

UN MODELE BIDIMENSIONNEL DU COMPORTEMENT DE L'OZONE DANS LA STRATOSPHERE

G. BRASSEUR*

Institut d'Aéronomie Spatiale et Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique

(Received 8 July 1977)

Résumé—Dans le but d'étudier le comportement des constituants minoritaires de la stratosphère ainsi que leur sensibilité aux mécanismes aéronomiques et au transport dans le plan méridien, on a déterminé un modèle mathématique bidimensionnel dans lequel la dynamique atmosphérique est représentée par un formalisme paramétrique faisant intervenir l'advection et la turbulence à grande échelle.

Ce modèle est appliqué à l'étude de l'ozone dans une atmosphère où les composés minoritaires de l'hydrogène et de l'azote interviennent. L'analyse des résultats montre que la distribution de O_3 est liée à l'existence d'un flux contregradient qui assure le transport de cette molécule de régions équatoriales où elle est produite vers les régions polaires où ce gaz s'accumule durant la saison d'hiver. Le modèle indique également que l'action combinée des composés azotés et hydrogénés sur la couche d'ozone est manifeste. Le calcul montre en particulier le rôle important joué par l'acide nitrique dans le problème de la stabilité de l'ozone stratosphérique.

Abstract—In order to study the behaviour of stratospheric minor constituents related to aeronomic processes and atmospheric transport in the meridional plane, a numerical two-dimensional model is established. The stratospheric dynamics is parametrized by mean motions and large scale eddy diffusion.

This model is applied to the study of ozone in a nitrogen-hydrogen-oxygen atmosphere. The analysis of the various results indicates that the distribution of O_3 is related to the existence of a countergradient flux which is responsible for the transfer of these molecules from the equatorial regions where they are produced to the polar regions where they accumulate during the winter season. The model also shows the combined action of nitrogen and hydrogen compounds on the ozone layer. The particular role of nitric acid on the stability of stratospheric ozone is discussed.

1. INTRODUCTION

Le comportement aéronomique de la stratosphère résulte d'interactions complexes entre des mécanismes chimiques, photochimiques, dynamiques et radiatifs. La résolution simultanée des équations qui décrivent l'ensemble de ces mécanismes ne peut être envisagée dans toute sa généralité, même avec les ordinateurs actuels les plus puissants. Aussi, l'analyse du comportement de la stratosphère nécessite l'introduction d'hypothèses simplificatrices choisies en tenant compte des problèmes que l'on souhaite aborder.

Pour déterminer la distribution des constituants minoritaires, on s'est d'abord attaché à définir des modèles simples où n'intervient que la dimension verticale, admettant donc implicitement l'uniformité des conditions horizontales (latitude et longitude). Une telle approche est nécessaire (voir, e.g. Brasseur et Nicolet, 1973) afin de préciser

l'importance des taux de production et de destruction des différents gaz considérés, d'estimer l'importance relative des conditions de transport par rapport aux conditions chimiques et, enfin, de déterminer l'effet sur la distribution des constituants minoritaires de différents facteurs tels que les vitesses de réaction, les sections efficaces d'absorption ou l'intensité du flux solaire ultraviolet.

Ces modèles unidimensionnels possèdent évidemment des limitations propres. En particulier, ils ne sont pas appropriés pour rendre compte des variations selon la latitude ou la longitude. De plus, ils ne permettent pas de tenir compte de l'effet d'un transport horizontal ou de celui qui est lié aux différences d'ensoleillement suivant les saisons. Ainsi, dans le cas de l'ozone, le transport méridional joue un rôle primordial. Ce gaz, produit photochimiquement dans la stratosphère des régions tropicales est en effet transporté vers la tropopause et vers les régions polaires, principalement au cours de la saison hivernale. Il s'accumule

* Aspirant au Fonds National de la Recherche Scientifique.

aux hautes latitudes durant l'hiver pour atteindre un maximum au début du printemps. Au cours de l'été, sa teneur décroît régulièrement jusqu'à son minimum qui se situe en automne (Dobson, 1963). Un tel comportement ne peut être simulé que par un modèle bidimensionnel qui peut tenir compte à la fois des variations dans un plan méridien, de l'intensité du flux solaire, de l'importance du transport, de la distribution de température et ainsi des taux de réactions chimique et photochimique. Le modèle bidimensionnel constitue donc à cet égard un progrès vis à vis de la représentation à une dimension.

De tels modèles restent néanmoins limités par le caractère paramétrique de la représentation de la dynamique atmosphérique. Cependant, en admettant que les incertitudes subsistant sur les coefficients de transport sont grandes, l'emploi de plusieurs paramètres ajustables permet une simulation de la dynamique stratosphérique que l'on ne peut considérer dans le cas du modèle unidimensionnel.

Une simulation complète de la dynamique atmosphérique doit nécessairement prendre en compte les effets longitudinaux. Dans ce cas, il est requis d'utiliser des modèles tridimensionnels qui devraient permettre en principe une représentation complète du transport selon ses différentes échelles spatio-temporelles et qui ne devraient nécessiter pratiquement aucune paramétrisation de caractère empirique. Mais de tels modèles, dont l'usage est à présent bien connu des météorologistes (Mahlman, 1973; Cunnold *et al.*, 1975), ne peuvent pas encore, pour des raisons liées à la puissance des ordinateurs actuels, traiter simultanément une structure dynamique évoluée et un nombre élevé de constituants minoritaires.

Une représentation méridienne (latitude et altitude) apparaît donc à l'heure actuelle comme un compromis raisonnable pouvant conduire à des conclusions aéronomiques. C'est pourquoi, nous nous proposons dans ce travail de décrire un modèle bidimensionnel qui permet de simuler le comportement des constituants minoritaires de la stratosphère dans le plan méridien tout en estimant d'une part l'effet du transport atmosphérique et d'autre part l'importance relative de divers processus chimiques et photochimiques. La méthode utilisée est ainsi adoptée pour la représentation du comportement de l'ozone dans le cadre de perturbations pouvant être liées à l'activité humaine comme celles pouvant résulter d'une flotte de véhicules stratosphériques ou d'une injection dans la stratosphère de composés halogénés.

2. DESCRIPTION DU MODELE MATHEMATIQUE

On considère d'abord pour chaque constituant l'équation de continuité bien connue

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Phi_i = P_i - L_i, \quad (1)$$

où n_i et Φ_i représentent au temps t respectivement la concentration et le flux des molécules ou des atomes, P_i et L_i sont respectivement les taux de production et de destruction des divers constituants i par un processus chimique ou photochimique. Le flux Φ_i est lié à la concentration n_i par une équation de transport. Comme, dans cette approche simplifiée, on n'envisage pas le détail des mécanismes dynamiques, on suppose que l'ensemble des processus qui régit le déplacement des composés minoritaires peut être représenté en termes de mouvements moyens (circulation générale) et de diffusion turbulente à grande échelle. En utilisant cette approche schématique, les composantes du flux selon le méridien (y) et selon la verticale (z) peuvent s'écrire respectivement

$$\Phi_y = n(M) \left[v f - K_{yy} \frac{\partial f}{\partial y} - K_{yz} \frac{\partial f}{\partial z} \right] \quad (2a)$$

$$\Phi_z = n(M) \left[w f - K_{zy} \frac{\partial f}{\partial y} - K_{zz} \frac{\partial f}{\partial z} \right], \quad (2b)$$

où $f = n_i/n(M)$ est la fraction molaire du constituant considéré, $n(M)$ la concentration totale, v et w les composantes méridionale et verticale du vent (valeurs moyennes), et K_{yy} , $K_{yz} = K_{zy}$ et K_{zz} les coefficients d'échange (diffusion turbulente à grande échelle caractérisée par le tenseur symétrique \bar{K}).

Depuis plusieurs années, des travaux de recherche se sont attachés à déterminer les caractéristiques propres au transport dans la stratosphère. Différentes représentations de la circulation générale moyenne ont été publiées (Murgatroyd et Singleton, 1961; Vincent, 1968; Louis, 1974; Cunnold *et al.*, 1974; 1975; etc...). De même, plusieurs travaux (Reed et German, 1965; Gudiksen *et al.*, 1968; Karol, 1972; Luther, 1973; Louis, 1974) ont été consacrés à la recherche des valeurs stratosphériques et troposphériques de \bar{K} en fonction de la latitude et de la saison. Si les résultats obtenus permettent de dégager des tendances générales, ils sont cependant loin d'être totalement concordants. Comme la séparation entre les vents moyens et la turbulence à grande échelle n'est pas univoque, il n'est pas possible d'adopter des coefficients provenant de sources

différentes car il n'y aurait pas cohérence des données. On a donc été amené à utiliser des valeurs des coefficients d'échange tenant compte de valeurs fournies par la littérature qui sont ajustées et calibrées en recherchant une distribution de l'ozone conforme à l'observation.

Deux modèles bidimensionnels distincts ont été envisagés. Dans une approche stationnaire ($\partial n/\partial t = 0$) caractérisée par une simplification extrême des conditions, on obtient un premier modèle, dénommé modèle 1, dans lequel on considère un hémisphère d'hiver d'une part et d'été d'autre part. Le formalisme de l'advection (v et w —relation 2) n'est même pas pris en compte car l'ensemble du transport est paramétrisé empiriquement par les seuls coefficients d'échange. Ceux-ci ne doivent donc pas être considérés comme des paramètres physiques traduisant le seul effet de la turbulence mais plutôt comme des grandeurs mathématiques qui fournissent une valeur du flux de particules du même ordre de grandeur que celui qui peut être observé dans l'atmosphère. La contribution relative de chacun des trois facteurs K_{yy} , K_{yz} et K_{zz} a été discutée en détail par Brasseur et Bertin (1974). Si, pour des raisons de simplification, on adopte les valeurs constantes $K_{yy} = 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $K_{zz} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à toutes les latitudes, et pour les deux saisons, on procède en ce qui concerne K_{yz} à un ajustement qui doit conduire *in fine* à une distribution méridionale de l'ozone conforme à l'observation. Celle-ci est particulièrement sensible à la valeur adoptée pour K_{yz} comme l'indique la Fig. 1. En effet, en adoptant une valeur absolue constante de $10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, la quantité d'ozone calculée est

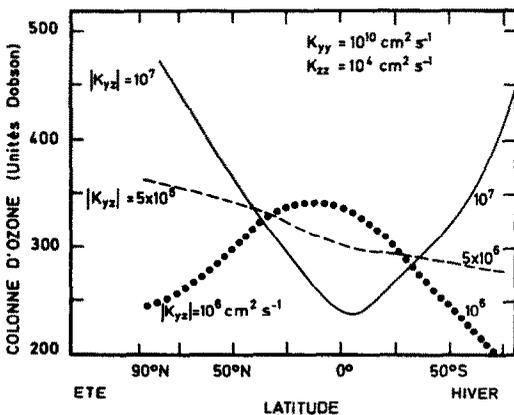


FIG. 1. EFFET DE LA COMPOSANTE ANISOTROPE K_{yz} DU TENSOR D'ÉCHANGE SUR LA DISTRIBUTION SELON LA LATITUDE DE LA QUANTITÉ INTÉGRÉE DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE. CAS STATIONNAIRE AVEC $K_{yy} = 10^{10}$ ET $K_{zz} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

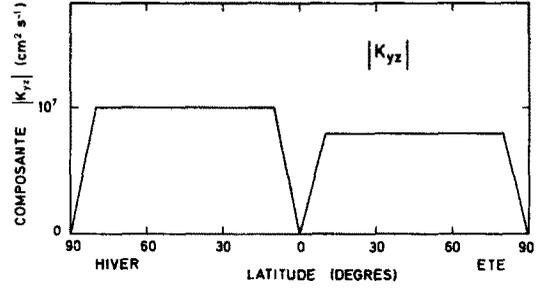


FIG. 2. DISTRIBUTION EN FONCTION DE LA LATITUDE DU COEFFICIENT K_{yz} ADOPTÉ AU-DESSOUS DE 25 km D'ALTITUDE, DANS LE CAS DU MODÈLE STATIONNAIRE 1 AVEC $K_{yy} = 10^{10}$ ET $K_{zz} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

beaucoup plus élevée à l'équateur qu'aux pôles. Il faut que $|K_{yz}|$ soit supérieur à $5 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour qu'un transport substantiel d'ozone des régions tropicales vers les régions polaires puisse prendre naissance. Mais, une modification d'un facteur deux dans la détermination de K_{yz} modifiera radicalement la répartition de O_3 selon la latitude. On retiendra finalement la distribution de $|K_{yz}|$ indiquée à la Fig. 2. Au-dessus de 25 km d'altitude, ces valeurs seront cependant multipliées par le facteur $\exp[-0,184(z-25)]$, z étant l'altitude exprimée en km. Un tel ajustement conduit à des valeurs acceptables des distributions recherchées de l'ozone pour des conditions moyennes de l'ensoleillement à chaque saison.

