

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 Q U E

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 173 - 1976

L'action des oxydes d'azote sur l'ozone
dans la stratosphère

par

G. BRASSEUR

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

"L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère" est une thèse présentée à l'Université Libre de Bruxelles (Ecole Polytechnique) pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Appliquées - Mai 1976.

VOORWOORD

"L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère" is een proefschrift voorgedragen aan de Université Libre de Bruxelles (Ecole Polytechnique) voor het bekomen van de titel van Doctor in de Toegepaste Wetenschappen - Mei 1976.

FOREWORD

"L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère" is a thesis submitted in fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Applied Sciences at the Université Libre de Bruxelles (Ecole Polytechnique) May 1976.

VORWORT

"L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère" ist eine Dissertation, die zur Université Libre de Bruxelles für den Titel Doktor der angewandeten Wissenschaften vorgestellt wurde - Mai 1976.

L'ACTION DES OXYDES D'AZOTE SUR L'OZONE DANS LA STRATOSPHERE

par

G. BRASSEUR

	<u>pages</u>
Résumé	i
Samenvatting	ii
Summary	iii
Zusammenfassung	iv
INTRODUCTION GENERALE	
Chapitre 1 : CONDITIONS AERONOMIQUES DE LA STRATOSPHERE	1
1.1. Introduction	5
1.2. Paramètres atmosphériques	8
1.3. Processus aéronomiques fondamentaux	28
1.4. L'ozone et ses variations spatio-temporelles	52
1.5. Conclusions	63
Chapitre 2 : LES OXYDES D'AZOTE DANS LA STRATOSPHERE	
2.1. Introduction	65
2.2. Réactions aéronomiques des oxydes d'azote	66
2.3. Observations stratosphériques de NO, NO ₂ et HNO ₃	82
2.4. Effets des oxydes d'azote sur l'ozone	90
2.5. Conclusions	95
Chapitre 3 : UN MODELE DE LA STRATOSPHERE NATURELLE	
3.1. Introduction	97
3.2. Méthodes mathématiques	100
3.3. Un modèle bidimensionnel de la stratosphère	108
3.4. La distribution des composés mineurs de la stratosphère dans un modèle bidimensionnel	131
3.5. Conclusions	172

Chapitre 4 : L'EFFET D'UNE INJECTION ARTIFICIELLE D'OXYDES D'AZOTE
DANS LA STRATOSPHERE LORS DES EXPLOSIONS NUCLEAIRES

4.1. Introduction	175
4.2. Production d'oxydes d'azote lors d'une explosion nucléaire	
4.3. Injection des oxydes d'azote dans la stratosphère en relation avec les explosions nucléaires	193
4.4. Analyse des observations d'ozone en relation avec l'explosion des bombes atomiques	200
4.5. Conclusions	237

Chapitre 5 : L'EFFET D'UNE INJECTION ARTIFICIELLE D'OXYDES D'AZOTE
PAR LES AVIONS VOLANT DANS LA STRATOSPHERE

5.1. Introduction	240
5.2. Teneur des gaz émis par les moteurs d'avions	246
5.3. Dispersion des jets de réacteurs à l'échelle locale	255
5.4. Dispersion des sillages d'avions dans l'atmosphère	263
5.5. Effets, à l'échelle planétaire, des oxydes d'azote émis par les moteurs d'avions dans la stratosphère	288
5.6. Conclusions	319
CONCLUSION GENERALE	323
BIBLIOGRAPHIE	329

Résumé

L'ozone stratosphérique est formé à partir de la photodissociation de l'oxygène moléculaire et détruit essentiellement par recombinaison avec l'oxygène atomique. Celle-ci est catalysée soit par les radicaux OH et HO₂ à proximité de la stratopause et dans la mésosphère soit par les oxydes d'azote dans la stratosphère moyenne et inférieure.

L'effet de NO et NO₂ dans la stratosphère ne peut être estimé correctement sans introduire dans l'analyse du problème le transport atmosphérique dont l'action sur l'ozone devient prépondérante au-dessous de 25 km d'altitude.

Les mécanismes aéronomiques et dynamiques les plus importants sont pris en compte dans l'élaboration d'un modèle mathématique qui simule le comportement, dans le plan méridien, des principaux constituants stratosphériques. L'action des oxydes d'azote dans les conditions naturelles est examinée de manière particulière.

A la suite des affirmations lancées en 1971 et indiquant qu'une partie de l'ozone atmosphérique pourrait être détruit par les oxydes d'azote contenus dans les effluents de moteur d'engins stratosphériques (p. ex. les avions supersoniques), le problème des perturbations par NO et NO₂, à la suite d'activités anthropogéniques, a été abordé. On considère d'abord l'action des oxydes d'azote produits à l'occasion des explosions nucléaires dans l'atmosphère en 1961 et 1962. La quantité de NO formée durant cette période serait, en effet, du même ordre de grandeur que la production annuelle de ce gaz par une centaine d'avions du type Concorde. On simule ensuite, au sein du modèle bidimensionnel mentionné précédemment, le comportement des principaux constituants minoritaires de la stratosphère et, en particulier, de l'ozone, à la suite de la mise en service de flottes stratosphériques d'ampleurs diverses. On est ainsi conduit à déterminer les seuils d'émission à ne pas dépasser si l'on veut ne pas altérer sensiblement les équilibres naturels.

Samenvatting

De stratosferische ozon wordt gevormd door de fotodissociatie van moleculaire zuurstof en wordt hoofdzakelijk vernietigd door recombinitie met atomaire zuurstof. Dit gebeurt door de katalitische werking van de radicalen van OH en HO₂ in de omgeving van de stratopauze en de mesosfeer, en van de stikstofoxydes in de lage en midden stratosfeer.

De invloed van NO en NO₂ in de stratosfeer kan niet korrekt geschat worden zonder het atmosferisch transport in rekening te brengen bij de analyse van dit probleem. Vooral onder de hoogte van 25 km is de werking ervan op de ozon van hoofdzakelijk belang.

De aëronomische en dynamische mechanismen worden in rekening gebracht bij het uitwerken van een wiskundig model dat het gedrag van de voornaamste stratosferische bestanddelen simuleert in een meridionaal vlak. De actie van de stikstof oxides onder natuurlijke voorwaarden wordt op een bijzondere manier onderzocht.

Als gevolg van wat in 1971 werd beweerd nopens de mogelijke vernietiging van een gedeelte van de atmosferische ozon door stikstofoxides die bevat zijn in de uitlaatgassen van de motoren van in de stratosfeer vliegende tuigen (bv. supersonische vliegtuigen) werd het probleem van de invloed van NO en NO₂ als gevolg van anthropologische activiteiten onder ogen genomen. We beschouwen eerst de actie van de stikstofoxides geproduceerd bij nucleaire ontploffingen in de atmosfeer in 1961 en 1962. De hoeveelheid NO gedurende deze periode gevormd zou, inderdaad, van dezelfde grootte orde zijn als de jaarlijkse productie voortgebracht door een honderdtal vliegtuigen van het type Concorde. Vervolgens simuleert men, in de twee dimensionale modellen die vroeger werden vermeld, het gedrag van de voornaamste minderheidsbestanddelen van de stratosfeer, als gevolg van een stratosferische vloot van verschillende grootte. Aldus komt men ertoe een drempelwaarde voor de produktie vast te leggen, die niet mag overschreden worden, indien men het natuurlijk evenwicht niet gevoelig wilt beïnvloeden.

Summary

Stratospheric ozone is produced by photodissociation of molecular oxygen and essentially destroyed by recombination with atomic oxygen. This recombination is catalyzed near the stratopause and in the mesosphere by OH and HO₂ radicals. In the middle and lower stratosphere, the catalytical effect of nitrogen oxides has to be taken into account in the ozone balance.

The action of NO and NO₂ cannot be correctly estimated without introducing the effect of the transport since the behavior of ozone below 25 km is almost controlled by mean motions and large scale eddy diffusion.

The most important aeronomical and dynamical mechanisms are taken into account in the elaboration of a numerical model which simulates the behavior in the meridional plane of the principal stratospheric minor constituents. A special attention is devoted to the action of nitrogen oxides on ozone in the natural atmosphere.

The problem of the perturbations by NO_x due to anthropogenic sources is handled since it has been argued that nitrogen oxides emitted by stratospheric vehicles (e.g. supersonic aircrafts) could lead to the destruction of a certain amount of atmospheric ozone. The effect of NO_x produced by the explosion of nuclear weapons during the 1961-1962 atmospheric tests is first analysed since the amount of NO introduced during this period could have the same magnitude as the yearly production of NO_x by about 100 Concorde. The behavior of the most important stratospheric constituents in an atmosphere perturbed by different aircraft fleet is then simulated by means of the 2-dimensional model mentioned above. Particularly, the relative reduction of ozone versus the amount of nitrogen oxides emitted by the stratospheric vehicles is estimated.

Zusammenfassung

Der stratosphärische Ozon wird aus der Photospaltung des molekularen Sauerstoffes gebildet und hauptsächlich durch die Wiederverbindung mit dem Sauerstoff zerstört. Diese wird weder durch die OH und HO₂ Radikale in der Nähe der Stratopause und in der Mesosphäre, noch durch die Stickstoffoxyde in der mittleren und unteren Stratosphäre katalysiert.

Die NO und NO₂ Wirkung in der Stratosphäre kann nicht pichtig geschätzt werden ohne in die Analyse des Problems den atmosphärischen Transport einzuleiten, dessen Wirkung auf den Ozon über 25 km Höhe überheuschend wird.

Die wichtigsten aeronomischen und dynamischen Vorgänge werden in der Bearbeitung einer mathematischen Vorlage berücksichtigt, die das Verhalten der stratosphärischen Haupt bestandteile, auf der meridianischen Ebene, simuliert. Die Wirkung der Stickstoffoxyde in den natürlichen Bedingungen wird besonders untersucht.

In folge der im Jahre 1971 geäusserten Behauptungen nach den ein Teil des Ozon könnte durch die in den Ausdüstungen stratosphärischen Flugzeugsmotore (zum Beispiel Überschaltflugzeuge) enthaltenen Stickstoffoxyde zerstört werden, wurde das Problem der NO und NO₂ Störungen wegen anthropogener Tötigkeiten behandelt.

Die Wirkung der bei den 1961 und 1962 Atomexplosionen in der Atmosphäre erzeugten Stickstoffoxyde wird zuerst betrachtet. Die während dieser Periode gebildete NO Menge wäre, in der Tat, gleichmässig mit der jährlichen Erzeugung dieses Gases durch etwa hundert Flugzeuge des "Concorde" Typus. Man simuliert dann in der vorher erwähnten zweidimensionalen Vorlage, das Verhalten der wichtigsten in minderheit befindlicher Bestandteile der Stratosphäre und besonders des Ozon nach stratosphärischen Flotten verschiedenen Umfanges.

In folge dessen soll man Aussendungsgrenzen bestimmen, die nicht zu überschreiten sind, wenn man nicht in beachtlicher Weise die natürlichen Gleichgewichte ändern will.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur NICOLET, Directeur de l'Institut d'Aéronomie Spatiale, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son institution et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur JAUMOTTE, Président de l'Université Libre de Bruxelles, pour les nombreux encouragements dont il m'a fait part pendant la préparation de ma thèse.

Ma gratitude s'adresse au Professeur COUTREZ, Directeur de l'Institut d'Astronomie et d'Astrophysique de l'Université Libre de Bruxelles, au Professeur BRUN, Membre de l'Académie des Sciences de Paris et Président du Comité d'Etudes pour les Conséquences des Vols Stratosphériques (COVOS) et au Professeur BARRERE, Directeur scientifique à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) qui, aux côtés de Messieurs NICOLET et JAUMOTTE, ont bien voulu accepter de faire partie du jury de ma thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur PEETERMANS, Assistant à l'Institut d'Aéronomie Spatiale, pour les échanges de vue que nous avons eus sur certains aspects mathématiques qui sont discutés dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à la Société Nationale Industrielle Aérospatiale (SNIAS) et plus spécialement à Madame BERTIN ainsi qu'à Monsieur JOATTON grâce à qui j'ai pu disposer de puissants moyens de calcul.

Enfin, je remercie bien sincèrement le Fonds National de la Recherche Scientifique qui m'a permis durant quatre années de mener à bien cette étude dans le cadre du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Ce travail, effectué dans le cadre de l'Institut d'Aéronomie Spatiale, n'a pu être mené à bien sans la collaboration efficace des membres du secrétariat, du service de dactylographie, du centre de calcul, du bureau de dessin et du centre de documentation. Je leur en sais gré.

CHAPITRE 1

CONDITIONS AERONOMIQUES DE LA STRATOSPHERE

INTRODUCTION GENERALE

Il y a déjà cinq ans que le problème scientifique de l'ozone stratosphérique est devenu un problème d'actualité. C'est à cette époque, en effet, que James Mc Donald, de l'Université d'Arizona, proclama que l'introduction dans la stratosphère de la vapeur d'eau émise par les moteurs des futurs avions supersoniques allait conduire à la destruction d'une partie de l'ozone atmosphérique et ainsi à l'augmentation du degré de radiation ultraviolette abiotique au niveau du sol. Une telle perturbation provoquerait, selon Mc Donald, un accroissement du nombre de cancers cutanés chez l'homme.

Bien que non justifiée, l'alarme donnée sous une telle forme devant le Sénat américain devait s'amplifier lorsque Harold Johnston, de l'Université de Berkeley, souligna que la destruction de l'ozone pouvait apparaître sous l'effet de l'injection d'oxydes d'azote dans la stratosphère par les avions supersoniques volant au-dessus de 15 km d'altitude. Depuis lors, le problème des oxydes d'azote dans la stratosphère a pris une ampleur internationale, en particulier depuis le développement de l'avion Concorde. Un ensemble d'observations a été effectué et diverses recherches théoriques, expérimentales et techniques ont été publiées.

Néanmoins, le problème de la "pollution de la stratosphère" était encore loin d'avoir été posé sous tous ses aspects. L'an dernier, l'introduction dans la stratosphère des composés de chlore à partir des "fréons" industriels (utilisés dans les vaporisateurs et les réfrigérateurs) a requis, après la première publication de Molina et Rowland, l'attention des scientifiques et des autorités politiques américaines. On peut donc ajouter dans le même cadre l'effet possible de tous les halogènes naturels et artificiels dont l'action sur l'ozone est bien connue au laboratoire.

Dans ce travail, nous allons nous attacher particulièrement au problème de l'action des oxydes d'azote et à l'effet éventuel que peuvent produire sur l'ozone atmosphérique des avions volant dans la stratosphère.

La majeure partie de l'ozone atmosphérique est distribuée dans la stratosphère, c'est-à-dire dans la couche située grosso modo entre 12 et 50 km d'altitude. La concentration maximale de ce gaz, qui est de l'ordre de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, apparaît entre 20 et 25 km d'altitude. Comme la concentration de l'ozone décroît avec l'altitude moins rapidement que celle des gaz principaux (azote et oxygène moléculaires), sa fraction molaire, qui est le rapport de sa concentration à celle de l'ensemble des gaz atmosphériques, atteint son maximum vers 35 km.

La première théorie photochimique de l'ozone est due à Chapman (1930). Elle indique que ce gaz est formé à partir de la photodissociation de l'oxygène moléculaire et détruit par recombinaison avec l'oxygène atomique. Cette approche aujourd'hui classique, qui ne fait intervenir que les composés d'une atmosphère d'oxygène pur, explique la présence d'un maximum de la concentration de O_3 dans la stratosphère moyenne. Elle permet également de démontrer que si l'ozone est lié essentiellement à des mécanismes photochimiques à haute altitude, son comportement dans la basse stratosphère est lié aux conditions de transport atmosphérique.

Ce modèle a longtemps été considéré comme satisfaisant par suite de l'absence d'observations dans la stratosphère et de l'imprécision des constantes cinétiques de réaction. Cependant, en 1950, Bates et Nicolet, en étudiant la dissociation de la vapeur d'eau ont montré qu'il faut introduire l'action des composés hydrogénés dans l'établissement du bilan de l'ozone, principalement dans la mésosphère et la stratosphère supérieure.

Lorsque les observations démontrèrent définitivement que la distribution verticale de l'ozone stratosphérique ne correspondait pas à la théorie, Crutzen (1970) introduisit l'effet des oxydes d'azote susceptibles de jouer un rôle primordial dans le bilan des pertes de l'ozone. La destruction de ce gaz par les oxydes d'azote est due à l'existence d'un cycle catalytique détruisant O et O_3 , tout en régénérant constamment NO et NO_2 . Pour traiter ce problème numériquement, il convient d'abord de déterminer tous les mécanismes aéronomiques liés aux oxydes d'azote et, en particulier, d'identifier toutes les productions et destructions de NO et NO_2 .

Afin de déterminer l'action des oxydes d'azote sur l'ozone stratosphérique, qu'il s'agisse d'effets naturels ou liés à une perturbation, nous utilisons dans ce travail essentiellement la technique du modèle mathématique. Dans ce but, nous tenons compte des différents paramètres aéronomiques qui interviennent dans la simulation des conditions stratosphériques. Ainsi, on peut analyser l'effet d'une flotte d'avions dans la stratosphère tout comme l'impact résultant des explosions nucléaires qui injectent des oxydes d'azote dans la stratosphère.

Dans le premier chapitre destiné à présenter les éléments caractérisant le comportement atmosphérique de l'ozone, on présente d'abord les paramètres aéronomiques qui sont requis pour ce travail; en particulier, on décrit une représentation simple du transport dans le plan méridien et on rappelle les mécanismes chimiques et photochimiques propres à la stratosphère. On reproduit, en particulier, les valeurs numériques du flux solaire, des sections efficaces d'absorption et des constantes cinétiques de réaction qui sont retenues pour l'analyse du problème. On présente, enfin, de manière synthétique, le comportement de l'ozone atmosphérique et de ses diverses variations spatio-temporelles.

Le deuxième chapitre est consacré exclusivement aux oxydes d'azote et à leur action sur l'ozone. On rappelle, d'abord, les réactions aéronomiques les plus importantes afin d'indiquer les éléments principaux du cycle des composés de l'azote au sein de la stratosphère. Ensuite, on présente les récentes données de l'observation des oxydes d'azote et de l'acide nitrique de manière à connaître la proportion respective de chacun de ces composés ainsi que la distribution verticale de leur concentration. Enfin, on souligne comment, d'un point de vue purement chimique, les oxydes d'azote peuvent se manifester dans le bilan des productions et des pertes de l'ozone atmosphérique.

Afin de tenir compte à la fois des mécanismes chimiques et de la dynamique atmosphérique, on établit, au chapitre 3, un modèle de la stratosphère naturelle. Comme la concentration de l'ozone varie fortement avec la latitude et comme son comportement est lié au transport dans le plan méridien, le

problème est traité dans un domaine bi-dimensionnel (altitude-latitude). On établit ainsi la distribution des constituants minoritaires qui interviennent dans l'ensemble des réactions propres à l'ozone. De plus, par des calculs paramétriques, on montre l'effet respectif des différents coefficients caractérisant le transport atmosphérique et l'action propre des composés de l'azote et de l'hydrogène.

Afin de caractériser l'effet d'une perturbation artificielle, on examine, au chapitre 4, l'action sur l'ozone des oxydes d'azote injectés dans la stratosphère lors des campagnes d'explosions nucléaires dans l'atmosphère. Dans ce but, on analyse de manière critique les travaux consacrés au calcul de la production effective de NO en fonction de l'intensité des explosions. On recherche alors la manière dont ces oxydes d'azote ont été dispersés dans l'atmosphère. On analyse enfin les données provenant du réseau mondial d'observation de l'ozone, dans le but de déceler une réduction éventuelle de la teneur de ce gaz dans les mois qui suivent les explosions.

Enfin, le chapitre 5 est consacré aux effets pouvant être engendrés par l'éjection d'oxydes d'azote dans la stratosphère, à la suite de la mise en service prochaine d'avions volant au-dessus de 12 km d'altitude. On rappelle, d'abord, quelques caractéristiques d'émission liées aux moteurs des avions stratosphériques. Ensuite, on analyse les différentes phases de la dispersion des gaz afin de rechercher les modifications probables de l'ozonosphère. On fait usage à cet effet du modèle bi-dimensionnel établi au chapitre 3 et on tente par ce moyen, suivant le nombre d'avions qui pourraient voler dans la stratosphère, de déterminer les variations possibles de l'ozone atmosphérique.

1.1. INTRODUCTION

L'atmosphère terrestre est représentée depuis quelque vingt ans par une structure en couches que l'on définit par ses caractéristiques thermiques (fig. 1.1). A partir du niveau du sol, on rencontre d'abord la troposphère au sein de laquelle la température moyenne décroît régulièrement avec l'altitude pour atteindre un minimum qui définit la tropopause. Celle-ci possède des caractéristiques complexes qui varient avec la latitude : à l'équateur son altitude moyenne est de 18 km et la température correspondante de 190 K alors que dans les régions polaires son élévation n'est que de 8 km environ et la température peut être de l'ordre de 220 K. Au-dessus de la tropopause, on rencontre la stratosphère dans laquelle la température croît progressivement pour atteindre la valeur maximale de 270 K environ à la stratopause; celle-ci est localisée à 50 km d'altitude environ. Au-dessus de cette zone atmosphérique, la température décroît à nouveau jusqu'à 85 km où elle passe par un minimum. Cette région porte le nom de mésosphère et sa limite supérieure de mésopause. Ces trois couches de l'atmosphère possèdent le même caractère hydrodynamique et constituent l'homosphère. Les composés fondamentaux N_2 et O_2 y sont en mélange et la masse moléculaire moyenne ne varie donc pratiquement pas avec l'altitude.

La région située au-dessus de la mésopause est appelée thermosphère. La température y croît très rapidement et peut atteindre des valeurs comprises entre 500 et 2000 K selon les conditions de l'activité solaire. De plus, les conditions aéronomiques sont modifiées par rapport à celles des régions inférieures car l'oxygène atomique devient un constituant prépondérant. Ainsi, la masse moléculaire de l'air varie avec l'altitude. C'est pourquoi, par opposition au terme homosphère, cette région, caractérisée par une séparation des gaz selon leur masse moléculaire, porte le nom d'hétérosphère.

La stratosphère, qui fait l'objet de cette étude, est donc localisée entre $(12 + 4)$ km et 50 km environ. Cette région de l'atmosphère est caractérisée par une stabilité relativement grande, car on sait que le temps de résidence

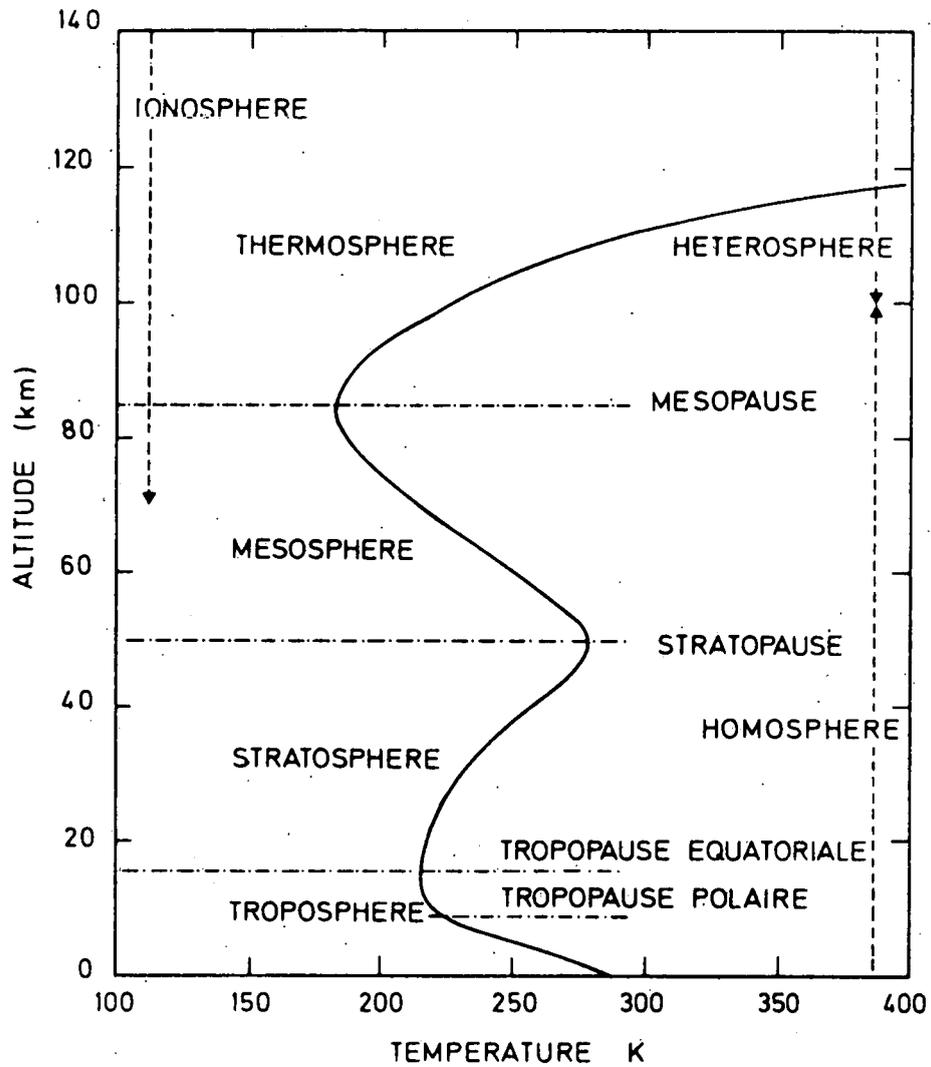


Fig. 1.1.- Nomenclature des couches atmosphériques, liée notamment à la structure thermique de l'atmosphère. D'après Murgatroyd (1970).

de "particules" injectées dans la stratosphère est de l'ordre de l'année alors que celui qui se rapporte à la troposphère n'est que de l'ordre du mois. Néanmoins des échanges advectifs et turbulents subsistent dans la stratosphère, mais malheureusement la circulation générale y est encore insuffisamment connue.

La stratosphère est également caractérisée par la présence du maximum de concentration de l'ozone atmosphérique qui absorbe le rayonnement ultraviolet abiotique et limite le spectre solaire au niveau du sol au voisinage de 300 nm. On sait, à la suite de nombreuses recherches que l'ozone est formé principalement au-dessus de 25 km, par des processus photochimiques et qu'il est transporté vers la stratosphère inférieure par des mécanismes d'échange. Ce gaz s'il était ramené aux conditions de pression et de température normales (760 mm Hg et 273 K) constituerait une couche de 0,25 à 0,50 cm d'épaisseur. Sa distribution verticale résulte d'un équilibre entre les mécanismes de production et de destruction chimique avec le transport atmosphérique.

Le but de ce premier chapitre est de présenter les principales données aéronomiques de la stratosphère et, en particulier d'indiquer les mécanismes atmosphériques qu'il convient de retenir pour les déterminations effectuées dans ce travail. Au paragraphe 1.2, on aborde les modèles physiques constituant la base de toute étude aéronomique; on précise ainsi les paramètres thermiques (température) et dynamiques (vents, coefficients d'échange) nécessaires à l'élaboration des modèles des constituants minoritaires de la stratosphère. Ensuite, le paragraphe 1.3, consacré à l'effet de la radiation solaire ultraviolette sur les gaz atmosphériques, précise le spectre solaire adopté et présente une image générale de la photochimie stratosphérique. Enfin, les observations de l'ozone font l'objet d'une description au paragraphe 1.4.

1.2. PARAMETRES ATMOSPHERIQUES

Les paramètres atmosphériques qu'il convient de connaître avant d'entreprendre toute étude aéronomique sont la température, la pression, la concentration moléculaire et la nature des constituants. La figure 1.2 présente la distribution, dans le plan méridien, de la température moyenne qui est adoptée dans ce travail. Cette carte est basée à la fois sur le travail théorique de Dopplick (1970) et sur les données de l'observation (Murgatroyd, 1970). Au niveau de la tropopause, la région la plus froide est située au-dessus des tropiques (~ 200 K) et la région la plus chaude au pôle d'été (~ 230 K). Dans la stratosphère supérieure, la température est d'autant plus élevée qu'on est proche du pôle d'été; à la stratopause, elle varie de 230 à 280 K. La carte qui est adoptée ici traduit en réalité des conditions moyennes et ne fait pas intervenir les variations soit sporadiques soit à caractère périodique. Lorsqu'on traitera un problème évolutif, on considérera que la température évolue entre sa valeur d'été et sa valeur d'hiver selon une loi sinusoïdale. Dans les analyses à une seule dimension (verticale), on adopte le profil standard de température du tableau 1.1.

La pression p de l'air est donnée par l'équation hydrostatique (voir p.ex. Nicolet, 1969)

$$dp = - \rho g dz \quad (1.1)$$

où ρ représente la masse volumique, g l'accélération due à la pesanteur à l'altitude z . On applique également l'équation d'un gaz parfait

$$p = n k T \quad (1.2)$$

où k est la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) et où n représente le

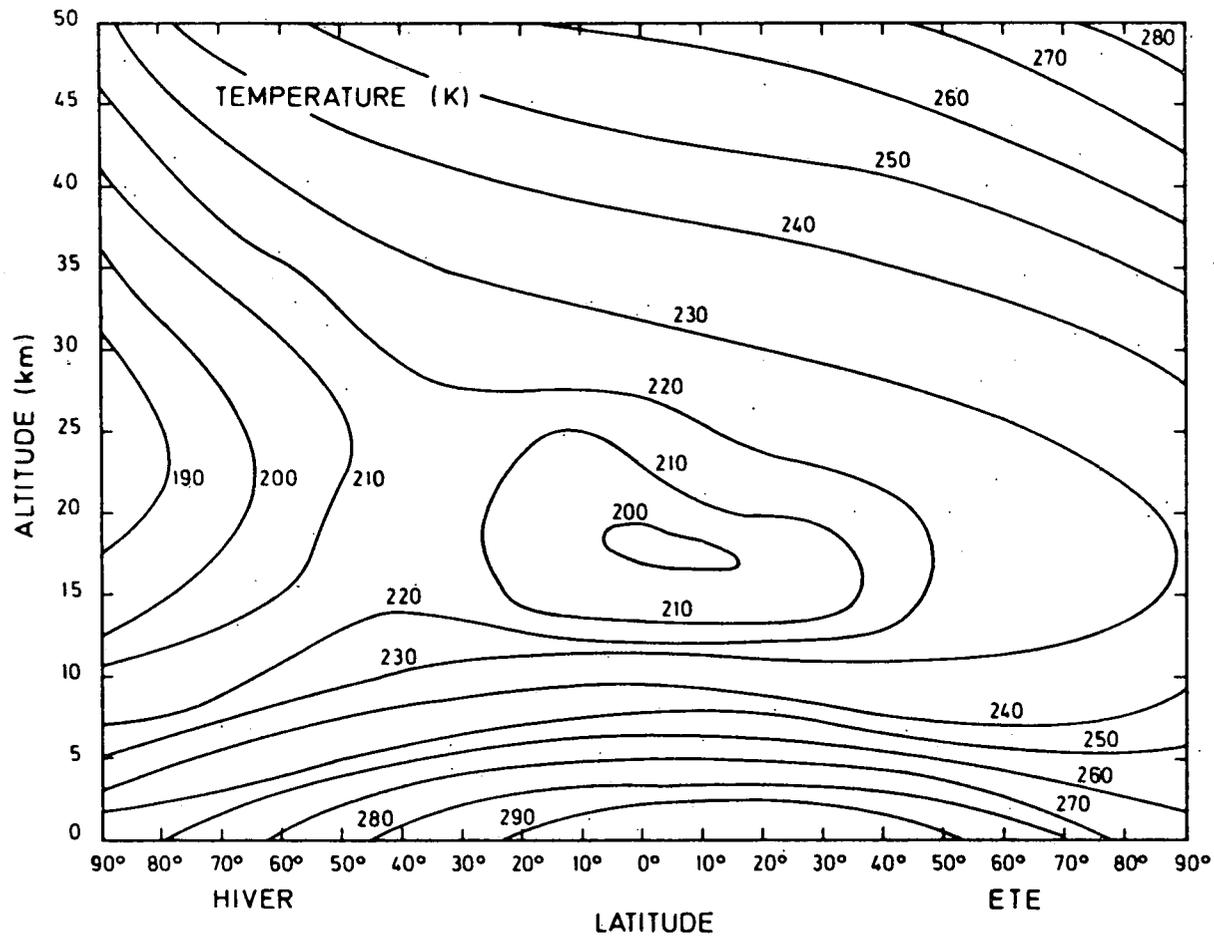


Fig. 1.2.- Distribution, dans le plan méridien, de la température. Valeurs adoptées dans ce travail. D'après Doplick (1970) pour la région située au-dessous de 30 km et d'après Murgatroyd (1970) pour la région située aux altitudes supérieures.

TABLEAU 1.1.- Paramètres physiques de l'atmosphère au-dessous de 50 km d'altitude. Exemple de valeurs moyennes.

Altitude (km)	Température (K)	Echelle de hauteur atmosphérique (km)	Pression atmosphérique (mb)	Concentration totale (cm ⁻³)
0	274	8,0	1013,3	2,68 x 10 ¹⁹
5	247	7,2	525,3	1,54 x 10 ¹⁹
10	219	6,4	252,0	8,32 x 10 ¹⁸
15	211	6,2	113,1	3,88 x 10 ¹⁸
20	218	6,5	51,3	1,70 x 10 ¹⁸
25	227	6,7	24,0	7,65 x 10 ¹⁷
30	235	7,0	11,5	3,55 x 10 ¹⁷
35	252	7,5	5,8	1,66 x 10 ¹⁷
40	268	8,0	3,0	8,11 x 10 ¹⁶
45	274	8,2	1,6	4,26 x 10 ¹⁶
50	274	8,2	0,9	2,31 x 10 ¹⁶

nombre volumique de particules (ou la concentration) relié à ρ par l'expression

$$\rho = n m \quad (1.3)$$

où m est la masse moléculaire. En utilisant les relations (1.2) et (1.3), l'équation hydrostatique (1.1) s'écrit dans l'homosphère, où $dm/m = 0$,

$$\frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} = - \frac{dz}{H} \quad (1.4)$$

où H est défini par

$$H \equiv \frac{kT}{mg} \quad (1.5)$$

appelé l'échelle de hauteur atmosphérique.

La distribution verticale de la pression et du nombre volumique de l'air est alors donnée respectivement par

$$p(z) = p_0 \exp \left[- \int_{z_0}^z \frac{dh}{H(h)} \right] \quad (1.6a)$$

et

$$n(z) = \frac{n_0 T_0}{T(z)} \exp \left[- \int_{z_0}^z \frac{dh}{H(h)} \right] \quad (1.6b)$$

où l'indice 0 indique que la grandeur correspondante est déterminée à l'altitude z_0 . Dans les cas où l'échelle de hauteur varie peu avec l'altitude, on écrit souvent avec une approximation suffisante,

$$p(z) = p_0 \exp \left[- \frac{z - z_0}{H} \right] \quad (1.7a)$$

$$n(z) = n_0 \exp \left[- \frac{z - z_0}{H} \right] \quad (1.7b)$$

L'échelle de hauteur atmosphérique est, dans la stratosphère, de l'ordre de (7 ± 1) km; elle indique la différence de niveau qui traduit une diminution de la pression ou de la concentration d'un facteur $e (= 2,7)$. La distribution de tout composé atmosphérique peut être caractérisée de manière équivalente par sa concentration $n(z)$ ou par une échelle de hauteur $H_1(z)$. Lorsque cette dernière est égale à l'échelle de hauteur atmosphérique $H(z)$, le composé suit les conditions de mélange; sa fraction molaire est constante avec l'altitude. Le tableau 1.1 reprend les principaux paramètres atmosphériques du modèle unidimensionnel utilisé au cours des dernières années à l'Institut d'Aéronomie Spatiale. Lorsqu'on abordera le problème à deux dimensions, on supposera, en vue de simplifier les calculs, que la concentration totale ne varie pas avec la latitude et la saison.

Depuis de nombreuses années, des travaux de recherche se sont attachés à approfondir la météorologie de la stratosphère. Mais la connaissance des processus dynamiques est loin d'être complète, en particulier dans le cas des divers échanges entre la stratosphère et la troposphère.

Déjà, les mesures de la distribution de la vapeur d'eau par Brewer (1949) et de l'ozone par Dobson (1956) avaient conduit ces auteurs à proposer l'existence de courants atmosphériques transportant les constituants minoritaires et à établir ainsi un modèle simple de la circulation générale de l'atmosphère inférieure. D'autre part, Murgatroyd et Singleton (1961), en étudiant la répartition des sources et des déperditions de chaleur dans la stratosphère et la mésosphère avaient précisé les hypothèses formulées par Brewer et Dobson en proposant un modèle atmosphérique caractérisé par des mouvements d'air ascendants au-dessus des régions tropicales et, au sein de la stratosphère, un courant dirigé vers les régions polaires. Ces auteurs, tout en précisant comme ordre de grandeur des composantes verticale et horizontale du vent respectivement $10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ et 10^2 cm s^{-1} , avaient indiqué l'existence d'une variation saisonnière de ces vents

et avaient envisagé d'autres types possibles de transport. Des difficultés ont cependant apparues lorsqu'il s'est agi d'expliquer la dispersion des nuages radioactifs de tungstène 185 produit par les explosions nucléaires. Les modèles, qui expliquaient le transport des substances-traces par la seule circulation générale, ne pouvaient simuler correctement l'élargissement des nuages autour de leur centre qui se meut relativement lentement. Les travaux de Feely et Spar (1960) et de Newell (1960, 1963) ont alors assigné à la diffusion turbulente un rôle au moins aussi important qu'au transport par advection. Dans le même ordre d'idées, Reed et German (1965) puis Davidson et al (1966) ont alors introduit une simulation mathématique de la dispersion des particules radioactives après avoir établi un formalisme de la diffusion turbulente à grande échelle. Ils ont ainsi déterminé la valeur des coefficients d'échange qui permet une représentation adéquate du transport atmosphérique par ce formalisme. Cependant, dans un modèle similaire, qui prend, cependant, en compte l'effet des vents, Gudiksen et al (1968) ont montré qu'une reproduction correcte de la dispersion du tungstène était encore possible à condition d'adopter une diffusivité 8 fois plus faible qu'en l'absence de vents.

La première contribution au transport atmosphérique est l'advection (*) due à la circulation générale moyenne. Récemment, Cunnold et al (1974, 1975) ont établi à l'aide d'un modèle météorologique très élaboré les principaux paramètres physiques de la stratosphère et de la mésosphère et, en particulier, la fonction de courant décrivant les mouvements advectifs. La figure 1.3 montre la circulation méridionale obtenue par ces auteurs; on observe clairement une structure à 3 cellules dans la troposphère et à 2 cellules dans la stratosphère, en bon accord avec les données de Vincent (1968) et les résultats de Louis (1974). Cette carte sera adoptée pour décrire le transport advectif des composés mineurs dans le plan méridien.

En coordonnées sphériques, la composante latitudinale du vent est donnée à partir de la fonction de courant ψ par (voir p. ex. Louis, 1974)

(*) Dans ce travail, la notion d'advection doit être considérée dans son sens le plus large. Il s'agit de mouvements d'air à grande échelle décrits par une composante horizontale en général beaucoup plus intense que la composante verticale.

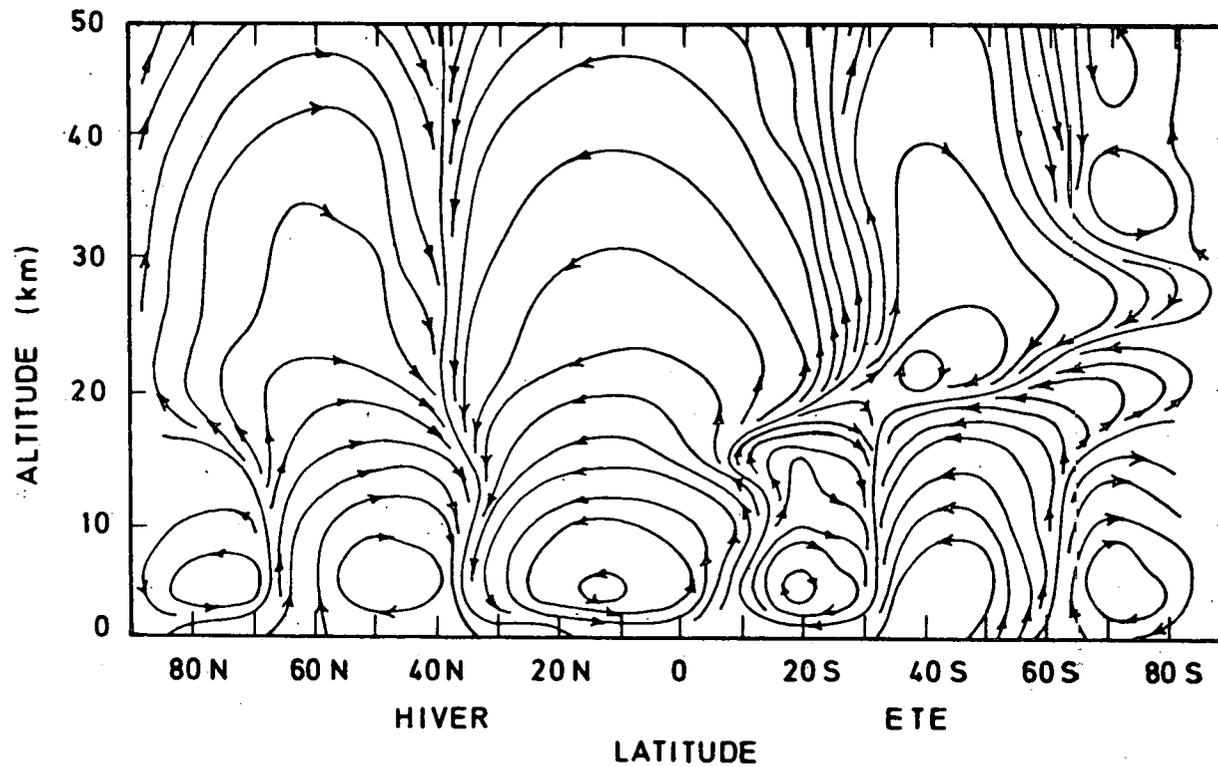


Fig. 1.3.- Circulation méridionale dans la stratosphère. Données adoptées dans ce travail, d'après le modèle mathématique de Cunnold et al (1975).

$$v = \frac{1}{2\pi r \rho \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (1.13a)$$

et la composante radiale par

$$w = \frac{-1}{2\pi r^2 \rho \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (1.13b)$$

si r et θ représentent respectivement la distance du point considéré mesuré à partir du centre de la terre et θ la colatitude. Les composantes "horizontales" et "verticales" de la partie advective du flux sont alors données simplement par

$$\phi_y^{adv} = n v \quad (1.14a)$$

$$\phi_z^{adv} = n w . \quad (1.14b)$$

La diffusion turbulente, qui constitue la seconde contribution importante au transport atmosphérique, a été introduite par Lettau (1951) et utilisée par différents auteurs pour déterminer la distribution verticale des composés mineurs dans l'homosphère. Lettau, dans son approche de la question, a supposé qu'un flux par diffusion turbulente prend naissance dès que le gradient de la densité des gaz diffère de sa valeur d'équilibre, sous l'effet de forces extérieures. Comme les conditions d'équilibre sont satisfaites lorsque le gaz suit des conditions de mélange, il a proposé une expression du type

$$\phi^{turb} = -K n(M) \frac{\partial f}{\partial z} \quad (1.15)$$

où f représente la fraction molaire du gaz considéré, c'est-à-dire le rapport de sa concentration volumique à la concentration atmosphérique totale $n(M)$ et où K est le coefficient d'échange (ou diffusivité turbulente)

exprimé en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Ce formalisme ne considère pas les mécanismes physiques propres à la turbulence mais indique que, pour une valeur élevée de K, la distribution des composés mineurs se rapproche davantage des conditions de mélange. Le coefficient de diffusion turbulente doit donc être considéré comme un paramètre macroscopique ajustable dont la valeur qui varie avec la saison et la latitude est encore insuffisamment connue pour les applications aéronomiques. Son introduction est, en réalité, basée sur des considérations qui font intervenir l'échelle de turbulence. Mais, de manière plus simple, il est possible de déterminer une distribution de K à partir de la connaissance du temps moyen de résidence des particules au sein de l'atmosphère. Ce temps τ_R est en effet directement lié à l'échelle de hauteur atmosphérique H et à la diffusivité K par l'expression (voir p. ex. Lettau, 1951)

$$\tau_R = \frac{H^2}{K} \quad (1.16)$$

Dans la troposphère, où $H = 7 \text{ km}$ et où le temps de résidence est de l'ordre de 1 mois, on peut adopter pour K une valeur voisine de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Par contre, dans la stratosphère, où $H = 6,5 \text{ km}$ et où ce temps varie entre 1 et 2 ans, la valeur de K doit décroître et on peut choisir une valeur généralement comprise entre 10^3 et $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans le cadre des modèles à une dimension, (verticale), différents profils du coefficient $K(z)$ ont été construits en se basant sur diverses données expérimentales et ont été proposés dans la littérature. Certains d'entre eux (Wofsy et Mc Elroy, 1973; Hunten, 1975) ont été déterminés de manière à obtenir une représentation de la distribution verticale du méthane conforme aux quelques observations actuelles. D'autres (Chang, 1973) ont été adoptés pour être compatibles avec les mesures de la dispersion du tungstène 182 injecté dans la stratosphère par les bombes atomiques. La figure 1.4.a montre la distribution des coefficients d'échange utilisée par différents auteurs dont les travaux seront discutés ultérieurement et la figure 1.4.b présente trois profils de K adoptés dans ce travail, dans le but de réaliser une étude paramétrique.

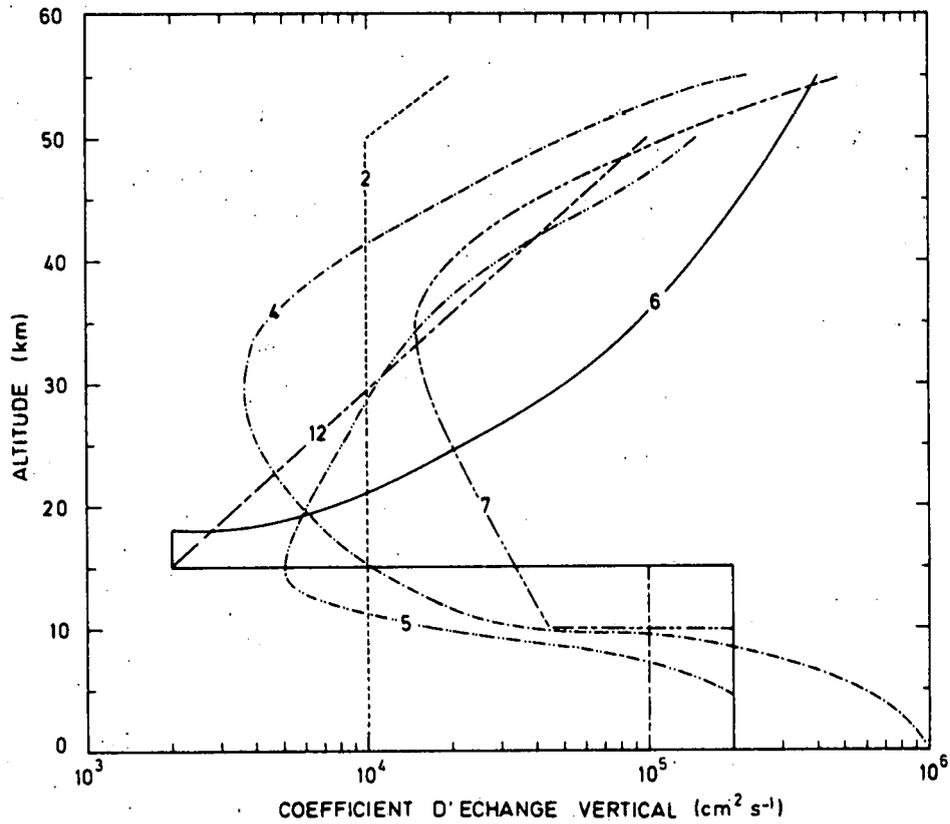


Fig. 1.4.a. - Distribution verticale du coefficient d'échange, adoptée par divers auteurs pour décrire le transport vertical. Courbe 2 : Crutzen (1974); courbe 4 : Chang et al (1973); courbe 5 : Stewart (1973); courbe 6 : Mc Elroy et al (1974); courbe 7 : Whitten et Turco (1973); courbe 12 : Hunten (1975).

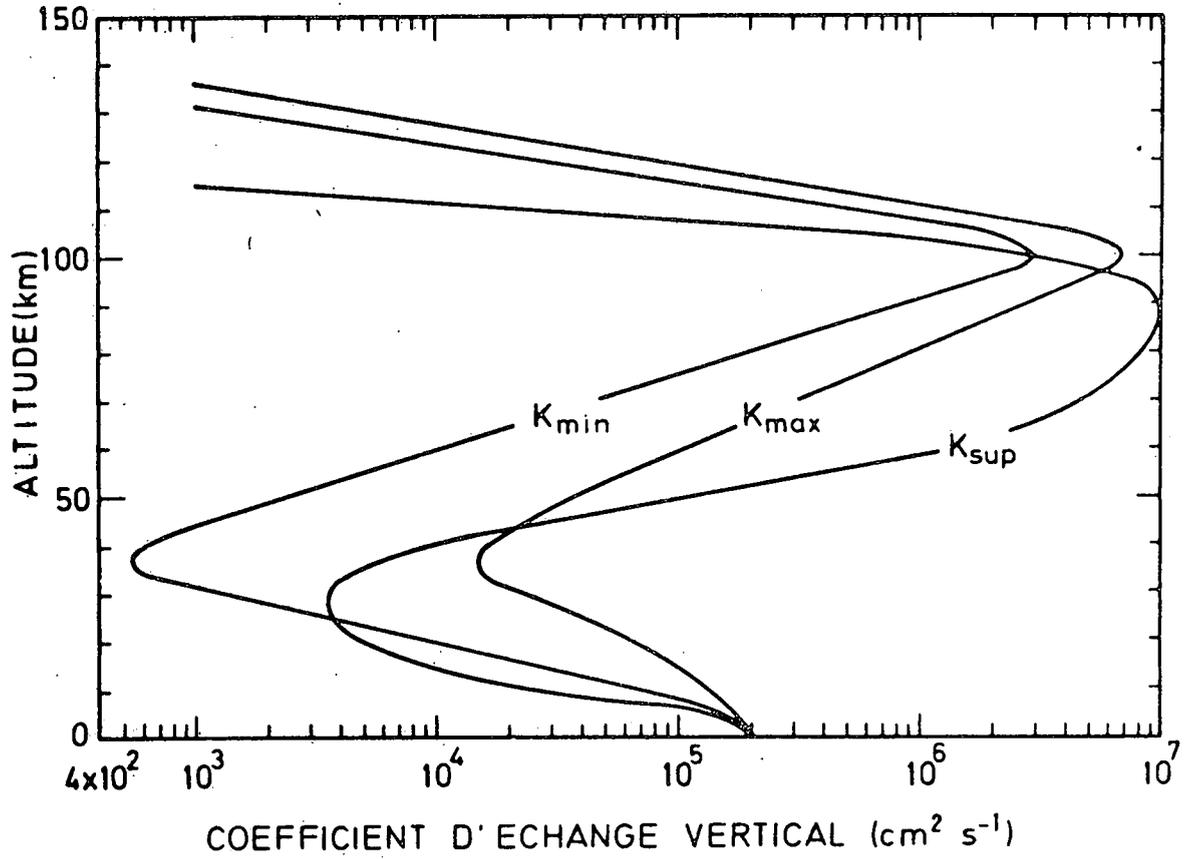


Fig. 1.4.b.- Distributions verticales du coefficient d'échange adoptées dans ce travail pour traiter les problèmes unidimensionnels.

Lorsqu'on traite le problème à deux dimensions dans le plan méridien, il faut envisager le caractère anisotrope de l'atmosphère. L'utilisation des expressions

$$\phi_y = - n(M) K_y \frac{\partial f}{\partial y} \quad (1.17a)$$

$$\phi_z = - n(M) K_z \frac{\partial f}{\partial z} \quad (1.17b)$$

adoptées notamment par Machta et List (1959), par Prabhakara (1963) et par Jessen (1973) permet d'envisager une diffusion horizontale et verticale; cependant, l'application de ces relations ne permet pas une représentation correcte du flux turbulent d'ozone (Newell, 1961) dans la stratosphère inférieure. Le flux méridional y est, en effet, dirigé vers les régions à densité plus élevée, ce qui ne peut être représenté par les expressions (1.17). Comme, de plus, il existe une corrélation entre le transport vertical et horizontal (Molla et Loisel, 1962), on doit écrire (Reed et German, 1965) une expression plus générale

$$\phi_y = - n(M) \left[K_{yy} \frac{\partial f}{\partial y} + K_{yz} \frac{\partial f}{\partial z} \right] \quad (1.18a)$$

$$\phi_z = - n(M) \left[K_{zy} \frac{\partial f}{\partial y} + K_{zz} \frac{\partial f}{\partial z} \right] \quad (1.18b)$$

où K_{ij} représente les composantes d'un tenseur de diffusivité qui est supposé symétrique.

Pour préciser le sens physique de ces paramètres d'échange, Reed et German (1965) ont établi un formalisme simple qui permet une estimation numérique des composantes K_{ij} . Ainsi, on peut considérer qu'un élément de volume d'air, dont les caractéristiques sont fixées par celles de son environnement, se déplace d'une distance l (longueur de mélange) dans une direction arbitraire formant avec l'horizontale un angle α , puis se mélange

soudainement et complètement avec l'air de son nouvel environnement. En milieu turbulent, l'angle α peut être séparé en une composante moyenne $\bar{\alpha}$ et une composante aléatoire α' . Reed et German ont montré qu'il existe entre les composantes K_{ij} les relations

$$K_{yz} = K_{zy} = \bar{\alpha} K_{yy} \quad (1.19)$$

$$K_{zz} = (\bar{\alpha}^2 + \overline{\alpha'^2}) K_{yy} \quad (1.20)$$

qui indiquent que K_{yy} et K_{zz} sont nécessairement du même signe (positif) mais que l'angle $\bar{\alpha}$ (qui peut être positif ou négatif) détermine le signe de K_{yz} . Des conclusions analogues ont été obtenues pour le transport des quantités de mouvement et des quantités de chaleur. Les expressions analytiques se présentent dans le dernier cas sous des formes identiques (voir par ex. Rao-Vupputuri, 1973) à celles qui ont été exposées ici, mais le rapport de mélange f doit être remplacé par la température potentielle θ . De plus, il est supposé - mais non démontré - que les coefficients de diffusion prennent des valeurs identiques dans les applications au rapport de mélange et aux quantités de chaleur.

Reed et German (1965) ont déterminé des valeurs de K_{ij} à 16, 21 et 24 km entre 10° et 80° N de latitude. Dans ce but, ils ont d'abord calculé la valeur de K_{yy} à 50°N à partir des données de température et du flux de chaleur fournies par Peixoto (1960). Ils ont ensuite supposé que K_{yy} était proportionnel à la variance de la composante méridionale du vent et, en faisant usage des données de Buch (1954), Murakami (1962) et Peng (1963), ont extrapolé les valeurs de K_{yy} à toutes les latitudes considérées. K_{yz} a alors été déterminé par une relation du type (1.18.a) où le rapport de mélange f est remplacé par la température potentielle θ , grâce aux données de flux de chaleur et de températures données par Oort (1963). A l'aide de l'équation (1.20), Reed et German ont alors estimé $\overline{\alpha'^2}$ à l'équateur en y supposant, par raison de symétrie, $\bar{\alpha} = 0$ et en adoptant pour K_{zz} la valeur de $10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ déduite des observations de la dispersion du tungstène

185. En supposant arbitrairement que α^2 reste constant avec la latitude et l'altitude, le coefficient de diffusion verticale K_{zz} est alors calculé par la relation (1.20).

Gudiksen, Fairhall et Reed (1968) ont extrapolé les données de Reed et German (1965) jusqu'aux altitudes de 27 km vers le haut et de 9 km vers le bas et tenté de déterminer la variation saisonnière des coefficients de diffusion. A nouveau, ils ont supposé que K_{yy} était proportionnel à la variance de la composante méridionale du vent dont la valeur a été empruntée aux travaux de Newell et al (1966) et aux données du US Weather Bureau. En supposant $\bar{\alpha}$ proportionnel à la pente des isentropes atmosphériques, le coefficient K_{yz} a été déterminé. Sa valeur à la tropopause a été estimée égale à zéro puisque la corrélation entre les composantes verticales et méridionales du vent y changent de signe. Gudiksen, Fairhall et Reed (1968) ont également déterminé la distribution du coefficient K_{zz} à partir de considérations de stabilité et, aux latitudes supérieures, en considérant le flux de carbone 14 au travers de la tropopause nécessaire pour expliquer son cycle dans les deux hémisphères. Les coefficients ainsi obtenus ont été utilisés pour calculer, dans un modèle latitude-altitude, la dispersion du tungstène 185 injecté dans la stratosphère tropicale durant l'été 1958. Il a été établi que la valeur des coefficients utilisée précédemment était trop élevée pour expliquer les observations. Les valeurs des coefficients K_{yy} et K_{yz} ont alors été réduites d'un facteur 8, 7, 8 et 10 respectivement dans les cas des valeurs d'hiver, de printemps, d'été et d'automne. K_{zz} a simultanément été réduit d'un facteur 2 pour toutes les saisons et pour les latitudes comprises entre l'équateur et 25°N. Cependant, cette réduction ne permet plus, d'après Hesstvedt (1973, 1974), de reconstituer la distribution observée d'ozone stratosphérique et elle a été rejetée par plusieurs auteurs de modèles stratosphériques.

En raison des différences importantes entre les valeurs des coefficients K de Reed et German (1965) et celles de Gudiksen, Fairhall et Reed (1968), Luther (1973) a procédé à une nouvelle analyse du problème. Il a appliqué la méthode de Reed et German en utilisant cette fois comme

données de base les températures, les flux de chaleur et les variances de la composante méridionale du vent rassemblés par Oort et Rasmusson (1971) et observés entre les années 1958 et 1963 au-dessous de 20 km d'altitude. Entre 20 et 60 km, le coefficient K_{yy} a été déterminé à partir des données de Newell. Cependant, en raison de l'absence de données concernant le flux de chaleur, au-dessus de 20 km, Luther s'est borné à considérer que K_{yz} décroît linéairement avec l'altitude pour atteindre une valeur nulle à 60 km. Enfin, le coefficient de diffusion verticale K_{zz} a été déterminé par l'expression (1.20) mais, au-dessus de 20 km, il a été extrapolé d'après l'allure du profil de ce coefficient proposé par Wofsy et McElroy (1973).

D'autres travaux ont également abordé le problème de la recherche de K_{ij} (Karol, 1972; Hoffert, 1973; Louis, 1974) et des cartes de coefficients d'échange par turbulence ont été publiées.

L'examen de la figure 1.5 (Luther, 1973) montre que le coefficient K_{yy} présente un maximum durant l'hiver, décroît rapidement après le mois de février et atteint une valeur minimale au cours de l'été. Dans la stratosphère, K_{yy} varie peu avec la latitude durant l'été mais, dans la troposphère, il passe par un maximum vers 35° de latitude. Au cours de l'hiver, K_{yy} s'accroît au fur et à mesure que l'on se rapproche du pôle. Le coefficient anisotrope K_{yz} est de signe opposé dans les hémisphères Nord et Sud. Sa valeur passe donc par zéro à proximité de l'équateur. On peut montrer que K_{yz} doit aussi s'annuler aux pôles en raison de la symétrie du modèle mathématique par rapport à l'axe des pôles. On constate sur les figures 1.6 que K_{yz} passe aux latitudes moyennes, par un maximum qui est plus intense durant l'hiver que l'été. Le coefficient K_{zz} passe également par une valeur maximale aux latitudes moyennes. Dans ce cas, ce sont les valeurs troposphériques présentées par Gudiksen et al qui sont les plus élevées et celles présentées par Luther qui sont les plus basses. Par contre, dans la stratosphère, ce sont les résultats de Luther qui donnent les valeurs les plus fortes.

Les incertitudes, qui caractérisent la distribution des coefficients d'échange par turbulence, nous ont conduit à adopter dans ce travail deux modèles décrivant le transport méridional. Dans le premier cas, (modèle A),

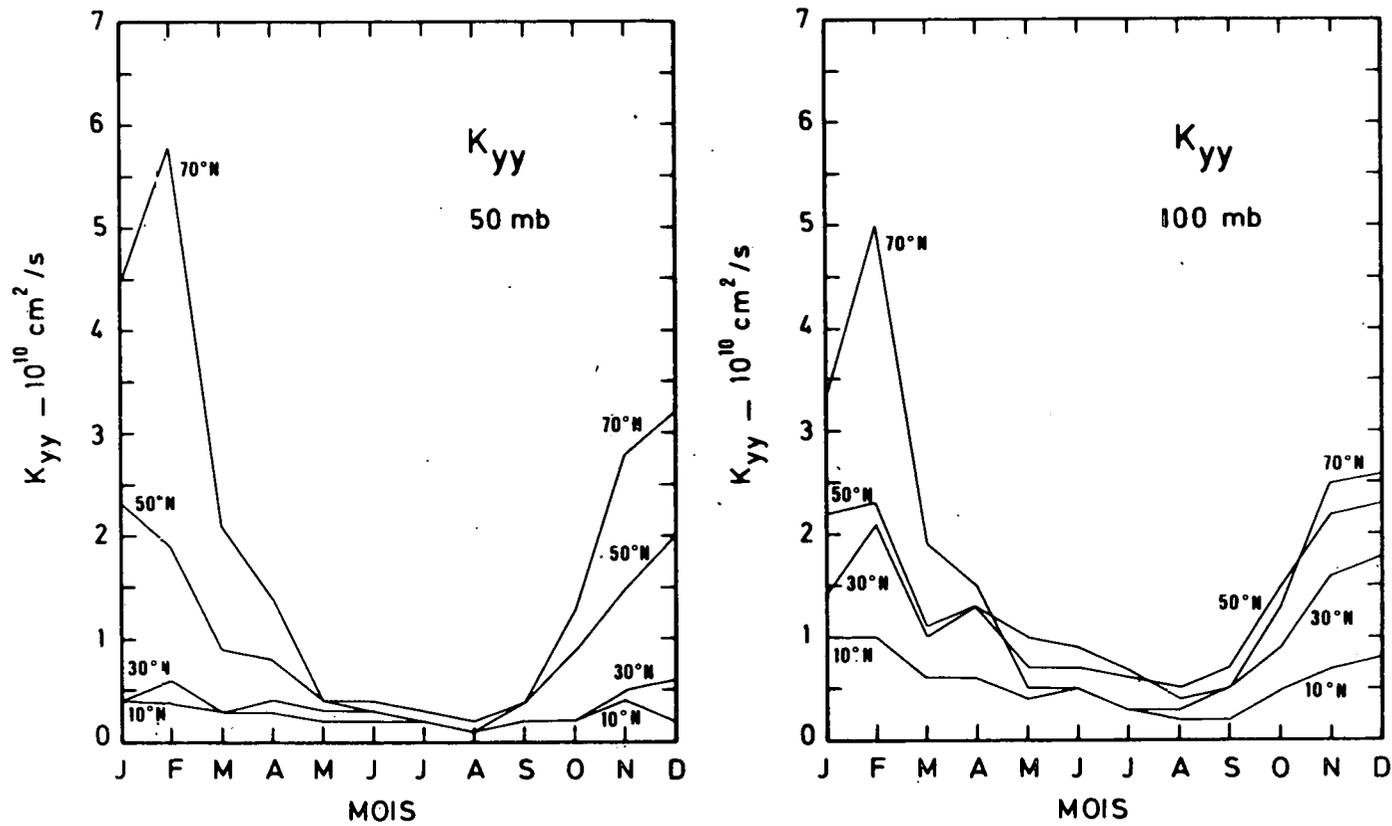


Fig. 1.5.- Variation en fonction du mois de l'année du coefficient d'échange K_{yy} déterminé par Luther (1973) à diverses latitudes et aux altitudes correspondant respectivement à la pression de 50 et de 100 mb.

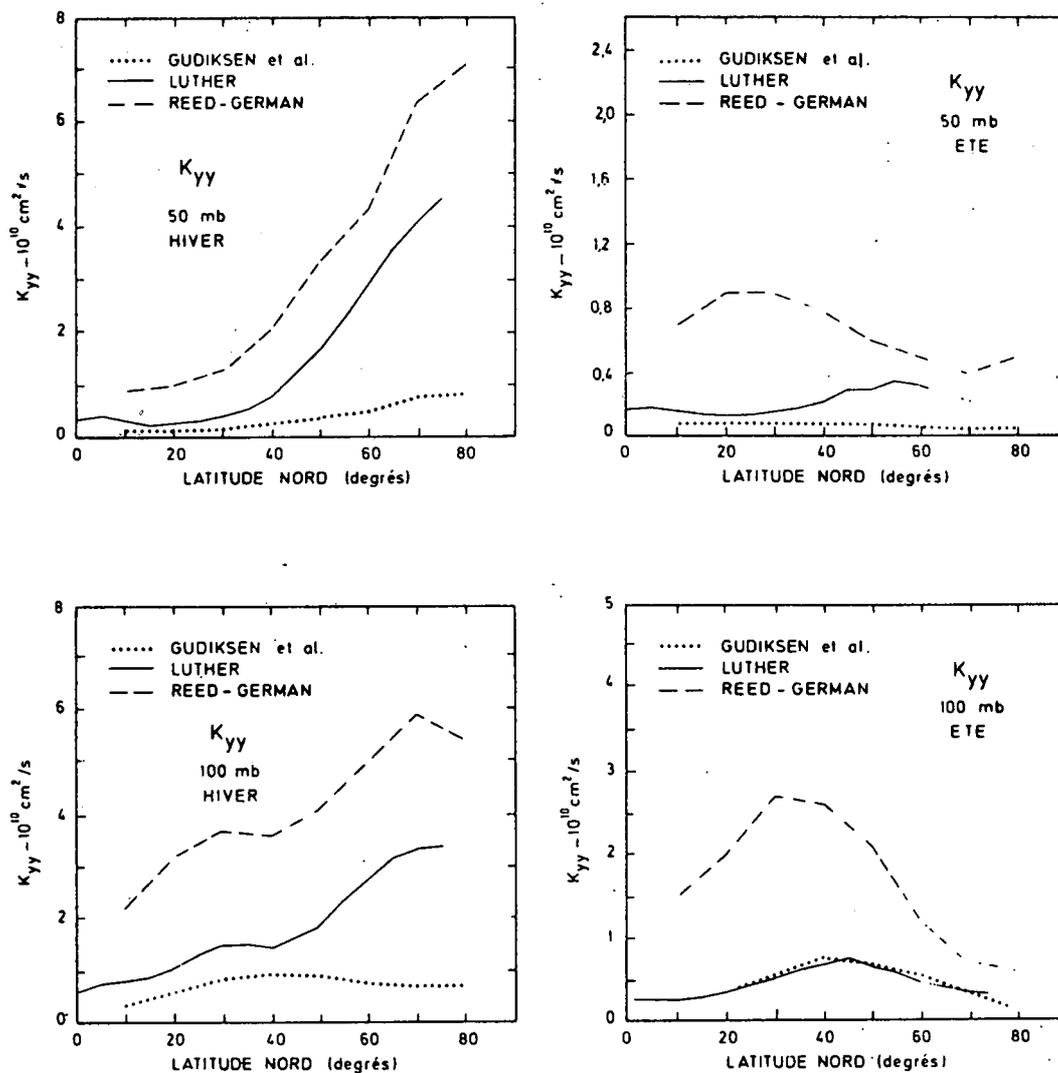


Fig. 1.6.a.- Distribution latitudinale du coefficient d'échange K_{yy} selon différents auteurs. Valeurs déterminées pour des conditions d'hiver et d'été ainsi que pour des altitudes correspondant respectivement à la pression de 50 et 100 mb.

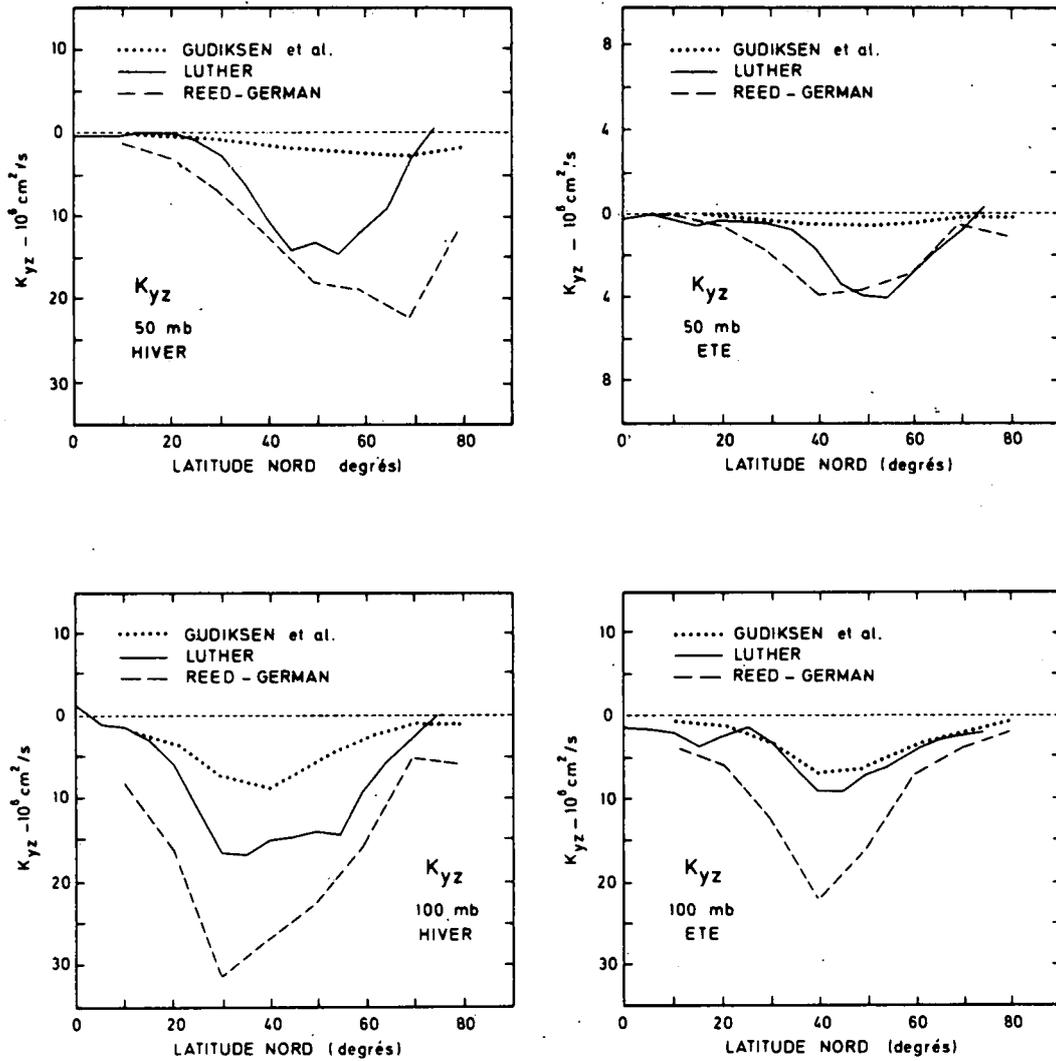


Fig. 1.6.b.- Distribution latitudinale du coefficient d'échange K_{yz} selon différents auteurs. Valeurs déterminées pour des conditions d'hiver et d'été ainsi que pour des altitudes correspondant respectivement à la pression de 50 et 100 mb.

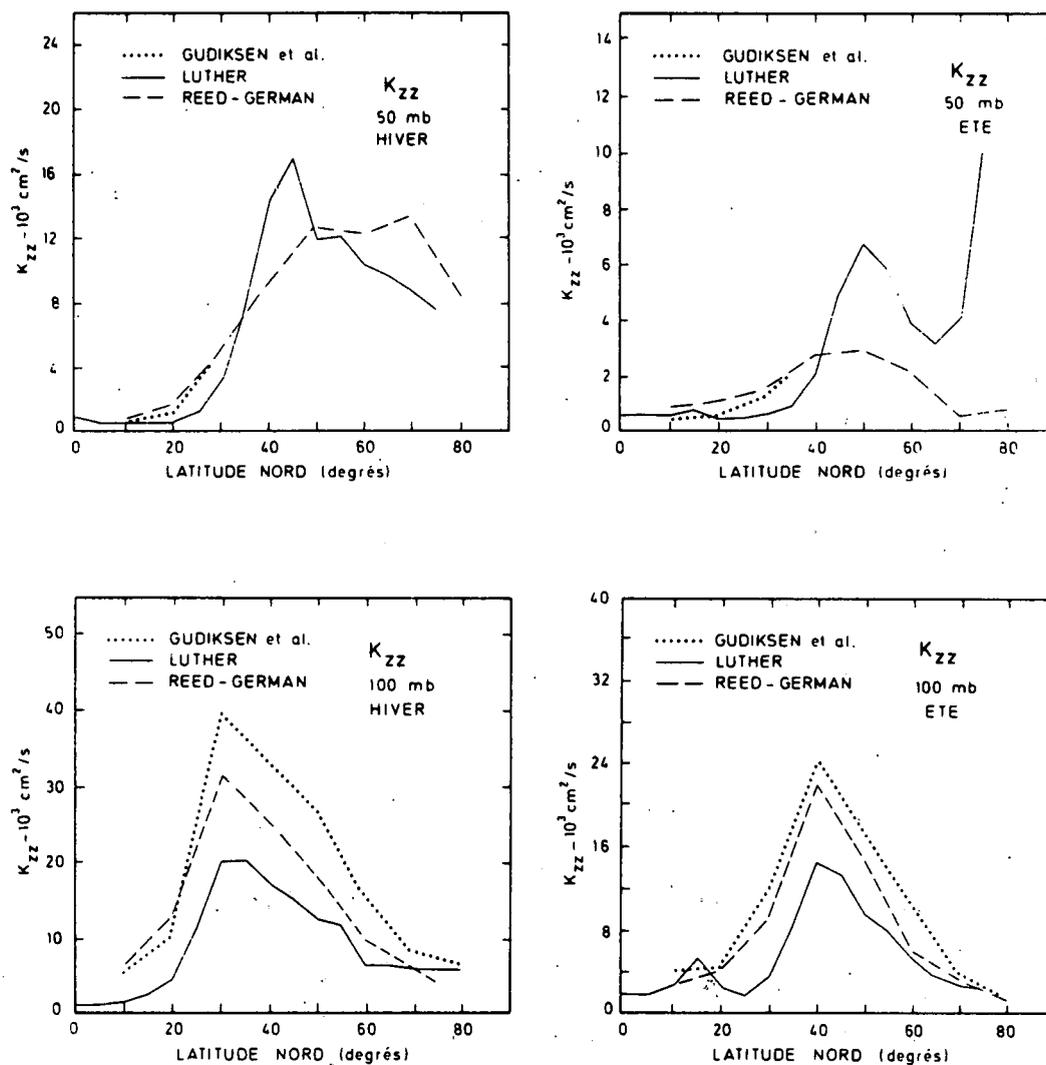


Fig. 1.6.c.- Distribution latitudinale du coefficient d'échange K_{zz} selon différents auteurs. Valeurs déterminées pour des conditions d'hiver et d'été ainsi que pour des altitudes correspondant respectivement à la pression de 50 et de 100 mb.

on tient compte, d'une part, des vents tels qu'ils sont précisés par Cunnold et al (1974) et, d'autre part, on adopte pour les 3 coefficients K_{ij} des profils qui tiennent compte d'une certaine façon des résultats que nous avons analysés plus haut ; ces profils sont ajustés dans les deux hémisphères de manière à retrouver une carte de distribution d'ozone proche de l'observation. Dans le second cas (modèle B), on considère simplement que les valeurs de K_{yy} et K_{zz} sont constantes dans tout le domaine atmosphérique égales respectivement à $10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. L'effet des vents n'est pas introduit, mais on en tient compte indirectement en adoptant également un coefficient K_{yz} de manière à obtenir la distribution verticale et horizontale d'ozone conforme à l'observation.

Une approche moins empirique pour caractériser le transport des composés mineurs semble, à l'heure actuelle, difficile à réaliser. Les différences importantes, qui subsistent entre les valeurs fournies pour les coefficients de transport par les différents travaux, indiquent bien qu'il n'est pas possible d'obtenir mieux que des ordres de grandeur. D'autre part, la séparation des effets advectifs et turbulents n'est pas univoque et les valeurs obtenues peuvent différer selon que l'on considère pour leur détermination le transport de chaleur, celui de la vapeur d'eau, celui de l'ozone ou celui de particules radioactives.

1.3. LES PROCESSUS AERONOMIQUES FONDAMENTAUX DE LA STRATOSPHERE

L'action des photons solaires sur les gaz de l'atmosphère constitue le point de départ de tout processus aéronomique. Dans la stratosphère, l'effet principal est la photodissociation de l'oxygène par le rayonnement de longueurs d'onde supérieures à 180 nm qui n'est pas absorbé dans les couches supérieures. A la suite de cette photodissociation des réactions chimiques apparaissent et influencent particulièrement la distribution des constituants minoritaires de la stratosphère.

La photodissociation d'une molécule dans l'intervalle de longueur d'onde $d\lambda$ est proportionnelle au flux solaire $q_\lambda d\lambda$ et à la section efficace de dissociation $\sigma_\lambda \epsilon_\lambda$ de la molécule considérée. Celle-ci est le produit de la section efficace d'absorption σ_λ par la fraction ϵ_λ de la lumière absorbée donnant lieu à une photodissociation. Le coefficient de photodissociation J pour le domaine spectral envisagé est donné par

$$J = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \epsilon_\lambda \sigma_\lambda q_\lambda d\lambda \quad (1.21)$$

où λ_A et λ_B représentent les deux limites considérées.

La section efficace d'absorption et la fraction donnant lieu à la dissociation sont le résultat de déterminations expérimentales. Dans ce travail, nous utilisons l'analyse synthétique des sections efficaces présentée par Ackerman (1971) pour les composés de l'oxygène et par Brasseur et al (1975) pour les composés de l'azote. La figure 1.7 indique l'allure des sections efficaces d'absorption des constituants jouant un rôle dans les diverses déterminations de ce travail.

Le spectre solaire aux confins de l'atmosphère (figs. 1.8 et 1.9 d'après Simon, 1975) doit être connu en vue de déterminer les coefficients de photodissociation des différents constituants stratosphériques.

