

I N S T I T U T D A E R O N O M I E S P A T I A L E D E B E L G I O U E

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

## AERONOMICA ACTA

A - N° 146 - 1975

Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère

par

G. BRASSEUR et M. BERTIN

B E L G I S C H I N S T I T U U T V O O R R U I M T E - A E R O N O M I E

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

## AVANT-PROPOS

Ce texte intitulé "Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère" constitue l'essentiel d'une communication présentée à la conférence du COVOS-COMESA à Oxford (Grande-Bretagne), les 24-25 et 26 septembre 1974. Il sera publié dans les compte-rendus du symposium.

## FOREWORD

This paper entitled "Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère" has been presented at the COMESA-COVOS meeting held in Oxford (Great-Britain), September 24-26, 1974. It will be published in the proceedings of the conference.

## VOORWOORD

Deze tekst genaamd "Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère" werd voorgedragen tijdens het "COMESA-COVOS symposium", 24-26 september, 1974, in Oxford (Engeland). Hij zal in de mededelingen van dit symposium uitgegeven worden.

## VORWORT

Dieser Text "Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère" wurde zum "COMESA-COVOS symposium" (24-26 September, 1974) in Oxford (England) vorgestellt. Er wird in den Mitteilungen dieser Konferenz herausgegeben werden.

# UN MODELE BI-DIMENSIONNEL DE LA STRATOSPHERE

par

G. BRASSEUR\* et M. BERTIN\*\*

\* *Institut d'Aéronomie Spatiale.*

\*\* *Société Nationale Industrielle et Aéronautique.*

## *Résumé*

La distribution méridionale de plusieurs constituants mineurs de la stratosphère est établie dans le cas stationnaire. Le domaine de résolution de ce modèle mathématique s'étend du sol jusqu'à la stratopause d'une part, et de pôle à pôle d'autre part. Le transport de masse est paramétrisé par l'intermédiaire du tenseur de diffusion turbulente. Après une étude critique, les réactions chimiques et photochimiques les plus importantes sont prises en considération dans le calcul. L'influence des oxydes d'azote sur la distribution de l'ozone est démontrée. L'effet possible d'une augmentation de la quantité de  $\text{NO}_x$  est envisagé.

## *Abstract*

The meridional distribution of several minor constituents of the stratosphere is determined for the stationary case. This mathematical model holds from the earth's surface to the stratosphere and from pole to pole. Mass transport is parameterized by a turbulent-diffusion tensor. After a detailed study, the most important chemical and photochemical reactions are taken into consideration in the calculations. The influence of nitrogen oxides in the distribution of ozone is demonstrated. The possible effect of an increase in the quantity of  $\text{NO}_x$  is envisaged.

### *Samenvatting*

De distributie volgens een meridiaan van meerdere minderheidsbestanddelen wordt vastgelegd in het geval van een stationnaire atmosfeer. Het resolutie domein van dit mathematisch model spreidt zich uit van de grond tot aan de stratopause enerzijds en van pool tot pool anderzijds. Het transport van massa wordt onder parameters gebracht door gebruik te maken van de tensor van de turbulente diffusie. Na een kritische studie, worden de meest belangrijke chemische en fotochemische reacties in aanmerking genomen voor deze berekening. De invloed van de stikstofoxydes op de ozonverdeling wordt aangetoond. De mogelijke invloed van een verhoging van de hoeveelheid  $\text{NO}_x$  wordt in overweging genomen.

### *Zusammenfassung*

Die Meridionalverteilung verschiedenen Minderheitskomponenten der Stratosphäre wird in einem stationären Fall gerechnet. Das Gebiet der Lösung dehnt sich vom Grunde zur Stratospause und von Pol zu Pol aus. Masstransport wird mit Hilfe einer Eddy diffusionstensor parametrisiert. Nach einer kritischen Analyse, werden die wichtigsten chemische und photochemische Reaktionen in der Rechnung einbegriffen. Der Einfluss der Stickstoffoxyden auf der Ozonverteilung wird demonstriert. Das mögliche Effekt einer  $\text{NO}_x$  Vergrößerung wird auch betrachtet.

## 1. INTRODUCTION

Au cours de ces récentes années, des efforts ont porté sur la détermination de la distribution des composés minoritaires de la stratosphère et de la troposphère et en particulier sur l'étude des composés de l'azote. Parallèlement à la réalisation de programmes expérimentaux et d'observations, des modèles mathématiques à une dimension (voir p. ex. Brasseur et Nicolet (1973), Whitten *et al.* (1974), McElroy *et al.* (1974), Crutzen (1974), Shimazaki *et al.* (1974)), à deux dimensions (voir p. ex. Vupputuri (1973), Shimazaki *et al.* (1973 et 1974), Hessvedt (1974), Brasseur et Bertin (1974), Widhopf et Taylor (1974), Prinn *et al.* (1974)) ou à trois dimensions (voir par ex. London et Park (1974), Cunnold *et al.* (1974)) ont été calculés en vue d'obtenir une représentation des mécanismes de la stratosphère naturelle et dans certains cas, afin d'étudier l'effet engendré par des avions volant dans la stratosphère.

Ces modèles d'atmosphère considèrent à la fois les mécanismes photochimiques et les phénomènes de transport. Dans la plupart des modèles à 1 ou 2 dimensions, ceux-ci sont paramétrisés par des coefficients qui sont encore mal connus ; on est donc amené à utiliser des valeurs simples qui traduisent davantage un ordre de grandeur que des données précises.

## 2. MODELE BI-DIMENSIONNEL DE LA STRATOSPHERE

Le problème de la photochimie a été abordé par de nombreux auteurs et on se référera aux travaux de synthèse de Nicolet (1972, 1974). Seuls, les mécanismes qui jouent un rôle important dans l'aéronomie stratosphérique seront considérés. Les tableaux 1 à 3 indiquent la liste des réactions prises en compte par le modèle ainsi que les vitesses de réactions correspondantes que l'on a adoptées.

Si on considère ces différents mécanismes aéronomiques, on peut écrire les équations de continuité des divers constituants ou familles de constituants. L'équation se rapportant à

**TABLEAU 1. Réactions aéronomiques dans une atmosphère d'oxygène.**

$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	$J_2 (\lambda < 242,4 \text{ nm})$	
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 1,1 \times 10^{-34} \exp(500/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	Davis <i>et al</i> (1972)
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_3 = 1,05 \times 10^{-11} \exp(-2169/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	McCrumb et Kaufman (1972)
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$J_3 (\lambda < 1180 \text{ nm})$	
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$J_3 (\lambda < 310 \text{ nm})$	
$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$k_q = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Noxon (1970)

TABLEAU 2.- Principales réactions aéronomiques pour l'étude des composés de l'hydrogène dans la stratosphère.

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$a_1 = 6,7 \times 10^{-33} \exp(290/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	Wong et Davis (1972)
$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$a_2 = 1,5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Nicolet (1970)
$OH + O \rightarrow H + O_2$	$a_5 = 3 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Clyne et Thrush (1963)
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$a_6 = 1,3 \times 10^{-12} \exp(-950/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Kaufman (1969)
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$a_{6b} = 3,3 \times 10^{-14} \exp(-1000/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Anderson et Kaufman (1973)
$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$a_7 = a_5$	Simonaitis et Heicklen (1973b)
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$a_{16} = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Valeur de travail
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$a_{17} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Valeur de travail
$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$a_{26} = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Hochhandel <i>et al</i> (1972)
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$a_{30} = 4,1 \times 10^{-13} T^{1/2} \exp(-600/T) \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$	Davis <i>et al</i> (1972)
$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	$a_{36} = 1,25 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Greiner (1968)
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$a_{38} = 5 \times 10^{-12} \exp(-1900/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Greiner (1969)
$\alpha(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	$a^* = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Greiner (1970)
$\alpha(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$a^* = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	e.g. Simonaitis
$\alpha(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	$a^* = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	et Heicklen (1973a)

**TABLEAU 3.- Principales réactions aéronomiques pour l'étude des composés de l'azote ( $N_2O$ , NO,  $NO_2$  et  $HNO_3$ ) dans la stratosphère.**

$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$b_3 = 9,12 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Davis <i>et al</i> (1972)
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$b_4 = 1 \times 10^{-12} \exp(-1250/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Johnston et Crosby (1954) Clough et Thrush (1967)
$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$b_{22} = 2 \times 10^{-30} n(M) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad z > 15 \text{ km}$ $= 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad z < 15 \text{ km}$	Anderson et Kaufman
$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$b_{27} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Hussain et Norrish (1963) Morley et Smith (1972)
$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	$b_{38} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Young <i>et al</i> (1968)
$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2 NO$	$b_{39} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Greenberg et Hecklen (1970)
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	$J_{NO_2}$	
$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	$J_{HNO_3}$	
$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$	$J_{N_2O}$	

l'ozone s'écrit

$$\frac{\partial n(\text{O}_3)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}(\text{O}_3) + [k_3^e n(\text{O}_3) + (a_5^e + a_6) n(\text{OH}) + (a_7^e + a_{6b}) n(\text{HO}_2) + 2b_3^e n(\text{NO}_2)] n(\text{O}_3) = 2J_2 n(\text{O}_2) \quad (1)$$

où l'indice supérieur "e" associé à certaines constantes de vitesse indique que celles-ci doivent être multipliées par le facteur  $J_3/k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)$ .