Dans une seconde approche, dénommée modèle 2, destinée à étudier l'aspect évolutif ($\partial n/\partial t \neq 0$) des phénomènes au cours de l'année (sans toutefois aborder le problème des variations journalières), les échanges sont paramétrisés à la fois par le formalisme de l'advection et par celui de la diffusion turbulente à grande échelle. Les vents adoptés du modèle tri-dimensionnel de Cunnold *et al.* (1974) sont déduits des lignes de courant représentées à la Fig. 3. A nouveau, les valeurs de K_{ij} sont établies de manière à reproduire une distribution observée de l'ozone stratosphérique. Pour traiter ce problème de manière simple, on isole les variations de K_{ij} avec l'altitude et la latitude par une séparation des variables qui conduit à l'expression

$$K_{ij}(\varphi, z) = K_{ij}(\varphi, 20) \times \gamma_{ij}(z), \quad (3)$$

où φ représente la latitude et z l'altitude. Les variations spatiales de ces paramètres sont alors représentées par des tronçons linéaires qui correspondent à une distribution de même allure que les données de la littérature. Les extrémités de ces tronçons sont alors progressivement ajustées (en

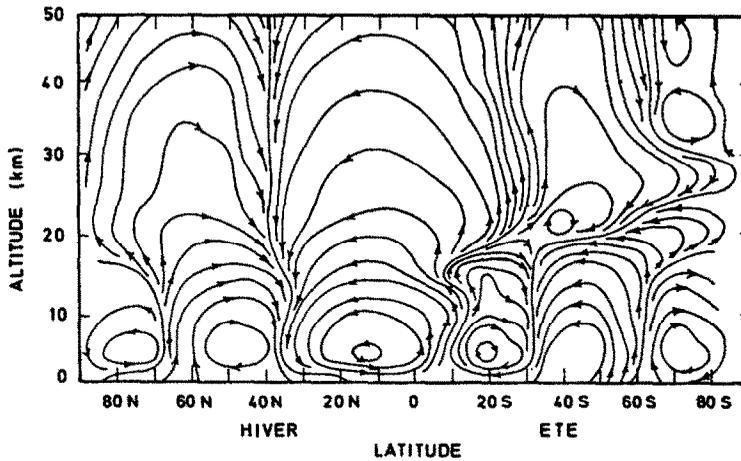


FIG. 3. CIRCULATION MÉRIDIONALE DANS LA STRATOSPHERE. DONNÉES ADOPTÉES DANS CE TRAVAIL, D'APRÈS LE MODÈLE MATHÉMATIQUE DE CUNNOLD *et al.* (1975).

amplitude ou en position) jusqu'au moment où la distribution de l'ozone est jugée satisfaisante. La détermination de ces profils est réalisée au moment des solstices d'été et d'hiver et leur variation temporelle entre ces deux instants est supposée suivre une loi sinusoidale. Il en est de même des composantes du vent.

La calibration des coefficients d'échange sur la distribution méridionale de l'ozone telle qu'elle est observée (London, 1967) conduit aux résultats suivants. Les Figs. 4(a), (b) et (c) représentent à l'altitude de 20 km les variations selon la latitude des trois coefficients K_{ij} alors que la Fig. 4(d) montre comment ces trois distributions sont modulées par le facteur γ_{ij} en fonction de l'altitude.

Ces résultats, plus complexes que dans le cas de l'approche stationnaire (modèle 1), sont caractérisés par des distributions se rapprochant davantage des valeurs déterminées par d'autres techniques (voir par exemple, Luther, 1973) et tiennent compte de l'existence d'une tropopause moyenne. Comme dans le cas du modèle 1, la composante non diagonale K_{yz} joue un rôle crucial dans le problème de l'ajustement. Ceci explique (Fig. 4e) la différenciation entre d'une part l'hémisphère d'hiver caractérisée par un transport intense d'ozone de l'équateur vers le pôle et d'autre part l'hémisphère d'été caractérisée par un faible transport méridional et une disparition de l'ozone vers la troposphère. On remarquera aussi, conformément à l'observation (Gudiksen *et al.*, 1968) le signe opposé de K_{yz} dans la troposphère et la stratosphère. Une modification des distributions de K_{xy} et K_{zz} conduit à des changements mineurs de la carte méridionale de l'ozone. On

notera cependant l'accroissement de K_{zz} au-dessous de la tropopause et sa variation selon la latitude (Fig. 4f).

Il convient d'indiquer toutefois qu'il faut procéder avec prudence à une telle calibration des coefficients d'échange. Comme le transport est représenté par cinq paramètres dont aucun n'est connu avec toute la précision requise, les ajustements effectués ne conduisent donc pas à une détermination unique de ces cinq paramètres. D'une part, la valeur à adopter pour K_{ij} dépend directement de l'amplitude des vents moyens qui sont retenus. D'autre part, une modification d'un coefficient K_{ij} peut dans certains cas conduire à un résultat similaire à celui qui est produit par l'ajustement d'un autre coefficient d'échange. Enfin, l'intensité du transport requis pour expliquer la distribution de l'ozone dépend des conditions photochimiques (ou d'ensoleillement) qui sont adoptées dans le modèle.

Comme on envisage des conditions journalières moyennes, on est amené à négliger à une altitude déterminée la variation du flux solaire à une échelle de temps inférieure à la journée. En d'autres termes, l'intégration numérique des équations du modèle est réalisée avec un pas de temps plus grand que celui qu'il faudrait utiliser pour décrire des variations journalières de divers paramètres qui interviennent dans le calcul. On est donc conduit à définir des valeurs de fréquences de photodissociation moyennées sur 24 h. On suppose alors que la solution obtenue, après résolution des équations, représente une valeur moyenne (sur 24 h) des concentrations recherchées. Cette hypothèse simplifie considérablement les calculs,

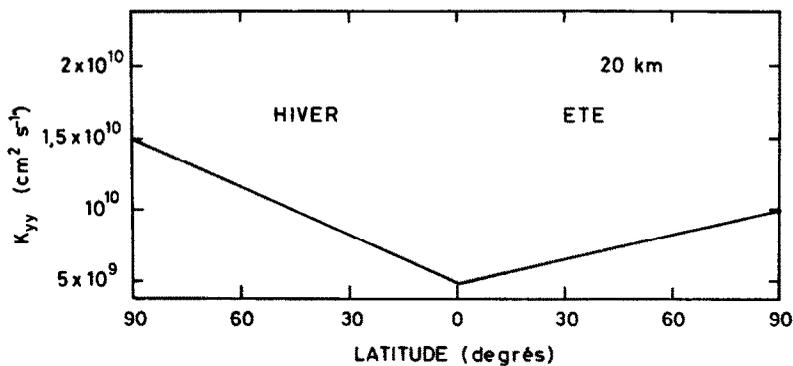


FIG. 4(a). DISTRIBUTION SELON LA LATITUDE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE K_{yy} ADOPTÉ À 20 km D'ALTITUDE APRÈS AJUSTEMENT DANS LE CAS DU MODÈLE ÉVOLUTIF 2.

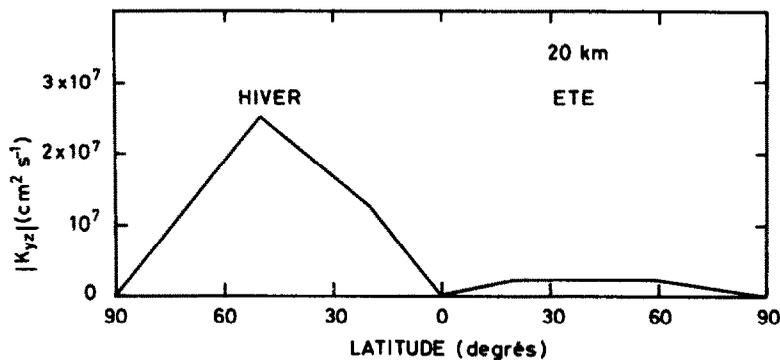


FIG. 4(b). DISTRIBUTION SELON LA LATITUDE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE K_{yz} ADOPTÉ À 20 km D'ALTITUDE APRÈS AJUSTEMENT DANS LE CAS DU MODÈLE ÉVOLUTIF 2.

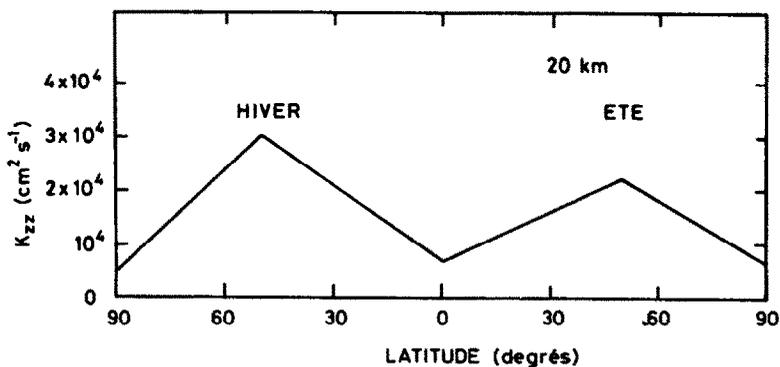


FIG. 4(c). DISTRIBUTION SELON LA LATITUDE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE K_{zz} ADOPTÉ À 20 km D'ALTITUDE APRÈS AJUSTEMENT DANS LE CAS DU MODÈLE ÉVOLUTIF 2.

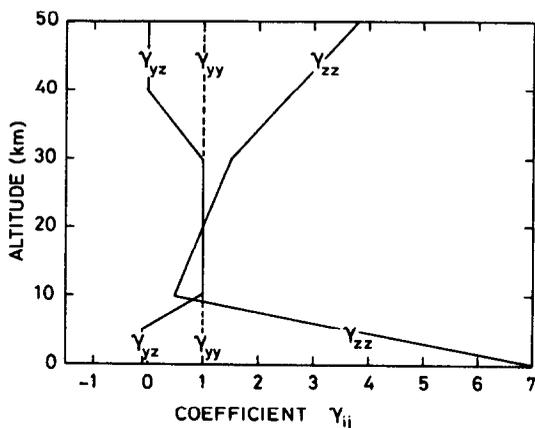


FIG. 4(d). FACTEUR MULTIPLICATIF γ_{ij} (RELATION 3) INDICANT LA VARIATION RELATIVE EN FONCTION DE L'ALTITUDE DES COEFFICIENTS D'ÉCHANGE K_{ij} .

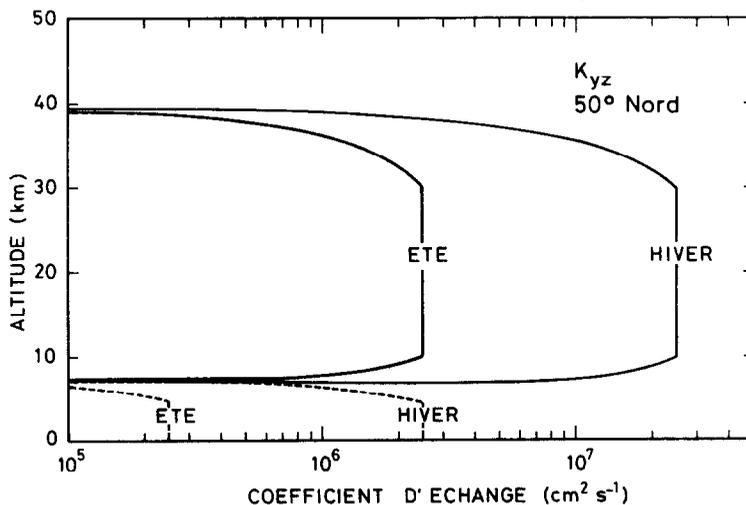


FIG. 4(e). COMPOSANTE ANISOTROPE DU TENSOR DE DIFFUSION TURBULENTE À 50 DEGRÉS DE LATITUDE NORD AU SOLSTICE D'ÉTÉ ET D'HIVER. VALEURS RÉSULTANT DE L'AJUSTEMENT DÉCRIT DANS LE TEXTE. EN TRAIT PLEIN: VALEURS POSITIVES; EN TRAIT POINTILLÉS: VALEURS NÉGATIVES.