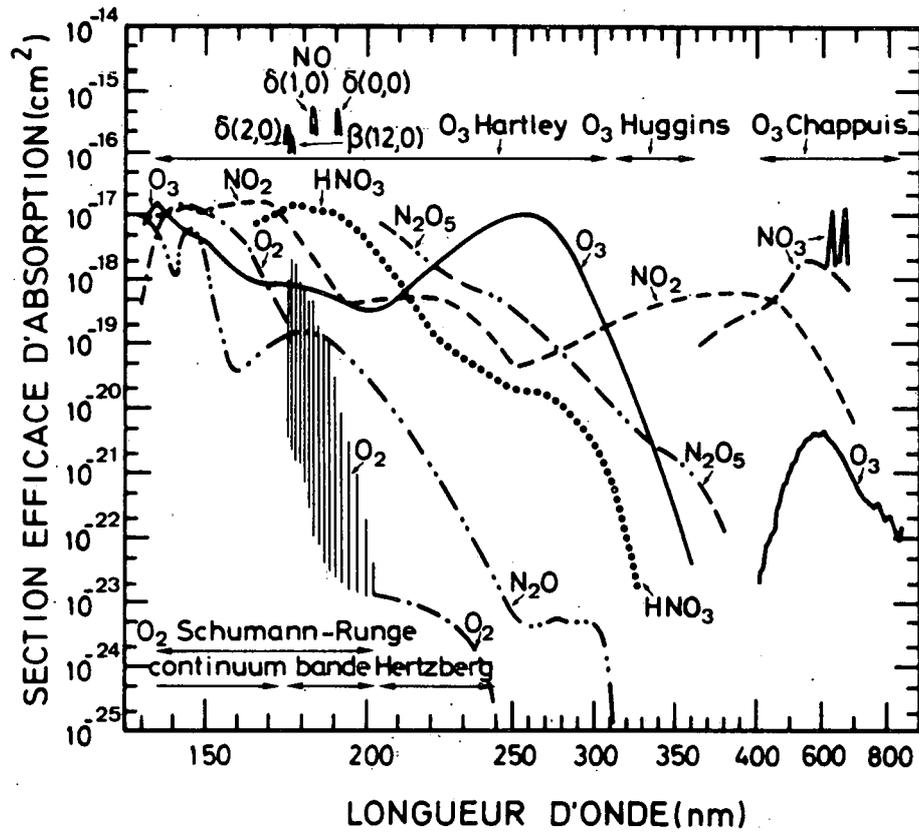


Fig. 1.7.- Allure du spectre des sections efficaces d'absorption se rapportant aux constituants envisagés dans ce travail. D'après Shimazaki et Ogawa (1974).

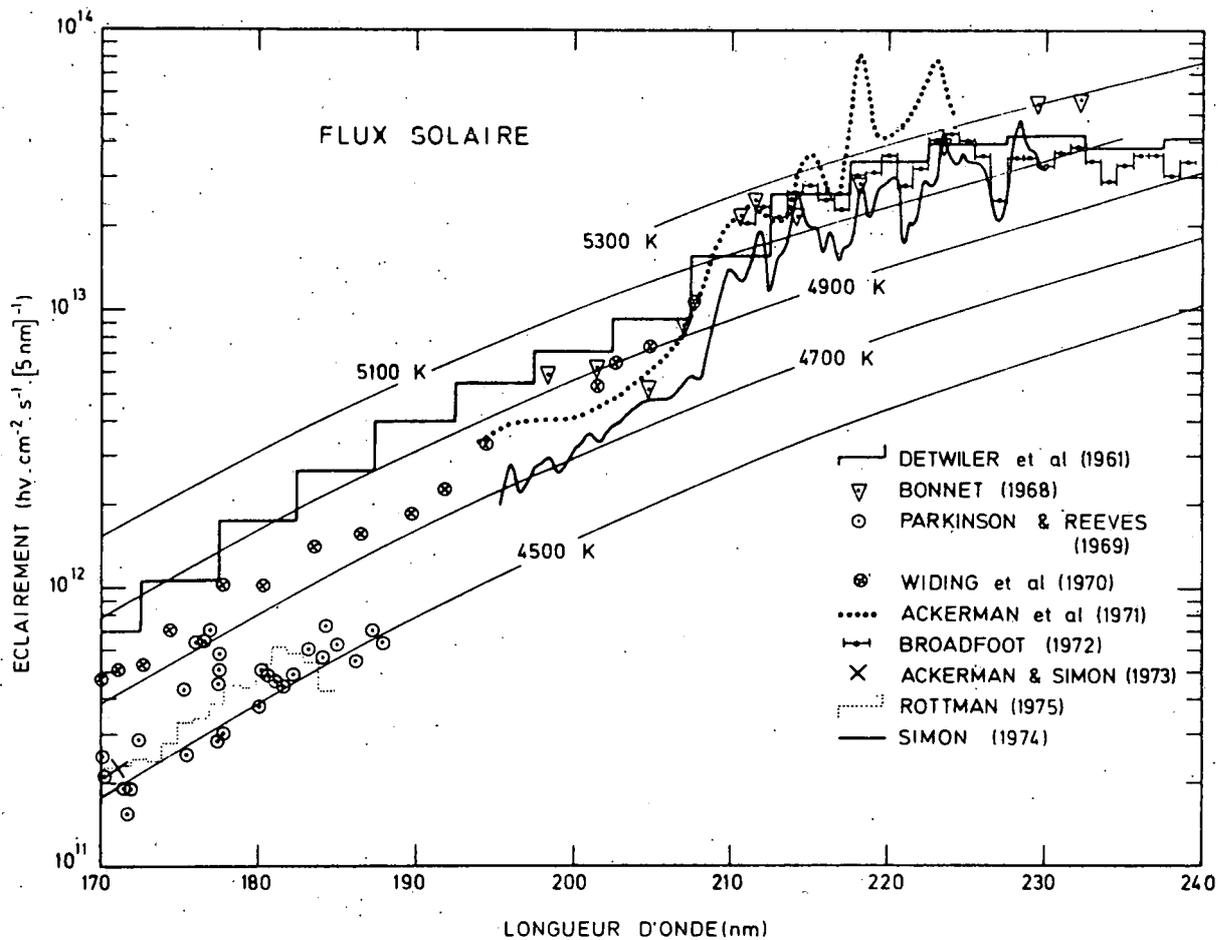


Fig. 1.8.- Distribution spectrale du flux solaire aux confins de l'atmosphère, dans le domaine de longueur d'onde compris entre 170 et 240 nm. Les distributions correspondant à diverses températures équivalentes du corps noir sont indiquées. D'après Simon (1974).

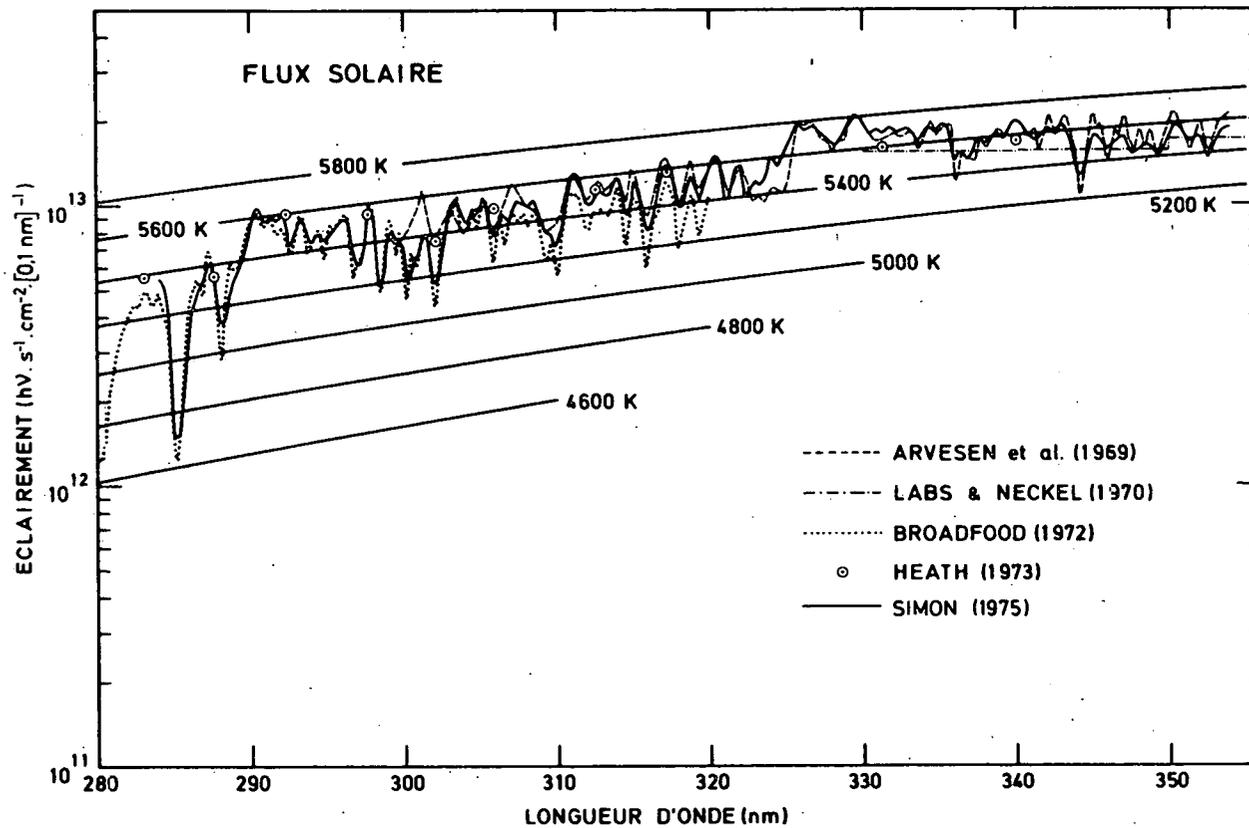


Fig. 1.9.- Distribution spectrale du flux solaire aux confins de l'atmosphère, dans le domaine de longueur d'onde compris entre 280 et 350 nm. Les distributions correspondant à différentes températures équivalentes du corps noir sont indiquées. D'après Simon (1975).

Ackerman (1971) et, plus récemment, Simon (1975) ont fourni des valeurs du flux solaire extraterrestre intégrées sur des intervalles de 500 cm^{-1} entre la raie Lyman α à 121,6 nm et 310 nm, sur des intervalles de 5 nm pour les longueurs d'onde comprises entre 310 et 650 nm et, enfin, sur des intervalles de 10 nm aux longueurs d'onde supérieures. Les valeurs adoptées dans ce travail sont indiquées au tableau 1.2.

L'atténuation de l'ultraviolet solaire dans la stratosphère est due presque exclusivement à son absorption par l'oxygène moléculaire et par l'ozone. Il faut cependant noter que la diffusion (scattering) par les molécules et les poussières peut jouer un certain rôle dans la stratosphère inférieure mais elle intervient surtout dans la troposphère. Si q_λ représente la densité spectrale du flux solaire à la longueur d'onde λ , son affaiblissement par les molécules X_i de concentration $n(X_i)$, après avoir traversé une épaisseur élémentaire dl , est déterminé à partir de l'équation différentielle (voir par ex. Nicolet, 1952)

$$\frac{dq_\lambda}{q_\lambda} = - \sum_i \sigma_\lambda(X_i) n(X_i) \cdot dl \quad (1.22)$$

où $\sigma_\lambda(X_i)$ représente la section efficace d'absorption du constituant X_i à la longueur d'onde λ . Après intégration, il apparaît que la densité spectrale du flux varie avec l'altitude selon une loi exponentielle

$$q_\lambda(z) = q_{\lambda,\infty} e^{-\tau_\lambda(z)} \quad (1.23)$$

où $q_{\lambda,\infty}$ se rapporte aux confins de l'atmosphère et où $\tau_\lambda(z)$ représente l'épaisseur optique à l'altitude z qui vaut

$$\tau_\lambda(z) = \sec \chi \sum_i \int_z^\infty \sigma_\lambda(X_i, h) n(X_i, h) dh \quad (1.24)$$

Dans la plupart des cas, la section efficace d'absorption est indépendante de l'altitude et peut donc sortir de l'intégrale mais, il n'en est plus ainsi lorsque le spectre d'absorption varie fortement avec la température.

TABLEAU 1.2.- Flux de photons solaires q aux confins de l'atmosphère, sections efficaces d'absorption de O_2 et de O_3 , $\sigma(O_2)$ et $\sigma(O_3)$, par intervalles de longueur d'onde en nm. Valeurs adoptées dans ce travail, d'après Ackerman (1971).

N (1)	$\Delta\lambda$ (nm)	q ($cm^{-2} s^{-1}$)	$\sigma(O_2)$ (cm^2)	$\sigma(O_3)$ (cm^2)
51	183,5 - 185,2	$4,43 \cdot 10^{11}$	(2)	$6,88 \cdot 10^{-19}$
52	185,2 - 186,9	$4,95 \cdot 10^{11}$		$6,40 \cdot 10^{-19}$
53	186,9 - 188,7	$5,94 \cdot 10^{11}$		$5,88 \cdot 10^{-19}$
54	188,7 - 190,5	$6,59 \cdot 10^{11}$		$5,31 \cdot 10^{-19}$
55	190,5 - 192,3	$7,26 \cdot 10^{11}$		$4,80 \cdot 10^{-19}$
56	192,3 - 194,2	$9,85 \cdot 10^{11}$		$4,38 \cdot 10^{-19}$
57	194,2 - 196,1	$1,27 \cdot 10^{12}$		$4,11 \cdot 10^{-19}$
58	196,1 - 198,0	$1,01 \cdot 10^{12}$		$3,69 \cdot 10^{-19}$
59	198,0 - 200,0	$1,20 \cdot 10^{12}$		$3,30 \cdot 10^{-19}$
60	200,0 - 202,0	$1,44 \cdot 10^{12}$	(2)	$3,26 \cdot 10^{-19}$
61	202,0 - 204,1	$1,80 \cdot 10^{12}$	$1,14 \cdot 10^{-23}$	$3,26 \cdot 10^{-19}$
62	204,1 - 206,2	$2,08 \cdot 10^{12}$	$1,05 \cdot 10^{-23}$	$3,51 \cdot 10^{-19}$
63	206,2 - 208,3	$2,45 \cdot 10^{12}$	$10,00 \cdot 10^{-24}$	$4,11 \cdot 10^{-19}$
64	208,3 - 210,5	$5,09 \cdot 10^{12}$	$9,55 \cdot 10^{-24}$	$4,84 \cdot 10^{-19}$
65	210,5 - 212,8	$7,12 \cdot 10^{12}$	$8,93 \cdot 10^{-24}$	$6,26 \cdot 10^{-19}$
66	212,8 - 215,0	$9,23 \cdot 10^{12}$	$8,28 \cdot 10^{-24}$	$8,57 \cdot 10^{-19}$
67	215,0 - 217,4	$8,42 \cdot 10^{12}$	$7,60 \cdot 10^{-24}$	$1,17 \cdot 10^{-18}$
68	217,4 - 219,8	$1,20 \cdot 10^{13}$	$6,92 \cdot 10^{-24}$	$1,52 \cdot 10^{-18}$
69	219,8 - 222,2	$1,22 \cdot 10^{13}$	$6,28 \cdot 10^{-24}$	$1,97 \cdot 10^{-18}$
70	222,2 - 224,7	$1,77 \cdot 10^{13}$	$5,65 \cdot 10^{-24}$	$2,55 \cdot 10^{-18}$
71	224,7 - 227,3	$1,60 \cdot 10^{13}$	$5,03 \cdot 10^{-24}$	$3,24 \cdot 10^{-18}$
72	227,3 - 229,9	$1,96 \cdot 10^{13}$	$4,40 \cdot 10^{-24}$	$4,00 \cdot 10^{-18}$
73	229,9 - 232,6	$2,40 \cdot 10^{13}$	$3,76 \cdot 10^{-24}$	$4,83 \cdot 10^{-18}$
74	232,6 - 235,3	$2,25 \cdot 10^{13}$	$3,09 \cdot 10^{-24}$	$5,79 \cdot 10^{-18}$
75	235,3 - 238,1	$2,21 \cdot 10^{13}$	$2,44 \cdot 10^{-24}$	$6,86 \cdot 10^{-18}$

(1) Nomenclature des intervalles de longueur d'onde selon Ackerman (1971).

(2) Bandes de Schumann-Runge; voir Kockarts (1971).

TABLEAU 1.2.- (suite 1)

N (1)	$\Delta\lambda$ (nm)	q ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$\sigma(\text{O}_2)$ (cm^2)	$\sigma(\text{O}_3)$ (cm^2)
76	238,1 - 241,0	$2,32 \cdot 10^{13}$	$1,75 \cdot 10^{-24}$	$7,97 \cdot 10^{-18}$
77	241,0 - 243,9	$2,50 \cdot 10^{13}$	$6,74 \cdot 10^{-25}$	$9,00 \cdot 10^{-18}$
78	243,9 - 246,9	$2,73 \cdot 10^{13}$		$10,00 \cdot 10^{-18}$
79	246,9 - 250,0	$2,88 \cdot 10^{13}$		$1,07 \cdot 10^{-17}$
80	250,0 - 253,2	$3,02 \cdot 10^{13}$		$1,11 \cdot 10^{-17}$
81	253,2 - 256,4	$3,97 \cdot 10^{13}$		$1,12 \cdot 10^{-17}$
82	256,4 - 259,7	$7,13 \cdot 10^{13}$		$1,11 \cdot 10^{-17}$
83	259,7 - 263,2	$4,37 \cdot 10^{13}$		$1,03 \cdot 10^{-17}$
84	263,2 - 266,7	$1,12 \cdot 10^{14}$		$9,43 \cdot 10^{-18}$
85	266,7 - 270,3	$1,25 \cdot 10^{14}$		$8,23 \cdot 10^{-18}$
86	270,3 - 274,0	$1,16 \cdot 10^{14}$		$6,81 \cdot 10^{-18}$
87	274,0 - 277,8	$1,19 \cdot 10^{14}$		$5,31 \cdot 10^{-18}$
88	277,8 - 281,7	$1,38 \cdot 10^{14}$		$3,99 \cdot 10^{-18}$
89	281,7 - 285,7	$1,70 \cdot 10^{14}$		$2,84 \cdot 10^{-18}$
90	285,7 - 289,9	$2,46 \cdot 10^{14}$		$1,92 \cdot 10^{-18}$
91	289,9 - 294,1	$3,90 \cdot 10^{14}$		$1,14 \cdot 10^{-18}$
92	294,1 - 298,5	$3,99 \cdot 10^{14}$		$6,60 \cdot 10^{-19}$
93	298,5 - 303,0	$3,86 \cdot 10^{14}$		$3,69 \cdot 10^{-19}$
94	303,0 - 307,7	$5,08 \cdot 10^{14}$		$1,97 \cdot 10^{-19}$
95	307,7 - 312,5	$5,92 \cdot 10^{14}$		$1,05 \cdot 10^{-19}$
96	312,5 - 317,5	$6,05 \cdot 10^{14}$		$5,23 \cdot 10^{-20}$
97	317,5 - 322,5	$6,94 \cdot 10^{14}$		$2,91 \cdot 10^{-20}$
98	322,5 - 327,5	$8,12 \cdot 10^{14}$		$1,50 \cdot 10^{-20}$
99	327,5 - 332,5	$9,71 \cdot 10^{14}$		$7,78 \cdot 10^{-21}$
100	332,5 - 337,5	$8,97 \cdot 10^{14}$		$3,72 \cdot 10^{-21}$
101	337,5 - 342,5	$9,44 \cdot 10^{14}$		$1,71 \cdot 10^{-21}$
102	342,5 - 347,5	$1,01 \cdot 10^{15}$		$7,46 \cdot 10^{-22}$
103	347,5 - 352,5	$1,03 \cdot 10^{15}$		$2,66 \cdot 10^{-22}$
104	352,5 - 357,5	$1,03 \cdot 10^{15}$		$1,09 \cdot 10^{-22}$
105	357,5 - 362,5	$1,04 \cdot 10^{15}$		$5,49 \cdot 10^{-23}$

TABLEAU 1.2.- (suite 2).

N (1)	$\Delta\lambda$ (nm)	q ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$\sigma (O_2)$ (cm^2)	$\sigma (O_3)$ (cm^2)
106	362,5 - 367,5	$9,79 \cdot 10^{14}$		
107	367,5 - 372,5	$1,02 \cdot 10^{15}$		
108	372,5 - 377,5	$1,03 \cdot 10^{15}$		
109	377,5 - 382,5	$9,83 \cdot 10^{14}$		
110	382,5 - 387,5	$9,32 \cdot 10^{14}$		
111	387,5 - 392,5	$9,27 \cdot 10^{14}$		
112	392,5 - 397,5	$1,02 \cdot 10^{15}$		
113	397,5 - 402,5	$1,54 \cdot 10^{15}$		
114	402,5 - 407,5	$1,90 \cdot 10^{15}$		
115	407,5 - 412,5	$1,99 \cdot 10^{15}$		$2,91 \cdot 10^{-23}$
116	412,5 - 417,5	$1,99 \cdot 10^{15}$		$3,14 \cdot 10^{-23}$
117	417,5 - 422,5	$2,02 \cdot 10^{15}$		$3,99 \cdot 10^{-23}$
118	422,5 - 427,5	$2,01 \cdot 10^{15}$		$6,54 \cdot 10^{-23}$
119	427,5 - 432,5	$1,94 \cdot 10^{15}$		$6,83 \cdot 10^{-23}$
120	432,5 - 437,5	$1,98 \cdot 10^{15}$		$8,66 \cdot 10^{-23}$
121	437,5 - 442,5	$2,25 \cdot 10^{15}$		$1,25 \cdot 10^{-22}$
122	442,5 - 447,5	$2,39 \cdot 10^{15}$		$1,49 \cdot 10^{-22}$
123	447,5 - 452,5	$2,48 \cdot 10^{15}$		$1,71 \cdot 10^{-22}$
124	452,5 - 457,5	$2,49 \cdot 10^{15}$		$2,12 \cdot 10^{-22}$
125	457,5 - 462,5	$2,48 \cdot 10^{15}$		$3,57 \cdot 10^{-22}$
126	462,5 - 467,5	$2,50 \cdot 10^{15}$		$3,68 \cdot 10^{-22}$
127	467,5 - 472,5	$2,55 \cdot 10^{15}$		$4,06 \cdot 10^{-22}$
128	472,5 - 477,5	$2,61 \cdot 10^{15}$		$4,89 \cdot 10^{-22}$
129	477,5 - 482,5	$2,59 \cdot 10^{15}$		$7,11 \cdot 10^{-22}$
130	482,5 - 487,5	$2,46 \cdot 10^{15}$		$8,43 \cdot 10^{-22}$
131	487,5 - 492,5	$2,44 \cdot 10^{15}$		$8,28 \cdot 10^{-22}$
132	492,5 - 497,5	$2,53 \cdot 10^{15}$		$9,09 \cdot 10^{-22}$
133	497,5 - 502,5	$2,48 \cdot 10^{15}$		$1,22 \cdot 10^{-21}$
134	502,5 - 507,5	$2,49 \cdot 10^{15}$		$1,62 \cdot 10^{-21}$
135	507,5 - 512,5	$2,50 \cdot 10^{15}$		$1,58 \cdot 10^{-21}$

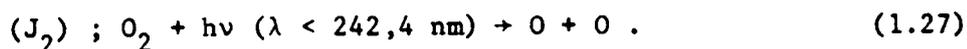
TABLEAU 1.2.- (suite 3)

N (1)	$\Delta\lambda$ (nm)	q ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$\sigma(\text{O}_2)$ (cm^2)	$\sigma(\text{O}_3)$ (cm^2)
136	512,5 - 517,5	2,43 10^{15}		1,60 10^{-21}
137	517,5 - 522,5	2,43 10^{15}		1,78 10^{-21}
138	522,5 - 527,5	2,52 10^{15}		2,07 10^{-21}
139	527,5 - 532,5	2,58 10^{15}		2,55 10^{-21}
140	532,5 - 537,5	2,64 10^{15}		2,74 10^{-21}
141	537,5 - 542,5	2,67 10^{15}		2,88 10^{-21}
142	542,5 - 547,5	2,70 10^{15}		3,07 10^{-21}
143	547,5 - 552,5	2,68 10^{15}		3,17 10^{-21}
144	552,5 - 557,5	2,66 10^{15}		3,36 10^{-21}
145	557,5 - 562,5	2,66 10^{15}		3,88 10^{-21}
146	562,5 - 567,5	2,67 10^{15}		4,31 10^{-21}
147	567,5 - 572,5	2,67 10^{15}		4,67 10^{-21}
148	572,5 - 577,5	2,69 10^{15}		4,75 10^{-21}
149	577,5 - 582,5	2,71 10^{15}		4,55 10^{-21}
150	582,5 - 587,5	2,71 10^{15}		4,35 10^{-21}
151	587,5 - 592,5	2,71 10^{15}		4,42 10^{-21}
152	592,5 - 597,5	2,72 10^{15}		4,61 10^{-21}
153	597,5 - 602,5	2,72 10^{15}		4,89 10^{-21}
154	602,5 - 607,5	2,71 10^{15}		4,84 10^{-21}
155	607,5 - 612,5	2,70 10^{15}		4,54 10^{-21}
156	612,5 - 617,5	2,70 10^{15}		4,24 10^{-21}
157	617,5 - 622,5	2,70 10^{15}		3,90 10^{-21}
158	622,5 - 627,5	2,69 10^{15}		3,60 10^{-21}
159	627,5 - 632,5	2,68 10^{15}		3,43 10^{-21}
160	632,5 - 637,5	2,67 10^{15}		3,17 10^{-21}
161	637,5 - 642,5	2,66 10^{15}		2,74 10^{-21}
162	642,5 - 647,5	2,65 10^{15}		2,61 10^{-21}

TABLEAU 1.2.- (suite 4).

N (1)	$\Delta\lambda$ (nm)	q ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$\sigma(O_2)$ (cm^2)	$\sigma(O_3)$ (cm^2)
163	647,5 - 655,0	$3,95 \cdot 10^{15}$		$2,40 \cdot 10^{-21}$
164	655,0 - 665,0	$5,22 \cdot 10^{15}$		$2,07 \cdot 10^{-21}$
165	665,0 - 675,0	$5,18 \cdot 10^{15}$		$1,72 \cdot 10^{-21}$
166	675,0 - 685,0	$5,14 \cdot 10^{15}$		$1,37 \cdot 10^{-21}$
167	685,0 - 695,0	$5,09 \cdot 10^{15}$		$1,11 \cdot 10^{-21}$
168	695,0 - 705,0	$5,04 \cdot 10^{15}$		$9,13 \cdot 10^{-22}$
169	705,0 - 715,0	$4,99 \cdot 10^{15}$		$7,93 \cdot 10^{-22}$
170	715,0 - 725,0	$4,94 \cdot 10^{15}$		$6,40 \cdot 10^{-22}$
171	725,0 - 735,0	$4,90 \cdot 10^{15}$		$5,14 \cdot 10^{-22}$

Pour décrire les processus aéronomiques de la stratosphère, il faut d'abord considérer l'effet du rayonnement solaire sur les deux gaz fondamentaux de l'atmosphère : l'azote et l'oxygène moléculaires. Si le premier d'entre eux joue un rôle secondaire dans les processus photochimiques de l'homosphère, il n'en est pas de même pour l'oxygène moléculaire qui est photodissocié par l'ultraviolet solaire de longueur d'onde inférieure à 242,4 nm (Chapman, 1930)



Dans la stratosphère, la région spectrale qui doit être prise en considération pour décrire le processus (1.27) est située entre la limite de dissociation et 200 nm environ; la section efficace d'absorption qui est relativement faible est présentée au tableau 1.2. L'ozone est formé par la réaction (Chapman, 1930)



pour laquelle la valeur récente de Davis et al (1972) est adoptée :

$$k_2 = (1.1 \pm 0,7) \times 10^{-34} \exp \left(\frac{500 \pm 50}{T} \right) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

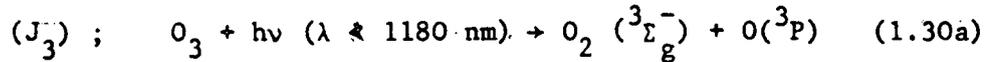
où T est la température exprimée en Kelvin. L'ozone et l'oxygène atomique se recombinent dans une atmosphère d'oxygène par la réaction (Chapman, 1930)



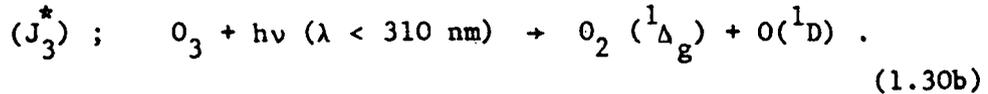
pour laquelle, on adopte la valeur déterminée par Davis et al (1973)

$$k_3 = (2,0 \pm 0,8) \times 10^{-11} \exp - \left(\frac{2261 \pm 75}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

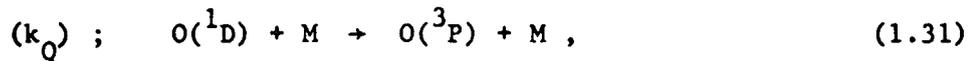
Enfin, la photodissociation de l'ozone conduit à la formation d'atomes d'oxygène (Chapman, 1930). Ceux-ci peuvent se trouver dans leur état électronique fondamental 3P (Nicolet, 1970)



ou dans leur état électronique excité 1D



La section efficace adoptée est donnée au tableau 1.2, d'après Ackerman (1971). L'oxygène $O(^1D)$, bien qu'en faible proportion dans la stratosphère, joue cependant un rôle majeur dans le bilan aéronomique de cette région atmosphérique. La plupart de ces atomes sont presque instantanément désactivés par collision avec l'azote ou l'oxygène moléculaires



où nous adoptons pour k_Q la valeur $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ utilisée par Nicolet (1970). Les atomes $O(^1D)$ subsistant dans la stratosphère peuvent dissocier les molécules de H_2O , CH_4 , H_2 et N_2O et engendrer des chaînes de réactions que nous examinerons plus loin. Le taux de production de $O(^1D)$ et, plus particulièrement, le rendement quantique de sa formation représente un paramètre fondamental dans l'étude des mécanismes aéronomiques de la stratosphère. Selon De More et Raper (1966), cette efficacité quantique vaut l'unité pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm. D'autre part, Jones et Wayne (1969) indiquent qu'à 334 nm, la dissociation de l'ozone conduit exclusivement à l'atome $O(^3P)$. La variation de l'efficacité quantique entre ces deux limites dépend de la température. Afin d'estimer l'effet d'une incertitude sur le rendement quantique de la formation de $O(^1D)$, deux valeurs extrêmes du taux de production de cet atome sont adoptées [$O(^1D)_{\min}$ et $O(^1D)_{\max}$] avec une préférence pour la valeur élevée.

Les différents mécanismes, qui viennent d'être brièvement discutés (figure 1.10), permettent d'élaborer une théorie simple de l'ozone stratosphérique dans une atmosphère d'oxygène pur. C'est la théorie de Chapman

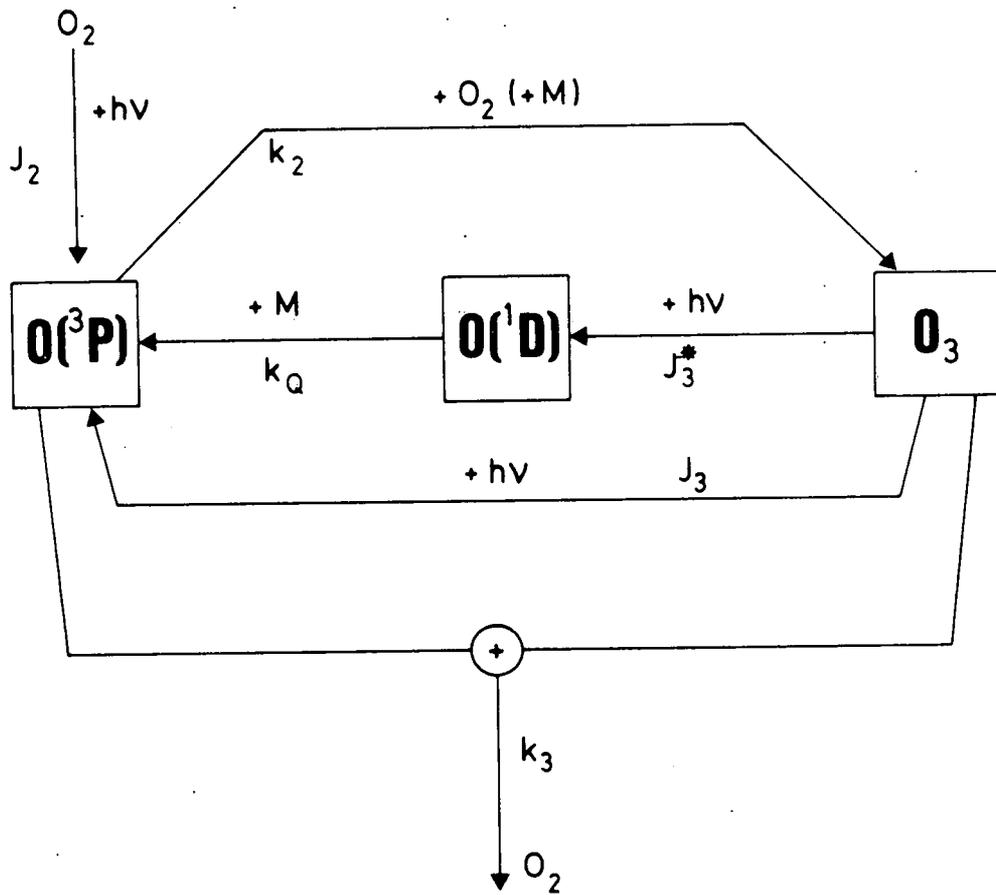


Fig. 1.10.- Graphe représentant les mécanismes aéronomiques dans une atmosphère d'oxygène pur.

(1930), introduite en 1929, qui a considéré l'équilibre entre la formation et la destruction de l'ozone dans une atmosphère statique où l'oxygène seul intervient. Cette théorie conduit aux équations cinétiques

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + (J_3 + J_3^*) n(O_3) + k_3 n(O) n(O_3) = k_2 n(M) n(O_2) n(O) \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn(O)}{dt} + k_2 n(M) n(O_2) n(O) + k_3 n(O_3) n(O) \\ = 2 J_2 n(O_2) + J_3 n(O_3) + k_Q n(M) n(O^1D) \end{aligned} \quad (1.33)$$

et

$$\frac{dn(O^1D)}{dt} + k_Q n(M) n(O^1D) = J_3^* n(O_3) \quad (1.34)$$

où $n(O)$ représente la concentration de $O(^3P)$. On peut encore envisager une équation similaire pour l'oxygène moléculaire mais cette équation n'est pas indépendante des précédentes puisque le nombre d'atomes d'oxygène est nécessairement conservé. On a donc

$$3 \frac{dn(O_3)}{dt} + 2 \frac{dn(O_2)}{dt} + \frac{dn(O)}{dt} + \frac{dn(O^1D)}{dt} = 0. \quad (1.35)$$

En additionnant les expressions (1.32), (1.33) et (1.34), on trouve une équation qui décrit le comportement global de $O(^3P)$, $O(^1D)$ et O_3 . En désignant par O_x la somme des atomes d'oxygène non appariés,

$$n(O_x) = n(O^3P) + n(O^1D) + n(O_3) \quad (1.36)$$

on écrit

$$\frac{dn(O_x)}{dt} + 2 k_3 n(O_3) n(O) = 2 J_2 n(O_2) \quad (1.37)$$

La constante de temps associée à l'équation (1.33) est inférieure à 1 seconde au-dessous de la stratopause et on peut donc admettre que l'atome d'oxygène suit de manière quasi instantanée des conditions d'équilibre photochimique (Nicolet, 1970). Il en est de même de l'atome excité $O(^1D)$ dont le temps de vie est inférieur à 1 microseconde. Les équations (1.33) et (1.34) deviennent donc (Nicolet, 1970)

$$n(O^3P) = \frac{J_3 n(O_3) + 2 J_2 n(O_2)}{k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3)} = \frac{J_3 n(O_3)}{k_2 n(M) n(O_2)} \quad (1.38)$$

et

$$n(O^1D) = \frac{J_3^* n(O_3)}{k_Q n(M)} \quad (1.39)$$

Dans la stratosphère où l'ozone est plus abondant (voir tableau 1.3) que l'oxygène atomique, $n(O_x) \sim n(O_3)$ et parce que $dn(O)/dt$ et $dn(O^1D)/dt \sim 0$, l'équation finale de l'ozone s'écrit, si on tient compte de (1.38),

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{2 k_3 J_3 n^2(O_3)}{k_2 n(M) n(O_2)} = 2 J_2 n(O_2) \quad (1.40)$$

Elle montre clairement que, dans une atmosphère d'oxygène pur, le taux de production de l'ozone stratosphérique vaut deux fois le taux de photodissociation de l'oxygène moléculaire; d'autre part, le taux de destruction de l'ozone est directement lié à sa vitesse de photodissociation. On peut montrer aisément (Nicolet, 1970), à partir de (1.40) que le temps requis pour atteindre 50 pour cent de l'équilibre photochimique vaut, dans le cas de l'ozone,

$$\tau_{50\%}(O_3) = \frac{0,275 n_{eq}(O_3)}{J_2 n(O_2)} \quad (1.41)$$

TABLEAU 1.3.- Exemples de distribution verticale de la concentration des composés de l'oxygène dans la stratosphère (Soleil au zénith).

Altitude (km)	$n(O_2)$ (cm^{-3})	$n(O_3)$ (cm^{-3})	$n[O(^3P)]$ (cm^{-3})	$n[O(^1D)]$ (cm^{-3})
20	$3,6 \times 10^{17}$	$2,9 \times 10^{12}$	$9,4 \times 10^5$	$9,0 \times 10^{-1}$
25	$1,6 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{12}$	$6,7 \times 10^6$	$5,0 \times 10^0$
30	$7,4 \times 10^{16}$	$2,9 \times 10^{12}$	$3,9 \times 10^7$	$2,5 \times 10^1$
35	$3,5 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{12}$	$2,4 \times 10^8$	$1,0 \times 10^2$
40	$1,7 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^9$	$3,3 \times 10^{2-}$
45	$8,9 \times 10^{15}$	$3,2 \times 10^{11}$	$3,7 \times 10^9$	$6,0 \times 10^2$
50	$4,8 \times 10^{15}$	$1,0 \times 10^{11}$	$6,5 \times 10^9$	$6,1 \times 10^2$

Ce temps qui traduit la vitesse des mécanismes photochimiques propres à l'ozone est inférieur à 1 jour au-dessus de 45 km mais s'accroît rapidement lorsqu'on se rapproche du niveau du sol. Il est, en effet, de 1 mois vers 40 km, de 1 an vers 30 km, de 10 ans vers 20 km et de 100 ans vers 15 km, lorsqu'on adopte pour le calcul des conditions moyennes. Si, dans la stratosphère supérieure et dans la mésosphère, les conditions d'équilibre

$$n_{\text{éq}}(\text{O}_3) = \left[\frac{k_2}{k_3} n(\text{M}) n^2(\text{O}_2) \frac{J_2}{J_3} \right]^{1/2} \quad (1.42)$$

peuvent être adoptées, elles doivent être rejetées au-dessous de 30 km environ où la distribution verticale et horizontale de l'ozone est dictée essentiellement par les conditions dynamiques de l'atmosphère. La constante de temps τ_R associée au transport (relation 1.16) devient, en effet, très inférieure à celle qui est associée à la photochimie lorsqu'on atteint la basse stratosphère (figure 1.11). On verra ultérieurement que l'introduction d'une chimie plus élaborée rend le problème plus complexe. La figure 1.12 montre la distribution verticale de l'ozone calculée dans une atmosphère d'oxygène pur et en adoptant des conditions d'équilibre photochimique. Elle indique qu'en appliquant la théorie de Chapman, il est difficile d'obtenir un accord entre les valeurs calculées et l'observation (Krueger, 1973). Dans la stratosphère inférieure, ce désaccord doit être attribué à la prépondérance des mécanismes de transport mais aux environs de la stratopause où l'équilibre photochimique est de rigueur, seule une meilleure détermination des processus photochimiques peut réduire les discordances.

Il y a 25 ans, Bates et Nicolet (1950) ont montré, entre autres choses quelle est l'action des composés de l'hydrogène sur l'ozone, principalement dans la mésosphère. Cet effet, qui doit également être pris en compte dans la stratosphère, doit être attribué aux radicaux très réactifs, H, OH et HO₂. Une étude détaillée du problème aéronomique de l'hydrogène sort du cadre de ce travail; on se rapportera aux travaux de Nicolet (1970, 1972, 1974) qui présentent une analyse détaillée de cette question. On doit indiquer, cependant, quels sont les mécanismes les plus importants de

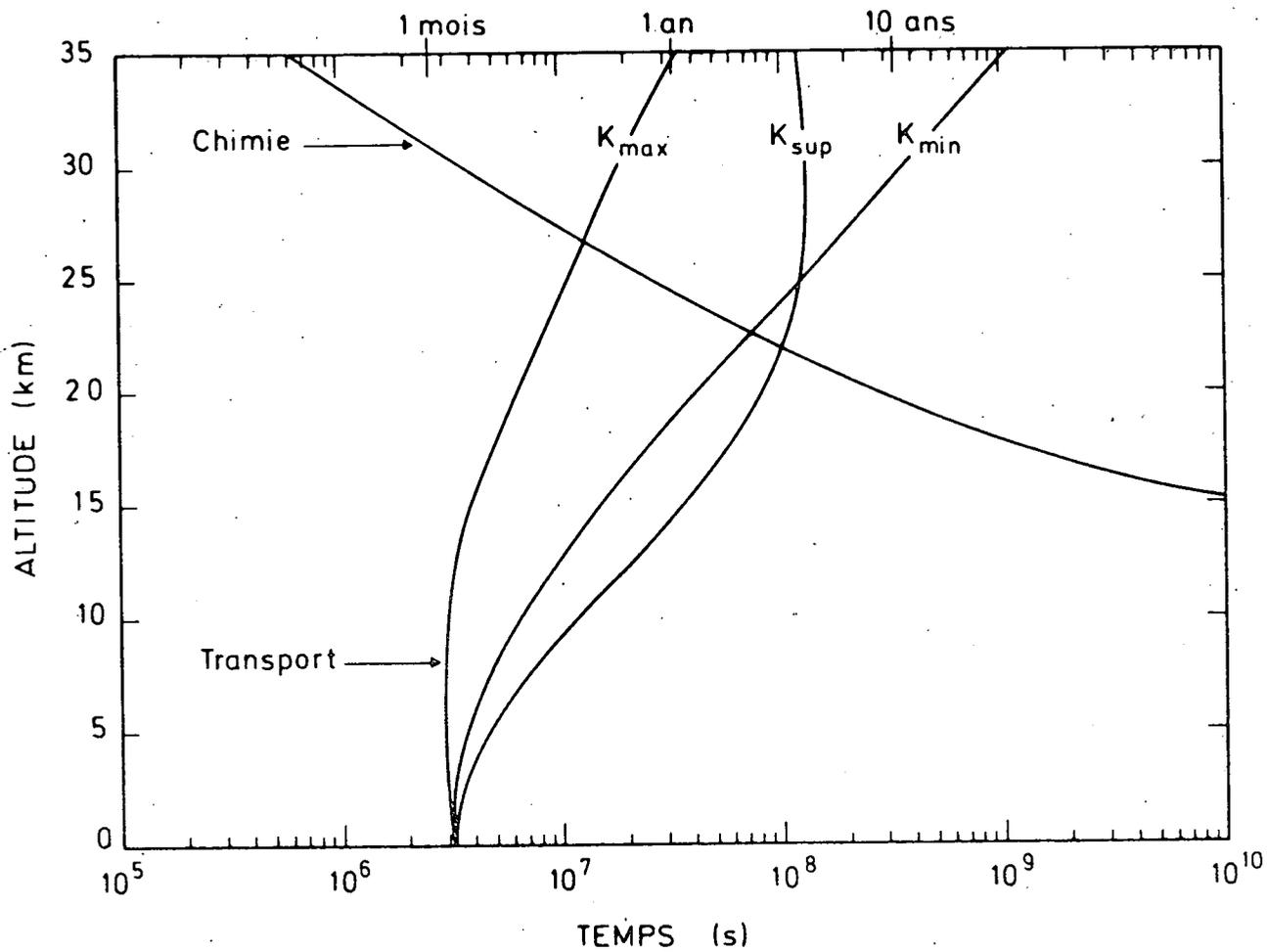


Fig. 1.11.- Temps caractéristique associé aux mécanismes photochimiques de l'ozone stratosphérique (atmosphère d'oxygène pur) et aux échanges verticaux, sous l'effet des coefficients de transport représentés à la figure 1.4.b.

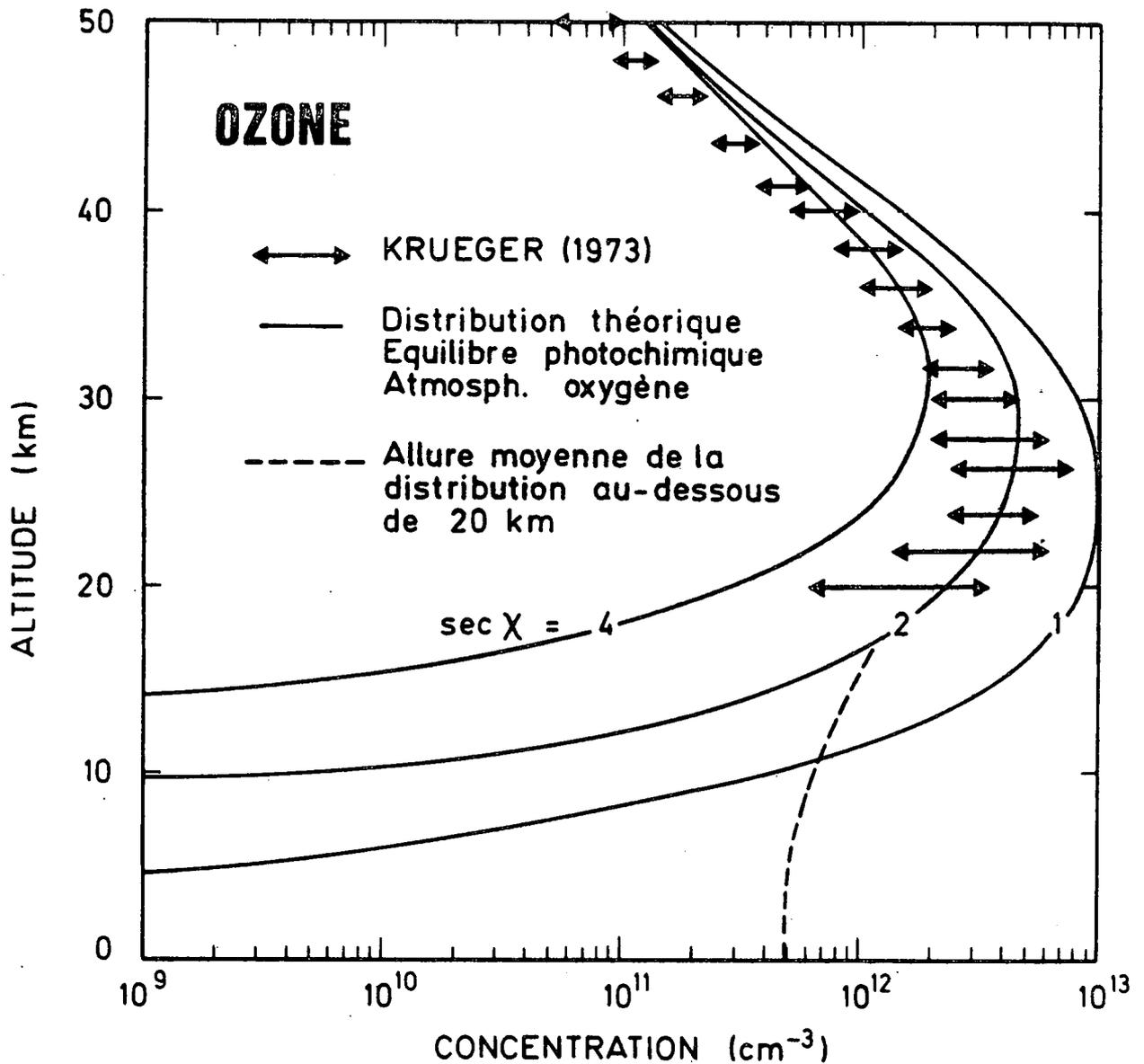


Fig. 1.12.- Distribution verticale de la concentration d'ozone calculée dans une atmosphère d'oxygène pur et en adoptant des conditions d'équilibre photochimique. Ces résultats sont comparés aux observations de Krueger (1973). L'allure moyenne de la distribution au-dessous de 20 km est représentée à titre indicatif.

manière à connaître la distribution stratosphérique de H, de OH et de HO₂ qui interviennent dans les réactions avec l'ozone et les oxydes d'azote.

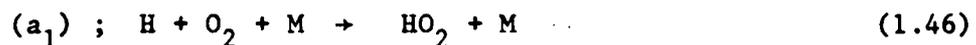
Dans la stratosphère, les radicaux H, OH et HO₂ sont formés à partir de l'oxydation de la vapeur d'eau, du méthane et de l'hydrogène moléculaire par l'atome d'oxygène dans son état électronique excité ¹D :



On a adopté dans ce travail (Nicolet, 1972) la valeur

$$a^* = (3 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

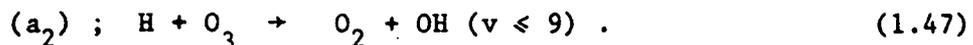
car de nouvelles mesures sont encore nécessaires en vue d'obtenir une valeur plus précise. Le radical CH₃ subit d'autres dissociations de sorte que la réaction (1.44) conduit in fine à la formation de 4 atomes d'hydrogène non appariés. L'atome H n'a dans la stratosphère qu'un temps de vie très court. Par une collision triple avec l'oxygène, il est, en effet, transformé en un radical hydroperoxyde



avec une constante de vitesse (Kurylo, 1973; Wong et Davis, 1973)

$$a_1 = 2,1 \times 10^{-32} \exp\left(\frac{290}{T}\right) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} .$$

Au niveau de la stratopause, l'atome d'hydrogène peut également être détruit par l'ozone et former un radical hydroxyle



La constante cinétique a_2 ne possède pratiquement pas d'énergie d'activation et la valeur expérimentale de Phillips et Schiff (1962) est adoptée :

$$a_2 = (2,6 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

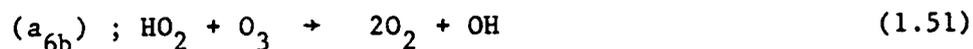
Dans la stratosphère supérieure, il faut également introduire les réactions entre l'oxygène atomique et les radicaux OH et HO₂. On a, en effet, d'une part



qui produit un atome d'hydrogène directement transformé en HO₂ par (1.46) ou en OH par (1.47) et d'autre part



Les mesures au laboratoire (Clyne et Thrush, 1963; Kaufman, 1964, 1969; Breen et Glass, 1970; Westenberg et al., 1970) indiquent pour a_5 une valeur comprise entre 3 et 5 x 10⁻¹¹ cm³ s⁻¹. Mais, l'imprécision sur cette valeur reste élevée et des nouvelles mesures s'imposent. La constante a_7 n'a jamais été mesurée. Kaufman (1964) a suggéré $a_7 \geq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On adoptera comme valeur provisoire $a_7 = a_5 = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dans la stratosphère moyenne et inférieure, il faut envisager les réactions entre l'ozone et les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes :



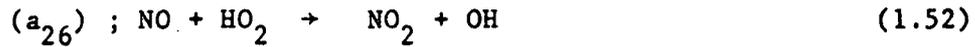
avec les valeurs suivantes (Anderson et Kaufman, 1973).

$$a_6 = 1,3 \times 10^{-12} \exp - \left(\frac{950}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

et (Simonaitis et Heicklen, 1973)

$$a_{6b} = 3,3 \times 10^{-14} \exp\left(-\frac{1000}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

Aux environs de la tropopause, il faut encore faire intervenir les réactions



et



dont les constantes cinétiques et plus particulièrement leurs variations avec la température restent mal connues. On adoptera comme valeur de travail (Davis et al, 1972)

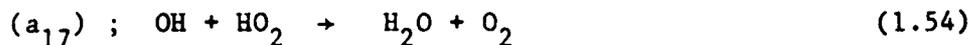
$$a_{26} = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

et (Greiner, 1969)

$$a_{36} = 1,25 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

Pour être complet, il y aurait lieu de tenir compte de l'effet de H_2O_2 , NO_2 et de HNO_3 mais l'introduction de ces composés ne modifie pas très sensiblement la distribution des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes.

Enfin, il faut indiquer que OH et HO_2 peuvent se recombinaer pour reformer de la vapeur d'eau. La réaction jouant le rôle majeur est



car sa constante cinétique pourrait être aussi élevée que (Hochhandel et al, 1972)

$$a_{17} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

L'analyse sommaire des mécanismes aéronomiques des composés de l'hydrogène conduit aux équations (voir Nicolet, 1972)

$$a^* n(O^1D) [n(H_2O) + n(CH_4) + n(H_2)] = a_{17} n(OH) n(HO_2) \quad (1.55)$$

et

$$\frac{n(HO_2)}{n(OH)} = \frac{a_5 n(O) + a_{36} n(CO)}{a_7 n(O) + a_{26} n(NO) + a_{6b} n(O_3)} \left[\frac{a_1 n(M) n(O_2)}{a_1 n(M) n(O_2) + a_2 n(O_3)} + \frac{a_6 n(O_3)}{a_5 n(O) + a_{36} n(CO)} \right] \quad (1.56)$$

Cette dernière expression, qui détermine le rapport entre les concentrations de OH et HO₂, peut être simplifiée; dans la stratosphère supérieure, elle s'écrit, en effet,

$$\frac{n(HO_2)}{n(OH)} = \frac{a_5}{a_7} \times \frac{a_1 n(M) n(O_2)}{a_1 n(M) n(O_2) + a_2 n(O_3)}, \quad (1.57)$$

dans la stratosphère moyenne, elle se réduit à

$$\frac{n(HO_2)}{n(OH)} = \frac{a_6}{a_{6b}} \quad (1.58)$$

et près de la tropopause, elle devient

$$\frac{n(HO_2)}{n(OH)} = \frac{a_{36} n(CO) + a_6 n(O_3)}{a_{26} n(NO) + a_{6b} n(O_3)} \quad (1.59)$$

Enfin, l'effet des composés de l'hydrogène sur l'ozone se traduit par l'introduction de termes supplémentaires de destruction dans l'équation (1.37). Celle-ci devient alors

$$\begin{aligned} \frac{dn(O_x)}{dt} &+ n(O_3) [a_2 n(H) + a_6 n(OH) + a_{6b} n(HO_2)] \\ &+ n(O^3P) [2 k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)] \\ &+ n(O^1D) [a^* \{n(H_2O) + n(CH_4) + n(H_2)\}] \\ &= 2 J_2 n(O_2) \end{aligned} \quad (1.60)$$

Dans la stratosphère, la fraction de O_x détruite par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène excité $O(^1D)$ est faible et le terme correspondant dans l'équation (1.60) peut être négligé au-dessus de la tropopause. Si, comme précédemment, on assimile à nouveau O_x à O_3 , on écrit

$$\begin{aligned} \frac{dn(O_3)}{dt} &+ 2 k_3^e n^2(O_3) + [a_2 n(H) + (a_5^e + a_6) n(OH) + (a_7^e + a_{6b}) n(HO_2)] n(O_3) \\ &= 2 J_2 n(O_2) \end{aligned} \quad (1.61)$$

où l'indice supérieur "e" indique que la constante cinétique doit être multipliée par $J_3/k_2 n(M) n(O_2)$. D'autres effets doivent encore être pris en compte, en particulier celui des oxydes d'azote. Mais il convient auparavant de préciser le comportement des composés azotés dans la stratosphère.

1.4. L'OZONE ET SES VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES

Depuis plusieurs années l'observation régulière de l'ozone atmosphérique en de nombreux points du globe a permis de déceler les grandes lignes de son comportement temporel et spatial (Dütsch, 1970; 1974). D'abord, on constate (voir p. ex. Hering et Borden, 1965) un brusque accroissement de la concentration d'ozone au-dessus de la tropopause et une diminution régulière de cette concentration au-dessus de 20 ou 25 km d'altitude. Un examen plus attentif montre que la fraction molaire de l'ozone augmente de manière continue jusque dans la stratosphère supérieure. On remarque aussi souvent qu'au-dessous du maximum de la concentration, le profil du sondage est très irrégulier, ce qui tend à indiquer que l'ozone possède, dans la stratosphère inférieure, une structure feuilletée liée à la superposition des masses d'air de caractéristiques différentes. Danielsen (1960) et Piaget (1971) ont d'ailleurs mis en évidence l'existence de cette structure en couche qui se retrouve également dans les sondages de la température et du vent.

Ensuite, les observations effectuées au sol indiquent que la quantité totale d'ozone peut varier considérablement d'un jour à l'autre aux latitudes moyennes et supérieures. De même, la teneur en ozone mesurée au même instant à quelques centaines de kilomètres d'intervalle présente également dans bien des cas des différences marquées. Ceci indique l'existence de variations spatio-temporelles à petite échelle et de grande amplitude.

Enfin, il est bien connu (voir p. ex. Dobson, 1963) que l'ozone est également caractérisé par des variations latitudinales et saisonnières correspondant à une abondance plus élevée dans les régions où sa production est la plus faible. La figure 1.13 d'après Dobson (1963) représente la quantité intégrée d'ozone en fonction du mois de l'année et pour diverses latitudes de l'hémisphère Nord. Les valeurs sont exprimées en unités Dobson qui correspondent à la hauteur (exprimée en 10^{-3} cm) que posséderait la couche d'ozone si tout le gaz était ramené dans les conditions standard de température et de pression. On constate d'abord qu'en toute saison l'ozone est d'autant plus abondant que l'on se rapproche des régions polaires. Cet accroissement avec la latitude est d'ailleurs le plus prononcé à la fin de l'hiver et

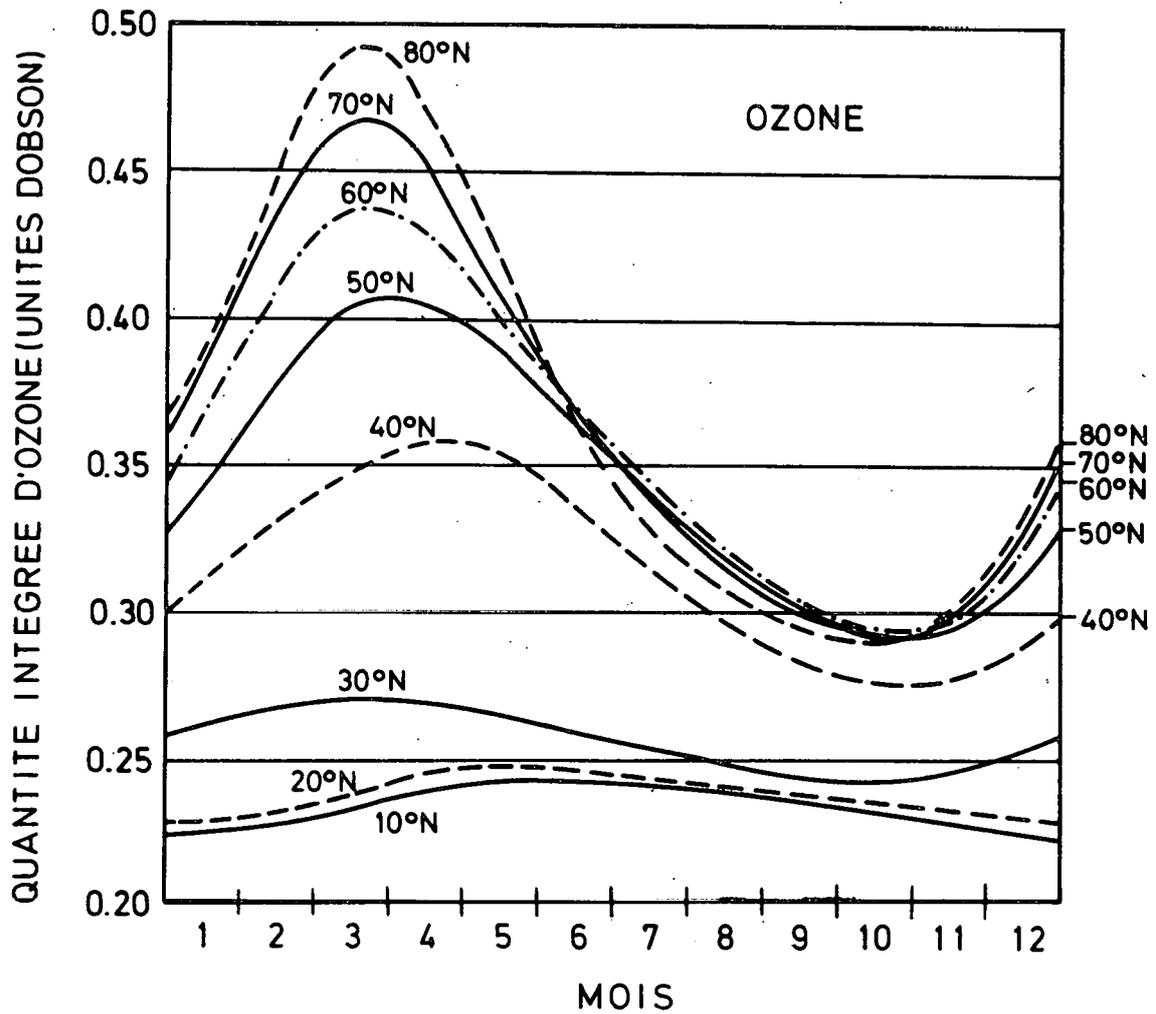


Fig. 1.13.- Variation, en fonction du mois de l'année, de la quantité intégrée d'ozone pour diverses latitudes géographiques. Valeurs moyennes déduites de l'observation. D'après Dobson (1963).

au printemps lorsque les variations saisonnières rendent l'ozone le plus abondant. Cette variation avec la saison ne devient d'ailleurs très marquée qu'aux latitudes supérieures à 30°. A 80° par exemple, la variation relative de la quantité d'ozone atteint 50 pour cent en six mois. Cela implique qu'en une année, des quantités appréciables d'ozone doivent être introduites dans l'atmosphère polaire puis extraites de ces régions.

La distribution de l'ozone dans le plan méridien basée sur les données de London (1967) (figure 1.14) fait également apparaître une structure diversifiée avec la latitude. On constate d'abord que si la concentration maximale observée en moyenne ne dépasse guère $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans les régions équatoriales et tropicales, elle est supérieure à $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans les régions polaires, surtout en hiver et au printemps. On remarque ensuite que l'altitude qui caractérise la valeur maximale de cette concentration est située à 26 km à l'équateur et décroît progressivement pour atteindre 18 km près des pôles. Enfin, il apparaît que dans la stratosphère supérieure, la teneur en ozone varie peu avec la latitude bien que sa valeur soit légèrement plus élevée dans les régions très ensoleillées.

La distribution spatiale et les variations temporelles de l'ozone atmosphérique sont liées à la fois à la photochimie stratosphérique et à la dynamique de l'atmosphère. En effet, puisque l'ozone est essentiellement formé au-dessus de 30 km d'altitude dans les régions tropicales et équatoriales, la présence de ce gaz dans la troposphère d'une part et à haute latitude d'autre part doit être attribuée à l'existence d'un transport. Si on admet que l'ozone peut se propager vers le bas par simple diffusion turbulente à petite échelle, on fait appel à la circulation générale (advection et turbulence à grande échelle) pour expliquer les variations de sa distribution dans le plan méridien. Les mouvements à macro-échelle peuvent, en effet, soit favoriser soit contrecarrer le transport de l'ozone vers la troposphère et doivent être d'une certaine intensité pour injecter de l'ozone stratosphérique dans les régions de haute latitude. Les modèles météorologiques (Hunt et Manabe, 1968; Hunt, 1969; Cunnold et al, 1974) considèrent que

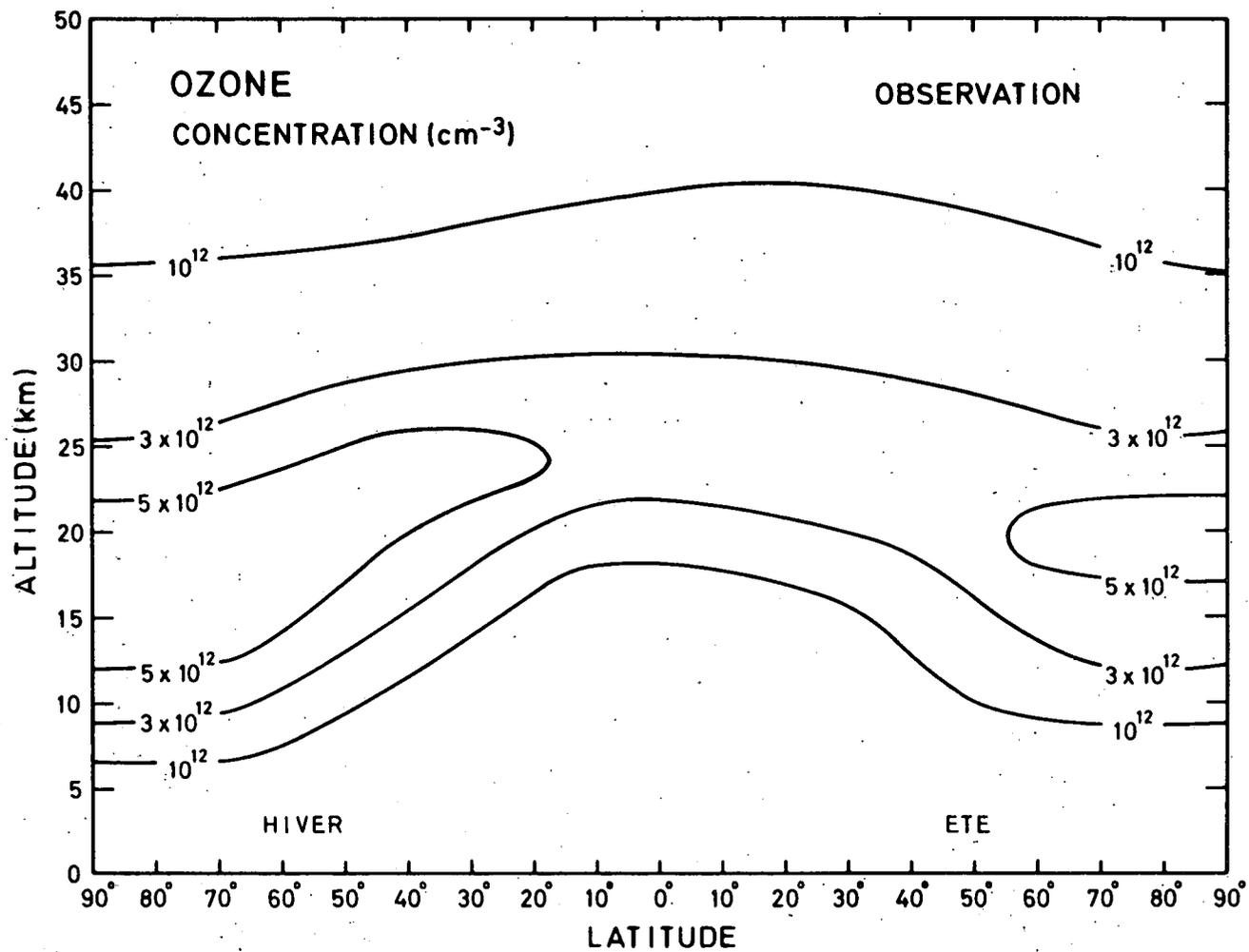


Fig. 1.14.- Distribution moyenne de l'ozone dans le plan méridien entre le niveau du sol et de la stratopause. Valeurs d'hiver et d'été déduites de l'observation. D'après London (1967).

c'est essentiellement une extension de la cellule de Hadley dans la stratosphère tropicale et subtropicale puis une dispersion de ces vents convectifs vers les régions polaires qui sont responsables de la faible concentration de l'ozone dans la troposphère de basse latitude et qui assurent le transport horizontal principalement à moins de 30° de latitude. Aux latitudes supérieures, le transport vers les pôles serait assuré essentiellement pendant l'hiver par la turbulence à grande échelle. L'air porteur de grandes quantités d'ozone doit alors nécessairement pouvoir regagner la troposphère et y emmener en quelques mois près du tiers de l'ozone contenu dans la stratosphère. Mais les mécanismes de transfert au-travers de la tropopause sont encore très mal connus bien que cette question régisse impérativement le comportement de la plupart des substances-traces dans toute la stratosphère inférieure. Danielsen (1968) et Danielsen et al. (1970), après avoir analysé de multiples observations de la radioactivité et de la concentration d'ozone, ont indiqué que le "vidangeage" de la stratosphère devait se faire par une cassure de la tropopause. Un flux descendant quasi continu et d'intensité maximale au cours du printemps serait responsable du remplacement annuel de près de 70 pour cent de l'air stratosphérique. Piaget (1969; 1971), après une analyse des sondages d'ozone et de température au-dessus de l'Europe, a tenté d'élaborer un schéma d'échanges entre la stratosphère inférieure et la troposphère. Ce schéma est représenté à la figure 1.15. Selon Piaget (1971), ces échanges qui doivent être imaginés dans le cadre d'une atmosphère feuilletée, se produisent à la suite de mouvements advectifs par glissement de couches les unes par rapport aux autres. L'ampleur et l'étendue de ces échanges seraient conditionnées par l'activité cyclonique et la position des courants jets qui lui sont associés. De l'air provenant de la partie inférieure de la stratosphère polaire pénètre par les ruptures de la tropopause dans la troposphère tropicale alors que de l'air provenant de la partie supérieure de la troposphère tropicale surmonte l'air polaire et y acquiert progressivement un caractère stratosphérique.

A côté de ces variations à moyen terme, il faut encore expliquer les fluctuations locales de l'ozone atmosphérique, dont le temps caractéristique est de l'ordre de 1 jour. En réalité, ainsi que l'indique

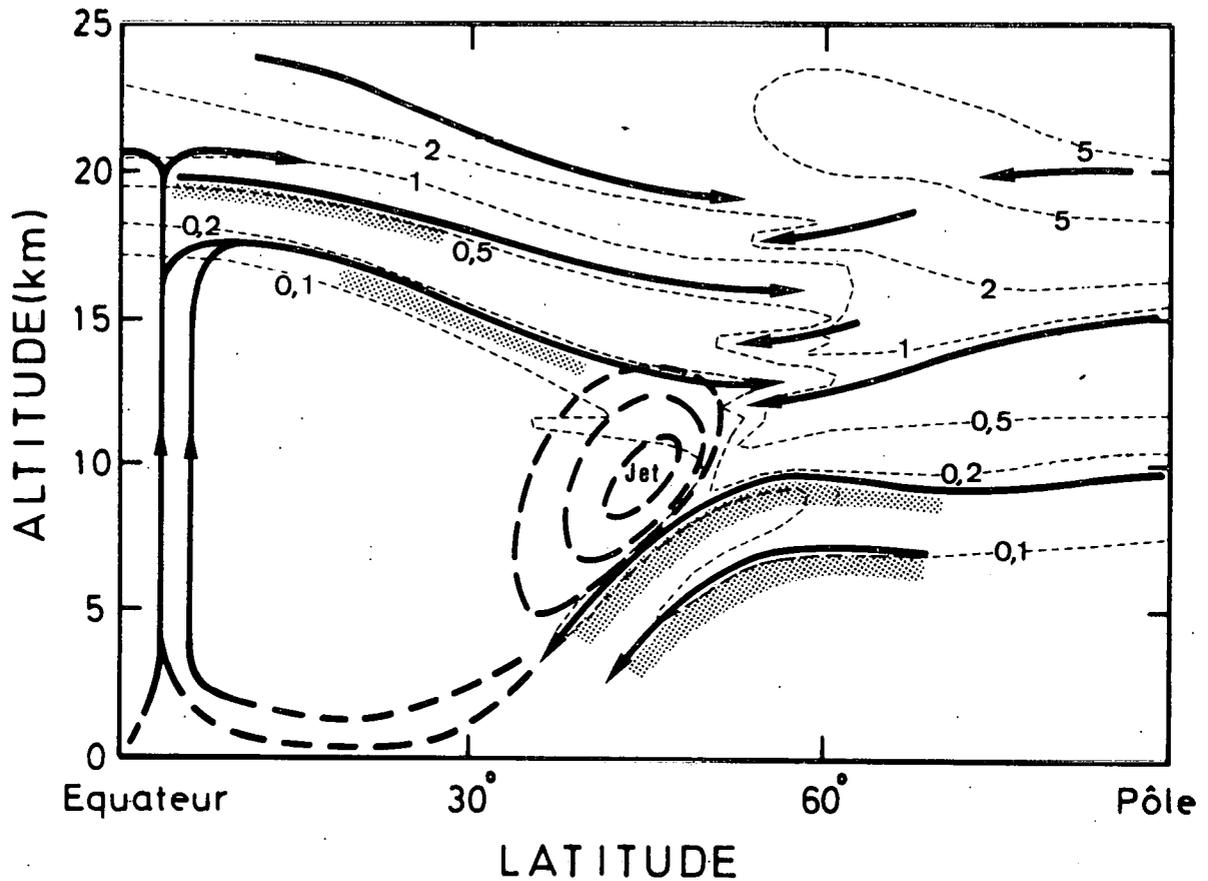


Fig. 1.15.- Schéma d'échanges entre la stratosphère et la troposphère, représenté dans le plan méridien. Les trajectoires isentropiques sont indiquées en traits gras, la fraction massique de l'ozone (exprimé en $\mu\text{g/g}$) est notée en traits pointillés fins ; les zones hachurées représentent les tropopauses conventionnelles ; le courant jet est également indiqué. D'après Piaget (1971).

la figure 1.16 établie à partir des données publiées dans "Ozone Data for the World" (Dept. of Transport - Canada), ces variations sont caractérisées par une amplitude aussi élevée que celle qui se rapporte aux variations saisonnières. A Aarhus (Danemark) par exemple, la quantité intégrée d'ozone est passée de 293 à 362 unités Dobson du 5 au 7 décembre 1970 alors qu'en moyenne, cette grandeur passe de 285 à 420 en six mois. On sait depuis de nombreuses années (Dobson, 1930) que ces fluctuations rapides sont directement liées aux conditions météorologiques et, en particulier, qu'à une valeur élevée de la quantité d'ozone, il faut associer la présence d'une dépression au niveau du sol et d'une faible altitude de la tropopause. La figure 1.17 établie par Dobson (1963) illustre ces diverses tendances qui sont inversées lorsque l'abondance de l'ozone est réduite. Dans une étude des relations existant entre la distribution de l'ozone et la situation atmosphérique, Nicolet (1945) a indiqué que les fluctuations de la quantité intégrée de l'ozone tirent leur origine dans les mécanismes dynamiques situés entre la tropopause et 25 km et sont liées à l'ampleur des effets advectifs et tourbillonnaires associés à la présence de cyclones ou d'anticyclones. De même, elles dépendent du passage des fronts mettant en contact de l'air tropical et de l'air polaire. Cependant, des incertitudes subsistent lorsqu'il s'agit d'expliquer en détail tous les mouvements de l'ozone à petite échelle.

Enfin, pour clôturer cette analyse, il convient d'indiquer l'existence de diverses variations de l'ozone à long terme. D'abord, Ramanathan (1964), Angell et Korshover (1964; 1973) et Shah (1967) ont montré l'existence d'une composante oscillatoire de la quantité totale d'ozone directement liée au comportement de la composante zonale du vent dans la stratosphère inférieure des tropiques. Ce vent change de vitesse et de direction avec une période généralement comprise entre 24 et 33 mois. En outre, le problème d'une relation possible entre la quantité totale d'ozone atmosphérique et le cycle undécennal de l'activité solaire a été discuté à maintes reprises et a fait l'objet de vives controverses (Willet, 1962; London et Haurwitz, 1963; Willet et Prohaska, 1965;

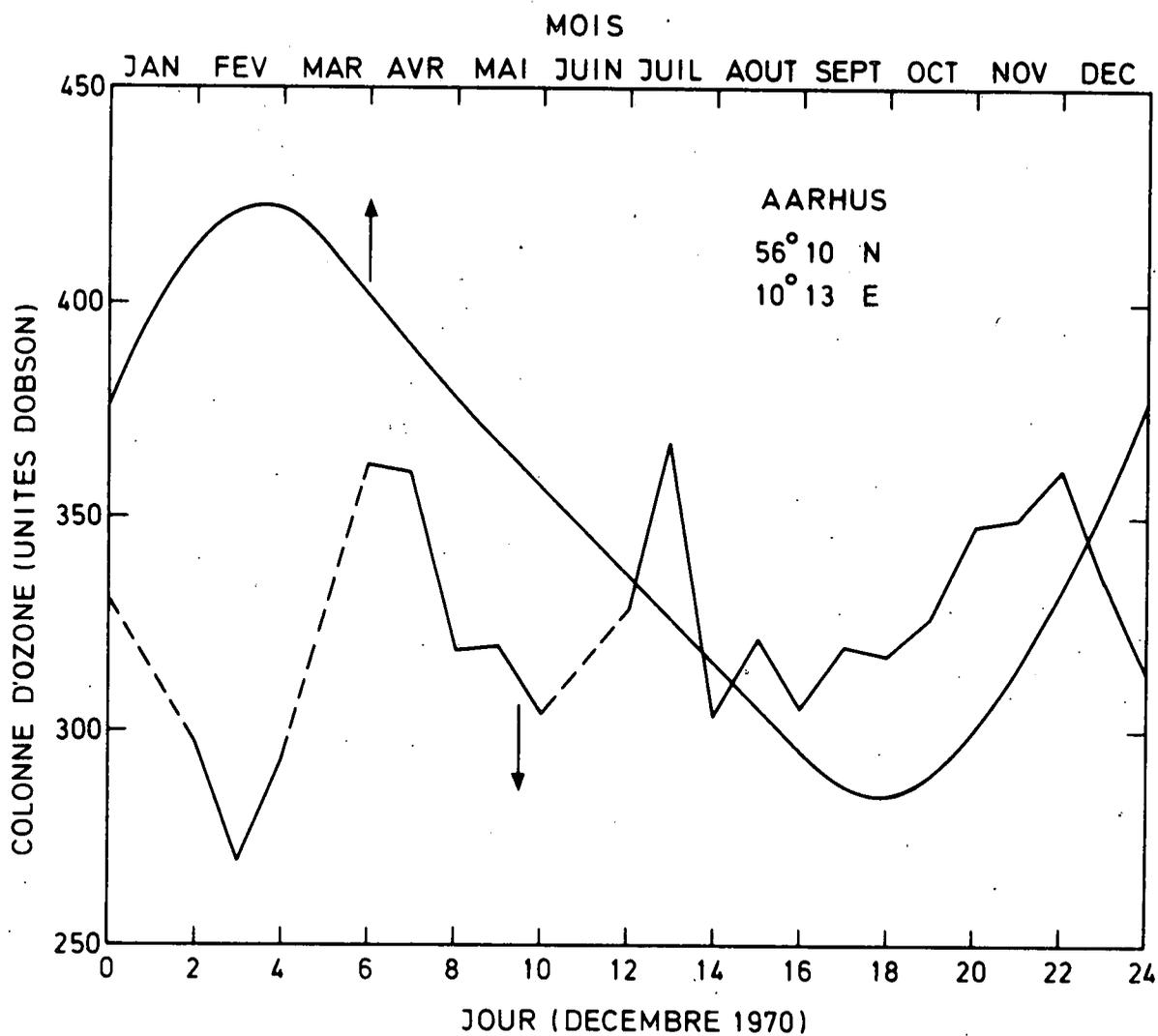


Fig. 1.16.- Comparaison entre l'amplitude des variations saisonnières moyennes et celle des fluctuations journalières à Aarhus (Danemark).