L'hémioxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  est formé au niveau du sol uniquement et diffuse vers la stratosphère où il est progressivement détruit par photodissociation et, dans une moindre mesure, par l'oxygène atomique excité  $\text{O}^1\text{D}$ . L'équation de continuité de cette molécule s'écrit donc

$$\frac{\partial n(\text{N}_2\text{O})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}(\text{N}_2\text{O}) + [J_{\text{N}_2\text{O}} + (b_{38} + b_{39}) n(\text{O}^1\text{D})] n(\text{N}_2\text{O}) = 0 \quad (2)$$

La production des composés azotés  $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$  résulte de la réaction ( $b_{39}$ ) mais également, comme l'indiquent Nicolet et Peetermans (1972), Warneck (1972), Brasseur et Nicolet (1973), Nicolet (1974) et Ruderman et Chamberlain (1974), à partir de la dissociation directe ou de l'ionisation dissociative de l'azote moléculaire. Ce dernier phénomène conduit à une production supplémentaire  $P_{\text{RC}}$  dont la distribution a été estimée par Nicolet (1974) et dont l'effet est représenté à la figure 1. Comme aucun mécanisme de destruction de  $\text{NO}_y$  par réaction chimique n'a été identifié dans la majeure partie de la stratosphère, l'équation de continuité des composés de l'azote peut s'écrire

$$\frac{\partial n(\text{NO}_y)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}(\text{NO}_y) = 2b_{39} n(\text{O}^1\text{D}) n(\text{N}_2\text{O}) + P_{\text{RC}} \quad (3)$$

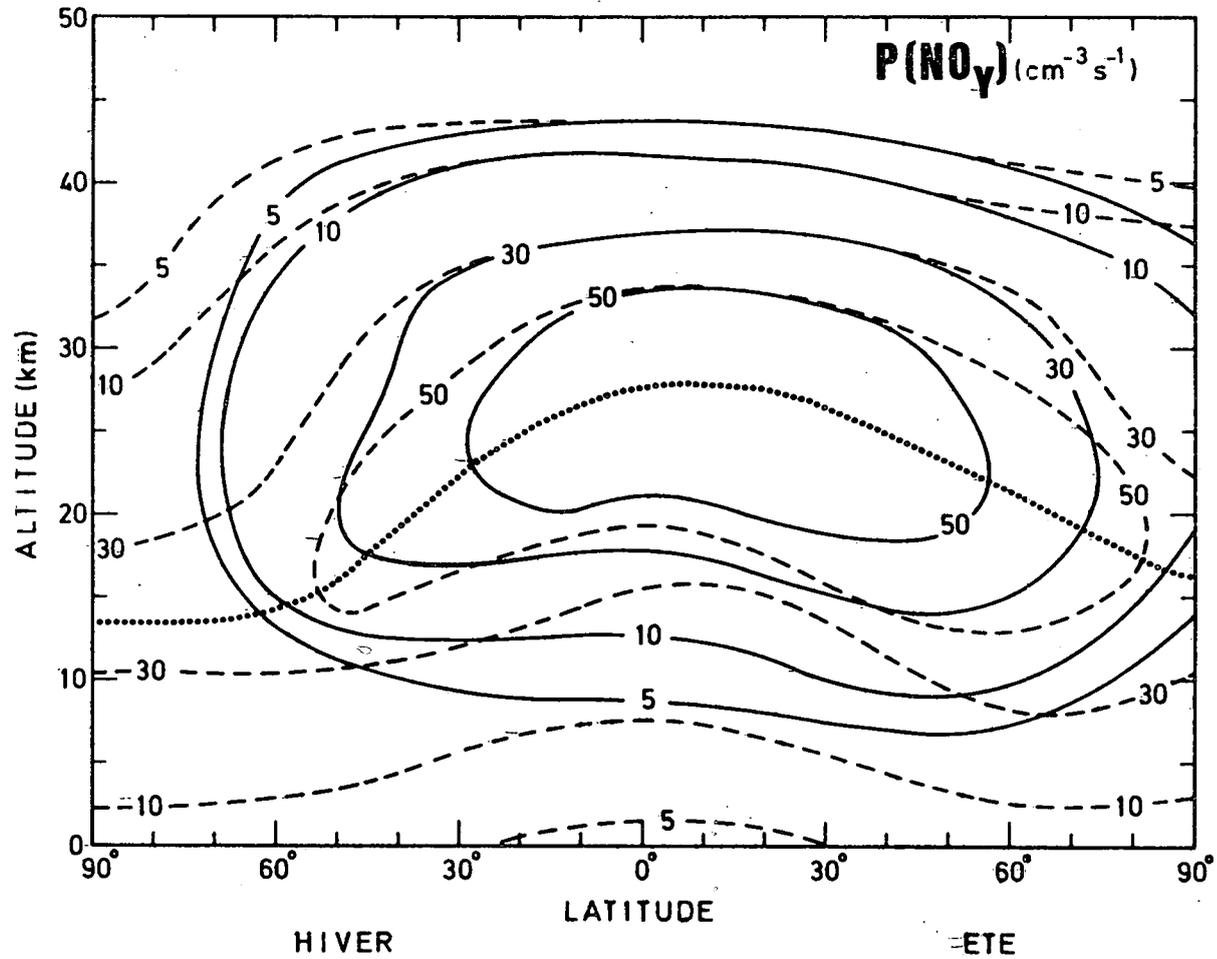


Fig. 1.- Taux de production de  $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$  au-dessous de 50 km d'altitude. La production par la dissociation de  $\text{N}_2\text{O}$  est représentée en traits pleins. Lorsque l'effet du rayonnement cosmique est inclus (période de minimum de l'activité solaire), la production est indiquée par les traits en pointillés.

et le rapport des concentrations de NO, NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub> est donné par (Brasseur et Nicolet, 1974).

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 n(\text{O}_3)}{J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})} \quad (4)$$

et

$$\frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{NO}_2)} = \frac{b_{22} n(\text{OH})}{J_{\text{HNO}_3} + b_{27} n(\text{OH})} \quad (5)$$

Enfin, en raison de leur durée de vie très brève, les radicaux hydroxyles et hydroperoxyles vérifient à tout instant des conditions d'équilibre photochimique et on adopte, dans ce modèle, les équations et les approximations présentées dans le travail de Brasseur et Bertin (1974).

Le modèle décrit dans ce travail tente de représenter, pour des conditions moyennes de l'ensoleillement, la distribution des composés mineurs de la stratosphère dans un état stationnaire. A cette fin, les équations de continuité et de transport sont résolues dans des coordonnées sphériques. Les grandeurs  $y$  et  $z$  désignent respectivement les longueurs mesurées le long d'un méridien (à partir du pôle Nord) et l'altitude. Les conditions saisonnières sont choisies de telle manière que l'hémisphère d'hiver corresponde à l'hémisphère Nord. Il est évident que le choix inverse conduirait à une solution symétrique par rapport à l'équateur.

Le flux de particules est représenté de manière simple par ses composantes

$$\phi_y = -n(M) \left[ K_{yy} \frac{\partial f}{\partial y} + K_{yz} \frac{\partial f}{\partial z} \right] \quad (6.a)$$

$$\phi_z = -n(M) \left[ K_{zy} \frac{\partial f}{\partial y} + K_{zz} \frac{\partial f}{\partial z} \right] \quad (6.b)$$

où  $f$  représente la fraction molaire du constituant considéré et  $K_{ij} = K_{ji}$  sont les composantes du tenseur de diffusion turbulente. Dans cette représentation où le formalisme des échanges par advection n'est pas inclus, les coefficients  $K_{ij}$  ne doivent pas être considérés comme des grandeurs physiques traduisant uniquement l'effet de la turbulence mais plutôt comme des paramètres ajustables qui fournissent une valeur du flux de particules du même ordre de grandeur que celui que l'on observe dans l'atmosphère. Dans ce travail, les valeurs constantes de  $K_{yy} = 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $K_{zz} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ont été adoptées. En ce qui concerne  $K_{yz}$ , c'est le profil représenté à la fig. 2 qui a été adopté au-dessous de 25 km et, au-dessus de cette altitude, ces valeurs ont été multipliées par le facteur  $\exp[-0,184(z-25)]$  où  $z$  est l'altitude exprimée en km. On verra qu'un tel ajustement conduit à des valeurs réalistes des distributions recherchées. Une approche plus précise de la dynamique des constituants mineurs semble difficile à réaliser en raison des différences importantes qui subsistent sur les valeurs de  $K_{ij}$  fournies par différents auteurs (Reed et German, 1965, Gudiksen *et al*, 1968, Karol, 1972 et Luther, 1973). D'autre part, dans la détermination de  $K_{ij}$ , la séparation de l'effet advectif et turbulent n'est pas univoque et les valeurs obtenues ne sont pas identiques selon que l'on ait considéré, pour leur détermination, le transport de chaleur, de vapeur d'eau, d'ozone et de particules radioactives.