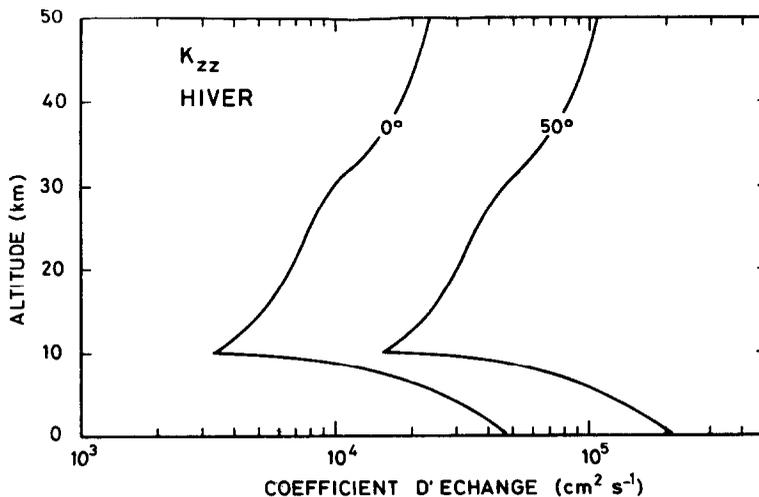


FIG. 4(f). COMPOSANTE VERTICALE K_{zz} DU TENSOR DE DIFFUSION TURBULENTE À L'ÉQUATEUR ET À 50 DEGRÉS DE LATITUDE DURANT LA SAISON D'HIVER. LA VALEUR MINIMALE DE K_{zz} SE SITUE À 10 km D'ALTITUDE POUR TOUTES LES LATITUDES.

mais elle présente, dans certains cas, un caractère approximatif. L'existence de termes de source non linéaires peut, en effet, engendrer des erreurs sur le résultat lorsque les grandeurs qui interviennent ne sont pas moyennées correctement. A titre d'exemple, le taux de destruction moyen de l'ozone dans la stratosphère moyenne est proportionnel au produit des concentrations $n(O)n(NO_2)$ qui diffère de la valeur donnée par le produit des moyennes $n(O) \times n(NO_2)$. Cependant, dans le cas précis de l'ozone comme dans celui des autres constituants qui sont traités dans ce travail, Kurzeja (1975) ainsi que Wuebbles et Chang (1975) ont montré, en traitant un problème unidimensionnel, que l'erreur sur la distribution de gaz ou de familles de gaz quasi inertes n'était en général pas très importante. Cependant, lorsqu'on traite des espèces caractérisées par une variation journalière marquée, il faut moyenniser les concentrations selon une méthode plus élaborée (Kurzeja, 1975; Turco et Whitten, 1976).

La valeur moyenne (sur 24 h) de la fréquence de photodissociation

$$J = \frac{1}{24 \text{ h}} \int_0^{24 \text{ h}} J(t) dt \quad (4)$$

est estimée par une méthode numérique qui consiste à discrétiser l'intégrale en deux points. Dans ce cas, on a simplement

$$J = \frac{H}{2\pi} \left[J\left(AH = \frac{H}{4}\right) + J\left(AH = \frac{3H}{4}\right) \right], \quad (5)$$

où AH représente l'angle horaire. H représente la valeur de AH au lever ou au coucher du Soleil et est donné par

$$\cos H = -\text{tg } \varphi \text{ tg } \delta, \quad (6)$$

si φ est la latitude et δ la déclinaison du Soleil qui varie de -23° au solstice d'hiver à $+23^\circ$ au solstice d'été. Dans le modèle évolutif 2, les fréquences de photodissociation J sont recalculées à des intervalles réguliers de 15 jours.

Le schéma photochimique utilisé dans nos modèles 1 et 2 est indiqué au Tableau 1. Il prend en compte les principaux mécanismes aéronomiques propres à une atmosphère d'oxygène-hydrogène-azote et résulte des analyses détaillées effectuées par Nicolet (1971; 1972; 1974; 1975). L'effet d'autres substances-traces telles que les halogènes peut être étudié par une méthode identique à celle qui vient d'être développée. Les constantes cinétiques données au Tableau 1 dépendent en général de la température

ambiante. Pour celle-ci nous adoptons la distribution méridionale représentée à la Fig. 5.

Lorsqu'il s'agit d'un processus photochimique, nous indiquons au Tableau 1 la référence bibliographique des sections efficaces d'absorption qui sont utilisées pour calculer la fréquence de photodissociation. Le flux solaire utilisé provient du travail de synthèse d'Ackerman (1971).

Dans le but de tenir compte de la solubilisation de NO_y dans la troposphère, en particulier de l'acide nitrique, nous avons introduit dans l'approche évolutive (modèle 2) un terme de destruction, $L_{NO_y} = \beta_p n(NO_y)$, qui s'ajoute à l'équation de continuité des composés azotés. Il est difficile de déterminer la distribution spatiale et temporelle du coefficient effectif de perte β_p . Aussi, nous utilisons comme valeur de travail à toutes les latitudes et en toutes saisons, la distribution verticale représentée à la Fig. 6. Nous supposons que la valeur maximale de β_p située à 5 km est de $1,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (ce qui correspond à une durée de vie de près de 8 jours). Une telle hypothèse est proche des valeurs retenues par Crutzen (1975).

Enfin, nous adoptons pour le monoxyde de carbone une fraction molaire de 5×10^{-8} dans la stratosphère et nous déterminons la production des radicaux hydroxyles en supposant que la concentration totale $n(H_2O) + n(CH_4) + n(H_2) = 5 \times 10^{-6} n(M)$ à toute altitude au-dessus de la tropopause.

Le couplage des équations de continuité et de transport conduit pour chaque constituant à une équation aux dérivées partielles de type parabolique. Lorsqu'on envisage un ensemble de N substances-traces, on doit résoudre un système de N de ces équations. Comme les constantes de temps associées à chacune de celles-ci sont directement liées aux vitesses de réactions différant fortement selon le processus aéronomique, le système à résoudre est dans la plupart des cas mal conditionné ("stiff"). En d'autres termes, même si on recherche l'évolution de la concentration des gaz à grande constante de temps, le choix du pas d'intégration dans le temps Δt est en général dicté par la constante de temps associée aux composés les plus réactifs. Dans les problèmes de la stratosphère, on doit alors utiliser une valeur de Δt qui n'est pas supérieure à 1 ms. Ceci indique que, sans aménagement de la méthode numérique, il n'est pas possible, dans des conditions normales d'utilisation d'un ordinateur, de calculer l'évolution d'une série de constituants minoritaires pendant plusieurs mois et, *a fortiori*, pendant plusieurs années.

TABLEAU 1. REACTIONS AERONOMIQUES

Réaction	Constante cinétique (cm ³ s ⁻¹)	Référence
O(³ P)+O ₂ +M → O ₃ +M	k ₂ = 1, 1 × 10 ⁻³⁴ e ^{510/T} n(M)	Huie <i>et al.</i> (1972)
O(³ P)+O ₃ → 2O ₂	k ₃ = 1, 1 × 10 ⁻¹¹ e ^{-2150/T}	Davis <i>et al.</i> (1973a)
O(¹ D)+M → O(³ P)+M	k ₄ = 5 × 10 ⁻¹¹	Nicolet (1971)
H+O ₂ +M → HO ₂ +M	a ₁ = 2, 1 × 10 ⁻³² e ^{290/T} n(M)	Wong et Davis (1974)
H+O ₃ → OH _{v,9} +O ₂	a ₂ = 2, 6 × 10 ⁻¹¹	Phillips et Schiff (1962)
OH+O → H+O ₂	a ₅ = 4 × 10 ⁻¹¹	Nicolet (1975)
OH+O ₃ → HO ₂ +O ₂	a ₆ = 1, 3 × 10 ⁻¹² e ^{-950/T}	Anderson et Kaufman (1973)
HO ₂ +O ₃ → OH+2O ₂	a _{6b} = 3, 3 × 10 ⁻¹⁴ e ^{-1000/T}	Simonaitis et Heicklen (1973)
HO ₂ +O → OH _{v,6} +O ₂	a ₇ = a ₅	Valeur de travail
OH+OH → H ₂ O+O	a ₁₆ = 2 × 10 ⁻¹²	Clyne et Down (1974)
OH+HO ₂ → H ₂ O+O ₂	a ₁₇ = 2 × 10 ⁻¹⁰	Westenberg et de Haas (1973)
HO ₂ +NO → NO ₂ +OH	a ₂₆ = 3 × 10 ⁻¹³	Hochhandel <i>et al.</i> (1972)
OH+CO → CO ₂ +H	a ₃₆ = 1, 3 × 10 ⁻¹³	Davis <i>et al.</i> (1973b)
NO ₂ +O(³ P) → NO+O ₂	b ₃ = 9, 12 × 10 ⁻¹²	Davis <i>et al.</i> (1973d)
NO+O ₃ → NO ₂ +O ₂	b ₄ = 1, 2 × 10 ⁻¹² e ^{-1250/T}	Johnston et Crosby (1954)
NO ₂ +OH+M → HNO ₃ +M	b ₂₂ = 2 × 10 ⁻³⁰ n(M)	Clyne <i>et al.</i> (1964)
	b _{22m} = 5 × 10 ⁻¹²	Anderson et Kaufman (1972)
HNO ₃ +OH → NO ₃ +H ₂ O	b ₂₇ = 1, 5 × 10 ⁻¹³	valeur limite
N ₂ O+O(¹ D) → N ₂ +O ₂	b ₃₈ = 10 ⁻¹⁰	Morley et Smith (1972)
N ₂ O+O(¹ D) → 2NO	b ₃₉ = 10 ⁻¹⁰	Yound <i>et al.</i> (1968)
H ₂ O+O(¹ D) → OH+OH	a _{1a} * = 3 × 10 ⁻¹⁰	Greenberg et Heicklen (1970)
H ₂ +O(¹ D) → OH+H	a _{1b} * = 3 × 10 ⁻¹⁰	Cvetanovic (1974)
CH ₄ +O(¹ D) → CH ₃ +OH	a _{1c} * = 3 × 10 ⁻¹⁰	Cvetanovic (1974)
CH ₄ +OH → CH ₃ +H ₂ O	c ₂ = 3, 5 × 10 ⁻¹² e ^{-1800/T}	Cvetanovic (1974)
		Greiner (1970)
		Davis <i>et al.</i> (1973c)
Réaction	Fréquence de dissociation (s ⁻¹)	Référence sections efficaces d'absorption
O ₂ +hν → O+O	J ₂ (λ < 242, nm)	Ackerman (1971)
O ₃ +hν → O(³ P)+O ₂	J ₃ (λ > 310 nm)	Ackerman (1971)
O ₃ +hν → O(¹ D)+O ₂	J ₃ (λ < 310 nm)	Ackerman (1971)
NO ₂ +hν → NO+O	J _{NO₂} (λ < 405 nm)	Bass et Laufer (1973)
HNO ₃ +hν → NO ₂ +OH	J _{HNO₃} (λ < 598 nm)	Biaumé (1973)

Les difficultés numériques, qui se manifestent par des oscillations divergentes, peuvent être résolues en groupant les différentes espèces par sommation de leurs équations de continuité respectives. On forme ainsi, à partir de gaz très réactifs, des systèmes isolés ou *quasi* isolés. En effet, dans la plupart des cas, les réactions rapides traduisent des couplages entre constituants d'une même famille.

Cette méthode est utilisée pour déterminer le comportement global de O_x = O₃ + O(³P) + O(¹D), HO_x = OH + HO₂ et NO_y = NO + NO₂ + HNO₃. Dans le cas des composés de l'azote, par exemple, les constantes de temps associées à certaines réactions de NO et de NO₂ sont rapides. Par contre, le temps associé à l'équation globale de NO,

est en général long. La distribution de NO_y est obtenue par résolution de l'équation aux dérivées partielles alors que celle des composés individuels NO, NO₂ et HNO₃ est déterminée en adoptant pour NO₂ et HNO₃ des conditions d'équilibre photochimique.