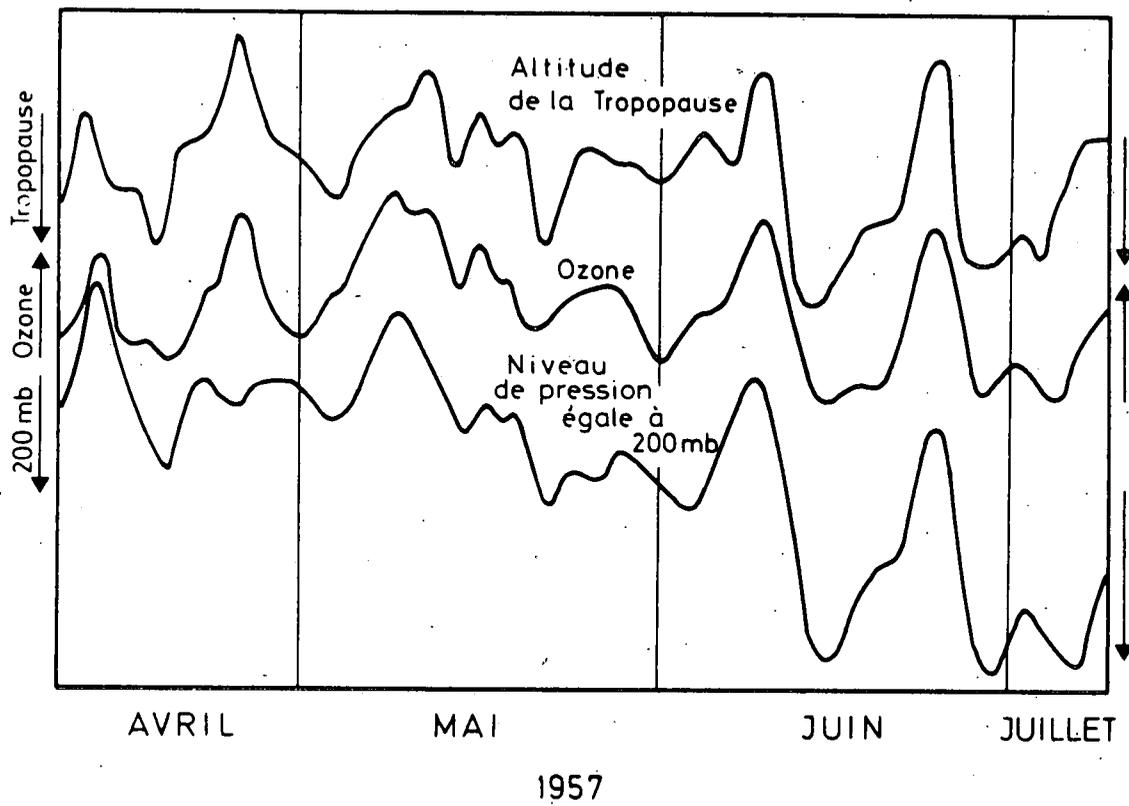


Fig. 1.17.- Analogie entre les variations de la quantité d'ozone, de l'altitude de la tropopause et de l'altitude de l'isobare de 200 mb. Selon Dobson (1963).

Paetzold et al., 1972, Angell et Korshover, 1973). S'il est peut-être prématuré de tirer des conclusions définitives du nombre d'observations insuffisant pour l'établissement d'une corrélation significative, l'analyse la plus récente de Angell et Korshover (1973) (fig. 1.18) est, cependant, en faveur de l'existence d'une telle relation.

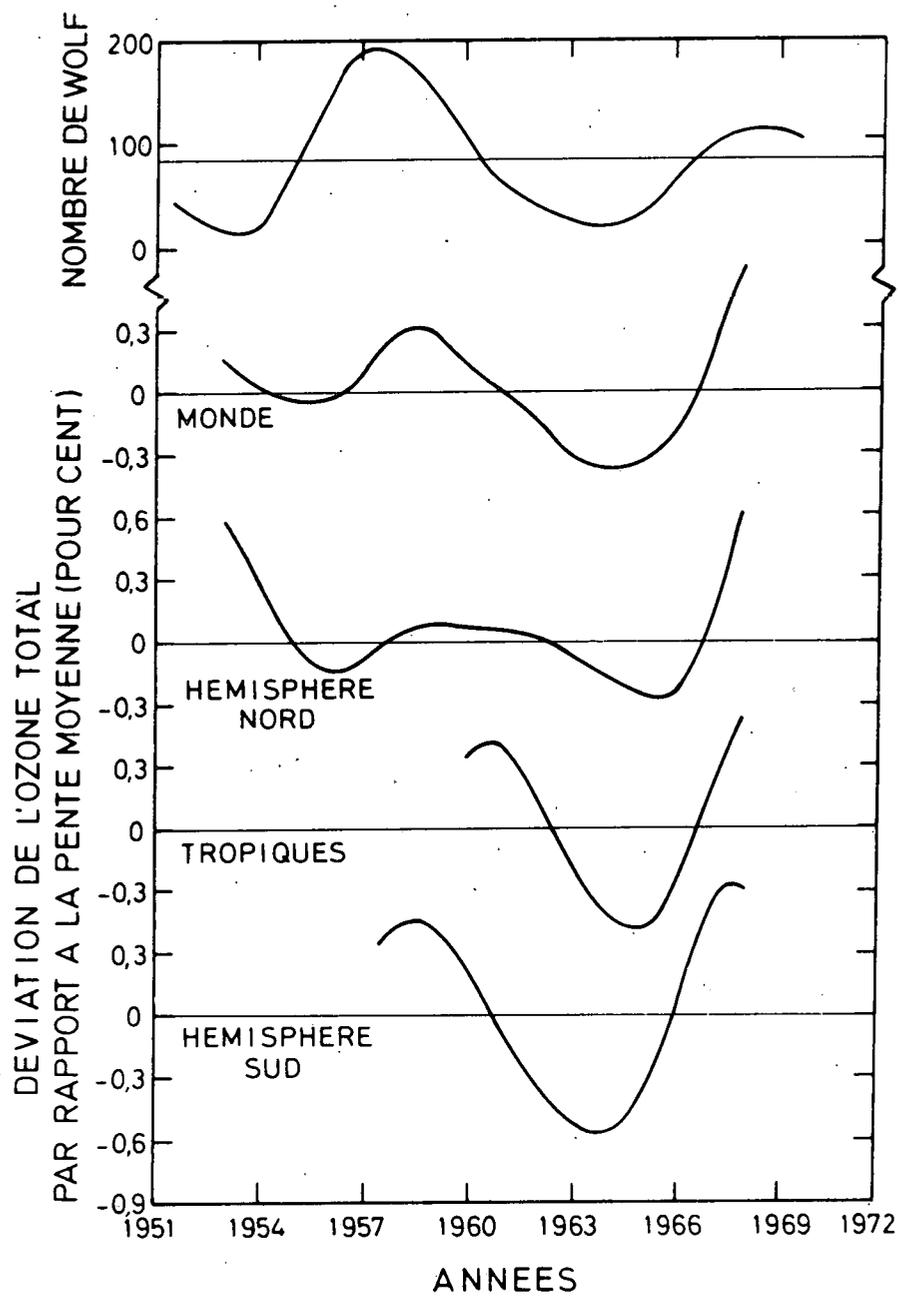


Fig. 1.18.- Relation entre le cycle undécennal de l'activité solaire et de la quantité d'ozone, telle qu'elle est établie par Angell et Korshöver (1973).

1.5. CONCLUSIONS

Au terme de ce chapitre de présentation, il convient de résumer l'ensemble des mécanismes physiques et chimiques qui peuvent déterminer les conditions aéronomiques essentielles de la stratosphère, caractérisée par la présence d'une couche d'ozone dont la stabilité est liée à la fois à des processus chimiques et dynamiques. Entre 25 km d'altitude (voisinage du maximum d'absorption) et la stratopause (50 km), la distribution de l'ozone peut être décrite dans le cadre des mécanismes chimiques et photochimiques. Formé à partir de la photodissociation de l'oxygène moléculaire, l'ozone tend vers un équilibre photochimique sous l'effet de mécanismes chimiques particulièrement actifs aux plus hautes altitudes. Par contre, dans la stratosphère inférieure, la distribution de l'ozone est directement liée à l'état dynamique de cette région. Les transports advectif et turbulent jouent le rôle principal, car l'effet des réactions chimiques est limité.

La complexité de la dynamique atmosphérique dans la stratosphère rend sa représentation physique et mathématique difficile. Dans la troposphère, les mouvements sont intenses pour provoquer le mélange parfait des constituants en moins de 1 mois. Au contraire, dans la stratosphère, le temps de résidence dépasse l'année, ce qui conduit à des conditions très différentes de transport et, ainsi, de mélange. La tropopause qui constitue la séparation entre ces deux zones, est extrêmement variable et n'est pas encore suffisamment connue pour bien comprendre toutes les interactions troposphère-stratosphère. Elle conduit à une discontinuité très nette dans la distribution verticale de la vapeur d'eau, et se manifeste également dans la distribution verticale de l'ozone. Dans le cas de certains constituants, comme le méthane par exemple, la transition ne se manifeste pas dans la concentration. Les échanges entre les deux régions atmosphériques semblent liés en particulier à des intrusions d'air dans les régions équatoriales ou à des échanges dans les failles de la tropopause aux latitudes moyennes.

L'étude de l'ozone stratosphérique requiert une connaissance du flux solaire au sommet de l'atmosphère, qui conduit à la photodissociation de l'oxygène, des sections efficaces d'absorption et des constantes cinétiques de réaction. En outre, les paramètres atmosphériques tels que la distribution de la température, les composantes du vent et les coefficients caractérisant les transports atmosphériques doivent être connus. Ces diverses données de base doivent servir à l'élaboration d'un modèle mathématique de la stratosphère en vue de déterminer l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone à la fois dans des conditions naturelles ou sous l'effet d'une pollution éventuelle.

CHAPITRE 2

LES OXYDES D'AZOTE DANS LA STRATOSPHERE

2.1. INTRODUCTION

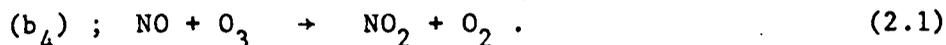
Les composés de l'azote peuvent se présenter au sein de la stratosphère sous des formes très diverses comme NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_4 et N_2O_5 . De plus, l'hémioxyde d'azote N_2O , formé par les bactéries au niveau du sol, est transporté dans la stratosphère où, par suite de la présence d'une certaine quantité de vapeur d'eau, il faut aussi envisager l'existence d'acide nitreux HNO_2 et d'acide nitrique HNO_3 . Ces molécules ont pris une importance considérable dans les études consacrées à la stratosphère, à la suite des travaux de Crutzen (1970, 1971) et de Johnston (1971) qui ont mis en évidence l'importance d'un mécanisme catalytique destructeur d'ozone, faisant intervenir NO et NO_2 .

Plusieurs modèles théoriques ont tenté de représenter le comportement des oxydes d'azote dans le chemosphère et ont mis en évidence les mécanismes aéronomiques qui jouent un rôle important. Nicolet (1965) a indiqué que, dans la stratosphère, les réactions des oxydes d'azote sont dictées directement par la présence de l'ozone et de l'oxygène atomique mais, qu'en présence des composés de l'hydrogène, il faut envisager l'existence dans l'atmosphère d'acides nitreux et nitrique. Le rôle prépondérant de HNO_3 dans la stratosphère inférieure est à présent bien établi (voir, par exemple, Brasseur et Nicolet, 1973; McElroy et al, 1974; Hesstvedt, 1974).

Ce chapitre est consacré à l'examen du comportement des oxydes d'azote dans la stratosphère en vue de mieux connaître leur action sur l'ozone atmosphérique. Après avoir indiqué au paragraphe 2.2 les réactions aéronomiques qui sont retenues pour décrire le comportement des oxydes d'azote dans la stratosphère, on présente de manière synthétique, au paragraphe 2.3, les observations de NO , NO_2 et HNO_3 dont on dispose actuellement. Enfin, on indique au paragraphe 2.4 comment se manifeste l'action sur l'ozone des oxydes d'azote stratosphériques.

2.2. REACTIONS AERONOMIQUES DES OXYDES D'AZOTE

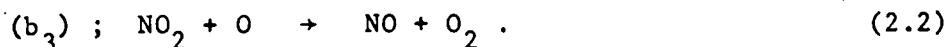
Dans la stratosphère, il faut d'abord considérer la réaction qui, sous l'effet de l'ozone, transforme le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote



En nous basant sur les travaux de Johnston et Crosby (1954), de Phillips et Schiff (1962) et de Clough et Thrush (1967) nous adoptons la valeur de la constante cinétique

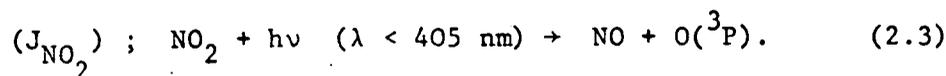
$$b_4 = (1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \exp - \left(\frac{1250}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

La molécule de NO_2 est alors transformée par la réaction avec l'oxygène atomique



Les travaux récents de Davis (1972) indiquent que la valeur de la constante b_3 est indépendante de la température dans le domaine 235 - 350 K et qu'elle est voisine de $9,12 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Dans une atmosphère ensoleillée, la molécule NO_2 est photodissociée



Si on utilise les sections efficaces mesurées par Bass et Laufer en 1973, qui indiquent que la dissociation est intense près de 400 nm et si on fait usage de l'efficacité quantique de Jones et Bayes (1972), le coefficient de photodissociation au sommet de l'atmosphère est très voisin de 10^{-2} s^{-1} comme l'absorption atmosphérique dans la région de 400 nm est très petite, J_{NO_2} est encore de l'ordre de $8,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 15 km, ce qui correspond à une constante de temps voisine de 2 minutes. NO_2 peut donc être considéré

comme étant immédiatement en équilibre photochimique avec NO durant la journée et l'équation cinétique

$$\frac{dn(\text{NO}_2)}{dt} + n(\text{NO}_2) \left[J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O}) \right] = b_4 n(\text{O}_3) n(\text{NO}) \quad (2.4)$$

se réduit alors à l'expression suivante qui donne, pendant le jour, le rapport des concentrations de NO_2 à NO

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 n(\text{O}_3)}{J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})} \quad (2.5)$$

Dans la stratosphère inférieure ($z < 35$ km) où $J_{\text{NO}_2} \gg b_3 n(\text{O})$ le rapport est directement proportionnel à la concentration d'ozone

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4}{J_{\text{NO}_2}} n(\text{O}_3) \quad (2.6)$$

mais dans la stratosphère supérieure ($z > 35$ km) où $J_{\text{NO}_2} \ll b_3 n(\text{O})$, ce rapport est indépendant de la concentration d'ozone (si ce n'est légèrement par l'intermédiaire de l'épaisseur optique) et on a

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)}{b_3 J_3} \quad (2.7)$$

Un exemple de la distribution diurne du rapport $n(\text{NO})/n(\text{NO}_2)$ dans la stratosphère est représenté à la figure 2.1. On constate que sa valeur est voisine de l'unité dans la majeure partie de la stratosphère mais qu'elle s'accroît rapidement au-dessus de 40 km pour atteindre de l'ordre de 50 à la stratopause.

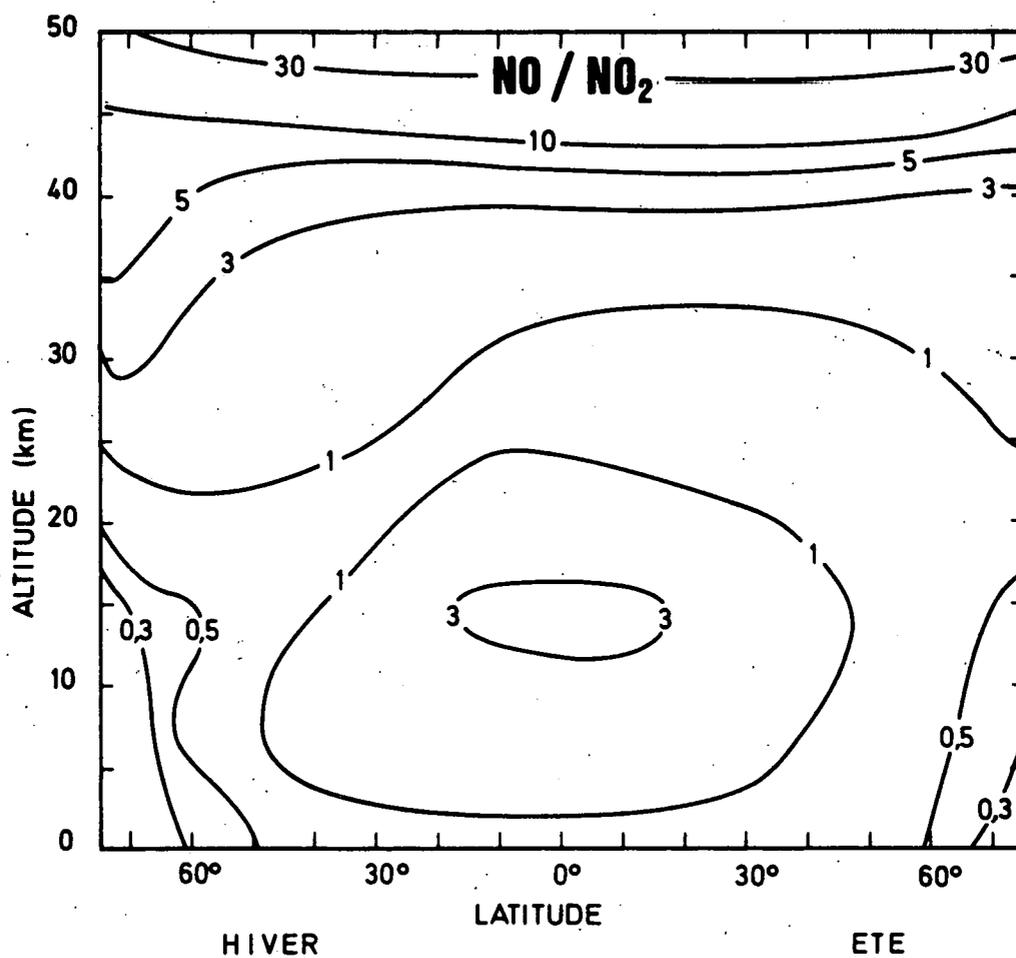
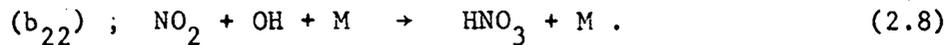


Fig. 2.1.- Distribution dans le plan méridien du rapport des concentrations de NO et NO₂. Valeurs moyennes.

Le comportement des oxydes d'azote dans la stratosphère ne peut être complètement expliqué sans introduire les réactions où intervient, en particulier, l'acide nitrique HNO_3 . Ce dernier gaz est, en effet, produit par la réaction



Divers travaux expérimentaux récents (Simonaitis et Heicklen, 1972; Morley et Smith, 1972; Anderson et Kaufman, 1972) ont fourni comme valeur de la constante cinétique

$$b_{22} n(\text{M}) = 2 \times 10^{-30} n(\text{M}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

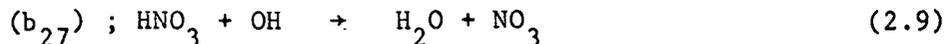
qui, à pression élevée, tend vers

$$b_{22}^1 = (5 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

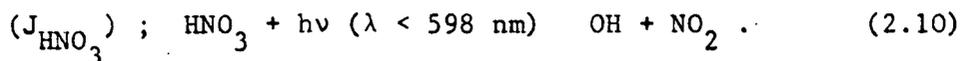
On a adopté comme valeur générale

$$b_{22} = \frac{5 \times 10^{-12} n(\text{M})}{2,5 \times 10^{18} + n(\text{M})} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

Le radical OH, responsable de la formation de HNO_3 permet également sa destruction par



avec une constante cinétique b_{27} de l'ordre de $1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K (Hussain et Norrish, 1963; Morley et Smith, 1972). Enfin, la molécule d'acide nitrique peut être photodissociée par la radiation solaire



La section efficace d'absorption de HNO_3 a été mesurée par Schmidt et al

(1972), Johnston et Graham (1972) et Biaumé (1973). Elle conduit à une fréquence de dissociation J_{HNO_3} qui, aux confins de l'atmosphère, est voisine de 10^{-4} s^{-1} . Si on n'envisage que les réactions principales qui interviennent, l'équation cinétique de l'acide nitrique s'écrit

$$\frac{dn(\text{HNO}_3)}{dt} + n(\text{HNO}_3) [J_{\text{HNO}_3} + b_{27} n(\text{OH})] = b_{22} n(\text{M}) n(\text{NO}_2) n(\text{OH}) . \quad (2.11)$$

Lorsqu'on adopte des conditions approximatives d'équilibre photochimique, le rapport entre la concentration de HNO_3 et de NO_2 s'écrit

$$\frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{NO}_2)} = \frac{b_{22} n(\text{M}) n(\text{OH})}{J_{\text{HNO}_3} + b_{27} n(\text{OH})} . \quad (2.12)$$

La distribution de ce rapport dans la stratosphère est reproduite pour des conditions moyennes à la figure 2.2. Elle indique que l'acide nitrique est plus abondant que le dioxyde d'azote au-dessous de 25 km mais que le rapport HNO_3/NO_2 décroît rapidement au-dessus de ce niveau pour atteindre 10^{-2} vers 45 km.

Enfin, on considère (Nicolet, 1965) que la destruction de l'azote non apparié est due à la recombinaison



avec une constante cinétique (Phillips et Schiff, 1962)

$$b_6 = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

et que la formation de NO, à partir de l'atome d'azote, est due essentiellement à la réaction



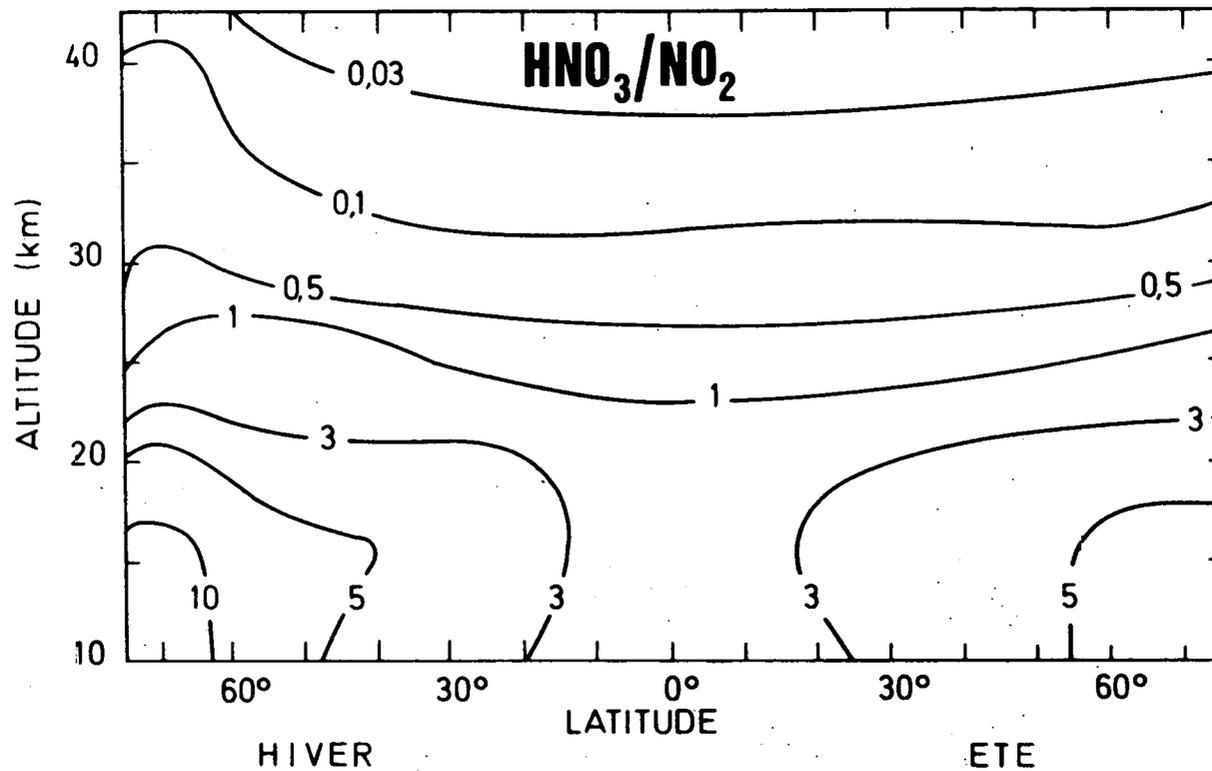
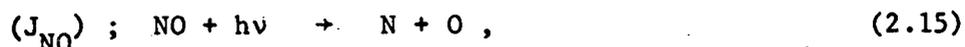


Fig. 2.2.- Distribution dans le plan méridien du rapport des concentrations de HNO_3 et NO_2 . Valeurs moyennes.

avec la dernière mesure (Becker et al, 1969)

$$b_7 = 5,5 \times 10^{-12} \exp \left(- \frac{3200}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} .$$

La photodissociation de NO



importante dans la mésosphère, subsiste encore dans la stratosphère supérieure (Cieslik et Nicolet, 1973; Brasseur et Nicolet, 1973; Brasseur et Cieslik, 1973) et on peut adopter, pour un Soleil au zénith, les valeurs approximatives de la fréquence de dissociation, qui sont données ci-dessous :

Altitude (km)	50	45	40	35	30
$J_{\text{NO}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	7×10^{-7}	2×10^{-7}	3×10^{-8}

Ainsi, la concentration de l'atome d'azote dans la stratosphère est donnée par l'expression (voir p.ex. Brasseur et Nicolet, 1973)

$$n(\text{N}) = \frac{n(\text{NO}) J_{\text{NO}} + P(\text{N})}{b_6 n(\text{NO}) + b_7 n(\text{O}_2)} \quad (2.16)$$

où $P(\text{N})$ représente toutes les possibilités supplémentaires de production de l'atome N.

En reprenant l'ensemble des réactions propres à NO et en tenant compte de (2.5), l'équation cinétique du monoxyde d'azote s'écrit

$$\frac{dn(\text{NO})}{dt} + n(\text{NO}) [J_{\text{NO}} + b_6 n(\text{N})] = b_7 n(\text{O}_2) n(\text{N}) + P(\text{NO}) \quad (2.17)$$

où $P(\text{NO})$ représente les termes complémentaires de source de NO qui seront décrits ultérieurement.

Le comportement aéronomique des autres composés azotés n'est pas encore suffisamment connu pour estimer leur importance dans la stratosphère. En particulier, une analyse des réactions faisant intervenir NO_3 et N_2O_5 (Nicolet, 1975) ne permet pas encore de préciser quel rôle ces constituants pourraient jouer dans le bilan des oxydes d'azote. Il semble cependant (Brasseur et Nicolet (1973), Gelinas (1974), Nicolet (1975)) que le trioxyde et l'hémipentoxyde d'azote soient formés principalement durant la nuit et détruits essentiellement pendant la journée. En d'autres termes, leur comportement ne peut être compris que dans le cadre des variations diurnes. Un tel problème n'est pas traité ici et on suppose que l'ensemble des composés azotés NO_y est défini, dans la stratosphère, par

$$\begin{aligned} n(\text{NO}_y) &= n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) + n(\text{HNO}_3) \\ &= n(\text{NO}_x) + n(\text{HNO}_3) \end{aligned} \quad (2.18)$$

On montre (Brasseur et Nicolet, 1973) que l'équation cinétique globale pour NO_y s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{NO}_y)}{dt} + \frac{2 b_6 J_{\text{NO}} n^2(\text{NO}_y)}{R [b_6 n(\text{NO}_y) + R b_7 n(\text{O}_2)]} \\ = \frac{R b_7 n(\text{O}_2) - b_6 n(\text{NO}_y)}{R b_7 n(\text{O}_2) + b_6 n(\text{NO}_y)} P(\text{N}) + P(\text{NO}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

où

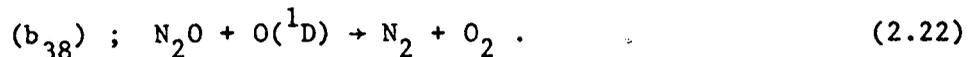
$$R = \frac{n(\text{NO}_y)}{n(\text{NO})} = 1 + \frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} + \frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{NO})} \quad (2.20)$$

Ce dernier rapport peut être calculé à partir des relations (2.5) et (2.12). D'autre part, pour la facilité de l'écriture, le terme comprenant le facteur $P(\text{N})$ (éq. 2.19) sera noté P_{RC} .

Dans les régions éclairées, la production stratosphérique de NO la plus importante est la dissociation de l'hémioxyde d'azote N_2O par l'oxygène atomique dans son état électronique excité 1D (Nicolet, 1970; Crutzen, 1971; McElroy and McConnell 1971, etc...)



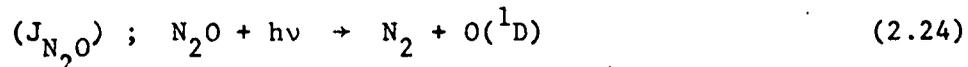
Cette réaction est associée au mécanisme



Comme la constante cinétique globale $b_{38} + b_{39}$ vaut $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Young et al, 1968) et puisque, d'après Greenberg et Heicklen (1970) le rapport b_{38}/b_{39} est voisin de l'unité, la production de NO vaut

$$P(NO) = 2 \times 10^{-10} n(N_2O) n(O^1D) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (2.23)$$

où la concentration de l'atome $O(^1D)$ est établie selon les données du chapitre 1 § 3. La distribution verticale de la molécule N_2O dans la stratosphère dépend surtout de la photodissociation



et quelque peu des réactions (b_{38}) et (b_{39}) .

L'équation cinétique de l'hémioxyde d'azote s'écrit donc

$$\frac{dn(N_2O)}{dt} + n(N_2O) \left[J_{N_2O} + (b_{38} + b_{39}) n(O^1D) \right] = 0 . \quad (2.25)$$

La figure 2.3 (Nicolet et Peetermans, 1972) montre l'allure de la production de l'azote non apparié à partir de la dissociation de la molécule N_2O . Ces courbes ont été établies pour deux valeurs de l'angle

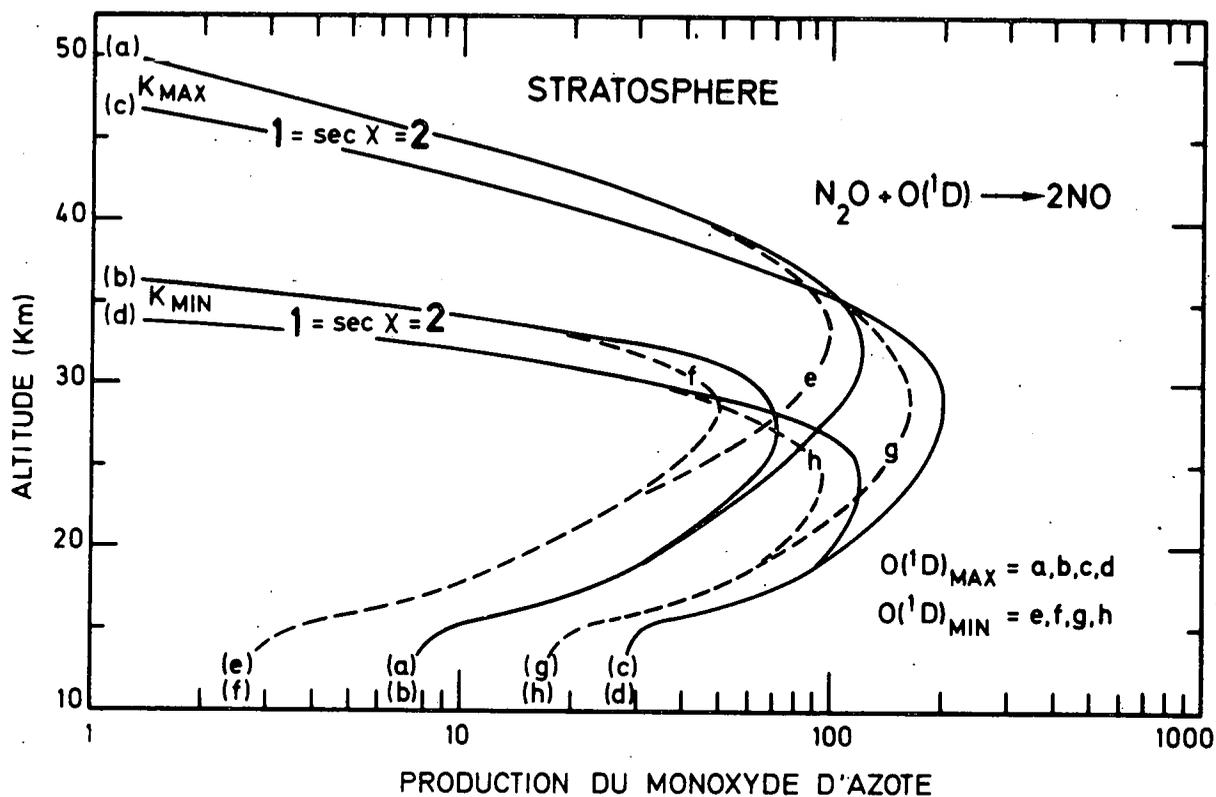


Fig. 2.3.- Distribution verticale du taux de production de NO pour différentes conditions stratosphériques. Coefficient d'échange : K_{min} et K_{max} (fig. 1.4.b); angle zénithal du Soleil $\chi = 0^\circ$ et 60° ; valeurs minimale et maximale de l'efficacité quantique associée à la formation de $O(^1D)$ - voir texte. D'après Nicolet et Peetermans (1972).

zénithal du Soleil et deux distributions verticales de l'atome $O(^1D)$ (voir ch. 1 § 3); la concentration de l'hémioxyde d'azote a été déterminée par un modèle unidimensionnel stationnaire en adoptant pour décrire l'intensité du transport les coefficients K_{\max} et K_{\min} (voir ch. 1 § 2). On remarquera que la production de NO_y à partir de N_2O est directement liée aux conditions dynamiques de l'atmosphère; elle atteint un maximum dans la stratosphère moyenne où sa valeur est de l'ordre de $100 \text{ molécules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. La variabilité des conditions de transport se fait davantage ressentir aux altitudes élevées tandis que les incertitudes qui ont trait à la formation de $O(^1D)$ se manifestent près de la tropopause. Nicolet et Vergison (1971) indiquent une production stratosphérique globale de $(1,5 \pm 1) \times 10^8$ molécules de $NO \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, si la tropopause est fixée à 12 km.

Des atomes d'azote peuvent également être formés par ionisation dissociative et dissociation de l'azote moléculaire sous l'effet du rayonnement cosmique galactique. Ces processus sont dus, en général, aux électrons secondaires éjectés par des particules cosmiques lourdes. Une paire d'ions formée par le rayonnement cosmique conduit à la production d'un atome d'azote (Nicolet, 1975). La figure 2.4 montre la distribution spatiale de $P(N)$ en 1965 (d'après Nicolet, 1975) et la figure 2.5 représente l'amplitude de la modulation de $P(N)$ directement liée au cycle de 11 ans de l'activité solaire. La production stratosphérique des oxydes d'azote par le rayonnement cosmique ne peut être négligée, principalement dans les régions polaires où l'oxydation de N_2O est peu intense. Nicolet (1975) indique que le rayonnement cosmique conduit à une production intégrée de NO égale à $(5 \pm 1) \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dans les régions polaires et à $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dans les régions tropicales.

Enfin, Crutzen et al (1975) ont indiqué qu'au cours d'éruptions solaires sporadiques qui éjectent de grandes quantités de protons, des atomes d'azote pourraient également être formés dans la mésosphère et dans la stratosphère avec une intensité particulièrement élevée. Les éruptions solaires les plus marquées ont été observées en novembre 1960, en septembre 1966 et en août 1972 et devraient, selon ces auteurs, avoir produit un effet sur la quantité totale d'ozone atmosphérique.

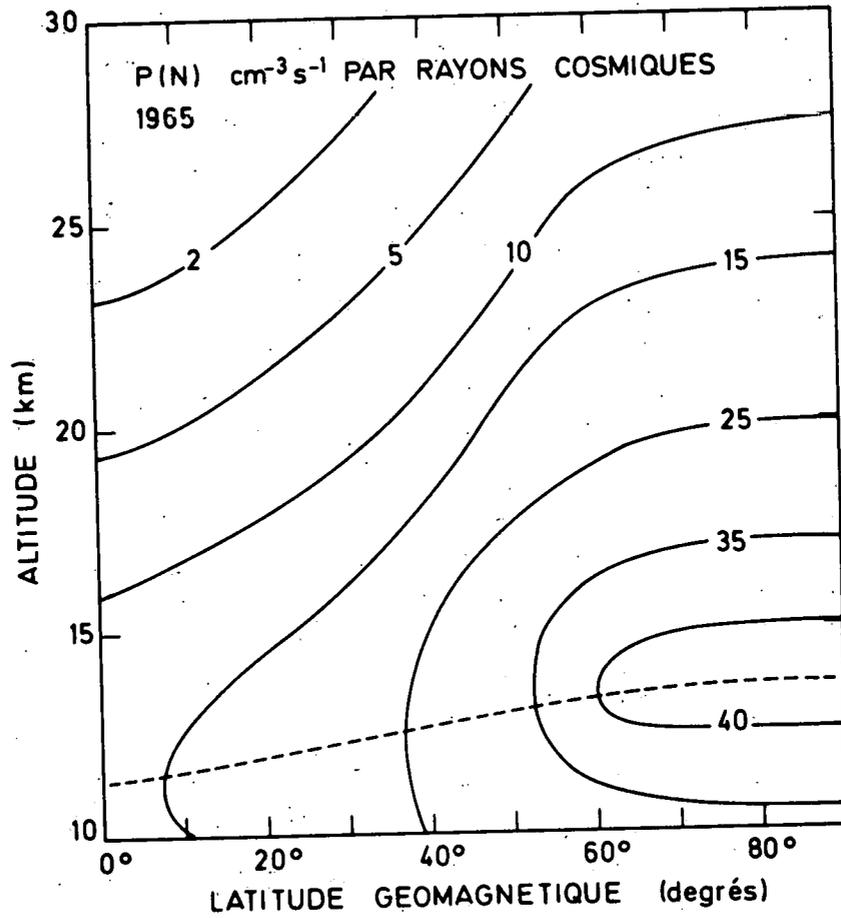


Fig. 2.4.- Distribution en fonction de l'altitude et de la latitude géomagnétique du taux de production des atomes d'azote par le rayonnement cosmique galactique (minimum de l'activité solaire). D'après Nicolet (1975).

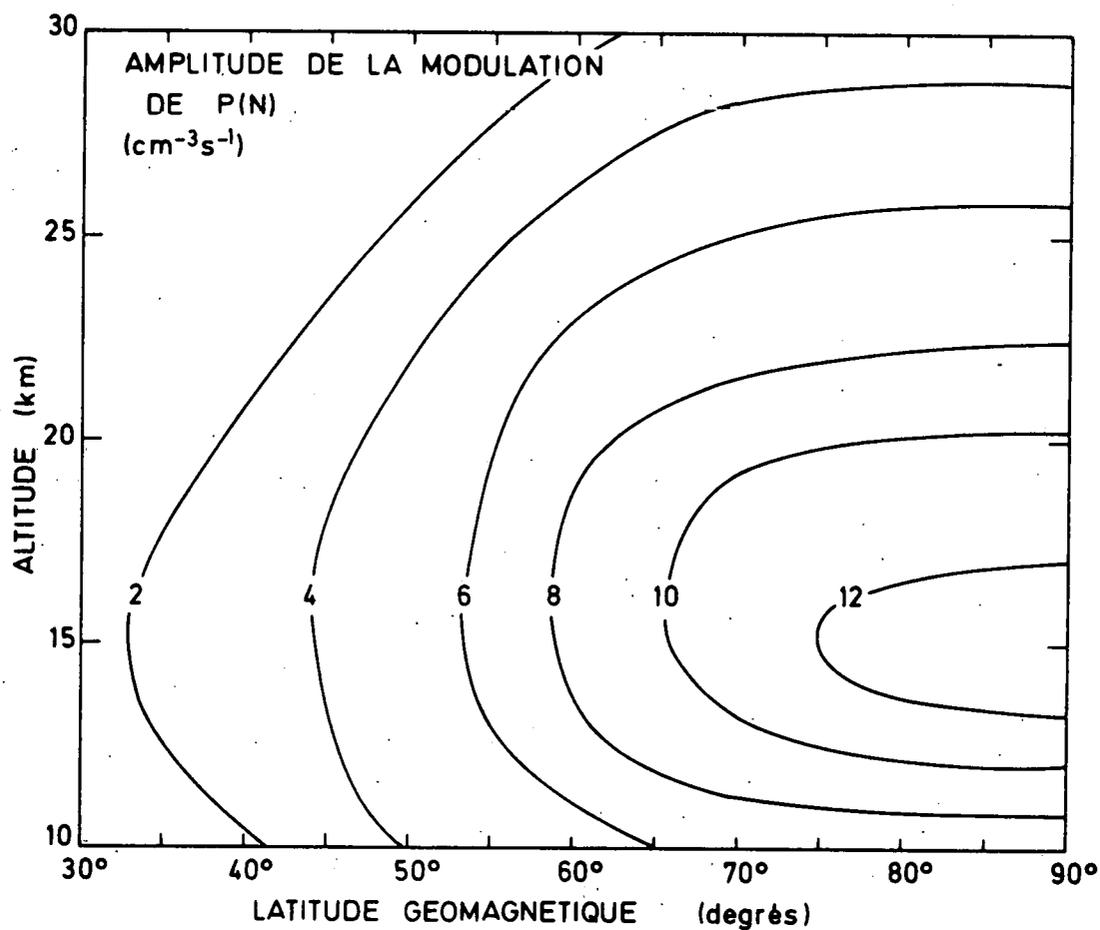


Fig. 2.5.- Amplitude de la modulation du taux de production des atomes d'azote par le rayonnement cosmique galactique sous l'effet de la variation de l'activité solaire. D'après Nicolet (1975).

La figure 2.6 montre l'allure approximative des taux de production, de destruction et de transport de NO_y entre 15 et 55 km, telle qu'elle est obtenue dans un modèle unidimensionnel (Brasseur et Nicolet, 1973). Il apparaît clairement qu'au-dessous de 30 km, le comportement des oxydes d'azote est dicté par un équilibre entre la production et le transport. Mais, ces composés produits continuellement dans la stratosphère doivent être éliminés par transport. C'est pourquoi, l'acide nitrique diffuse au travers de la tropopause et disparaît dans la troposphère. La figure 2.7 (Brasseur et Nicolet, 1973) indique quels sont les divers types de transport vertical associés à NO , NO_2 et HNO_3 . On voit qu'il existe un mouvement descendant au-dessus de 70 km et un léger flux ascendant au niveau de la stratopause. Le transport de la stratosphère vers la troposphère est caractérisé, dans un état stationnaire, par un flux d'acide nitrique égal à la production totale de l'azote non apparié NO_y .

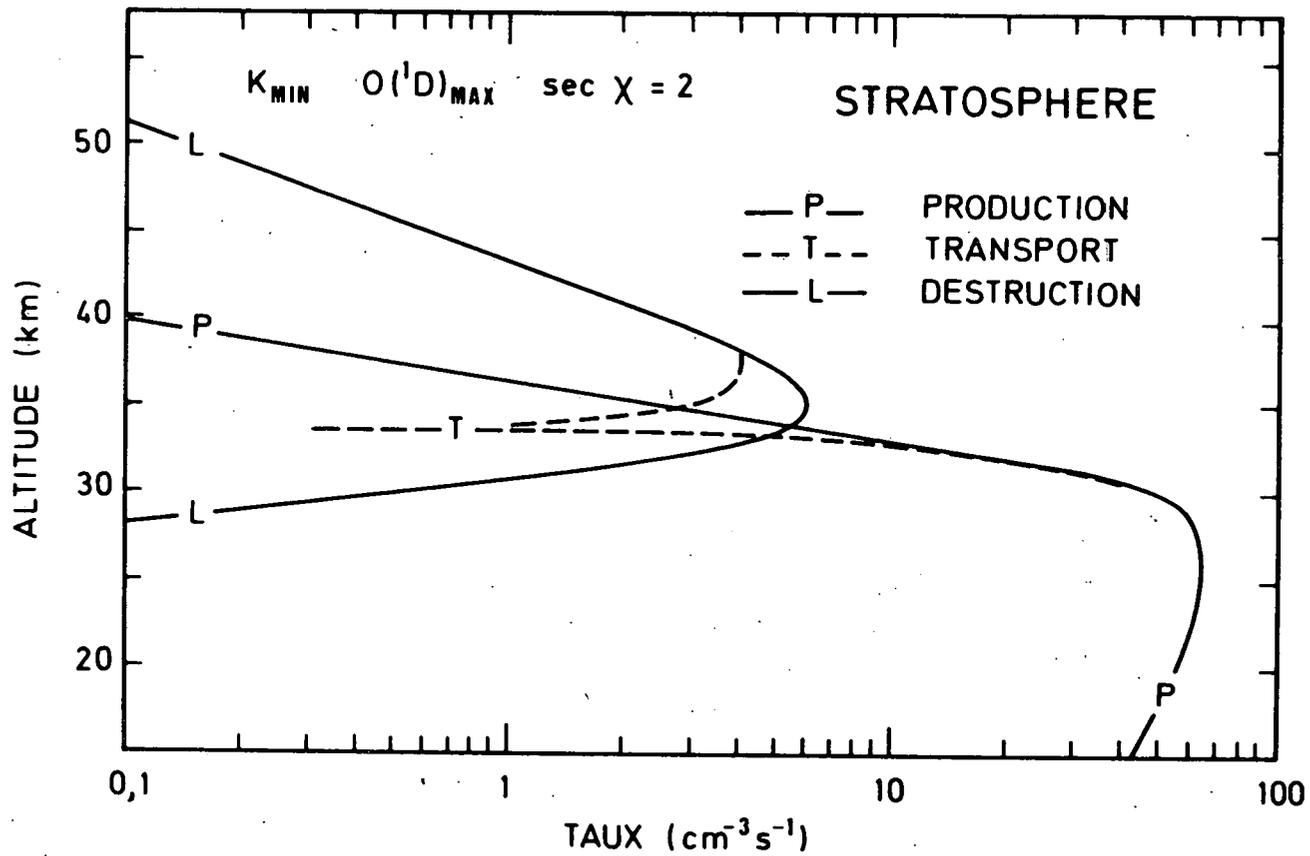


Fig. 2.6.- Distribution verticale du taux de production, de destruction et de transport, des composés de l'azote, calculée dans une approche unidimensionnelle stationnaire.

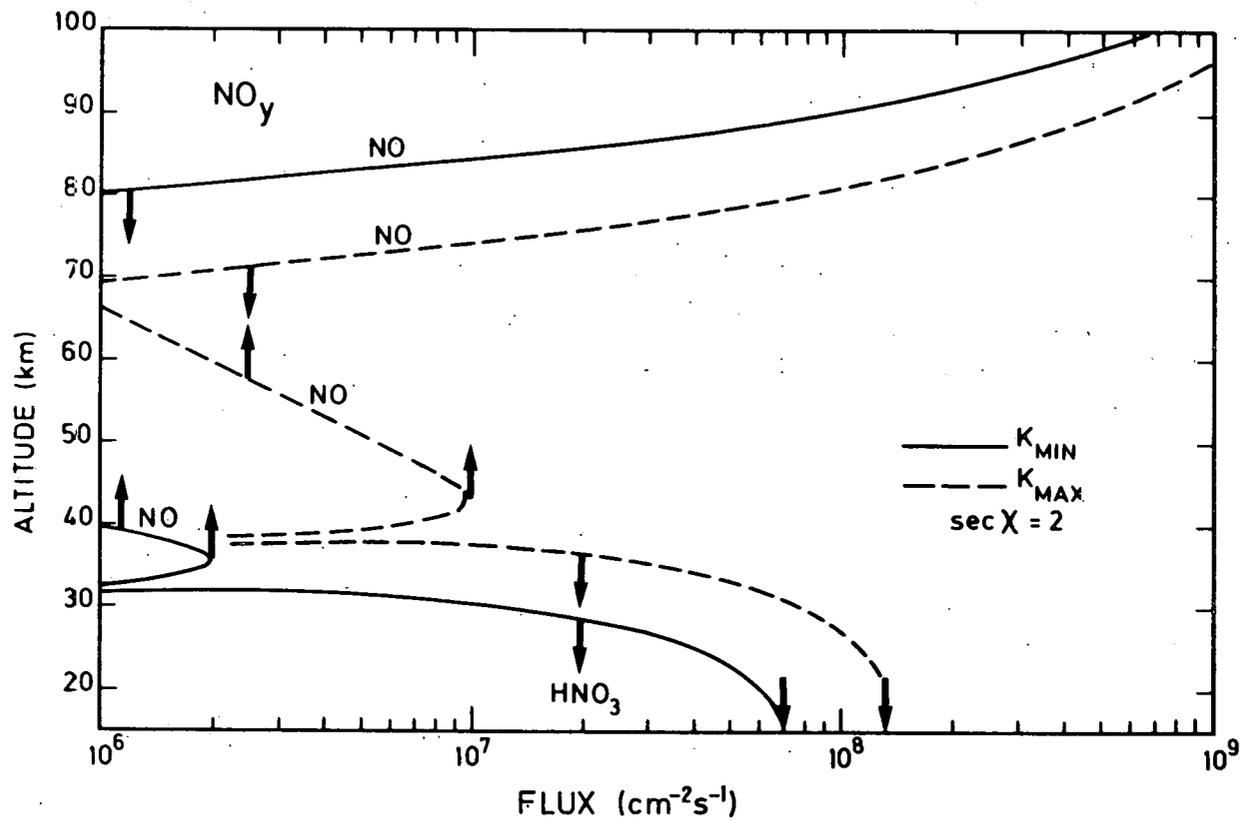


Fig. 2.7.- Transport vertical de NO et HNO_3 dans la mésosphère et la stratosphère pour deux distributions du coefficient d'échange (K_{min} et K_{max}).

2.3. OBSERVATIONS STRATOSPHERIQUES DE NO, NO₂ ET HNO₃

Au moment où Crutzen (1970) envisageait une action possible des oxydes d'azote sur l'ozone atmosphérique, ni la concentration de NO, ni celle de NO₂ n'avait été mesurée dans la stratosphère. Seuls Ackerman et Frimout (1969) puis Goldman et al (1970) avaient identifié des bandes d'absorption dues à NO₂ dans le spectre infrarouge du Soleil. Jusqu'au début des années 70, on adoptait comme valeur de travail pour NO_x = NO + NO₂ une fraction molaire voisine de 3×10^{-9} , comme l'avait suggéré Nicolet (1965).

La détection de NO dans la stratosphère remonte à 1973. A cette époque, un interféromètre (Toth et al, 1973) et un spectromètre à grille (Girard et al, 1973), installés à bord d'avions volant au niveau de la tropopause, procuraient les premiers spectres stratosphériques sur lesquels des raies de la bande fondamentale infrarouge de NO étaient décelables. Au cours de la même année, un profil vertical de la concentration du monoxyde d'azote était obtenu au cours d'observations stratosphériques effectuées par une équipe de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique en collaboration avec l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (France) (Ackerman et al, 1973). Il s'agissait d'observations dans l'infrarouge par un spectromètre à grille embarqué à bord de la nacelle d'un ballon stratosphérique. Ces mêmes observations étaient répétées un an plus tard dans les mêmes conditions (Ackerman et al, 1974); de plus, par des techniques similaires, la teneur de NO était mesurée à bord d'un prototype de l'avion Concorde (Farmer et al, 1974; Fontanella et al, 1974). A côté de ces observations par voie optique, diverses équipes américaines (Ridley et al, 1973; 1974; Lowenstein et al, 1974 et Patel et al, 1974) faisaient usage de méthodes chimiluminescentes pour mesurer la concentration de NO.

Les différentes distributions verticales observées sont représentées à la figure 2.8. Si, dans les résultats, il existe des différences importantes qui peuvent être attribuées aux erreurs de mesure, ainsi qu'à la variabilité

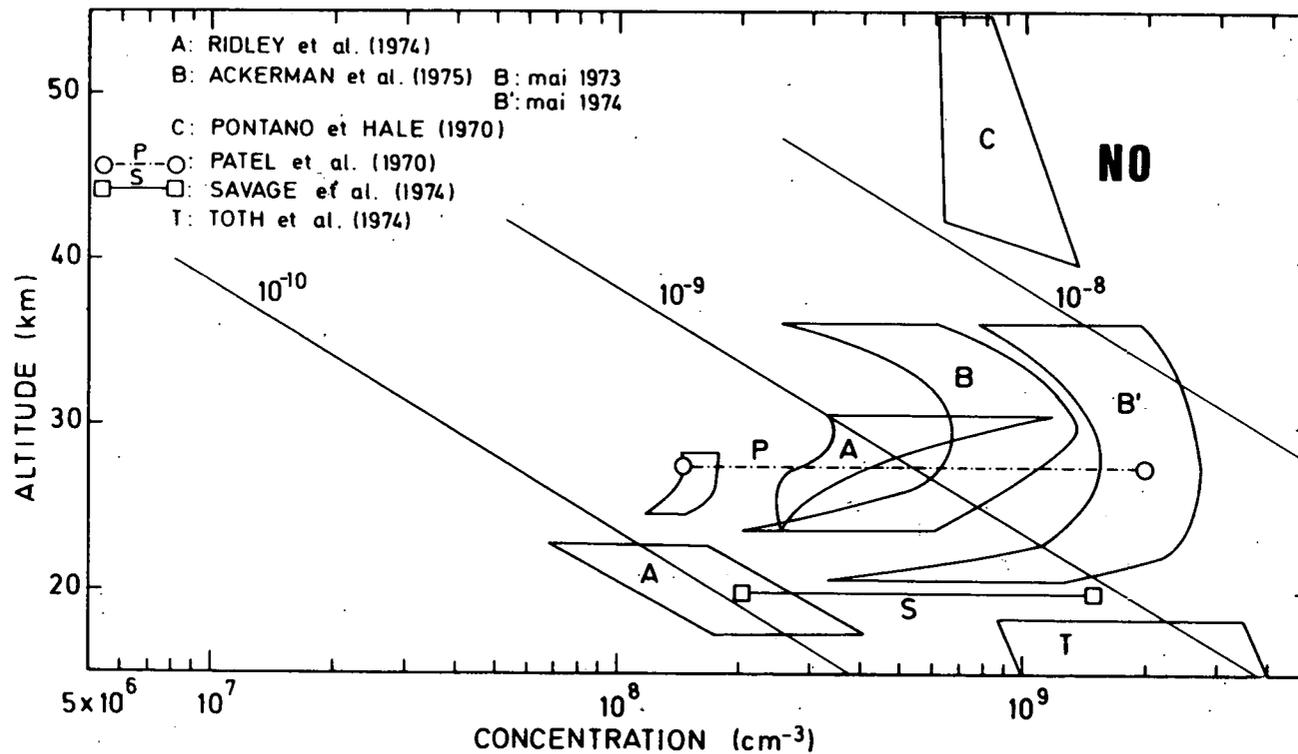


Fig. 2.8.- Distribution verticale de la concentration du monoxyde d'azote observée par plusieurs auteurs.

temporelle ou spatiale des conditions atmosphériques, on peut cependant tirer quelques conclusions générales. Entre 20 et 30 km, la fraction molaire de NO s'accroît avec l'altitude, ce qui semble ne plus être le cas au-dessus de 35 km. Ceci tend à confirmer l'importance de la production de NO_x par dissociation de N₂O dans la stratosphère moyenne. D'autre part, au-dessous de 20 km la fraction molaire de NO n'est que de l'ordre de 10⁻¹⁰ à 10⁻⁹, soit 10 fois inférieure à la valeur atteinte vers 30 km. Les mesures de la concentration de NO aujourd'hui disponibles sont caractérisées par une forte variabilité dans le temps, comme en témoignent les observations faites à 19 km par Savage et al (1974) entre les mois de novembre 1973 et juin 1974. Les variations de la concentration qui peuvent en effet atteindre un facteur sept pourraient être attribuées à la variabilité des conditions atmosphériques de la stratosphère inférieure plutôt qu'à des effets photochimiques (Ackerman, 1975). Les observations effectuées à un an d'intervalle (14 mai 1973 et 13 mai 1974) par l'équipe de l'Institut d'Aéronomie Spatiale (Ackerman et al, 1973, 1974) montrent également une forte variabilité de la distribution de NO; le profil observé en 1974 est, en effet, caractérisé par des concentrations deux fois supérieures à celles qui ont été enregistrées en 1973.

Les observations de Patel et al (1974) à 28 km d'altitude confirment l'existence d'une variation journalière de la concentration de NO, comme l'avait prévue la théorie photochimique.

Dans le cas du dioxyde d'azote, Ackerman et Muller (1972), en analysant les spectres d'absorption relevés dans l'atmosphère par Goldman et al (1970), ont obtenu un premier profil vertical entre 12 et 28 km. D'autres observations par spectrométrie d'absorption (Fontanella et al, 1974; Farmer, 1974; Ackerman et al, 1974) ont fourni des valeurs de la concentration de NO₂ entre 15 et 40 km d'altitude. Des observations par spectrométrie d'émission ont été tentées par Harries et al (1974), mais l'interprétation des spectres relevés a été trop difficile pour fournir mieux qu'une limite supérieure de la concentration. Enfin, des observations par photométrie dans le visible et le proche ultraviolet ont été effectuées depuis le sol et à bord d'un avion par Brewer et al (1974). La figure 2.9 reprend divers

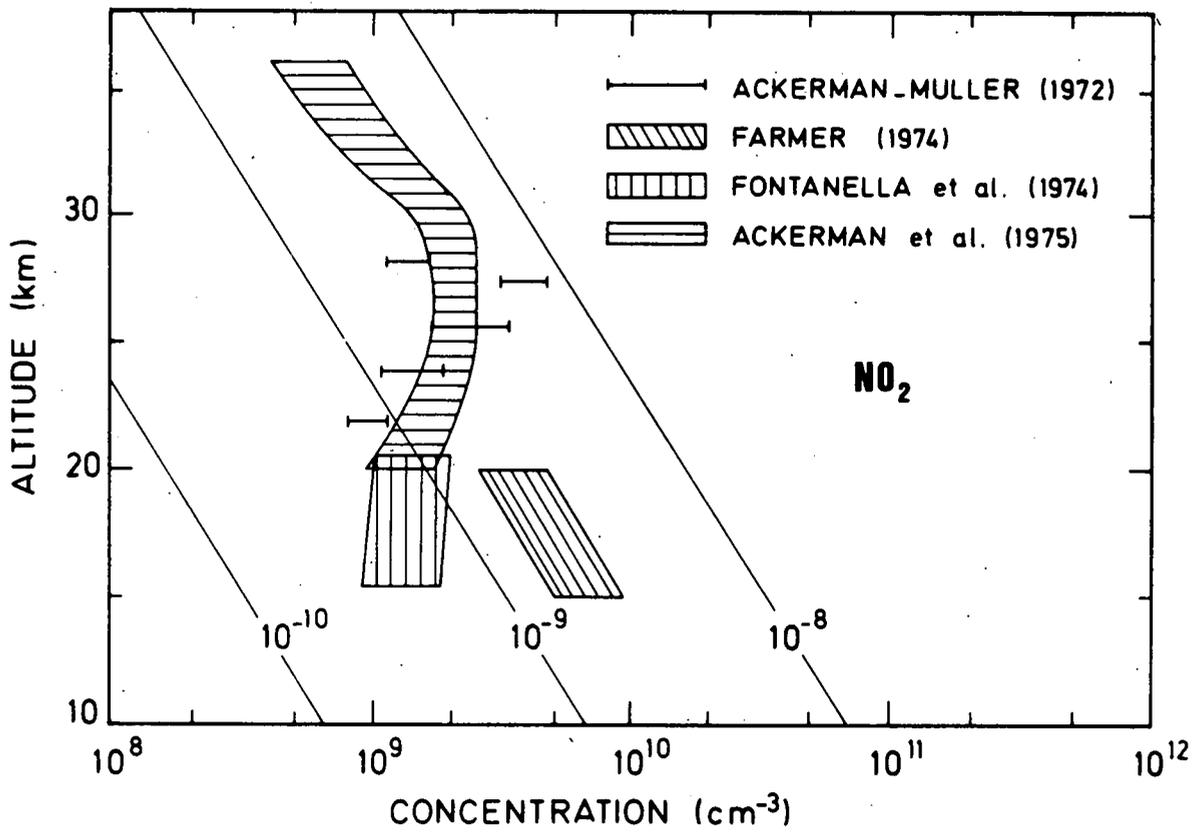


Fig. 2.9.- Distribution verticale de la concentration du dioxyde d'azote observée par plusieurs auteurs.

résultats concernant NO_2 .

L'observation indique, comme pour NO , un accroissement d'un facteur 10 de la fraction molaire de NO_2 entre 15 et 30 km puis une décroissance de la fraction molaire avec l'altitude, dans la stratosphère supérieure. A nouveau, il apparaît que le comportement de NO_2 est directement lié aux conditions atmosphériques de la stratosphère inférieure et plus particulièrement à l'intensité des échanges au travers de la tropopause.

Les observations simultanées de NO et NO_2 par Ackerman et al (1974) permettent d'établir la valeur mesurée de la fraction $n(\text{NO})/n(\text{NO}_2)$ qui constitue un paramètre important dans l'étude des oxydes d'azote dans l'atmosphère (voir ch. 2 § 2). Ce rapport, représenté à la figure 2.10, est voisin de l'unité entre 20 et 30 km et s'accroît d'un facteur 2 entre 30 et 40 km.

La variabilité avec l'heure de la journée de la concentration de NO_2 a été mesurée récemment par Noxon (1975) qui indique que l'abondance du dioxyde d'azote dans la stratosphère est deux à trois fois plus élevée durant la nuit que durant le jour. Mais, la teneur en NO_2 s'accroît de manière significative durant la partie ensoleillée de la journée. Selon Noxon, cette augmentation de la concentration de NO_2 pourrait être liée à la lente photodécomposition de N_2O_5 qui se reforme rapidement après le coucher du Soleil.

La première détection de l'acide nitrique dans l'atmosphère a été effectuée en 1969 sur des spectres d'absorption infrarouge du rayonnement solaire (Murcray et al, 1969). Mais, les premiers profils verticaux ont été obtenus par spectrométrie d'émission (Murcray et al, 1974; Harries et al, 1974). Cependant, d'autres techniques de mesure se sont révélées efficaces. Fontanella et al (1974) ont pu interpréter les spectres d'absorption relevés à bord d'avions à moyenne et à haute latitude. Ces observations indiquent un accroissement de la quantité de HNO_3 lorsqu'on se rapproche des régions polaires. Une telle variation

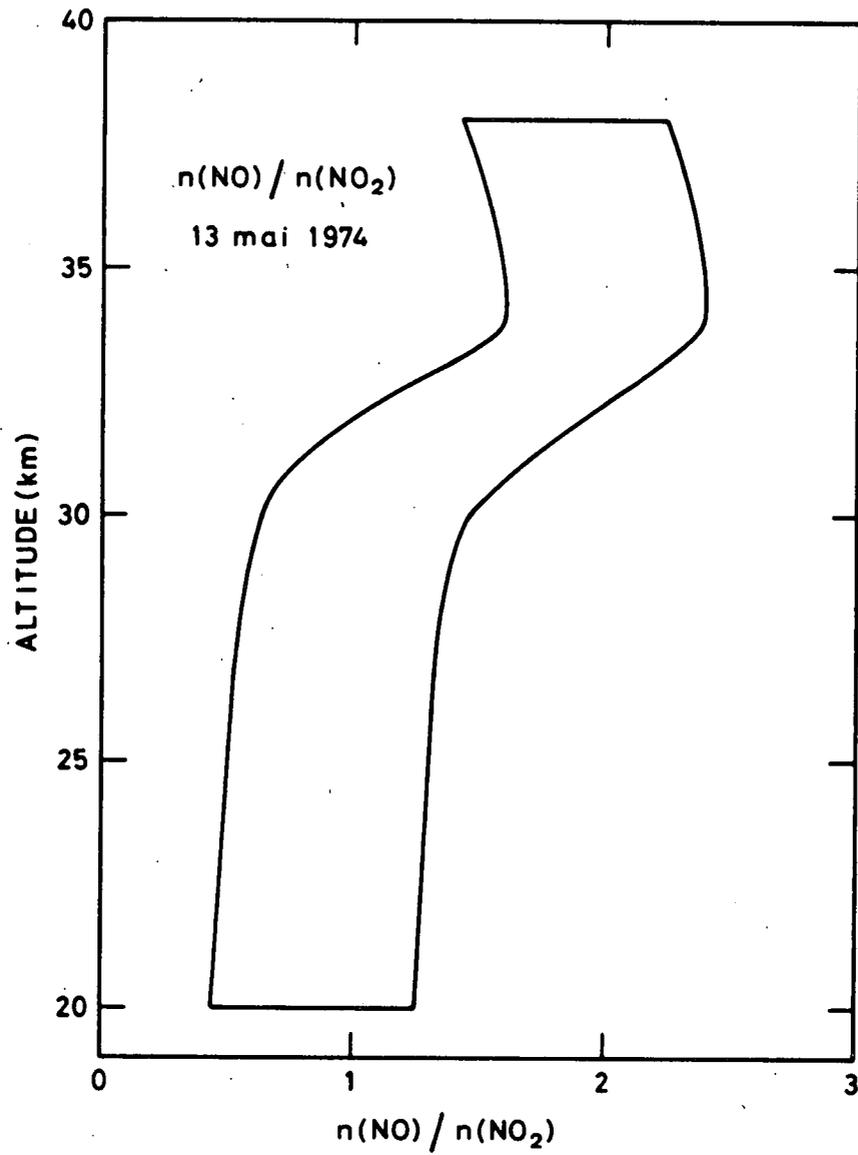


Fig. 2.10.- Distribution verticale du rapport entre les concentrations de NO et NO₂ observée par Ackerman et al (1974) à Aire-sur-l'Adour, France.

a été récemment confirmée par Murcray et al (1975) qui ont également montré que l'acide nitrique est plus abondant pendant l'hiver que pendant l'été. La figure 2.11 montre différentes distributions verticales observées.

Si les différents profils de NO, NO₂ et HNO₃ sont comparés, on constate que l'acide nitrique joue un rôle primordial dans la stratosphère inférieure où son abondance est supérieure à celle de NO et de NO₂. Mais, dans la stratosphère supérieure, c'est la concentration de NO qui l'emporte sur celle des deux autres composés. Comme nous l'avons dit plus haut, les observations sont caractérisées par une grande variabilité au-dessous de 25 km et elles ne permettent pas encore de se fixer une condition limite inférieure constante que l'on peut utiliser pour une investigation mathématique. En fait, il apparaît que le comportement des composés azotés dans la stratosphère inférieure est variable en raison des échanges au travers de la tropopause qui diffèrent avec la latitude et les saisons.

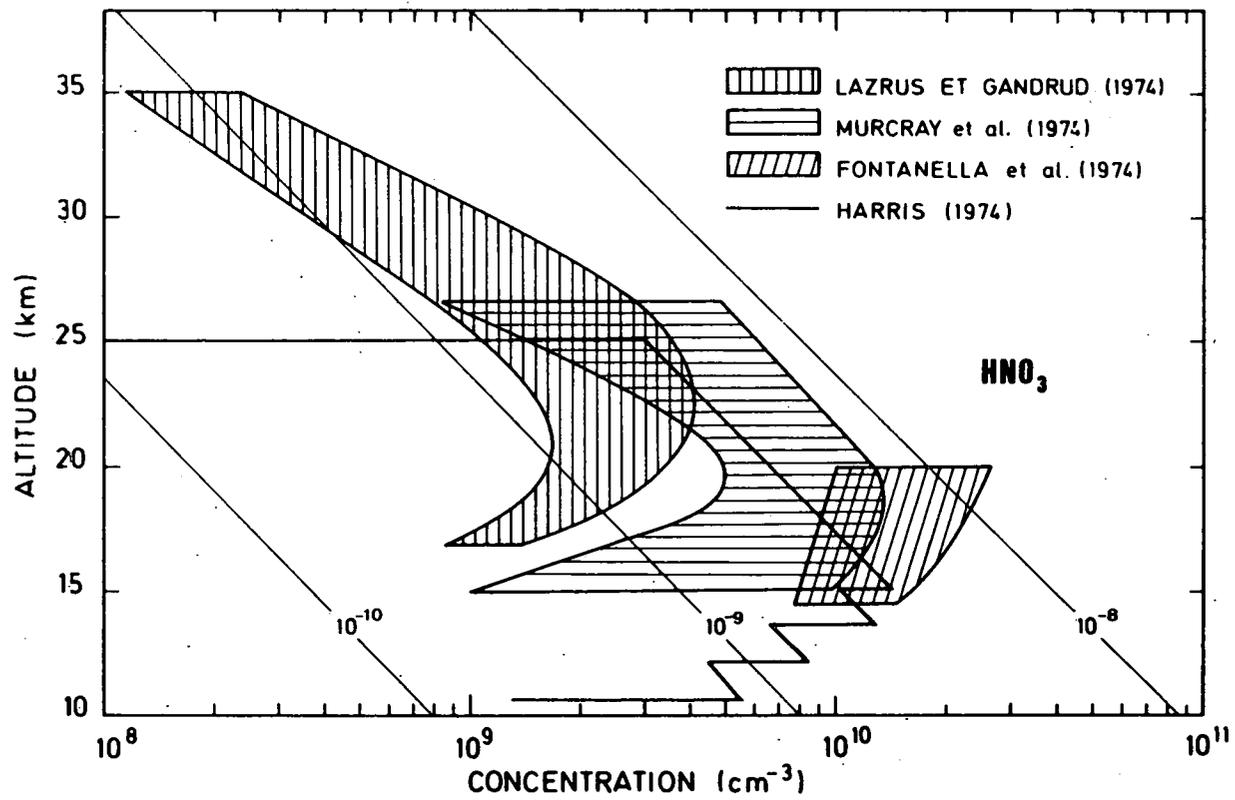
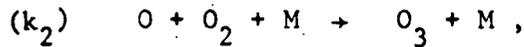
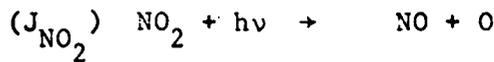
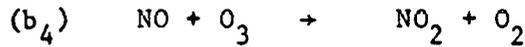


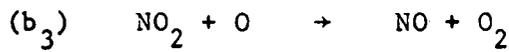
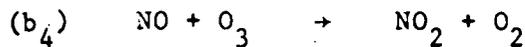
Fig. 2.11.- Distribution verticale de la concentration d'acide nitrique observée par plusieurs auteurs.

2.4. EFFETS DES OXYDES D'AZOTE SUR L'OZONE.

L'analyse des réactions aéronomiques propres à la stratosphère a montré à plusieurs reprises l'interaction mutuelle entre les atomes d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Si la chaîne constituée des réactions (2.1), (2.3) et (1.28), c'est-à-dire



ne conduit à aucune modification du nombre de molécules présentes, le cycle représenté par les 2 réactions (2.1) et (2.2)



possède un effet net qui peut être représenté par la relation formelle



Dans une atmosphère éclairée, l'action des oxydes d'azote sur l'ozone stratosphérique s'exprime donc par la relation

$$\left[\frac{dn(\text{O}_x)}{dt} \right]_{\text{NO}_y} = J_{\text{NO}_2} n(\text{NO}_2) - [b_3 n(\text{NO}_2) n(\text{O}) + b_4 n(\text{NO}) n(\text{O}_3)] \quad (2.26)$$

c'est-à-dire, si on tient compte de l'équation (2.5) qui donne le rapport entre les concentrations de NO et NO₂,

$$\left[\frac{dn(\text{O}_x)}{dt} \right]_{\text{NO}_y} = - 2 b_3 n(\text{NO}_2) n(\text{O}) \quad (2.27)$$

L'équation cinétique de l'ozone dans une atmosphère d'oxygène-hydrogène-azote s'écrit donc, au lieu de (1.61),

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2 k_3^e n^2(O_3) + [a_2 n(H) + (a_5^e + a_6) n(OH) + (a_7^e + a_{6b}) n(HO_2) + 2 b_3^e n(NO_2)] n(O_3) = 2 J_2 n(O_2) \quad (2.28)$$

où l'indice supérieur "e", défini au chapitre 1 §3, indique que la constante cinétique correspondante est multipliée par le rapport $n(O)/n(O_3)$.

L'équation (2.28) ne représente pas toutes les conditions et toutes les possibilités, car les effets secondaires dus, par exemple, à NO_3 et N_2O_5 devraient être analysés dans certaines circonstances (nuit polaire, par exemple). La relation générale (2.28), qui est adoptée dans ce travail, si elle revêt donc un caractère provisoire, est néanmoins adaptée aux conditions les plus générales.

Pour préciser l'importance relative des divers termes de destruction de l'ozone, la valeur de chacun d'eux est représentée en fonction de l'altitude à la figure 2.12, pour des conditions moyennes de l'ensoleillement et des valeurs classiques de la distribution verticale des composés minoritaires (NO_2 selon l'observation; fraction molaire de $H_2O = 3 \times 10^{-6}$, de $CH_4 = 1,5 \times 10^{-6}$, de $H_2 = 5 \times 10^{-7}$, dans la stratosphère). Il apparaît clairement qu'entre 35 et 50 km d'altitude, ce sont les mécanismes entre l'ozone et l'oxygène atomique qui sont prédominants. Par contre, à la stratopause, l'effet dû aux réactions entre les radicaux hydrogénés OH et HO_2 et l'oxygène atomique est manifeste. D'autre part, les oxydes d'azote jouent le premier rôle dans la stratosphère moyenne par l'intermédiaire de la réaction entre NO_2 et O. Enfin, un effet des composés hydrogénés OH et HO_2 apparaît à nouveau à proximité de la tropopause par une action directe sur l'ozone.

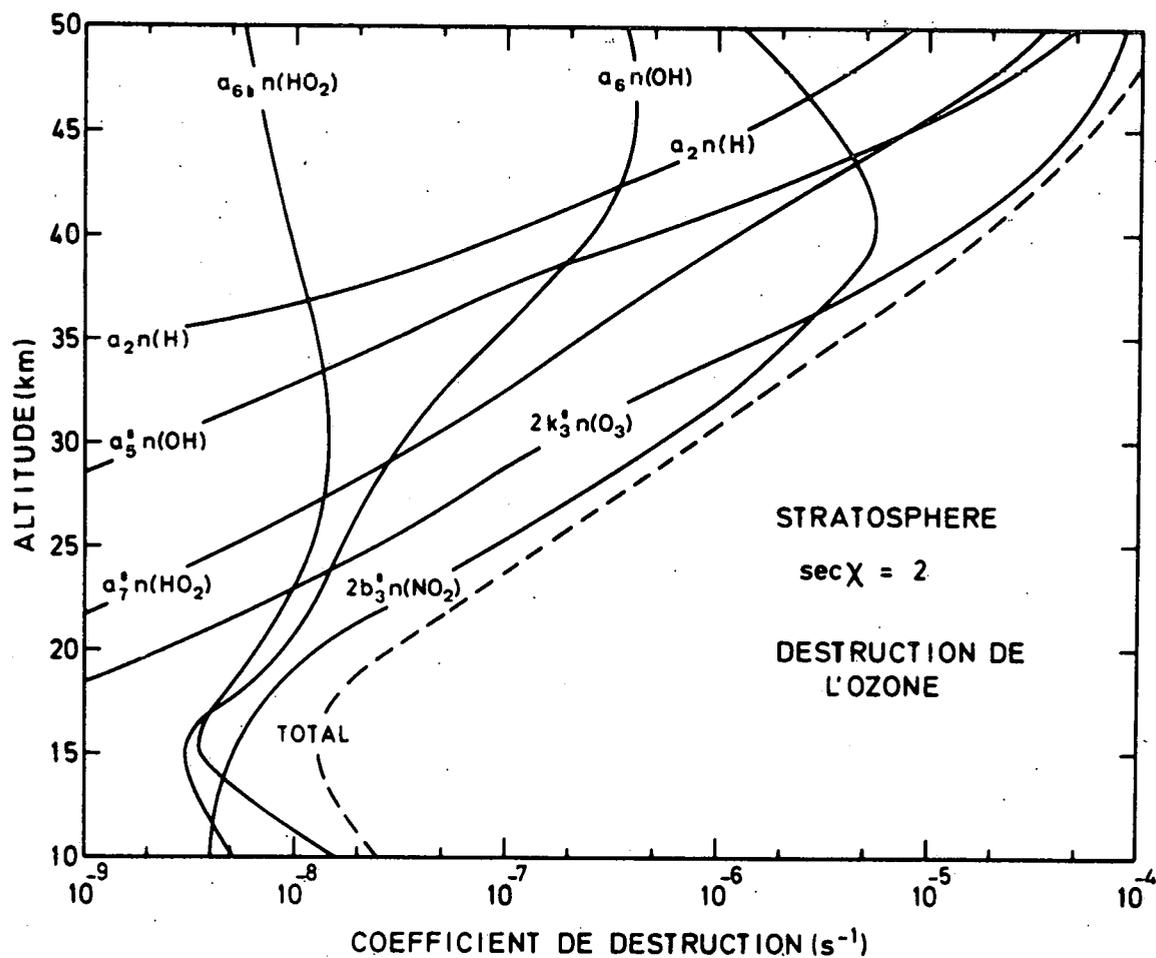


Fig. 2.12. - Distribution verticale des coefficients de destruction de l'ozone stratosphérique par les composés oxygénés, hydrogénés et azotés. Les conditions de calcul sont précisées dans le texte.

L'introduction de l'effet des composés de l'hydrogène et de l'azote sur l'ozone a pour conséquence de modifier le temps requis pour que cette molécule atteigne des conditions d'équilibre chimique. Si, dans une atmosphère d'oxygène pur, on est conduit à des valeurs du temps de vie τ (relation 1.41) proches de 10 ans à 20 km et de 100 ans à 15 km, il n'en est plus ainsi lorsque l'effet de HO_x et NO_x est pris en compte. La figure 2.13 illustre, en effet, des différences apparaissant entre le cas de l'oxygène pur (courbe 1) et celui des composés azotés et hydrogénés (courbe 2). Dans le second cas, la valeur de τ ne dépasse pas 2 ans, dans les conditions adoptées, et son maximum se situe à 15 km d'altitude. La ligne en pointillé indique, à titre de comparaison, le temps caractéristique du transport vertical lorsqu'on fait usage d'un profil déterminé du coefficient d'échange (K_{sup} , chapitre 1, §2). Ainsi, on voit que les conditions de la distribution verticale de l'ozone dépendent essentiellement des phénomènes chimiques au-dessus de 20 km et des mécanismes de transport au-dessous de cette altitude. Il convient donc de considérer au voisinage de la tropopause la variabilité des conditions atmosphériques liées à la latitude, à la saison et à la situation météorologique, afin de pouvoir tirer des conclusions définitives à l'échelle planétaire.