Les équations de continuité et de transport sont discrétisées et résolues dans un domaine compris entre les pôles Nord et Sud. Le pas horizontal est choisi égal à  $5^\circ$  de latitude et le pas vertical de 1 km. En vertu de la symétrie propre à la configuration du modèle, on impose comme condition aux limites latérales un flux horizontal nul. Au sol et à la stratopause, des concentrations conformes aux valeurs expérimentales sont imposées. La résolution numérique des équations est effectuée par la méthode itérative des directions alternées. Le domaine est balayé alternativement ligne par ligne puis colonne par colonne jusqu'au moment où la solution stationnaire est atteinte.

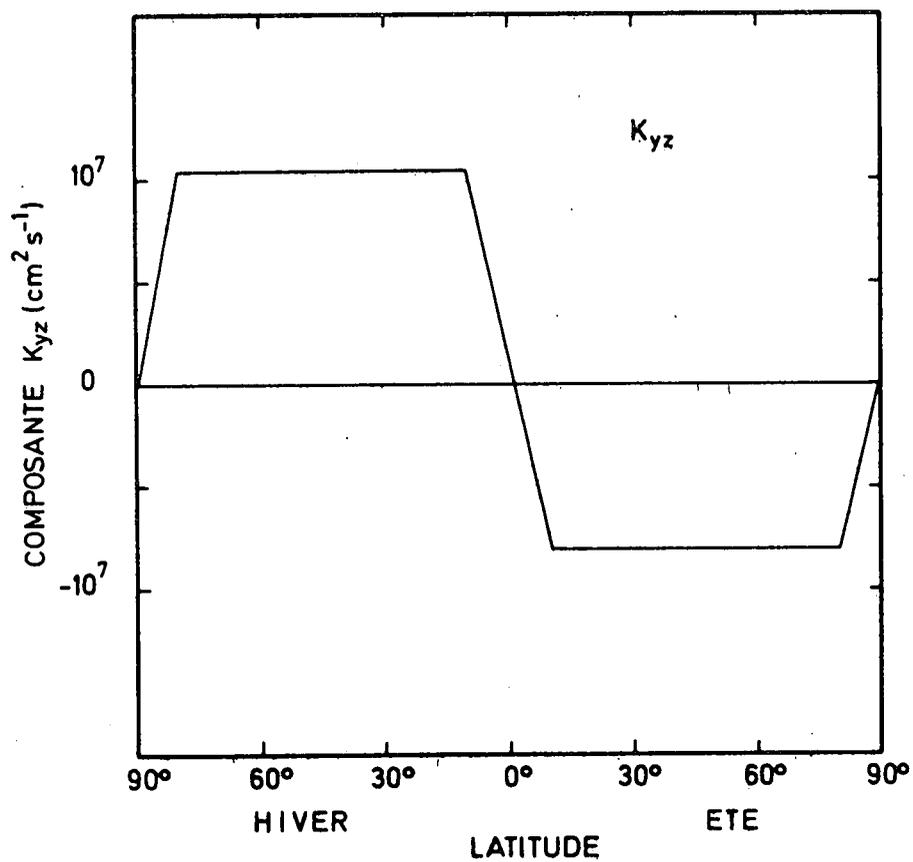


Fig. 2.- Variation en fonction de la latitude de la composante  $K_{yz}$  du tenseur de diffusivité, adoptée au-dessous de 25 km.

### 3. RESULTATS

La distribution calculée de l'ozone dans l'hypothèse d'une atmosphère non perturbée est représentée à la figure 3 et est en bon accord avec les valeurs moyennes observées (London, 1967). L'altitude du maximum de la concentration se situe à 26 km dans les régions équatoriales et à moins de 15 km dans les régions polaires. Cette décroissance de l'altitude doit être attribuée à la composante  $K_{yz}$  du tenseur de diffusivité. Le maximum de la concentration d'ozone dépasse légèrement  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à l'équateur mais avoisine  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  au pôle d'été et  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  au pôle d'hiver. La quantité intégrée d'ozone, représentée à la fig. 4 en fonction de la latitude est en bonne concordance avec les données du satellite Nimbus 3 (Prabhakara *et al.*, 1971).

La distribution des composés de l'azote est représentée aux Fig. 5, 6 et 7. L'examen de la carte de NO (fig. 5) indique qu'au-dessus de 20 km, la fraction molaire du monoxyde d'azote s'accroît progressivement dans toute la stratosphère pour atteindre une valeur maximale et légèrement supérieure à 10 ppbv vers 40 km d'altitude. Par contre, dans la stratosphère inférieure, et principalement dans l'hémisphère d'hiver, la fraction molaire passe par un minimum qui se situe entre 10 et 20 km. La valeur du rapport de mélange calculé  $\gamma$  est légèrement supérieure à 1 ppbv dans les régions équatoriales mais n'atteint pas ce chiffre aux latitudes supérieures à  $30^\circ$ ; elle est cependant plus élevée que les valeurs mesurées (Ridley *et al.*, 1973, Ackerman *et al.*, 1973, 1974).

La distribution du dioxyde d'azote (fig. 6) montre également l'existence d'un maximum de la fraction molaire dans la stratosphère mais celui-ci se situe aux alentours de 30 km d'altitude et atteint une valeur légèrement supérieure à 5 ppbv. Aux hautes latitudes, pendant la saison d'hiver, la quantité présente de dioxyde d'azote s'accroît, ce que confirment les récentes mesures de Fontanella et Girard (1974). De plus, il semble que l'altitude du maximum décroît de plusieurs kilomètres lorsqu'on se rapproche du pôle d'hiver.

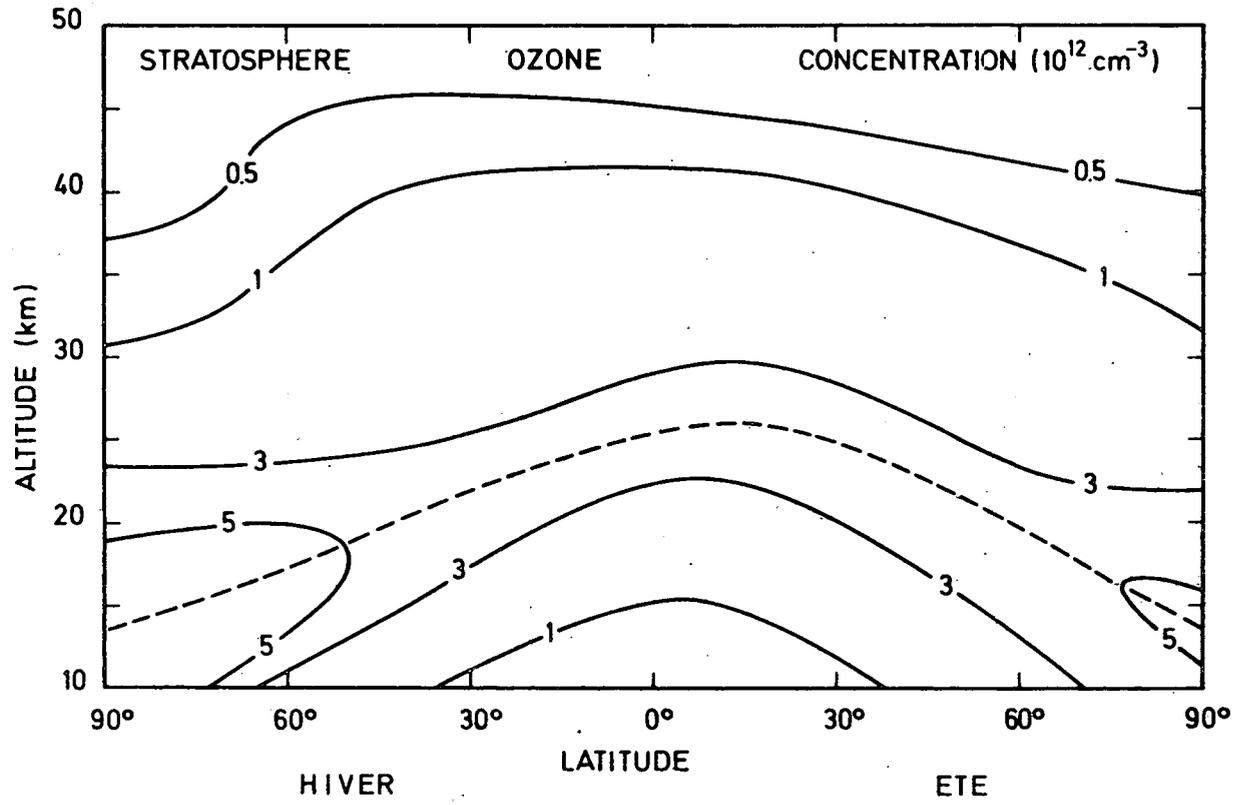


Fig. 3.- Distribution méridionale de la concentration d'ozone calculée dans l'hypothèse d'une atmosphère naturelle.