Les équations aux dérivées partielles de type parabolique envisagées ici sont résolues par une méthode numérique des directions alternées (Peaceman et Rachford, 1955). On réalise un quadrillage du plan (y, z). Les distances selon le méridien (Δy) et selon la verticale (Δz) séparant 2 points voisins de la grille sont respectivement égales à 558 km (5° de latitude) et 1 km. Le domaine de résolution adopté, s'étend, d'une part, des latitudes de 90°N à 90°S et, d'autre part, du sol

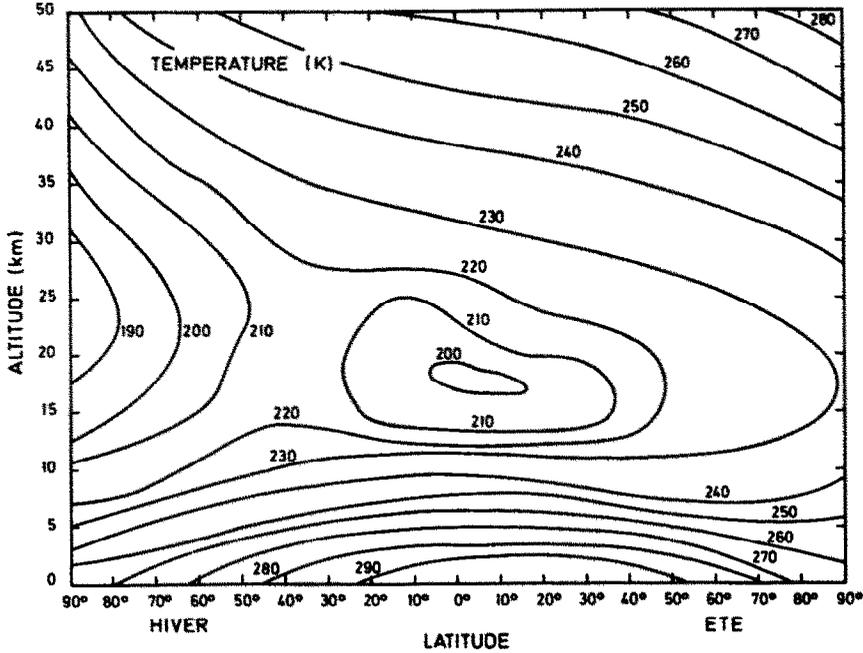


FIG. 5. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA TEMPÉRATURE. VALEURS ADOPTÉES DANS CE TRAVAIL D'APRÈS DOPPLICK (1970) POUR LA RÉGION SITUÉE AU-DESSOUS DE 30 km ET D'APRÈS MURGAT-ROYD (1970) POUR LA RÉGION SITUÉE AUX ALTITUDES SUPÉRIEURES.

à la stratopause. La symétrie du problème par rapport à l'axe des pôles impose un flux horizontal nul au travers des frontières latérales du domaine. Les conditions aux limites inférieures et supérieures (Tableau 2) sont dictées par les propriétés aéronomiques de chacun des constituants. Au

niveau du sol, on adopte une valeur de la concentration donnée par l'observation et, au niveau de la stratopause, on fait usage pour NO_y et N_2O des valeurs déterminées par un modèle unidimensionnel qui traite à la fois de la stratosphère et de la mésosphère (Brasseur et Nicolet, 1973; Nicolet et Peetermans, 1972). Pour l'ozone, les conditions d'équilibre photochimique s'appliquent à la stratopause.

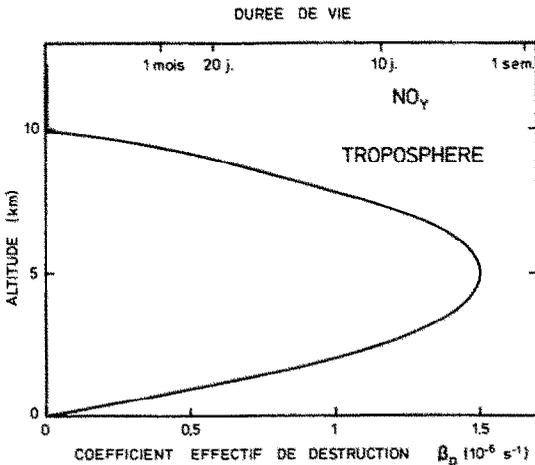


FIG. 6. DISTRIBUTION VERTICALE DU COEFFICIENT EFFECTIF DE DESTRUCTION DE NO_y DANS LA TROPOSPHÈRE, ADOPTÉE DANS LE CAS DU MODÈLE 2.

TABLEAU 2. CONDITIONS AUX LIMITES ADOPTÉES

A. Conditions au niveau du sol (0 km)

O_3 : concentration: $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Moyenne d'un grand nombre d'observations. Voir aussi Krueger et Minzner (1974).

N_2O : fraction molaire: $2,7 \times 10^{-7}$. Voir analyse des diverses observations dans la monographie n°1 du CIAP.

NO_y : fraction molaire: 3×10^{-9} . Valeur choisie parmi les observations qui indiquent une forte variabilité.

B. Conditions à la stratopause (50 km)

O_3 : équilibre photochimique.

N_2O : fraction molaire: 1×10^{-10} , basée sur les calculs unidimensionnels de Nicolet et Peetermans (1972).

NO_y : fraction molaire: 1×10^{-9} , basée sur les calculs unidimensionnels de Brasseur et Nicolet (1973).

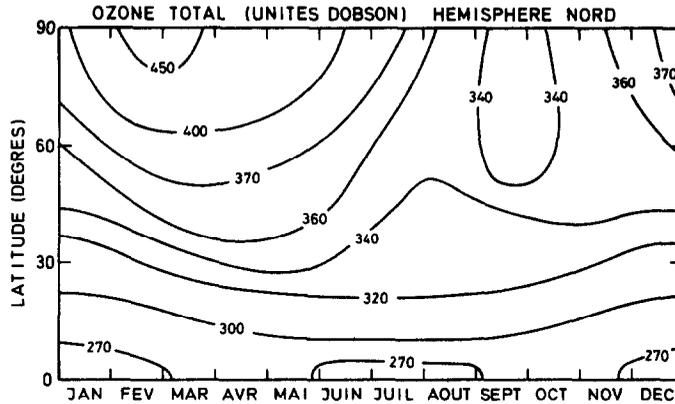


FIG. 7. EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION EN FONCTION DE LA LATITUDE AU COURS DE L'ANNÉE DE LA QUANTITÉ TOTALE D'OZONE (MODÈLE 2). UNE VALEUR DE 100 UNITÉS DOBSON CORRESPOND À UNE ÉPAISSEUR D'OZONE DE 1 mm DANS LES CONDITIONS STANDARD DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse de la distribution d'ozone dans le plan méridien

La variation spatio-temporelle de la quantité totale d'ozone obtenue après un ajustement des coefficients d'échange (modèle 2) est illustrée à la Fig. 7, qui montre que l'approche évolutive peut conduire à une distribution de l'ozone proche de l'observation. Cette quantité de O_3 s'accroît, en effet, avec la latitude et cette augmentation est la plus marquée au début du printemps. Le minimum de l'ozone polaire est atteint à l'automne. Les coefficients d'échange adoptés dans ce cas permettent donc de représenter l'apport au cours de six mois de l'ozone vers les régions polaires et sa disparition au cours d'une durée équivalente.

Les Figs. 8(a) et (b) illustrent la répartition calculée de la concentration d'ozone en mars et en décembre. On peut remarquer ainsi les domaines caractérisés par une variation saisonnière. S'il apparaît que, dans les régions élevées de la stratosphère, la teneur en ozone varie peu, on constate que, dans la stratosphère inférieure, la distribution d'ozone subit des variations importantes. En mars, par exemple, à 20 km d'altitude, la concentration dépasse $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ au-delà de 30 degrés de latitude dans l'hémisphère nord alors que cette valeur n'est nulle part atteinte dans l'hémisphère sud. En décembre, la carte d'ozone est nettement plus symétrique. La variation saisonnière observée à la Fig. 7 doit être attribuée au comportement de l'ozone au-dessous de 25 km et est donc directement liée aux conditions de transport.

Il convient également de noter le décalage dans

le temps qui apparaît entre le maximum caractérisant le transport et celui qui est propre à la concentration de l'ozone. Dans la représentation du modèle 2, l'amplitude de l'advection et des coefficients d'échange est la plus élevée au solstice d'hiver alors que le maximum d'ozone est atteint en mars. La "durée de réponse" correspondante est donc de l'ordre de 2 à 3 mois.

L'examen des distributions de l'ozone représentées à la Fig. 8, montre, en outre, que la distribution de ce gaz est directement liée à la circulation générale moyenne. D'une part, le minimum de la concentration d'ozone obtenu dans le troposphère tropicale et équatoriale doit être expliqué par l'existence de la cellule de Hadley qui contrecarre le flux descendant d'ozone engendré par la diffusion turbulente. D'autre part, entre 30 et 40 degrés de latitude, la circulation générale moyenne engendre un flux descendant très intense de la stratosphère vers la troposphère (dans une faille de la tropopause) et accroît la quantité d'ozone troposphérique dans cette région de l'atmosphère.

Enfin, le calcul reproduit très fidèlement l'altitude caractérisant le maximum de concentration de l'ozone. Ce niveau varie fortement avec la latitude, il passe de 25 km aux environs de l'équateur à 17 km au voisinage des pôles.

Lorsque les conditions stationnaires sont atteintes dans le calcul, la distribution de l'ozone correspond à celle d'un équilibre entre les taux de production P , de destruction L et de transport $T = \text{div } \Phi$; l'équation de continuité peut alors s'écrire

$$P - L - T = 0. \quad (7)$$

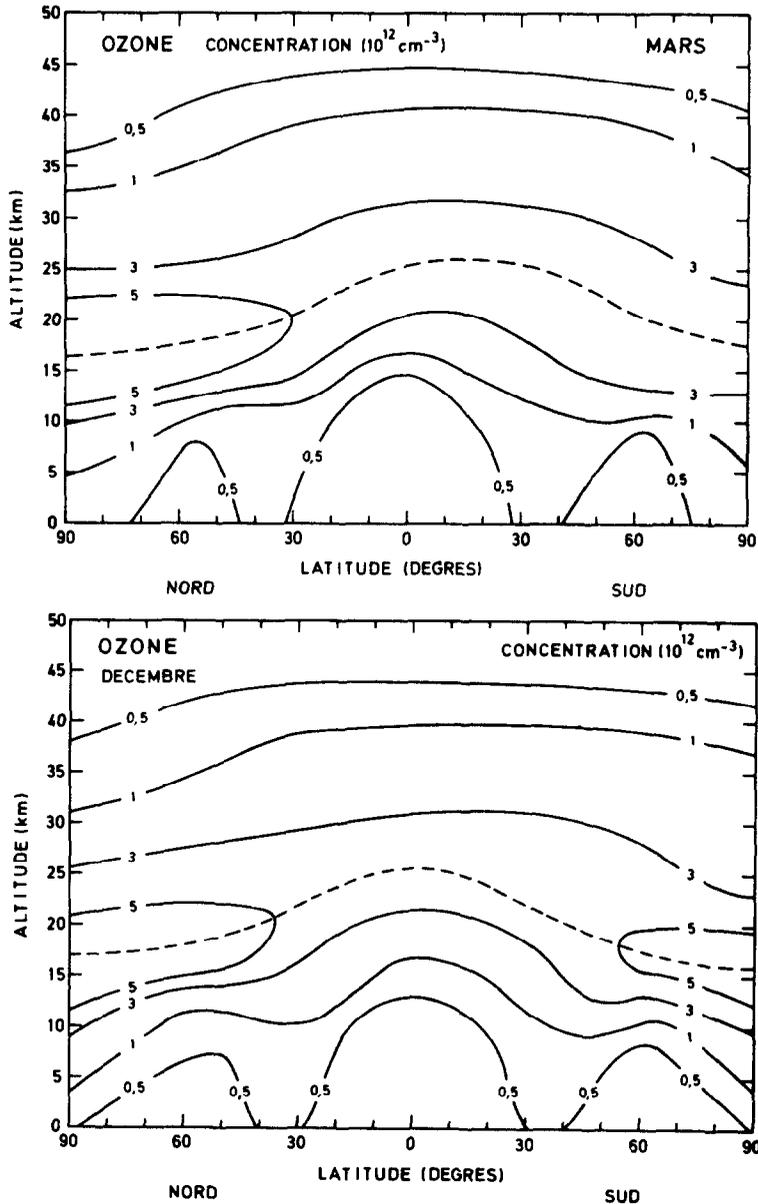


FIG. 8(a). DISTRIBUTION DANS LE PLAN MÉRIDIEN DE LA CONCENTRATION D'OZONE ATMOSPHÉRIQUE ENTRE LE NIVEAU DU SOL ET LA STRATOPAUSE DURANT LE MOIS DE MARS. LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE (MODÈLE 2). (b) DISTRIBUTION DANS LE PLAN MÉRIDIEN DE LA CONCENTRATION D'OZONE ATMOSPHÉRIQUE ENTRE LE NIVEAU DU SOL ET LA STRATOPAUSE DURANT LE MOIS DE DÉCEMBRE. LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE (MODÈLE 2).