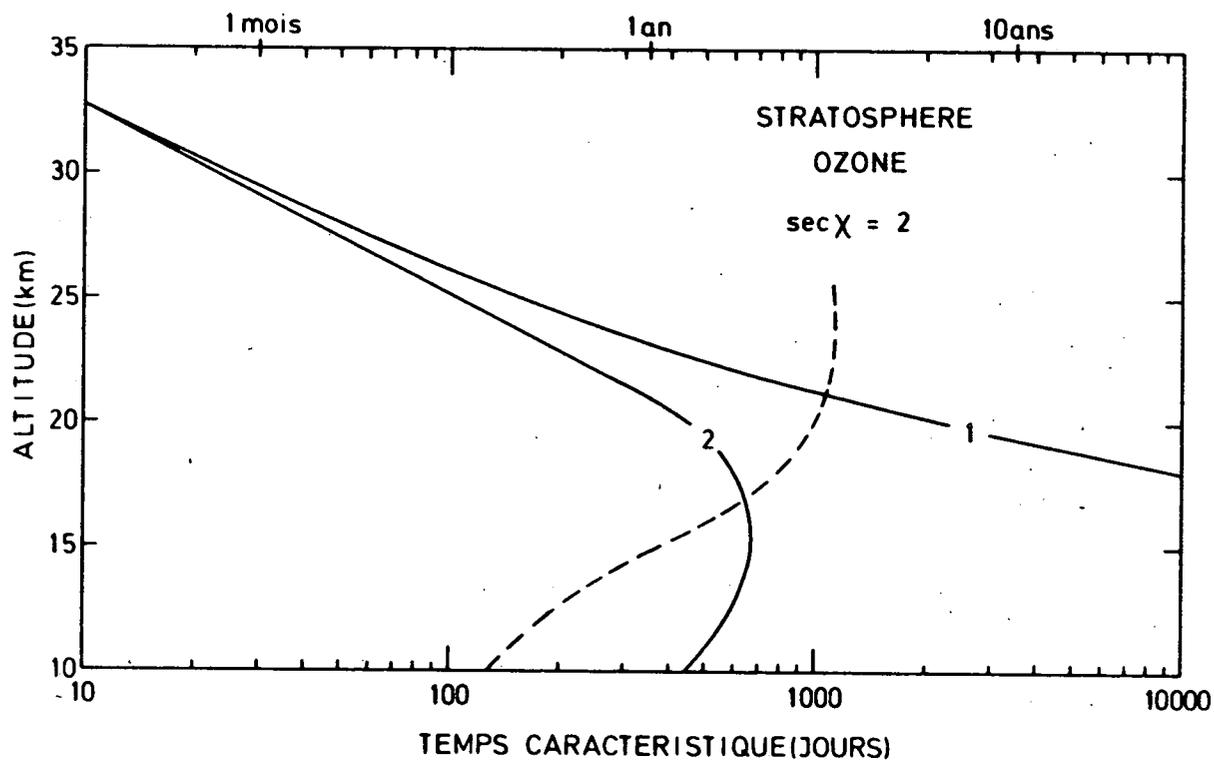


Fig. 2.13.- Temps caractéristique associé aux mécanismes photochimiques de l'ozone stratosphérique. Courbe 1 : atmosphère d'oxygène pur ; courbe 2 : atmosphère d'oxygène - hydrogène - azote. En pointillés : temps caractéristique associé aux échanges verticaux lorsque le coefficient K_{sup} (fig. 1.4.b) est adopté.

2.5. CONCLUSIONS

Il apparaît, après un examen des réactions aéronomiques les plus importantes, que les oxydes d'azote jouent un rôle important dans la valeur de la concentration de l'ozone stratosphérique, par un effet catalytique de destruction. L'analyse des diverses possibilités indique bien que le taux de perte de O_3 dépend de la distribution verticale de la réaction de NO_2 avec O .

Aujourd'hui, l'analyse des mécanismes aéronomiques propres aux composés de l'azote montre que l'hémioxyde d'azote N_2O , formé dans le sol par action bactérienne, est progressivement détruit dans la stratosphère par l'action de l'ultraviolet solaire, après avoir diffusé au travers de la troposphère. L'action de l'atome d'oxygène $O(^1D)$ sur N_2O engendre, en partie, des molécules de NO qui sont soumises à diverses réactions pouvant les transformer en d'autres composés azotés. D'autre part, la dissociation ou l'ionisation dissociative de la molécule N_2 , sous l'effet du rayonnement cosmique, libère des atomes d'azote qui sont convertis en oxydes d'azote. Toute production de NO_y est compensée par un transport d'acide nitrique vers la troposphère où celui-ci disparaît. Il faut également envisager un flux ascendant au niveau de la stratopause et ainsi considérer que la présence des oxydes d'azote dans la stratosphère dépend essentiellement d'une production in situ.

La distribution spatio-temporelle des composés de l'azote sous leurs différentes formes n'est encore connue que de manière fragmentaire car les observations ne sont pas encore très nombreuses. On peut cependant, grâce aux données obtenues jusqu'à présent, tirer plusieurs conclusions. D'abord, il apparaît que la teneur en NO_y ($= NO + NO_2 + HNO_3$) est de l'ordre de 10^{-8} dans la stratosphère et qu'elle est légèrement croissante avec l'altitude. Ensuite, on constate que la fraction relative de NO , NO_2 et HNO_3 diffère fortement selon le niveau; dans la stratosphère inférieure, l'acide nitrique est le plus abondant des trois gaz tandis qu'à plus haute altitude, ce sont les oxydes d'azote NO_x ($= NO + NO_2$) qui dominent. Enfin, les premières

observations réalisées à diverses latitudes et à des époques différentes indiquent bien que les concentrations mesurées sont loin d'être identiques et constantes. Dans les applications numériques de ce travail, nous envisagerons cependant des valeurs moyennes afin de simuler des conditions simples.

Quelles que soient les interactions qui existent entre l'ozone et les composés azotés, une estimation quantitative n'est cependant possible qu'en tenant compte de la dynamique atmosphérique. Un tel problème est abordé par un modèle mathématique où les principaux phénomènes de la stratosphère que nous venons de discuter sont simulés.

CHAPITRE 3

UN MODELE DE LA STRATOSPHERE NATURELLE

3.1. INTRODUCTION

Pour établir un modèle complet de l'atmosphère, il est nécessaire de résoudre simultanément les équations de la dynamique atmosphérique qui expriment la conservation du nombre de particules, de la quantité de mouvement et de l'énergie. En se fixant des conditions aux limites adéquates et en appliquant également l'équation d'état des gaz, on doit encore déterminer la distribution de la vitesse de l'air, de sa pression; de sa densité massique et de sa température. Enfin, on doit calculer les concentrations des gaz minoritaires que l'on étudie. Cette approche du problème théorique est très complexe et même les modèles les plus élaborés et les techniques de résolution les plus performantes n'ont pas encore apporté de solution satisfaisante. En général, les modèles météorologiques conduisent à une simulation sommaire de la circulation générale et ne tiennent pas compte des mécanismes chimiques. Par contre, les modèles aéronomiques résolvent les équations de continuité des divers composés minoritaires de l'atmosphère en adoptant une distribution de la température fournie par l'observation et en simulant la dynamique atmosphérique par des paramètres simples provenant des études météorologiques.

L'équation de continuité qui exprime la conservation du nombre de particules de type i s'écrit

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i) = P_i - L_i \quad (3.1)$$

où \vec{v}_i est la vitesse des particules de type i et où P_i et L_i représentent respectivement les taux de production et de destruction de ces particules par réactions chimiques avec d'autres espèces. Cette équation exprime donc un couplage entre la concentration et la vitesse. Ainsi qu'il a été indiqué au chapitre premier, ces grandeurs peuvent, en milieu turbulent, être séparées en une composante moyenne et une composante aléatoire qui représente les fluctuations. Le flux $\phi = n_i \vec{v}_i$ est donc, dans l'homosphère, composé

d'une contribution dont la vitesse v est identique pour toutes les particules et d'une contribution dont la vitesse effective est différente selon l'espace et peut s'exprimer en fonction des coefficients d'échange $K_{i,j}$ (voir ch. 1).

Si toutes les équations de continuité qui se rapportent aux divers composés i sont sommées, on peut facilement montrer que, dans l'homosphère où la masse molaire est invariante, on obtient l'équation globale de continuité

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n \vec{v}) = 0 \quad (3.2)$$

Cette expression ne contient plus de terme de source puisque la matière ne peut ni être créée ni être détruite; d'autre part, la contribution du flux par diffusion turbulente s'annule puisque, par définition, les conditions de mélange sont satisfaites.

Il convient finalement d'insister sur les limitations propres aux modèles numériques de l'atmosphère. Ceux-ci schématisent souvent la réalité et ne peuvent rendre compte des phénomènes sporadiques qui sont très nombreux dans les conditions réelles. Les résultats doivent donc être considérés comme des ordres de grandeur qui indiquent davantage une allure qualitative qu'une valeur quantitative. D'autre part, ils ne peuvent être interprétés qu'en fonction d'hypothèses de départ qu'il faut préciser et dont il est nécessaire d'estimer l'incidence.

De nombreux modèles ont été élaborés au cours de ces dernières années (par exemple les travaux de Brasseur et Nicolet, Chang, Crutzen, McElroy et al, Shimazaki, Stewart, Tuck, Whitten et Turco, Brasseur et Bertin, Graystone, Hésstvedt, Rao-Vupputuri, Widhopf et al, Cunnold et al etc..., parus en 1973, 1974 et 1975) en vue d'expliquer le comportement aéronomique des composés mineurs de la stratosphère. Les techniques numériques de résolution diffèrent dans la plupart des cas et, c'est pourquoi, au paragraphe 3.2, on procède à un examen des principales méthodes mathématiques. On présente ensuite, au paragraphe 3.3, le schéma qui est adopté dans ce travail en précisant la méthode numérique de résolution

utilisée. Enfin, les résultats auxquels conduit le modèle bidimensionnel sont présentés au paragraphe 3.4 avec une discussion du comportement des composés minoritaires de la stratosphère et en particulier de l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone stratosphérique. C'est ainsi que les modifications qu'apporte la dynamique atmosphérique à l'action directe des réactions chimiques et photochimiques seront soulignées.

3.2. LES METHODES MATHEMATIQUES

La détermination de la distribution spatio-temporelle des composés mineurs de l'atmosphère conduit à la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles de type parabolique. Comme les constantes de temps associées aux diverses équations qu'il convient de traiter 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 Δt sera, en général, dicté par la constante de temps associée aux composés les plus réactifs. Dans les problèmes de la stratosphère, on peut être conduit à s'imposer une valeur de Δt qui n'est pas supérieure à 1 μs . Ceci indique que, dans des conditions normales d'utilisation d'un ordinateur, il n'est pas possible, sans aménagement de la méthode numérique, de calculer l'évolution d'une série de constituants minoritaires pendant plusieurs mois, et a fortiori, plusieurs années. Cette difficulté est résolue par diverses approches particulières du problème. Il est supposé que le schéma de discrétisation spatio-temporel de chacune d'entre elles est lui-même stable. Cependant la présence de non-linéarités dues aux termes chimiques et photochimiques peut entraîner des instabilités.

Lorsqu'on souhaite obtenir une distribution moyenne des gaz minoritaires de l'atmosphère, on se limite souvent à la recherche d'une solution stationnaire de l'équation de continuité. On applique alors la méthode des différences finies qui substitue aux équations différentielles un système algébrique, en général non linéaire. Celui-ci est alors résolu, par exemple, par une méthode itérative. Cependant, le mauvais conditionnement du système peut engendrer des oscillations et rendre difficile la convergence vers la solution. On est alors amené à grouper différentes espèces en sommant leurs équations de continuité respectives. On forme ainsi, à partir de gaz très réactifs, des systèmes chimiquement 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 , HO_x et NO_y . Dans le cas des composés de l'oxygène traités dans un modèle d'oxygène pur, les constantes de temps de certaines réactions propres à l'ozone et à l'oxygène atomique sont rapides. Par contre, le temps associé à l'équation globale de $O_x = O + O_3$ atteint plusieurs années dans la stratosphère inférieure. La distribution de O_x est obtenue par la méthode des différences finies et celle des composés individuels O et O_3 est alors déterminée en adoptant pour le composé le plus réactif, c'est-à-dire l'oxygène atomique, des conditions d'équilibre photochimique. Cette méthode a été utilisée dans ce travail pour la détermination des composés de l'azote (chapitre 2) mais a également fait l'objet d'une analyse par différents auteurs (Brasseur et Nicolet, 1973; Rao-Vupputuri, 1974; Crutzen, 1974, etc...).

Lorsqu'on recherche une solution évolutive des équations de continuité et de transport, on peut d'abord envisager une méthode totalement explicite. Dans ce cas, les termes de transport sont discrétisés et sont évalués, comme les termes de chimie, au temps du précédent pas de calcul $t - \Delta t$. La concentration au temps t des divers composés est alors calculée par une expression du type

$$w_t = w_{t - \Delta t} + \Delta t F(w_{t - \Delta t}, t - \Delta t), \quad (3.3)$$

si w constitue un vecteur dont les composantes représentent la concentration des gaz considérés en chaque point du domaine spectral et où $F(w_{t - \Delta t}, t - \Delta t)$ regroupe les termes de production, de destruction et de transport. Le calcul de la concentration au temps t s'avère donc très commode par cette méthode explicite qui a été utilisée par exemple par Jessen (1973) pour le calcul de la distribution de l'ozone stratosphérique dans un modèle bidimensionnel. Cependant, cette méthode pose de sérieux problèmes de stabilité. Lorsque la fonction $F(w, t)$ est linéaire,

$$F(w, t) = A(t) w + B(t), \quad (3.4)$$

le schéma explicite n'est stable que si le pas Δt est inférieur à la plus petite valeur de $-2/\text{Re}(\lambda_i)$ où $\lambda_i < 0$ sont les valeurs propres de la matrice A. Dans les systèmes mal conditionnés, les valeurs propres sont très dispersées et la stabilité est donc déterminée par la plus grande d'entre elles. On est donc amené à utiliser dans la plupart des cas des pas d'intégration très petits, ce qui explique pourquoi beaucoup d'auteurs ont abandonné cette méthode.

Le schéma totalement implicite conduit à une expression du type

$$w_t = w_{t - \Delta t} + \Delta t F(w_t, t) \quad (3.5)$$

dont la solution n'est plus immédiate. On est en général conduit à utiliser un processus itératif de résolution sauf si $F(w_t, t)$ est linéaire. Dans ce cas, il faut inverser un système algébrique qui, en vertu de (3.4) et (3.5), s'écrit

$$[1 - A \Delta t] w_t = w_{t - \Delta t} + \Delta t B \quad (3.6)$$

ce qui pose parfois des difficultés. Dans le cas linéaire, on peut montrer que le schéma implicite est inconditionnellement stable si la partie réelle des valeurs propres λ_i de la matrice A est toujours négative. Lorsque le système est non linéaire, les instabilités apparaissent d'autant plus rapidement que les termes non linéaires sont importants. Mais, les méthodes implicites restent plus stables que les schémas explicites.

En vue d'accroître la précision du résultat, on est parfois amené à envisager un schéma semi-implicite. On écrit alors

$$w_t = w_{t - \Delta t} + \Delta t [(1 - \theta) F(w_{t - \Delta t}, t - \Delta t) + \theta F(w_t, t)] \quad (3.7)$$

où θ est un facteur compris entre 0 (technique purement explicite) et 1 (technique purement implicite). Le choix de θ résulte en général d'un compromis entre les nécessités de précision et de stabilité.

Les problèmes aéronomiques sont en général traités par une approche implicite ou semi-implicite. Shimazaki et Ogawa (1974), Whitten et Turco (1973) et Stewart (1973) ont établi des modèles de l'atmosphère par cette technique. Ils discrétisent les termes de transport selon la méthode de Crank-Nicholson (1947). Cependant, la manière de coupler les différents constituants diffère quelque peu selon les auteurs. Shimazaki et Ogawa (1974) forment, comme on l'a décrit précédemment, des familles de composés isolés ou quasi isolés et adoptent des conditions d'équilibre photochimique pour les gaz très réactifs. Ils résolvent alors l'équation qui se rapporte à une première famille en adoptant, pour les autres constituants, la concentration calculée au pas précédent. En faisant usage de la solution obtenue, ils traitent une deuxième famille et ainsi de suite. Dans cette approche, la solution obtenue dépend de l'ordre de succession du traitement de chacune des équations; on est alors amené à réaliser des itérations à chaque pas de temps, de manière à obtenir des concentrations qui satisfont toutes les équations de continuité au même instant. La méthode de Shimazaki s'avère donc relativement longue.

Stewart, au contraire, ne groupe pas les différents composés en famille de gaz quasi inertes. Mais les termes non linéaires qui pourraient engendrer des instabilités sont traités, à chaque pas de temps, par un processus itératif.

Pour accélérer le procédé de calcul, Whitten et Turco résolvent à la fois les équations de chacun des constituants envisagés et les équations qui se rapportent aux diverses familles de ces composés, telles qu'elles ont été définies précédemment. La somme des solutions obtenues pour les

composés individuels d'une famille est comparée à la solution obtenue directement pour la famille tout entière. Les concentrations individuelles, qui ne vérifient pas exactement la solution du système, sont alors normalisées de manière à assurer la conservation du nombre d'atomes. Cette technique fournit des résultats équivalents, selon les auteurs, à ceux que l'on obtient en effectuant à chaque pas de temps au moins 10 itérations. La méthode serait donc plus rapide et aussi précise que les deux précédentes.

Lorsque F est décomposable en une somme d'éléments, on peut considérer certains d'entre eux comme explicites et d'autres comme implicites. Ce procédé a été utilisé par Widhopf et Taylor (1974) qui ont considéré les termes advectifs comme explicites et qui ont écrit les termes de chimie et de diffusion sous une forme semi-implicite. A cette fin, les auteurs de ce modèle ont utilisé la méthode de discrétisation explicite de Dufort et Frankel (1953) qui considère 2 pas de temps consécutifs. On est finalement ramené à inverser en chaque point du domaine spatial une matrice dont le rang est égal au nombre de constituants traités. En particulier, lorsqu'on considère le cas d'un seul gaz, le problème se présente sous une forme purement explicite. La stabilité d'un tel schéma ne dépend pas des constantes de temps propres aux différentes équations (Widhopf et Victoria, 1973). La technique convient donc pour les systèmes mal conditionnés ("stiff"). La méthode, plus complexe dans sa conception que les précédentes, conduit à des calculs relativement simples.

Parmi les méthodes implicites, il faut citer les techniques à plusieurs pas de temps consécutifs. Chang et al (1973) ont traité le problème de la stratosphère par l'une d'elles dont l'avantage essentiel est sa généralité mais dont l'inconvénient majeur est la grande capacité en mémoires d'ordinateurs qui est requise. La méthode mise au point par Chang consiste à discrétiser par une technique implicite les termes de transport et à transformer alors chaque équation aux dérivées partielles en un nombre d'équations différentielles ordinaires égal au nombre de points inclus dans le domaine spatial de

résolution. Le système est alors résolu par la méthode de Gear (1971) spécialement conçue pour les problèmes à constantes de temps dispersées ("stiff systems"). Dans ce cas, la solution w_t est déterminée par une relation qui fait intervenir la solution obtenue à plusieurs pas précédents et qui généralise l'expression (3.5),

$$w_t = \sum_{i=1}^q \alpha_i w_{t-i\Delta t} + \beta_0 \Delta t F(w_t, t) \quad (3.8)$$

où α_i et β_0 sont des constantes connues et où q représente l'ordre de la méthode qui est, en général, choisie entre 1 et 5. Le premier pas est normalement effectué par une méthode explicite; ensuite on applique la relation (3.8) qui est inversée par une méthode appropriée. La méthode de Gear est stable pour un pas Δt de l'ordre de grandeur de la plus grande constante de temps associée aux équations (Chang et al, 1973); ceci constitue son avantage majeur.

Les schémas de résolution sont également caractérisés par leur précision. Celle-ci dépend, en premier lieu, du type de discrétisation spatio-temporelle que l'on a adopté. Dans les méthodes totalement explicites ou implicites, l'erreur commise est du 1er ordre en Δt (le pas sur le temps) et du 2ème ordre en Δx (le pas sur l'espace). Il en est de même du schéma de Dufort-Frankel dont la précision dépend également au 1er ordre du rapport $\Delta t/\Delta x$. Enfin, la méthode de Crank Nicholson ($\theta = 1/2$) conduit à une erreur au 2ème ordre à la fois sur le temps et l'espace; elle est donc plus précise que les précédentes. D'autres schémas de discrétisation conduisent à des erreurs en Δt ou Δx à des ordres plus élevés mais, en raison de leur complexité, ils ne sont pas utilisés dans les problèmes d'aéronomie.

Les critères de précision sont souvent en contradiction avec ceux qui assurent la stabilité des équations. A titre d'exemple, la technique semi-implicite est d'autant plus stable mais d'autant moins précise que le paramètre θ est grand. On est donc amené dans les modèles aéronomiques à

rechercher un optimum qui assure à la fois une bonne stabilité et une bonne précision, tout en maintenant le temps de calcul dans des limites acceptables.

Les différents groupes de méthodes, qui viennent d'être décrits s'appliquent, de la même façon aux problèmes à une ou deux dimensions spatiales. Dans les schémas explicites, par exemple, la solution est calculée successivement en chaque point du domaine quelle que soit sa forme; c'est donc uniquement le mode de balayage de ce domaine qui varie d'un cas à l'autre. Dans les schémas à caractère implicite, on doit considérer un système algébrique qu'il convient d'inverser. La matrice de ce système que l'on construit après linéarisation éventuelle est conditionnée de manière différente selon que le domaine spatial soit uni ou bidimensionnel.

Dans les modèles à une dimension, on est généralement amené à traiter des équations algébriques liant la concentration n à l'altitude z (indice j) avec celle des altitudes $z + \Delta z$ (indice $j + 1$) et $z - \Delta z$ (indice $j - 1$) :

$$\alpha_j n_{j-1} + \beta_j n_j + \gamma_j n_{j+1} = \delta_j, \quad (j = 1 \text{ à } J) \quad (3.9)$$

ce qui indique que la matrice du système se présente sous une forme tri-diagonale. La solution n_j est alors obtenue par le procédé d'élimination de Thomas (1949) dans lequel on définit les coefficients suivants :

$$c_1 = \frac{\gamma_1}{\beta_1} \quad (3.10)$$

$$d_1 = \frac{\delta_1}{\beta_1} \quad (3.11)$$

$$c_{j+1} = \frac{\gamma_{j+1}}{\beta_{j+1} - c_j \alpha_{j+1}} \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } J - 2 \quad (3.12)$$

$$d_{j+1} = \frac{\delta_{j+1} - d_j \alpha_{j+1}}{\beta_{j+1} - c_j \alpha_{j+1}} \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } J - 1 \quad (3.13)$$

Par substitution, on trouve alors la solution n_j

$$n_J = d_J \quad (3.14)$$

$$n_j = d_j - c_j n_{j+1} \quad \text{pour } j = J - 1 \text{ à } 1 \quad (3.15)$$

Nous avons adopté cette technique de résolution notamment pour la détermination des profils verticaux des composés minoritaires que nous avons envisagés au chapitre 2.

Dans les modèles implicites à 2 dimensions, on est souvent conduit à traiter des équations liant la concentration en un point (i, j) du domaine à celle des 8 autres points adjacents. La dimension du système à résoudre est alors trop grande pour qu'il soit fait usage d'une méthode d'inversion directe. On utilise alors des techniques itératives, telles que la méthode de sur-relaxation ou encore une méthode des directions alternées (Brasseur et Bertin, 1974 et 1975).

Cet examen sommaire de diverses méthodes couramment utilisées dans la construction de modèles stratosphériques indique que les techniques de résolution peuvent présenter des caractères très différents; mais elles sont choisies, la plupart du temps, en fonction du caractère de mauvais conditionnement ("stiffness") des équations à traiter. Dans ce travail, nous avons choisi une méthode qui, d'une part, groupe les composés atmosphériques en familles quasi inertes et qui, d'autre part, traite ces différents ensembles par une méthode implicite des directions alternées. Un tel schéma conduit à des solutions stables avec un pas de calcul Δt suffisamment élevé pour que la durée d'exécution en machine reste dans des limites acceptables.

3.3. UN MODELE BIDIMENSIONNEL DE LA STRATOSPHERE

Le comportement des composés minoritaires de la stratosphère est lié à leurs taux de production, de destruction et de transport qui varient en fonction de la position géographique; ceci est dû aux conditions d'ensoleillement qui dépendent de la latitude et de la saison. Il existe ainsi des différences dans les taux de dissociation de molécules atmosphériques. De plus, la variation des conditions physiques avec la latitude engendre une circulation générale de l'air dans le plan méridien. C'est pourquoi, la distribution des gaz doit être établie en liant les processus chimiques ou photochimiques aux mécanismes de transport. En particulier, le comportement de certains gaz dans la stratosphère inférieure est directement lié aux échanges au travers de la tropopause essentiellement variable avec la latitude et la saison.

L'ozone constitue à cet égard le cas le plus typique. Produit surtout dans la stratosphère équatoriale et dans l'hémisphère d'été au-dessus de 25 km, ce gaz est transporté vers les hautes latitudes et vers les basses altitudes stratosphériques. De tels phénomènes indiquent la nécessité d'examiner le comportement de tous les composés minoritaires dans un modèle stratosphérique à deux dimensions (altitude - latitude).

Dans ce but, nous utilisons les propriétés aéronomiques qui ont été discutées aux deux premiers chapitres en couplant, par l'intermédiaire des équations de continuité, les mécanismes propres à la chimie et au transport atmosphérique. Comme nous l'avons annoncé en 3.2, nous avons groupé les composés qui constituent une famille quasi isolée, c'est-à-dire essentiellement soumise aux seules conditions dynamiques de l'atmosphère. On forme ainsi 3 groupes de gaz, $O_x = O + O_3$, N_2O et $NO_y = NO + NO_2 + HNO_3$, qui satisfont aux équations de continuité

$$\begin{aligned} & \frac{\partial n(O_x)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} (O_x) + 2 k_3^e n^2(O_3) \\ & + [a_2 n(H) + (a_5^e + a_6) n(OH) + (a_7^e + a_{6b}) n(HO_2) + 2 b_3^e n(NO_2)] n(O_3) \\ & = 2 J_2 n(O_2) \end{aligned} \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial n(N_2O)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} (N_2O) + [J_{N_2O} + (b_{38} + b_{39}) n(O^1D)] n(N_2O) = 0 \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(NO_y)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} (NO_y) + \frac{2 b_6 J_{NO} n^2(NO_y)}{R [b_6 n(NO_y) + R b_7 n(O_2)]} \\ = 2 b_{39} n(O^1D) n(N_2O) + P_{RC} \end{aligned} \quad (3.18)$$

où tous les symboles ont été définis précédemment. Dans le cas de (3.16), on peut se référer à l'équation (2.28). Pour N_2O (équation 3.17), les données sont fournies par (2.25). Quant à NO_y (éq. 3.18), les relations (2.18) et (2.19) fournissent des indications complètes.

Pour les composés hydrogénés H, OH, et HO_2 qui sont extrêmement réactifs, on considère des conditions d'équilibre photochimique (Nicolet, 1970) alors que la distribution de la vapeur d'eau est adoptée en mélange dans la stratosphère avec une valeur de 3×10^{-6} pour la fraction molaire. Le rapport des concentrations de O et O_3 est déterminé par l'équation (1.38) et les distributions de NO, NO_2 et HNO_3 sont déduites des équations (2.5) et (2.12). Enfin, la concentration atmosphérique totale ainsi que celle de l'oxygène et de l'azote moléculaires qui sont en mélange parfait, constituent des données du problème.

Les équations propres aux différentes familles chimiques peuvent être traitées indépendamment les unes des autres puisque leur couplage est faible. Nous utilisons donc une méthode de "remplacement successif" qui consiste à déterminer la solution d'une équation en adoptant pour celle des autres équations la valeur la plus récemment calculée. Cette technique est valable pour autant que les solutions successives évoluent lentement d'un pas à l'autre, ce qui est le cas dans le problème que nous avons traité. Sinon, on est contraint de réaliser au cours d'un pas de temps un certain nombre d'itérations qui allongent le calcul. Cette technique nécessite aussi

un choix judicieux de l'ordre de résolution des différentes équations. Enfin, elle allège la méthode mathématique utilisée puisque cette dernière ne doit pas envisager le couplage de plusieurs équations.

Dans les applications à l'atmosphère, l'équation de continuité des gaz peut être exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, λ) , où r est la distance du point considéré par rapport au centre de la planète, θ est la colatitude mesurée à partir du pôle Nord et λ est la longitude mesurée à partir du premier méridien. Dans ces coordonnées qui sont représentées avec leur sens de variation à la figure 3.1 et qui sont définies dans un trièdre trirectangle (X, Y, Z) fixé au centre de la planète par les relations

$$X = r \sin \theta \cos \lambda \quad (3.21a)$$

$$y = r \sin \theta \sin \lambda \quad (3.21b)$$

$$z = r \cos \theta \quad , \quad (3.21c)$$

la divergence du flux ϕ s'écrit

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} = & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \phi_x}{\partial \lambda} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_y}{\partial \theta} + \frac{\phi_y}{r} \cdot \cotg \theta \\ & + \frac{\partial \phi_z}{\partial r} + \frac{2 \phi_z}{r} \end{aligned} \quad (3.22)$$

si ϕ_x est la composante selon un parallèle, ϕ_y selon un méridien et ϕ_z selon la verticale. Les signes des composantes du flux sont choisis positifs si ϕ_x est dirigé d'Est en Ouest, ϕ_y du pôle Nord vers le pôle Sud et ϕ_z du centre de la Terre vers l'extérieur. On introduit alors les variables x, y et z qui représentent les longueurs mesurées respectivement le long des parallèles, des méridiens et de la verticale et qui sont définies par les nouvelles relations de transformation

$$x = r \lambda \sin \theta \quad (3.23a)$$

$$y = r \theta \quad (3.23b)$$

$$z = r - a \quad (3.23c)$$

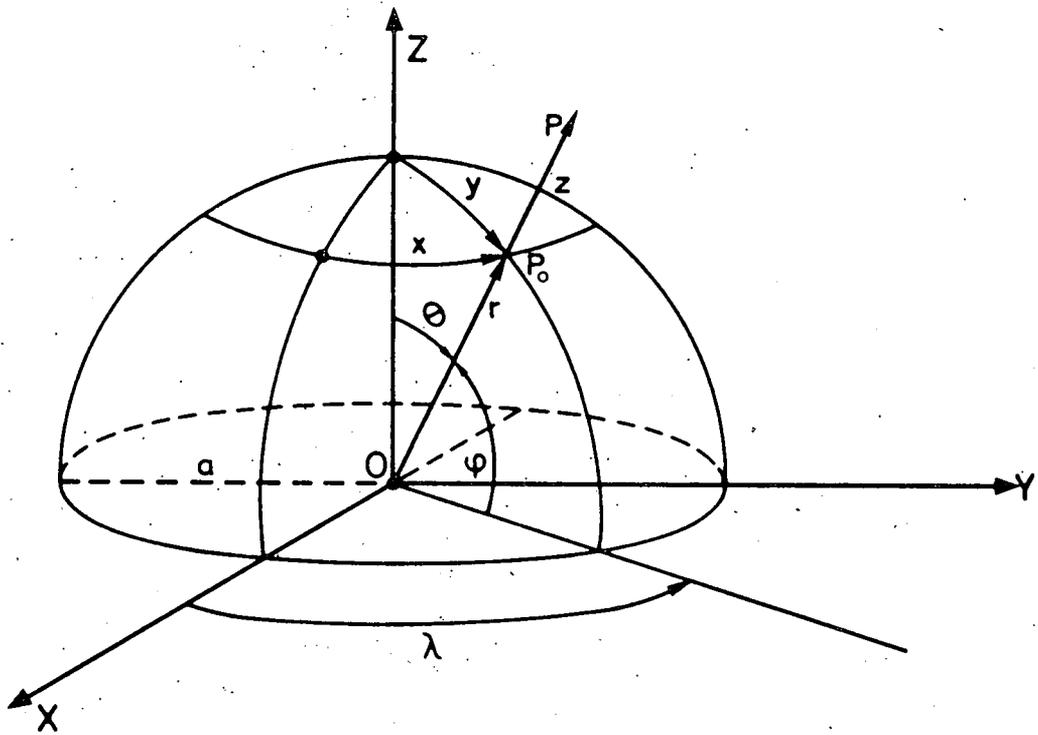


Fig. 3.1.- Définition du système de coordonnées adopté.

où a est le rayon planétaire. Dans l'étude de la stratosphère terrestre dont l'épaisseur est mince vis-à-vis du rayon moyen de la Terre ($z \ll a = 6371$ km), on peut adopter les approximations suivantes

$$r \sim a$$

$$\frac{1}{r} \sim \frac{1}{a} \ll \frac{\partial}{\partial r}$$

$$dx \sim a \sin \theta \, d\lambda$$

$$dy \sim a \, d\theta$$

$$dz = dr$$

et l'équation de continuité s'écrit si, au lieu de la colatitude θ , on introduit la latitude $\varphi = \pi/2 - \theta$,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \phi_x}{\partial x} + \frac{\partial \phi_y}{\partial y} + \frac{\phi_y}{a} \operatorname{tg} \varphi + \frac{\partial \phi_z}{\partial z} = P - L. \quad (3.24)$$

Les termes de production P et de destruction L qui traduisent l'effet des mécanismes chimiques diffèrent selon la substance que l'on considère. Cependant, dans la plupart des cas, le terme P est généralement indépendant de n tandis que le terme L est linéaire en n ou en tout cas peut facilement être linéarisé. On écrit donc, pour la discussion de la méthode numérique, $L = \beta n$.

L'équation (3.24), bien que simplifiée, conserve néanmoins son caractère général. Lorsqu'on souhaite traiter le problème des composés minoritaires dans le plan méridien, on est amené à considérer pour les coefficients qui interviennent, des valeurs moyennées sur la longitude. Ainsi, toute grandeur $\hat{R}(r, \theta, \lambda)$ est remplacée par sa moyenne zonale

$$R(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \hat{R}(r, \theta, \lambda) \, d\lambda. \quad (3.25)$$

Il en résulte que les opérateurs dérivées $\partial/\partial\lambda$ ou $\partial/\partial x$ appliqués à de telles grandeurs conduisent à des valeurs nulles et on est amené à résoudre un problème à 2 dimensions.

Si, à présent, on introduit dans l'équation de continuité bi-dimensionnelle les valeurs des flux advectifs (1.14) et turbulents (1.18) et si, pour plus de clarté dans les notations, on pose

$$\begin{aligned} v^* &= v n(M) \\ w^* &= w n(M) \\ K_{ij}^* &= K_{ij} n(M) \\ \beta^* &= \beta n(M) , \end{aligned}$$

on montre aisément que l'équation à laquelle satisfait la fraction molaire $f = n/n(M)$ s'écrit

$$\begin{aligned} n(M) \frac{\partial f}{\partial t} - K_{yy}^* \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - 2 K_{yz}^* \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} - K_{zz}^* \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \\ + \left[v^* - \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\text{tg } \varphi}{a} \right) K_{yy}^* - \frac{\partial K_{yz}^*}{\partial z} \right] \frac{\partial f}{\partial y} \\ + \left[w^* - \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\text{tg } \varphi}{a} \right) K_{yz}^* - \frac{\partial K_{zz}^*}{\partial z} \right] \frac{\partial f}{\partial z} \\ + \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\text{tg } \varphi}{a} \right) v^* + \frac{\partial w^*}{\partial z} + \beta^* \right] f = P \end{aligned} \quad (3.26)$$

Les coefficients $K_{i,j}^*$, et plus particulièrement leurs variations spatiales, modifient l'effet des vents dont on peut définir une vitesse effective

$$v^{**} = v^* - \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\text{tg } \varphi}{a} \right) K_{yy}^* + \frac{\partial K_{yz}^*}{\partial z} \right]$$

$$w^{**} = w^* - \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{a} \right) K_{yz}^* + \frac{\partial K_{zz}^*}{\partial z} \right]$$

Si, enfin, on tient compte de l'équation de continuité globale (3.2) qui s'écrit dans le cas stationnaire,

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{a} \right) v^* + \frac{\partial w^*}{\partial z} = 0,$$

l'équation finale devient

$$\begin{aligned} n(M) \frac{\partial f}{\partial t} - K_{yy}^* \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - 2 K_{yz}^* \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} - K_{zz}^* \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \\ + v^{**} \frac{\partial f}{\partial y} + w^{**} \frac{\partial f}{\partial z} + \beta^* f = P. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Le modèle, qui vient d'être décrit, conduit, en vertu des hypothèses de départ, à une solution présentant une symétrie autour de l'axe des pôles de la terre. L'équation (3.27) ne doit donc être résolue que dans une demi-couronne atmosphérique; le domaine de résolution adopté s'étend, d'une part, des latitudes de 90°N à 90°S et, d'autre part, du sol à la stratopause. Cette symétrie de la solution par rapport à l'axe N-S a pour conséquence l'absence de flux horizontal au-dessus des 2 pôles et fixe donc des conditions sur les frontières latérales du domaine. Les conditions aux limites inférieures et supérieures (tableau 3.1) 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 N₂O des valeurs déterminées par un modèle unidimensionnel qui traite à la fois la stratosphère et la mésosphère (Brasseur et Nicolet, 1973; Nicolet et Peetermans, 1972). Pour l'ozone, les conditions d'équilibre photochimique s'appliquent à la stratopause.

TABLEAU 3.1.- Conditions aux limites inférieures et supérieures adoptées.

CONSTITUANT	CONDITIONS A	
	0 km	50 km
O ₃	5 x 10 ¹¹ cm ⁻³ (concentration)	Equilibre photochimique
N ₂ O	2,5 x 10 ⁻⁷ (fraction molaire)	1 x 10 ⁻¹⁰ (x) (fraction molaire)
NO _y	3 x 10 ⁻⁹ (fraction molaire)	1 x 10 ⁻⁹ (x) (fraction molaire)

(x) Valeurs provenant des calculs unidimensionnels (voir Nicolet et Peetermans, 1972 et Brasseur et Nicolet, 1973).

Afin de résoudre, par une méthode numérique appropriée, l'équation (3.27), on lève d'abord l'indétermination aux pôles introduite par le facteur $\operatorname{tg} \varphi$. A cette fin, on multiplie les deux membres de cette équation par le facteur $\cos \varphi$. On obtient alors une équation dont les coefficients variables restent bornés dans tout le domaine de résolution :

$$\omega \frac{\partial f}{\partial t} = p \left[\alpha \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + 2 \beta \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} + \gamma \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \delta \frac{\partial f}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial f}{\partial z} + \xi f \right] \quad (3.28)$$

où

$$\omega = -n(M) \cos \varphi$$

$$\alpha = K_{yy}^* \cos \varphi$$

$$\beta = K_{yz}^* \cos \varphi$$

$$\gamma = K_{zz}^* \cos \varphi$$

$$\delta = \left[\frac{\partial K_{yz}^*}{\partial z} + \frac{\partial K_{yy}^*}{\partial y} - v^* \right] \cos \varphi + \frac{K_{yy}^*}{a} \sin \varphi$$

$$\varepsilon = \left[\frac{\partial K_{zz}^*}{\partial z} + \frac{\partial K_{yz}^*}{\partial y} - w^* \right] \cos \varphi + \frac{K_{yz}^*}{a} \sin \varphi$$

$$\xi = -\beta^* \cos \varphi$$

$$p = -P \cos \varphi$$

Aux pôles ($\varphi = 90^\circ$), l'équation (3.28) est réduite à

$$K_{yy}^* \frac{\partial f}{\partial y} + K_{yz}^* \frac{\partial f}{\partial z} = 0, \quad (3.29)$$

ce qui indique que le flux méridional y est nul puisque la vitesse "horizontale" v doit être nulle à 90° , pour des raisons de symétrie.

L'équation aux dérivées partielles (3.28) de type parabolique est résolue par une méthode numérique des directions alternées. On réalise donc un quadrillage du plan (y, z) comme il l'est indiqué à la figure 3.2. On désigne respectivement par Δy et Δz la distance selon le méridien et selon la verticale qui sépare 2 points voisins de la grille. L'intervalle spatial Δy est choisi égal à 558 km, ce qui correspond à une variation de 5° de latitude; le pas Δz selon la verticale vaut 1 km. De telles distances permettent une représentation adéquate des phénomènes à l'échelle planétaire. On désigne par i l'indice se rapportant à la variable y ($i = 1$ correspond à 85°N , $i = 2$ à 80°N ,, $i = I = 35$ à 85°S) et par j l'indice se rapportant à la variable z ($j = 1$ correspond à $z = 1$ km, $j = 2$ à 2 km,, $j = J = 49$ à 49 km). Enfin, on désigne par k l'indice se rapportant à la variable temporelle t dont le pas de calcul est noté Δt .

En chaque point P_{ij} du réseau (fig. 3.2), on associe à l'équation du problème une équation aux différences finies correspondante. On résoud alors cette dernière en recherchant une quantité f_{ij}^k aussi proche que possible de la solution $f(t)$ au point P_{ij} . Dans la méthode des directions alternées, la résolution en chaque point de la grille est effectuée par un balayage alternativement selon la direction y et la direction z . Le pas de temps Δt est franchi en deux étapes. L'équation est d'abord intégrée (avec un pas de temps $\Delta t/2$) en rendant implicite les opérateurs dérivées $\partial/\partial z$ et $\partial^2/\partial z^2$ et le terme ξf et en rendant explicite les autres opérateurs. En d'autres termes, on détermine la solution pour une colonne d'indice i en adoptant pour les valeurs associées aux colonnes $i-1$ et $i+1$ les solutions déterminées au pas précédent. Lorsque tout le domaine a été balayé colonne par colonne, l'intégration est poursuivie (avec un pas de temps $\Delta t/2$) en rendant implicites les opérateurs $\partial/\partial y$ et $\partial^2/\partial y^2$ et le terme ξf et en laissant explicites les autres opérateurs. Le balayage est réalisé cette fois ligne par ligne.

Si on considère d'abord le premier stade de l'intégration, l'équation aux différences finies est écrite sous la forme (on omet les indices qui accompagnent les coefficients de l'équation $\alpha, \beta \dots$)

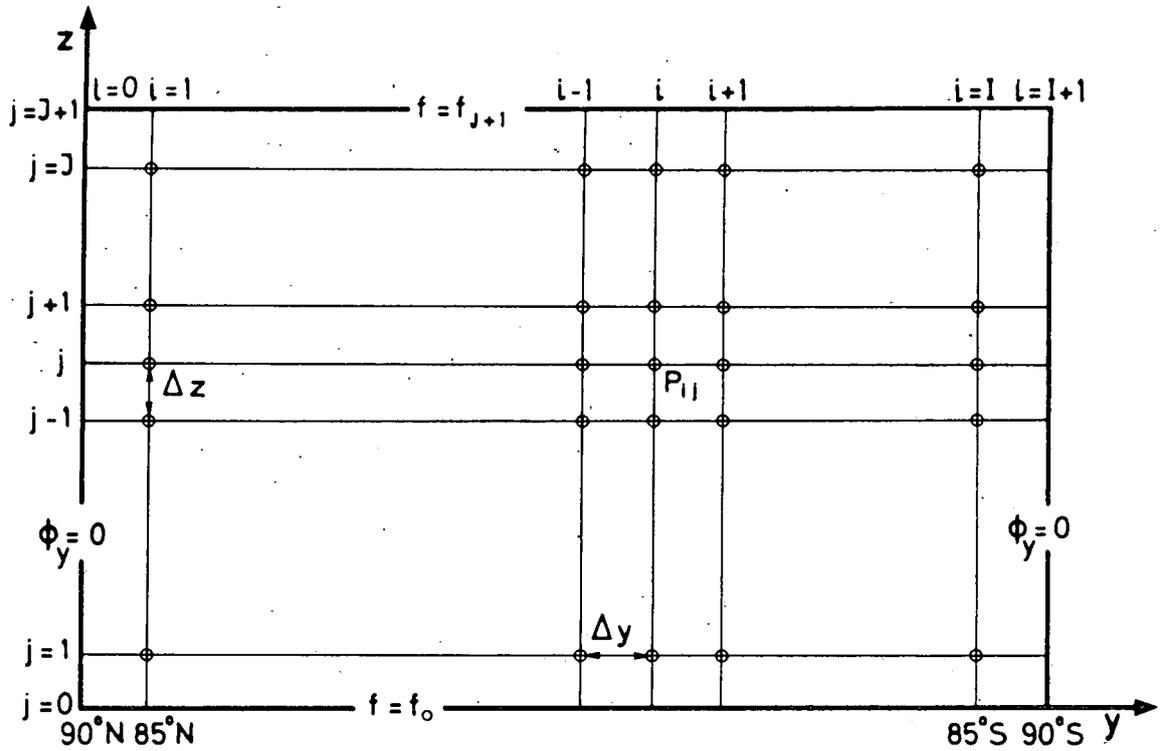


Fig. 3.2.- Quadrillage du domaine bidimensionnel de résolution, en vue du traitement numérique des équations de continuité et de transport associées aux constituants minoritaires de la stratosphère.

$$\frac{\omega}{\Delta t/2} \left[f_{i,j}^{k+1/2} - f_{i,j}^k \right] = p - \left[\gamma \frac{\delta^2 f}{\delta z^2} + \epsilon \frac{\delta f}{\delta z} + \xi f \right]^{k+1/2} - \left[\alpha \frac{\delta^2 f}{\delta y^2} + 2\beta \frac{\delta^2 f}{\delta y \delta z} + \delta \frac{\delta f}{\delta y} \right]^k \quad (3.30)$$

La seconde partie de l'intégration s'obtient en résolvant

$$\frac{\omega}{\Delta t/2} \left[f_{i,j}^{k+1} - f_{i,j}^{k+1/2} \right] = p - \left[\alpha \frac{\delta^2 f}{\delta y^2} + \delta \frac{\delta f}{\delta y} + \xi f \right]^{k+1} - \left[\gamma \frac{\delta^2 f}{\delta z^2} + 2\beta \frac{\delta^2 f}{\delta y \delta z} + \epsilon \frac{\delta f}{\delta z} \right]^{k+1/2} \quad (3.31)$$

Dans ces expressions, les opérateurs aux différences finies s'écrivent

$$\frac{\delta f}{\delta y} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2\Delta y}$$

$$\frac{\delta^2 f}{\delta y^2} = \frac{f_{i+1,j} + f_{i-1,j} - 2f_{i,j}}{\Delta y^2}$$

$$\frac{\delta f}{\delta z} = \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j-1}}{2\Delta z}$$

$$\frac{\delta^2 f}{\delta z^2} = \frac{f_{i,j+1} + f_{i,j-1} - 2f_{i,j}}{\Delta z^2}$$

$$\frac{\delta^2 f}{\delta y \delta z} = \frac{f_{i+1,j+1} + f_{i-1,j-1} - f_{i+1,j-1} - f_{i-1,j+1}}{4 \Delta y \Delta z}$$

Si on introduit les notations

$$A_{i,j}^* = - \frac{2 \alpha_{i,j}}{\Delta y^2} - \frac{2 \omega_{i,j}}{\Delta t}$$

$$A_{i,j}^{**} = - \frac{2 \gamma_{i,j}}{\Delta z^2} + \frac{2 \omega_{i,j}}{\Delta t}$$

$$B_{i,j} = \frac{\alpha_{i,j}}{\Delta y^2} + \frac{\delta_{i,j}}{2\Delta y}$$

$$C_{i,j} = \frac{\alpha_{i,j}}{\Delta y^2} - \frac{\delta_{i,j}}{2\Delta y}$$

$$D_{i,j} = \frac{\alpha_{i,j}}{\Delta z^2} + \frac{\delta_{i,j}}{2\Delta z}$$

$$E_{i,j} = \frac{\alpha_{i,j}}{\Delta z^2} - \frac{\epsilon_{i,j}}{2\Delta z}$$

$$F_{i,j} = \frac{\beta_{i,j}}{4\Delta y \Delta z}$$

les équations (3.30) et (3.31) s'écrivent respectivement

$$(\xi_{i,j} + A_{i,j}^{**}) f_{i,j}^{k+1/2} + D_{i,j} f_{i,j+1}^{k+1/2} + E_{i,j} f_{i,j-1}^{k+1/2} = q_{i,j}^k \quad (3.32)$$

et

$$(\xi_{i,j} + A_{i,j}^*) f_{i,j}^{k+1} + B_{i,j} f_{i+1,j}^{k+1} + C_{i,j} f_{i-1,j}^{k+1} = r_{i,j}^{k+1/2} \quad (3.33)$$

où les termes indépendants q et r reprennent les parties explicites des équations :

$$q_{i,j} = P_{i,j} - \left\{ A_{i,j}^* f_{i,j} + B_{i,j} f_{i+1,j} + C_{i,j} f_{i-1,j} + F_{i,j} [f_{i+1,j+1} + f_{i-1,j-1} - f_{i-1,j+1} - f_{i+1,j-1}] \right\} \quad (3.34)$$

et

$$r_{i,j} = P_{i,j} - \left\{ A_{i,j}^{**} f_{i,j} + D_{i,j} f_{i,j+1} + E_{i,j} f_{i,j-1} + F_{i,j} [f_{i+1,j+1} + f_{i-1,j-1} - f_{i-1,j+1} - f_{i+1,j-1}] \right\} \quad (3.35)$$

On résoud alors pour chaque colonne i le système tridiagonal (3.32), puis pour chaque ligne j le système (3.33) selon l'algorithme de Thomas décrit en 3.2 et en tenant compte des conditions limites que l'on a adoptées. A l'issue de ce double balayage, on obtient la distribution f au temps $t = (k+1) \Delta t$.

Lorsqu'on souhaite obtenir la solution stationnaire ($\partial/\partial t = 0$) de l'équation (3.27), on rend totalement implicite le terme en $f_{i,j}$; on est alors amené à définir le coefficient

$$A_{i,j} = A_{i,j}^* + A_{i,j}^{**}$$

qui élimine le terme $2\omega/\Delta t$. On résoud alors successivement les systèmes tridiagonaux d'équations, colonne par colonne puis ligne par ligne en maintenant toutes les conditions physiques du problème invariables dans le temps. On réalise alors plusieurs itérations qui conduisent à une solution stationnaire.

Deux modèles bidimensionnels seront utilisés pour analyser le comportement des composés minoritaires de la stratosphère. Le premier d'entre

eux, dénommé modèle A, est destiné à étudier l'aspect évolutif des phénomènes au cours de l'année sans toutefois aborder le problème des variations journalières. Le second, appelé modèle B, envisage, dans une approche stationnaire, des conditions physiques moyennes caractérisant d'une part la saison d'hiver et d'autre part la saison d'été. Si le modèle A schématise les phénomènes de manière plus réaliste que le modèle B, le temps de calcul associé au modèle évolutif est tel qu'il n'est pas possible avec nos moyens d'en faire usage pour effectuer des études paramétriques. C'est pourquoi, le modèle A est utilisé pour décrire l'évolution saisonnière des phénomènes alors que le modèle B permet d'analyser l'influence respective de divers paramètres physiques ou chimiques de la stratosphère.

Des caractères propres distinguent chacun des modèles. Dans le cas évolutif (modèle A), les échanges atmosphériques sont paramétrisés à la fois par l'advection et la diffusion turbulente. Les vents adaptés du modèle tri-dimensionnel de Cunnold et al (1974), sont déduits des lignes de courant représentées à la figure 1.3. Comme les coefficients d'échange K_{ij} , obtenus par Gudiksen et al (1968) et Luther (1973) ne conduisent pas, dans ce modèle, à une distribution de l'ozone en bon accord avec l'observation, de nouvelles valeurs de K_{ij} sont établies et ajustées de manière à reproduire une distribution observée de l'ozone stratosphérique. Pour traiter le problème de manière simple, on a isolé les variations de K_{ij} avec l'altitude et la latitude par une séparation des variables qui conduit à l'expression

$$K_{ij}(\varphi, z) = K_{ij}(\varphi, 20) \times \gamma_{ij}(z) \quad , \quad (3.36)$$

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 proche de celles qui ont été analysées au chapitre I. Les extrémités de ces tronçons sont alors progressivement ajustées (en amplitude ou en position) jusqu'au moment où la distribution de l'ozone est jugée satisfaisante. La détermination de ces profils

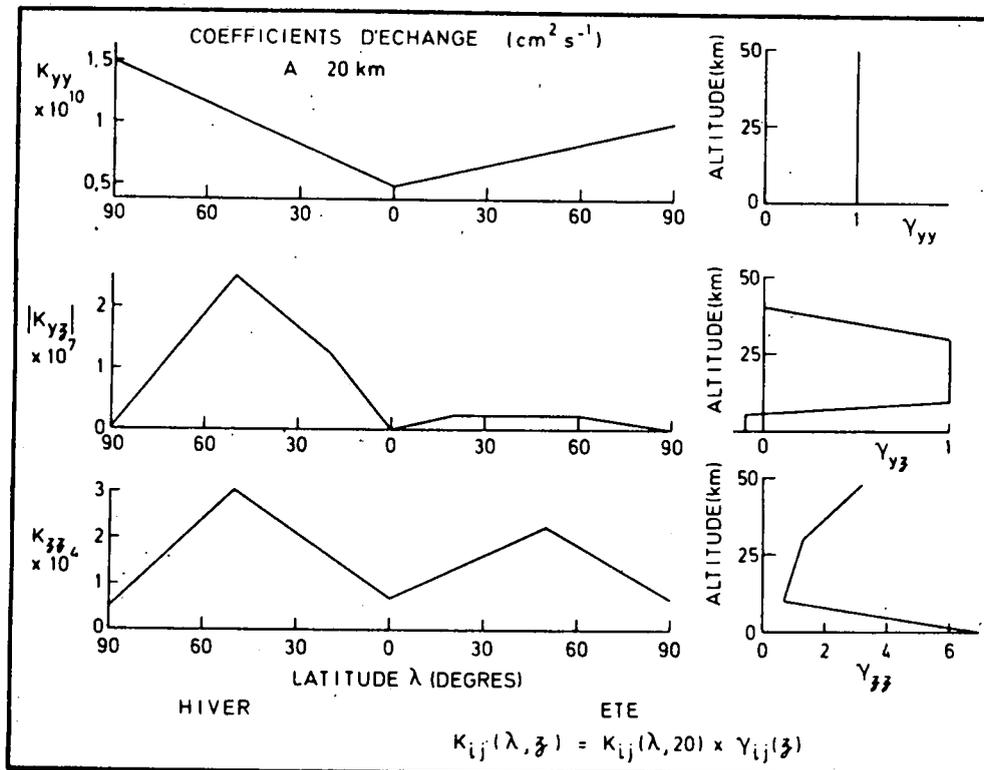


Fig. 3.3.- Distribution avec la latitude et l'altitude des coefficients d'échange K_{ij} adoptés après ajustement, dans le cas du modèle évolutif A.

(figure 3.3) est réalisée au moment des solstices d'été et d'hiver et leur variation temporelle entre ces deux instants est supposée suivre une loi sinusoïdale. Il en est de même pour les composantes du vent et pour la température qui est adoptée (fig. 1.2).

Il convient d'indiquer la prudence avec laquelle il faut procéder à une telle démarche. Le transport est représenté par cinq paramètres dont aucun n'est connu avec toute la précision requise. Les ajustements effectués ne conduisent 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 qui sont retenus. D'autre part, une modification d'un coefficient K_{ij} peut 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 la distribution des familles quasi inertes ne présente pas de cycle journalier engendré par les mécanismes chimiques, on est amené à négliger la variation du flux solaire à une échelle de temps inférieur 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 les variations journalières des différents paramètres qui interviennent dans le calcul. On est donc conduit à définir des valeurs des fréquences de photodissociation moyennées sur 24 heures. On suppose alors que la solution obtenue, après résolution des équations, représente une valeur moyenne (sur 24 heures) des concentrations recherchées. Cette hypothèse simplifie considérablement les calculs, mais elle présente, dans certains cas, un caractère approximatif. Des erreurs peuvent, en effet, s'introduire lorsqu'apparaissent dans les termes de source P-L un produit de deux concentrations qui varient fortement au cours de la journée. De telles sources d'imprécisions n'apparaissent pas dans les équations des familles de NO_y et N_2O mais elles se manifestent pour "l'oxygène impair" O_x . En effet, la valeur moyenne des produits du type $2 b_3 n(\text{O}) n(\text{NO}_2)$

diffère de la valeur donnée par le produit des moyennes $2 b_3 \overline{n(O)} \overline{n(NO_2)}$. Cependant, Kurzeja (1975) ainsi que Wuebbles et Chang (1975), ont montré en traitant un problème unidimensionnel, que l'erreur sur l'ozone total était inférieure à 10 pour cent. De même, en général, la valeur de la concentration des espèces individuelles NO, NO₂ et HNO₃ n'est pas très différente de celle qui serait obtenue en moyennant sur 24 heures la concentration évoluant journalièrement. Il n'en est cependant pas de même pour NO₃ et N₂O₅ (Kurzeja, 1975), mais leur effet n'est pas inclus dans le problème traité ici.

Ces remarques mettent en lumière les limites qui caractérisent la précision des résultats. Si on se réfère aux études unidimensionnelles de Whitten et Turco (1974) ou de Kurzeja (1975), l'erreur maximale sur les concentrations calculées de NO, NO₂ et HNO₃ peut être estimée à un facteur 2. Une amélioration de la précision ne peut intervenir qu'en introduisant les variations journalières. Ceci conduit à adopter des pas d'intégration au moins inférieurs à l'heure. Mais, même les ordinateurs les plus rapides permettent difficilement, dans des limites de temps raisonnables, de traiter un tel problème bidimensionnel à l'échelle de plusieurs années.

Le coefficient de photodissociation moyenné sur 24 heures

$$J = \frac{1}{24h} \int_0^{24h} J(t) dt \quad (3.37)$$

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

$$J = \frac{H}{2\pi} \left[J(AH = \frac{H}{4}) + J(AH = \frac{3H}{4}) \right] \quad (3.38)$$

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

$$\cos H = - \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \delta \quad (3.39)$$

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 A, les fréquences de photodissociation J sont recalculées à des intervalles réguliers de 15 jours.

Dans le cas stationnaire (modèle B), on détermine, pour des conditions saisonnières moyennes, la distribution des composés minoritaires de l'atmosphère, dans un hémisphère d'été et d'hiver respectivement. Dans cette seconde représentation où le formalisme 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 d'échange qui fournissent une valeur du flux de particules du même ordre de grandeur que celui que l'on observe dans l'atmosphère. On adopte les valeurs constantes $K_{yy} = 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $K_{zz} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans tout l'espace et pour les deux saisons. En ce qui concerne K_{yz} , à nouveau, on procède à un ajustement qui conduit au profil de la figure 3.4 au-dessous de 25 km. Aux altitudes supérieures, ces valeurs sont 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 acceptables des distributions recherchées lorsqu'on considère des conditions moyennes de l'ensoleillement et qu'on n'envisage pas de variation temporelle.

Afin 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 A) un terme de destruction, $L_{\text{NO}_y} = \beta_p n(\text{NO}_y)$, qui s'ajoute à l'équation des composés azotés (3.18). 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 figure 3.5. 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).

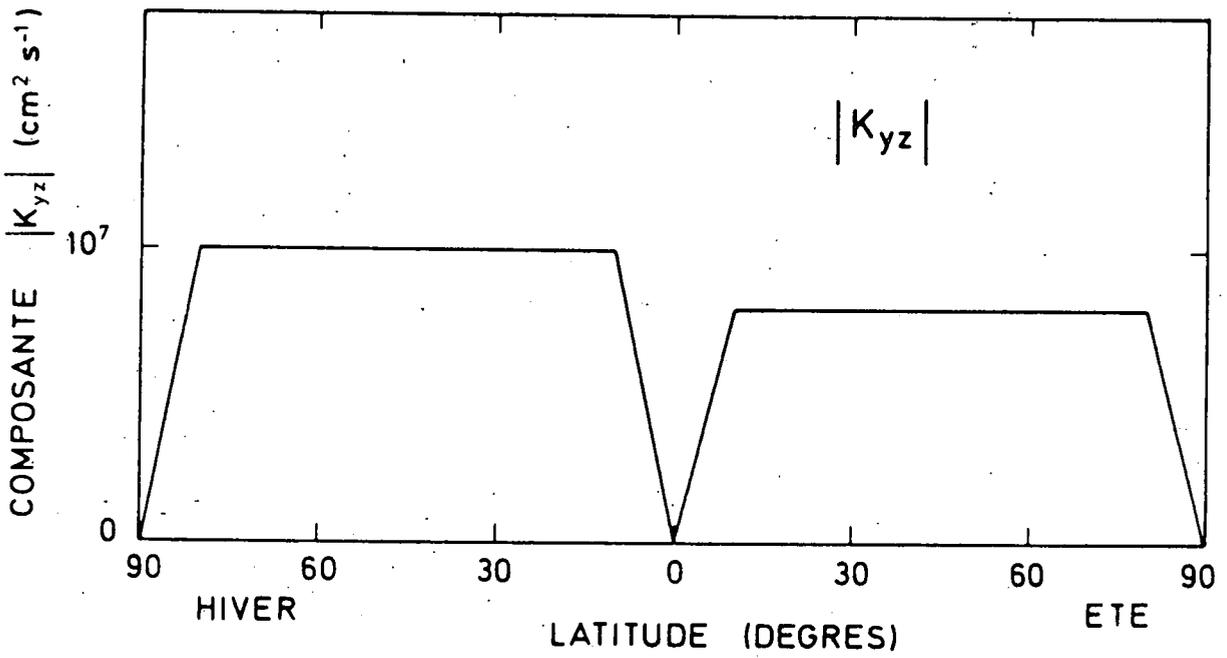


Fig. 3.4.- Distribution latitudinale du coefficient K_{yz} adopté au-dessous de 25 km d'altitude, dans le cas du modèle stationnaire B.

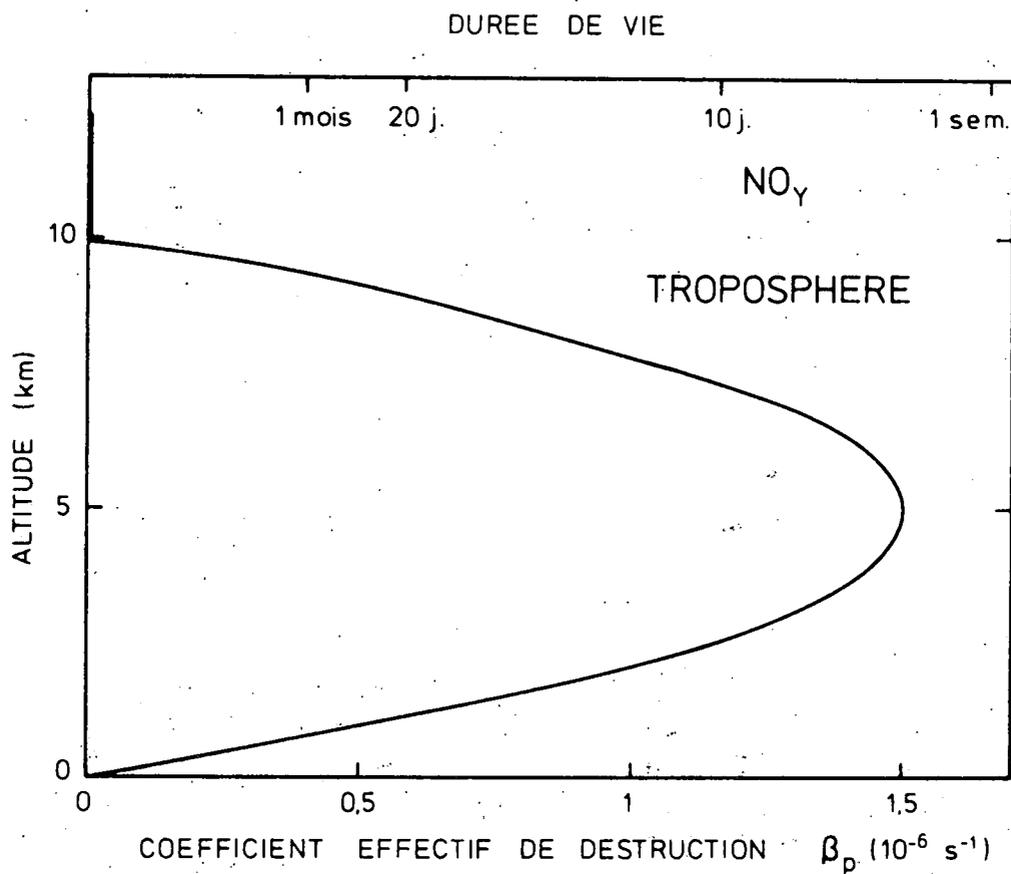


Fig. 3.5.- Distribution verticale du coefficient effectif de destruction de NO_y dans la troposphère, adoptée dans le cas du modèle A.

Enfin, les principaux paramètres atmosphériques qui sont adoptés dans le modèle (cas A et B) sont résumés au tableau 3.2.

TABLEAU 3.2.- Paramètres atmosphériques adoptés dans les modèles A et B.

Flux solaire : voir tableau 1.2.

Température : voir figure 1.2.

Concentration totale : $n(M)$: voir Tableau 1.1

$$n(O_2) = 0,2 n(M)$$

$$n(N_2) = 0,8 n(M)$$

Formation des radicaux OH et HO₂ (relation 1.55) :

$$n(H_2O) + n(CH_4) + n(H_2) = 5 \times 10^{-6} n(M)$$

Concentration du monoxyde de carbone : $n(CO) = 5 \times 10^{-8} n(M)$

Concentration de l'hydrogène atomique : supposée négligeable dans le problème de l'ozone stratosphérique

Sections efficaces d'absorption : voir tableau 1.2 pour O₂ et O₃ et figure 1.7 pour les autres constituants

Efficiences quantiques $\epsilon = 1$ pour tous les constituants sauf pour O(¹D) (voir texte ch. 1 § 3) et pour NO₂ (voir texte ch. 2 § 2)

Dynamique atmosphérique : voir texte ch. 1 §2 et ch. 3 §3.

3.4. LA DISTRIBUTION BIDIMENSIONNELLE DES COMPOSES MINORITAIRES DE LA STRATOSPHERE

La variation spatio-temporelle de l'ozone total obtenue après un ajustement des coefficients d'échange (modèle A) est représentée à la figure 3.6. Cette carte indique que l'approche évolutive conduit à une représentation du comportement latitudinal et saisonnier de l'ozone qui est proche de l'observation. La concentration intégrée 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 en six mois d'une large quantité d'ozone au pôle et sa disparition pendant une durée équivalente.

Les cartes des figures 3.7a et b présentent la répartition calculée de la concentration d'ozone en mars et en décembre. On remarque, plus particulièrement, les domaines caractérisés par une variation saisonnière. S'il apparaît que, dans les régions élevées, la teneur en ozone varie peu d'une carte à l'autre, 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 figure 3.6 doit être attribuée au comportement de l'ozone au-dessous de 25 km et est directement liée à la dynamique de l'atmosphère.

Il convient également de noter le décalage qui apparaît entre le maximum caractérisant le transport et celui qui est propre à la concentration de l'ozone. Dans la représentation du modèle A, 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.

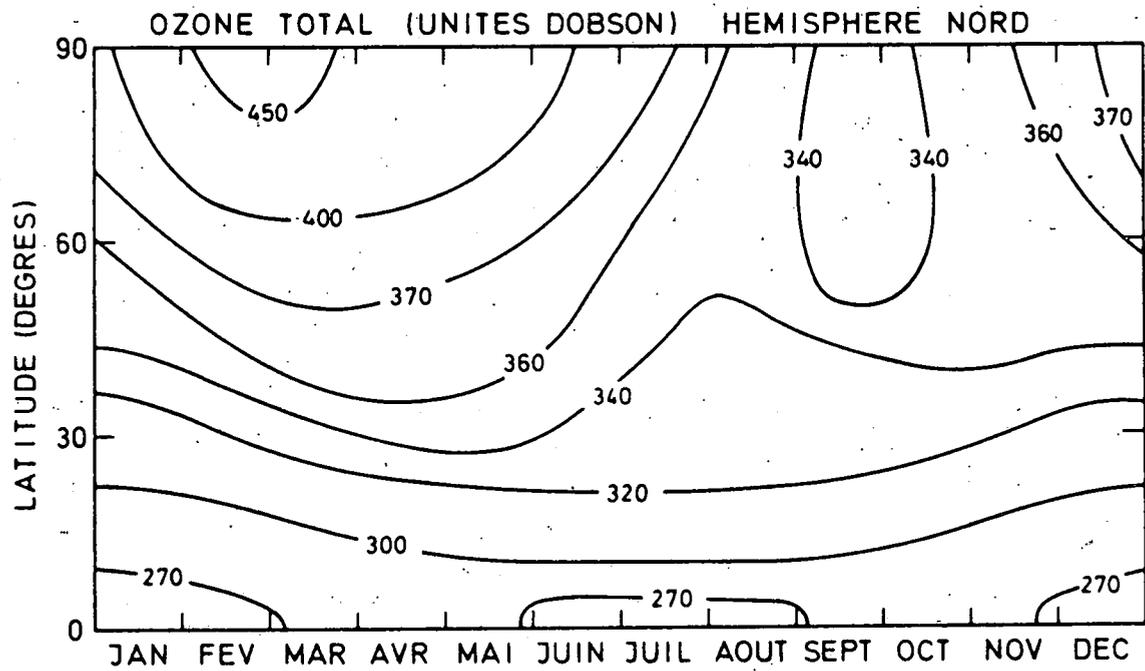


Fig. 3.6.- Evolution de la distribution selon la latitude de la quantité intégrée d'ozone, en fonction du mois de l'année (modèle A).

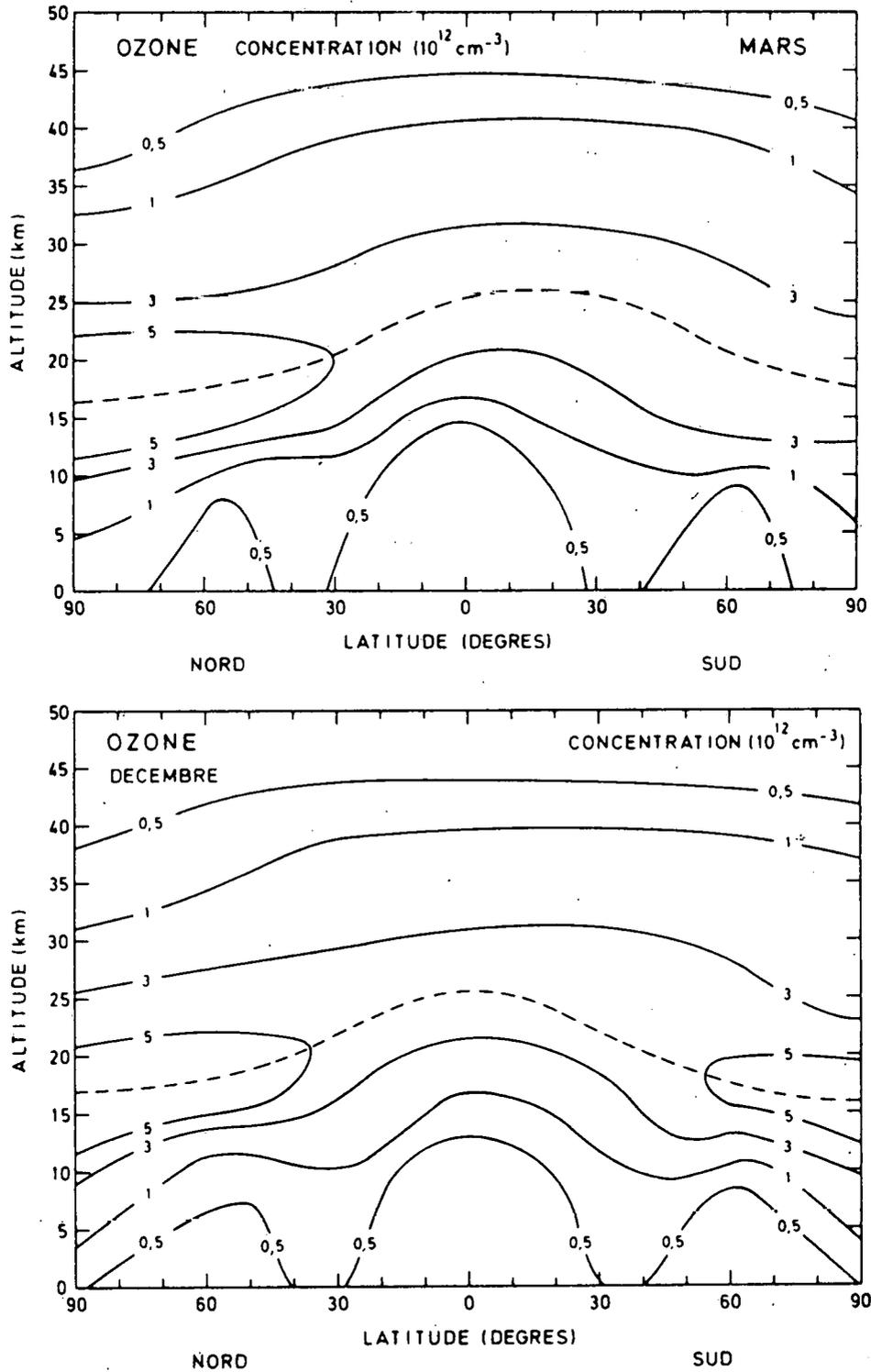


Fig. 3.7.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration de l'ozone atmosphérique entre le niveau du sol et de la stratopause. Carte a : mois de mars ; carte b : mois de décembre. (modèle A).

L'examen des cartes d'ozone (fig. 3.7) montre également que la distribution de ce gaz est directement liée à la circulation générale. D'une part, le minimum de la concentration d'ozone obtenu dans la 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, l'advection engendre un flux descendant très intense au travers 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 environ à l'équateur à 17 km aux pôles.