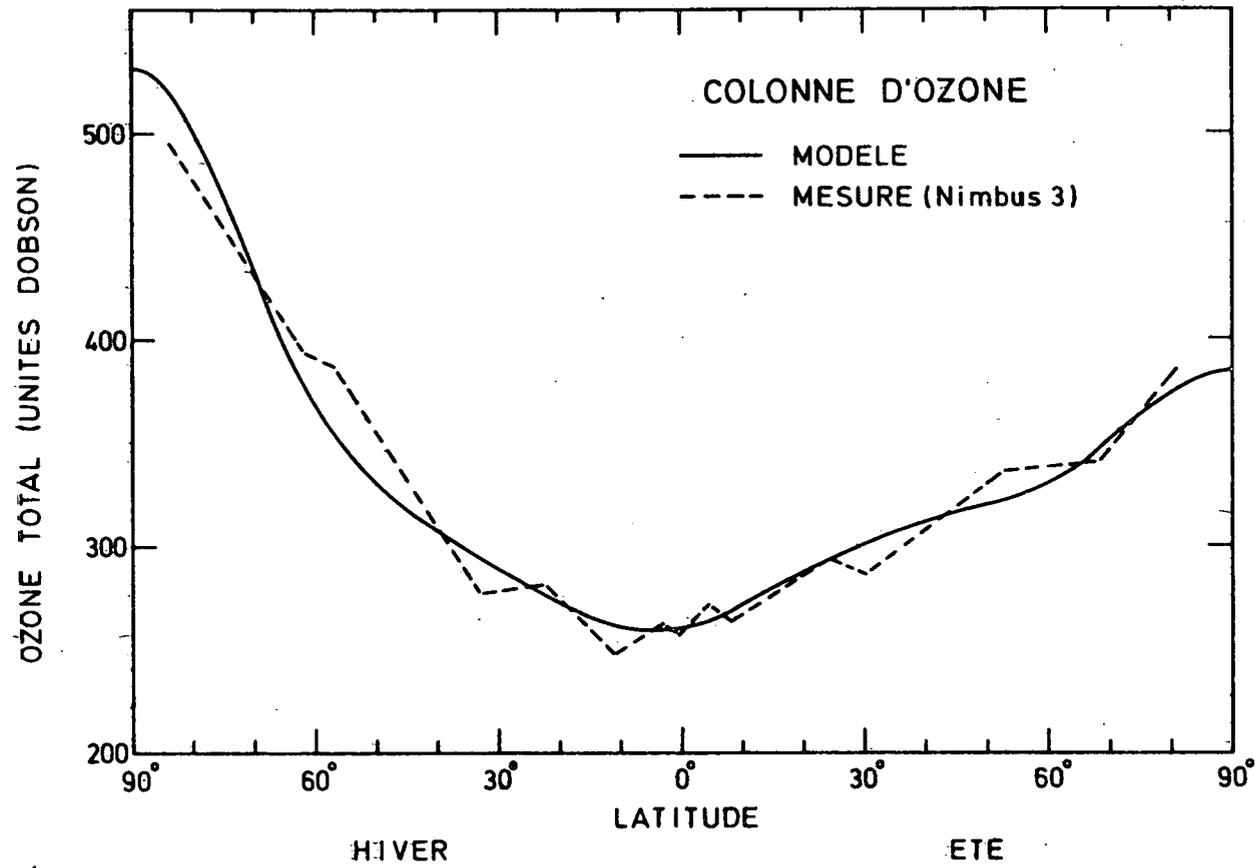


Fig. 4.- Concentration intégrée d'ozone en fonction de la latitude.

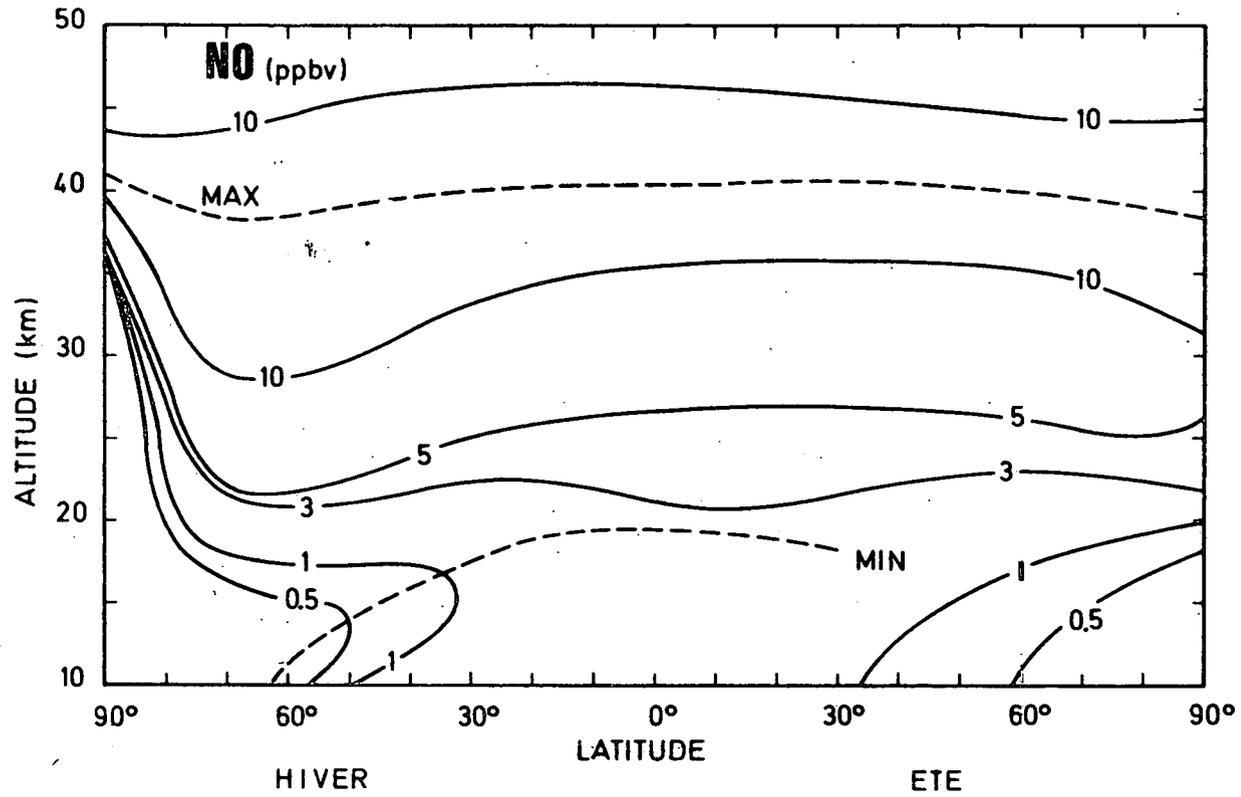


Fig. 5.- Distribution de la fraction molaire du monoxyde d'azote calculée dans l'hypothèse d'une atmosphère non perturbée.