Pour analyser la contribution relative de chacun de ces termes, on représente d'abord (Fig. 9) la distribution spatiale du taux de production P obtenu dans des conditions saisonnières moyennes (modèle 1). On constate que P atteint son maximum dans les régions équatoriales entre 40 et 50 km d'altitude et que sa valeur varie très

rapidement avec l'altitude et la latitude. A 20 km d'altitude, par exemple, la production moyenne d'ozone n'est que le centième de la valeur déterminée à 40 km. Mais, puisque la distribution de P est directement liée aux conditions d'ensoleillement, sa valeur journalière moyenne varie avec la saison. A titre d'exemple, le taux de production

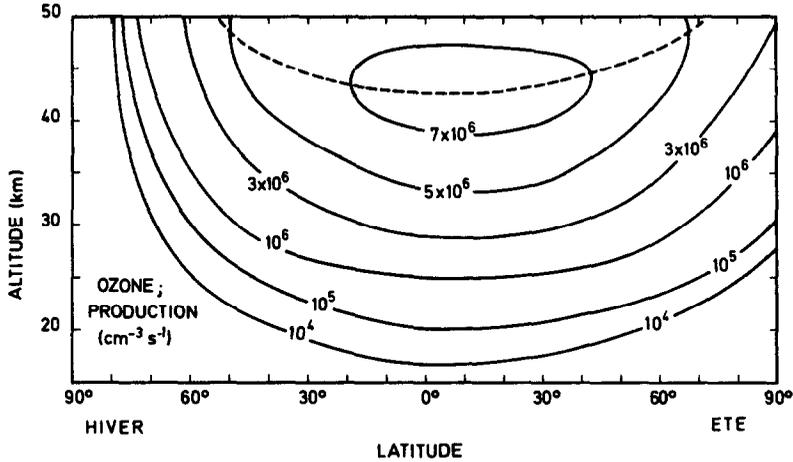


FIG. 9. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DU TAUX MOYEN DE PRODUCTION DE L'OZONE STRATOSPHERIQUE POUR DES CONDITIONS D'HIVER ET D'ÉTÉ (MODÈLE 1). LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LE TAUX DE PRODUCTION EST MAXIMUM.

moyen (sur 24 h) pour plusieurs latitudes (modèle 2) est illustré pour l'altitude de 30 km à la Fig. 10. Celle-ci montre clairement que, si la production moyenne d'ozone ne varie pas de plus d'un facteur 2 à l'équateur, elle subit à haute latitude des différences considérables au cours de l'année.

La Fig. 11 représentant la distribution du taux de destruction L montre qu'il existe dans les régions de la stratosphère supérieure soumises à la radiation solaire une similitude entre les valeurs de P et

de L . L'équation de continuité est donc réduite à l'expression

$$P = L \quad (8)$$

qui indique que les conditions d'équilibre photochimique sont de règle. A plus basse altitude, le taux de destruction chimique devient beaucoup plus élevé que le taux de production et, dans des conditions stationnaires, il ne peut donc être équilibré que par le taux de transport $T = \text{div } \phi$

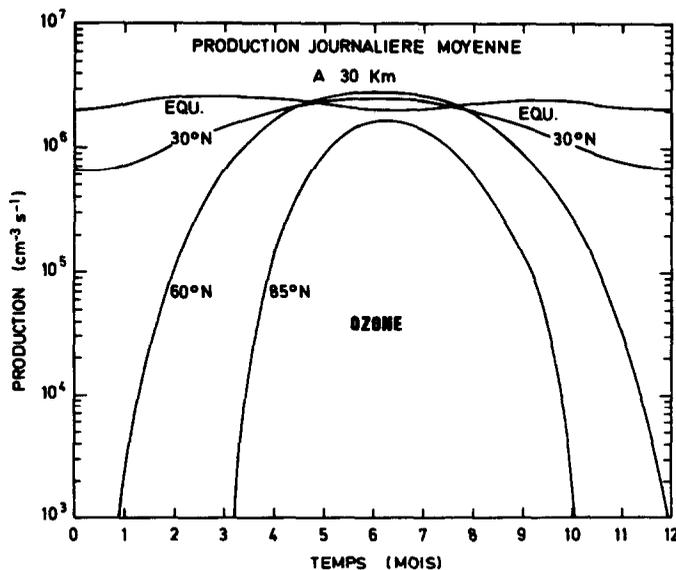


FIG. 10. EVOLUTION, EN FONCTION DU MOIS DE L'ANNÉE, DU TAUX MOYEN DE PRODUCTION DE L'OZONE À 30 km D'ALTITUDE ET À 0, 30, 60 ET 85 DEGRÉS DE LATITUDE NORD (MODÈLE 2).

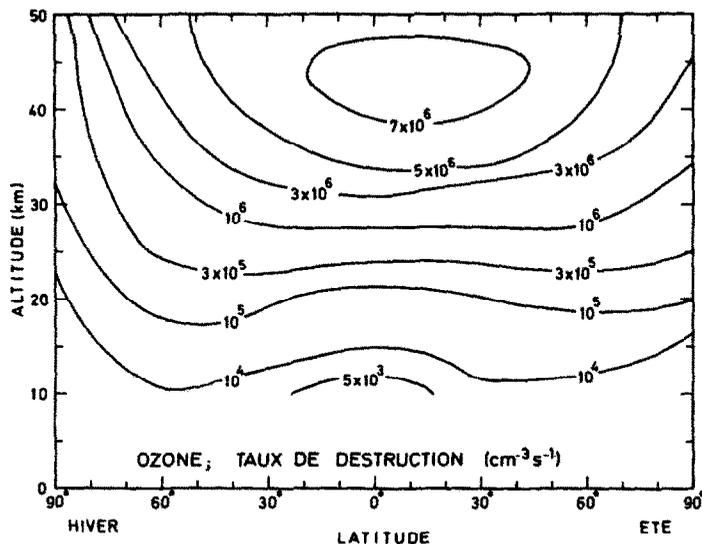


FIG. 11. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DU TAUX MOYEN DE DESTRUCTION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE, POUR DES CONDITIONS D'HIVER ET D'ÉTÉ (MODÈLE 1).

dont la distribution est représentée à la Fig. 12. A ce niveau, l'équation de continuité s'écrit

$$L = -T. \quad (9)$$

Pour déterminer, de manière plus précise les régions atmosphériques dominées respectivement par les conditions de transport et par celles de la chimie, il convient de comparer les valeurs de P , de L et de T . Le facteur $X = P - L/P + L$ constitue un bon indicateur à cet effet. Dans les régions d'équilibre photochimique, sa valeur est proche de

zéro tandis que dans les zones où le transport équilibre la perte elle vaut environ -1 ; si la production est purement équilibrée par le transport, alors $X = +1$. A titre d'exemple, la distribution verticale du facteur X à différentes latitudes dans l'hémisphère d'hiver (modèle 1) est représentée à la Fig. 13. Il apparaît qu'au-dessus de 30 km l'équilibre photochimique est de règle même si, comme on peut le constater à la Fig. 12, la divergence du flux atteint des valeurs maximales. A 10 km, on a toujours un équilibre entre la destruction chimique et le transport; mais, l'effet de ce

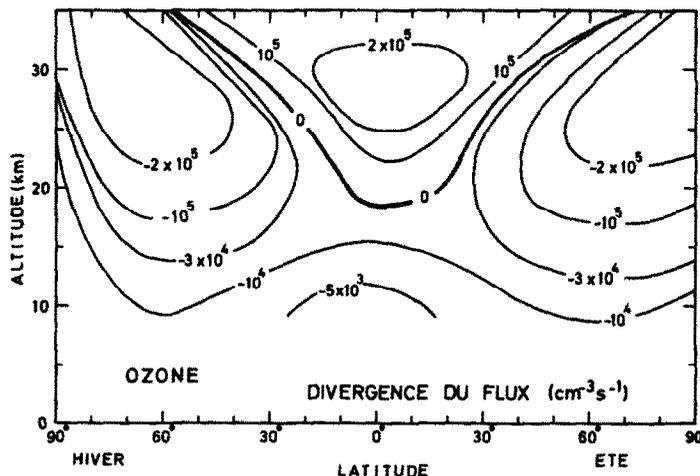


FIG. 12. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA VALEUR MOYENNE DE LA DIVERGENCE DU FLUX, DÉTERMINÉE POUR LES CONDITIONS D'HIVER ET D'ÉTÉ (MODÈLE STATIONNAIRE 1).

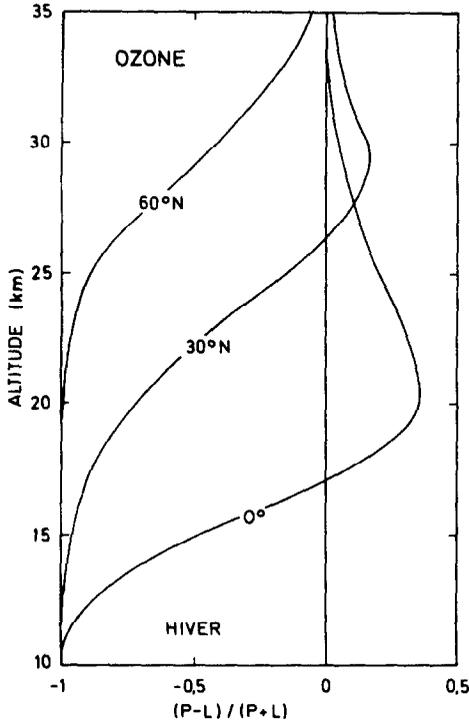


FIG. 13. DISTRIBUTION VERTICALE DU RAPPORT $(P-L)/(P+L)$ DÉTERMINÉE A 0, 30 ET 60 DEGRES DE LATITUDE, POUR DES CONDITIONS D'HIVER (MODÈLE 1).

dernier se fait ressentir jusqu'à des altitudes d'autant plus élevées que la latitude est élevée. Entre ces deux cas caractéristiques, il existe toujours un domaine de transition où les trois termes P , L et T jouent chacun leur rôle. Cette transition apparaît à des altitudes croissantes avec la latitude. Enfin il convient de souligner que la production doit nécessairement dominer dans d'autres parties de la stratosphère et que le niveau caractéristique de cette production prédominante diffère également en fonction de la latitude et de la saison.

3.2 L'effet du transport sur la distribution d'ozone

Afin de mieux comprendre l'action du transport sur l'ozone dans la stratosphère inférieure, nous pouvons considérer, à l'aide du modèle stationnaire 1, divers cas particuliers. Si on envisage d'abord les conditions d'équilibre photochimique, on obtient la distribution représentée à la Fig. 14. Aux altitudes les plus élevées, la concentration calculée est conforme à l'observation, sauf dans la région polaire d'hiver. Au-dessous de 20 km, la concentration décroît beaucoup plus rapidement que ne l'indiquent les mesures quotidiennes; à 15 km, par exemple, elle est 10 fois inférieure à la valeur observée. La distribution en fonction de la latitude, au-dessous de 30 km, doit également être rejetée.