Lorsque, dans le calcul, on a atteint des conditions stationnaires, la distribution de l'ozone est dictée par un équilibre entre les taux de production P , de destruction L et de transport $T = \text{div } \phi$; l'équation de continuité peut en effet s'écrire

$$P - L - T = 0 . \quad (3.40)$$

Pour analyser la contribution relative de chacun de ces termes, on représente d'abord (fig. 3.8) la distribution spatiale du taux de production P obtenu dans des conditions saisonnières moyennes (modèle B). On constate que P est maximal dans les régions équatoriales entre 40 et 50 km d'altitude et qu'il décroît très rapidement avec l'altitude et la latitude. A 20 km d'altitude, par exemple, la production moyenne d'ozone est 100 fois inférieure à sa 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 moyen (sur 24 heures) à 30 km d'altitude et pour plusieurs latitudes (modèle A) est représenté à la figure 3.9. Celle-ci montre clairement que, si la production

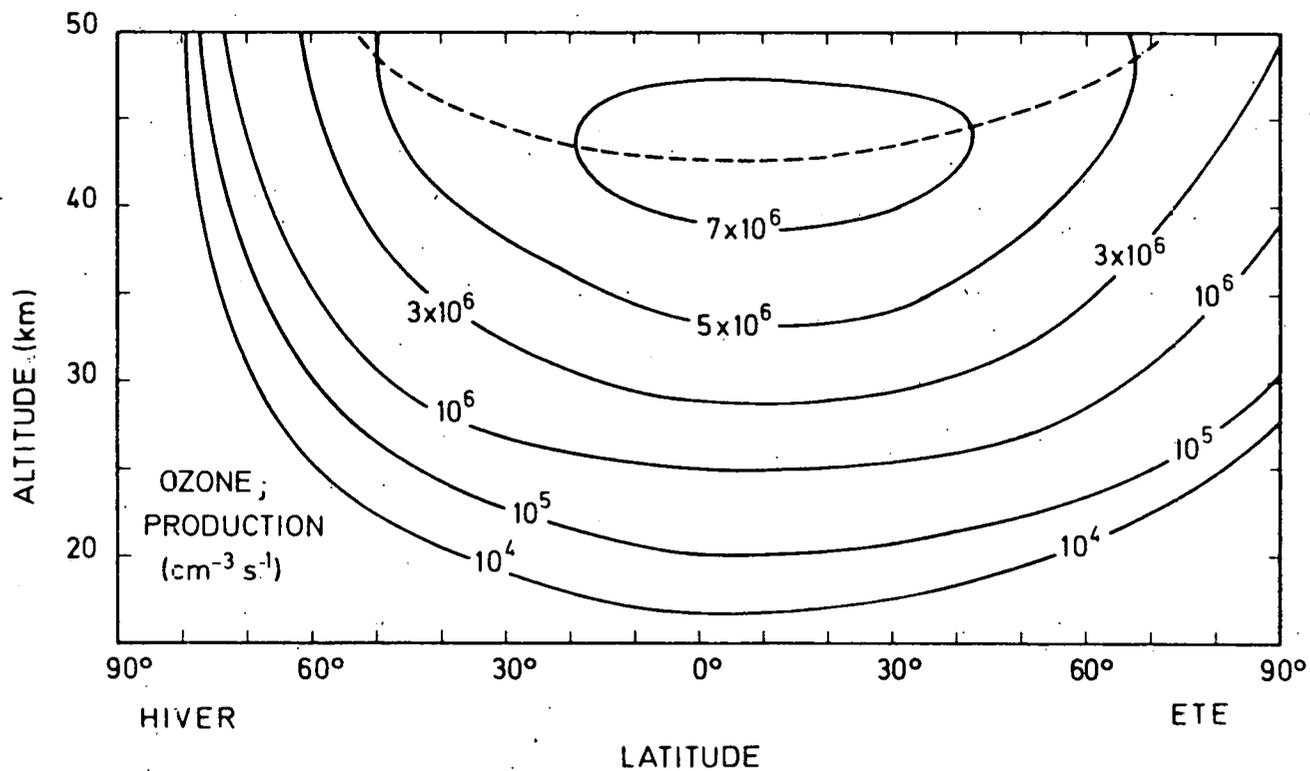


Fig. 3.8.- Distribution, dans le plan méridien, du taux moyen de production de l'ozone stratosphérique pour des conditions d'hiver et d'été. (modèle B)

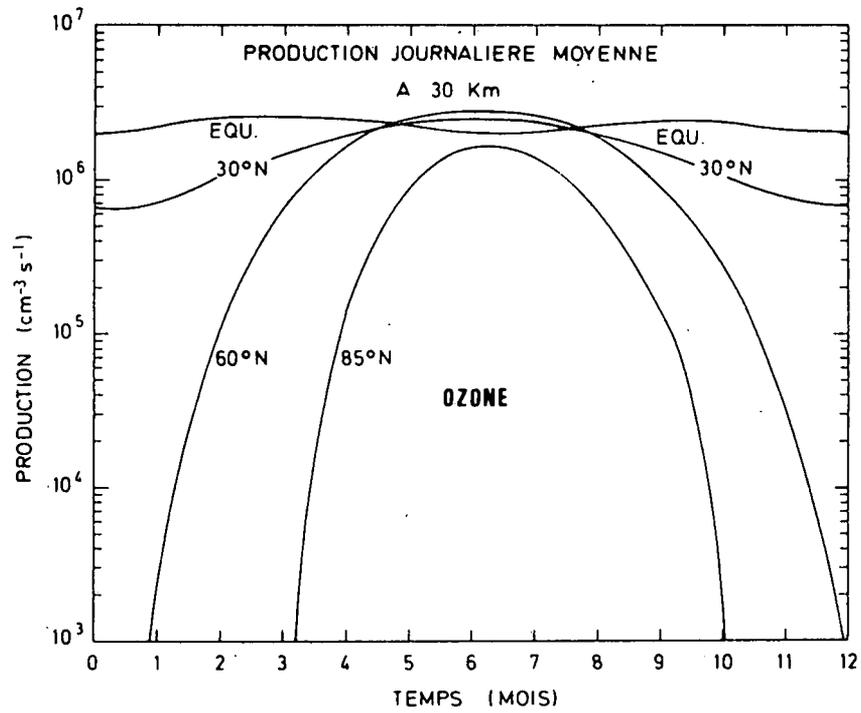


Fig. 3.9.- Evolution, en fonction du mois de l'année, du taux moyen de production de l'ozone à 30 km d'altitude et à 0, 30, 60 et 85 degrés de latitude Nord. (modèle A)

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 figure 3.10 représente la distribution du taux de destruction L et montre qu'il existe dans les régions ensoleillées de la stratosphère supérieure une similitude entre les valeurs de P et de L . L'équation de continuité est donc réduite à l'expression

$$P = L \quad (3.41)$$

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 $T = \text{div } \phi$ dont la distribution est représentée à la figure 3.11. A ce niveau, l'équation de continuité s'écrit

$$L = - T \quad (3.42)$$

Pour déterminer, de manière plus précise les régions atmosphériques dominées respectivement par le transport et par 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 B) est représentée à la figure 3.12. Il apparaît qu'au-dessus de 30 km, l'équilibre photochimique est de règle même si, comme on le voit à la figure 3.11, 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 dernier se fait ressentir jusqu'à des altitudes d'autant plus hautes que la latitude est élevée. Entre les deux zones caractéristiques, il existe

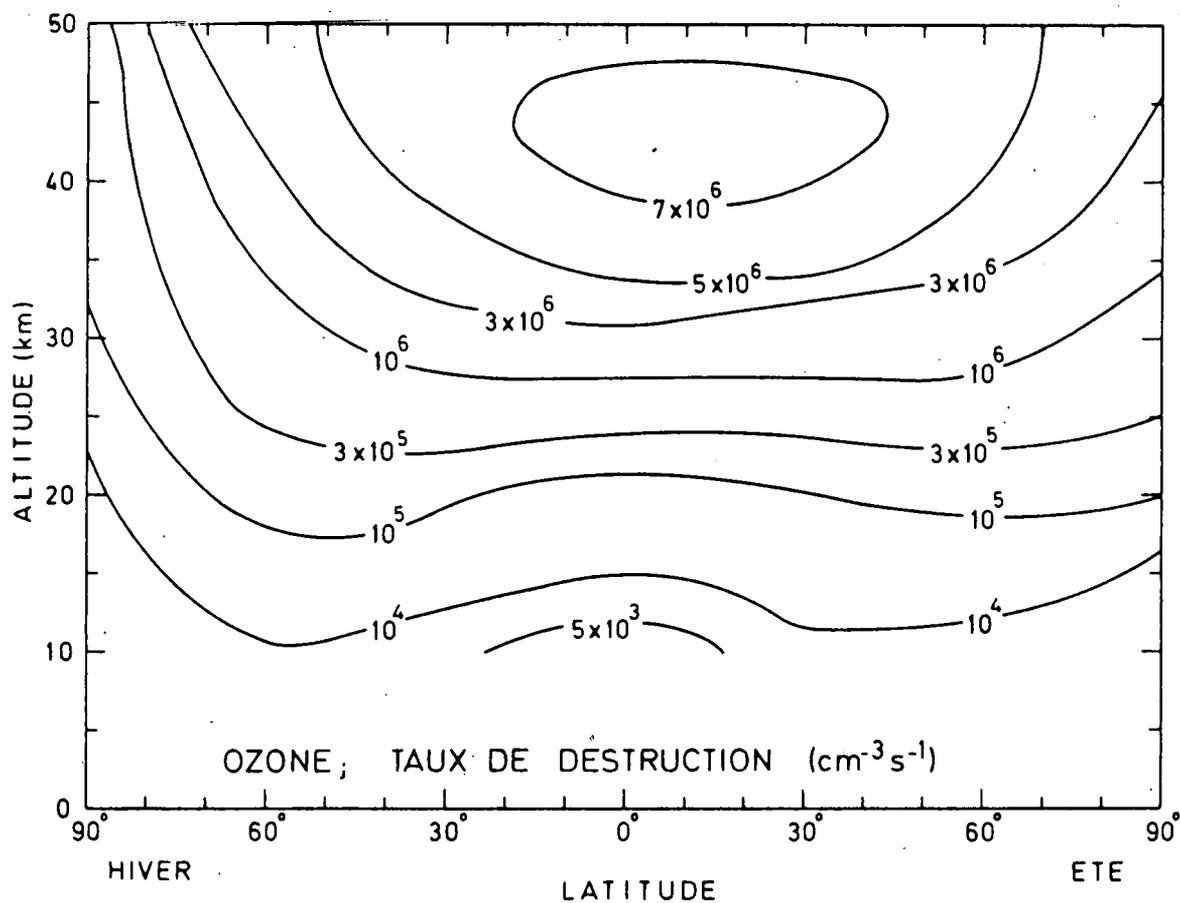


Fig. 3.10.- Distribution, dans le plan méridien, du taux moyen de destruction de l'ozone atmosphérique, pour des conditions d'hiver et d'été. (modèle B)

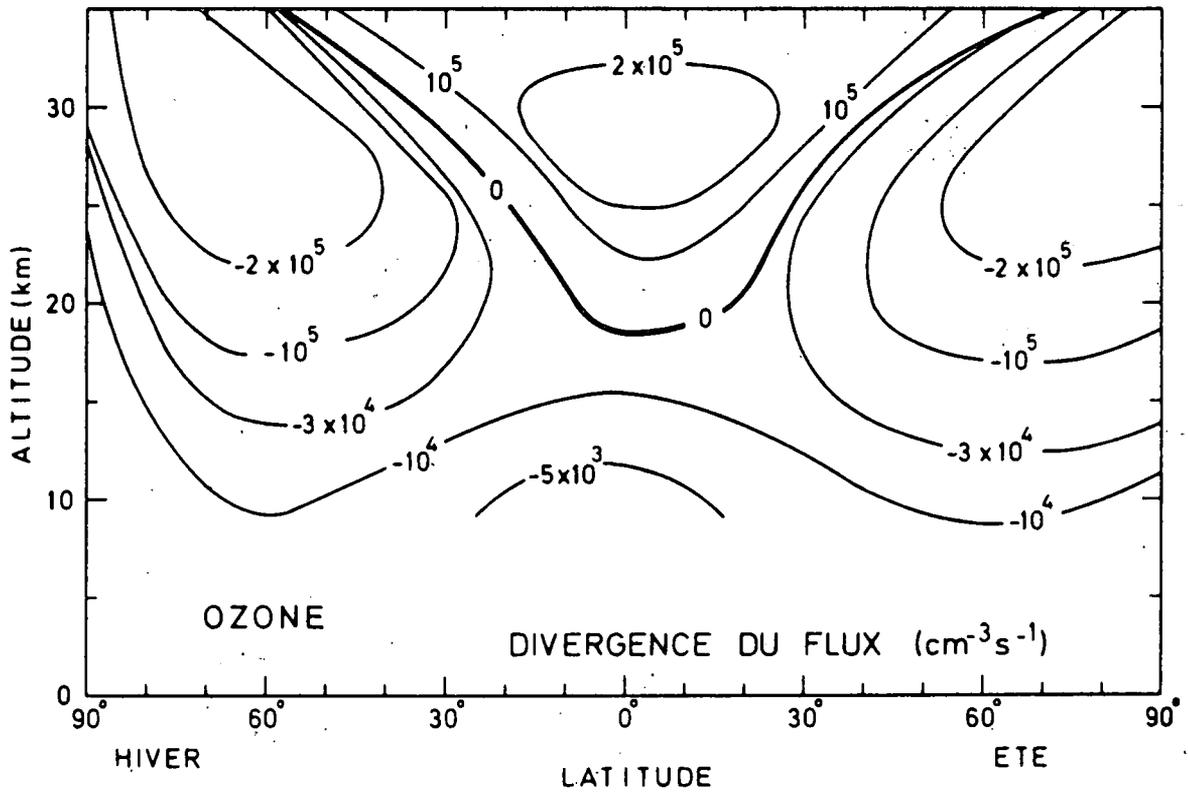


Fig. 3.11.- Distribution, dans le plan méridien, de la valeur moyenne de la divergence du flux, déterminée pour les conditions d'hiver et d'été. (modèle stationnaire B)

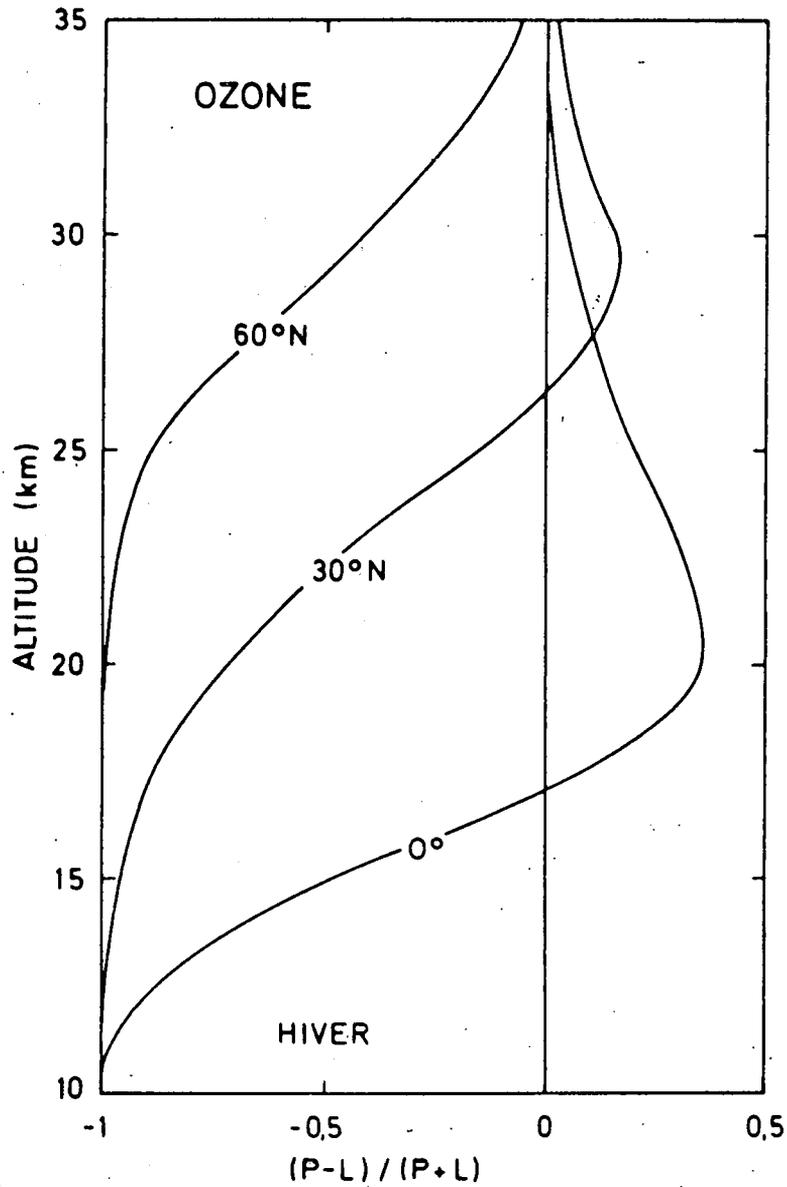


Fig. 3.12.- Distribution verticale du rapport $(P-L)/(P+L)$ déterminée à 0, 30 et 60 degrés de latitude, pour des conditions d'hiver, (modèle B)

toujours une région de transition au sein de laquelle les trois termes P, L et T jouent chacun un rôle important. Cette zone est caractérisée par un domaine d'altitude qui s'accroît également avec la latitude. Enfin il convient de noter que la production domine légèrement dans certaines régions de la stratosphère et que le niveau caractéristique de ces zones diffère fortement avec la latitude. Il est évident que la distribution du facteur X subit également des variations avec la saison.

Afin de mieux comprendre l'action de la dynamique atmosphérique sur l'ozone dans la stratosphère inférieure, nous pouvons considérer, à l'aide du modèle stationnaire B, divers cas particuliers. Si on envisage d'abord les conditions d'équilibre photochimique, on obtient la distribution représentée à la figure 3.13. A haute altitude, 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 latitudinale, au-dessous de 30 km, doit également être rejetée. Les conditions d'équilibre photochimique conduisent, en effet, à un maximum de la concentration d'ozone dans les régions équatoriales alors qu'en réalité, celui-ci est situé près des pôles géographiques.

Lorsqu'on simule le transport par l'introduction du seul coefficient K_{zz} , adapté uniquement aux échanges verticaux, la teneur en ozone, à basse altitude est accrue mais la distribution latitudinale n'est guère modifiée (fig. 3.14) 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 remarquer que l'altitude caractéristique du maximum d'ozone s'accroît avec la latitude comme dans le cas des conditions d'équilibre photochimique.

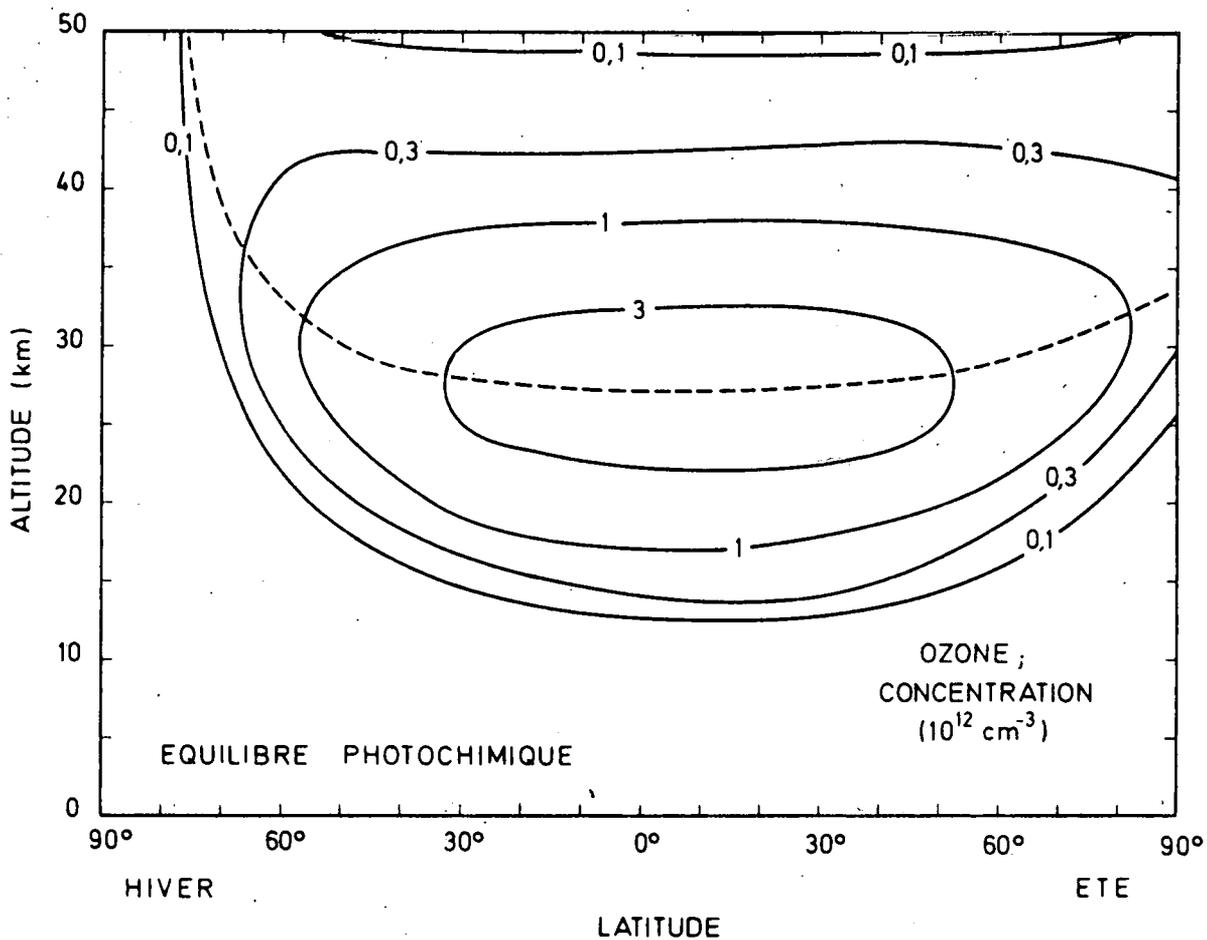


Fig. 3.13. - Distribution, dans le plan méridien, de la concentration d'ozone calculée en adoptant des conditions d'équilibre photochimique. (modèle B)

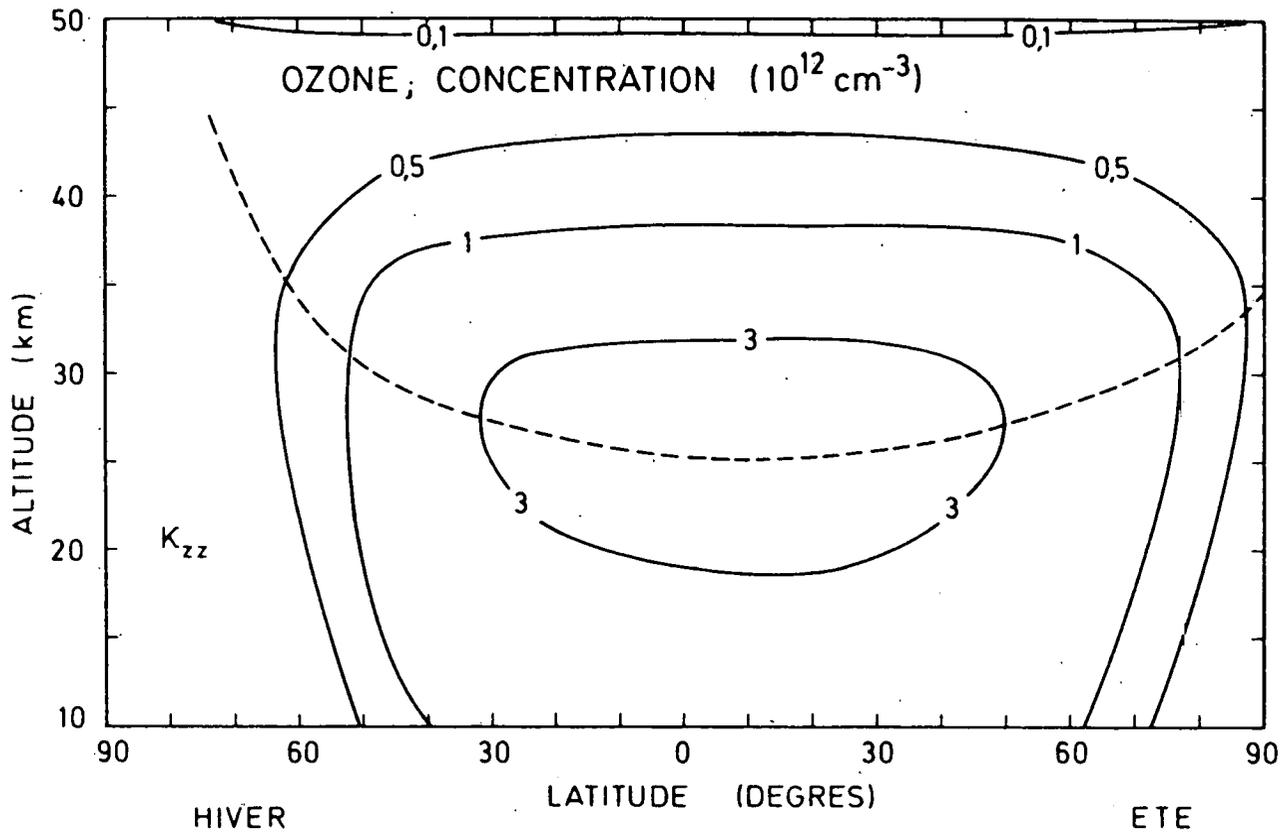


Fig. 3.14.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration d'ozone, lorsque seuls les échanges verticaux (K_{zz}) sont pris en compte. (modèle B)

Lorsqu'en plus des échanges verticaux, on introduit un transport horizontal simulé par le seul coefficient K_{yy} , on obtient une distribution d'ozone qui est représentée à la figure 3.15. L'effet d'un flux horizontal directement lié au gradient horizontal de la fraction molaire accroît nettement la quantité d'ozone dans les régions polaires, mais la valeur du flux est cependant trop faible pour amener suffisamment d'ozone à haute latitude. Le maximum de la concentration d'ozone reste confiné dans les régions tropicales et équatoriales.

L'introduction de la composante croisée K_{yz} modifie complètement la distribution latitudinale de l'ozone. En adoptant pour une étude paramétrique des valeurs variables de K_{yz} , on constate de larges différences qui démontrent l'importance du transport contre-gradient. La figure 3.16 est très explicite à cet égard. Si on adopte le profil de la figure 3.4, le modèle B conduit à la carte d'ozone représentée à la figure 3.17. Cette fois, la concentration s'accroît avec la latitude et la valeur d'hiver est plus élevée que la valeur d'été. L'importance du flux contre-gradient qui apparaît clairement dans le modèle B peut également être établie lorsque l'effet des vents est envisagé.

Pour décrire plus en détail la circulation de l'ozone, on se réfère à présent au modèle A qui tient compte à la fois de l'advection et de la turbulence à grande échelle et qui prend en compte l'évolution saisonnière de la dynamique atmosphérique. Aux figures 3.18a 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. 3.18a) on constate qu'aux latitudes moyennes, l'ozone se dirige généralement vers le bas 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.

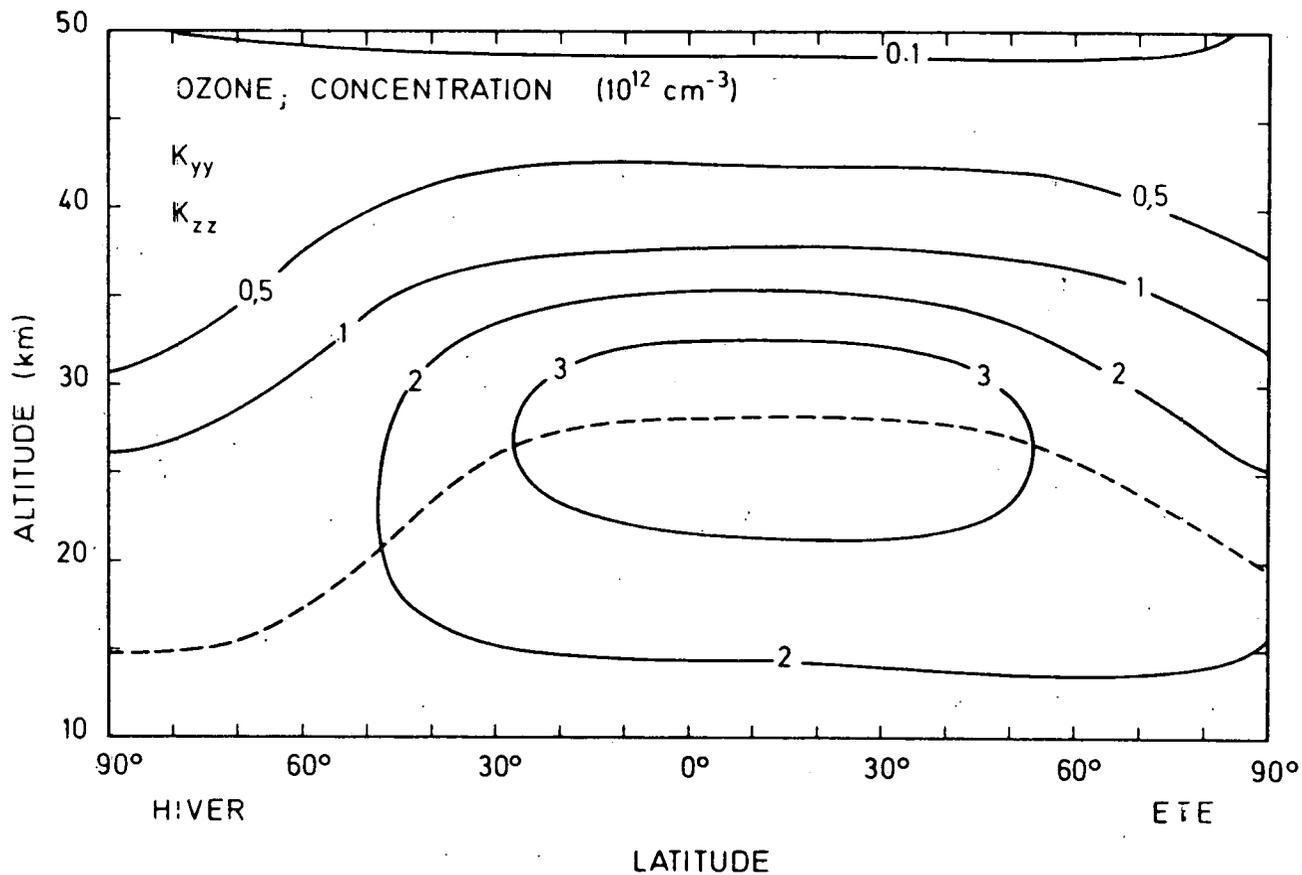


Fig. 3.15.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration d'ozone, lorsque le transport vertical est pris en compte (K_{zz}) et lorsque les échanges horizontaux sont paramétrisés par le seul coefficient K_{yy} . (modèle B)

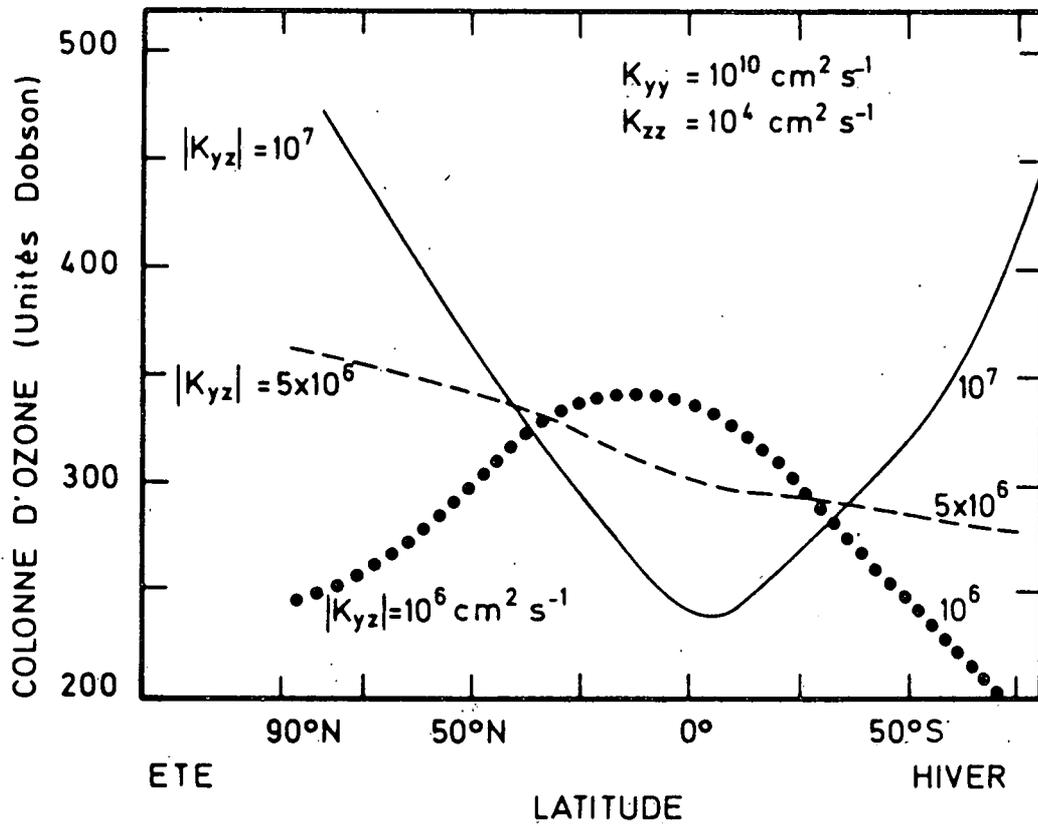


Fig. 3.16.- Effet de la composante anisotrope K_{yz} du tenseur d'échange sur la distribution selon la latitude de la quantité intégrée de l'ozone atmosphérique.

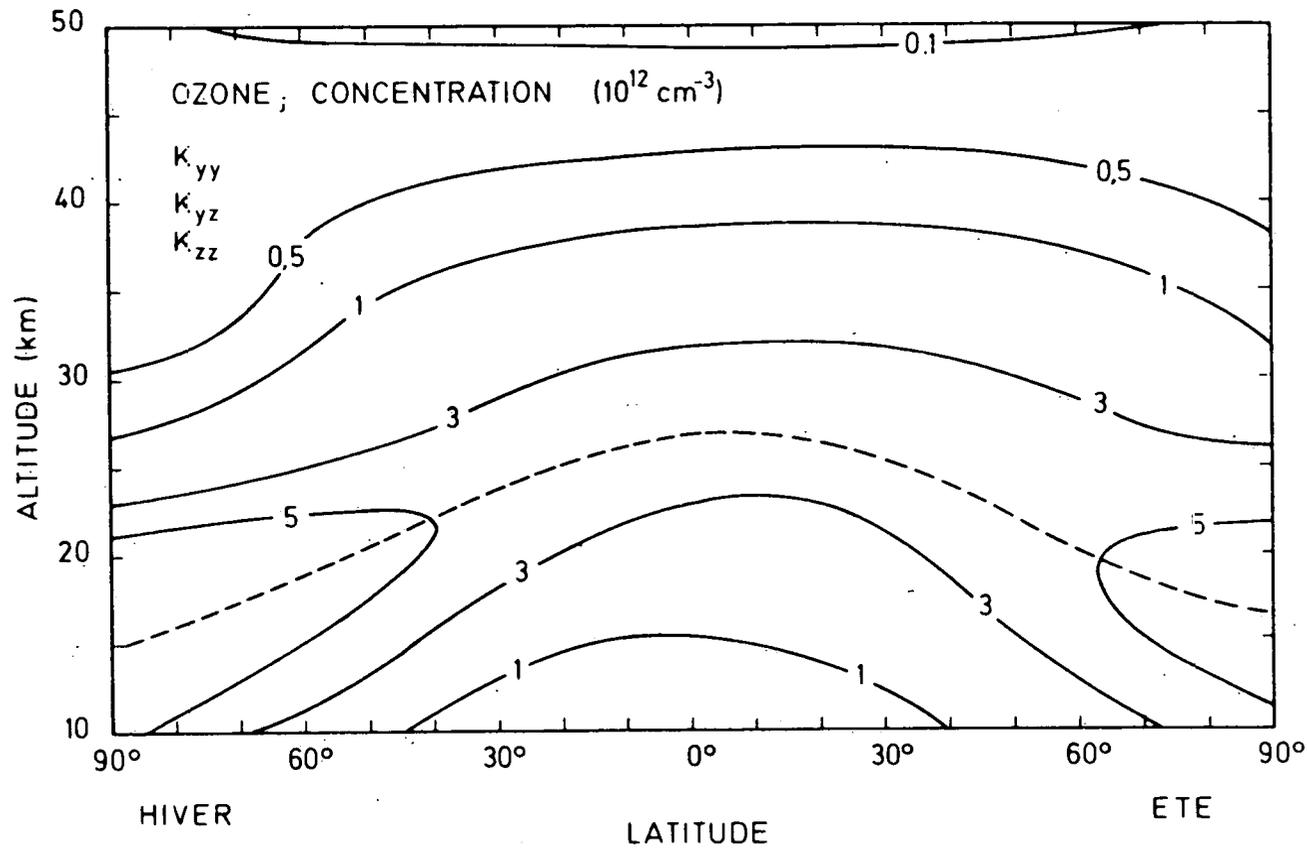


Fig. 3.17.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration de l'ozone atmosphérique lorsque les trois composantes K_{ij} du tenseur d'échange et, en particulier, la composante K_{yz} (engendrant le flux contregradient) sont pris en compte. (modèle B)

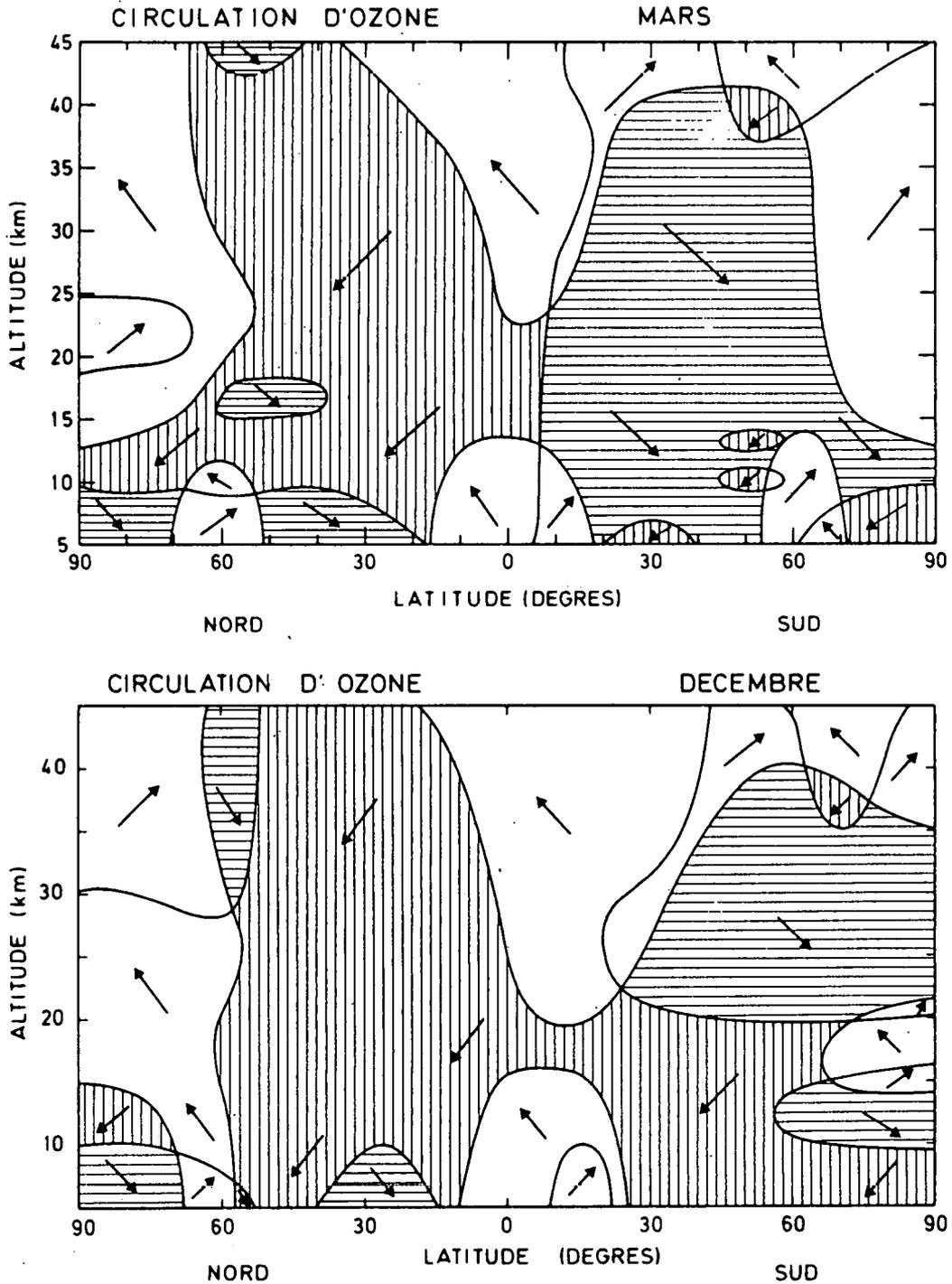


Fig. 3.18.- Carte représentant le sens de la circulation de l'ozone atmosphérique. Les zones hachurées verticalement indiquent que l'ozone se dirige, en moyenne, vers le bas et vers le pôle Nord ; les zones hachurées horizontalement se rapportent à un transport vers le bas et vers le pôle sud. Carte a : mois de mars ; carte b : mois de décembre. (modèle A)

On retrouve grosso modo au mois de décembre (Fig. 3.18b) les conditions du mois de mars, mais la symétrie 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'une hémisphère à l'autre; le flux au travers de l'équateur varie avec l'altitude. Selon le schéma dynamique que nous avons retenu, sa valeur est voisine 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 A, à 4×10^6 tonnes par jour en décembre. Ces mouvements inter-hémisphères pourraient donc en partie expliquer l'accroissement de la quantité d'ozone au cours de la saison d'hiver.

Afin de connaître les contributions relatives de l'advection et de la turbulence dans les transferts stratosphériques, on peut se référer aux figures 3.19a 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 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.

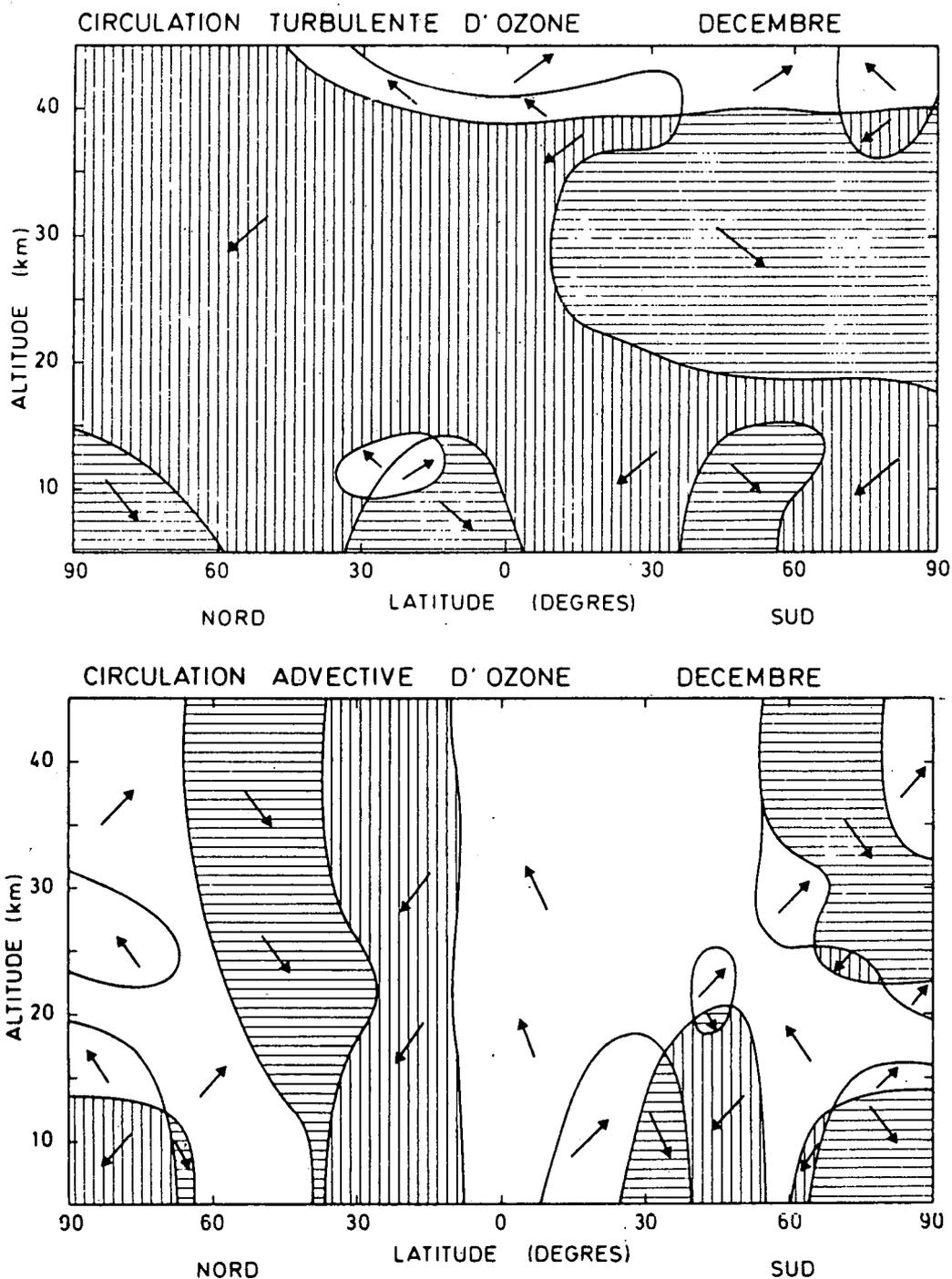


Fig. 3.19.- Carte représentant le sens du transport de l'ozone atmosphérique par les mouvements turbulents à grande échelle (carte a) et par la circulation générale moyenne (carte b). Les zones hachurées verticalement indiquent que l'ozone se dirige, en moyenne, vers le bas et vers le pôle Nord ; les zones hachurées horizontalement se rapportent à un transport vers le bas et vers le pôle sud. Conditions du mois de décembre. (modèle A)

Le rapport des flux horizontaux turbulents et advectifs $\phi_y^{\text{turb}}/\phi_y^{\text{adv}}$ permet d'estimer l'effet relatif des deux mécanismes d'échange. Les figures 3.20a et b qui représentent ce rapport en fonction de la latitude, pour deux altitudes et deux mois de l'année, montrent qu'en général, l'advection domine dans les régions équatoriales, tropicales et polaires mais qu'aux latitudes moyennes, c'est la turbulence à grande échelle qui joue le rôle majeur. De plus, malgré les variations saisonnières caractéristiques des vents, il apparaît que l'accroissement de la quantité d'ozone à haute latitude durant la saison d'hiver est essentiellement lié, selon notre modèle, aux variations saisonnières des grandeurs caractérisant la diffusion turbulente; on constate, en effet, que le rapport des flux turbulents et advectifs est beaucoup plus grand que l'unité durant cette période de l'année.

Le flux vertical d'ozone au niveau de la tropopause est également très variable avec la latitude. A 45 degrés, par exemple, la contribution due à la turbulence est dix fois plus élevée que celle qui se rapporte à l'advection. Par contre, à 30 degrés, c'est l'advection qui domine en raison du "retour" de la cellule équatoriale. Le flux varie de plus d'un facteur 2 au cours de l'année et les contributions turbulentes et advectives évoluent en sens inverse (fig. 3.21).

Après ces considérations sur le transport de l'ozone dans l'atmosphère, il convient à présent d'analyser l'action sur ce gaz des autres composés minoritaires de la stratosphère. Certains d'entre eux sont caractérisés par une durée de vie très brève en raison de leur grande aptitude à réagir chimiquement. Il s'agit essentiellement des atomes d'oxygène $O(^3P)$ et $O(^1D)$ ainsi que des radicaux hydrogénés OH et HO_2 . Ces espèces sont insensibles aux mécanismes de transport et leur concentration, liée aux conditions d'ensoleillement, varie donc fortement avec l'heure de la journée et avec les saisons. Durant la nuit, ces gaz se recombinent et disparaissent presque dans leur totalité. Comme on n'aborde pas ici le problème des variations diurnes, on se limitera à représenter, à titre

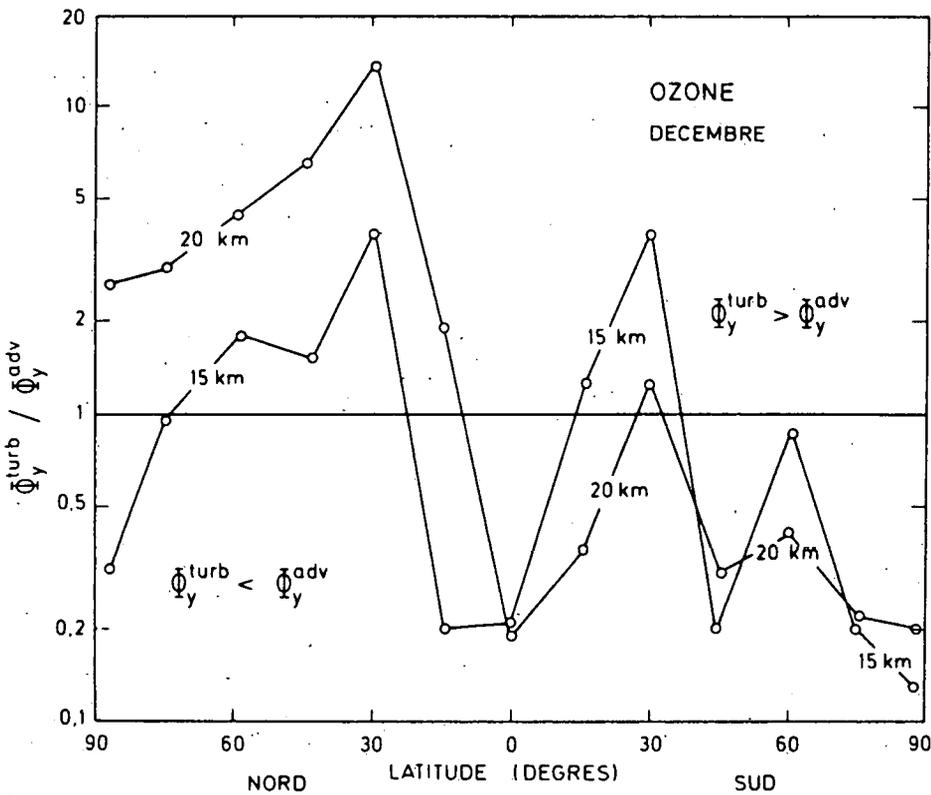
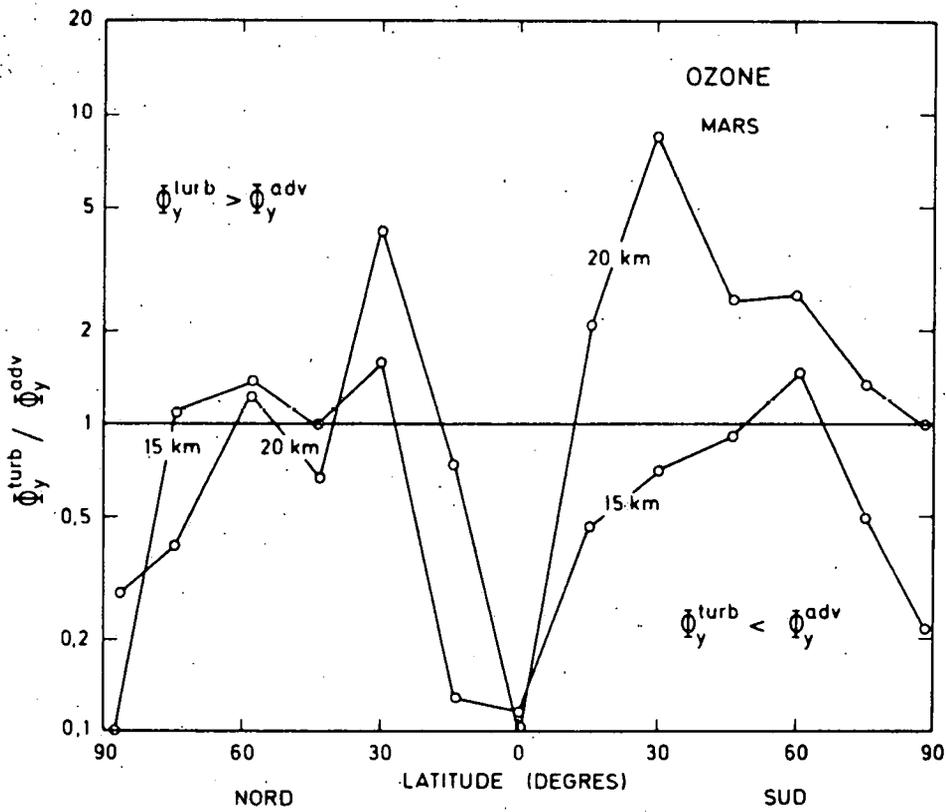


Fig. 3.20.- Rapport du flux horizontal dû à la turbulence au flux horizontal dû à la circulation générale moyenne à 15 et 20 km d'altitude. Valeurs moyennes calculées pour le mois de mars (carte a) et de décembre (carte b). Modèle A.

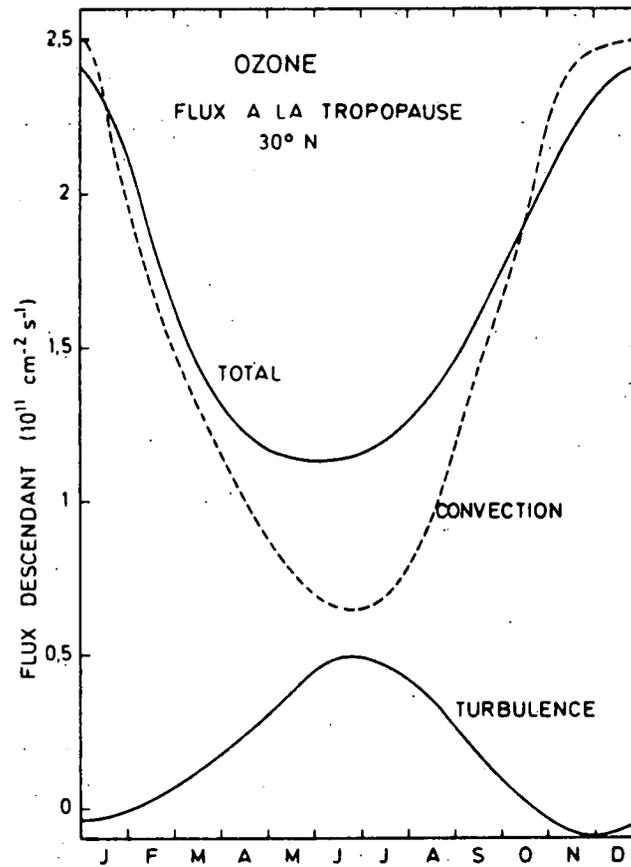


Fig. 3.21. - Variation saisonnière du flux vertical moyen de l'ozone, calculée à 12 km d'altitude et à 30 degrés de latitude Nord. Effets des vents et de la turbulence. (modèle A)

indicatif, une carte présentant des valeurs moyennes du jour pour les saisons d'hiver et d'été. Ces résultats doivent permettre de connaître l'allure générale dans le plan méridien de la distribution de ces substances.

Les figures 3.22 et 3.23 représentent la distribution de l'oxygène atomique dans l'état fondamental 3P et excité 1D (modèle B). Dans les deux cas, on remarque un accroissement de la concentration avec l'altitude. Cette augmentation se traduit entre 10 et 40 km par un facteur 10^5 pour $O(^3P)$ et 10^3 pour $O(^1D)$. La variation latitudinale est peu marquée sauf à proximité de la région polaire d'hiver où l'atome d'oxygène ne peut subsister. L'oxygène dans son état électronique excité 1D joue un rôle important dans la description des mécanismes aéronomiques car il dissocie la vapeur d'eau, le méthane, l'hydrogène moléculaire et l'hémioxyde d'azote. Une incertitude sur la détermination de sa valeur conduit donc à une erreur sur le taux de production de NO_y .

La distribution moyenne des radicaux OH et HO_2 est représentée, dans des conditions de jour, aux figures 3.24 et 3.25 (modèle B). Avec les hypothèses adoptées dans ce travail, le maximum de la concentration de OH est situé dans la stratosphère supérieure alors que c'est dans la stratosphère moyenne que le radical HO_2 est le plus abondant. Ces résultats sont directement liés au choix des constantes de réaction qui ne sont pas encore connues avec la précision requise.

Avant d'analyser la distribution dans le plan méridien des oxydes d'azote NO_y et d'étudier leur action sur l'ozone atmosphérique, il convient d'examiner le comportement de la molécule N_2O qui contribue directement à leur production. La distribution calculée de l'hémioxyde d'azote est représentée à la figure 3.26. Celle-ci montre que la fraction molaire décroît de plus en plus rapidement au fur et à mesure que l'altitude s'accroît. Ainsi, entre le niveau du sol et 30 km, le rapport de mélange est réduit d'un facteur 2,5 alors qu'entre 30 et 50 km il décroît de plus d'un facteur 10. Les résultats obtenus indiquent une faible dépendance de la

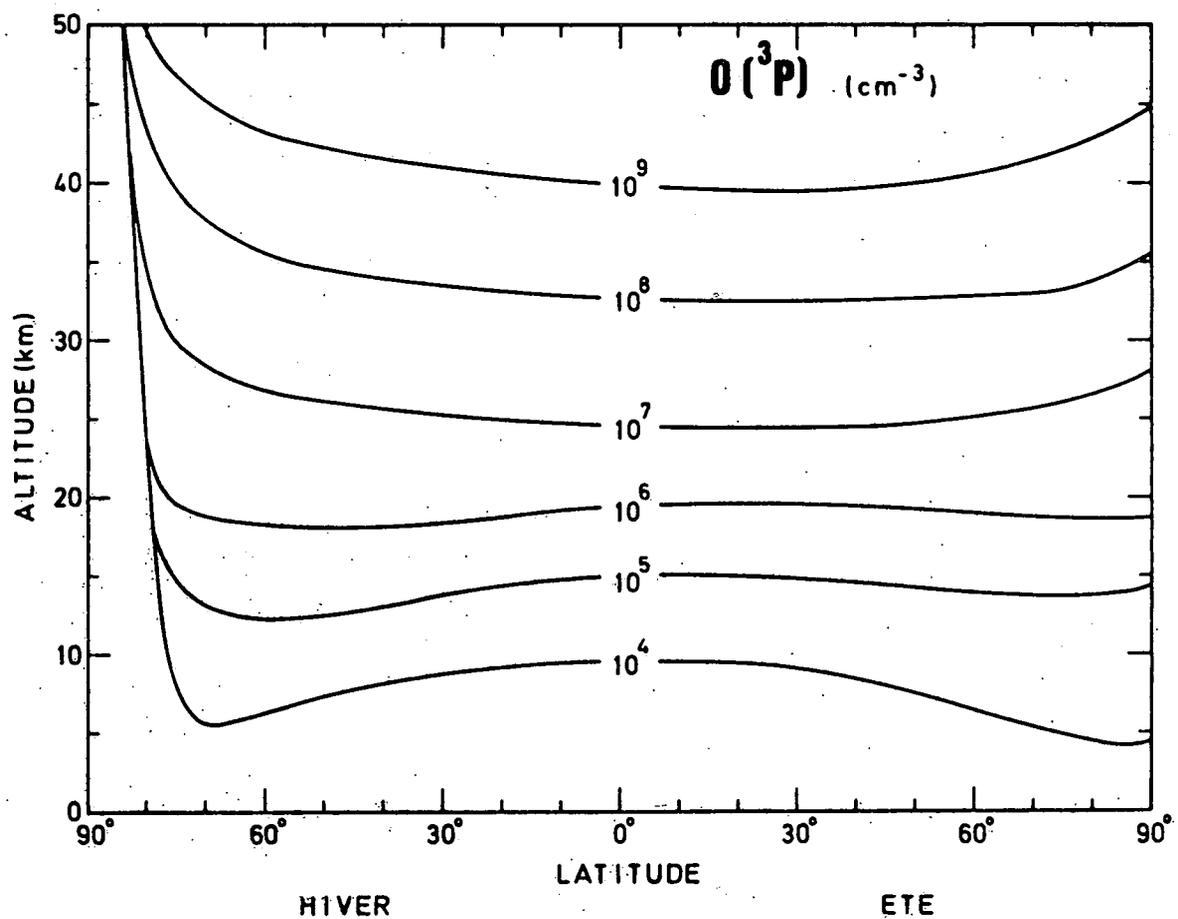


Fig. 3.22.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration de l'oxygène atomique $O(^3P)$. Conditions moyennes de jour. Hémisphère d'hiver et d'été. (modèle B).

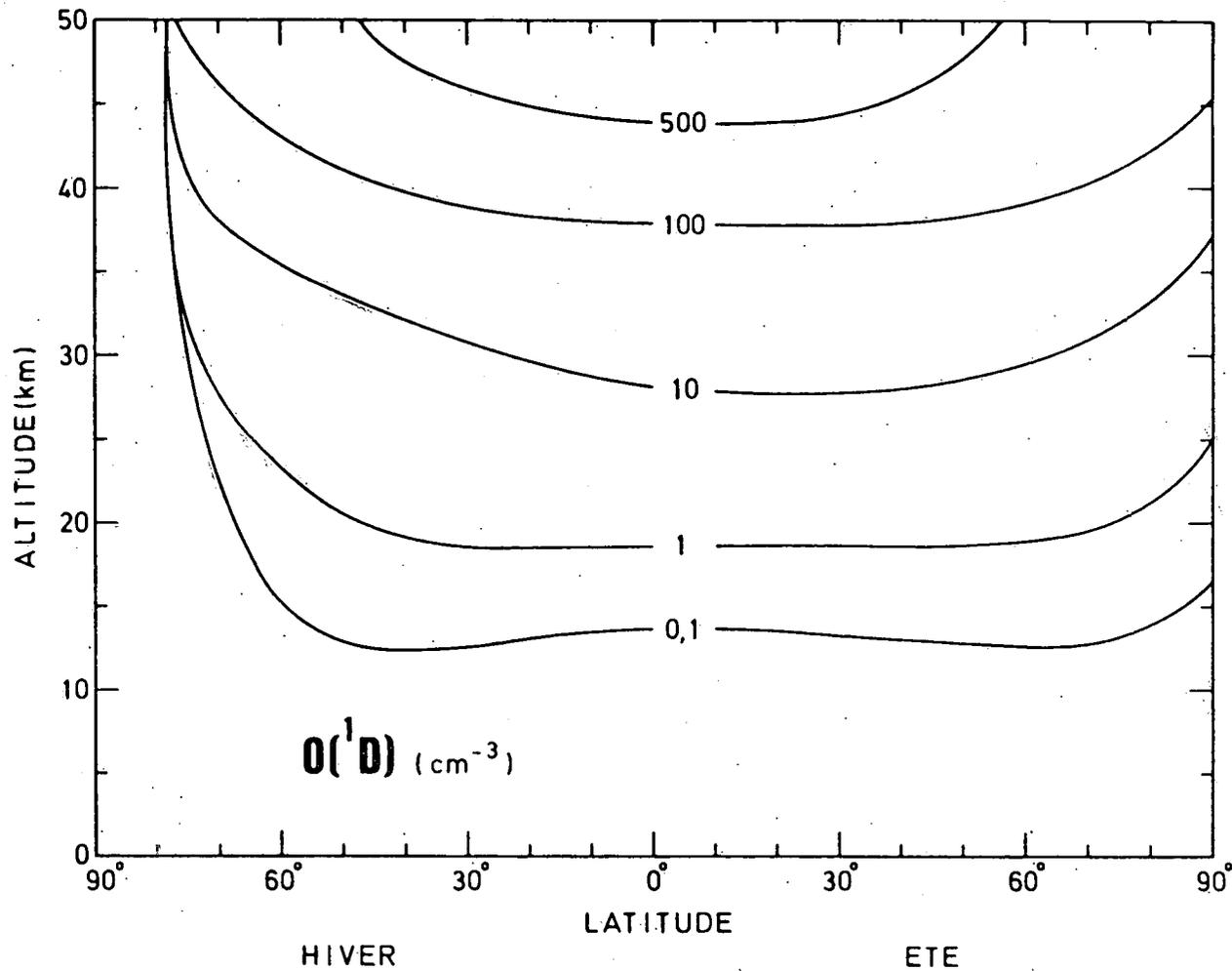


Fig. 3.23.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration de l'oxygène atomique $O(^1D)$. Conditions moyennes de jour. Hémisphère d'hiver et d'été. (modèle B)

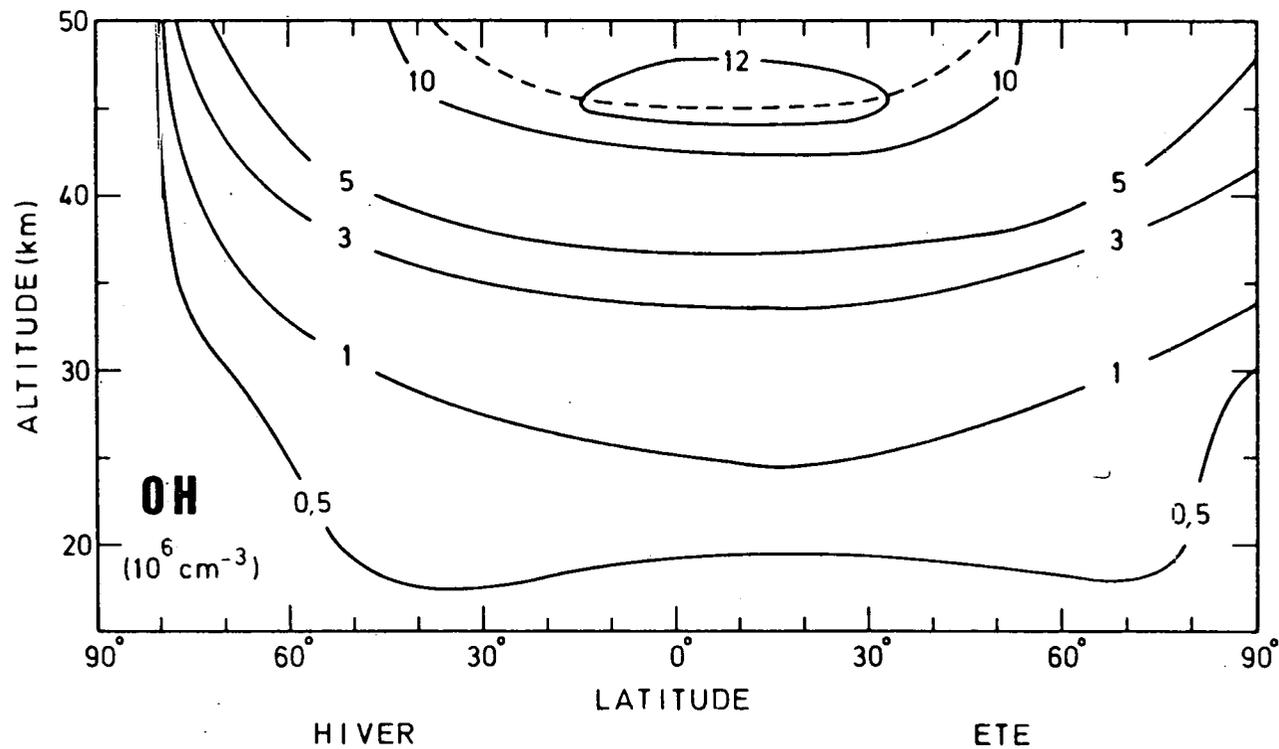


Fig. 3.24.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration du radical hydroxyle OH. Conditions moyennes de jour. Hémisphère d'hiver et d'été. (modèle B).

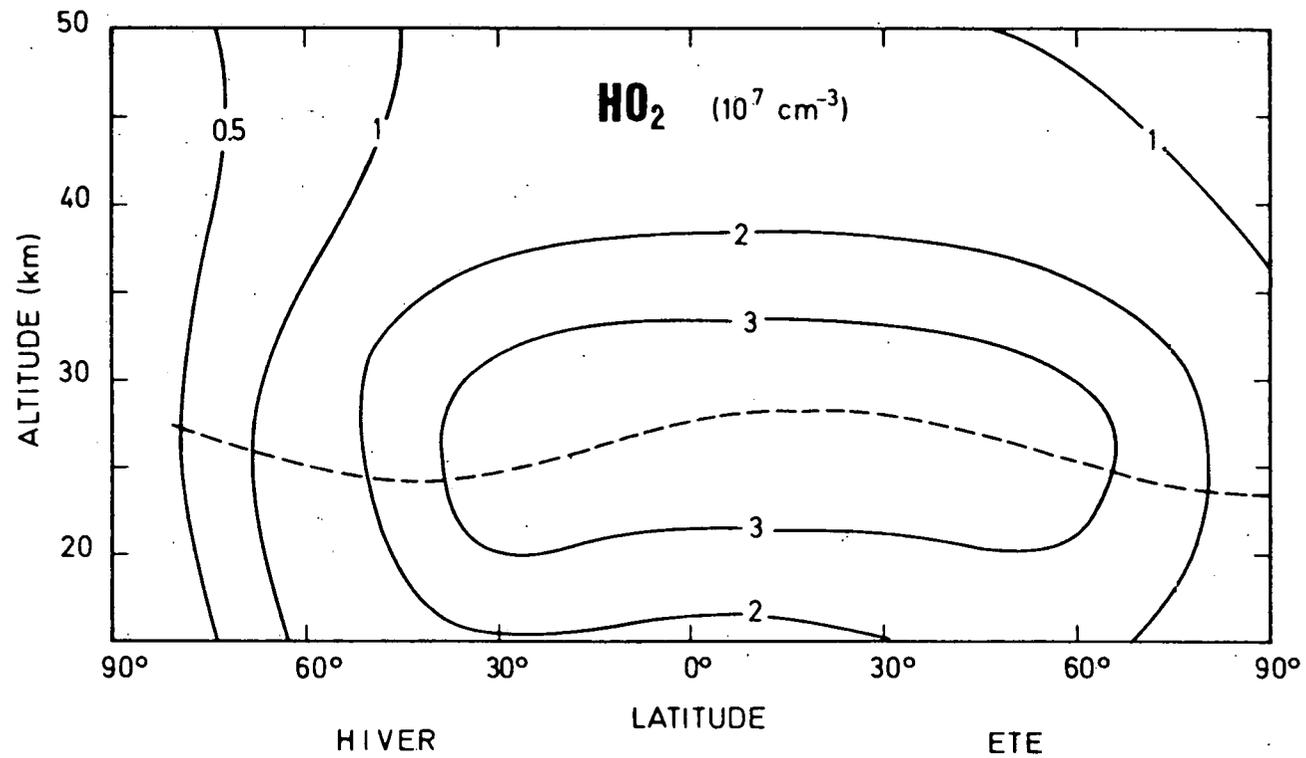


Fig. 3.25.- Distribution, dans le plan méridien, de la concentration du radical HO_2 . Conditions moyennes de jour. Hémisphère d'hiver et d'été. (modèle B)

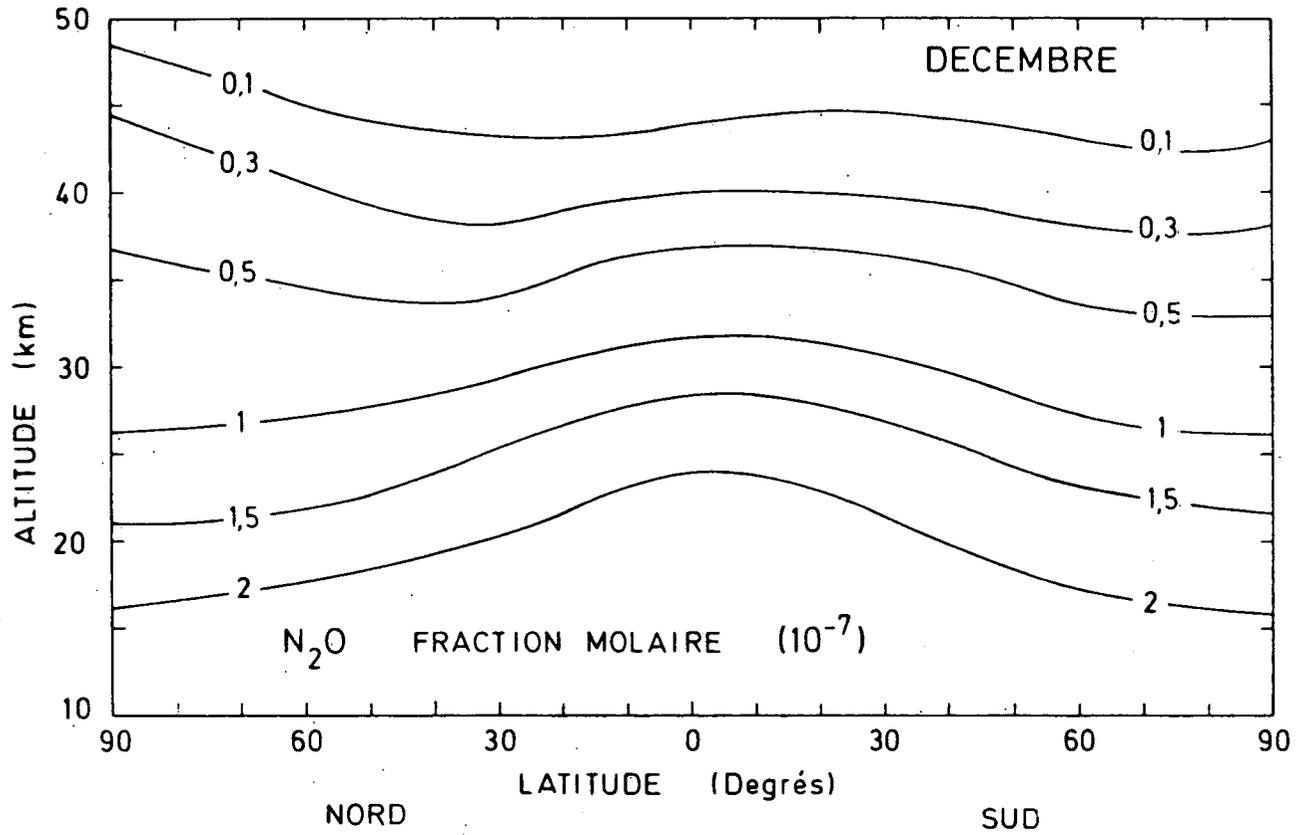


Fig. 3.26.- Distribution, dans le plan méridien, de la fraction molaire de l'hémioxyde d'azote N_2O . (modèle A).

concentration de N_2O avec la saison et avec la latitude. Néanmoins, l'existence d'un flux contre-gradient (K_{yz}), dans la stratosphère inférieure, maintient une quantité d'hémioxyde d'azote plus élevée dans les régions équatoriales où, pourtant, la photodissociation est la plus intense.

La distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote est calculée en considérant à la fois leur production par la dissociation de N_2O et par l'effet sur N_2 du rayonnement cosmique galactique. (conditions moyennes). La figure 3.27 montre la contribution des deux mécanismes de production. On y remarque que l'effet du rayonnement cosmique se fait sentir essentiellement à haute latitude et à basse altitude. Le maximum de la production est situé dans la stratosphère équatoriale et tropicale entre 20 et 30 km d'altitude.

La distribution de $NO_y = NO + NO_2 + HNO_3$, qui, dans la stratosphère, résulte d'un équilibre entre la production et le transport est représentée à la figure 3.28. La carte de la fraction molaire est caractérisée par un maximum de $1,6 \times 10^{-8}$ à 35 km environ et un minimum inférieur à 5×10^{-10} vers 8 km. Le flux contre-gradient dans la stratosphère inférieure a pour effet d'accroître la concentration avec la latitude dans la stratosphère inférieure. A 15 km d'altitude, par exemple, la fraction molaire est 5 fois plus élevée aux pôles qu'à l'équateur. Le comportement global de NO_y est donc dicté essentiellement par la dynamique atmosphérique plutôt que par les conditions chimiques et photochimiques.

La fraction relative de NO et NO_2 et, dans une certaine mesure, de HNO_3 dépend directement des conditions d'ensoleillement et varie donc avec l'heure de la journée comme avec la saison. Durant la nuit, tout le monoxyde d'azote est transformé en dioxyde d'azote mais dès que le Soleil se lève, celui-ci est rapidement photodissocié et les molécules de NO réapparaissent. Les transferts entre ces deux oxydes pourraient être rendus plus complexes encore par la présence de NO_3 et N_2O_5 , s'ils interviennent dans les variations diurnes. Comme précédemment pour l'atome d'oxygène, on considère à nouveau des valeurs moyennes mais, ici, il s'agit de résultats extraits du modèle évolutif A et moyennés sur 24 heures.

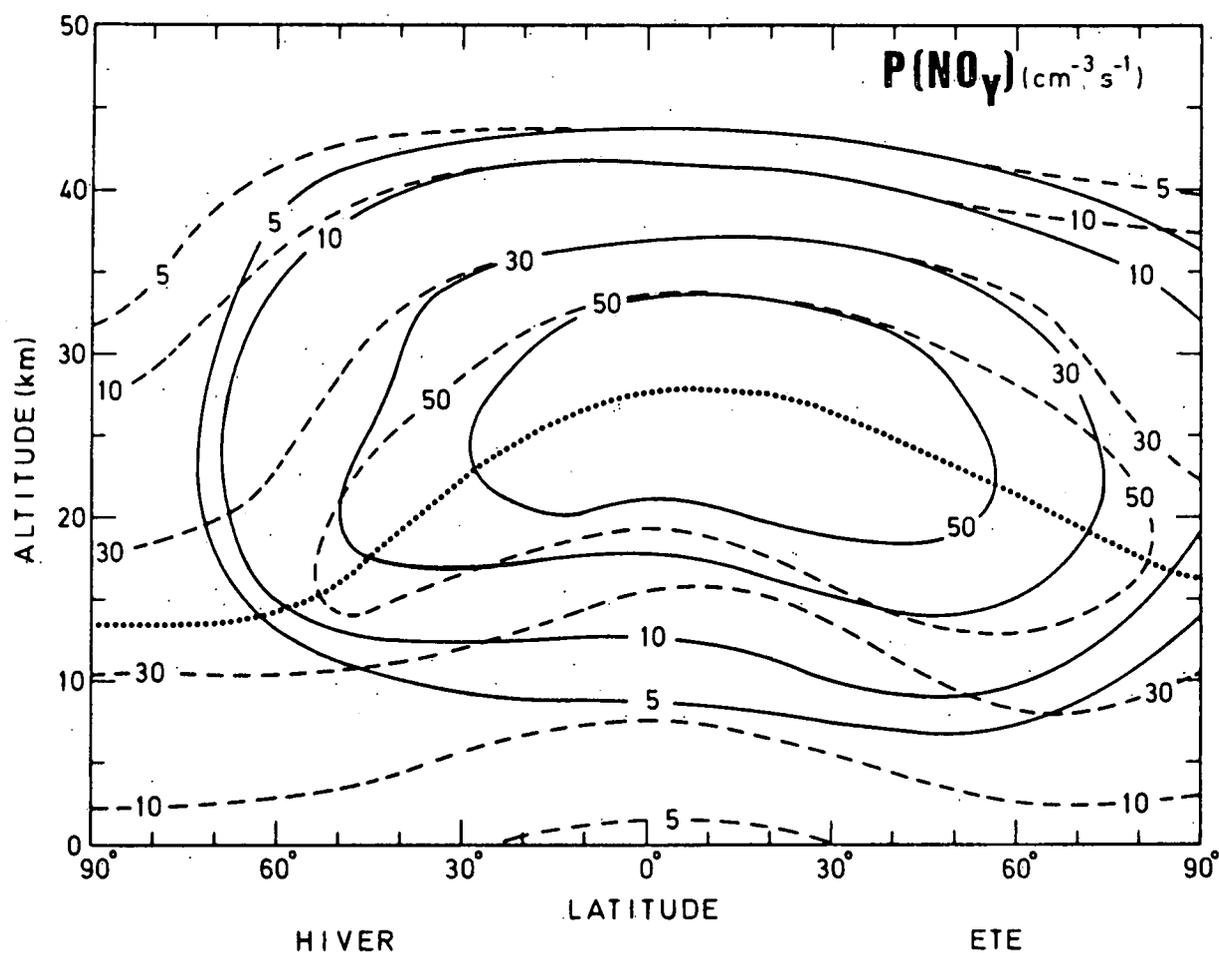


Fig. 3.27.- Taux de production des oxydes d'azote au-dessous de 50 km d'altitude. La production par dissociation de N_2O est représentée en traits pleins. Lorsque l'effet du rayonnement cosmique est inclus (période de minimum de l'activité solaire), la production est indiquée par les traits en pointillés. (modèle B)

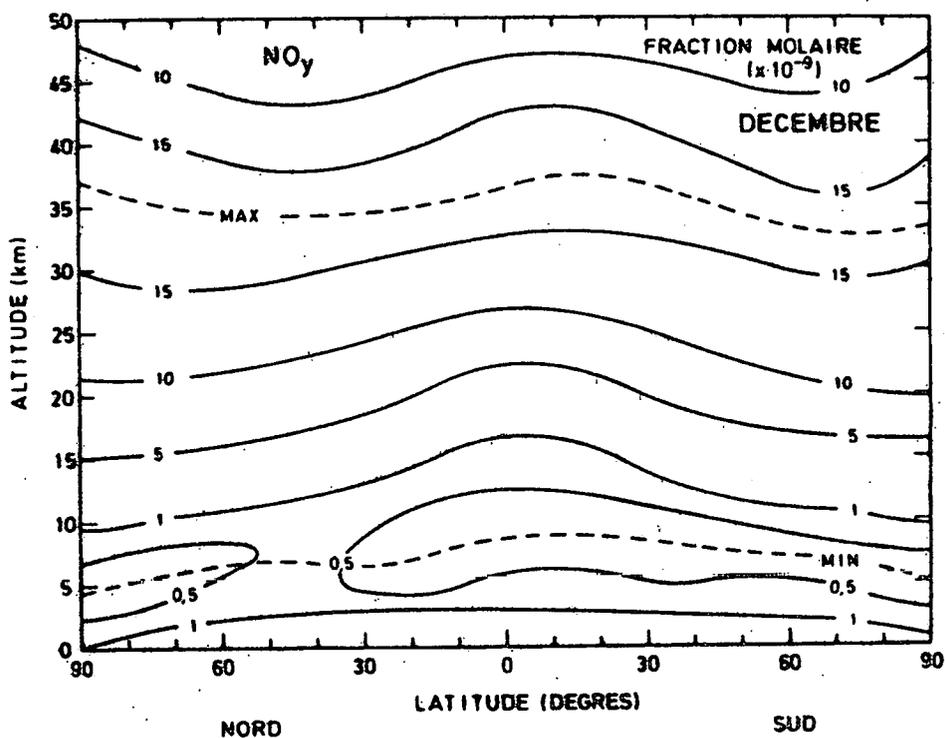
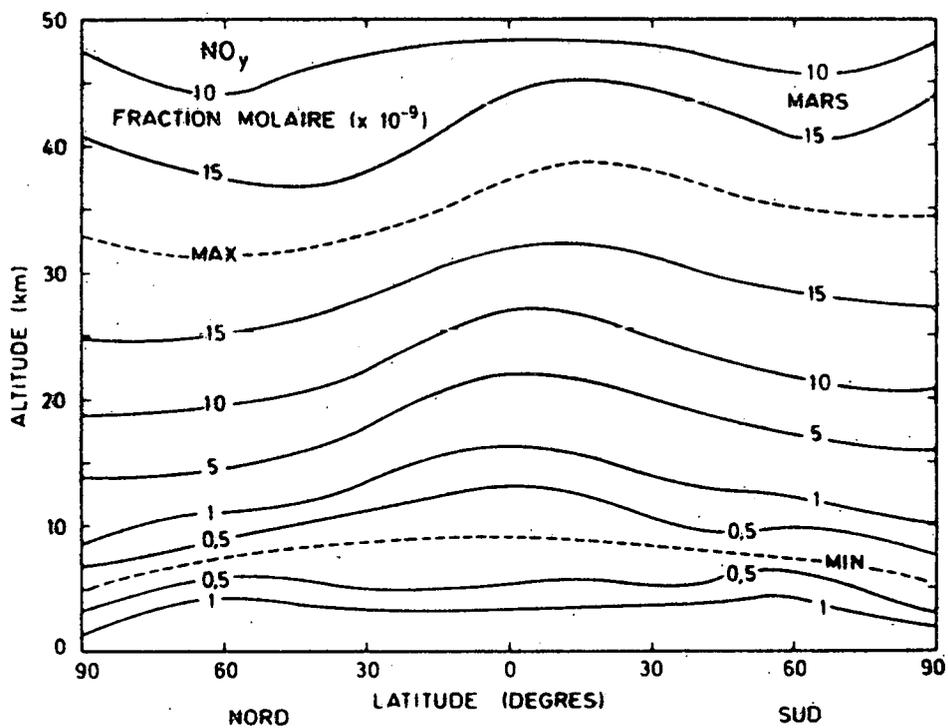


Fig. 3.28.- Distribution, dans le plan méridien, de la fraction molaire de $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$. Carte a : mois de mars; carte b : mois de décembre.