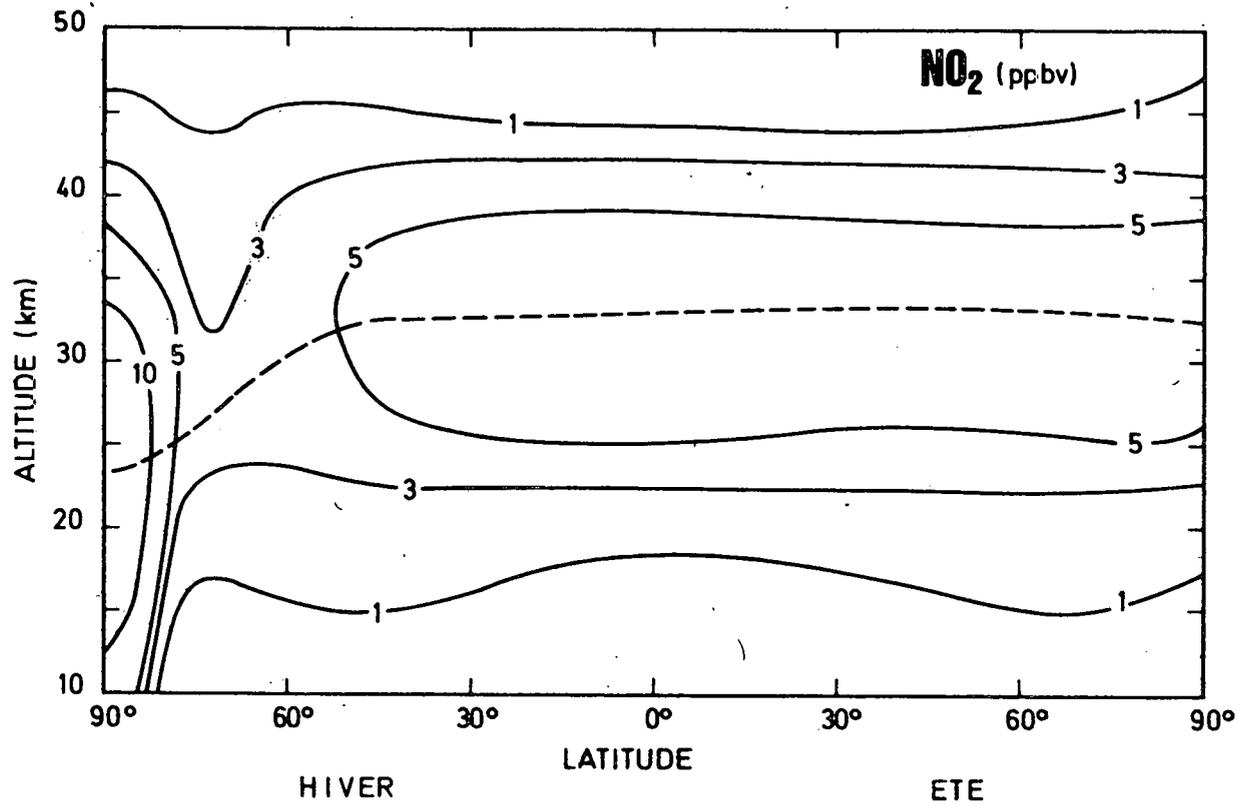


Fig. 6.- Distribution de la fraction molaire du dioxyde d'azote calculée dans l'hypothèse d'une atmosphère non perturbée.

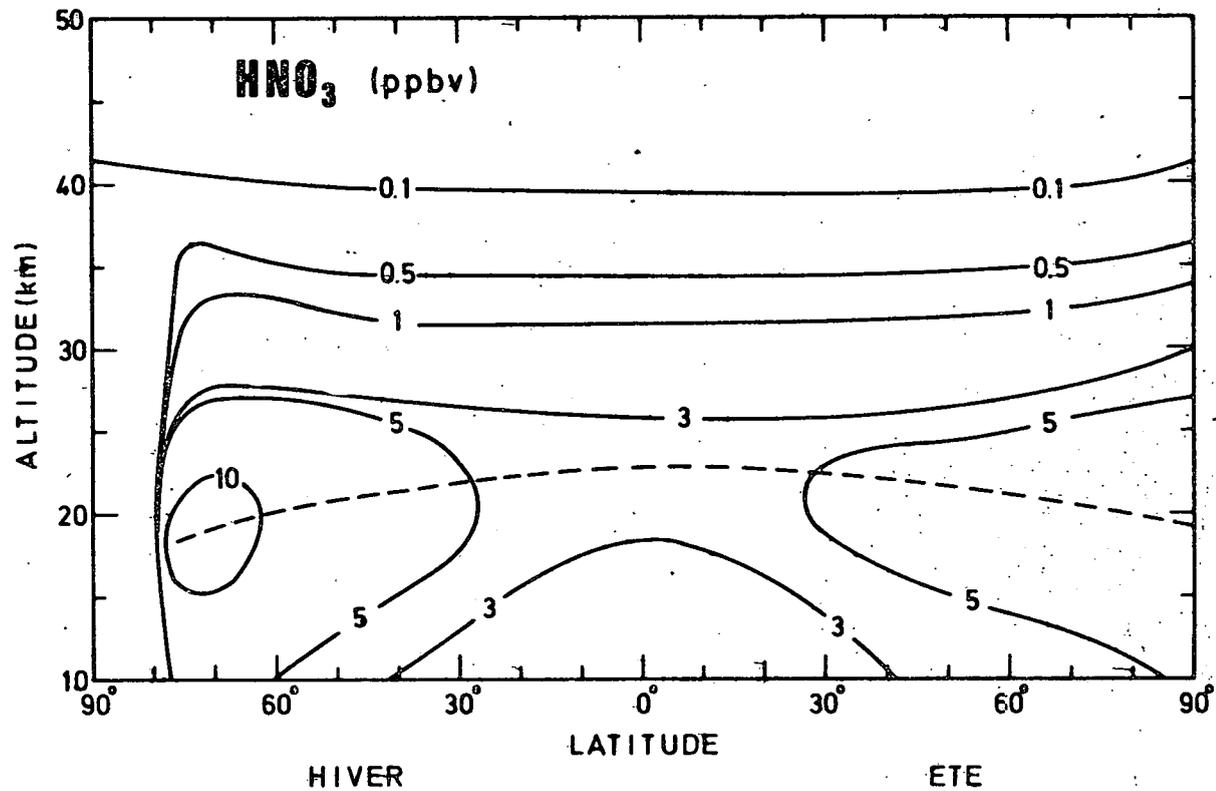


Fig. 7.- Distribution de la fraction molaire de l'acide nitrique calculée dans l'hypothèse d'une atmosphère non perturbée.

L'acide nitrique (fig. 7) est contenu dans une couche qui se situe essentiellement au-dessous de 35 km. L'altitude du maximum de la fraction molaire est située à 22 km dans les régions équatoriales et à 18 km dans les régions de haute latitude. De plus, on observe une dépendance très marquée de la distribution avec la latitude : la quantité d'acide nitrique s'accroît lorsqu'on s'éloigne de l'équateur. Ce fait qui a d'ailleurs été mis en évidence par les travaux expérimentaux de Lazrus et Gandrud doit être attribué à la fois au transport contre-gradient ( $K_{y,z}$ ) des composés azotés et aux mécanismes photochimiques qui leur sont propres.

Afin d'étudier l'effet d'une production supplémentaire des composés azotés engendrée par exemple par une flotte d'avions volant à haute altitude, on a considéré une injection artificielle de  $\text{NO}_y$  localisée dans l'espace et émise de manière continue dans le temps. Le couloir de vol haut de 4 km et large de près de 1000 km ( $20^\circ$  de latitude) contourne la terre et son axe est situé à  $45^\circ$  de latitude (saison hiver) et à 17 ou 20 km d'altitude.

Il convient d'insister sur les imperfections propres à tout modèle mathématique ; les résultats doivent donc toujours être interprétés en fonction des hypothèses de départ. Afin de présenter des valeurs indépendantes des caractéristiques propres à la consommation des moteurs d'avions, on indique les résultats en fonction du paramètre S qui représente la production globale des oxydes d'azote (sous forme de  $\text{NO}_2$ ). Cependant, de manière à garder à l'esprit un ordre de grandeur, on peut considérer qu'avec une consommation de 5000 kg de fuel par heure, un indice d'émission de 18 g de  $\text{NO}_2$  par kg de fuel consommé et pour des avions quadri-moteurs volant chaque jour de l'année pendant 7 heures, le nombre d'avions N correspondant à une production S est

$$N = 1086 \times 10^{-12} S \text{ [g/an]} . \quad (7)$$

Dans les résultats présentés ici, on envisage le cas d'une production  $S = 1,8 \times 10^{12}$  g/an correspondant à près de 2000 avions et d'une production  $S = 0,5 \times 10^{12}$  g/an se rapportant

au nombre sans doute plus réaliste de 550 avions. Le premier chiffre a été adopté par la plupart des modèles réalisés dans le cadre du CIAP et la distribution de  $\text{NO}_y$  obtenue dans ce cas est représentée à la figure 8. Cette carte qui présente la fraction molaire des composés azotés indique une dispersion horizontale très rapide des molécules introduites et on constate un effet même dans l'hémisphère opposée. Si la carte des composés azotés n'est pas modifiée au-dessus de 25 km ni au-dessous de 5 km d'altitude, la concentration est multipliée d'un facteur 2 à 3 dans la région de l'injection et à haute latitude. Lorsqu'on adopte une production de  $0,5 \times 10^{12}$  g/an, on constate des tendances similaires mais avec des effets nettement réduits. A titre d'exemple, l'accroissement de la concentration de  $\text{NO}_y$  à l'endroit de l'injection est 4 fois moindre que pour la première production envisagée.

Comme aucun mécanisme de perte globale de  $\text{NO}_y$  par processus photochimique n'a été introduit dans le modèle, les composés azotés doivent s'éliminer par transport au travers de la tropopause (Brasseur et Nicolet, 1973). Ce flux qui constitue un processus de nettoyage de la stratosphère est de l'ordre de  $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour des conditions naturelles mais s'accroît avec la quantité de molécules introduites artificiellement. Pour une production  $S = 1 \times 10^{12}$  g/an à 17 km, ce flux doit être multiplié par 4 dans les régions de l'injection et par un facteur 2 dans l'hémisphère opposée. La figure 9 montre pour deux latitudes comment s'accroît le flux de  $\text{NO}_y$  au travers de la tropopause lorsque la production artificielle augmente.

