augmentation de la température moyenne annuelle de 1°C vers 2050 ;
- dans le scénario C, le taux de croissance diminue entre 1990 et 2000 de façon telle que le forçage climatique n'augmente plus après l'an 2000 ; ceci supposerait notamment que l'émission des chlorofluorocarbones cesse à l'aube du 21^{ème} siècle, et que les sources et les puits des autres gaz à effet de serre s'équilibrent, ce qui est sans doute une hypothèse très optimiste !

La modélisation montre clairement que les éruptions volcaniques (réelles jusqu'en 1983, imaginées pour la période 1983-2060, à une cadence calquée sur celle des 30 dernières années) ne représentent que des accidents de parcours puisqu'elles n'infléchissent pas la croissance moyenne de la température due à l'augmentation de concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

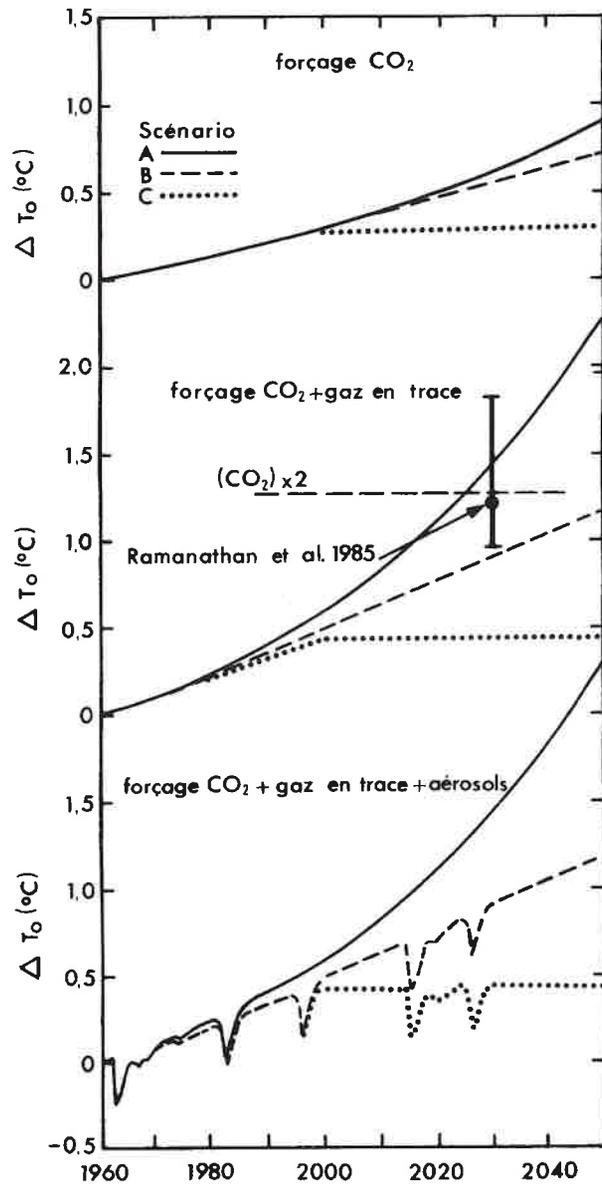


Figure 4 : Modélisation de l'augmentation de la température moyenne annuelle suivant les scénarios A, B et C définis dans le texte, prenant en compte l'influence du gaz carbonique seul, puis ajoutant celle des gaz en trace (O_3 , Cl^* , CH_4 ...), et enfin en considérant l'action cumulée des aérosols volcaniques. D'après Hansen et al., 1988.

BIBLIOGRAPHIE

- ALLARD P. (1980). Proportions des isotopes ^{13}C et ^{12}C du carbone émis à haute température par un dôme andésitique en cours de croissance : le Mérapi (Indonésie). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **290**, 1525-1528.
- ALLARD P. (1983). The origin of water, carbon, sulfur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations : evidence from isotope chemistry. *In* : Forecasting volcanic events. H. Tazieff et J.C. Sabroux Ed., Elsevier, Amsterdam, 337-386.
- ALLARD P., J. CARBONNELLE, D. DAJLEVIC, J. Le BRONEC, P. MOREL, M.C. ROBE, J.M. MAURENAS, R. FAIVRE-PIERRET, D. MARTIN, J.C. SABROUX et P. ZETTWOOG (1991). Eruptive and diffuse emissions of CO_2 from Mount Etna. *Nature*, **351**, 387-391.
- ANGELL J.K. (1988). Impact of El Niño on the delineation of tropospheric cooling due to volcanic eruptions. *J. Geophys. Res.*, **93**, 3697-3704.
- BAUBRON J.C., P. ALLARD et J.P. TOUTAIN (1990). Diffuse volcanic emissions of carbone dioxide from Vulcano Island, Italy. *Nature*, **344**, 51-53.
- BERRESHEIM H. et W. JAESCHKE (1983). The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget. *J. Geophys. Res.*, **88**, 3732-3740.
- BLUTH G. J. S., C.C. SCHNETZLER, A.J. KRUEGER et L.S. WALTER (1993). The contribution of explosive volcanism to global atmospheric sulfur dioxide concentrations. *Nature*, **366**, 327-329.
- CHAIGNEAU J., H. TAZIEFF et R. FABRE (1960). Composition des gaz volcaniques du lac de lave permanent du Nyiragongo (Congo Belge). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **250**, 2482-2485.
- GIGGENBACH W.F. (1975). Variations in the carbon, sulfur and chlorine contents of volcanic discharges from White Island, New Zealand. *Bull. Volcanol.*, **39**, 15-27.
- GIGGENBACH W.F. et F. Le GUERN (1976). The chemistry of magmatic gases from Erta'Ale, Ethiopia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 25-30.
- HANDLER P. (1989). The effect of volcanic aerosols on global climate. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **37**, 233-249.
- HANSEN J., I. FUNG, A. LACIS, D. RIND, S. LEBEDEFF, R. RUEDY et G. RUSSELL (1988). Global climate changes as forecast by Goddard Institute for space studies three-dimensional model. *J. Geophys. Res.*, **93**, 9341-9364.