L'examen des cartes de NO (Fig. 3.29a et b) montre que, dans la stratosphère, la fraction molaire du monoxyde d'azote s'accroît progressivement pour atteindre vers 40 km une valeur voisine de 10^{-8} puis décroît régulièrement vers la stratopause. La comparaison des distributions calculées en mars et en décembre indique que la teneur moyenne de NO varie fortement avec la saison et avec la latitude. Dans l'hémisphère d'hiver (Fig. 3.29b) la concentration de NO décroît rapidement au-delà de 60 degrés de latitude.

La distribution du dioxyde d'azote (fig. 3.30) montre également l'existence d'un maximum de la fraction molaire dans la stratosphère. Celui-ci est situé aux alentours de 30 km d'altitude et atteint une valeur moyenne légèrement supérieure à 5×10^{-9} . Dans la stratosphère inférieure, on constate généralement un léger accroissement de la concentration avec la latitude.

L'acide nitrique (Fig. 3.31) est distribué en majeure partie dans une couche située entre 15 et 35 km d'altitude. Le maximum de la fraction molaire apparaît entre 22 et 25 km. On constate pour ce constituant une dépendance très marquée de la concentration avec la latitude et la saison. A 23 km, par exemple, la teneur en acide nitrique à l'équateur est de l'ordre de 2×10^{-9} alors qu'elle est voisine de 8×10^{-9} dans les régions polaires. Ce fait doit être attribué partiellement au transport contre-gradient (K_{yz}) des composés azotés mais surtout aux conditions photochimiques qui favorisent la présence d'acide nitrique dans les zones moins irradiées par l'ultraviolet solaire.

Les variations saisonnières des composés azotés qui apparaissent déjà lorsqu'on compare les cartes établies pour mars et décembre diffèrent selon l'altitude considérée. Dans la stratosphère inférieure, à proximité du maximum de l'ozone, on remarque (figure 3.32a) qu'aussi bien O_3 que NO_y (qui se trouve ici essentiellement sous forme d'acide nitrique) subissent une variation très marquée avec la saison. Dans les deux cas, la teneur est maximale, selon notre modèle, au début du printemps et minimale au début de l'automne. L'amplitude de la variation de concentration à 17 km

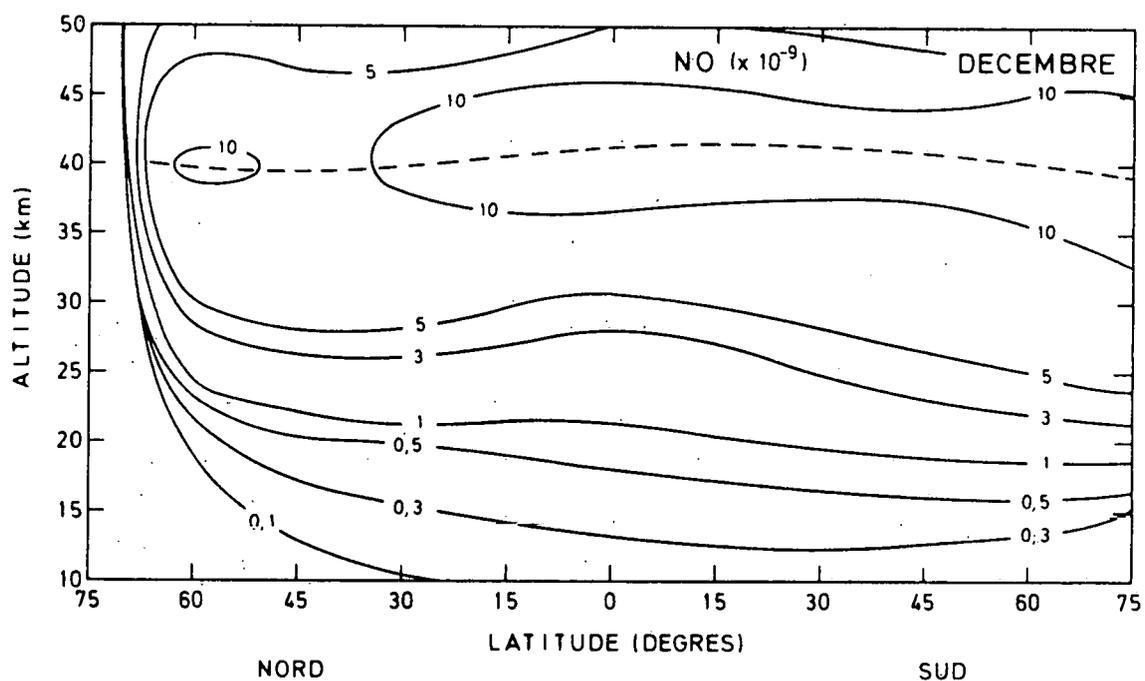
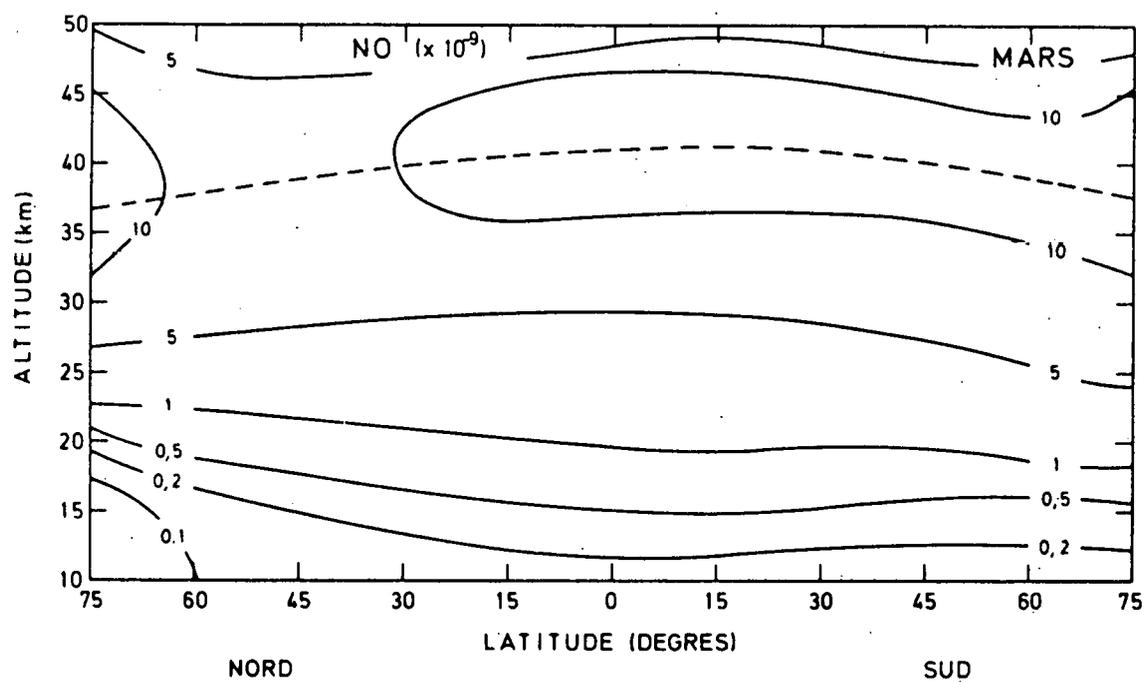


Fig. 3.29.- Distribution, dans le plan méridien, de la fraction molaire du monoxyde d'azote NO (valeurs moyennes sur 24 heures).
Carte a : mois de mars; carte b : mois de décembre.

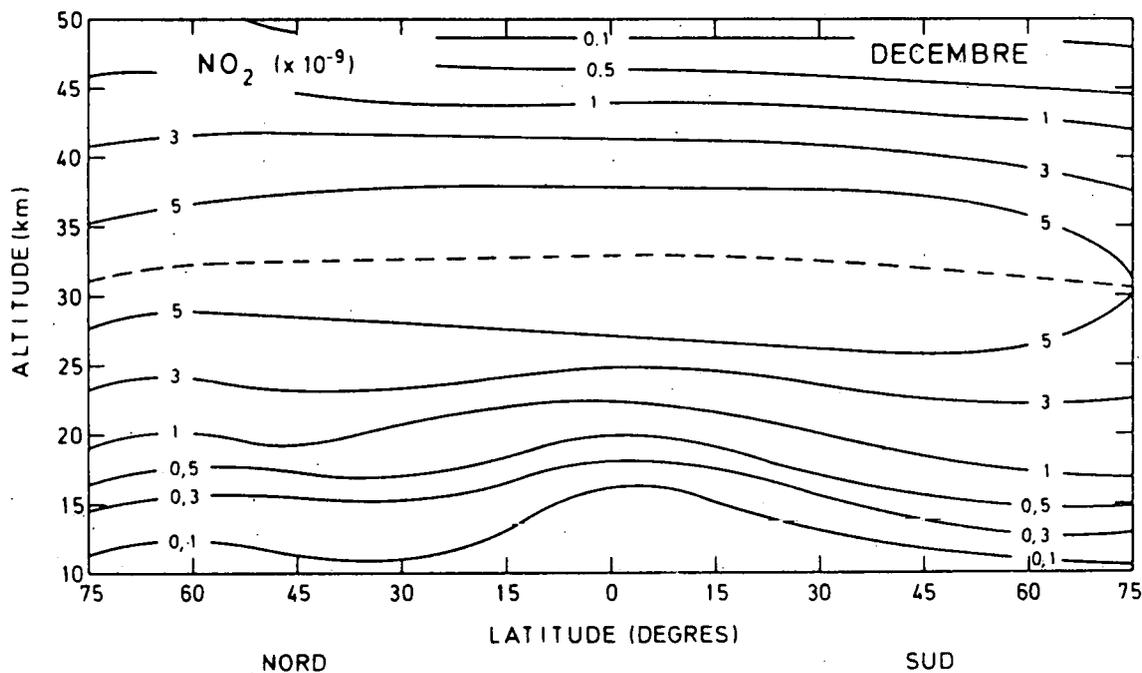
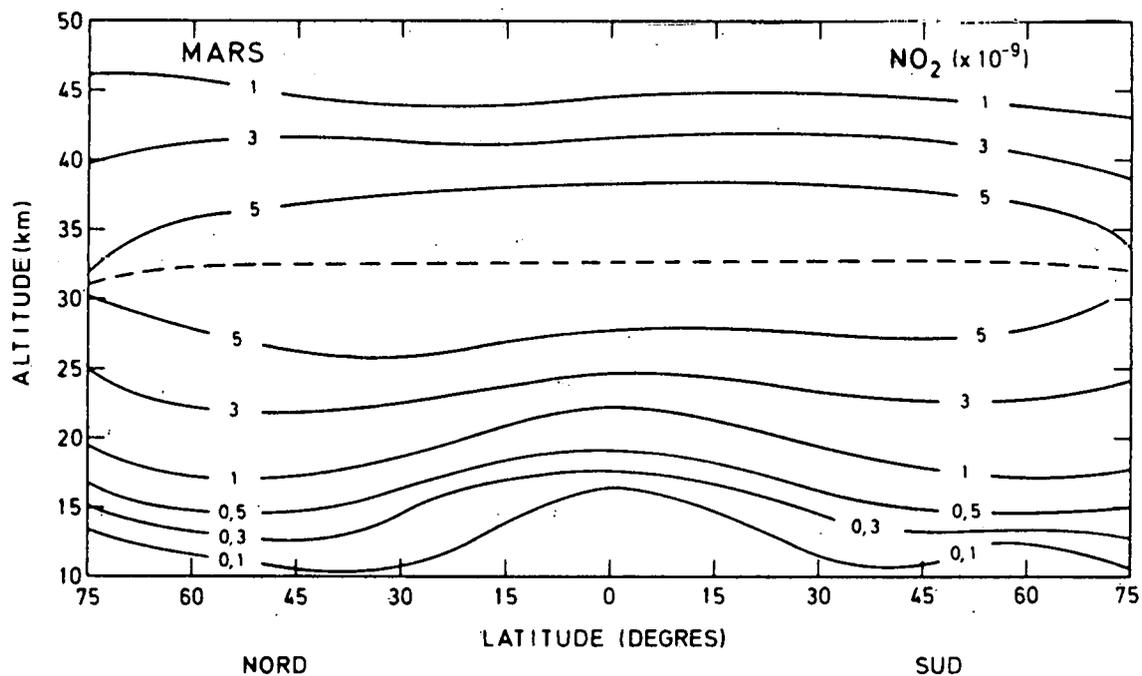


Fig. 3.30.- Distribution, dans le plan méridien, de la fraction molaire du dioxyde d'azote NO₂ (valeurs moyennes sur 24 heures).
Carte a : mois de mars ; carte b : mois de décembre.

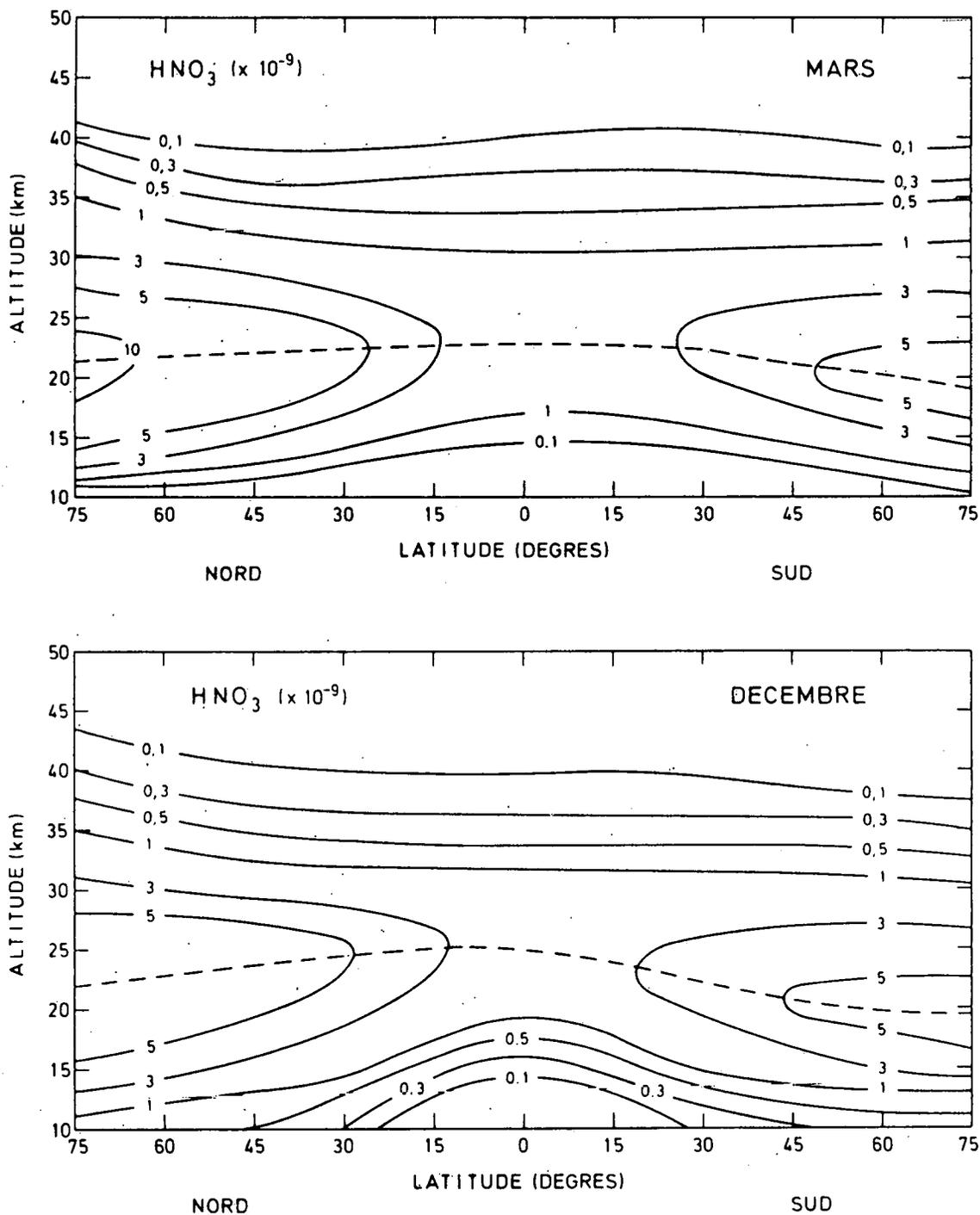


Fig. 3.31.- Distribution, dans le plan méridien, de la fraction molaire de l'acide nitrique HNO₃ (valeurs moyennes sur 24 heures). Carte a : mois de mars ; carte b : mois de décembre.

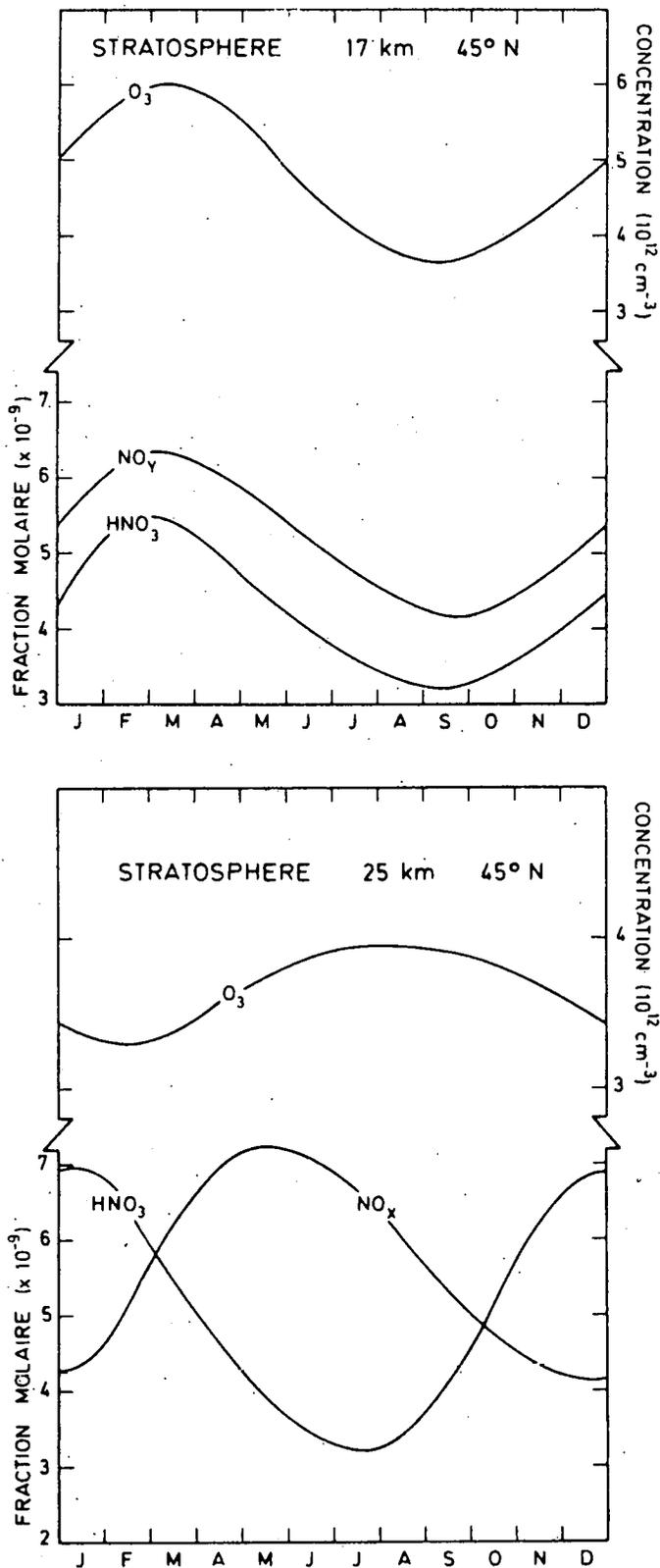


Fig. 3.32.- Variation saisonnière de la concentration d'ozone et de la fraction molaire de $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ et de HNO_3 à 45 degrés de latitude nord (modèle A). Altitude de 17 km (a) et de 25 km (b).

et 45 degrés N est, chaque fois, de l'ordre de 40 à 50 pour cent. Cette analogie doit être attribuée à la similitude des mécanismes de transport pour les deux familles de composés (O_x et NO_y).

Dans la stratosphère moyenne (fig. 3.32b), la teneur de NO et NO_2 devient comparable à celle de HNO_3 . De plus, dans cette région située au-dessus du maximum d'ozone, l'effet de la dynamique atmosphérique devient petit vis-à-vis de celui causé par les processus aéronomiques. Les variations de la concentration d'ozone ne sont plus, à 25 km et 45 degrés N, que de l'ordre de 20 pour cent et le maximum apparaît en été, lorsque le flux solaire moyen est le plus intense. La distribution de NO_y est très uniforme dans le temps. Toujours à 25 km et 45 degrés N, le rapport de mélange calculé fluctue entre 1,2 et $1,4 \times 10^{-8}$, ce qui montre que les variations saisonnières du transport sont quasi sans effet sur la distribution des oxydes d'azote. Par contre, la variation des conditions d'ensoleillement modifie au cours de l'année la valeur moyenne des rapports respectifs entre NO , NO_2 et HNO_3 ; on remarque que la concentration moyenne d'acide nitrique double pratiquement entre l'été et l'hiver, tandis que celle de NO_x ($= NO + NO_2$) varie de près de 40 pour cent au cours de l'année. Ces résultats indiquent qu'à 25 km d'altitude, il faut s'attendre à observer un accroissement de NO_x et une diminution de HNO_3 pendant le printemps; le phénomène est inversé au cours de l'automne.

Il convient, enfin, de signaler que la distribution des oxydes d'azote dans la stratosphère inférieure est très sensible aux processus de solubilisation de NO_2 et HNO_3 dans la troposphère. Dans une analyse complète, ces mécanismes devraient être introduits de manière précise pour une étude des composés minoritaires de la stratosphère. A l'heure actuelle les conditions physiques caractérisant une destruction hétérogène des composés azotés gazeux sont encore mal définies et il serait prématuré de vouloir présenter des résultats quantitatifs précis.

En terminant l'exposé sur la modélisation des constituants minoritaires de la stratosphère, il convient d'analyser les diverses actions des composés hydrogénés et azotés sur l'ozone atmosphérique. Après avoir

estimé l'effet du transport en modifiant de diverses manières la représentation de la dynamique atmosphérique, tout en maintenant identiques les autres paramètres et, en particulier, les caractéristiques propres à la chimie atmosphérique, on peut tenter la démarche inverse. Le transport est simulé par les trois coefficients K_{ij} , adoptés dans le cas B en vue de déterminer l'influence de différents composés qui contribuent à la destruction de l'ozone.

Dans le cas d'une atmosphère d'oxygène pur (figure 3.33), 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 figure 3.33 que l'allure de la distribution latitudinale d'ozone n'est dictée que par le transport atmosphérique mais que les valeurs absolues de la 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 pour cent. 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 pour cent 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.

Enfin, il faut considérer l'effet simultané de tous les mécanismes de destruction. Contrairement aux apparences 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 il 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_y n'est pas la somme (12 pour cent + 50 pour cent) 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 figure 3.33 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.

3.5. CONCLUSIONS

La distribution spatio-temporelle de l'ozone stratosphérique est déterminée en résolvant les équations de continuité propres à chacun des constituants minoritaires qui interviennent dans sa formation et sa destruction. Son comportement qui dépend à la fois de l'effet du transport atmosphérique et de l'action chimique a été déterminé par l'établissement d'un modèle bidimensionnel où on introduit en même temps les échanges horizontaux et les conditions d'ensoleillement variables avec la latitude et les saisons.

Les constantes de temps associées aux diverses équations variant fortement suivant le composé envisagé, on a été amené à résoudre un système différentiel qui est souvent mal conditionné, ce qui a posé des problèmes numériques sérieux. Afin de résoudre ces difficultés, on a groupé différentes espèces chimiques en formant ainsi, à partir de gaz très réactifs, des familles de constituants relativement peu couplées entre elles. Les équations de continuité correspondantes ont alors été résolues par une méthode des directions alternées.

Le modèle, qui décrit le comportement des constituants minoritaires, a été paramétrisé dans le cas de certaines variables, telles que la température, les mouvements advectifs et les coefficients d'échange qui sont traités comme des données (parfois ajustées) et ne sont pas déterminés par un calcul couplé à la résolution des équations de continuité. Cette approche simplifiée permet d'établir l'influence directe des principaux mécanismes aéronomiques.

Les résultats du modèle à deux dimensions reproduisent de manière satisfaisante les distributions de constituants minoritaires observées. Ils montrent comment le comportement de la molécule O_3 dans l'atmosphère diffère selon l'altitude et la latitude. Dans la stratosphère supérieure, à l'exception de la région hivernale près du pôle, la concentration de l'ozone est déterminée par un équilibre photochimique entre sa production

et sa destruction. Dans les zones 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. La dynamique de l'atmosphère joue donc un rôle essentiel dans la description du comportement de l'ozone stratosphérique; elle est notamment responsable de variations caractéristiques avec la latitude et la saison. En outre, le modèle 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 élaboré comprend les effets des actions chimiques des composés d'hydrogène et des oxydes d'azote. Si la concentration de ces derniers est assujettie aux conditions de transport stratosphérique, elle est cependant liée à la distribution de N_2O , elle-même dépendant étroitement de la dynamique atmosphérique.

Le modèle montre que 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 pour cent. Mais, l'effet des oxydes d'azote amène à une réduction de l'ordre de 50 pour cent. Cependant, il faut souligner que l'effet simultané de NO_y et HO_x n'est pas plus marqué que celui de NO_y seul car les composés hydrogénés tempèrent l'action des composés azotés en convertissant une partie du dioxyde d'azote en acide nitrique qui n'a pas d'action chimique directe sur l'ozone.

En conclusion, l'effet des oxydes d'azote apparaît clairement dans une simulation des phénomènes stratosphériques, mais l'importance de cette action dépend du schéma photochimique et surtout du taux de transfert entre NO , NO_2 et HNO_3 . Cependant, 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. Une représentation complète et adéquate des échanges atmosphériques dans la stratosphère et, en particulier, à proximité de la tropopause exigera encore beaucoup d'efforts. C'est pourquoi, même si les résultats obtenus par l'approche numérique se présentent de manière satisfaisante, leur validité reste limitée par les quelques insuffisances liées à la paramétrisation de plusieurs variables physiques.

CHAPITRE 4

L'EFFET D'UNE INJECTION ARTIFICIELLE D'OXYDES D'AZOTE DANS LA

STRATOSPHERE LORS DES EXPLOSIONS NUCLEAIRES

4.1. INTRODUCTION

Le modèle aéronomique présenté au chapitre 3 a montré l'effet théorique des oxydes d'azote sur l'ozone stratosphérique. Un tel modèle schématise toujours une réalité très complexe et présentant de nombreux phénomènes sporadiques qu'il est difficile de simuler. Il doit donc être validé par des résultats fournis par l'observation. Foley et Ruderman (1972) ont indiqué qu'à la suite des explosions nucléaires qui datent des années 50 et 60, de grandes quantités d'oxydes d'azote avaient été introduites dans l'atmosphère. De telles expériences devraient donc permettre, par une analyse des observations de l'ozone, d'estimer l'effet réel des oxydes d'azote et, en particulier, d'étudier la réponse de l'atmosphère à une perturbation de type impulsionnel. L'existence de ces injections artificielles de NO est d'un grand intérêt pour une meilleure compréhension de la stratosphère car elles permettent - au moins en principe - de vérifier in situ l'efficacité du cycle catalytique proposé par Crutzen. De plus, la détermination de l'effet des bombes sur la couche d'ozone doit servir de guide à l'étude du comportement des oxydes d'azote introduits dans la stratosphère par les avions volant à haute altitude.

Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux ont discuté cette question. Les conclusions obtenues diffèrent cependant selon les auteurs. Foley et Ruderman (1972, 1973), Goldsmith et al (1973), Angell et Korshover (1973) et Bauer et Gilmore (1975) n'ont constaté dans l'évolution de la quantité d'ozone à grande échelle aucune relation marquée avec l'explosion des bombes atomiques. Par contre, Johnston et al (1973), après avoir examiné les données provenant de 30 stations d'observations réparties sur toute la Terre, constatent une diminution relative de l'ozone de quelque 3,3% entre 1960 et 1962, c'est-à-dire durant la période caractérisée par les explosions les plus intenses. Enfin, Chang et al (1973) ont montré, par un modèle mathématique simple, que l'effet théorique et l'effet observé étaient concordants.

La distribution atmosphérique de NO_x introduit par les explosions nucléaires n'a pas été mesurée et le problème est donc complexe; sa résolution est entachée d'un certain nombre d'incertitudes et conduit donc logiquement à des contradictions entre les différents travaux. Pour tenter de lever ces dernières, une nouvelle analyse de la question est abordée dans ce chapitre. On rappellera dans le paragraphe 4.2 les mécanismes de formation des oxydes d'azote par la libération d'une grande quantité d'énergie lors des explosions nucléaires. Après avoir indiqué quelle pourrait être la relation entre le taux de production de NO et l'intensité d'une bombe, on estimera au paragraphe 4.3 la quantité d'oxydes d'azote introduite dans la stratosphère au cours de la campagne 1961-1962. Enfin, après avoir déterminé quelle pourrait avoir été la dispersion de ces molécules de NO_x , on analysera au paragraphe 4.4 les observations de la quantité totale d'ozone. En particulier, on déterminera par une méthode statistique un éventuel effet à l'issue des expériences nucléaires du début des années 60.

4.2. FORMATION D'OXYDES D'AZOTE LORS D'UNE EXPLOSION NUCLEAIRE DANS

L'ATMOSPHERE

L'explosion d'une bombe atomique libère une immense quantité d'énergie qui porte la température, à l'endroit de la détonation, à près de 1 million de Kelvin. Cette énergie est dissipée par trois mécanismes dont l'importance est approximativement égale : d'une part par radiation, d'autre part par onde de choc et enfin par échange avec de l'air situé à l'entour du nuage atomique.

L'échauffement de l'air à plusieurs milliers de Kelvin au voisinage du nuage atomique a pour effet de dissocier thermiquement une partie des molécules d'oxygène et d'azote présentes en grande quantité dans l'atmosphère. Simultanément un certain nombre de molécules de NO sont formées. C'est la raison pour laquelle le monoxyde d'azote a été observé sur les spectres

d'émission infra-rouge des nuages atomiques relevés par les Air Force Cambridge Research Laboratories en 1962 (Stair, Jr, 1971). La figure 4.1 qui représente deux de ces spectres enregistrés par interférométrie à bord d'un avion volant à 12 km d'altitude indique clairement la présence de bandes dues aux molécules de NO, NO⁺ et CO.

La quantité de monoxyde d'azote formée à l'issue d'une explosion nucléaire a été établie par différents auteurs. Comme la plupart de ceux-ci n'ont pas envisagé tous les mécanismes possibles, leurs résultats doivent être interprétés avec prudence. Zeldovich et Raizer (1967) puis Goldsmith et al (1973) n'envisagent la production d'oxyde d'azote que par l'onde de choc engendrée par l'explosion. Leurs calculs conduisent aux valeurs respectives de $0,5 \times 10^{32}$ et 1×10^{32} molécules de NO produites par une bombe de 1 mégatonne. Foley et Ruderman (1973) ainsi que Johnston et al (1973) ne considèrent la production de NO que par échanges de température par mélange de l'air ambiant avec le nuage atomique. Ils obtiennent des valeurs respectives de l'ordre de $(0,3 \text{ à } 1,5) \times 10^{32}$ et $(0,17 - 1,0) \times 10^{32}$ molécules de NO/mégatonne. Enfin, plus récemment, Gilmore (1974) a considéré les deux types de mécanismes de formation et a conclu que la production était de l'ordre de $(0,4 \text{ à } 1,5) \times 10^{32}$ molécules NO/MT.

Afin d'analyser ces différents résultats, il convient d'envisager les différentes phases qui peuvent conduire à la production de NO; il s'agit en particulier d'examiner la possibilité de formation d'oxydes d'azote par l'action des radiations nucléaires.

Les premières phases d'une explosion nucléaire sont caractérisées par une dissipation radiative de l'énergie, essentiellement par l'émission et l'absorption de rayons X. Mais, très rapidement, une onde de choc (de pression et de température) s'établit et propage l'énergie vers l'extérieur. Brode (1968) a calculé l'expansion d'une telle onde de choc pour une bombe de 1 MT ayant explosé au niveau de la mer. La figure 4.2 qui reprend ses résultats montre qu'à l'issue de la phase de pure dissipation radiative,

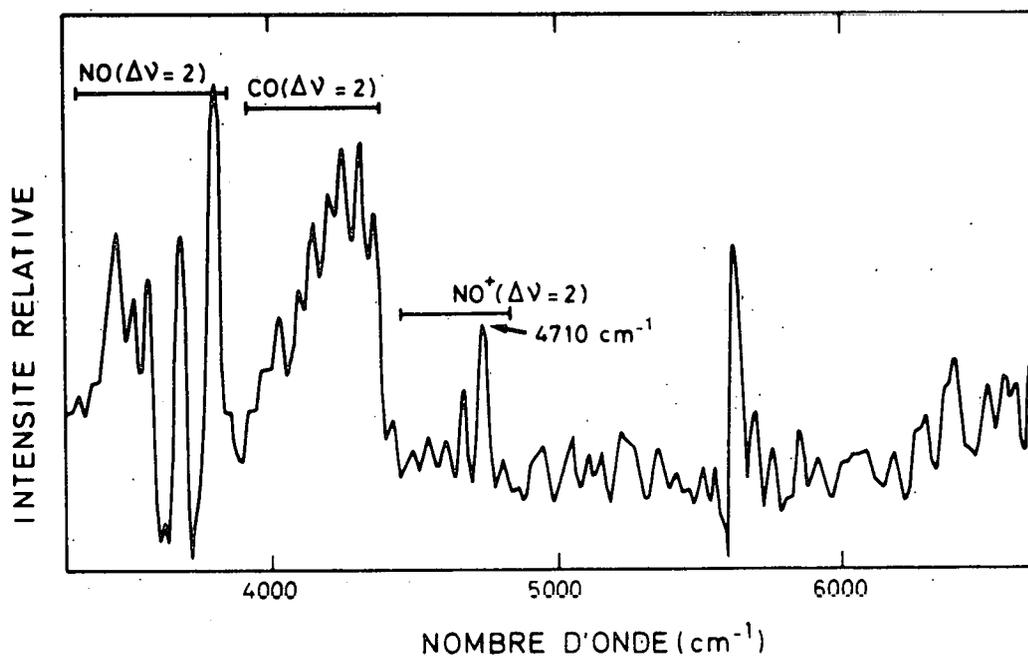
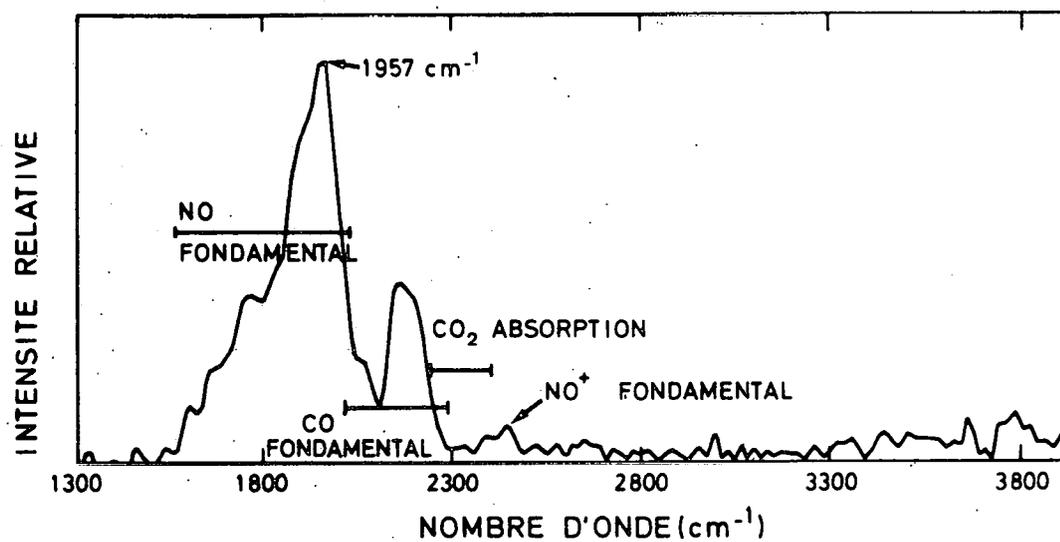


Fig. 4.1.- Spectres d'émission infra-rouge d'un nuage atomique mesuré par un interféromètre à 12 km d'altitude. D'après Stair Jr (1971).

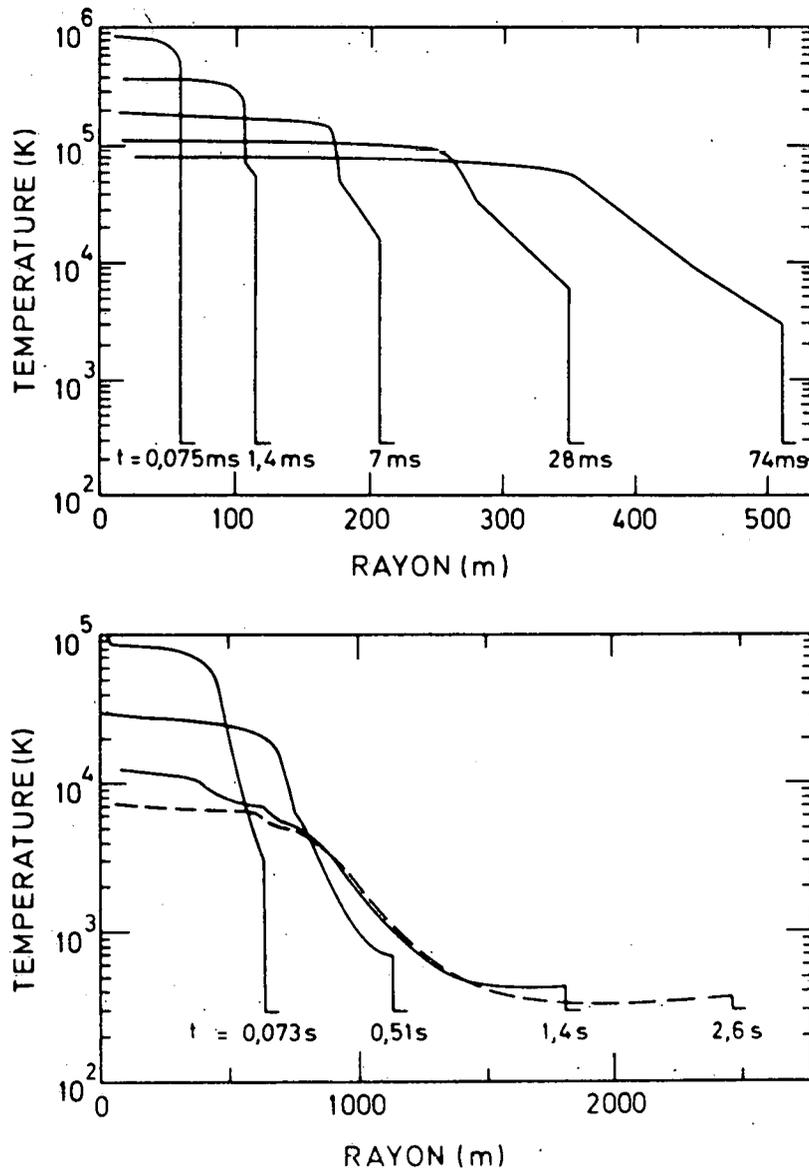


Fig. 4.2.- Expansion de l'onde de température à la suite d'une explosion nucléaire de 1 mégatonne. D'après Brode (1968).

la température au sein de la "boule de feu" est voisine de 10^6 K. Mais au fur et à mesure de l'expansion de la zone à haute température, l'énergie se dilue et l'air entourant immédiatement la région de la détonation est brusquement réchauffé puis se refroidit par expansion adiabatique et par émission radiative.

Au moment où l'air est porté à très haute température, (p. ex. 10^5 K), toutes les molécules sont dissociées mais lorsque, durant le refroidissement, la température descend au-dessous de 20000 K, un certain nombre de molécules se reforment : en premier lieu l'azote N_2 dont l'énergie de dissociation est la plus élevée, ensuite le monoxyde d'azote NO et enfin l'oxygène O_2 . Cet ordre d'importance reste identique jusqu'à 3500 K où la proportion de O_2 devient plus élevée que celle de NO. A 3000 K, la fraction molaire de NO passe par un maximum qui, à la pression de l'atmosphère, est de l'ordre de 0,5%. Cependant, à plus basse température, la proportion de NO décroît en raison des conversions vers les molécules de N_2 et O_2 qui sont plus stables. La figure 4.3. (Bauer et Gilmore, 1975) montre la fraction molaire des principaux atomes et molécules en fonction de la température, calculée dans des conditions d'équilibre chimique.

Les processus de formation et de destruction de NO qui doivent être pris en compte dans l'analyse du comportement de l'air à haute température ont été discutés par différents auteurs et résumés par Goldsmith et al; ils sont reproduits au tableau 4.1. Un grand nombre de particules peuvent être formées dans leur état excité mais, en raison des pressions élevées qui caractérisent l'onde de choc, elles sont rapidement désactivées par collision et leur effet peut donc être négligé.

Pour une analyse qualitative simple des phénomènes pendant la phase de refroidissement qui suit le passage de l'onde de choc, on peut se limiter à considérer les mécanismes de destruction de NO les plus importants



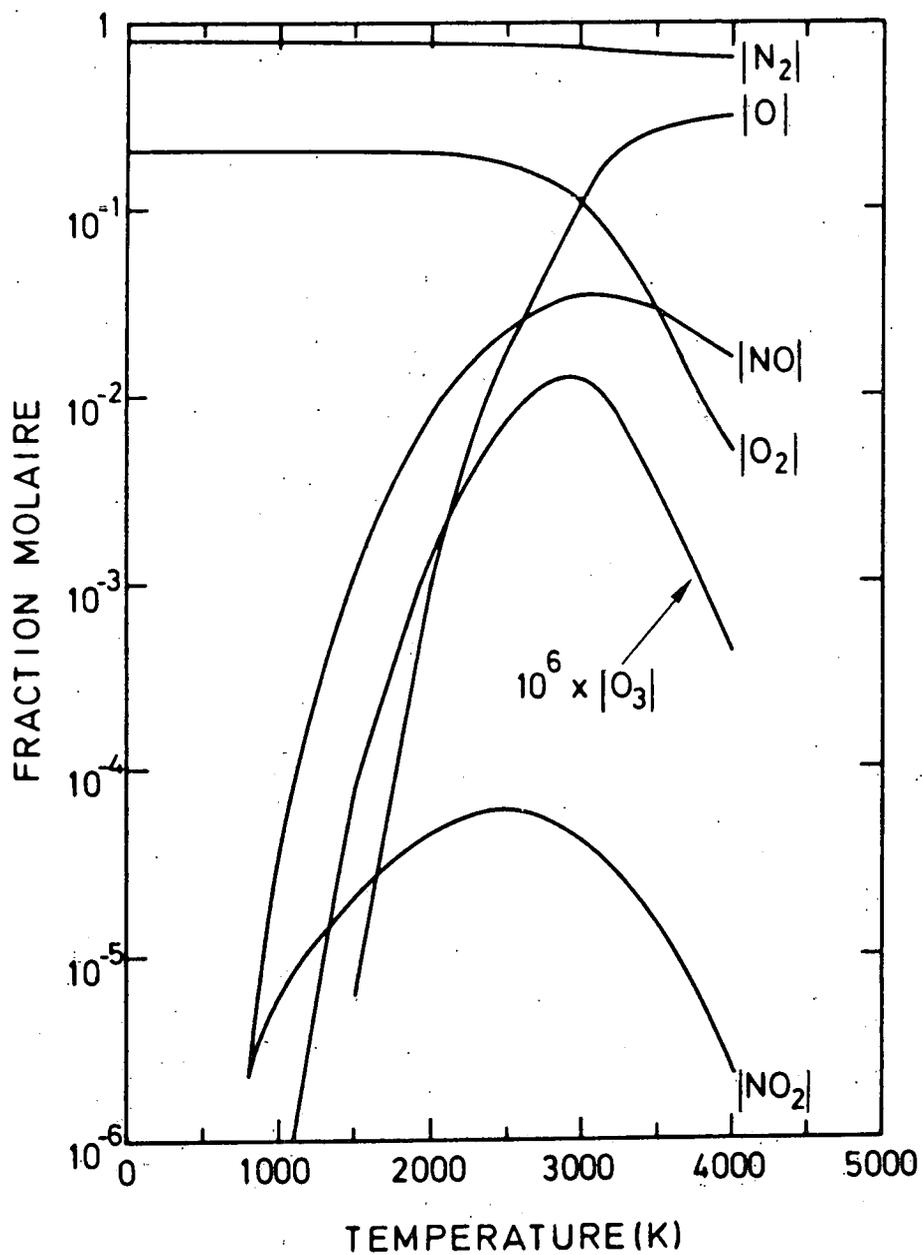
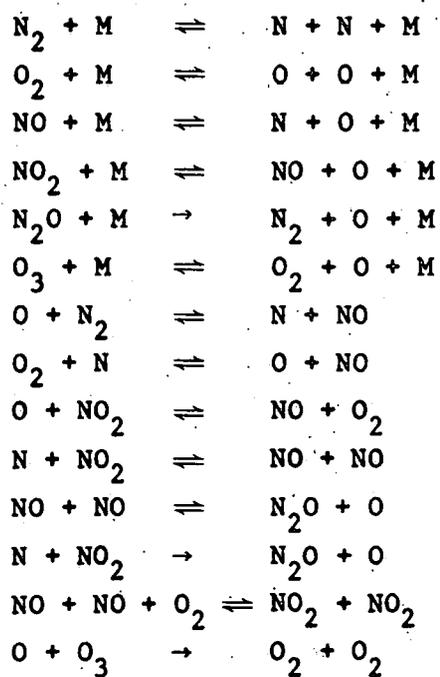


Fig. 4.3.- Teneur relative des principaux composés de l'oxygène et de l'azote de l'air en fonction de la température. Valeurs d'équilibre. D'après Bauer et Gilmore (1975).

TABLEAU 4.1.- Processus chimiques élémentaires conduisant à la formation d'oxydes d'azote à haute température dans une atmosphère d'oxygène et d'azote (d'après Goldsmith et al, 1973).





L'équation cinétique simplifiée du monoxyde d'azote s'écrit donc, si $P(\text{NO})$ représente l'ensemble des mécanismes de production possibles,

$$\frac{dn(\text{NO})}{dt} + [b_2 n(\text{O}) + b_6 n(\text{N})] n(\text{NO}) = P(\text{NO}) \quad (4.3)$$

ou, si l'atome d'azote suit les conditions d'équilibre chimique,

$$\frac{dn(\text{NO})}{dt} + 2 b_2 n(\text{O}) n(\text{NO}) = P(\text{NO}) \quad (4.4)$$

La figure 4.4 (Bauer et Gilmore, 1975) reproduit l'allure du temps caractéristique de destruction de NO dans l'air en refroidissement, pour une valeur de la densité relative de l'air ρ/ρ_0 de 1 et 10 respectivement (ρ_0 est la densité atmosphérique de l'atmosphère non perturbée). Ces courbes montrent que si le temps de refroidissement de l'air est compris entre 1 ms et 1 s, le temps de destruction chimique de NO est plus élevé que ces valeurs pour une température comprise entre 1700 et 2500 K. En d'autres termes, comme les réactions de destruction de NO deviennent de plus en plus lentes au fur et à mesure que l'air ambiant se refroidit, les conditions d'équilibre ne sont plus vérifiées au-dessous de 2000 K environ. Alors que la température décroît, la fraction molaire du monoxyde d'azote est gelée à sa valeur caractéristique de 2000 K; celle-ci est de l'ordre de 8×10^{-3} (voir fig. 4.3).

Pour mener un calcul détaillé, on divise l'espace autour de l'explosion dans une région où la température dépasse le seuil de formation de NO (env. 1700 à 2000 K). On forme ainsi une série de zones concentriques à l'intérieur desquelles les équations cinétiques doivent être résolues. Un tel traitement a été appliqué par Gilmore qui a envisagé 5 couches et par Goldsmith et al qui ont divisé l'espace en 7 zones concentriques mais qui ont négligé la production d'oxydes d'azote dans les trois zones intérieures

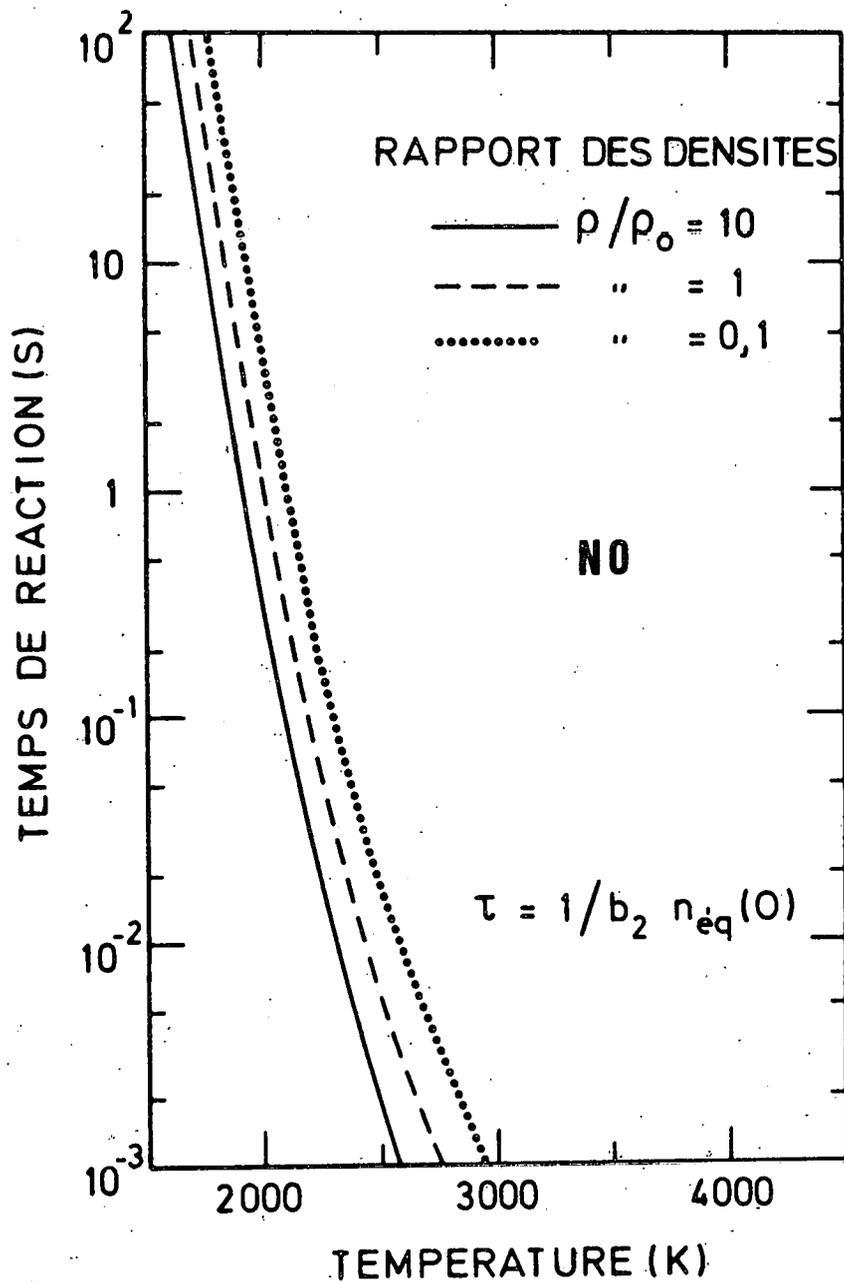


Fig. 4.4.- Temps caractéristique de destruction de NO en fonction de la température pour différentes valeurs de la densité atmosphérique. D'après Bauer et Gilmore (1975).

en indiquant que les mécanismes de transfert radiatif et de bombardement par la radiation ionisante rendaient leur calcul inapplicable dans ces régions. Malgré les conditions de calcul très différentes, les solutions de Gilmore et de Goldsmith et al sont assez concordantes puisque ces auteurs indiquent une production de $0,8 \times 10^{32}$ molécules de NO/MT et $(1,0 \text{ à } 1,2) \times 10^{32}$ molécules/MT respectivement.

Lorsque l'onde de choc est dissipée, la température, au centre du nuage atomique, peut toujours dépasser le seuil de formation du monoxyde d'azote. La figure 4.2 montre, à titre d'exemple, que pour une explosion de 1 MT, la température est supérieure à 7000 K à l'endroit de la détonation, quelque 2 secondes après cette dernière. Le refroidissement de la "boule de feu" est alors assuré par des processus radiatifs, par expansion adiabatique et par mélange turbulent de l'air chaud dans l'air froid. D'autre part, on assiste à l'ascension du nuage atomique qui rencontre alors des quantités d'air qui ne sont pas encore contaminées. La figure 4.5 (Glasstone, 1964) montre, en fonction du temps, l'accroissement de l'altitude du sommet d'un nuage consécutif à une explosion de 1 MT. On observe une stabilisation de l'ascension qui, dans ce cas, se situe à 25 km. Cependant, cette altitude maximale dépend de la puissance de l'explosion et des conditions propres à l'atmosphère. La figure 4.6 (Bauer et Gilmore, 1975) montre les altitudes de stabilisation des nuages (base et sommet) qui sont comparées à la position de la couche d'ozone. Cette représentation, effectuée pour des caractéristiques équatoriales (explosions américaines) et polaires (explosions soviétiques) doit être considérée comme approximative car les données de ce type peuvent différer d'un auteur à l'autre.

Comme il est difficile de représenter avec suffisamment de précision l'ampleur des phénomènes qui viennent d'être énumérés, on est conduit à établir une limite inférieure et supérieure du taux de formation de NO pendant cette phase de dissipation de l'énergie.

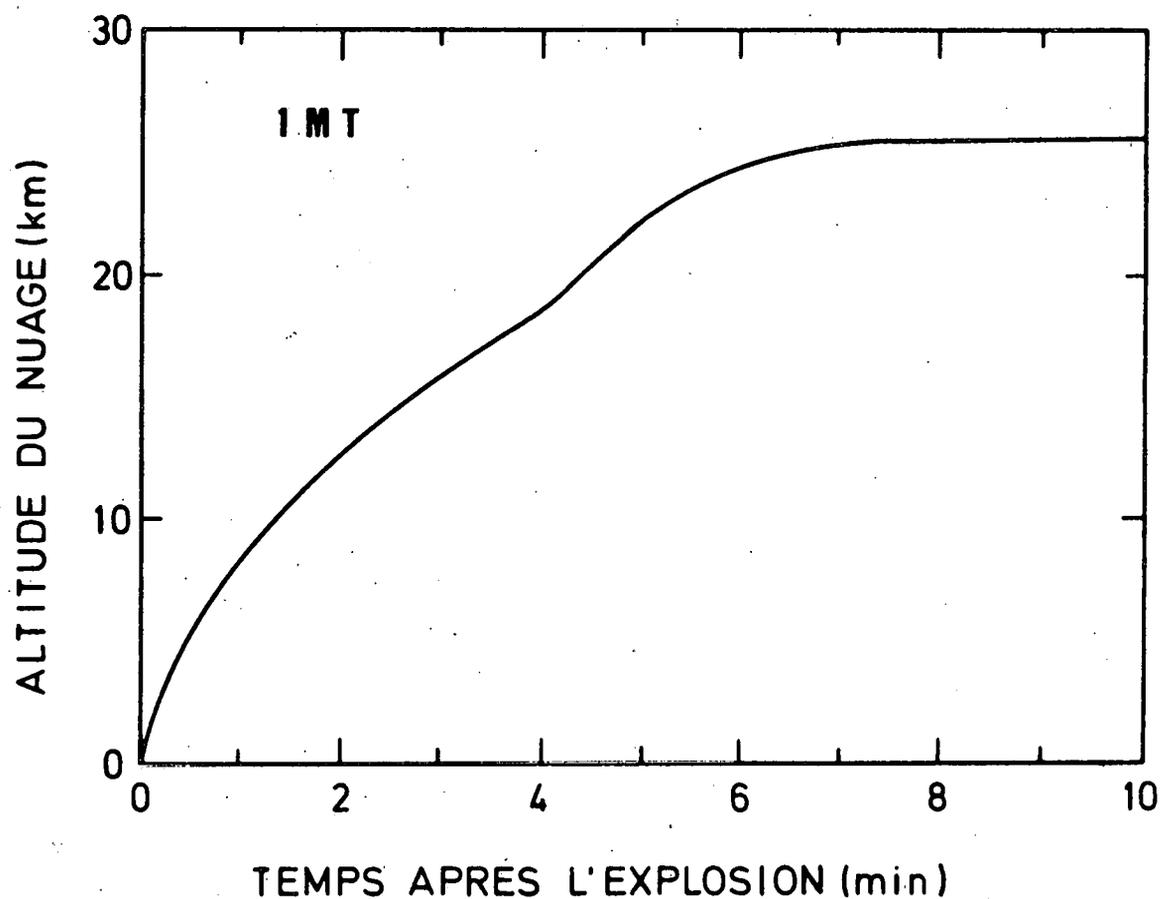


Fig. 4.5.- Elévation du sommet d'un nuage atomique consécutif à une explosion nucléaire de 1 mégatonne au niveau de la mer. D'après Glasstone (1964).

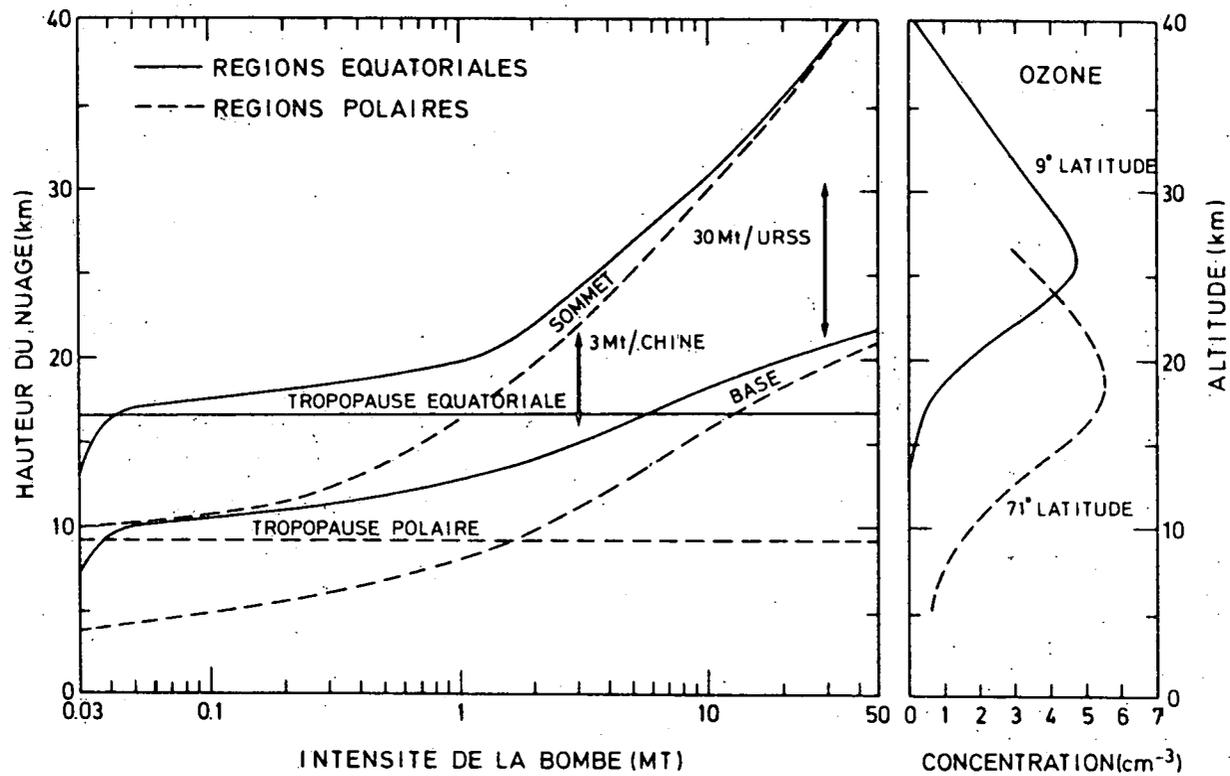


Fig. 4.6.- Altitude de stabilisation des nuages atomiques (base et sommet) déterminée en fonction de l'intensité de l'explosion dans les régions équatoriales et polaires. La distribution verticale moyenne de l'ozone correspondant à ces deux régions est indiquée. D'après Bauer et Gilmore (1975).

Gilmore (1974) a résolu les équations cinétiques de réactions en adoptant des conditions extrêmes pour décrire les conditions de mélange de l'air ainsi que son refroidissement. Pour se fixer une limite supérieure de la production de NO, il suppose que le nuage atomique s'élève dans l'atmosphère sans entraîner la zone d'air qui contient l'oxyde d'azote formé par le passage de l'onde de choc. L'air dans lequel la "boule de feu" pénètre est ainsi réchauffé puis refroidi avec une vitesse assez faible et qui ne peut être supérieure, selon Gilmore, à 400 K/s. Une telle hypothèse conduit à une valeur de $0,7 \times 10^{32}$ molécules de NO/MT qui doit être ajoutée à la valeur obtenue par le calcul qui fait intervenir l'onde de choc. Pour définir une limite inférieure de la production de NO, on suppose qu'au cours de l'ascension du nuage atomique, tout l'air riche en oxydes d'azote provenant de l'onde de choc est entraîné avec le nuage au moment où la température de cet air est encore voisine de 2000 K. On adopte, de plus, un taux de refroidissement le plus faible possible, ce qui conduit à une température de "gel" de la quantité de NO particulièrement basse. Pour minimiser ce taux de refroidissement, on suppose que seul le processus d'expansion adiabatique intervient, ce qui conduit (Gilmore, 1974) à une valeur de 3 K/s. Dans ces conditions, la résolution des équations cinétiques conduit à une valeur totale de $0,4 \times 10^{32}$ molécules de NO/MT, ce qui indique que plus de la moitié des oxydes d'azote produits par l'onde de choc ont été détruits pendant cette phase de dissipation de la chaleur. L'approche de Gilmore conduit donc, in fine à $(0,4 - 1,5) \times 10^{32}$ molécules de NO/MT.

Foley et Ruderman (1972) ont envisagé le calcul de la dissipation de chaleur par une approche purement énergétique. En particulier, ils supposent qu'un tiers de l'énergie dissipée par une bombe est transformée en énergie thermique qui réchauffe l'air à une température supérieure à 2000 K, c'est-à-dire au point de "gel" de NO. A cette température, la fraction molaire du monoxyde d'azote est de l'ordre de 8×10^{-3} . Foley et Ruderman négligent le refroidissement adiabatique qui constitue, selon Johnston et al, environ 15% des processus de refroidissement. Comme l'énergie thermique

$$E_{th} \approx \frac{1}{3} E_{total} \quad (4.5)$$

est donnée par l'expression (voir Foley et Ruderman, 1972)

$$E_{th} = \frac{N k T}{\gamma - 1} \quad (4.6)$$

où N représente le nombre total de particules considérées, T la température, k la constante de Boltzman et γ le rapport des chaleurs spécifiques qui, dans l'air à 2000 K, vaut environ 1,3 (Johnston et al, 1973), le nombre de molécules de NO formées est donné par

$$N(NO) = \frac{\gamma - 1}{kT} 8 \times 10^{-3} \frac{1}{3} E_{total} ; \quad (4.7)$$

Si on exprime l'énergie en fonction de son équivalent Y_{MT} en mégatonnes de TNT (Glasstone, 1964)

$$E_{total} \text{ (joules)} = 4 \times 10^{15} Y_{MT} \quad (4.8)$$

on trouve finalement

$$N(NO) = \frac{\frac{4}{3} \times 10^{22} Y_{MT} \times 8 \times 10^{-3} (\gamma - 1)}{k T} \quad (4.9)$$

c'est-à-dire, pour $T = 2000 \text{ K}$

$$N(NO) = 1,16 \times 10^{32} Y_{MT} \quad (4.10)$$

Si on tient compte de l'effet du refroidissement adiabatique, le calcul de Foley et Ruderman, corrigé par Johnston et al conduit in fine à la valeur approximative de 1×10^{32} molécules de NO/MT.

Ces derniers auteurs, en supposant également qu'un tiers de l'énergie de la bombe est transformée en énergie thermique, abordent le problème par une approche thermodynamique et concluent à une valeur de la production comprise entre 0,19 et $0,99 \times 10^{32}$ molécules de NO/MT. Ils indiquent également que le résultat de Foley et Ruderman doit être considéré comme une limite supérieure qui pourrait donner une valeur 6 fois trop élevée.

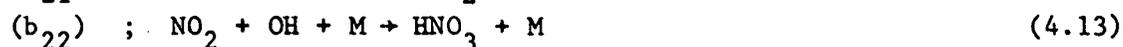
Les résultats qui ont été obtenus par diverses approches et qui sont synthétisés au tableau 4.2. montrent par leurs écarts la difficulté de calculer avec précision le nombre de molécules d'oxydes d'azote produites par les explosions nucléaires. Le problème est plus complexe encore que ne l'indique la description qui précède. Il faut, en effet, tenir compte d'autres phénomènes qui interviennent. Les rayons β et γ ainsi que les neutrons émis à la suite de la détonation peuvent jouer un certain rôle. Si les neutrons prompts et les rayons γ prompts peuvent être totalement négligés dans l'analyse du problème en raison de leur absorption quasi instantanée (Glasstone, 1964), les rayons β et γ retardés sont émis au moment où l'air environnant est suffisamment refroidi pour qu'ils puissent se propager à grande distance et ioniser les molécules d'azote ou d'oxygène de l'atmosphère. Cette radiation crée donc des paires d'ions dont le nombre est estimé par Gilmore (1974) à environ $0,17 \times 10^{32}$ pour une bombe de 1 mégatonne. Comme, dans l'atmosphère, on produit le même nombre de molécules de NO qu'il y a des paires d'ions formés (Brasseur et Nicolet, 1973; Nicolet, 1975), on doit envisager la formation supplémentaire de $0,17 \times 10^{32}$ molécules de NO/MT. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les limites inférieures données par les travaux qui ne considèrent la formation d'oxydes d'azote que par échauffement de l'air.

Un autre phénomène qu'on ne peut omettre dans cette analyse est la formation possible d'ozone après la détonation d'une bombe. S'il apparaît (voir fig. 4.3) que cette production de O_3 est négligeable par réchauffement et refroidissement rapides de l'air, elle peut être la conséquence de la dissipation par émission radiative de l'énergie de la bombe. Johnston et al

Tableau 4.2.- Production d'oxydes d'azote par les explosions nucléaires à basse altitude, d'après différents auteurs.

Référence	NO produit par une bombe de 1 mégatonne		Le calcul tient compte de l'échauffement par	
	10^{32} molécules	kilotonnes	onde de choc	"boule de feu"
Zeldovich et Raiser (1967)	0,5	3	x	
Foley et Ruderman (1972)	0,3 à 2	1,5 à 10		x
Johnston <u>et al</u> (1973)	0,17 à 1	1 à 5		x
Foley et Ruderman (1973)	0,3 à 1,5	1,5 à 8		x
Simons et Caledonia (1973)	1 à 2,5	5 à 12		x
Goldsmith <u>et al</u> (1973)	1	5	x	x
Gilmore (1974)	0,4 à 1,5	2 à 8	x	x

ont calculé que l'énergie dissipée sous forme de radiation ultraviolette de longueur d'onde comprise entre 185 et 242 nm constitue environ 1% de l'énergie totale de la bombe. Cette radiation dissocie l'oxygène moléculaire et engendre un nombre de molécules d'ozone qui, selon Johnston et al, serait de l'ordre de $0,3 \times 10^{31}$ /MT, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur comparable à celui qui caractérise le nombre de molécules de NO formées. Cet ozone ne peut en rien modifier la teneur de l'ozone atmosphérique naturel à grande échelle; mais comme sa densité locale peut être très élevée, il doit convertir en NO₂ une certaine fraction de NO. La formation de dioxyde d'azote est d'ailleurs suggérée par la couleur orange que prend le nuage atomique quelques temps après l'explosion. Si on suppose que, dans la zone perturbée et riche en NO, la concentration en ozone formé artificiellement est 10 fois inférieure à celle de NO, le temps associé à la réaction (b₄) de conversion n'est que de 1 s environ. D'autre part, par son ascension dans la stratosphère, le nuage atomique y entraîne une certaine quantité de vapeur d'eau. La zone perturbée est donc très riche en radicaux hydroxyles et hydroperoxydes et des réactions telles que



pourraient jouer un rôle important. Ces remarques pourraient expliquer l'observation de NO₂ et HNO₂ lors des explosions américaines en 1953 (voir l'article de Johnston et al qui se réfère à un memorandum de Bonner (1971) non publié). Mais la proportion d'oxydes d'azote transformés en acide nitrique - sans action sur l'ozone atmosphérique - n'est pas connue.

La vapeur d'eau injectée dans la stratosphère à l'occasion de l'explosion se condense et forme le nuage atomique ainsi que des pluies. Les oxydes d'azote et l'acide nitrique qui sont solubles dans l'eau doivent, en partie, disparaître dans les nuages et tomber au sol dans les gouttes de pluie. En d'autres termes, l'injection de NO_y dans la stratosphère est

certainement partiellement contrecarrée par un processus de nettoyage suscité par l'explosion elle-même. Tout ceci indique qu'il est très difficile de prévoir la quantité artificielle d'oxydes d'azote présente dans l'atmosphère à l'issue d'une perturbation par une bombe. Rien ne permet non plus de déterminer avec exactitude la fraction de NO présente dans la troposphère et dans la stratosphère.

Toute cette analyse indique donc que, dans l'établissement de la production des oxydes d'azote par les bombes atomiques, on ne peut adopter que des ordres de grandeur. On retiendra donc dans ce travail 2 valeurs qui apparaissent comme des extrêmes et qui, dans l'analyse du problème, peuvent servir de guides; on supposera que

$$N(\text{NO}) = (0,15 \text{ à } 1,5) \times 10^{32} Y_{\text{MT}} . \quad (4.14)$$

Malgré le soin apporté dans tous les travaux qui ont été synthétisés dans ce paragraphe, il semble difficile de réduire les incertitudes. On indiquera cependant que si les mécanismes de nettoyage de la stratosphère sont intenses, la limite inférieure devrait probablement être réduite, par exemple d'un facteur 10.

4.3. INJECTION DES OXYDES D'AZOTE DANS LA STRATOSPHERE EN RELATION AVEC LES EXPLOSIONS NUCLEAIRES

C'est le 16 juillet 1945, à Alamogordo (Nouveau-Mexique), que la première bombe atomique a explosé dans l'atmosphère; son intensité était de 19 kT, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la plupart de celles qui ont été expérimentées au début des années 50. La première explosion thermonucléaire qui date du 31 octobre 1952 a libéré dans l'atmosphère une énergie correspondant à 10,4 MT. Cependant, même si le nombre d'explosions a été considérable durant les années 50, c'est essentiellement au début des années 60 que la quantité d'énergie atomique dissipée dans l'atmosphère a

été élevée. Entre septembre 1961 et décembre 1962, des campagnes d'explosions nucléaires ont en effet été entreprises à la fois par l'Union Soviétique et par les Etats-Unis. Les bombes soviétiques qui, durant cette période ont totalisé une énergie équivalente à 300 MT de TNT ont explosé dans le site de Novya Zembya (72°-77°N, 52-58°E) et ont donc perturbé la stratosphère polaire. Par contre, les expériences américaines qui datent de 1962 (du 2 mai au 30 octobre) se sont déroulées dans les régions équatoriales (Christmas Island, 1,5°N, 157°W et Johnston Island 16,5°N, 169°W). L'énergie totale dissipée dans l'atmosphère a été de 37 MT.

Les quantités d'oxydes d'azote produites artificiellement dans les années 61 et 62 ont donc été injectées en majeure partie dans l'atmosphère polaire. Seuls 12 pour cent des molécules de NO ont été introduites dans la zone équatoriale. Le tableau 4.3 reprend la liste des principales expériences nucléaires dans l'atmosphère.

La distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote n'a pas été observée à la suite des campagnes d'explosions nucléaires. Par contre, la distribution du carbone 14, de divers produits de fission (strontium 90, Cérium 144, etc...) ou des produits de l'activation neutronique (Manganèse 54, Cadmium 109, etc...) a été mesurée par des techniques d'échantillonnage en avion (Project Stardust - US Defense Atomic Support Agency) et en ballon (US Atomic Energy Commission). De telles données doivent permettre de comprendre les mécanismes de dispersion dans la stratosphère et de mieux connaître le temps de résidence des particules dans cette région de l'atmosphère (voir par exemple Feely et al, 1966; Gudiksen et al, 1968; Nydal et Lövseth, 1970; Machta et al, 1970). Le comportement du carbone 14 revêt dans le problème traité ici un intérêt particulier. Cet atome se trouve, en effet, sous forme gazeuse (CO et CO₂) et ses propriétés sont similaires à celles de l'atome d'azote dans les oxydes NO et NO₂. La quantité de ¹⁴C produit par une bombe de Y mégatonnes est donné par (Machta et al, 1963)

$$N_{14C} = 2.0 \times 10^{26} Y_{MT} \quad (4.15)$$

Tableau 4.3.- Liste des principales explosions nucléaires dans l'atmosphère pour la période 1961 - 1962 (voir aussi Glasstone, 1964).

1.- Principales expériences nucléaires soviétiques à Novaya Zembya

1.1. Année 1961

23 oct. : 25 MT + "quelques MT"
 31 oct. : 58 MT + "quelques MT"
 14 sept, 4 oct, 20 oct : "quelques MT"
 Total pour 1961 : ~ 120 MT

1.2. Année 1962

5 août : 30 MT
 25 sept : 30 MT + "quelques MT"
 24 déc : 20 MT
 20 août, 25 août, 27 août, 15 sept, 18 sept, 19 sept, 21 sept, 22 oct :
 "quelques MT"
 Total pour 1962 : ~ 180 MT
 Total par les bombes soviétiques : ~ 300 MT

2.- Principales expériences nucléaires américaines en 1962

2.1. Christmas Island

2 mai, 10 juin, 30 juin, 7 juillet : 1 à quelques MT
 27 juin : de l'ordre du MT

2.2. Johnston Island

18 oct. : 1 à quelques MT
 30 oct. : de l'ordre du MT
 9 juillet : 1,4 MT à 400 km d'altitude
 Total pour les bombes américaines : ~ 37 MT.

La distribution méridionale du ^{14}C entre 1963 et 1965 a été établie par Feely et al (1966) à partir des mesures stratosphériques et par Telegadas (1971); elle peut, par une calibration adéquate, donner l'allure de la distribution des oxydes d'azote. Cependant, le comportement chimique du CO_2 n'est pas totalement identique à celui de NO_2 ; cette dernière molécule peut en effet être attaquée par le radical hydroxyle OH pour former de l'acide nitrique. L'ensemble $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ constitue cependant un ensemble relativement inerte au même titre que le $^{14}\text{CO}_x = ^{14}\text{CO} + ^{14}\text{CO}_2$. On peut donc considérer qu'approximativement le comportement dynamique de ^{14}C et de NO_y est semblable, même si les processus hétérogènes de ces gaz avec les gouttes d'eau peuvent différer quelque peu. On écrit donc, en vertu de (4.14) et (4.15)

$$n(\text{NO}_y) = (0,75 \text{ à } 7,5) \times 10^5 n(^{14}\text{C}) . \quad (4.16)$$

Les observations du carbone 14 indiquent que la quantité de ces atomes, présente en janvier 1963 dans toute la stratosphère, était de $3,6 \times 10^{28}$ atomes, ce qui correspond, d'après (4.16) à un nombre de molécules de NO_y compris entre $(0,27 \text{ et } 2,7) \times 10^{34}$. La limite supérieure de cette quantité est du même ordre de grandeur que la quantité naturelle des composés azotés présents dans la stratosphère. Mais la limite inférieure conduit à une valeur 10 fois plus petite.