Si, enfin, on examine l'effet sur l'ozone de l'introduction d'une flotte d'avions volant dans la stratosphère inférieure, on constate que les variations relatives de la quantité d'ozone sont bien plus faibles que celles de  $\text{NO}_y$  ; en effet, dans cette région de l'atmosphère, le temps associé aux mécanismes photochimiques est plus élevé que celui qui se rapporte au transport. La fig. 10 montre la valeur intégrée de la quantité d'ozone en fonction de la latitude dans les conditions non perturbées et pour deux valeurs de la production artificielle, lorsque l'injection se situe à 17 km. On remarque que pour une injection de  $0,5 \times 10^{12}$  g/an (env. 550 avions) la réduction de l'ozone dans les conditions de ce modèle mathématique est de l'ordre de 1 à 2 % alors que pour une injection de  $1,8 \times 10^{12}$  g/an (env. 2000 avions), elle

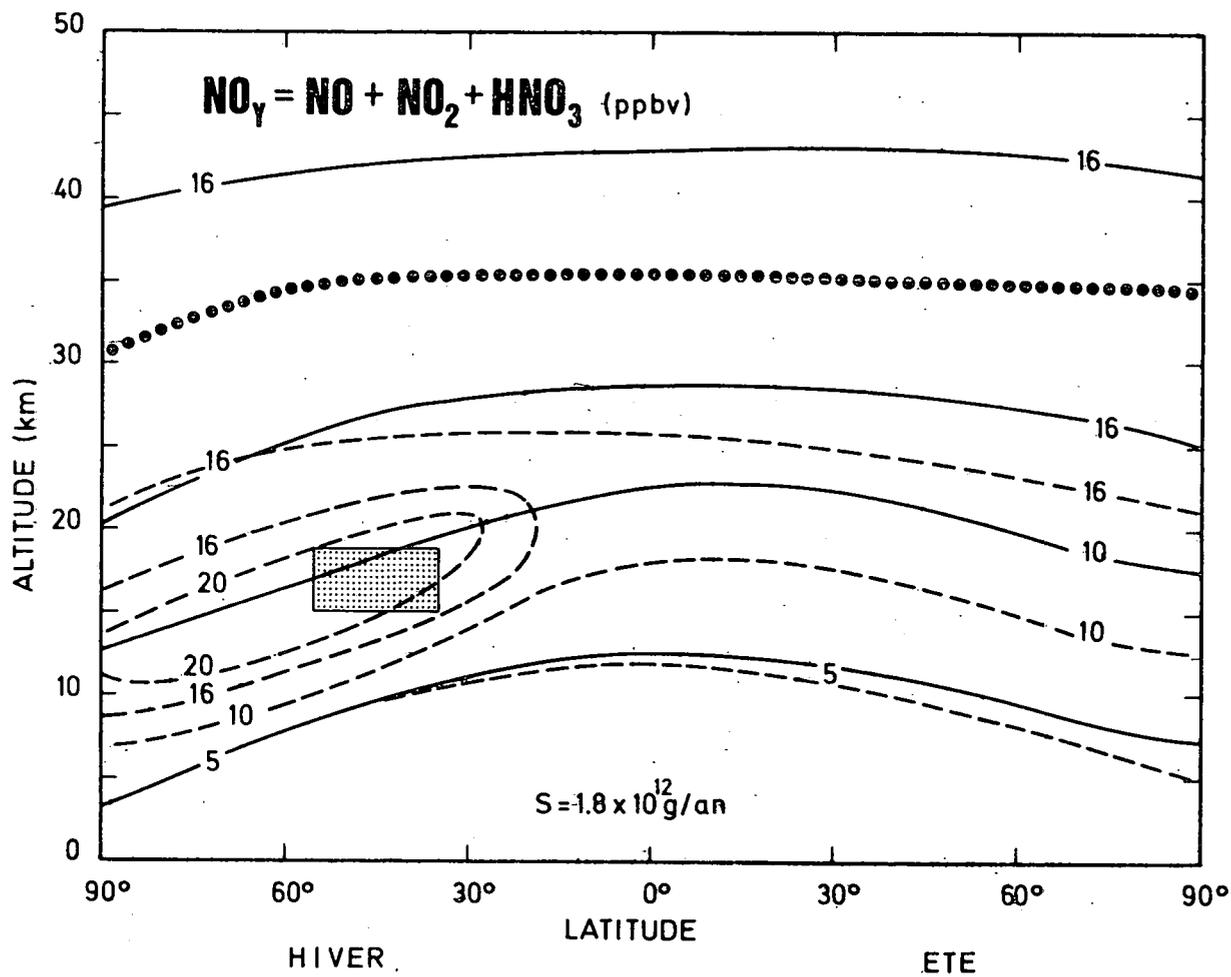


Fig. 8.- Distribution de la fraction molaire de  $NO_y$  calculée dans l'hypothèse d'une atmosphère non perturbée (trait plein). L'effet d'une flotte d'avions située dans un couloir axé sur 17 km d'altitude et 45° de latitude est représenté en traits pointillés lorsque la source artificielle S est de  $1,8 \times 10^{12} \text{ g/an}$ .

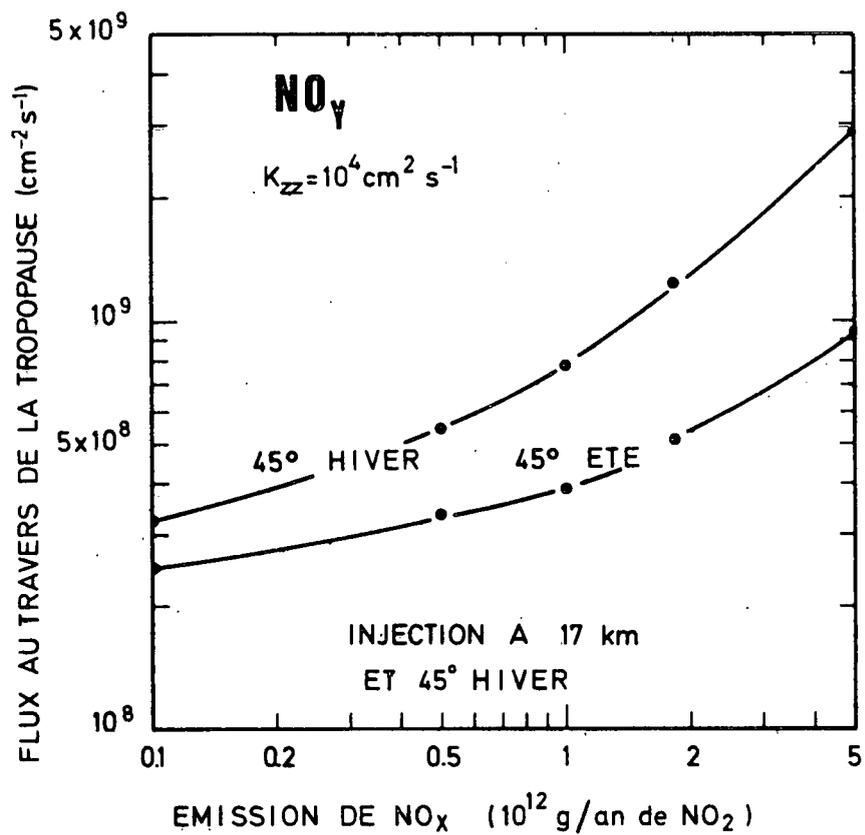


Fig. 9.- Flux descendant de  $\text{NO}_y$  au travers de la tropopause lorsque la production artificielle par une flotte d'avions s'accroît. L'émission de  $\text{NO}_y$  est localisée dans un couloir axé sur 17 km d'altitude et 45° de latitude (hiver). Le flux dans l'hémisphère opposé, à 45° de latitude, est également représenté.