HIRONO M. (1988). On the trigger of El Niño southern oscillation by the forcing of early El Chichon volcanic aerosols. *J. Geophys. Res.*, **93**, 5365-5384.

HOFFER J.M. (1986). Comparison of the major eruptions at Mount St. Helens May 18, 1980 and El Chichon March 28-April 4, 1982. *In* : Mount St. Helens, five years later, S.A.C. Keller Ed., Eastern Washington University Press, Cheney, WA, 112-113.

ITO E., D.M. HARRIS et A.T. ANDERSON (1983). Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1613-1624.

JAGGAR T.A. (1940). Magmatic gases, *Am. J. Sci.*, **238**, 313-353.

KELLOG W.W., R.D. CADLE, E.R. ALLEN, A.L. LAZRUS, E.A. MARTELL (1972). The sulfur cycle. *Science*, **175**, 587-596.

LAMB H.H. (1970). Volcanic dust in the atmosphere ; with a chronology and assessment of its meteorological significance. *Phil. Trans. R. Soc.*, **A 266**, 425-533.

LAMBERT G., G. POLIAN, J. SANAK, B. ARDOUIN, A. BUISSON, A. JEGOU et J.C. Le ROULLEY (1982). Cycle du radon et de ses descendants : application à l'étude des échanges troposphère-stratosphère. *Annales de Géophysique*, **38**, 497-531.

LAMBERT G., M.F. Le CLOAREC et M. PENNISI (1988). Volcanic output of SO₂ and trace metals : a new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 39-42.

LANTZY R.J. et F.T. MACKENZIE (1979). Atmospheric trace metals : global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 511-525.

Le CLOAREC M.F. et B. MARTY (1990). Volatile fluxes from volcanoes. *Terra Nova*, **3**, 17-27.

Le CLOAREC M.F., P. ALLARD, B. ARDOUIN, W.F. GIGGENBACH et D.S. SHEPPARD (1992). Radioactive isotopes and trace elements in gaseous emissions from White Island, New Zealand. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **108**, 19-28.

Le CLOAREC M.F., B. ARDOUIN, H. CACHIER, C. LIOUSSE, S. NEVEU et E.Y. NHO (1995). ²¹⁰Po in savana burning plumes. *J. Atm. Chem.*, **22**, 111-122.

LEE D.S., J.M. EDMOND et K.W. BRUELAND (1985-86). Bismuth in the Atlantic and North Pacific : a natural analogue to Pu and Pb. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 254-262.

Le GUERN F., P. BICOCCHI, A. NOHL et H. TAZIEFF (1979). Analyse directe des gaz volcaniques. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **288**, 867-870.

Le GUERN F. (1982). Les débits de CO₂ et de SO₂ volcaniques dans l'atmosphère. *Bull. Volcanol.*, 45, 197-202.

Le GUERN F. (1988). Ecoulements gazeux réactifs à hautes températures, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VII, 314p., *non publié*.

LONG C.S. et L.L. STOWE (1994). Using the NOAA/AVHRR to study stratospheric aerosol optical thicknesses following the Mount Pinatubo eruption. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2215-2218.

MAC CORMICK M.P., L.W. THOMASON et C.R. TREPTE (1995). Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature*, 373, 399-404.

MARTY B. et M.F. Le CLOAREC (1992). Helium-3 and CO₂ fluxes from subaerial volcanoes estimated from polonium-210 emissions. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 53, 67-72.

NHO E.Y. et M.F. Le CLOAREC, B. ARDOUIN, X.W.S. TEJETJEP (1996). Source strength assessment of volcanic trace elements emitted from the Indonesian Arc, *J. Volcano. Geotherm. Res.* 74, 121-129.

NRIAGU J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.

NRIAGU J.O. et J.M. PACYNA (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.

PATTERSON C.C. et D.M. SETTLE (1987). Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 675-681.

SIGURDSSON H. (1982). Volcanic pollution and climate : the 1783 Laki eruption. *EOS*, 63, 601-602.

SOLOMON S., R.W. SANDERS, R.R. GARCIA et J.G. KEYS (1993). Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mt Pinatubo. *Nature*, 363, 245-248.

SPIRO P.A., D.J. JACOB et J.A. LOGAN (1992). Global inventory of sulfur emissions with 1°x1° resolution. *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036.

STOIBER R.E. et J. JEPSEN (1973). Sulfur dioxide contributions to the atmosphere by volcanoes. *Science*, 182, 577-578.

STOIBER R.E., S.N. WILLIAMS et B. HUEBERT (1987). Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 33, 1-8.

SYMONDS R.B., W.I. ROSE and H.M. REED (1988). Contribution of the Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature*, 334, 415-418.

TANGUY J.C. et R. CLOCHIATTI (1984). The Etnean lavas, 1977-1983 : petrology and mineralogy. *Bull. Volcanol.*, 47, 879-894.

TAYLOR S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.

WILLIAMS S.N., S.J. SCHAEFFER, M.L. CALVACHE et D. LOPEZ (1992). Global carbon dioxide emission to the atmosphere by volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1765-1770.