A partir des distributions de ^{14}C , telles qu'elles ont été mesurées (Feely et al, 1966), Johnston a tenté de reconstituer une image de l'évolution des composés azotés produits par les bombes atomiques en adoptant comme production de NO la valeur de 1×10^{32} molécules par mégatonne. La figure 4.7 montre qu'au terme de la campagne d'explosions de 1961 - 1962, le maximum de la concentration de NO_y est situé à haute latitude ($\lambda > 60^\circ\text{N}$) et entre 15 et 17 km d'altitude. La dispersion de ces composés azotés est plus rapide selon l'horizontale que selon la verticale mais, pendant au moins une année, les particules produites par les bombes restent confinées dans l'hémisphère Nord. La concentration maximale de NO_y passe de $12 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ en 1963 à $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ en 1964 et à $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ en 1965. La stratosphère

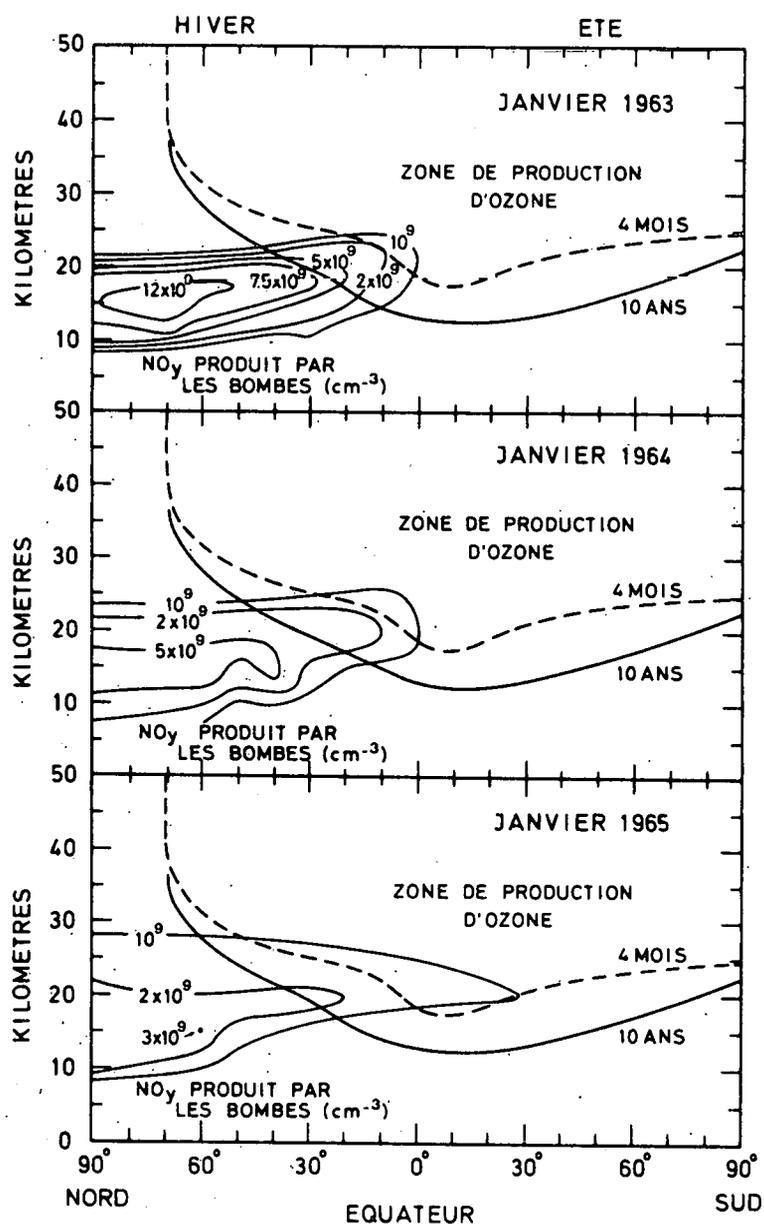


Fig. 4.7.- Dispersion entre janvier 1963 et janvier 1965 des oxydes d'azote qui pourraient avoir été formés lors des explosions nucléaires des années 1961 et 1962. Valeurs restituées par Johnston (communication personnelle) à partir des observations du carbone 14 et en adoptant une production de NO égale à 10^{32} molécules par mégatonne.

inférieure se nettoie donc en quelques années. Mais, entre 20 et 30 km, c'est-à-dire dans la région où la photochimie des oxydes d'azote joue un rôle grandissant, le nombre volumique de molécules s'est accru régulièrement sous l'effet des mécanismes de dispersion. A 22 km d'altitude, par exemple, la concentration a été multipliée par un facteur 2 entre 1963 et 1965.

Il faut encore, dans l'analyse du problème faire intervenir les variations saisonnières. Les bombes ont explosé, dans la plupart des cas, à l'approche ou pendant la nuit polaire, c'est-à-dire dans des conditions où l'ozone n'est sujet ni à formation ni à destruction. Pendant l'été, la radiation solaire pénètre à ces latitudes élevées et active les mécanismes photochimiques. Dans la stratosphère inférieure, les taux de dissociation de l'oxygène moléculaire et de l'ozone restent cependant petits et les mécanismes advectifs et turbulents qui varient également avec la saison, jouent un rôle important. Il faut en effet se souvenir que, dans les régions polaires où le taux de formation de O_3 est plus faible que dans les régions équatoriales, 50% de l'ozone est amené par transport en quelque 6 mois. L'analyse temporelle de la réponse de l'atmosphère à une perturbation impulsionnelle est donc particulièrement complexe puisqu'elle doit prendre en compte les variations saisonnières des conditions atmosphériques.

Enfin, pour juger de l'importance de la perturbation, il convient de comparer l'excès d'oxydes d'azote à une distribution naturelle moyenne (voir ch. 2 §3). La figure 4.8 reproduit une image du profil vertical des composés azotés tel qu'il peut être établi à l'issue de la période d'essais atomiques. On a représenté les courbes correspondant aux mesures du carbone 14 à 60° de latitude Nord et en adoptant les valeurs limites de la production de NO retenues dans ce travail. On observe que, dans les régions où l'effet des bombes est le plus marqué, la concentration de NO_y à 17 km est du même ordre de grandeur que la concentration des molécules présentes naturellement, à condition d'adopter la valeur supérieure du taux de production de NO par les bombes. Si on choisit la limite inférieure, l'excès de composés azotés introduit par les bombes conduit,

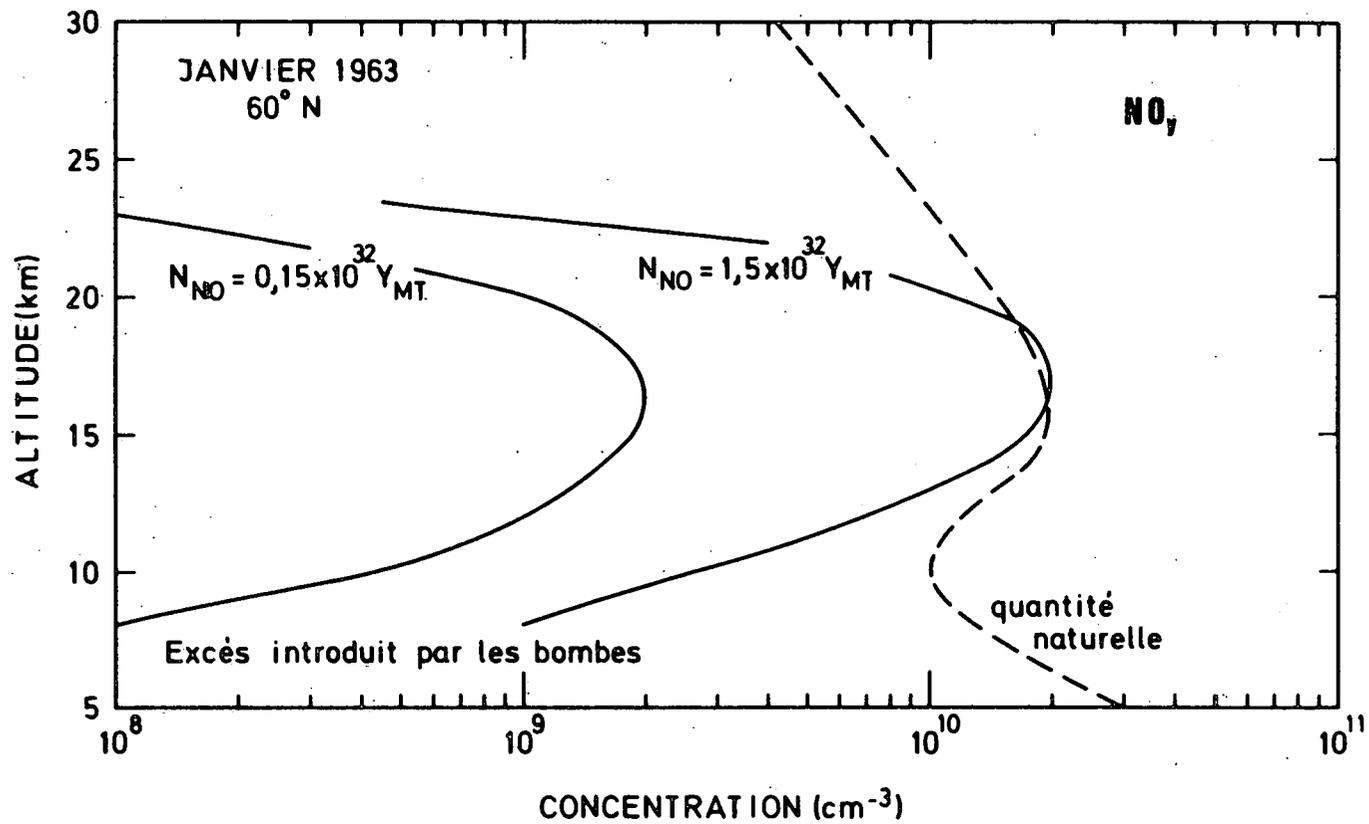


Fig. 4.8.- Comparaison indicative du surplus de NO_y produit lors des explosions nucléaires avec la quantité naturelle de ces molécules. Valeurs déterminées à 60° N en janvier 1963 d'après les données de la fig. 4.7.

à 17 km, à une concentration qui vaut 10% de la valeur naturelle. La figure 4.9 montre la situation à la même latitude un an plus tard. En adoptant la valeur moyenne du taux de production donnée par Johnston et al (1973), $N_{NO} = 1 \times 10^{32} Y_{MT}$, le nombre volumique des particules artificielles n'est jamais supérieur au tiers du nombre volumique des particules naturelles. Comme, un an après la série d'explosions nucléaires, l'équilibre mutuel entre NO , NO_2 et HNO_3 est largement établi, on peut représenter, par exemple, les distributions naturelle et artificielle du dioxyde d'azote qui contrôle le cycle catalytique de destruction de l'ozone. La figure 4.9 indique que 12 mois après la fin de la campagne d'explosion, l'excès de NO_2 devient petit vis à vis de la quantité naturelle.

4.4. ANALYSE DES OBSERVATIONS D'OZONE EN RELATION AVEC L'EXPLOSION DES BOMBES ATOMIQUES

Si les premières mesures de l'ozone atmosphérique datent du XIXe siècle et si des observations systématiques ont été réalisées depuis une cinquantaine d'années à Arosa (Suisse) et à Oxford (Grande-Bretagne), ce n'est cependant qu'à l'occasion de l'année géophysique internationale (1957 - 1958) qu'un réseau mondial de stations d'observation de l'ozone a été institué et que les mesures ont été uniformisées. La plupart des stations de ce réseau sont localisées dans l'hémisphère Nord, entre 30 et 60° de latitude. D'autres fonctionnent principalement en Australie, aux Indes, en Amérique du Sud; quelques données proviennent aussi des régions polaires arctiques ou antarctiques. La répartition géographique des stations d'observation est loin d'être adéquate pour une étude à l'échelle planétaire. De plus, certaines stations ont fonctionné de manière très irrégulière, ce qui introduit des difficultés, lorsqu'il s'agit de tenter une analyse statistique rigoureuse.

Dans la plupart des cas, la concentration intégrée de l'ozone est mesurée par un spectromètre dû à Dobson et dont la calibration est réalisée de manière identique pour tous les appareils en service. Cependant, certaines

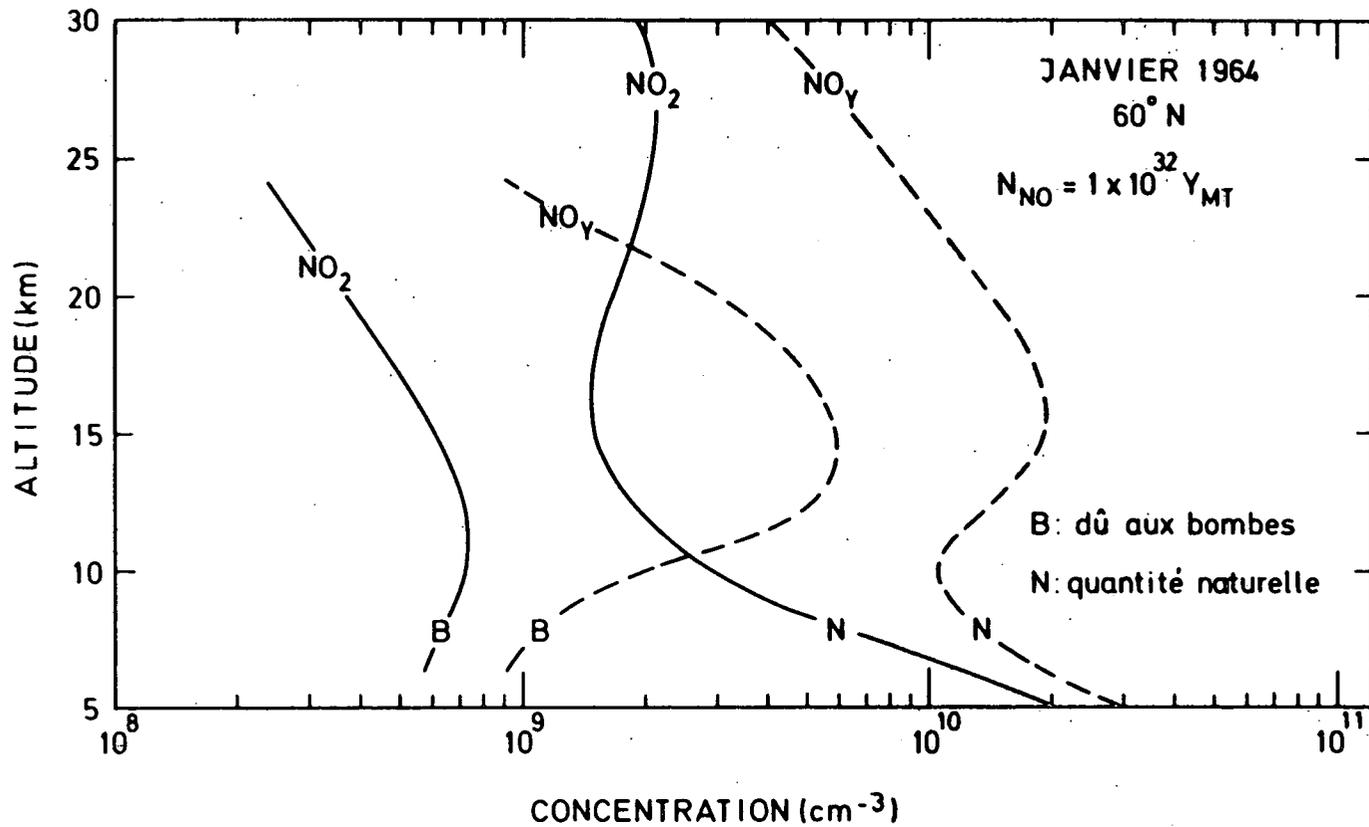


Fig. 4.9.- Comparaison indicative de l'excès de NO_y et de NO_2 par rapport à la quantité naturelle de ces molécules. Valeurs déterminées à 60° N en janvier 1964 d'après les données de la fig. 4.7.

stations d'observations, principalement en Union Soviétique, font usage d'une méthode de mesure par filtre optique et on considère que l'erreur d'observation due à cette technique (Bojkov, 1969) est supérieure à celle que fournit l'instrument de Dobson. En particulier, l'instrument à filtre semble surestimer les valeurs extrêmes (Dütsch, 1974).

Depuis quelques années, la quantité intégrée de l'ozone atmosphérique est également mesurée à partir de satellites. Bien que ces observations soient réalisées systématiquement sur tout le globe, les données -- très nombreuses -- ne sont pas encore disponibles, sauf dans quelques cas particuliers. Il faut donc se limiter actuellement à une analyse des données fournies par les stations placées au sol qui, malgré les erreurs de calibration et de standardisation des différents spectromètres, fournissent des résultats en bon accord avec l'observation par satellite.

Si on examine l'action à court terme et à l'échelle locale des oxydes d'azote produits par les explosions nucléaires, il faut d'abord indiquer que leurs effets diffèrent fortement selon l'intensité de la détonation. Le nuage d'une bombe de 1 MT se stabilise en effet au-dessous de 20 km dans une région où la chimie n'est pas très active; par contre, celui d'une bombe de 10 MT recouvre une zone qui comprend de l'ordre de 65 pour cent de la colonne d'ozone et dans laquelle l'effet du transport est peu important. Enfin, pour un nombre de mégatonnes encore plus élevé, l'effet des bombes sur l'ozone est moins prononcé car, à l'altitude de stabilisation du nuage, la concentration de ce gaz devient progressivement plus petite.

Pour une bombe de 10 MT, Johnston et al (1973) indiquent que 30 à 50 pour cent de l'ozone devrait être détruit à l'intérieur du nuage atomique, pendant les deux premières semaines qui succèdent à la détonation; comme d'autre part la quantité d'ozone formé par l'ultraviolet émis pendant le refroidissement par la "boule de feu" n'est pas négligeable, une certaine compensation des deux effets devrait pouvoir s'opérer.

L'effet des oxydes d'azote à l'échelle locale ne peut être décelé par les stations qui sont éparées à travers le monde. La probabilité pour que l'une d'entre elles soit située exactement au-dessous d'un nuage atomique est en effet très faible. Mais, les satellites qui assurent une couverture complète de la Terre procurent des observations qui doivent permettre une telle analyse. Malheureusement, les données obtenues par cette technique sont plus récentes que les campagnes de 1961-1962 caractérisées par des explosions intenses. On est donc amené à étudier la réponse de l'atmosphère aux explosions françaises et chinoises de la fin des années 60 et du début des années 70. Christie (1974) a analysé les données recueillies par le satellite Nimbus IV à proximité du nuage de la bombe française de 2 MT qui a explosé le 4 juillet 1970 à Mururoa (22°S - 139°W). Il indique que, selon les calculs de Johnston et al (1973), il faut s'attendre à une diminution de 4 à 6 pour cent de la concentration intégrée de l'ozone. Or, Christie n'observe aucune variation significative de O_3 qui puisse, de manière évidente, être attribuée à la bombe française. Miller et al (1974), en faisant également usage des observations de Nimbus IV, ont tenté de détecter l'effet de l'explosion thermonucléaire de 1 MT qui s'est déroulée à Mururoa le 30 mai 1970. La figure 4.10 montre la distribution méridionale de la colonne d'ozone à la veille de l'explosion (29/5), 3 heures après celle-ci (30/5) et un jour plus tard (31/5). On constate l'existence d'un maximum de la concentration intégrée de l'ozone avant la détonation. Ce maximum se déplace, dans les jours qui suivent, vers les hautes latitudes mais, quelques heures après la détonation on observe, semble-t-il, une perturbation à proximité de Mururoa; la courbe présente un minimum local qui traduit une diminution de l'ozone de quelques pour cent. Cet effet disparaît d'ailleurs dès le lendemain. Bauer et Gilmore (1975) indiquent que ce phénomène pourrait montrer que la réaction (b_4) entre NO et O_3 , dont le temps caractéristique est de quelques minutes à 20 km d'altitude; existe dans la stratosphère; mais l'observation indiquée par Miller et al (1974) n'apporte encore aucune preuve de l'existence dans l'atmosphère du cycle catalytique complet proposé par Crutzen.

Avant d'estimer l'effet à long terme et à l'échelle planétaire des explosions nucléaires, il est nécessaire de connaître le comportement général de ce gaz au cours des années 60. Komhyr et al (1971) ont examiné

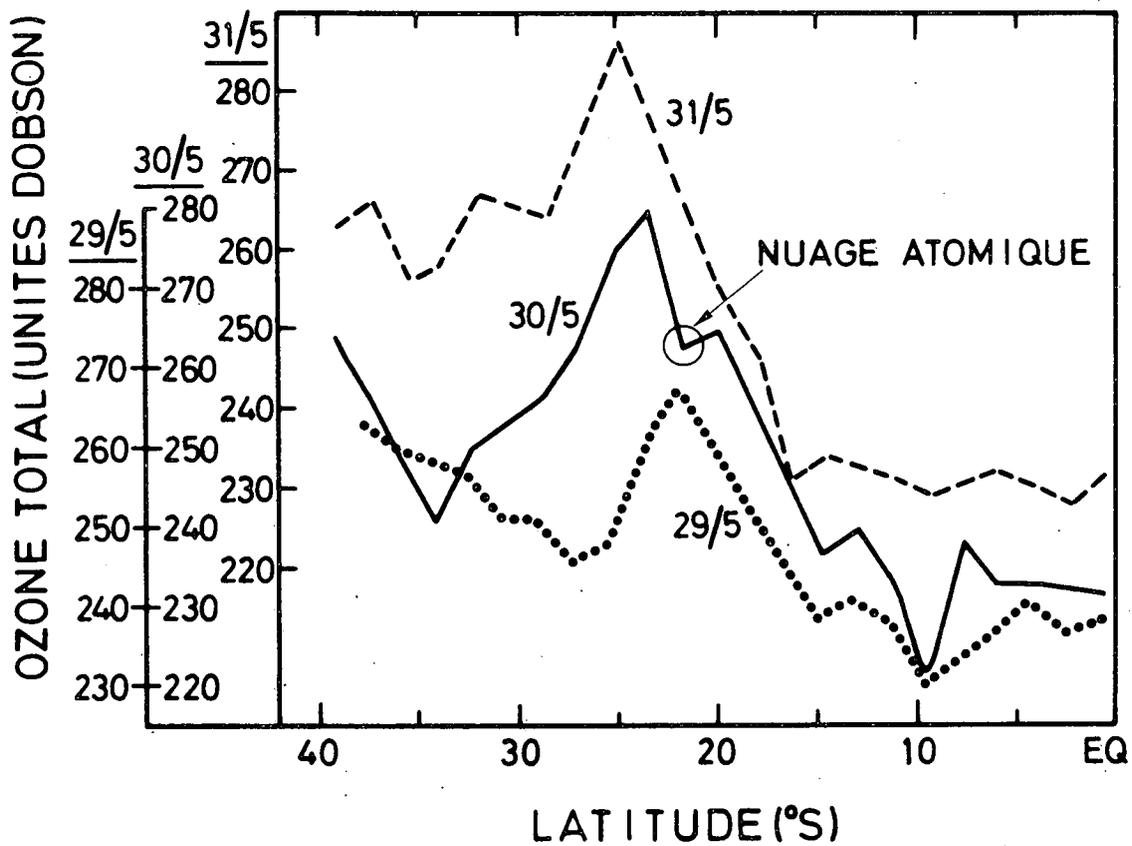


Fig. 4.10.- Distribution méridionale de la quantité intégrée d'ozone, la veille d'une explosion nucléaire (1 MT ; 30 mai 1970 à Muroroa), trois heures après celle-ci et un jour plus tard. D'après Miller et al (1974).

pour la période 1961-1970 le comportement de la quantité d'ozone mesurée par plusieurs stations réparties en différents points du globe terrestre. Pour caractériser l'allure moyenne à long terme du contenu atmosphérique de l'ozone, ces auteurs ont déterminé la pente de la droite de régression des données mensuelles moyennes. Ils indiquent que, dans la plupart des cas, cette pente est positive et que, dans l'ensemble, la quantité d'ozone semble donc s'être accrue au cours des années 60. London et Kelley (1974) ont analysé systématiquement les données d'ozone fournies par toutes les stations du réseau d'observation. Dans ce but, ces auteurs ont déterminé la variation mensuelle de l'ozone total par rapport à sa moyenne mensuelle calculée sur 13 ans. La figure 4.11 qui représente ces résultats lissés sur 3 mois suggère plusieurs remarques. En premier lieu, on observe en règle générale une augmentation de la quantité d'ozone entre 1957 et 1960, principalement dans l'hémisphère Nord. London et Kelley calculent que cet accroissement sur les 13 années considérées est de $7,8 \pm 2,4$ pourcent par décennie dans l'hémisphère Nord et de $2,4 \pm 1,9$ pourcent par décennie dans l'hémisphère Sud. Ils indiquent également que cette augmentation varie peu avec la latitude dans l'hémisphère Nord, sauf entre 40 et 60° où l'accroissement semble un peu plus rapide. Dans l'hémisphère Sud, la quantité d'ozone varie peu à longue échéance sauf, semble-t-il, dans les régions polaires; mais comme les observations y sont peu nombreuses, il y a lieu de rester prudent. En deuxième lieu, on constate que, dans l'hémisphère Nord, l'accroissement de la quantité d'ozone ne se fait pas de manière régulière; il se situe en général durant les mois de décembre et de janvier, c'est-à-dire pendant la période d'augmentation de la quantité d'ozone propre au cycle annuel. En troisième lieu, la figure 4.11 indique que la variation de la quantité d'ozone n'est pas uniforme dans le temps. Dans l'hémisphère Nord où cet effet est le plus marqué, on constate une véritable inversion de la pente de variation au début de 1961. Les résultats d'une régression linéaire effectuée par London et Kelley indiquent une décroissance de l'ozone de $-4,7 \pm 1,5$ pour cent par décennie entre août 1957 et mars 1961 et une croissance de $11,3 \pm 2,3$ pour cent par décennie entre avril 1961 et mai 1970. Il faut se rappeler que les explosions atomiques les plus intenses sont situées au moment où la quantité d'ozone s'est mise à croître. Dans l'hémisphère Sud, London et Kelley indiquent pour la

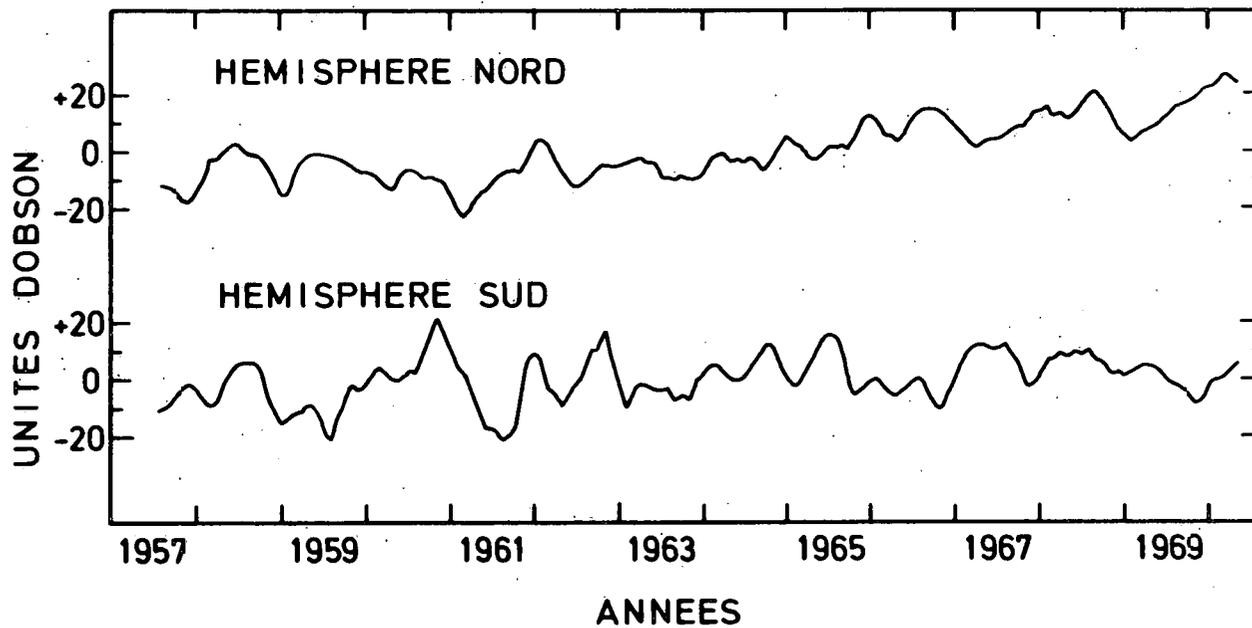


Fig. 4.11.- Variation entre 1957 et 1969 de la quantité totale d'ozone dans l'hémisphère Nord et Sud. Valeurs lissées sur 3 mois. D'après London et Kelley (1974).

période août 1957 - septembre 1961 un accroissement de $2,5 \pm 2,3$ pour cent par décade et, pour la période octobre 1961 - mai 1970, une légère décroissance probable de $-1,1 \pm 1,6$ pour cent par décade. Les variations de l'ozone ne semblent donc pas complètement attribuables à un transfert d'une hémisphère à l'autre mais il n'est pas encore possible de déterminer si elles sont d'origine naturelle ou dues à des sources anthropogéniques.

Les données d'ozone ont été analysées par plusieurs auteurs, en liaison avec le problème ~~des~~ explosions nucléaires. Foley et Ruderman (1972), après avoir examiné visuellement les données fournies par 22 stations dans l'hémisphère Nord et 2 stations dans l'hémisphère Sud, ne constatent aucune décroissance marquée de la quantité d'ozone, au lendemain des explosions. Leurs conclusions sont identiques pour un examen particulier des stations d'observations les plus proches du site soviétique de Novaya Zembya ou des stations situées à proximité des zones d'explosions américaines.

La méthode d'analyse et les conclusions de Foley et Ruderman (1972) sont rejetées par Johnston et al (1973) qui ont entrepris une étude statistique englobant les mesures fournies par les 93 stations du réseau international d'observation. Parmi celles-ci, 30 stations fonctionnaient durant la période d'expérimentation des bombes en 1961 et 1962 et ont fait l'objet, de la part de ces auteurs, d'une attention particulière. En faisant usage d'une méthode de régression linéaire, Johnston et al ont montré qu'entre 1960 et 1962, la décroissance moyenne de l'ozone présent dans l'atmosphère était de 10,8 pour cent par décade tandis qu'entre 1963 et 1970, on observe une remontée de la quantité d'ozone au rythme moyen de 7,2 pour cent par décade. D'après Johnston et al, ces variations peuvent aisément être expliquées par l'injection stratosphérique des oxydes d'azote par les bombes atomiques.

Chang et al (1973) ont simulé par leur modèle unidimensionnel évolutif le comportement simultanément des oxydes d'azote produits par les explosions nucléaires ainsi que celui de l'ozone stratosphérique. En adoptant une production de NO égale à $5 \times 10^{31} Y_{MT}$, leurs résultats sont en bonne concordance avec ceux de Johnston et al. Chang et al indiquent, en effet,

qu'à la fin de l'année 1962, la colonne d'ozone dans l'hémisphère Nord a décru de près de 4 pour cent par rapport à la valeur de 1956 et qu'elle retrouve sa valeur initiale au début des années 70. La figure 4.12 illustre ces résultats.

Une analyse des données d'ozone a également été entreprise par Goldsmith et al (1973). Ces auteurs qui ont retenu pour leur analyse 17 stations judicieusement choisies dans l'hémisphère Nord, ont montré (fig. 4.13) que l'ozone semblait insensible aux explosions nucléaires et qu'en particulier, après la campagne de 1962, on observait un accroissement de la quantité d'ozone de près de 8 pour cent. D'autre part, Angell et Korshover (1973) ont entrepris une investigation statistique très poussée des mesures d'ozone, qui met en évidence les variations quasi biannuelles de la quantité de ce gaz et indiquent que les explosions nucléaires n'affectent pas la teneur en ozone. Enfin, plus récemment, Bauer et Gilmore (1975) concluent leur analyse du problème de manière similaire.

Les divers types de variations que subit l'ozone atmosphérique et qui ont été décrits au chapitre 1 §4 rendent l'investigation du problème traité ici particulièrement malaisée. En particulier, il est difficile d'isoler un effet étranger aux variations naturelles, surtout lorsqu'il est de faible amplitude et lorsque le nombre d'observations est limité. Pittock (1972) a analysé en détail les données de la station d'Aspendale (Australie) et, en faisant usage d'un test statistique de Student, a calculé le nombre d'années d'observations nécessaire pour établir, avec une probabilité de 95 ou 99 pour cent, une variation donnée de la quantité d'ozone. Les résultats de cette analyse, qui sont donnés à la figure 4.14, montrent que, si on accepte un risque d'erreur de 5 pour cent, 10 années d'observations ne permettent pas de déceler des variations de la quantité d'ozone de moins de 6 pour cent par décade. Cette remarque met en évidence le danger d'établir station par station - comme l'ont fait Johnston et al - des variations relatives de l'ozone sur des périodes de temps de quelques (par ex. 3) années.

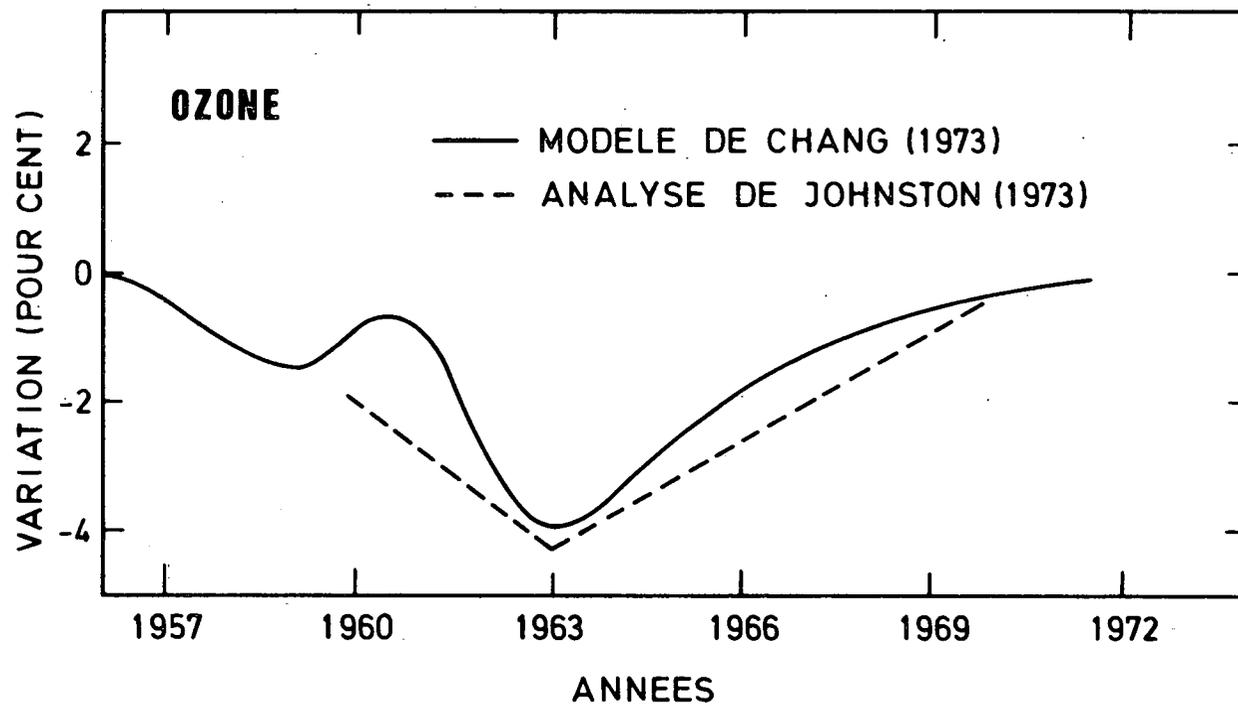


Fig. 4.12.- Variation relative de la quantité d'ozone sous l'effet des explosions nucléaires. Valeurs calculées par Chang (1973) et résultats de l'analyse de Johnston et al (1973).

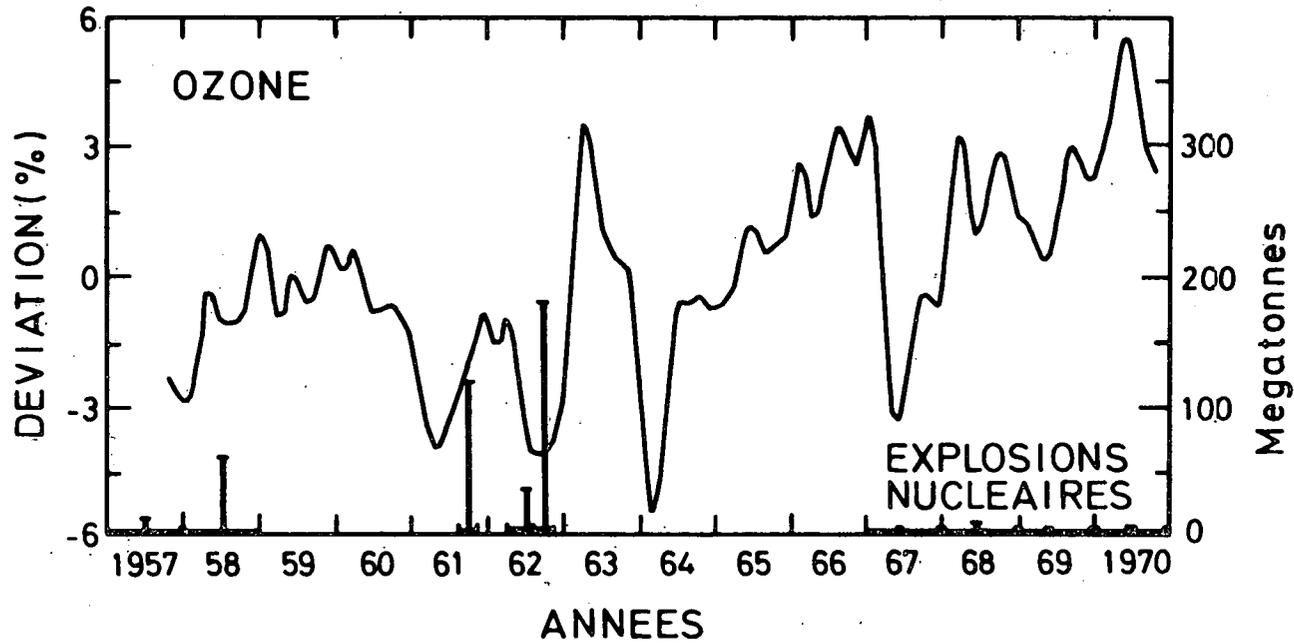


Fig. 4.13.- Variation relative de la quantité d'ozone déterminée par Goldsmith et al (1973).

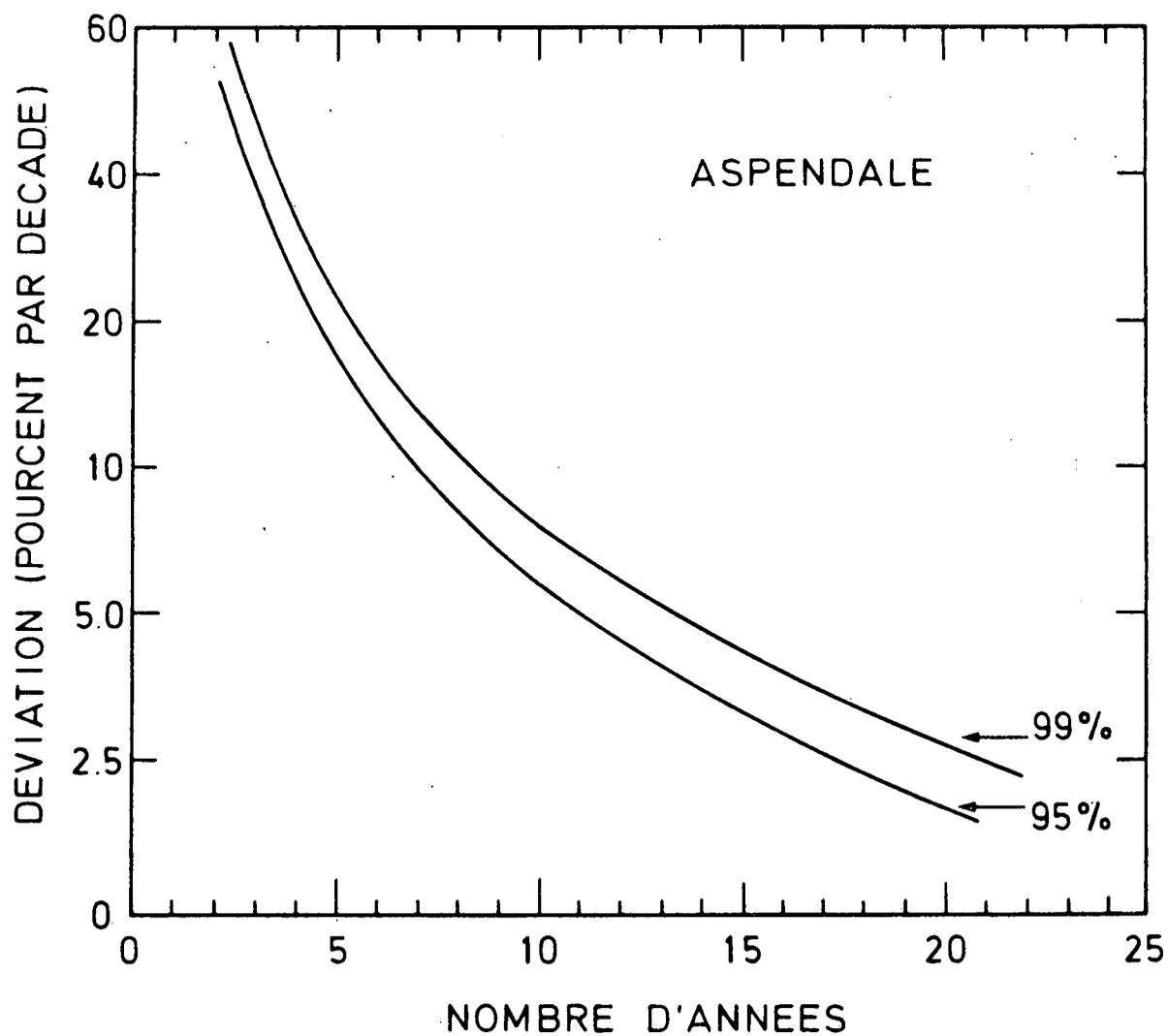


Fig. 4.14.- Nombre d'années nécessaires pour établir à partir de l'observation, avec une probabilité de 95 ou 99 pour cent, une variation de la quantité d'ozone à Aspendale (Australie). D'après Pittock (1972).

Comme des incertitudes évidentes subsistent sur les résultats apportés par les travaux qui viennent d'être mentionnés et afin d'expliquer les divergences qui existent, une nouvelle analyse est entreprise dans ce travail. On examine d'abord l'observation provenant de la station d'Arosa qui est en service permanent depuis près d'un demi-siècle; en particulier on tente de mettre en évidence les divers effets à caractère périodique que l'on connaît. On analyse ensuite les valeurs provenant du réseau mondial d'observations qui a l'avantage de fournir un grand nombre de données mais l'inconvénient de n'être fonctionnel que depuis 1957. Les valeurs adoptées proviennent du "Meteorological Branch, Dept. of Transportation, Canada" ou nous ont été transmises par London.

La station d'Arosa ($\varphi = 46^{\circ}46'N$; $\lambda = 9.40 E$) est opérationnelle depuis juillet 1926. Mais, ce n'est qu'à partir de 1932 qu'elle fournit de manière quasi ininterrompue des observations de la quantité intégrée d'ozone. Les moyennes mensuelles de ces mesures, entre 1932 et 1971, sont représentées à la figure 4.15. On remarque nettement qu'au caractère périodique annuel, se superposent des variations à plus long terme. En d'autres termes, la teneur moyenne en ozone diffère sensiblement d'une année à l'autre. La figure 4.16, qui reproduit les moyennes annuelles de la quantité d'ozone entre 1932 et 1971, montre l'importance de ces variations. En 1940, par exemple, la valeur moyenne est de 361 unités Dobson, alors qu'en 1944, elle n'est plus que de 328 unités, ce qui correspond à une diminution de près de 10 pour cent en quatre ans. Cette réduction sensible est d'ailleurs précédée d'une augmentation encore plus brutale entre 1939 et 1940.

La diminution de l'ozone (env. 5 pour cent) que l'on constate entre 1963 et 1964, c'est-à-dire au lendemain des explosions nucléaires, n'est pas plus intense que celle que l'on observe, par exemple, entre 1952 et 1953, même si la valeur annuelle moyenne observée en 1964 est la plus faible de toutes celles qui ont été déterminées depuis 1932. De plus, cette réduction de la quantité d'ozone est comblée en une durée qui est plus courte que le temps caractéristique d'une action des oxydes d'azote sur O_3 ; ceci indique que des phénomènes liés à la dynamique atmosphérique interviennent.

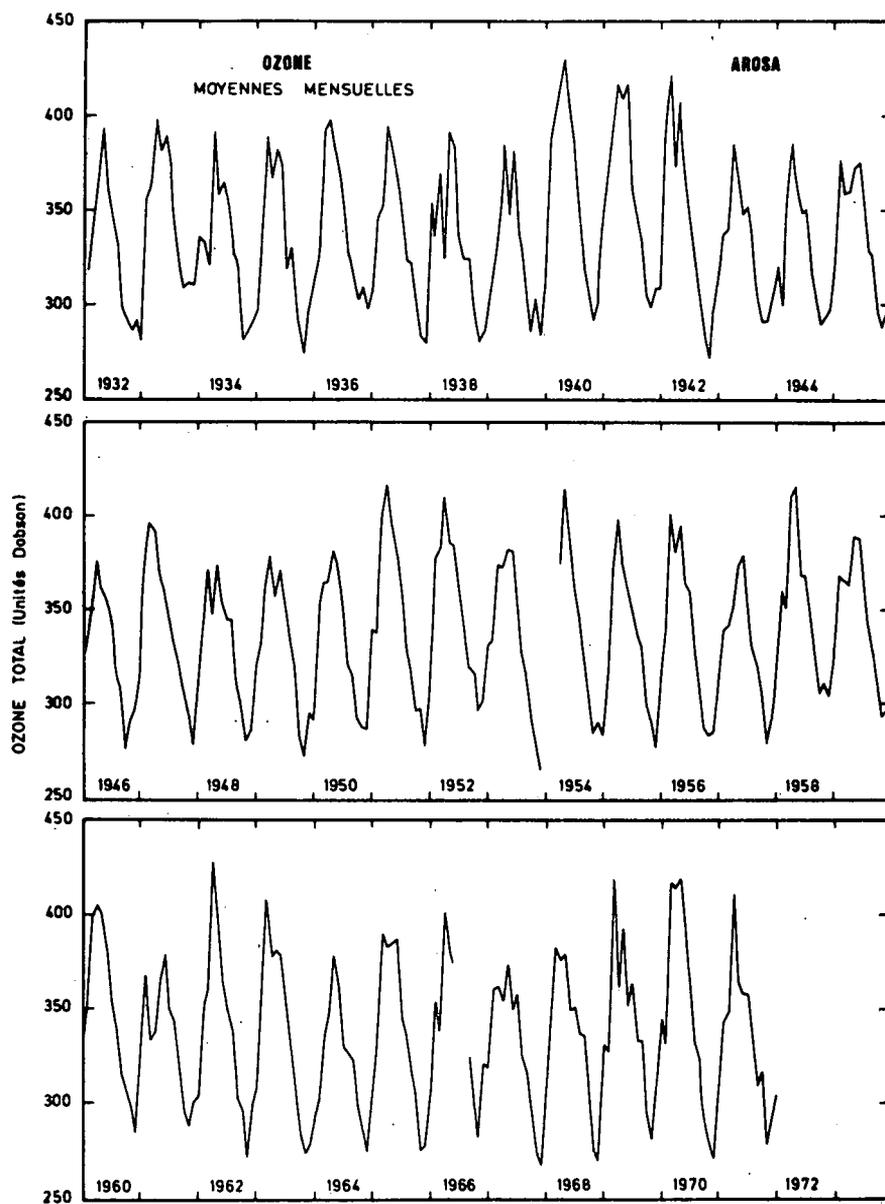


Fig. 4.15.- Evolution de la quantité intégrée d'ozone au-dessus de la station d'Arosa (Suisse). Valeurs mensuelles moyennes entre 1932 et 1971.

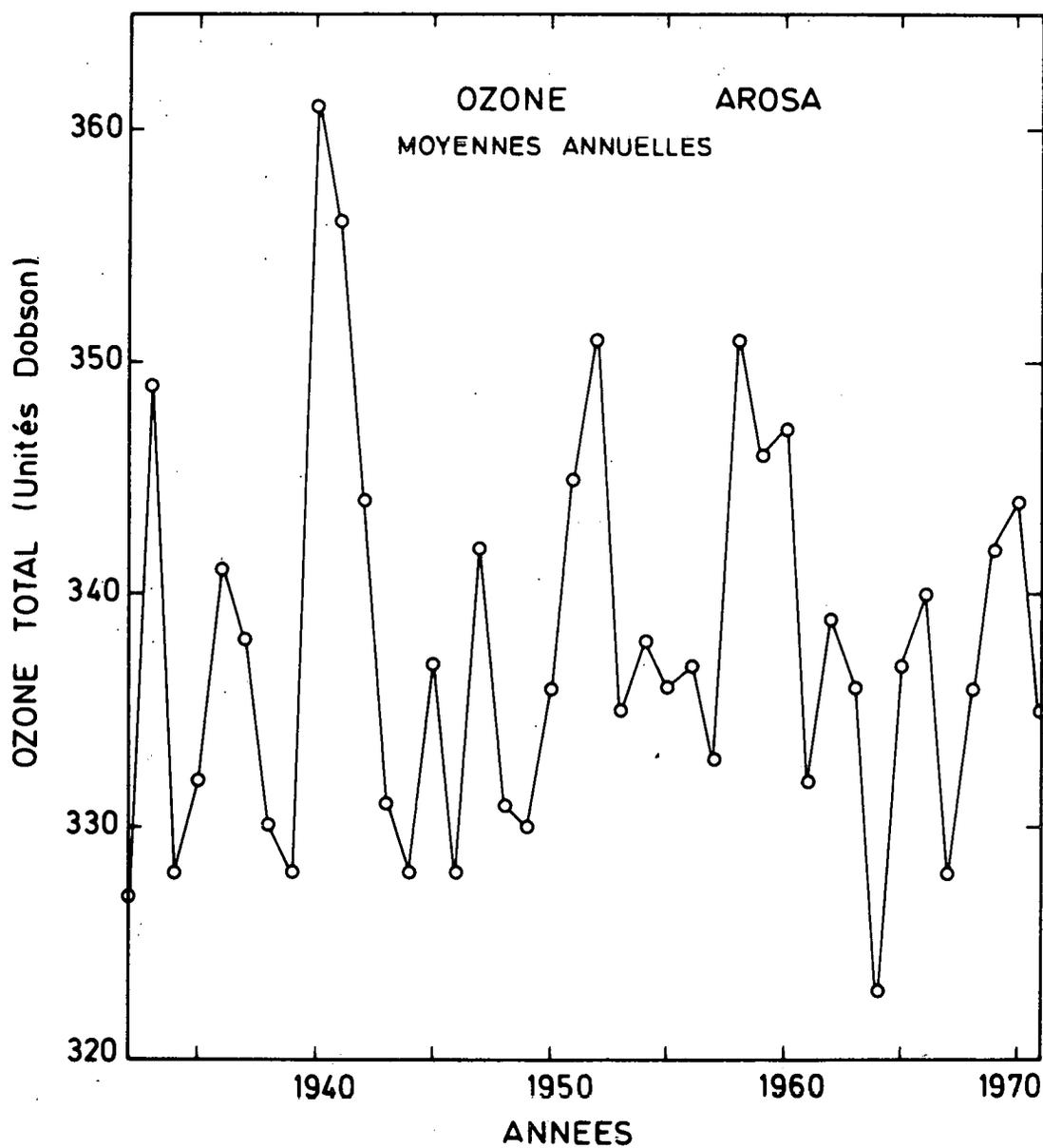


Fig. 4.16.- Evolution de la quantité intégrée d'ozone au-dessus de la station d'Arosa (Suisse). Valeurs annuelles moyennes entre 1932 et 1971.

Pour ne conserver que les variations lentes qui présentent un intérêt particulier dans le cadre de cette analyse, on réalise un filtrage en déterminant, à partir des données de la figure 4.15, une "moyenne glissante" sur un intervalle de 4 ans. Les résultats, exprimés sous forme de leur variation relative par rapport à la valeur moyenne de la quantité d'ozone sur tout l'intervalle (1932 - 1971), sont représentés à la figure 4.17. Ils montrent que la décroissance du nombre de molécules de O_3 , au-dessus de la station d'Arosa, entre 1960 et 1964, n'est pas plus marquée que les autres variations que l'on observe. En particulier, elle n'est pas plus intense que celle qui se situe entre 1942 et 1944. D'autre part, la figure 4.17 indique qu'entre 1932 et 1971, la teneur en ozone subit des variations quasi-périodiques qui (Angell et Korshover, 1973) peuvent être corrélées avec le cycle undécennal de l'activité solaire. Cette remarque suggère que la réduction de la quantité d'ozone, observée à Arosa après 1960, pourrait être liée à des facteurs naturels et il semble hâtif de vouloir l'attribuer aux explosions nucléaires, comme l'ont fait certains auteurs qui n'ont pas considéré le comportement temporel de l'ozone sur une période suffisamment étendue.

Le comportement de l'ozone à l'échelle planétaire est à présent analysé; dans ce but, on retiendra 38 stations qui fonctionnent de manière très systématique et qui sont réparties dans toutes les régions du monde. Trente d'entre elles sont cependant situées dans l'hémisphère Nord, avec une proportion élevée aux latitudes moyennes. De manière à ne pas surestimer l'effet de certaines zones terrestres, on considère de manière distincte les différentes régions suivantes : hémisphère Nord : $0-30^\circ$; $30^\circ-60^\circ$; $60^\circ-90^\circ$; hémisphère Sud $0-90^\circ$. Les caractéristiques des 38 stations retenues sont indiquées au tableau 4.4. Le nombre moyen de données mensuelles recueillies est de 125,6 pour une durée de 162 mois, ce qui conduit à un taux d'observation de 77,5 pour cent.

Diverses méthodes d'investigation statistiques peuvent être utilisées. Celle de Komhyr (1971), utilisée également par Johnston et al (1973) est d'abord développée. A cette fin, une régression linéaire des données d'ozone

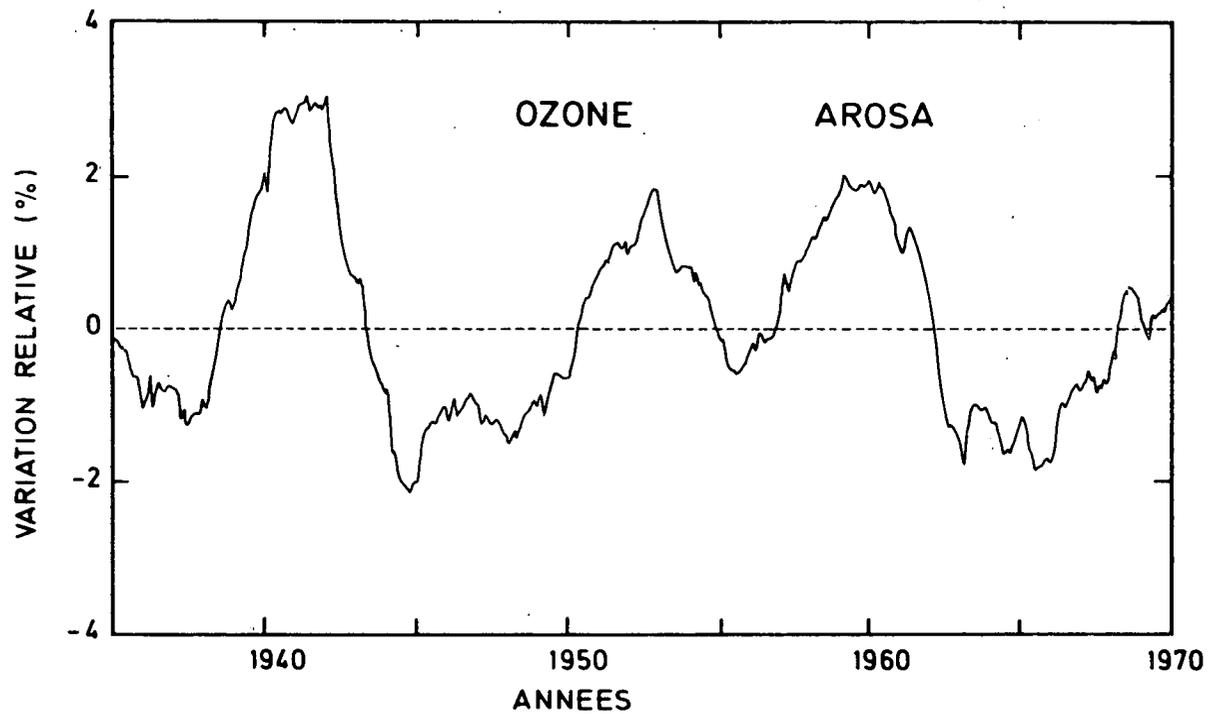


Fig. 4.17.- Variation relative de la quantité intégrée d'ozone au-dessus de la station d'Arosa (Suisse) par rapport à la valeur de la quantité d'ozone moyennée sur tout l'intervalle (1932-1971). Les variations à court terme ont été filtrées en calculant une "moyenne glissante" sur 4 années.

TABLEAU 4.4.- Stations d'observations retenues pour l'étude des variations de l'ozone atmosphérique.

A. Hémisphère Nord; Hautes latitudes $\varphi = 60^\circ$ à 90° N.

Numéro	Station	Latitude	Longitude
1	Resolute	74.43 N	94.59 W
2	Dikson Island	73.30 N	80.14 E
3	Tromsø		
4	Fairbanks	64.49 N	147.52 W
5	Reykjavik	64.08 N	21.54 W
6	Lerwick	60.08 N	1.11 W
7	Leningrad	59.58 N	30.18 E

B. Hémisphère Nord; Latitudes moyennes $\varphi = 30^\circ$ à 60° N.

Numéro	Station	Latitude	Longitude
8	Aarhus	56.10 N	10.13 E
9	Moscou	55.45 N	37.34 E
10	Edmonton	53.33 N	114.06 W
11	Irkutsk	52.16 N	104.21 E
12	Oxford	51.45 N	1.11 W
13	Kiev	50.24 N	30.27 E
14	Arosa	46.46 N	9.40 E
15	Toronto	43.43 N	79.14 W
16	Vladivostok	43.07 N	131.54 E
17	Sapporo	43.03 N	141.20 E
18	Alma Ata	43.14 N	76.56 E
19	Mont Louis	42.30 N	2.07 E
20	Vigna di Valle	42.05 N	12.13 E
21	Boulder	40.01 N	105.15 W
22	Cagliari	39.15 N	9.03 E

TABLEAU 4.4.- (suite 1).

Numéro	Station	Latitude	Longitude
23	Messina	38.12 N	15.33 E
24	Nashville	36.15 N	86.34 E
25	Tateno	36.03 N	140.08 E
26	Albuquerque	35.05 N	106.37 W
27	Kagoshima	31.38 N	130.36 E

C. Hémisphère Nord; Basses latitudes $\varphi = 0^\circ$ à 30° N.

Numéro	Station	Latitude	Longitude
28	New Delhi	28.38 N	77.13 E
29	Dum Dum	22.39 N	88.27 E
30	Kodaikanal	10.14 N	77.28 E

D. Hémisphère Sud $\varphi = 0$ à 90° S.

Numéro	Station	Latitude	Longitude
31	Huangayo	12.03 S	75.19 W
32	Pretoria	25.45 S	28.14 E
33	Brisbane	27.28 S	153.02 E
34	Aspendale	38.02 S	145.06 E
35	Port aux Français	49.21 S	70.17 E
36	Halley Bay	75.31 S	26.44 W
37	Byrd	80.01 S	119.31 W
38	Amundson	89.59 S	24.48 W

est effectuée pour chacune des 38 stations. Les périodes considérées sont respectivement 1957-1970, 1957-1962, 1957-1963 et 1964-1970. Afin d'écartier les résultats non représentatifs, on a exclu chaque fois les stations dont le nombre d'observations est jugé trop peu élevé durant la période envisagée.

Le tableau 4.5 reprend les résultats propres à la période 1957-1970. Il indique que la pente de la droite de régression peut être positive ou négative selon la station. Cependant, en moyenne (non pondérée), cette pente est croissante et vaut 5,13 pour cent par décade dans l'hémisphère Nord et 0,19 pour cent par décade dans l'hémisphère Sud. Ces tendances confirment donc les résultats de Komhyr (1971) et ceux de London et Kelley (1974). Le même calcul a été effectué pour la période comprise entre 1957 et la fin des expériences nucléaires, c'est-à-dire décembre 1962 (tableau 4.6). Si on considère les stations en fonctionnement pendant plus de 50 mois (sur 66), la pente moyenne est de - 5,1 pour cent par décade, ce qui tend à indiquer une nette réduction de la quantité d'ozone pendant cette période. Cependant, les résultats respectifs de chacune des stations diffèrent fortement les uns des autres et le résultat global se présente différemment selon le nombre de stations que l'on conserve. A titre d'exemple, les mesures de Dickson Island (44 mois d'observations) conduisent à une pente de - 65 pour cent par décade alors que celles de Vladivostok (40 mois d'observations) indiquent un accroissement de 36 pour cent par décade.

Si, à présent, on envisage la période 1957-1963 (tableau 4.7), les résultats conduisent, avec une prolongation d'une seule année, à des conclusions différentes. En ne conservant, en effet, que les stations qui ont procuré plus de 60 mois d'observations (sur 78 mois), la pente moyenne est de - 1 pour cent par décade, ce qui indique une faible décroissance moyenne sur cette période. Ce chiffre, lorsqu'il est comparé aux précédents indique que la décroissance d'avant fin 1962 ne s'est pas poursuivie à l'issue des campagnes d'explosions nucléaires. D'autre part, si on conserve toutes les stations ayant opéré 50 mois et plus, la pente moyenne pour la période 1957-1963 est légèrement positive : + 0,16 pour cent par décade.

TABLEAU 4.5.- Analyse des observations de la quantité intégrée d'ozone
(période 1957 - 1970).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (Unités Dobson)
1	152	4,9	5,6	388,0
2	117	7,8	8,7	341,6
3	123	7,6	5,8	337,9
4	49	13,3	7,4	384,1
5	136	- 3,7	4,0	336,4
6	151	8,2	4,1	342,2
7	147	- 1,4	4,9	338,1
8	150	- 7,9	4,2	355,8
9	102	11,2	6,8	314,7
10	161	2,9	3,6	355,3
11	120	30,8	7,0	357,6
12	162	4,0	3,3	351,9
13	127	11,9	5,0	332,1
14	163	1,0	2,8	332,1
15	128	- 0,8	3,6	362,8
16	124	9,5	6,8	342,0
17	155	- 1,6	4,3	372,1
18	145	13,3	3,9	301,0
19	106	3,5	3,2	331,5
20	162	- 0,3	2,8	341,4
21	82	1,0	3,5	336,3
22	161	9,8	2,2	327,4
23	160	3,2	2,4	346,1
24	93	4,6	2,5	332,4
25	162	- 0,8	2,7	324,4
26	57	- 1,3	3,2	296,5
27	151	2,6	2,1	290,2

TABLEAU 4.5.- (suite 1).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
28	162	8,0	1,3	269,6
29	84	1,3	1,3	268,0
30	162	10,6	1,0	254,4
31	83	7,2	0,6	261,8
32	78	- 1,4	1,3	261,0
33	162	- 0,1	1,4	292,1
34	162	- 1,8	2,3	322,9
35	106	- 9,5	6,2	375,6
36	93	- 1,5	3,4	306,1
37	62	5,0	4,8	311,6
38	72	3,7	4,5	309,9

TABLEAU 4.6.- Analyse des observations de la quantité intégrée d'ozone
(période 1957 - 1962).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
1	65	- 9,3	8,3	374,1
2	44	- 65,1	11,2	322,2
3	61	- 15,5	8,3	327,0
4				
5	52	- 14,5	6,2	336,7
6	66	- 9,6	6,0	328,0
7	57	- 29,2	7,1	339,6
8	64	- 6,3	5,8	367,0
9	11	- 195,8	12,8	352,6
10	65	- 1,3	5,9	348,6
11	27	146,2	9,7	310,0
12	66	- 4,6	4,9	343,3
13	31	- 13,1	8,5	310,9
14	72	0,1	4,0	330,0
15	36	- 45,3	7,2	360,1
16	40	36,6	9,9	326,0
17	59	- 27,2	7,0	371,3
18	52	26,7	4,1	288,9
19	10	- 493,0	5,0	324,5
20	66	- 6,7	4,2	340,8
21				
22	66	- 3,9	3,0	313,0
23	66	- 7,6	3,9	340,9
24				
25	66	5,9	4,4	324,2
26				
27	55	- 8,5	3,3	283,6

TABLEAU 4.6.- (suite 1).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
28	66	3,9	1,8	255,3
29				
30	66	13,6	1,5	244,6
31				
32				
33	66	- 15,9	2,2	292,1
34	66	- 6,2	3,9	325,4
35	36	- 19,9	11,0	406,8
36	55	9,4	4,4	307,5
37	5	776,6	7,2	340,0
38	11	146,9	11,0	323,9

TABLEAU 4.7.- Analyse des observations de la quantité intégrée de l'ozone
(période 1957 - 1963).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
1	76	- 1,5	7,6	376,6
2	48	- 63,3	10,3	318,0
3	70	- 2,4	7,9	330,2
4				
5	64	- 4,3	6,0	340,0
6	78	0,8	5,8	331,5
7	67	- 29,4	6,6	335,5
8	66	1,7	5,9	369,6
9	23	- 192,9	13,7	333,7
10	77	- 2,9	5,3	348,2
11	38	97,6	12,1	328,1
12	78	1,2	4,6	345,8
13	43	- 4,4	8,4	315,1
14	84	2,0	3,9	331,4
15	48	- 16,2	6,4	362,8
16	52	26,5	8,9	330,9
17	71	- 18,3	6,4	370,9
18	63	16,5	4,3	290,0
19	22	- 72,3	8,4	331,9
20	78	- 4,2	4,1	341,4
21				
22	78	1,3	3,0	314,9
23	78	- 6,7	3,6	340,5
24	11	- 216,3	4,1	327,7
25	78	5,2	4,3	325,6
26	2	597,8		281,6
27	67	1,3	3,1	286,3

TABLEAU 4.7.- (suite 1).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
28	78	14,2	1,7	259,3
29				
30	78	9,5	1,4	245,0
31				
32				
33	78	- 10,7	2,1	291,5
34	78	- 2,9	3,5	325,4
35	48	- 43,1	9,0	391,9
36	67	6,5	3,9	308,0
37	17	- 48,7	10,1	309,2
38	22	19,6	8,2	311,0

Enfin, entre 1964 et 1970 (tableau 4.8), la quantité moyenne d'ozone est croissante : si on retient les 38 stations que l'on examine, la pente est de 5,4 pour cent par décade mais si on élimine les stations procurant moins de 60 mois d'observations (sur 84), ce chiffre est ramené à 4,2 pour cent par décade. Dans certains cas, et en particulier pour plusieurs stations d'Union Soviétique (qui fournissent des résultats peu précis), on observe un accroissement de l'ozone très intense : 39,2 pour cent par décade à Irkutsk, 48 pour cent par décade à Moscou et 25 pour cent par décade à Alma Ata.

Toute cette discussion suggère la prudence avec laquelle il faut considérer ce type d'analyse. Une régression linéaire ne fournit qu'une pente moyenne sur une durée déterminée alors que l'évolution réelle peut correspondre à plusieurs tendances successives. Dans un tel cas, l'analyse linéaire ne représente plus la réalité physique et elle doit être remplacée par la recherche de polynômes de régression de plus haut degré (quadratique ou cubique par exemple). A titre d'exemple, la figure 4.18 reproduit les données de la station de Moscou avec, en superposition, des courbes de régression de degrés différents. Cependant, l'utilisation de polynômes de régression de degré élevé peuvent conduire à des courbes irréalistes, principalement à leurs extrémités. Une autre critique qu'il convient de formuler à la méthode d'investigation qui est discutée est la difficulté de formuler un critère acceptable pour le choix des stations qu'il convient de retenir. Celui-ci est fixé arbitrairement, selon les stations existantes; mais rien n'indique que, si d'autres mesures venaient s'ajouter à l'échantillonnage, les résultats seraient similaires. Ensuite, la recherche de pentes de régression sur des périodes courtes peut également conduire à des erreurs qui peuvent facilement se présenter si la période choisie est plus brève que celle qui caractérise une variation cyclique. Enfin, l'utilisation de plusieurs types d'appareils, la possibilité d'un décalage progressif par rapport à la calibration des spectromètres, et le manque d'homogénéité dans la localisation géographique des postes d'observations peuvent conduire à des valeurs erronées. Le nombre de stations dans l'hémisphère sud est, par exemple, trop petit pour conclure avec certitude sur l'amplitude de variations à l'échelle hémisphérique.

TABLEAU 4.8.- Analyse des observations de la quantité intégrée de l'ozone
(période 1964 - 1970).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
1	76	- 10,2	8,0	399,5
2	69	- 2,6	12,2	358,1
3	53	16,8	8,4	348,1
4	49	13,3	7,4	384,1
5	72	- 5,7	5,4	333,1
6	73	7,3	5,9	353,7
7	80	- 0,5	7,0	340,3
8	84	- 3,5	5,8	344,9
9	79	48,1	6,6	308,4
10	84	- 7,1	4,7	361,8
11	82	39,2	8,4	371,3
12	84	1,7	4,7	357,5
13	84	7,6	6,2	340,7
14	79	2,9	4,1	332,8
15	80	- 0,5	4,3	362,9
16	72	- 6,3	9,6	350,1
17	84	- 3,4	5,6	373,0
18	82	25,2	6,0	309,5
19	84	8,8	3,3	331,4
20	84	0,9	3,8	341,5
21	82	1,0	3,5	336,3
22	83	9,8	3,1	339,2
23	82	3,4	3,1	351,5
24	82	5,4	2,7	333,0
25	84	- 4,4	3,5	323,3
26	55	- 3,9	3,2	297,0
27	84	- 1,5	2,8	293,2

TABLEAU 4.8.- (suite 1).

N° Station	Nombre de mois d'observation	Pente de la droite de régression (% dec ⁻¹)	Ecart-type (unités Dobson)	Moyenne (unités Dobson)
28	84	- 10,8	1,5	279,1
29	84	1,3	1,3	268,0
30	84	11,7	1,5	263,2
31	83	7,2	0,6	261,8
32	78	- 1,4	1,3	261,0
33	84	4,1	1,9	292,6
34	84	1,0	3,0	320,6
35	58	51,5	7,1	362,2
36	26	22,3	6,9	301,2
37	45	9,1	5,3	312,5
38	50	10,6	5,2	309,3

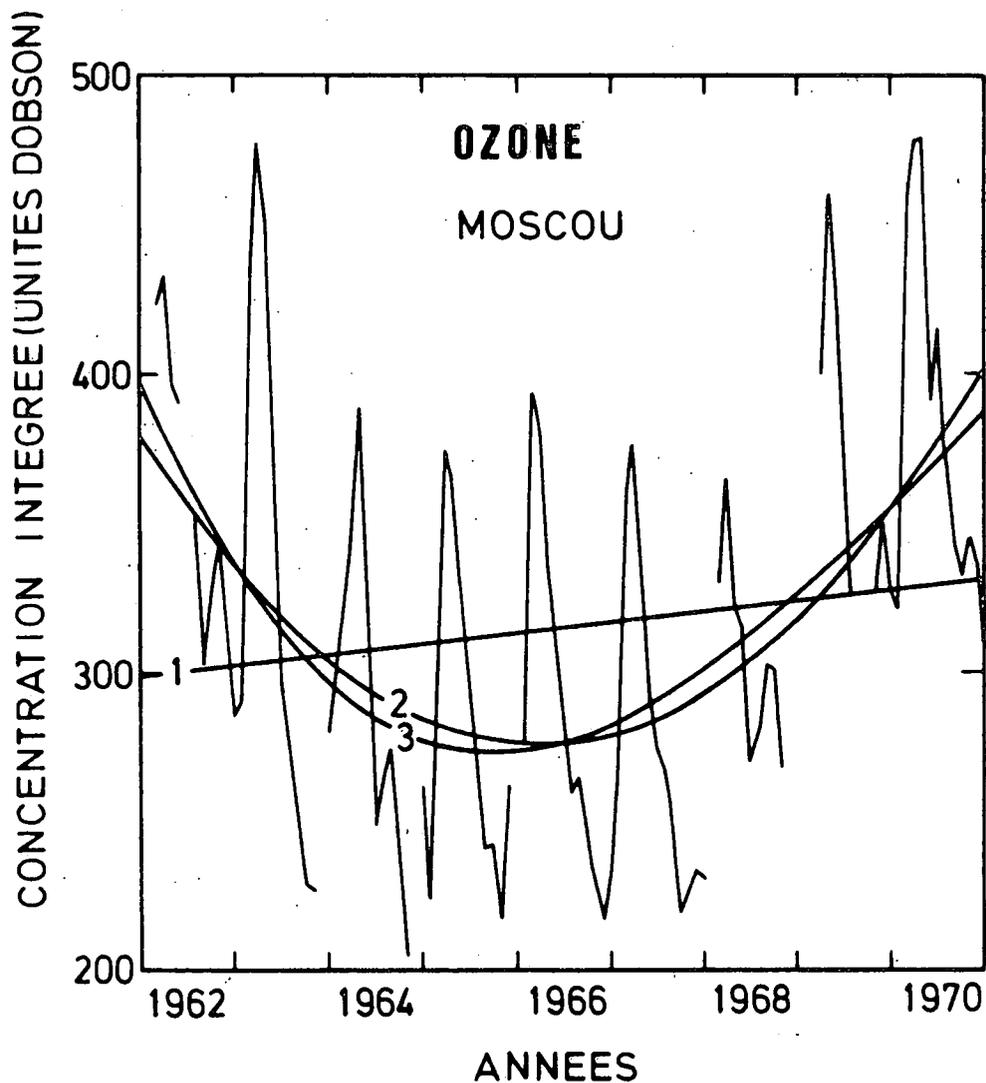


Fig. 4.18. - Courbes de régression du 1er, 2e et 3e degré déterminées à partir des observations de la quantité totale d'ozone au-dessus de la station de Moscou.

En conclusion de cette première analyse, on note que jusqu'à la fin de la campagne d'explosions nucléaires, la moyenne (non pondérée) des pentes de régression des données d'ozone indique une diminution de la quantité de ce gaz. Ceci est donc en accord avec les résultats de Johnston et al (1973). Mais, la méthode d'investigation apparaît à ce point dangeureuse qu'il faut émettre de sérieuses réserves sur cette conclusion; en particulier, il n'est pas possible de préciser comment et à quel moment s'effectue cette décroissance au cours de la période 1957-1962. En d'autres termes, les résultats obtenus par cette technique ne permettent pas d'affirmer qu'il existe un effet des bombes atomiques sur l'ozone atmosphérique.

On est donc amené à faire appel à une méthode d'analyse plus élaborée; il s'agit d'une technique similaire à celle qui a été utilisée par Angell et Korshover (1973). A cette fin, on regroupe les stations d'observation_ selon le découpage de la surface terrestre évoqué précédemment (tableau 4.4) et on construit pour chacune des zones considérées l'évolution de la quantité moyenne d'ozone. Pour déterminer cette moyenne, on procède de la manière suivante : on établit dans chaque zone et pour chaque mois une valeur qui est donnée par la moyenne des valeurs mensuelles de chacune des stations appartenant à la zone considérée. Lorsque, pour une station, un certain nombre de valeurs sont marquantes, on adopte pour celles-ci une valeur mensuelle de remplacement; cette dernière est déterminée par la moyenne, calculée sur toutes les années d'observations, des données d'ozone pendant le mois considéré. La figure 4.19 montre l'évolution de la quantité intégrée de l'ozone dans les 3 régions de l'hémisphère Nord et dans l'hémisphère sud. On retrouve bien les caractéristiques propres aux différentes latitudes : près de l'équateur, la quantité d'ozone est voisine de 260 unités Dobson et l'amplitude de la variation annuelle n'est guère supérieure à 15 pour cent de la valeur moyenne; dans les régions polaires, cette dernière est proche de 350 unités Dobson et l'amplitude de la variation annuelle est de l'ordre de 60 pour cent; aux latitudes moyennes, la concentration intégrée est caractérisée par une grande régularité et une variation annuelle de l'ordre de 30 pour cent de la valeur moyenne; enfin, dans l'hémisphère Sud, la quantité moyenne de la colonne d'ozone est légèrement supérieure à 300 unités Dobson et sa variation relative est de l'ordre de 20 pour cent.

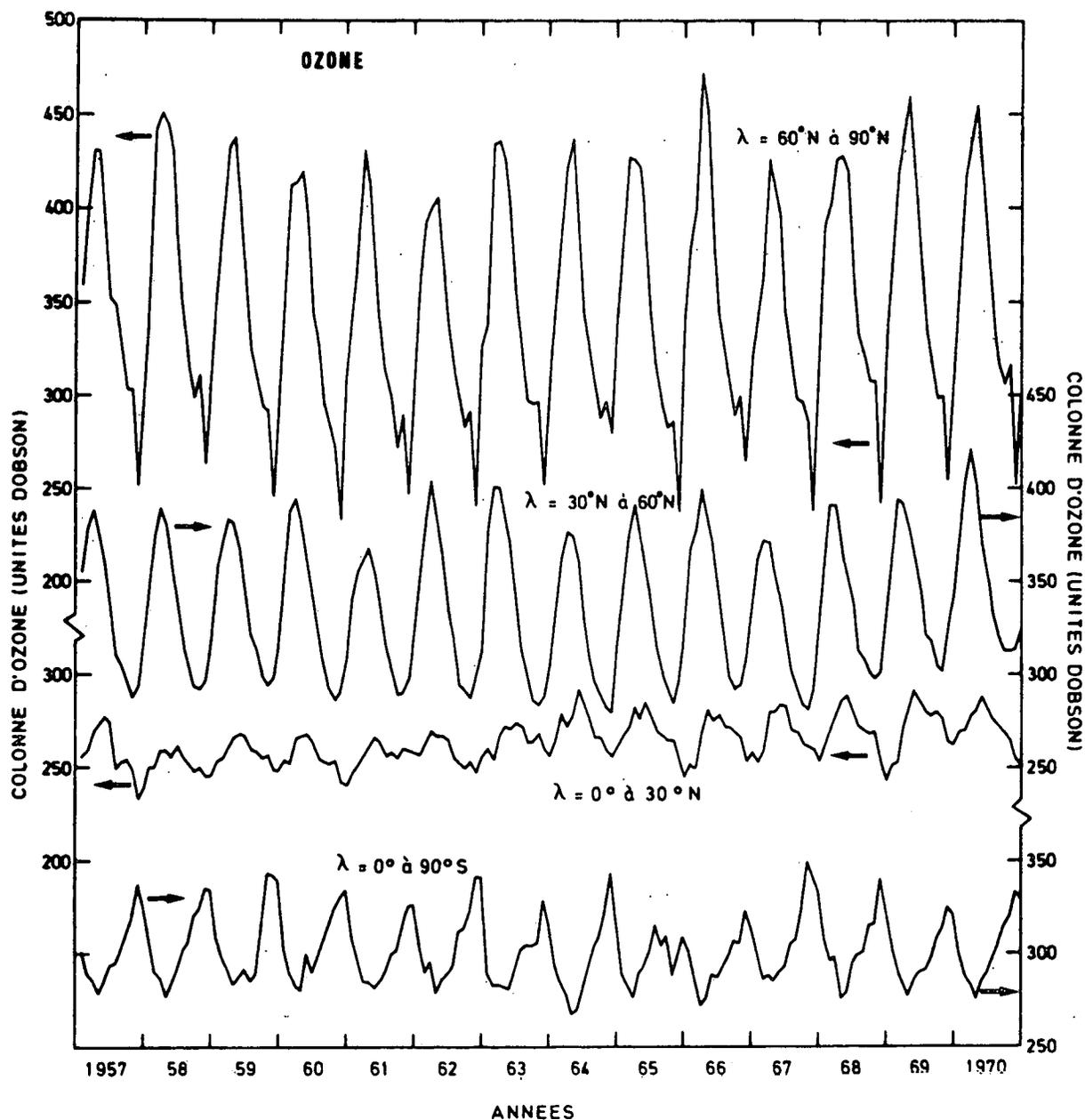


Fig. 4.19.- Evolution entre 1960 et 1971 de la quantité intégrée d'ozone déterminée en moyennant les données des stations indiquées au tableau 4.4, après les avoir groupées selon 4 régions distinctes correspondant aux latitudes $\varphi = 60^{\circ}\text{N}$ à 90°N ; 30°N à 60°N ; $\varphi = 0^{\circ}$ à 30°N ; $\varphi = 0^{\circ}$ à 90°S .