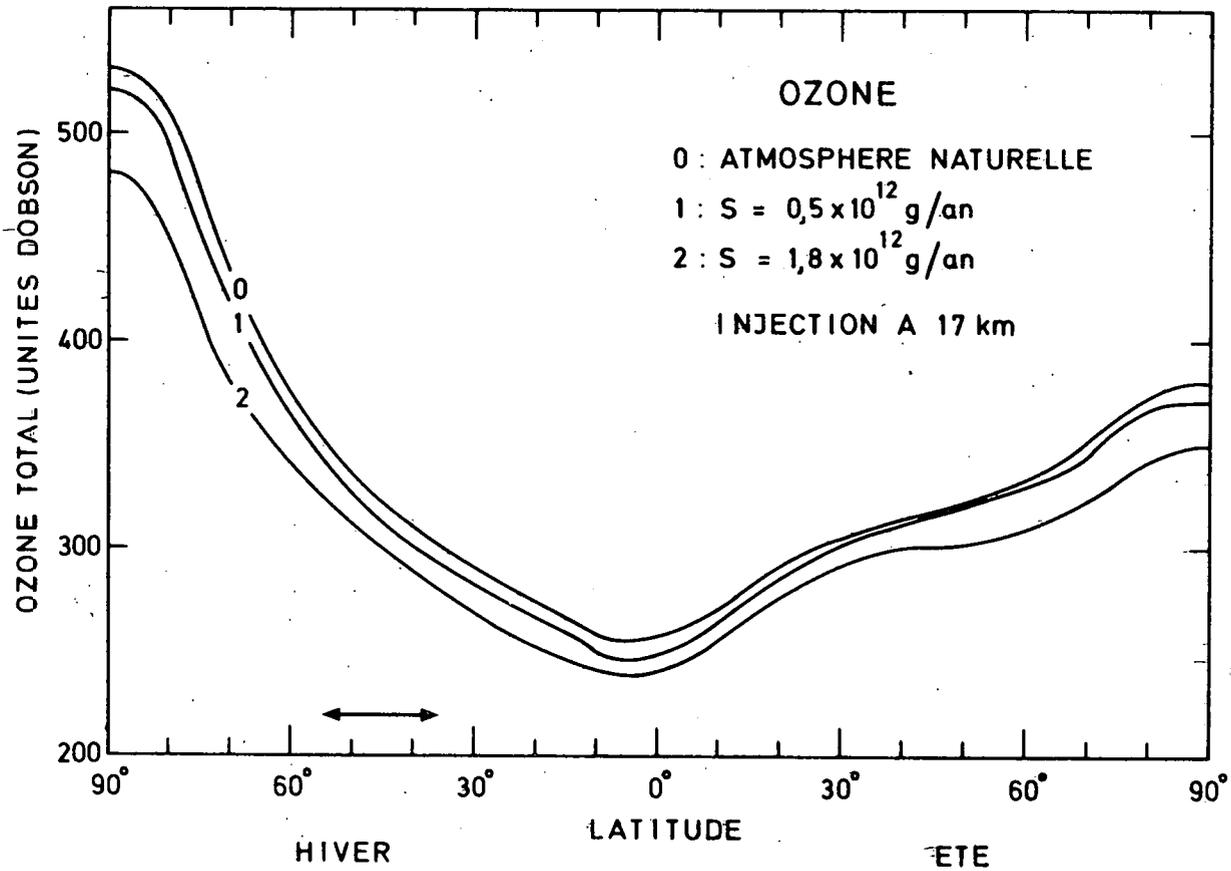


Fig. 10.- Concentration intégrée d'ozone dans les conditions d'atmosphère naturelle (0) et lorsqu'une injection artificielle de  $0,5 \times 10^{12}$  g/an (1) ou de  $1,8 \times 10^{12}$  g/an (2) est introduite dans un couloir axé à  $45^\circ$  de latitude (hiver) et à 17 km d'altitude.

atteint 6 à 7 %. Mais, il faut constater qu'au fur et à mesure que l'altitude de l'injection s'accroît l'effet devient plus important. La figure 11 qui considère la production  $S = 1,8 \times 10^{12}$  g/an montre comment est modifiée la réduction de la quantité d'ozone lorsqu'au lieu de se produire à 17 km, l'injection se déroule à 20 km. On remarque une différence plus importante dans l'hémisphère où la perturbation est introduite.

#### *4. CONCLUSIONS*

Il apparaît au terme de cette étude sommaire qu'avec un formalisme simple décrivant le transport atmosphérique et qu'au près une étude des principaux mécanismes aéronomiques qu'il convient de retenir, il est possible de retrouver pour des conditions stationnaires une distribution méridionale des composés mineurs de la stratosphère, dont l'allure est en bon accord avec l'observation. Il faut cependant rester prudent en ce qui concerne les résultats qui ne revêtent pas encore un caractère définitif, particulièrement en ce qui concerne l'effet des perturbations. Un travail ultérieur devra s'attacher à estimer la sensibilité des paramètres incertains tels que les coefficients de transport ou certaines vitesses de réactions chimiques. De plus, certains mécanismes aéronomiques jusqu'à présent omis, tels que la prédissociation du monoxyde d'azote dans les bandes  $\delta(0-0)$  et  $\delta(1-0)$  (Cieslik et Nicolet, 1973) suivie de la recombinaison de NO et N devraient être envisagés dans la stratosphère supérieure avant de considérer les conclusions comme définitives. Enfin, il faut se rappeler dans l'analyse des résultats présentés dans ce travail que le modèle établit, pour des conditions moyennes d'ensoleillement, des états stationnaires qui sont plus appropriés à la haute et moyenne stratosphère qu'à la stratosphère inférieure.

#### *REMERCIEMENTS*

Cette recherche a pu être réalisée grâce à l'aide du COVOS (France).

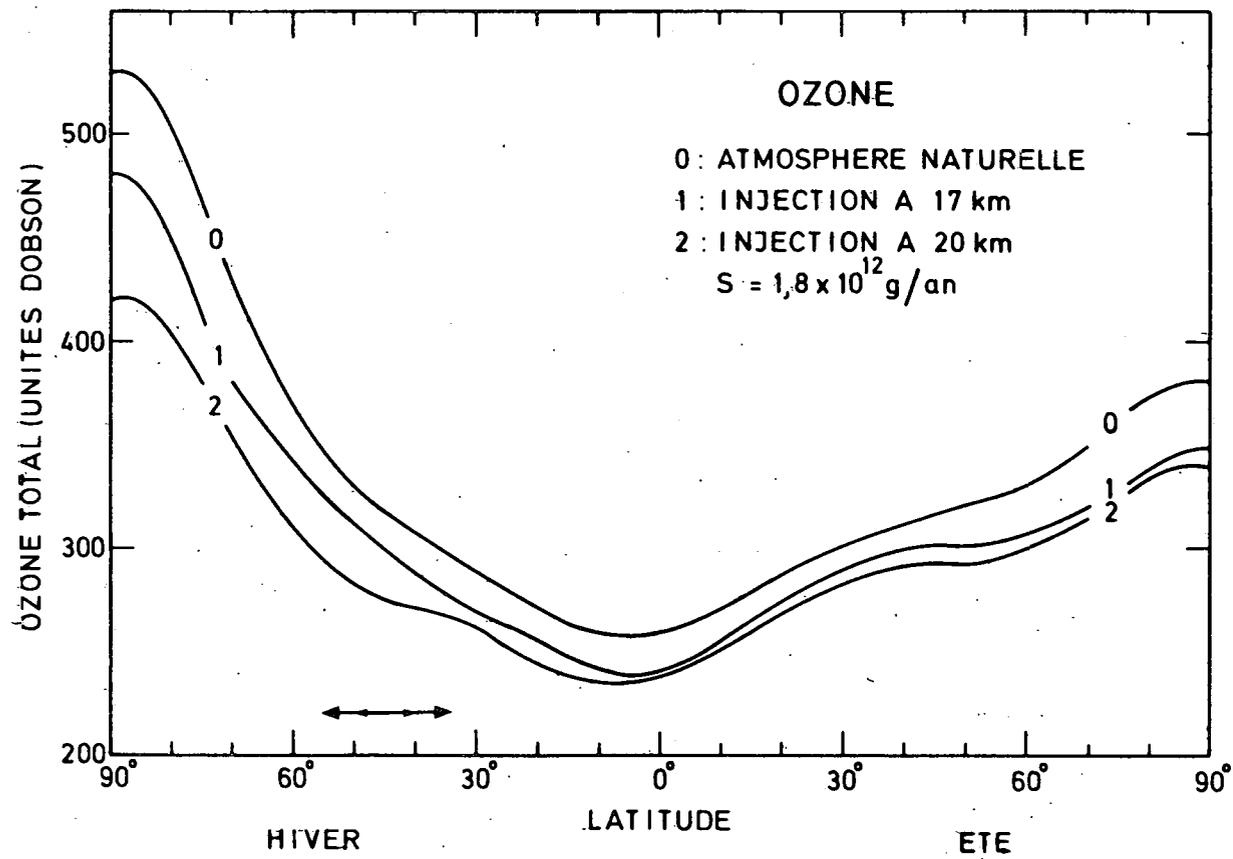


Fig. 11.- Concentration intégrée d'ozone dans les conditions d'une atmosphère naturelle (0) et lorsqu'une injection artificielle de  $1,8 \times 10^{12}$  g/an est produite dans un couloir axé à  $45^\circ$  de latitude (hiver) et à 17 km d'altitude (1) ou 20 km d'altitude (2).