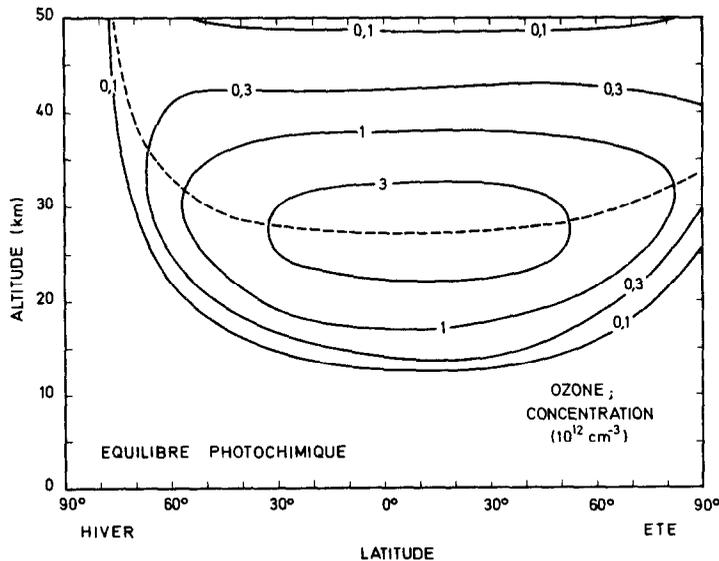


FIG. 14. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA CONCENTRATION D'OZONE CALCULÉE EN ADOPTANT DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE PHOTOCHEMIQUE (MODÈLE 1). LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE.

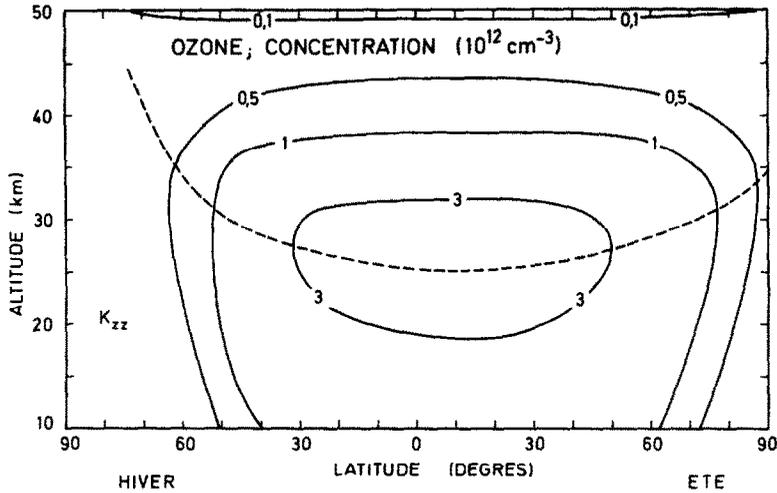


FIG. 15. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA CONCENTRATION D'OZONE, LORSQUE SEULS LES ÉCHANGES VERTICAUX (K_{zz}) SONT PRIS EN COMPTE, (MODÈLE 1). LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE.

Les conditions d'équilibre photochimique conduisent naturellement à un maximum de la concentration d'ozone dans les régions équatoriales alors qu'en réalité, celui-ci est situé dans les régions polaires.

Lorsqu'on simule le transport par l'introduction du seul coefficient K_{zz} , adapté uniquement aux échanges verticaux, la teneur en ozone, augmente vers le bas, mais la distribution en fonction de la latitude n'est guère modifiée (Fig. 15) par rapport à l'équilibre photochimique. Dans ce cas, on traite, en fait, le problème bidimensionnel comme une juxtaposition de modèles unidimensionnels et la concentration d'ozone reste donc toujours plus élevée dans les régions équatoriales où la production de O_3 est la plus forte. On peut d'ailleurs noter que l'altitude du maximum de la concentration de l'ozone croît avec la latitude comme dans le cas des conditions d'équilibre photochimique.

Lorsqu'en plus des échanges verticaux, on introduit un transport horizontal simulé par le seul coefficient K_{yy} , on obtient une distribution d'ozone telle que celle qui est représentée à la Fig. 16. L'effet d'un flux horizontal directement lié au gradient horizontal de la fraction molaire a pour effet d'accroître la quantité d'ozone dans les régions polaires, mais la valeur du flux est cependant trop faible pour y amener suffisamment d'ozone. Le maximum de la concentration d'ozone reste encore confiné dans les régions tropicales et équatoriales.

L'introduction de la composante croisée K_{yz} modifie complètement la distribution méridionale

de l'ozone. En adoptant pour une étude paramétrique des valeurs variables de K_{yz} , on constate des différences très nettes qui démontrent l'importance du transport *contre-gradient*. Si on adopte pour K_{yz} le profil de la Fig. 2, le modèle 1 conduit à la distribution d'ozone qu'illustre la Fig. 17. Cette fois, la concentration augmente avec la latitude en même temps que la valeur d'hiver est plus élevée que la valeur d'été. L'importance du flux *contre-gradient*, qui apparaît clairement dans le modèle 1, peut également être établie lorsque l'effet des vents est envisagé.

Afin de décrire avec plus de détails la circulation de l'ozone, on doit se référer au modèle 2 qui explicite à la fois l'advection et la turbulence à grande échelle en tenant compte de la variation saisonnière. Aux Figs. 18(a) et (b), on a représenté les régions atmosphériques caractérisées par les quatre sens du flux particulaire moyen: vers le bas et vers le nord; vers le bas et vers le sud; vers le haut et vers le nord, vers le haut et vers le sud. Les zones hachurées se rapportent au flux descendant. Si on examine la carte du mois de mars (Fig. 18a) on constate qu'aux latitudes moyennes, l'ozone se dirige généralement vers le sol et vers le pôle. Dans la stratosphère polaire, le flux est généralement dirigé vers le haut et vers le pôle tout proche. Dans les régions équatoriales, à l'exception d'une tranche de quelques kilomètres, il existe un flux montant de faible intensité. Enfin, dans la troposphère, la structure beaucoup plus complexe ne peut être discutée dans le cadre de ce travail.

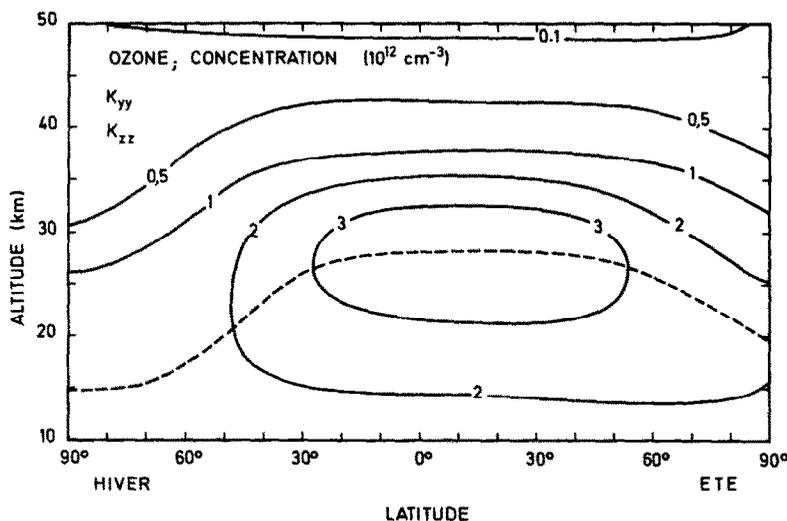


FIG. 16. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA CONCENTRATION D'OZONE, LORSQUE LE TRANSFERT VERTICAL EST PRIS EN COMPTE (K_{zz}) ET LORSQUE LES ÉCHANGES HORIZONTAUX SONT PARAMÉTRISÉS PAR LE SEUL COEFFICIENT K_{yy} (MODÈLE 1). LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE.

On retrouve *grosso modo* au mois de décembre (Fig. 18b) les conditions du mois de mars, mais l'asymétrie entre les deux hémisphères est cette fois plus marquée. Si, en général, le flux d'ozone est dirigé vers le pôle dans l'hémisphère Nord, il est surtout dirigé vers l'équateur au-dessous de 20 km dans l'hémisphère sud. Cette période de l'année est donc caractérisée par un transfert d'ozone d'un hémisphère à l'autre; le flux au travers du plan équatorial varie avec l'altitude. Selon le schéma dynamique que nous avons retenu, le nombre de

molécules d'ozone est voisin de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 15 km d'altitude, de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 25 km puis décroît régulièrement pour atteindre $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 45 km. Le transfert global d'ozone de l'hémisphère d'été à l'hémisphère d'hiver peut être estimé, selon les résultats du modèle 2, à 4×10^6 tonnes par jour en décembre. Ces mouvements inter-hémisphères contribuent donc à l'accroissement de la quantité d'ozone au cours de la saison d'hiver.

Afin de connaître les contributions relatives de

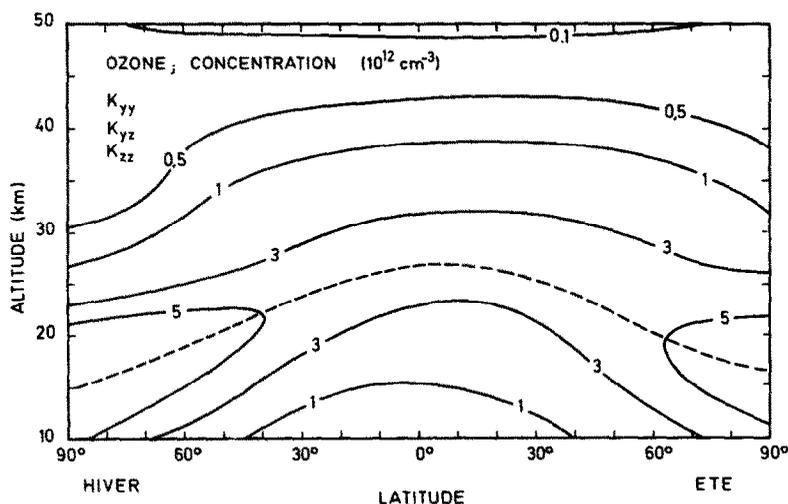


FIG. 17. DISTRIBUTION, DANS LE PLAN MÉRIDIEN, DE LA CONCENTRATION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE LORSQUE LES TROIS COMPOSANTES K_{ij} DU TENSEUR D'ÉCHANGE ET, EN PARTICULIER, LA COMPOSANTE K_{yz} (ENGENDRANT LE FLUX CONTRE-GRADIENT) SONT PRIS EN COMPTE (MODÈLE 1). LE TRAIT EN POINTILLÉS INDIQUE L'ALTITUDE À LAQUELLE LA CONCENTRATION EST MAXIMALE.

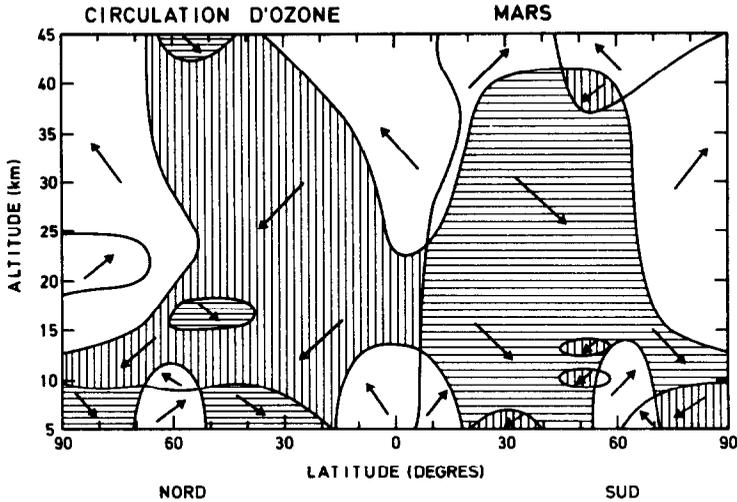


FIG. 18(a). CARTE REPRÉSENTANT LE SENS DE LA CIRCULATION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE DURANT LE MOIS DE MARS. LES ZONES HACHURÉES VERTICALEMENT INDIQUENT QUE L'OZONE SE DIRIGE, EN MOYENNE, VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE NORD; LES ZONES HACHURÉES HORIZONTALEMENT SE RAPPORTENT À UN TRANSPORT VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE SUD. LES ZONES NON HACHURÉES CARACTÉRISENT LES RÉGIONS AU SEIN DESQUELLES LE FLUX MOYEN EST ASCENDANT.