## BIBLIOGRAPHIE

- ACKERMAN, M., FRIMOUT, D., MULLER, C., NEVEJANS, D., FONTANELLA, J.C., GIRARD, A. et LOUISNARD, N., Stratospheric nitric oxide from infrared spectra, *Nature*, **245**, 205 (1973).
- ACKERMAN, M., FONTANELLA, J.C., FRIMOUT, D., GIRARD, A., LOUISNARD, N. et MULLER, C., Simultaneous measurements of NO and NO<sub>2</sub> in the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, à paraître (1975).
- ANDERSON, J.C. et KAUFMAN, F., Kinetics of the reaction  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ , *Chem. Phys. Letters*, **16**, 375 (1972).
- ANDERSON, J.C. et KAUFMAN, F., Kinetics of the reactions  $\text{OH}(v=0) + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ , *Chem. Phys. Letters*, **19**, 483 (1973).
- BRASSEUR, G. et BERTIN, M., A theoretical two-dimensional model for minor constituents below 50 km, Second international conference on the Environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, preprints, American Meteorological Society (1974).
- BRASSEUR, G. et NICOLET, M., Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphère and stratosphere, *Planet. Space Science*, **21**, 939 (1973).
- CIESLIK, S. et NICOLET, M., The aeronomic dissociation of nitric oxide, *Planet. Space Sci.*, **21**, 925 (1973).
- CLOUGH, R.N. et THRUSH, B.A., Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 915 (1967).
- CLYNE, M.A.A. et THRUSH, B.A., Rates of elementary processes in the chain reaction between hydrogen and oxygen. I. Reactions of oxygen atoms, *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 544 (1963).
- CRUTZEN, P., A review of upper atmospheric photochemistry, *Can. J. Chem.*, **52**, 1569 (1974).
- CUNNOLD, D.M., ALYEA, F.N., PHILLIPS, N.A. and PRINN, R.G., First results of a general circulation model applied to the SST-NO<sub>x</sub> problem, Second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, preprints, American Meteorological Society (1974).

- DAVIS, D.D. *et al*, Recent kinetic measurements on the reaction of O(<sup>3</sup>P), H and HO<sub>2</sub>, in Proceedings of the second conference on the Climatic Impact Assessment Program (1972).
- FONTANELLA, J.C. et GIRARD, A., Communication personnelle (1974).
- GREENBERG, R.I. et HEICKLEN, J., Reaction of O(<sup>1</sup>D) with N<sub>2</sub>O, *Int. J. Chem. Phys.*, 2, 185 (1970).
- GREINER, N.R., Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 72, 406 (1968) ; *J. Chem. Phys.*, 51, 5049 (1969) ; *J. Chem. Phys.*, 53, 1070 (1970).
- GUDIYSEN, P.H., FAIRHALL, A.W. et REED, R.J., Roles of mean meridional circulation and eddy diffusion in the transport of trace substances in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 73, 4461 (1968).
- HESSTVEDT, E., Reduction of stratospheric Ozone from high-flying aircraft, studied in a two-dimensional photochemical model with transport, *Can. J. Chem.*, 52, 1592 (1974).
- HOCHHANDEL, C.J., GHORMLEY, J.A. et OGREN, P.J., Absorption spectrum and reaction kinetics of the HO<sub>2</sub> radical in the gas phase, *J. Chem. Phys.*, 56, 4426 (1972).
- HUSSAIN, D. et NORRISH, R.G.W., The production of NO<sub>3</sub> in the photolysis of nitrogen dioxide and of nitric acid vapour under isothermal conditions, *Proc. Roy. Soc.*, 273A, 165 (1963).
- JOHNSTON, H.S. et CROSBY, H.J., Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide, *J. Chem. Phys.*, 22, 689 (1954).
- KAROL, H.L., Radioaktivnie Isotopi i globalnii perenos v atmosfere, *Gidro-meteoizdat*, Leningrad (1972).
- KAUFMAN, F., Neutral reactions involving hydrogen and other minor constituents, *Canad. J. Chem.*, 47, 1977 (1969).
- LAZRUS, A.L. et GANDRUD, B.W., Distribution of stratospheric nitric acid vapor, *J. Atmos. Sci.*, 31, 1102 (1974).
- LONDON, J., The average distribution and time variation of ozone in the stratosphere and mesosphere, *Space Research*, VII, 172 (1967).
- LONDON, J. et PARK, J.H., The interaction of ozone photochemistry and dynamics in the stratosphere. A three dimensional Atmospheric model, *Can. J. Chem.*, 52, 1599 (1974).

- LUTHER, F.M., Monthly mean values of eddy diffusion coefficients in the lower stratosphere, AIAA/AMS international conference on the Environmental Impact of Aerospace operations in the high atmosphere, Denver, Colorado (1973).
- McCRUMB, J.L. et KAUFMAN, F., Kinetics of the  $O + O_3$ , *J. Chem. Phys.*, **57**, 1270 (1972).
- McELROY, M.B., WOFSEY, S.C., PENNER, J.E. et McCONNELL, J.C., Atmospheric ozone - Possible impact of atmospheric aviation, *J. Atm. Sci.*, **31**, 287 (1974).
- MORLEY, C. et SMITH, I.W.M., Rate measurements of OH by resonance absorption. Part 1. Reactions of OH with  $NO_2$  and NO. *J. Chem. Soc. Faraday Soc. II*, **68**, 1016 (1972).
- NICOLET, M., Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, *Aeronomica Acta A n° 79* (1970).
- NICOLET, M., Aeronomic chemistry of the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **20**, 1671 (1972).
- NICOLET, M., An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere, *Can. J. Chem.*, **52**, 1381 (1974).
- NICOLET, M., On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and the stratosphere, *Aeronomica Acta A n° 134* (1974).
- NICOLET, M. et PEETERMANS, W., The production of nitric oxide in the stratosphere by oxidation of nitrous oxide, *Ann. Géophys.*, **28**, 751 (1972).
- NOXON, J.F., Optical emission from  $O(^1D)$  and  $O_2(b^1\Sigma_g^-)$  in ultraviolet photolysis of  $O_2$  and  $CO_2$ , *J. Chem. Phys.*, **52**, 1852 (1970).
- PRABHAKARA, C., CONRATH, B.J., ALLISON, L.J. et STERANKA, J., NASA Technical note D - 6443 (1971).
- PRINN, R.G., ALYEA, F.N., CUNNOLD, D.M. et KATZ, A., The distributions of odd nitrogen and odd hydrogen in the natural and perturbed stratosphere, Second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, Preprints, American Meteorological Society (1974).
- REED, R.J. et GERMAN, K.E., A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large scale mixing, *Monthly weather Review*, **93**, 313 (1965).
- RIDLEY, B.A., SCHIFF, H.I., SHAW, A., BATES, L., HOWLET, C., LEVAUX, H., MEGILL, L.R. et ASCHENFELTER, T.E., Measurements *in situ* of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km, *Nature*, **245**, 310 (1973).

- RUDERMAN, M.A. et CHAMBERLAIN, J.W., Origin of the sunspot modulation of ozone - Its implication for stratospheric NO injection, Institute for defense analysis, J.S.S. 73-18-3 (1973).
- SHIMAZAKI, T., WUEBLES, D.J. et OGAWA, T., A two-dimensional theoretical model for stratospheric ozone density distribution in the meridional plane, NOAA, Technical Report 273-OD 9, Boulder, Colorado (1973).
- SHIMAZAKI, T. et OGAWA, T., On the theoretical model of vertical distributions of minor neutral constituents concentrations in the stratosphere, NOAA Technical Memorandum ERL, OD-20, Boulder, Colorado.
- SHIMAZAKI, T., A two-dimensional theoretical model for stratospheric ozone density distributions in the meridional plane. II. Effects of chemistry and dynamics, Second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, Preprints, American Meteorological Society (1974).
- SIMONAITIS, R. et HEICKLEN, J., The reaction of  $O(^1D)$  with  $H_2O$  and the reaction of OH with  $C_3H_6$ , *Intern. J. Chem. Kinetics*, **5**, 231 (1973a).
- SIMONAITIS, R. et HEICKLEN, J., The reaction of  $HO_2$  and  $O_3$ , *J. Phys. Chem.*, **77**, 1932 (1973b).
- VUPPUTURI-RAO, K., Numerical experiments on the steady state meridional structure and ozone distribution in the stratosphere, *Month. Weather Rev.*, **101**, 510 (1973).
- WARNECK, P., Cosmic radiation as a source of odd nitrogen in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **77**, 6589 (1972).
- WIDHOPF, G.F. et TAYLOR, T.D., Numerical experiments on stratospheric meridional ozone distributions using a parametrized two-dimensional model, Proceedings of the 3rd Conference on CIAP, to be published (1974).
- WHITTEN, BORUCKI, W.J. et TURCO, R.P., One-dimensional model studies of ozone depletion, Proceedings of the third conference on the Climatic Impact Assessment Program, Feb. 1974, U.S. Dept. of Transportation (in press).
- WONG, W. et DAVIS, D.D., A flash photolysis - resonance fluorescence study of the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen :  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ , *Int. J. Chem. Kinetics*, **49**, 4758 (1968).
- YOUNG, R.A., BLACK, G. et SLANGER, T.G., Reaction and desactivation of  $O(^1D)$ , *J. Chem. Phys.*, **49**, 4758 (1968).