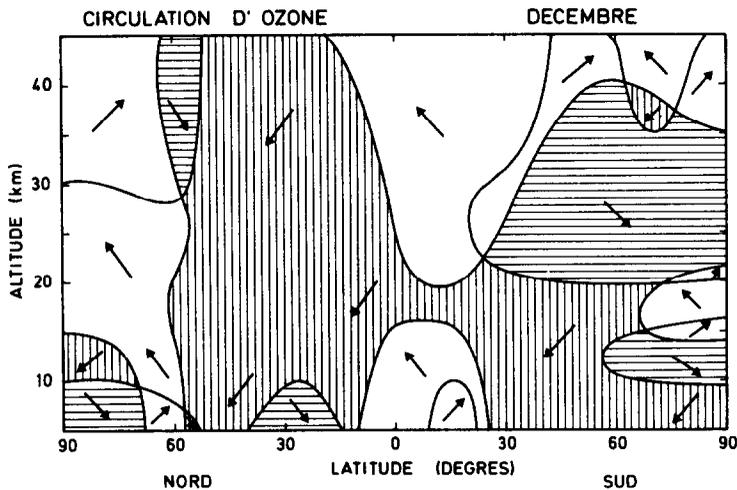


FIG. 18(b). CARTE REPRÉSENTANT LE SENS DE LA CIRCULATION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE DURANT LE MOIS DE DÉCEMBRE. LES ZONES HACHURÉES VERTICALEMENT INDIQUENT QUE L'OZONE SE DIRIGE, EN MOYENNE, VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE NORD; LES ZONES HACHURÉES HORIZONTALEMENT SE RAPPORTENT À UN TRANSPORT VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE SUD. LES ZONES NON HACHURÉES CARACTÉRISENT LES RÉGIONS AU SEIN DESQUELLES LE FLUX MOYEN EST ASCENDANT.

l'advection et de la turbulence dans les transferts stratosphériques, on peut se référer aux Figs. 19(a) et (b) qui montrent immédiatement que, selon notre modèle, le transport turbulent se caractérise par un degré d'uniformité. Les flux contrôlés par les coefficients d'échange K_{ij} sont dans la plupart des cas dirigés vers le bas et vers les pôles géographiques sauf dans la stratosphère inférieure

durant l'été, en raison de la faible valeur du coefficient K_{yz} . Les transferts par advection se traduisent par des flux très variables avec la latitude et souvent peu enclins à transporter l'ozone jusqu'à haute latitude. On constate, par exemple, qu'il existe au-delà de 40 degrés, dans l'hémisphère d'hiver une véritable barrière qui, en absence d'échanges par turbulence, empêcherait l'ozone d'atteindre les

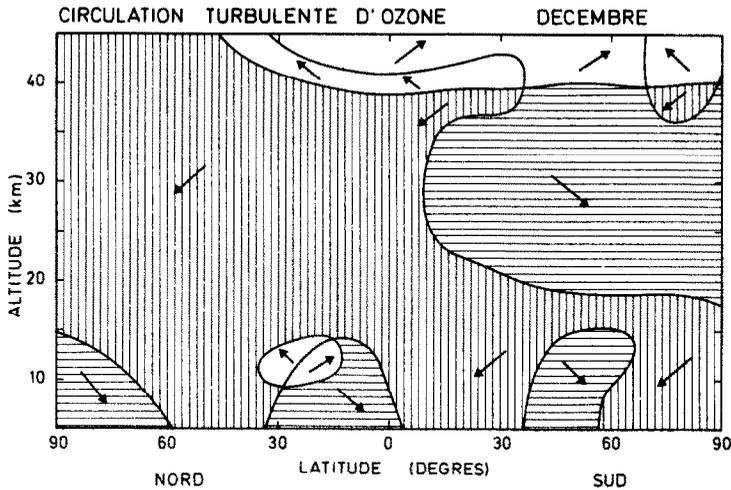


FIG. 19(a). CARTE REPRÉSENTANT SCHEMATIQUEMENT LE SENS DU TRANSPORT DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE PAR LES MOUVEMENTS TURBULENTS À GRANDE ÉCHELLE. LES ZONES HACHURÉES VERTICALEMENT INDICENT QUE L'OZONE SE DIRIGE EN MOYENNE VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE NORD; LES ZONES HACHURÉES HORIZONTALEMENT SE RAPPORTENT À UN TRANSPORT VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE SUD. LES ZONES NON HACHURÉES CARACTÉRISENT LES RÉGIONS AU SEIN DESQUELLES LE FLUX MOYEN EST ASCENDANT (MODÈLE 2).

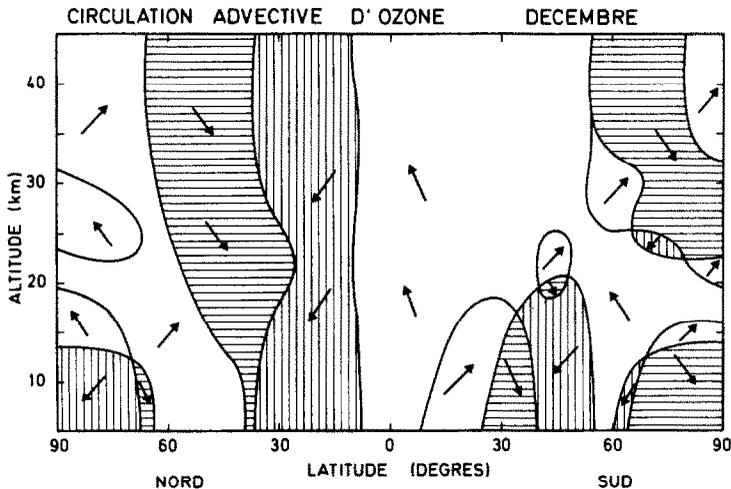


FIG. 19(b). CARTE REPRÉSENTANT SCHEMATIQUEMENT LE SENS DU TRANSPORT DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE PAR LA CIRCULATION GÉNÉRALE MOYENNE. LES ZONES HACHURÉES VERTICALEMENT INDICENT QUE L'OZONE SE DIRIGE EN MOYENNE VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE NORD; LES ZONES HACHURÉES HORIZONTALEMENT SE RAPPORTENT À UN TRANSPORT VERS LE BAS ET VERS LE PÔLE SUD. LES ZONES NON HACHURÉES CARACTÉRISENT LES RÉGIONS AU SEIN DESQUELLES LE FLUX MOYEN EST ASCENDANT (MODÈLE 2).

régions polaires. Par contre, dans les régions équatoriales, l'advection contribue au transport de l'ozone vers l'hémisphère d'hiver; de plus, la cellule de Hadley contrecarre l'injection d'ozone dans la troposphère, telle qu'elle serait engendrée par la seule turbulence.

3.3 L'effet des constituants minoritaires sur la distribution d'ozone

En fin de compte, il convient d'envisager l'action sur l'ozone des autres constituants minoritaires et, en particulier, des composés de l'hydrogène et de

l'azote. Certains de ces constituants sont caractérisés par une durée de vie très brève en raison de leur grande aptitude à réagir chimiquement; on peut leur appliquer immédiatement les conditions d'équilibre photochimique. D'autres, au contraire, ont une durée de vie très longue et leur comportement est dès lors lié aux conditions de transport atmosphérique. Dans ce cas, il faut résoudre pour chaque constituant des équations de continuité et de transport auxquelles il faut adjoindre des conditions aux limites adéquates. Les différentes distributions obtenues après intégration de ces équations ne feront pas l'objet d'une discussion dans cet article. On se référera plutôt à l'analyse détaillée de Brasseur (1976).

En vue de déterminer l'influence des différents composés qui contribuent à la destruction de l'ozone, le transport atmosphérique dans le plan méridien est simulé par les trois coefficients K_{ij} adoptés dans le cas du modèle 1. On suppose des conditions stationnaires et on envisage successivement différentes conditions aéronomiques possibles.

Dans le cas d'une atmosphère d'oxygène pur (Fig. 20), l'allure de la distribution calculée est similaire à celle qui est observée mais les valeurs absolues sont près de 2 fois plus élevées que celles qui sont mesurées. La colonne d'ozone atteint 1200 unités Dobson au pôle d'hiver, 900 unités Dobson au pôle d'été et 450 unités Dobson dans les régions tropicales. La concentration à 20 km et à haute latitude dépasse 10^{13} cm^{-3} ; à 27 km, elle n'est jamais inférieure à $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, même dans la région équatoriale. On remarque, à l'examen de la Fig. 20 que l'allure de la distribution d'ozone en fonction de la latitude dépend exclusivement du transport atmosphérique mais que les valeurs absolues de sa concentration sont directement liées au type de destruction chimique envisagé.

Si, en plus des réactions caractérisant l'atmosphère d'oxygène pur, on introduit les mécanismes se rapportant à l'action de l'hydrogène, on constate que la quantité d'ozone est réduite d'environ 12%. La concentration à l'équateur n'atteint plus, à aucune altitude, la valeur de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, mais la teneur calculée reste encore trop élevée vis-à-vis de celle qui est observée.

Si on introduit l'effet des réactions de l'azote sur l'oxygène, en excluant l'effet de l'hydrogène, la quantité totale d'ozone est abaissée de près de 50% par rapport aux résultats obtenus dans le cas d'une atmosphère d'oxygène pur. L'action des oxydes d'azote est donc plus efficace que celle des composés de l'hydrogène.

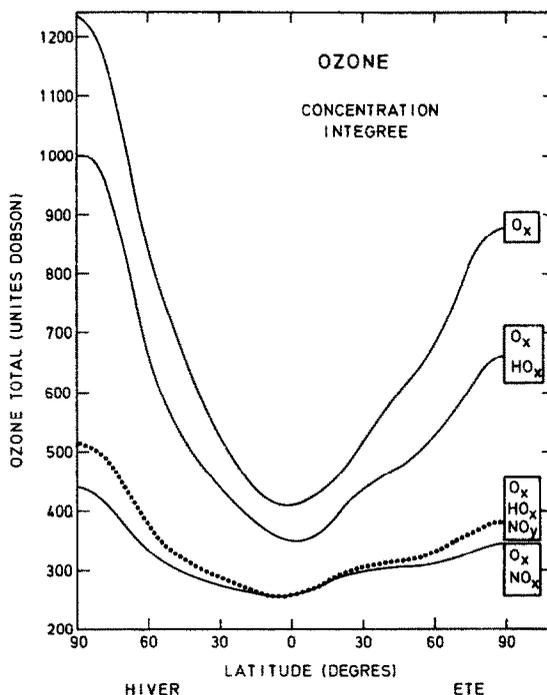


FIG. 20. DISTRIBUTION EN FONCTION DE LA LATITUDE DE LA QUANTITÉ TOTALE D'OZONE, CALCULÉE DANS LE CAS D'UNE ATMOSPHÈRE D'OXYGÈNE PUR (O_x), DANS LE CAS D'UNE ATMOSPHÈRE D'OXYGÈNE-HYDROGÈNE (O_x, HO_x), DANS LE CAS D'UNE ATMOSPHÈRE D'OXYGÈNE-AZOTE (O_x, NO_x) ET DANS LE CAS D'UNE ATMOSPHÈRE D'OXYGÈNE-HYDROGÈNE-AZOTE (O_x, HO_x, NO_x) (MODÈLE 1).

Enfin, il faut considérer l'effet simultané de tous les mécanismes de destruction. Contrairement à ce qu'une analyse trop sommaire indiquerait, la combinaison des actions simultanées de l'azote et de l'hydrogène ne réduit pas nécessairement davantage la quantité d'ozone. S'il est vrai que les deux effets s'additionnent, l'interaction hydrogène-azote conduit cependant à la formation d'acide nitrique. Si ce composé d'hydrogène et d'azote est sans effet sur l'ozone, sa présence peut, en revanche, réduire la teneur en NO_2 . La réduction de la quantité d'ozone résultant d'un effet simultané de HO_x et NO_x n'est pas la somme (12% + 50%) des deux actions des composés HO_x et NO_x ; elle n'est que de 47 pour cent par la suite de la formation de HNO_3 . La Fig. 20, qui résume ces résultats, montre que la réduction de l'ozone sous l'effet de HO_x et NO_x est plus sensible aux pôles qu'à l'équateur. Aux hautes latitudes, en effet, la molécule O_3 résulte d'un équilibre entre sa destruction et son transport tandis que dans les régions équatoriales et tropicales, sa production par photodissociation de

l'oxygène moléculaire peut compenser partiellement sa destruction.

4. CONCLUSIONS

Les modèles à deux dimensions peuvent reproduire de manière satisfaisante les distributions observées de constituants monoritaires stratosphériques. Ils révèlent les différences du comportement de l'ozone dans la stratosphère en fonction de l'altitude et de la latitude. On constate d'abord que, dans la stratosphère supérieure, sauf dans la région hivernale polaire, la concentration de O_3 est déterminée par un équilibre photochimique entre sa production et sa destruction. Ensuite, on note que, dans les régions où la photodissociation de l'oxygène moléculaire est réduite, l'ozone est amené par un transport atmosphérique qui supplée régulièrement les molécules détruites par réaction chimique. On voit en outre comment la dynamique de l'atmosphère joue donc un rôle essentiel dans la description du comportement de l'ozone stratosphérique car elle est notamment responsable de variations caractéristiques avec la latitude et la saison. C'est ainsi que le modèle à deux dimensions indique que l'advection constitue le mécanisme d'échange le plus efficace dans les régions équatoriales et polaires et que la diffusion turbulente à grande échelle assure aux latitudes moyennes le transfert de l'ozone en direction des pôles. Ce dernier mécanisme doit être attribué au flux *contre-gradient* de la diffusion turbulente à grande échelle.

Le modèle montre encore comment l'ozone est sensible à la fois à l'action des oxydes d'azote et à celle des composés hydrogénés. Lorsqu'on ne considère que les effets des composés hydrogénés dans une atmosphère d'oxygène, la quantité totale d'ozone est réduite de moins de 20%. Mais, l'effet des oxydes d'azote provoque une réduction de l'ordre de 50%. Cependant, il faut souligner que l'effet simultané de NO_y et HO_x n'est pas plus marqué que celui de NO_x seul, car les composés hydrogénés tempèrent l'action des composés azotés en convertissant une partie du dioxyde d'azote en acide nitrique qui est à l'origine de l'élimination des oxydes d'azote de la stratosphère.

En fin de compte, si l'effet des oxydes d'azote apparaît clairement dans une simulation des phénomènes stratosphériques, il faut noter que l'importance de cette action dépend du schéma photochimique et surtout du taux de transfert entre NO , NO_2 et HNO_3 . En fait, l'interaction entre O_3 et NO_y ne peut être étudiée valablement sans faire

intervenir les mécanismes de transport au sein de la stratosphère. C'est pourquoi, une représentation complète et adéquate des échanges atmosphériques dans la stratosphère et, en particulier, à proximité de la tropopause exigera encore beaucoup d'efforts. Si les résultats obtenus par l'approche numérique se présentent de manière satisfaisante, leur validité reste toutefois limitée par les insuffisances liées à la paramétrisation de certaines variables physiques.

Remerciements—Je tiens à remercier le Professeur M. Nicolet pour l'aide qu'il m'a prodiguée et les conseils qu'il m'a donnés pendant la préparation de ce travail.

J'adresse également ma gratitude à l'Aérospatiale grâce à qui j'ai pu disposer de puissants moyens de calcul et en particulier à Madame Bertin qui m'a aidé dans le traitement informatique du problème.

Ce travail a été réalisé avec l'aide du Comité d'Etudes pour les conséquences des vols stratosphériques (COVOS) à qui j'adresse mes remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

- Ackerman, M. (1971). Ultraviolet solar radiation related to mesospheric processes, in *Mesospheric Models and Related Experiments*. Reidel, Dordrecht.
- Anderson, J. G. et Kaufman, F. (1972). Kinetics of the reaction $OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$. *Chem. Phys. Lett.* **16**, 375.
- Anderson, J. G. et Kaufman, F. (1973). Kinetics of the reaction $OH (v=0) + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$. *Chem. Phys. Lett.* **19**, 483.
- Bass, A. M. et Laufer, A. H. (1973). The extinction coefficient of NO_2 between 195 nm and 410 nm, *AIAA/AMS Int. Con. on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere*, Denver, Colorado.
- Biaume, F. (1973). Nitric acid vapour absorption cross-section spectrum and its dissociation in the stratosphere. *J. Photochem.* **2**, 139.
- Brasseur, G. (1976). L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles.
- Brasseur, G. et Bertin, M. (1974). A theoretical two-dimensional model for minor constituents below 50 km, *2nd. Int. Conf. on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere*. Preprints, Am. Meteorol. Soc.
- Brasseur, G. et Nicolet, M. (1973). Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere. *Planet. Space Sci.* **21**, 939.
- Clyne, M. A. A. et Down, S. (1974). Kinetic behavior of $OH X^2\Pi$ and $A^2\Sigma^+$ using molecular resonance fluorescence spectroscopy. *J. chem. Soc. Faraday Trans.* **2**, **70**, 253.
- Clyne, M. A. A., Thrush, B. A. et Wayne, R. P. Kinetics of the chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone. *Trans. Faraday Soc.* **60**, 359.
- Crutzen, P. J. (1975). Communication à la *4e Conf. du CIAP*, Boston, Mass.
- Cunnold, D. M., Aleya, F. N., Phillips, N. A. et Prinn, R. G. (1974). First results of a general circulation model applied to the SST- NO_x problem, *2nd Int. Conf. on the*

- Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere*. Am. Meteorol. Soc.
- Cunnold, D., Alyea, F., Phillips, N. et Prinn, R. (1975). A three-dimensional dynamical-chemical model of atmospheric ozone. *J. Atmos. Sci.* **32**, 170.
- Cvetanovic, R. J. (1974). Excited state chemistry in the stratosphere. *Can. J. Chem.* **52**, 1452.
- Davis, D. D., Wong, W. et Lephardt, J. (1973a). A laser flash photolysis-resonance fluorescence kinetic study: Reaction of O(³P) with O₃. *Chem. Phys. Lett.* **22**, 273.
- Davis, D. D., Payne, W. A. et Stief, L. J. (1973b). The hydroxyl radical in atmospheric chemical dynamics: Reaction with carbon monoxide. *Science* **179**, 280.
- Davis, D. D., Fisher, S. et Schiff, R. (1973c). Flash photolysis resonance fluorescence kinetics study, Temperature dependence of the reaction OH + CO → CO₂ + H and OH + CH₄ → H₂O + CH₃. *J. Chem. Phys.* **61**, 2213.
- Davis, D. D., Herron, J. H. et Huie, R. E. (1973d). Absolute rate constants for the reaction O(³P) + NO₂ → NO + O₂ over the temperature range 230–339 °K. *J. Chem. Phys.* **58**, 530.
- Dobson, G. M. B. (1963). *Exploring the Atmosphere*. Oxford University Press, London.
- Dopplack, T. G. (1970). Global radiative heating of the Earth's atmosphere, Report n° 24, Planetary Circulation Project MIT, Department of Meteorology.
- Greenberg, R. I. et Heicklen, J. (1970). Reaction of O(¹D) with N₂O. *Int. J. Chem. Phys.* **2**, 185.
- Greiner, N. R. (1969). Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy, V. Reactions with H₂ and CO in the range 300–500 K. *J. Chem. Phys.* **51**, 5049.
- Greiner, N. R. (1970). Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **72**, 406 (1968); *J. Chem. Phys.* **51**, 5049 (1969); *J. Chem. Phys.* **53**, 1070.
- Gudiksen, P. H., Fairhall, A. W. et Reed, R. J. (1968). Roles of mean meridional circulation and eddy diffusion in the transport of trace substances in the lower stratosphere. *J. Geophys. Res.* **73**, 14, 4461.
- Hochandel, C. J., Ghormley, J. A. et Orgren, P. G. (1972). Absorption spectrum and reaction kinetics of the HO₂ radical in the gas phase. *J. Chem. Phys.* **56**, 4426.
- Huie, R. E., Herron, J. T. et Davis, D. D. (1977). Absolute rate constants for the reaction O + O₂ + M → O₃ + M in the temperature range 200–346 K. *J. Phys. Chem.* **76**, 2653.
- Johnston, H. S. et Crosby, H. J. (1954). Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide. *J. Chem. Phys.* **22**, 689.
- Kurzeja, R. J. (1975). The diurnal variation of minor constituents in the stratosphere and its effect on the ozone concentration. *J. Atmos. Sci.* **32**, 899.
- Karol, H. L. (1972). *Radioaktivni Isotopi i Globalnii Perenos v Atmosphere*. Hidro-meteorizdat, Leningrad.
- Krueger, A. J. et Minzer, R. A. (1974). A mid-latitude ozone model for the U.S. Standard Atmosphere 1975. NASA X-912-74-291.
- London, J. (1967). The average distribution and time variation of ozone in the stratosphere and mesosphere. *Space Research VII*, 172.
- Louis, J. F. (1974). A two-dimensional transport model of the atmosphere. Ph.D. Thesis, University of Colorado, Department of Astro-Geophysics.
- Luther, F. M. (1973). Monthly mean values of eddy diffusion coefficients in the lower stratosphere, AIAA paper n° 73-498.
- Mahlman, J. D. (1973). A three-dimensional stratospheric point source experiment and its implications for dispersion of effluent from a fleet of supersonic aircraft, AIAA paper n° 73-528, AIAA/AMS Int. Conf. on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere. Denver, Co.
- Morley, C. et Smith, I. W. M. (1972). Rate measurements of reactions of OH by resonance absorption, par I. Reactions of OH with NO₂ and NO. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1016.
- Murgatroyd, R. J. (1970). The physics and dynamics of the stratosphere and mesosphere. *Rep. Prog. Phys.* **33**, 817.
- Murgatroyd, R. J. et Singleton, F. (1961). Possible meridional circulations in the stratosphere and mesosphere. *Q. J. R. Meteor. Soc.* **87**, 372, 125.
- Nicolet, M. (1970). Aeronomic reactions of hydrogen and ozone. *Aeron. Acta (A)* **79**, et (1971) in *Mesospheric Models and Related Experiments*, pp. 1–51. Reidel, Dordrecht.
- Nicolet, M. (1972). Aeronomic chemistry of the stratosphere. *Planet. Space Sci.* **20**, 1671.
- Nicolet, M. (1974). An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere. *Can. J. Chem.* **52**, 1381.
- Nicolet, M. (1977). Stratospheric ozone: An introduction to its study. *Rev. Geophys. Space Phys.* **13**, 533.
- Nicolet, M., et Peetermans, W. (1972). The production of nitric oxide in the stratosphere by oxidation of nitrous oxide. *Ann. Geophys.* **28**, 751.
- Peaceman, D. W. et Rachford, Jr., H. H. (1955). The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **3**, 28.
- Phillips, L. F. et Schiff, H. I. (1962). Reactions in the atomic nitrogen-ozone systems. *J. Chem. Phys.* **36**, 1509.
- Reed, R. J. et German, K. E. (1965). A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large-scale mixing. *Mon. Weather Rev.* **93**, 313.
- Simonaitis, R. et Heicklen, J. (1973). The reaction of HO₂ and O₃. *J. Phys. Chem.* **77**, 1932.
- Turco, R. P. et Whitten, R. C. (1976). A note on the diurnal averaging of aeronomic models. Preprint.
- U.S. Department of Transportation (1975). Climatic Impact Assessment Program, The natural stratosphere of 1974, CIAP monograph 1, Final Report.
- Vincent, D. G. (1968). Mean Meridional circulations in the Northern Hemisphere lower stratosphere during 1964 and 1965. *Q. J. R. Meteor. Soc.* **94**, 333.
- Westenberg, A. A. et de Haas, N. (1973). Rate of reaction of OH + OH → H₂O + O. *J. Chem. Phys.* **58**, 4046.
- Wong, W. et Davis, D. D. (1974). A flash photolysis-resonance fluorescence study of the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen: H + O₂ + M → HO₂ + M. *Int. J. Chem. Kinetics* **6**, 401.
- Wuebbles, D. J. et Chang, J. S. (1975). Sensitivity of time varying parameters in stratospheric modeling. *J. Geophys. Res.* **80**, 2637.
- Young, R. A., Black, G. et Slinger, T. G. (1968). Reaction and desactivation of O(¹D). *J. Chem. Phys.* **49**, 4758.