Pour tenter d'isoler un éventuel effet des bombes atomiques, il faut d'abord filtrer les variations naturelles de l'ozone dont les périodes sont bien connues. Si les fluctuations journalières de la quantité d'ozone, engendrées par les différentes conditions météorologiques n'apparaissent plus dans les moyennes mensuelles, les données de la figure 4.19 indiquent clairement l'existence d'une variation annuelle. Celle-ci peut être aisément filtrée par un lissage sur 12 mois qui conduit aux résultats, qui sont représentés à la figure 4.20. Si, à titre d'exemple, on examine les variations de la concentration intégrée d'ozone aux latitudes moyennes ($\varphi = 30^\circ \text{ N}$ à 60° N), on observe clairement l'existence d'un cycle dont la période est comprise entre 2 et 3 ans. Il s'agit de l'oscillation quasi bi-annuelle de l'ozone dont on a parlé au chapitre 1. Pour s'affranchir de telles variations et ne conserver que les effets à long terme ou ceux qui ne présentent pas de caractère périodique, on réalise un lissage sur 36 mois des données de départ; on obtient ainsi les résultats de la figure 4.21.

Si, dans un premier temps, on examine les données provenant des latitudes moyennes, on observe une constance remarquable de la concentration intégrée d'ozone jusqu'à la moitié des années 60 puis un accroissement très net à l'approche des années 70. En particulier, aucun effet n'apparaît à la suite des campagnes d'explosions de 1961 et 1962.

Dans les régions équatoriales où quelques 37 MT ont explosé au début des années 60, on observe un accroissement régulier de la quantité d'ozone avec un effet plus marqué au lendemain de la campagne d'explosions. En d'autres termes, les bombes américaines ne semblent pas avoir détruit, à l'échelle globale, une quantité appréciable de l'ozone atmosphérique.

L'examen des données aux hautes latitudes doit conduire aux conclusions les plus marquées; c'est dans ces régions, en effet, que les explosions ont été les plus intenses (300 MT). La courbe $\varphi = 60^\circ \text{ N}$ à 90° N de la figure 4.21 indique une décroissance appréciable de l'ozone entre 1958 et fin 1960 (près de 5 pour cent en 3 ans) mais celle-ci est interrompue au

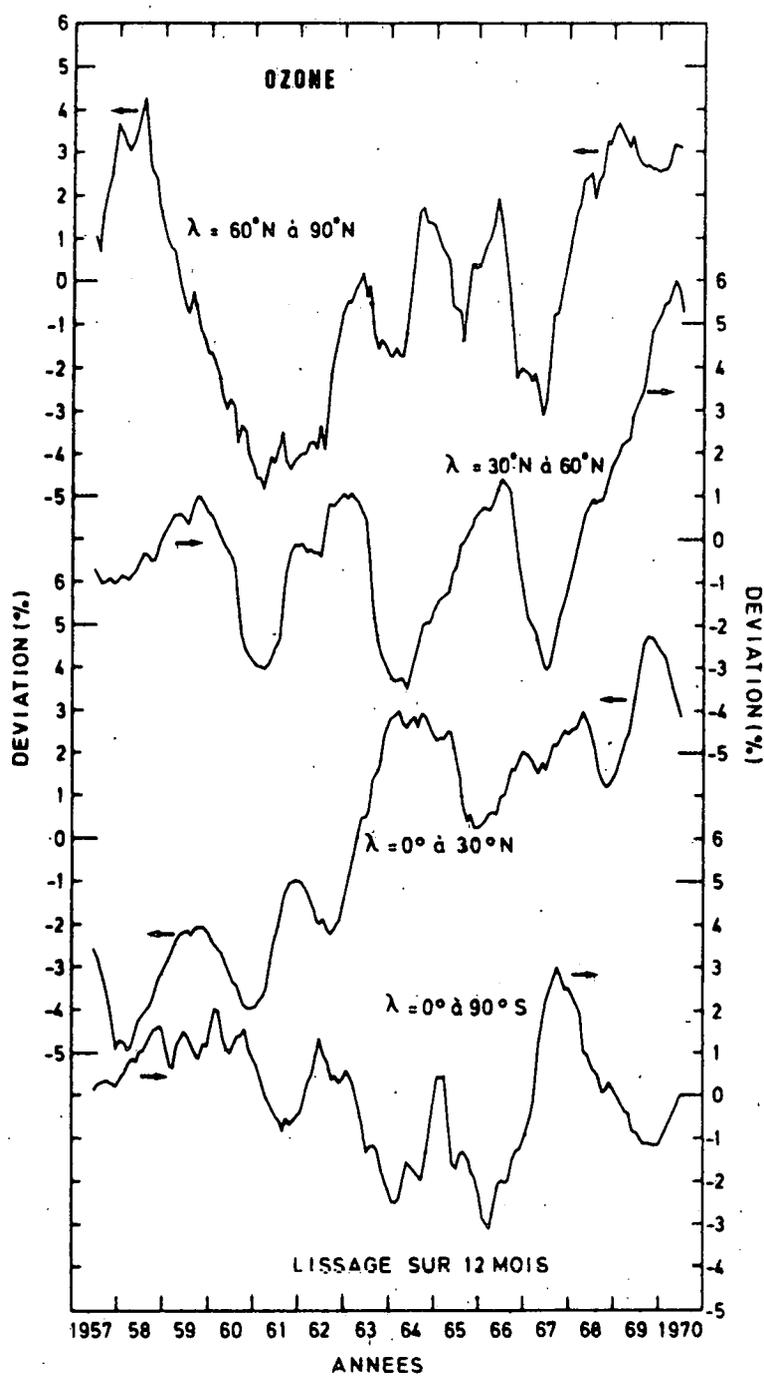


Fig. 4.20.- Variation relative de la quantité intégrée d'ozone entre 1960 et 1971, après avoir filtré les données de la fig. 4.19 par un lissage sur 12 mois.

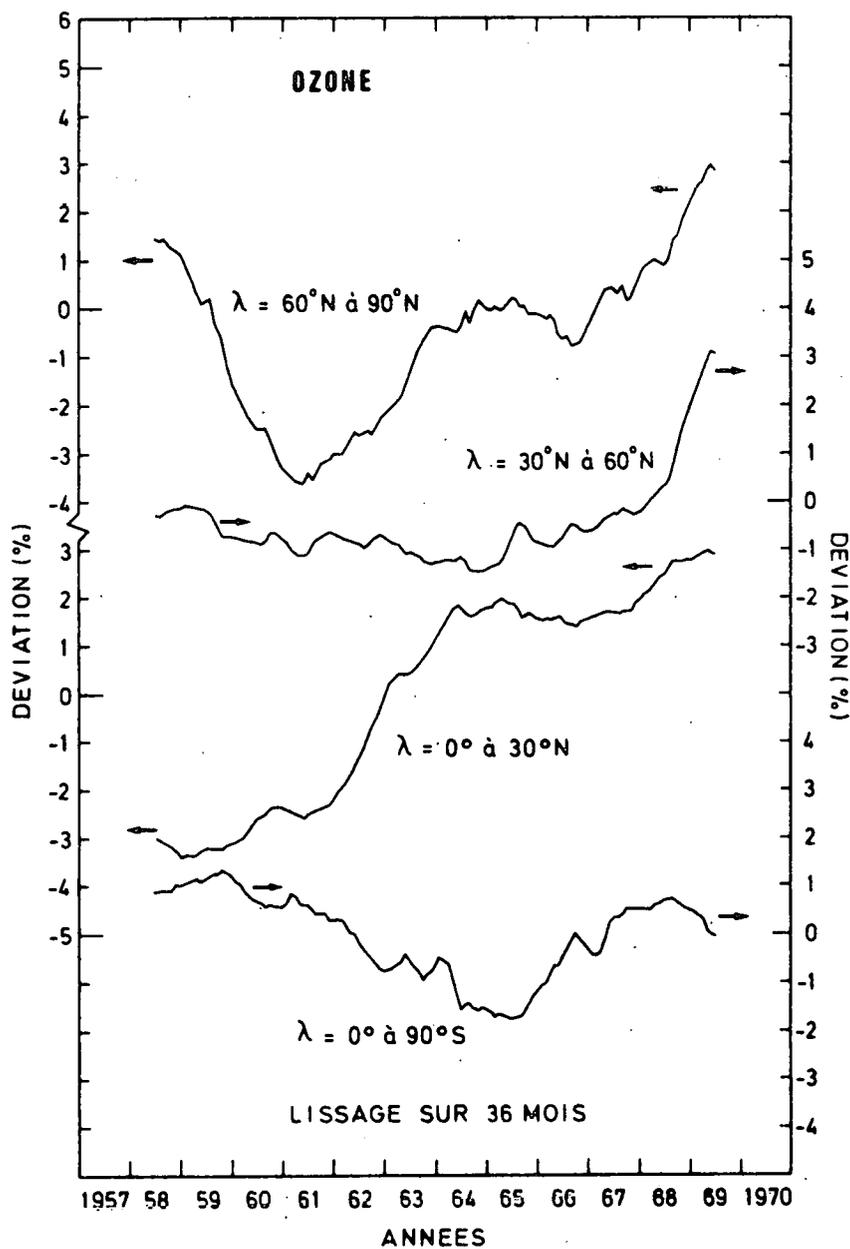


Fig. 4.21.- Variation relative de la quantité intégrée d'ozone pendant les années 60, après avoir filtré les données de la fig. 4.19 par un lissage sur 36 mois.

moment où débutent les campagnes d'essais nucléaires. Pendant les 2 années qui connaissent les explosions intenses, la quantité d'ozone reste approximativement constante, mais, dès la campagne d'expériences terminée, elle se met à croître jusqu'en 1970. Il est donc logique qu'en utilisant une méthode de régression linéaire, Johnston et al aient trouvé une pente négative au début des années 60 mais la technique utilisée ici montre qu'en réalité, la diminution très prononcée de l'ozone, à haute latitude, s'est effectuée avant l'injection de NO par les bombes atomiques.

Afin de préciser ces différents résultats, il est intéressant de ramener l'explosion de toutes les bombes à une origine de temps commune et de déterminer, à partir de l'observation la "courbe de réponse" de l'ozone. A cet effet, on calcule la valeur N_J de la concentration intégrée de l'ozone au mois J en moyennant les valeurs de la quantité d'ozone enregistrées à haute latitude, J mois après l'explosion de chacune des bombes et en pondérant ces moyennes par l'intensité Y_i des explosions, (l'indice i caractérise le mois au cours duquel la puissance équivalente des bombes a été dissipée dans l'atmosphère). La colonne d'ozone N_J est donnée par

$$N_J = \frac{\sum_i Y_i \tilde{N}_{i+J}}{\sum_i Y_i} \quad (4.17)$$

où \tilde{N}_{i+J} est la colonne d'ozone au mois $i + J$, après lissage sur 12 mois (fig. 4.22, $\phi = 60^\circ \text{ N} - 90^\circ \text{ N}$). La courbe obtenue (figure 4.22) montre qu'en général, la quantité d'ozone est croissante avant les explosions et que cette augmentation se poursuit au moins pendant les 2 années qui suivent les détonations. A aucun moment, la colonne d'ozone ne devient inférieure à ce qu'elle est au moment de l'explosion.

La pondération de la moyenne N_J par la puissance des bombes est sujette à caution. Rien n'indique, en réalité, que l'effet présumé des explosions sur l'ozone atmosphérique varie proportionnellement à Y. On doit en effet remarquer qu'au-delà d'un certain nombre de mégatonnes, le nuage se stabilise (voir fig. 4.6) à une altitude plus élevée que celle qui est

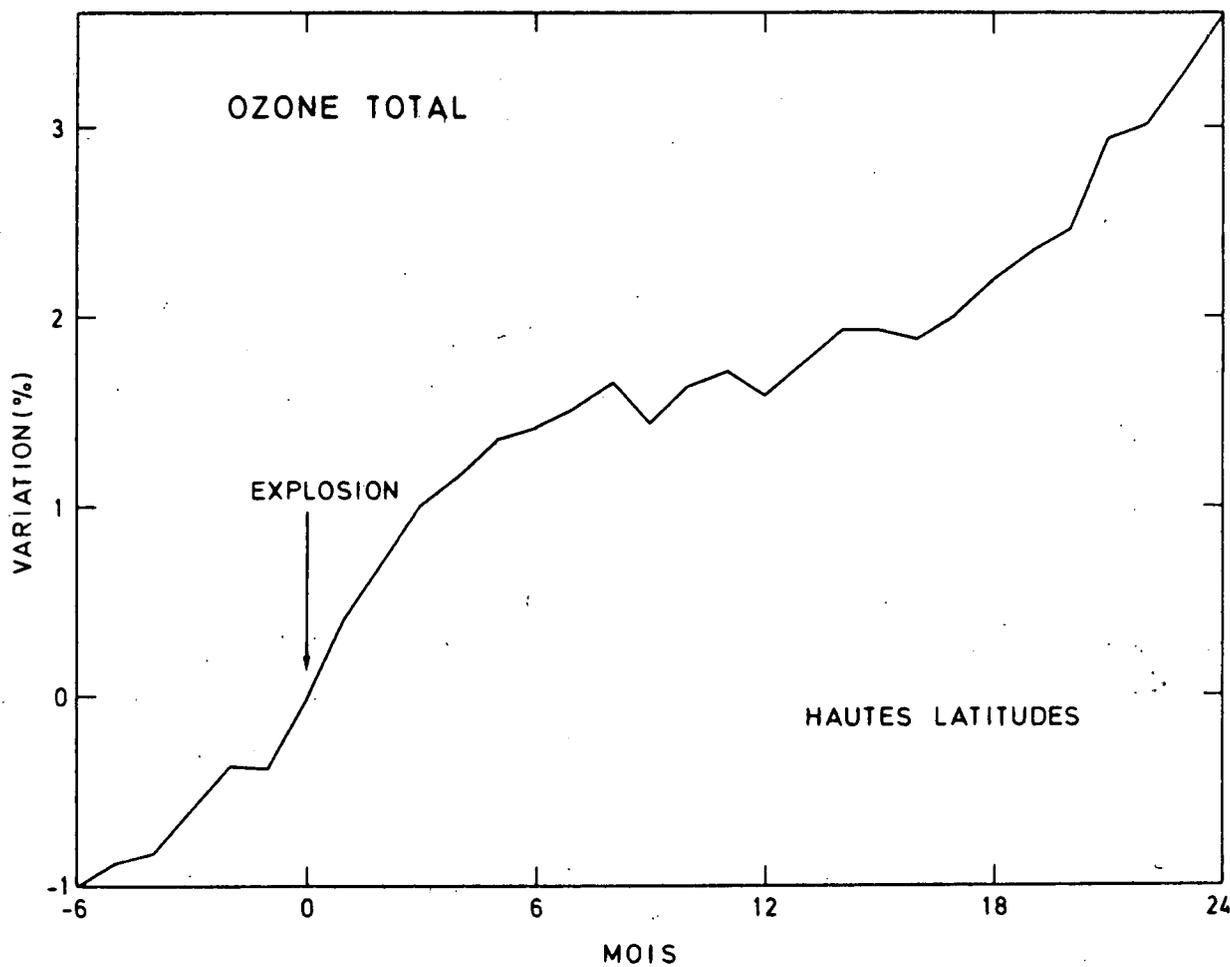


Fig. 4.22.- Evolution en valeur relative de la quantité d'ozone aux hautes latitudes ($\varphi = 60^\circ$ à 90° N), en ramenant à l'origine ($t = 0$) toutes les explosions nucléaires de la période (1961-1962). Le calcul est effectué à partir des données de la fig. 4.19 selon la méthode décrite dans le texte.

caractéristique du maximum de molécules d'ozone; une bombe très intense peut donc avoir un effet moindre qu'une bombe d'intensité moyenne. D'autre part, les conditions de la détonation (en particulier l'altitude) ne sont pas toutes identiques et une pondération plus précise mais difficile à établir devrait être pratiquée. Cependant, le résultat présenté à la figure 4.22 ne serait pas sensiblement modifié. On doit donc conclure que, même dans les régions proches du champ d'expérimentation nucléaire, on n'observe pas d'effet réel des bombes sur la quantité d'ozone atmosphérique.

Si, pour terminer cette analyse, on examine les données moyennes de l'hémisphère Sud, il faut d'abord insister sur le fait que le nombre de stations opérationnelles est très petit. Les résultats doivent donc être considérés avec toute la précaution requise. La figure 4.21 ($\varphi = 0$ à 90° S) montre qu'on assiste entre 1959 et 1964 à une décroissance de la quantité d'ozone suivie d'une remontée très nette jusqu'à la fin de 1967. Une telle courbe, si elle représentait la situation de l'hémisphère Nord, inciterait à conclure à un effet des bombes. Mais, comme ce comportement est caractéristique de l'hémisphère Sud dans laquelle peu d'oxydes d'azote ont été injectés par les bombes, il faut conclure que l'ozone peut varier de plusieurs pour cent sans que la cause ne puisse être attribuée à l'explosion des bombes atomiques dans l'atmosphère.

4.5. CONCLUSIONS

L'explosion des bombes atomiques dans l'atmosphère permet, en principe, une vérification expérimentale in situ de la destruction d'ozone par les oxydes d'azote. L'échauffement de l'air engendré par la détonation nucléaire conduit, en effet, à la formation de grandes quantités de NO qui se dispersent et se transforment en d'autres composés azotés.

La détermination de la production du monoxyde d'azote est complexe. Il faut, en effet, envisager les différents types de dissipation de l'énergie libérée lors de l'explosion (radiation, onde de choc, échanges par turbulence)

et tenir compte d'une éventuelle production supplémentaire de NO par les radiations ionisantes produites par les bombes. Les travaux qui ont abordé cette question présentent des conclusions très diverses, de sorte qu'il n'est pas possible d'adopter une valeur précise de la production de NO. Une incertitude d'au moins un facteur 10 doit, semble-t-il, être retenue. D'autre part, des mécanismes de destruction qui ne sont généralement pas pris en compte dans ces études pourraient réduire la durée de vie des oxydes d'azote à proximité du nuage atomique.

La distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote produits lors des explosions nucléaires n'a jamais été observée et on ne possède donc pas de données sur la teneur réelle dans la stratosphère du NO_y produit par les bombes. On doit donc se limiter à une simulation de la dispersion de ces gaz à partir des mesures de la quantité de ¹⁴C qui est connue. Cette approche introduit une nouvelle limitation dans la précision de l'analyse car les comportements du carbone et de l'azote non apparié ne sont pas nécessairement tout à fait identiques.

La couche d'ozone n'a, semble-t-il, pas subi de graves altérations à la suite des détonations dans l'atmosphère. Les effets à court terme, à proximité du nuage atomique ne sont pas significatifs si on analyse les observations de la colonne d'ozone, à partir des satellites. Pour estimer les effets à plus long terme et à l'échelle planétaire, il faut procéder à une analyse des données fournies par le réseau mondial des stations d'observation. Les conclusions obtenues par les auteurs qui ont traité cette question sont quelquefois contradictoires mais, dans certains cas, des réserves doivent être formulées au sujet de la technique d'analyse qui est adoptée. Il convient d'ailleurs d'insister sur les précautions qu'il s'agit de prendre dans l'interprétation des résultats fournis par une analyse statistique des données d'ozone. En effet, les stations d'observation ne sont pas réparties uniformément autour de la Terre et la qualité des mesures qui y sont effectuées peut être inégale. De plus, il existe des variabilités saisonnières ou même journalières qui ne sont pas toujours parfaitement supprimées par le lissage des données et qui peuvent conduire à des imprécisions. Enfin, lorsque de

nombreuses stations sont rassemblées dans une région de la Terre, les variations à long terme que l'on détermine pourraient être associées à des mouvements atmosphériques à caractère local et ne pas être représentatifs des changements globaux de l'ozone.

La méthode utilisée dans ce travail consiste à traiter séparément les stations d'observation par région géographique. L'examen des données aux latitudes élevées doit conduire aux conclusions les plus significatives puisque c'est dans ces régions que les explosions ont été les plus intenses. Or, il apparaît que, si une décroissance de la quantité d'ozone est observée à partir de 1958, elle est interrompue au moment où débutent les campagnes d'explosions. D'autre part, la quantité d'ozone, durant les années 60, se caractérise par une constance remarquable aux latitudes moyennes et par un accroissement très marqué dans les régions équatoriales et tropicales où, pourtant, une quantité sensible de NO pourrait avoir été injectée en 1962. La seule diminution d'ozone observée au lendemain des campagnes d'explosions se situe dans l'hémisphère sud, c'est-à-dire dans la zone qui a été épargnée pendant les séries d'expériences en 1961 et 1962.

De toute manière, quelles que soient les fluctuations constatées, il faut être prudent lorsqu'il s'agit de leur attribuer une cause déterminée. Des cycles naturels, comme celui de l'activité solaire, ou des perturbations extérieures comme l'injection sporadique d'une grande quantité de protons solaires, peuvent engendrer des variations irrégulières de l'ozone sans rapport avec l'activité humaine.

En conclusion, malgré une analyse détaillée, il n'est possible ni de confirmer ni d'infirmer l'efficacité réelle du cycle catalytique des oxydes d'azote dans la stratosphère. S'il apparaît que la couche d'ozone n'a pas été sensiblement perturbée à la suite des explosions nucléaires, rien n'indique que la quantité de NO effectivement injectée dans la stratosphère a été suffisante pour engendrer un effet détectable.

CHAPITRE 5

L'EFFET D'UNE INJECTION ARTIFICIELLE D'OXYDES D'AZOTE PAR LES AVIONS

VOLANT DANS LA STRATOSPHERE

5.1. INTRODUCTION

En dehors des mécanismes de production d'oxydes d'azote dans la stratosphère, qui ont été discutés précédemment, il convient d'examiner l'influence possible des molécules azotées qui pourraient être introduites dans les années à venir par les véhicules qui sillonneront la stratosphère. C'est ainsi que récemment, l'attention a été attirée sur les effets que pourrait engendrer la flotte des avions supersoniques qui voleront entre 15 et 20 km d'altitude et dont les moteurs émettront une certaine quantité d'oxydes d'azote. Johnston (1971) a indiqué que l'augmentation prévue de ces oxydes azotés pourrait engendrer une diminution de la quantité d'ozone de l'ordre d'un facteur 2. Le flux de la radiation ultraviolette de longueur d'onde voisine de 300 nm serait alors considérablement accru et engendrerait une modification alarmante de l'équilibre écologique. En particulier, le nombre de tumeurs cancéreuses de la peau de l'homme blanc serait sensiblement augmenté.

Les conclusions de Johnston (1971) ont été jugées hâtives en raison de la simplification du schéma adopté dans son étude. En particulier, le calcul de la distribution des composés azotés est trop sommaire pour être acceptable; le nettoyage de la stratosphère par l'acide nitrique n'est pas pris en compte. Mais, le modèle est surtout faussé par l'omission de l'effet du transport qui joue un rôle fondamental dans la stratosphère inférieure.

Ce premier travail a cependant eu le mérite de susciter des études plus poussées. Il est en effet apparu que la question ne pouvait être résolue qu'en envisageant simultanément les différents aspects du problème très complexe de l'émission et de la dispersion des effluents de moteur.

Les avions futurs voleront en majeure partie dans la stratosphère inférieure. Ceux qui se meuvent à des vitesses subsoniques (par ex. le Boeing 747) volent en général au voisinage de la tropopause; en hiver, aux latitudes moyennes et élevées, ils pénètrent la plupart du temps de

quelques centaines ou milliers de mètres dans la stratosphère (Downie 1974). Les avions supersoniques civils conçus à ce jour, Concorde et Tupolev 144, volent à des altitudes de plafond de 17 km. Enfin, les versions futures des avions supersoniques pourront sillonner la stratosphère à 20 ou 22 km d'altitude et les avions hypersoniques qui verront peut-être le jour pourraient voler aux alentours de 30 km (fig. 5.1).

Il est difficile de prévoir l'effectif des véhicules stratosphériques d'ici à la fin du XXe siècle. Divers modèles économiques ont été élaborés par les constructeurs d'avions américains (Boeing, Douglas, Lockheed) ou à l'Université de Californie (English, 1974). Les résultats sont à la fois diversifiés et incertains car ils dépendent de la conjoncture économique dont il est difficile de prévoir l'évolution. Selon les modèles envisagés, le nombre d'avions supersoniques en 1990 serait compris entre 200 et 1000 et, au début du XXIe siècle, entre 100 et 20000. Le département des Transports des Etats-Unis utilise dans ses estimations pour 1990 une flotte conventionnelle de 500 avions supersoniques dont 175 du type existant (Concorde ou Tupolev 144) et 325 d'une version plus élaborée (AST). Si cette dernière prédiction peut être retenue à titre d'ordre de grandeur, il convient cependant de rester prudent et de considérer dans les modèles le nombre d'avions comme un paramètre variable.

Ces quelques considérations montrent la difficulté de prédire la distribution verticale du taux de production des effluents d'avions. Celle-ci dépend en effet directement du type d'avions utilisés. English indique que si l'avion supersonique avancé (AST) est construit dans les prochaines années, il faut envisager des productions artificielles de gaz localisées essentiellement entre 9 et 12 km d'une part (avions subsoniques) et entre 21 et 24 km d'autre part (avions supersoniques). Si cependant, l'avion du type AST n'est pas produit, il faudra envisager, dans les prochaines années, une importante émission d'effluents entre 15 et 18 km. Ici aussi, une étude paramétrique s'impose.

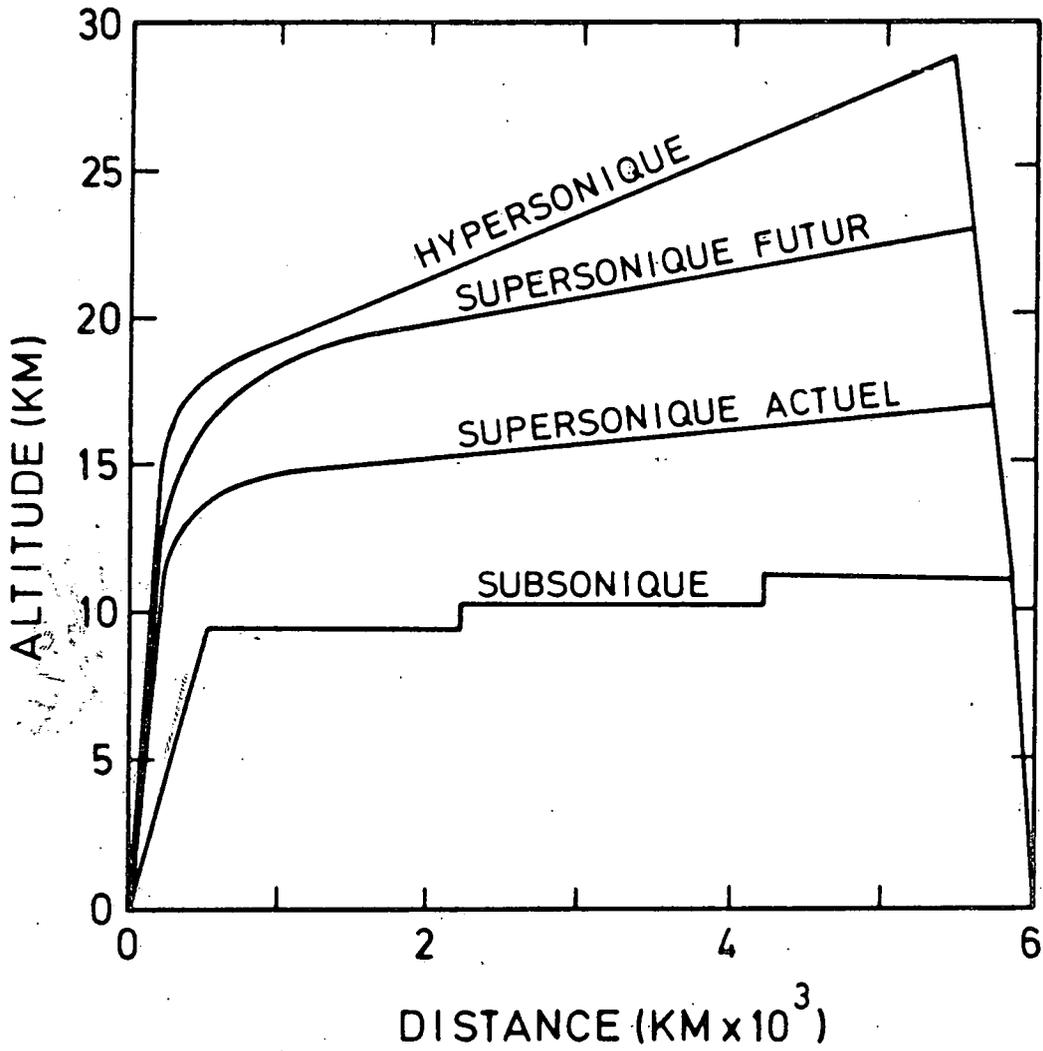


Fig. 5.1.- Profil de l'altitude de vol de différents types d'avions sur un trajet de 6000 km. D'après Broderick et al (1973).

Les routes empruntées par les avions dépendent de la rentabilité des lignes aériennes et donc de la concentration des pôles économiques. L'étude prospective de English (1974) montre que les couloirs les plus fréquentés se situent au-dessus de l'Atlantique Nord mais qu'il existera également, dans la stratosphère, un trafic important entre l'Europe et l'Amérique centrale ou l'Afrique, au-dessus du continent soviétique et au-dessus de l'océan Pacifique. On pourra donc dans une étude à l'échelle du globe simuler de manière approximative le passage des avions par un vaste couloir localisé tout autour de la terre, axé à 45° de latitude Nord et large de quelque 2000 km.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'émission et la dispersion à petite et à grande échelle des effluents d'avions et, en particulier, d'estimer l'effet des oxydes d'azote produits par les moteurs sur l'ozone de la stratosphère. Après avoir établi, à partir des données fournies par les motoristes, la quantité et la teneur des gaz émis par les avions, on envisage successivement les diverses étapes de la dispersion de ces gaz. Il faut, en effet, considérer plusieurs régimes successifs dont les caractéristiques sont résumées au tableau 5.1. Pendant les premières fractions de secondes qui suivent l'éjection des gaz, la concentration de ceux-ci et la température sont suffisamment élevées pour que les réactions chimiques entre les gaz émis puissent être rapides. En particulier, il faut étudier le comportement des oxydes d'azote pendant cette courte période au cours de laquelle les radicaux hydroxyles sont abondants et pourraient conduire à la formation d'acide nitrique. Dès que le diamètre du sillage atteint grosso modo la dimension de l'avion, les gaz émis sont suffisamment dilués et leur température suffisamment proche de celle de l'atmosphère pour que les mécanismes chimiques puissent être négligés. Le sillage se disperse alors sous l'effet des tourbillons engendrés par l'avion. Enfin, quelques minutes après le passage de ce dernier, ce sont les mécanismes propres de l'atmosphère, et en particulier la diffusion turbulente, qui assurent la dispersion des gaz émis. Les réactions aéronomiques à grande constante de temps, discutées aux chapitres 1 et 2 doivent être prises en considération dans cette phase du problème.

TABLEAU 5.1.- Caractéristiques de la dispersion des effluents d'avions.

Echelles de temps	Mécanismes de dispersion	Caractéristiques
<p>régime du jet $t < 1 - 10s$</p>	<p>Période dominée par l'éjection des gaz.</p>	<p>Température élevée Effluents concentrés. Réactions chimiques jouent un rôle important.</p>
<p>Micro-échelle $t < 10^3s$</p>	<p>régime tourbillonnaire $1 - 10 s < t < 10-100s$</p> <p>Dispersion par le tourbillon dans le sillage de l'avion</p>	<p>$T \sim T$ stratosphère chimie peut être négligée.</p>
<p>régime de la dispersion $10-100s < t < 10^3s$</p>	<p>Dispersion par les mécanismes atmosphériques efficaces à petite échelle</p>	<p>$T = T$ stratosphère chimie peut être négligée.</p>
<p>Méso-échelle $10^3s < t < 10^6s$</p>	<p>Dispersion essentiellement par diffusion turbulente</p>	<p>Mécanismes de transport prépondérants vis-à-vis des réactions chimiques</p>
<p>Macro-échelle $t > 10^6s$</p>	<p>Dispersion par la circulation générale de l'atmosphère (vents, diffusion turbulente à grande échelle).</p>	<p>Transport et chimie doivent être pris en compte. Effet de NO_x sur l'ozone.</p>

Une synthèse des données fournies par les motoristes sur la teneur des gaz émis est présentée au paragraphe 5.2. Ensuite, les mécanismes de dispersion à l'échelle locale sont décrits au paragraphe 5.3 et la dispersion des sillages à l'échelle du couloir de vol est alors étudiée au paragraphe 5.4 par un modèle simple de diffusion turbulente. Enfin, au paragraphe 5.5., l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone atmosphérique est estimé à l'aide du modèle mathématique décrit au chapitre 3.

5.2. TENEUR DES GAZ EMIS PAR LES MOTEURS D'AVIONS

La quantité globale des gaz émis par unité de temps dans l'atmosphère par une flotte d'avions dépend directement du nombre N d'avions qui composent cette flotte, du nombre M de moteurs par avion, de la consommation \dot{w} de chaque moteur, de l'indice d'émission EI du gaz que l'on considère et de la fraction journalière moyenne f_r pendant laquelle volent les avions. Pour un gaz i , on peut écrire que la production globale S_i exprimée en g/an est donnée par la relation

$$S_i = 8760 N M f_r \dot{w} EI_i \quad (5.1)$$

si \dot{w} est donné en kg/heure - moteur et EI_i en g de gaz i émis par kg de fuel consommé.

Dans l'approche du problème que l'on envisage ici, les résultats finaux seront exprimés en fonction du paramètre S_i pour être indépendants des caractéristiques des avions et de leurs moteurs. Néanmoins, pour relier de manière approximative la production totale au nombre d'avions, on peut supposer que ceux-ci volent 7 heures par jour ($f_r = 7/24$) et qu'ils sont tous quadri-moteurs ($M = 4$). Il reste alors à connaître la consommation de kérosène et l'indice d'émission de chacun des constituants qui doivent être pris en considération dans l'étude des perturbations atmosphériques.

La consommation de kérosène par les moteurs d'avions dépend des conditions de vol. Elle décroît en même temps que la pression atmosphérique ambiante de telle manière que le taux de mélange air/kérosène soit constant à l'entrée de la chambre de combustion. Broderick et al (1973) ont suggéré un profil de consommation pour un avion volant de New York à Paris (fig. 5.2). Dans le cas de Concorde (moteur Olympus 593 Mk 602), la valeur de 5000 kg/heure-moteur peut être adoptée. Ce chiffre est approximativement deux fois plus élevé que celui qui se rapporte au Boeing 747 mais il est trois fois inférieur à celui qui est généralement adopté comme hypothèse pour le futur avion supersonique américain (Johnston, 1971).

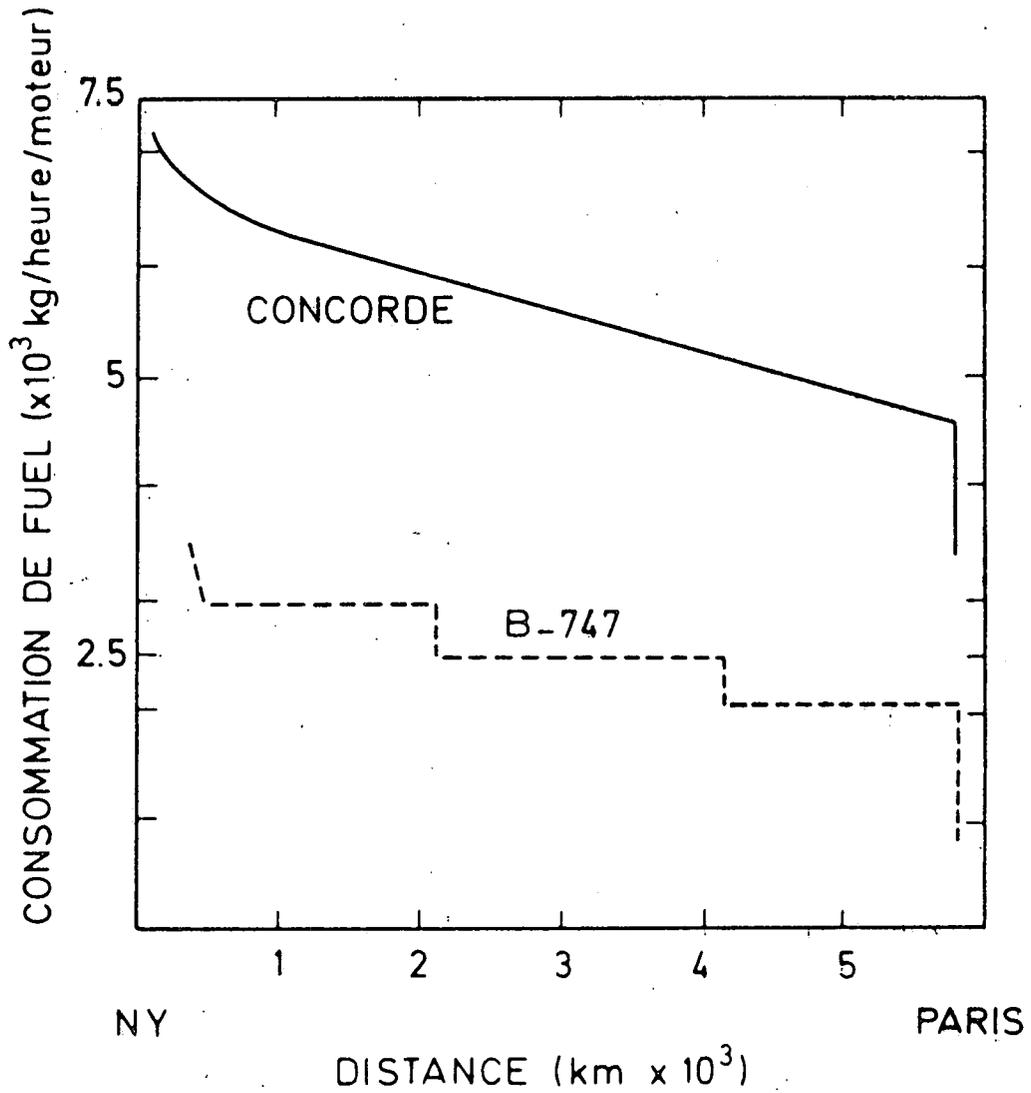


Fig. 5.2.- Consommation d'un avion du type Concorde et du type Boeing 747 sur un trajet de 6000 km. Modèle établi par Broederick et al (1973).

La formation des gaz polluants dans les moteurs a été étudié par de nombreux auteurs (voir par exemple Sawyer et al, 1969; Grobman, 1971; Barrère, 1973; Eberius et Just, 1973; Quilleveré, 1973). Elle dépend essentiellement des conditions qui règnent dans la chambre à combustion en amont de la turbine du moteur et quelque peu de la composition du kérosène. Cette chambre comprend essentiellement deux zones dans lesquels les phénomènes sont très différents. Dans la première d'entre elles, la zone primaire, le kérosène et l'air sont mélangés et le fuel est brûlé à près de 90%. Dans la zone secondaire; une quantité supplémentaire d'air est introduite pour réduire la température des gaz à un niveau acceptable pour la turbine; en même temps, l'efficacité de la combustion atteint 99,9 pour cent (régime nominal).

Les produits de la combustion sont généralement classés en cinq catégories. Les deux premières regroupent plus de 99,9% des gaz émis mais ce sont les trois dernières catégories qui reprennent les polluants potentiels. Le tableau 5.2 indique les diverses particules gazeuses ou solides émises à l'issue de la combustion ainsi que leur proportion approximative.

Le premier groupe d'éléments est constitué des gaz qui ont traversé le moteur sans être chimiquement altérés. Il en est ainsi de l'argon et de la majeure partie de l'azote moléculaire. La teneur en oxygène est donnée par la proportion de molécules de O_2 qui n'ont pas participé à la combustion.

Les éléments du deuxième groupe, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, résultent de l'oxydation complète des éléments premiers du kérosène, le carbone et l'hydrogène. Leur proportion est suffisamment élevée pour que leur effet sur l'atmosphère ambiante soit examiné.

Comme la combustion peut n'être pas complète, il faut envisager un troisième groupe d'éléments dont les principaux sont le monoxyde de carbone, l'hydrogène moléculaire, des hydrocarbures éventuellement oxydés

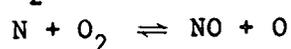
TABLEAU 5.2.- Produits de la combustion d'un moteur d'avion conventionnel
(d'après Grobman, 1971).

Type	Espèces	Teneur approximative
1. Air	N ₂	77 %
	O ₂	16,6 %
	Ar	0,9 %
2. Produits de la combustion complète	H ₂ O	2,7 %
	CO ₂	2,8 %
3. Produits de la combustion incomplète	CO	5 - 100 ppmv
	HC	1 - 20 ppmv
	HC partiellement oxydé	1 - 20 ppmv
	H ₂	5 - 100 ppmv
	particules	0,5 - 50 ppmv
4. Composés non hydrocarbonés	SO ₂ , SO ₃	1 - 10 ppmv
	métaux ou oxides métalliques	(5 - 20) x 10 ⁻³ ppm
5. Oxydes d'azote	NO, NO ₂	50 - 400 ppmv

partiellement et des particules carbonées à l'état solide. Le taux de production de ces effluents est fortement réduit lorsque la puissance des moteurs est accrue, c'est-à-dire lorsque le mélange s'enrichit (Sawyer et al, 1973).

Le quatrième groupe est constitué des éléments non carbonés qui sont libérés par le kérosène. Il s'agit essentiellement des oxydes de soufre, des oxydes métalliques et des particules de métal. La réduction de leur teneur implique un raffinement plus poussé du pétrole de base, ce qui est possible grâce à la technologie actuelle.

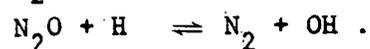
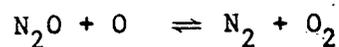
Enfin, le cinquième groupe comprend les oxydes d'azote qui retiennent particulièrement notre attention dans cette étude. A l'issue de la combustion, les oxydes azotés se trouvent sous forme de NO - probablement en majorité - ou de NO₂. Leur production pourrait résulter très partiellement de la présence de ces composés au sein même du kérosène. Mais le processus fondamental de la formation de NO se situe dans la zone primaire de la chambre de combustion (Heywood, 1971; Starkman et al, 1971). A haute température, en effet, le monoxyde d'azote est formé en présence d'oxygène par le processus de Zeldovich (1946)



et, en présence du radical hydroxyle, par la réaction



Dans les zones à température moins élevée, les mécanismes secondaires suivants doivent être pris en considération (Barrère, 1973)



Une analyse de Heywood et al (1971) indique que le temps de résidence de NO dans la zone primaire de la chambre à combustion est insuffisante pour que des conditions d'équilibre soient atteintes. De plus, pendant que le gaz se dilue et se refroidit dans la zone secondaire de combustion, la concentration de la molécule NO reste "gelée" à la valeur qu'elle a atteint à l'issue de la combustion dans la zone primaire.

La valeur des constantes cinétiques du processus de Zeldovich indique que le taux de production du monoxyde d'azote à l'intérieur des moteurs varie fortement avec la température. D'ailleurs la formation de NO n'apparaît que si cette température dépasse 1900 K. Mais, au-delà de cette valeur, le taux de production de NO est multiplié par un facteur 6 chaque fois que la température s'accroît de 100 K (Quillevéré et al, 1973). Un faible indice d'émission des oxydes d'azote implique donc un temps de séjour du mélange aussi bref que possible dans la zone à haute température de la chambre à combustion.

La quantité du dioxyde d'azote produite à l'intérieur des moteurs d'avions est encore mal connue. Le plupart des travaux (voir par ex. Caretto, 1968) admettent que cette quantité est très faible. Néanmoins les mesures récentes de Lazalier et Gearhart (1972) indiquent une valeur appréciable de NO₂ formé, quelle que soit la puissance de fonctionnement du moteur. Quillevéré et al (1973) suggèrent une transformation possible de NO en NO₂ dans la flamme de réchauffe du moteur. En raison des incertitudes qui subsistent, on considère en général la formation globale des oxydes d'azote (NO_x) que l'on exprime, conformément à l'usage, sous forme d'un taux de production massique rapporté à NO₂.

La quantité de NO_x formée au sein d'un moteur varie appréciablement tout au long de la croisière de l'avion. Après le décollage et jusqu'au moment où l'avion a atteint sa vitesse supersonique, elle s'accroît régulièrement en raison de l'augmentation de la température au sein de la chambre à combustion. Puis, lorsque la température de régime est

atteinte, elle se met à décroître puisqu'au fur et à mesure que l'avion poursuit sa route, son altitude augmente progressivement et donc la pression et la température au sein de la chambre à combustion diminuent régulièrement. A titre d'exemple, la figure 5.3 montre la valeur présumée de l'indice d'émission de NO_x pour Concorde sur un trajet New York Paris (Broderick et al, 1973). Les données correspondantes pour un Boeing 747 sont indiquées pour permettre une comparaison.

Dans les modèles théoriques qui tentent d'estimer l'impact sur l'atmosphère d'une flotte d'avions, il convient de se donner des valeurs moyennes des indices d'émission. Le tableau 5.3 indique les données dont on fait usage dans ce travail pour différents types de moteur. Enfin, en adoptant ces derniers chiffres, la production annuelle des effluents par une flotte de 500 Concorde est estimée au tableau 5.4 et est comparée à la quantité naturelle de ces gaz présents dans la stratosphère. La dernière colonne du tableau 5.4 indique qu'à l'exception du NO_x , le temps nécessaire pour injecter une quantité d'effluents du même ordre de grandeur que la quantité naturelle des molécules considérées est toujours long vis-à-vis du temps de résidence des particules dans la stratosphère. En d'autres termes, l'introduction par les avions de CO_2 , de H_2O , de C_xH_y et de CO ne modifie pas de manière sensible la teneur naturelle de ces gaz. Les oxydes de soufre entraînent par une suite de réactions chimiques la formation d'acide sulfurique et de sulfates et contribuent donc à l'accroissement de la teneur en aérosols. L'absorption du rayonnement solaire visible et infra-rouge ainsi que l'émission et l'absorption du rayonnement atmosphérique subissent donc des variations qui entraînent une modification du bilan thermique de la stratosphère. Ce problème n'est pas abordé dans ce travail et seuls les oxydes d'azote devront donc être pris en considération dans l'étude des perturbations par les véhicules stratosphériques.

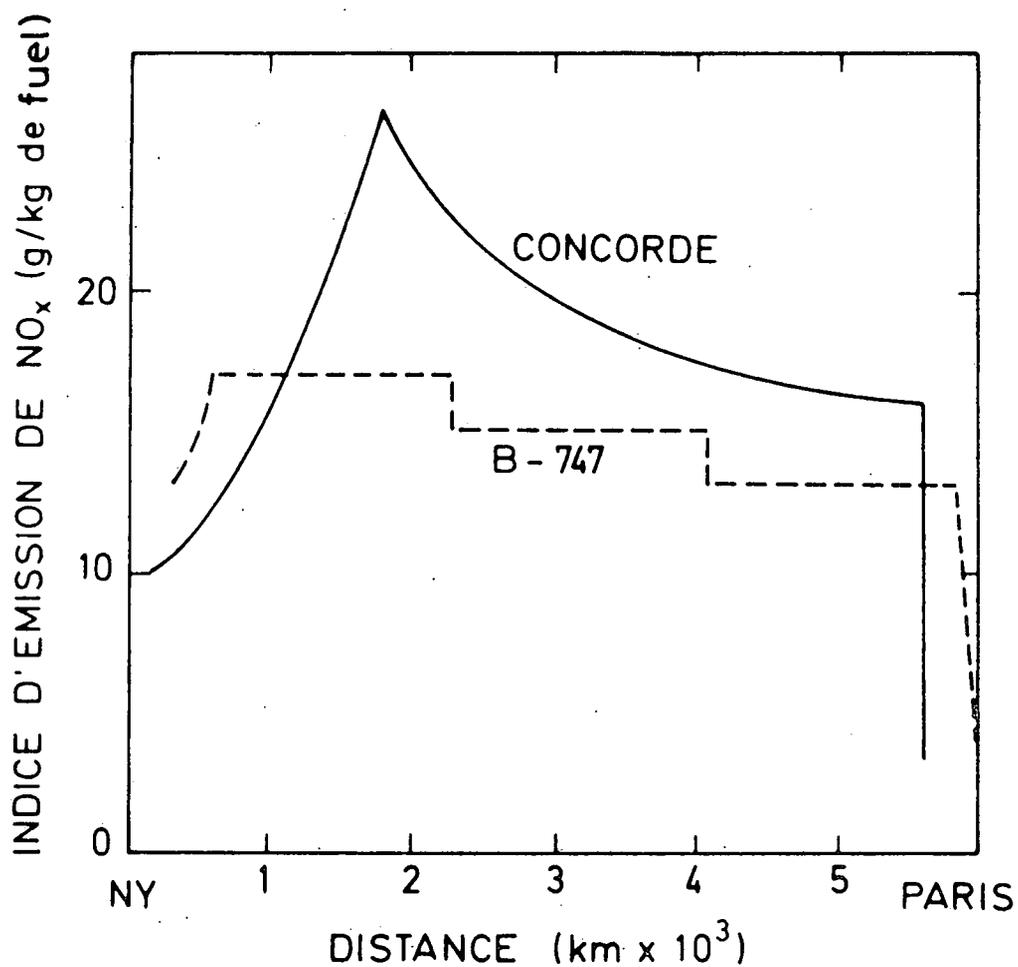


Fig. 5.3.- Indice d'émission des oxydes d'azote (exprimé en g de NO₂ par kilo de kérosène consommé) propre à un avion du type Concorde et du type Boeing 747. Modèle établi par Broederick et al (1973) pour un trajet de 6000 km.

TABLEAU 5.3.- Emissions par différents types d'avions

(Données extraites de Broderick et al, 1973).

Type d'avion	Consommation par moteur (kg/heure)	Indice d'émission (g/kg fuel)						
		CO ₂	H ₂ O	SO _x ⁽¹⁾	C	C _x H _y ⁽²⁾	CO	NO _x ⁽³⁾
Concorde	5220	3100	1300	1.0	0.1	0.2	3.5	18
AST	22000	3100	1300	1.0	0.1	0.2	3.5	21
B-747	2500	3100	1300	1.0	0.1	0.12	4	15
DC10 et L-1011	2500	3100	1300	1.0	0.1	0.12	4	15
TU 144	2500	3100	1300	1.0	0.1	0.2	3.5	18

(1) rapporté à SO₂(2) rapporté à CH₄(3) rapporté à NO₂

TABLEAU 5.4.- Production artificielle de gaz polluants par une flotte de 500 avions de type Concorde et quantité naturelle des mêmes gaz dans la stratosphère (valeurs approchées).

Composé	Production artificielle (tonnes/an)	Quantité naturelle dans la stratosphère (tonnes)	Temps nécessaire pour produire une quantité égale à la quantité naturelle (années)
CO ₂	$2,7 \times 10^7$	$2,7 \times 10^{11}$	10^3
H ₂ O	$3,4 \times 10^7$	$1,1 \times 10^9$	3×10^1
C _x H _y	$5,2 \times 10^3$	$4,9 \times 10^8$	9×10^4
CO	$9,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^7$	3×10^2
NO _x	$4,8 \times 10^5$	$4,7 \times 10^6$	10

5.3. DISPERSION DES JETS DE REACTEURS A L'ECHELLE LOCALE

Pour étudier le comportement des gaz émis par les tuyères de sortie des moteurs d'avions, il faut considérer simultanément les processus dynamiques et chimiques au sein de la traînée. Les paramètres importants qui doivent être établis dans l'étude dynamique du fluide éjecté sont la température au sein du jet, son degré de dilution dans l'atmosphère ainsi que l'évolution de la forme de la traînée. L'étude de la cinétique chimique doit préciser l'importance des réactions à la sortie du moteur et de la concentration relative des gaz polluants au cours de la dilution. Enfin, l'ensemble de la discussion doit montrer comment l'éjection des gaz par les avions peut être prise en compte par un modèle plus global de la stratosphère.

Comme les réactions chimiques au sein de la traînée n'ont pas d'effet appréciable sur la dynamique du jet, celle-ci peut être traitée de manière indépendante. La dispersion à l'échelle locale est caractérisée par trois phases successives dont les propriétés essentielles ont été indiquées au tableau 5.1.

La première phase constitue le régime propre du jet. Ses caractéristiques ne dépendent pas des conditions propres de l'atmosphère. Elle débute au moment où les gaz franchissent le col de la tuyère d'éjection et se poursuit jusqu'au moment où ceux-ci sont entraînés par le tourbillon engendré par l'avion. La durée propre à cette phase est de l'ordre de 1 à 10 secondes et le diamètre de la traînée à l'issue de cette période est voisin des dimensions caractéristiques de l'avion. Tout au long de ce régime, la température des gaz est élevée vis à vis de celle de l'atmosphère ambiante; de plus, les radicaux très réactifs sont suffisamment concentrés que pour engendrer des transformations chimiques rapides. En particulier, les modèles aérothermochimiques doivent indiquer si les oxydes d'azote peuvent subsister à l'issue du régime du jet.

La deuxième phase constitue le régime tourbillonnaire. Dès que celui-ci a débuté et pendant 2 minutes environ, la traînée ne s'élargit plus que selon la verticale. Les gaz sont déjà trop dilués pour que les réactions chimiques propres au jet puissent se poursuivre. La quantité relative d'oxydes d'azote est donc "gelée" pendant ce régime qui s'étend sur une trentaine de kilomètres derrière un avion supersonique du type Concorde. A l'issue de cette période, la dimension verticale de la traînée est voisine de 200 ou 300 m, la dimension horizontale reste comprise entre 10 et 100 m.

La dernière phase de la dispersion à l'échelle locale constitue la transition entre le régime des tourbillons induits par l'avion lui-même et la dispersion par les mécanismes propres de l'atmosphère. Dès que cette phase débute, le sillage s'élargit selon l'horizontale avec une vitesse plus élevée que celle qui caractérise la dispersion verticale. Les mécanismes physiques qui, à ce stade, assurent l'évolution de la traînée sont nombreux et leur rôle respectif a été étudié en détail par Hoshizaki et al (1973).

La dispersion à l'échelle locale des jets de réacteur a été étudiée par quelques auteurs (voir par ex. Heywood et al, 1971; Hoshizaki et al, 1972; Borghi, 1973; Allegre, 1974). Par un modèle théorique très élaboré, le groupe américain Lockheed (Hoshizaki et al, 1972) a simulé la dispersion des effluents d'un avion de type Concorde volant à l'altitude de 13,7 km. Les résultats représentés à la figure 5.4 montrent clairement l'existence des trois stades successifs qui ont été décrits précédemment. Dès que le diamètre de la traînée a atteint 40 m, la dispersion n'est plus isotrope. Les dimensions horizontale du sillage restent en effet figées jusqu'au temps $t = 2s$, tandis que l'élargissement du jet se poursuit selon la verticale. Lorsqu'on se situe dans le troisième régime, on observe une reprise de la dispersion horizontale ainsi que l'apparition d'une contraction de la traînée selon la verticale. Celle-ci doit être attribuée aux forces engendrées par l'introduction d'un gaz en mélange homogène dans un milieu stratifié et stable.

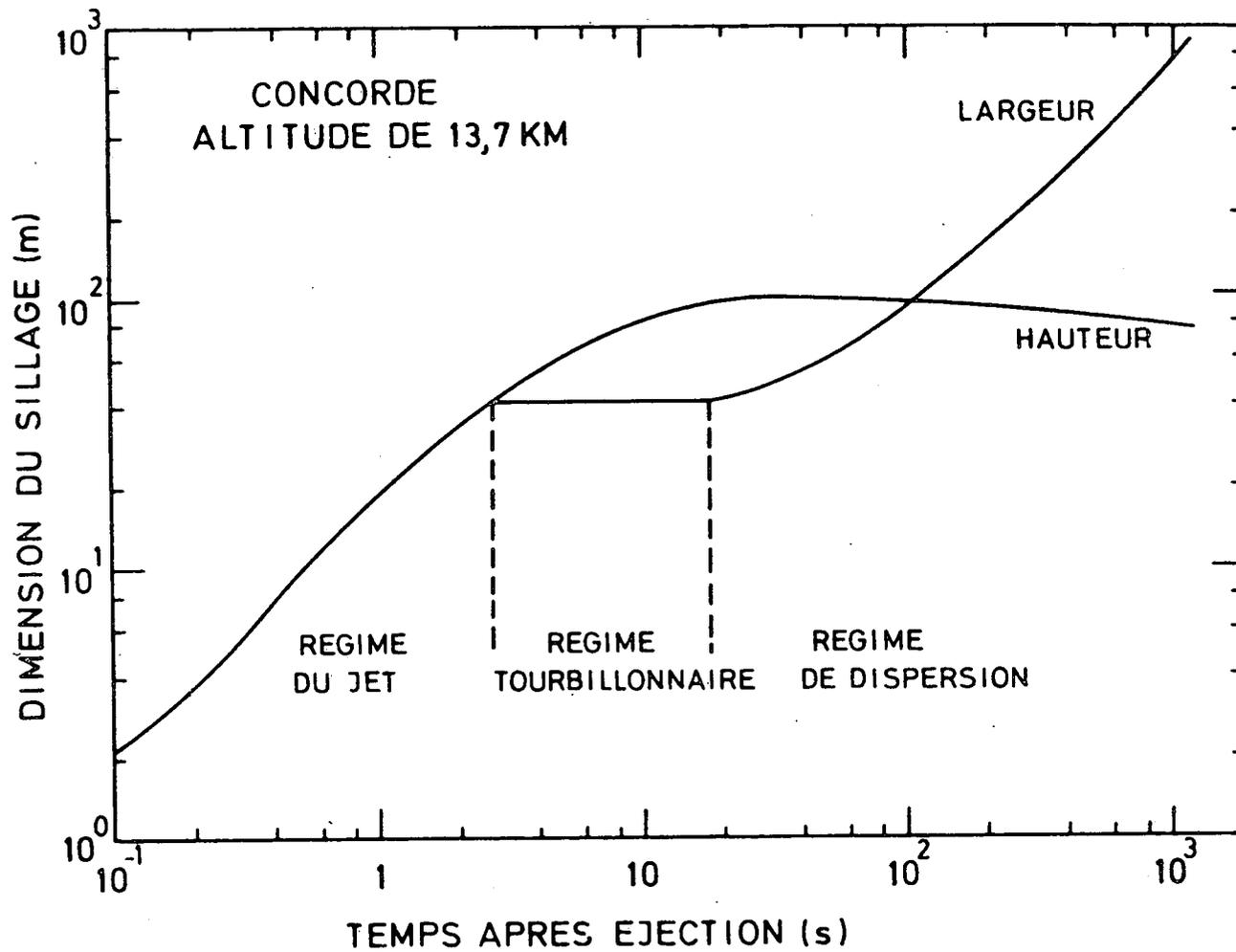


Fig. 5.4.- Dispersion selon l'horizontale et la verticale du sillage d'un moteur d'avion pendant les 1000 secondes suivant l'éjection des gaz. Conditions se rapportant au vol à 13,7 km d'un avion du type Concorde. D'après Hoshizaki et al (1972).

Le modèle Lockheed établit également le facteur de dilution des gaz. La figure 5.5 indique que 50 ms après le passage de Concorde à 13,7 km d'altitude, la fraction des effluents est réduite d'un facteur 10. Une seconde plus tard, la concentration des gaz polluants est 300 fois plus petite. Le modèle indique enfin que ces résultats sont peu modifiés si l'altitude de vol de Concorde est portée à 17 km.

L'étude des mécanismes chimiques et photochimiques au sein des jets de réacteurs doit d'abord permettre d'établir les transformations des différents constituants formés dans les réacteurs; en particulier, il s'agit d'établir dans quelle mesure les oxydes d'azote produits lors de la combustion sont altérés par d'autres gaz. Ensuite, il faut déterminer dans quelle mesure les composés hydrogénés et azotés émis par les moteurs peuvent, pendant les régimes tourbillonnaire et dispersif, détruire localement une quantité appréciable de l'ozone atmosphérique.

Dans l'étude de l'évolution des espèces chimiques au cours du régime du jet, les radicaux O, H, OH et HO₂ dont la concentration peut transitoirement être très élevée, jouent un rôle important. Anderson et al (1973) ont utilisé un modèle cinétique qui inclut un schéma de réaction très complet et qui envisage diverses conditions de fonctionnement des moteurs. Les résultats apportés par ce modèle indiquent qu'en absence de post-combustion, la quantité de NO₂ est faible vis à vis de celle de NO et que celle des radicaux H, OH et O reste très élevée dans toute la zone qui constitue le jet. Par contre, en présence des hydrocarbures incomplètement oxydés, qui sont formés en majeure partie pendant la réchauffe, la quantité de dioxyde d'azote s'accroît mais celle des radicaux H, OH et O décroît fortement. Il en résulte que, la présence simultanée d'une quantité significative de OH et de NO₂ est difficile à admettre quelque soit le régime de fonctionnement du moteur; la destruction d'une quantité appréciable d'oxydes d'azote au profit d'une formation d'acide nitrique est donc à exclure. Les résultats du modèle Lockheed indiquent d'ailleurs que moins de 10% de NO_x sont transformés en HNO₃ ou HNO₂.

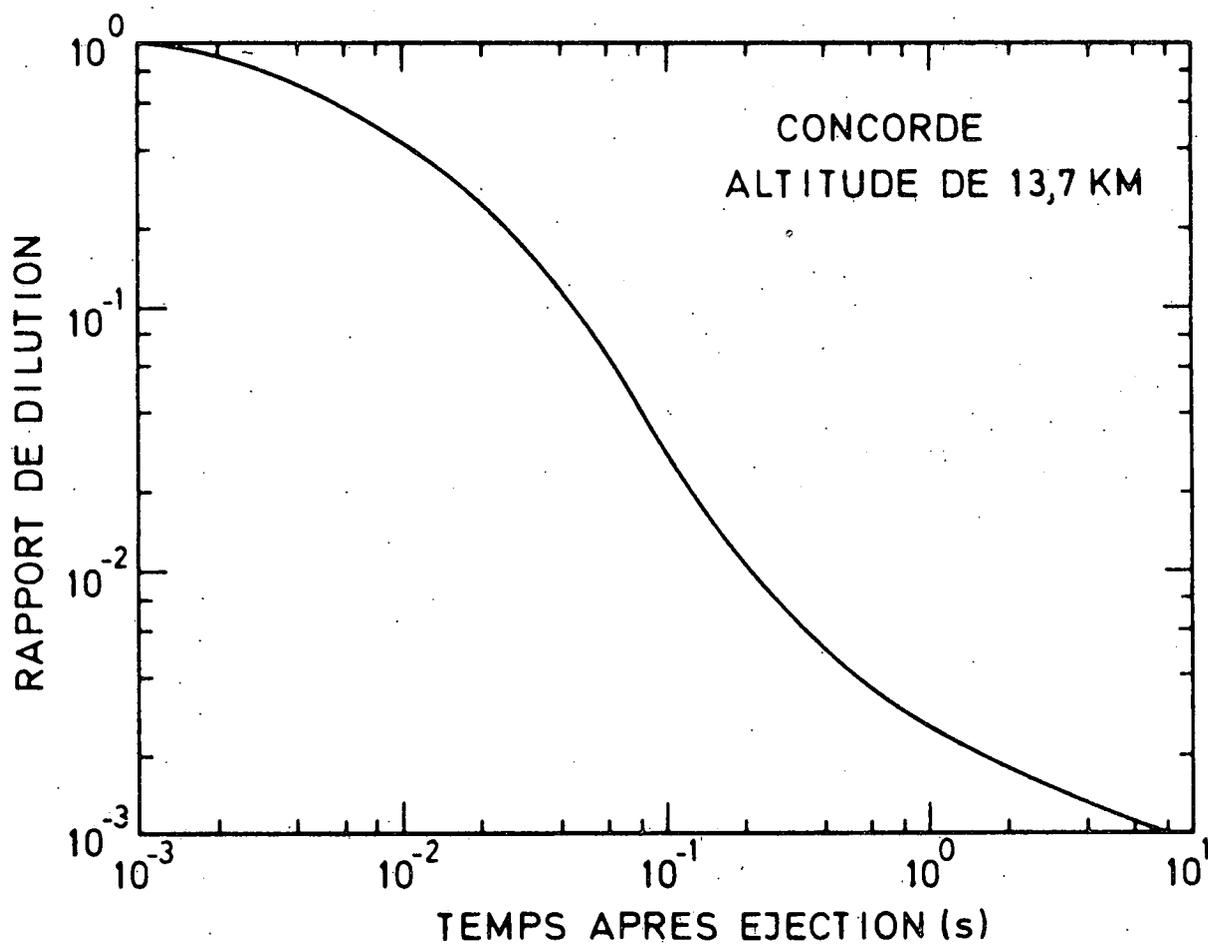


Fig. 5.5.- Rapport de dilution des gaz émis par un avion du type Concorde volant à 13,7 km d'altitude. Valeurs données par le modèle de Hoshizaki et al (1972) pour les 10 secondes suivant l'éjection.

Durant les périodes tourbillonnaire et dispersive, les oxydes d'azote encore relativement concentrés pourraient attaquer l'ozone atmosphérique à l'échelle locale. En réalité, comme on l'a indiqué au chapitre 2, une partie des molécules de NO sont converties en NO₂ dans l'ozonosphère. Quelques minutes après le passage de l'avion un équilibre entre NO et NO₂, dicté par les conditions ambiantes, s'établit. A ce moment, un effet des oxydes d'azote sur l'ozone devient possible par le cycle catalytique de Crutzen dont la constante de temps associée à la destruction de l'ozone est donnée par

$$\tau = 1/b_3^e n(\text{NO}_2) . \quad (5.2)$$

Si, on adopte pour le dioxyde d'azote une fraction molaire de 0,1 ppmv, valeur atteinte moins d'une seconde après le passage de l'avion, le temps τ est de 10 jours dans la stratosphère inférieure, c'est-à-dire bien plus long que la période de perturbation associée au passage d'un avion. D'ailleurs, au fur et à mesure que la dilution de la traînée se poursuit, le temps caractéristique τ s'accroît jusqu'au moment où il atteint sa valeur liée aux conditions naturelles (2 à 3 ans).

Le modèle Lockheed a tenté de prédire l'évolution des diverses espèces chimiques au cours de la dispersion d'un jet émis par Concorde volant à 13,7 km d'altitude. Les résultats sont repris à la figure 5.6 qui montre la fraction molaire des gaz émis dans des conditions normales de croisière. On remarque d'abord qu'au cours de la période du jet, la concentration des radicaux O, H et OH est très élevée puis devient négligeable 10 ms après l'éjection. Simultanément les molécules d'acide nitreux et nitrique deviennent de plus en plus nombreuses jusqu'au moment où leur production n'est plus possible en raison de la disparition des radicaux hydroxyles. On observe ensuite un figeage de la chimie qui maintient les diverses espèces en proportions identiques. Après quelques dizaines de secondes, on observe un réajustement des valeurs relatives de NO et NO₂ sous l'effet de l'ozone atmosphérique. Mais, à aucun moment, une fraction importante des oxydes d'azote n'a été détruite par réaction chimique. En conséquence, la quasi totalité des oxydes d'azote produits

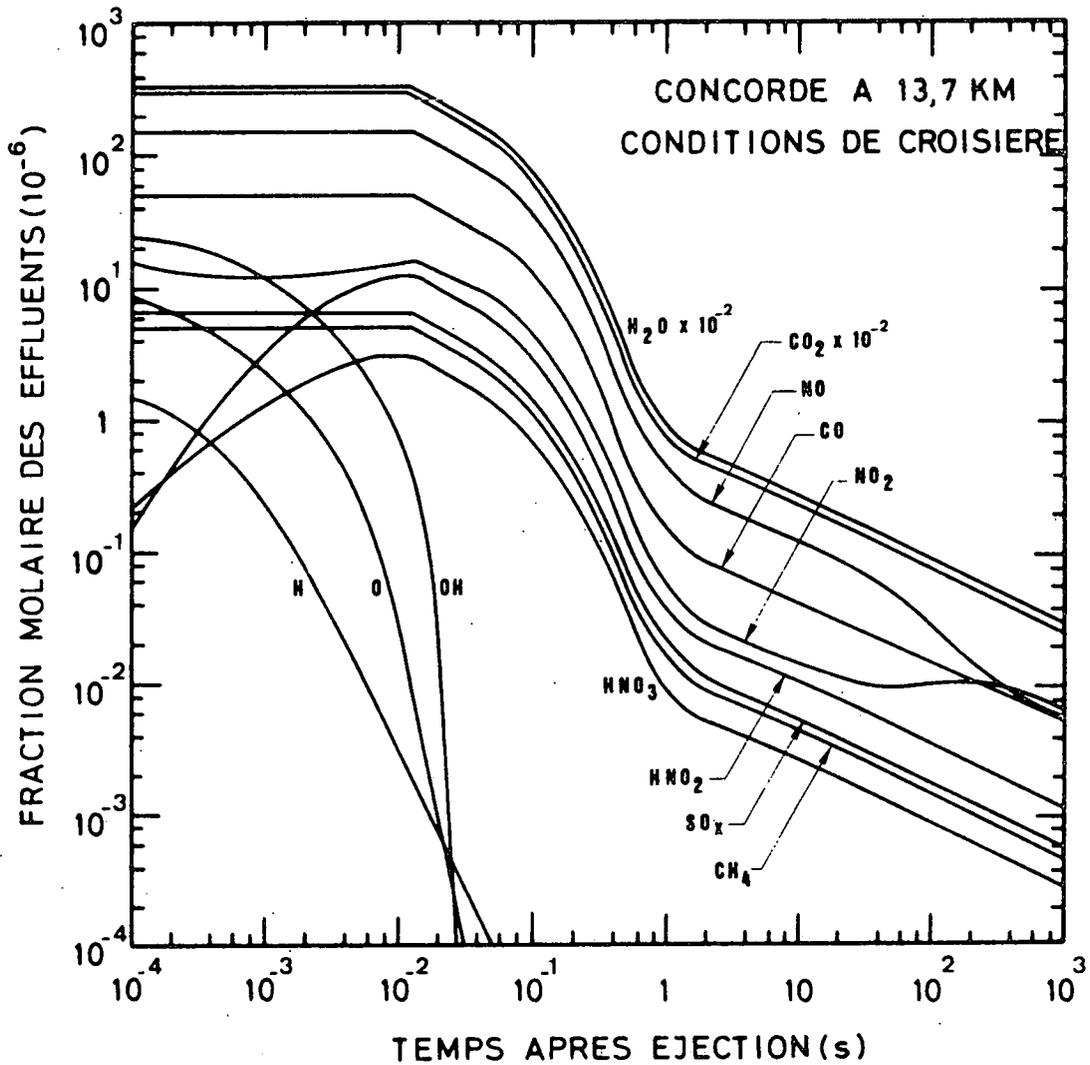


Fig. 5.6.- Evolution pendant 1000 secondes de la concentration relative des gaz émis par un réacteur de Concorde volant à 13,7 km d'altitude. D'après le modèle de Hoshizaki et al (1972).

au sein des réacteurs d'avion se retrouve dans l'atmosphère avec une durée de vie très supérieure à la période caractéristique de la perturbation introduite par le passage d'un avion. Le comportement des composés azotés produits dans les réacteurs et leur effet sur l'atmosphère naturelle doit donc être examiné dans un modèle à plus grande échelle.

5.4. DISPERSION A L'ECHELLE MOYENNE DES SILLAGES D'AVIONS

A l'issue des phases de dispersion décrites au paragraphe précédent et dont les mécanismes sont induits par le jet lui-même, les gaz émis par les moteurs d'avions sont dispersés par les mouvements propres de l'atmosphère. Cependant, quelques minutes après le passage d'un avion, il est difficile de décrire la dispersion de la traînée par un modèle atmosphérique global. En effet, d'une part, la valeur des coefficients de transport qu'il faut considérer dépendent directement de la dimension du sillage et, d'autre part, la grille à utiliser pour traiter numériquement un tel problème doit être plus fine que celle qui est généralement adoptée dans les modèles atmosphériques. On est donc amené à considérer une étape intermédiaire qui sépare la dispersion à microéchelle et le transport à l'échelle de l'atmosphère. Ce régime est caractérisé par des temps (comptés à partir du passage de l'avion) compris entre quelques minutes (10^3 s) et quelques jours (10^6 s).

Pour traiter simplement le problème de la dispersion à moyenne échelle, on considère que celle-ci peut être représentée avec suffisamment d'exactitude par les mécanismes de la diffusion turbulente. En d'autres termes, on néglige le transport par advection qui assure une translation de l'ensemble de la traînée mais qui participe peu à la dispersion sauf lorsque les gradients des composantes du vent sont élevés. La méthode adoptée doit donc être considérée comme essentiellement paramétrique et les résultats doivent être interprétés comme des ordres de grandeurs puisque les conditions atmosphériques sont très variables dans le temps et dans l'espace.

Les coefficients d'échange K ont fait l'objet d'une analyse au chapitre I, lorsqu'ils se rapportaient au transport à l'échelle atmosphérique. L'observation et la théorie des similitudes indiquent (Richardson, 1926, Kolmogoroff, 1941; Batchelor, 1950) que l'échelle de turbulence qui assure la dispersion de particules est du même ordre de grandeur que les dimensions

caractéristiques de la traînée. Cette remarque conduit à la définition de coefficients de diffusion qui s'accroissent simultanément à l'étalement de la traînée. Richardson (1926) a observé que le coefficient K était proportionnel à la puissance $4/3$ de l'échelle de turbulence et Obhukov (1941) a montré que la théorie des similitudes conduit à la relation

$$K = b \epsilon^{1/3} \sigma^{4/3} \quad (5.3)$$

où σ représente l'échelle des longueurs associée à la turbulence et peut être assimilée à l'écart-type de la distribution des gaz dans la traînée; ϵ est le taux de dissipation de l'énergie de turbulence qui est directement relié au coefficient de viscosité du fluide et à la dimension de la turbulence responsable de la dissipation de l'énergie. Au niveau de la stratosphère inférieure le paramètre ϵ varie fortement selon les conditions météorologiques. En général sa valeur est de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$ (Barat, 1975) mais en zone turbulente, elle peut atteindre plus de $10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$ (Crooks, 1968). Dans ce travail, on adoptera comme Walton (1973) la valeur moyennée sur le temps de $2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$ mais on étudiera l'effet d'une modification de ϵ sur la dispersion du sillage. Le symbole b représente une constante qui est de l'ordre de l'unité. On adoptera donc $b = 1$.

La croissance dans le temps du coefficient K ne peut se poursuivre indéfiniment puisque l'écart type de la distribution des gaz éjectés est nécessairement limité par les dimensions propres de l'atmosphère terrestre. En d'autres termes, l'équation (5.3) ne peut être utilisée que si la valeur du coefficient de diffusion ne dépasse pas celle qui caractérise la diffusion à grande échelle. On peut adopter, pour la stratosphère (voir chapitre 1), les valeurs moyennes $K_{ym} = 5 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la dispersion horizontale et $K_{zm} = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la dispersion verticale, lorsqu'on caractérise le transport à l'échelle atmosphérique. Compte tenu de ces remarques, Walton propose d'adopter, au lieu de (5.3) les relations plus générales

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{b\epsilon^{1/3}\sigma_y^{4/3}} + \frac{1}{K_{ym}}} \quad (5.4a)$$

et

$$K_z = \frac{1}{\frac{1}{b\epsilon^{1/3}\sigma_z^{4/3}} + \frac{1}{K_{zm}}} \quad (5.4b)$$

Taylor (1918) a montré, dans sa théorie statistique de la turbulence, que la dispersion d'un groupe de particules dans un fluide turbulent dépendait de l'intensité des fluctuations au sein du fluide et du caractère de la corrélation entre ces fluctuations. Ces considérations conduisent à la relation

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = 2K \quad (5.5)$$

qui relie la variance associée à la distribution des particules et le coefficient de diffusion. En intégrant cette dernière relation pour les directions y et z respectivement et en faisant usage des équations (5.4), on trouve les solutions analytiques (Walton, 1973)

$$\frac{\sigma_y^2}{K_{ym}} + \frac{3\sigma_y^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} = 2t + \frac{\sigma_{y0}}{K_{ym}} + \frac{3\sigma_{y0}^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} \quad (5.6a)$$

$$\frac{\sigma_z^2}{K_{zm}} + \frac{3\sigma_z^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} = 2t + \frac{\sigma_{z0}}{K_{zm}} + \frac{3\sigma_{z0}^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} \quad (5.6b)$$

où σ_{y0} et σ_{z0} représentent les valeurs des écarts-types à l'instant $t = 0$ qui caractérise le début du régime de dispersion par diffusion turbulente, c'est-à-dire, conventionnellement, 1000 secondes après le passage de l'avion. Les valeurs de σ_{y0} et σ_{z0} à cet instant sont fournies par les résultats du paragraphe 5.3. Si, par hypothèse, les dimensions du sillage l_y et l_z sont telles que 97% des particules sont incluses à l'intérieur de celles-ci, c'est-à-dire, dans une distribution gaussienne, que

$$l_y = 4,3 \sigma_y \quad (5.7a)$$

$$l_z = 4,3 \sigma_z \quad (5.7b)$$

les valeurs $\sigma_{y0} = 1,6 \times 10^4$ cm et $\sigma_{z0} = 1,9 \times 10^3$ cm peuvent être adoptées à l'examen de la fig. (5.4). Les courbes des figures 5.7a et b présentent l'allure des écarts-types et des coefficients de diffusion en fonction du temps. Elles indiquent, lorsque $\epsilon = 2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$, qu'au moment où débute la période de diffusion, le coefficient K_y est de l'ordre de $5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire 10000 fois inférieur à celui qui caractérise la diffusion à grande échelle et 50 à 100 fois supérieur au coefficient de diffusivité verticale. Celui-ci s'accroît d'ailleurs de moins d'un facteur 2 pendant toute la période de dispersion à moyenne échelle.

Ces remarques expliquent aisément que l'étalement d'une traînée soit plus rapide selon l'horizontale que selon la verticale. Ainsi, en 10 jours, l'écart-type σ_y est voisin de 1000 km mais σ_z n'atteint pas 2 km. Il faut en effet attendre près d'un an pour qu'une quantité appréciable de particules soit étalée sur une épaisseur du même ordre de grandeur que la hauteur d'échelle atmosphérique. C'est ainsi que, dans bien des cas, il est acceptable de traiter le problème de la dispersion des traînées d'avions selon la seule dimension horizontale.

Pour un avion volant toujours selon la direction x , l'évolution de la concentration dans le plan (y, z) pendant la phase de dilution est donnée, si on néglige l'effet de la gravité, par l'équation

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K_y \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \beta n, \quad (5.8)$$

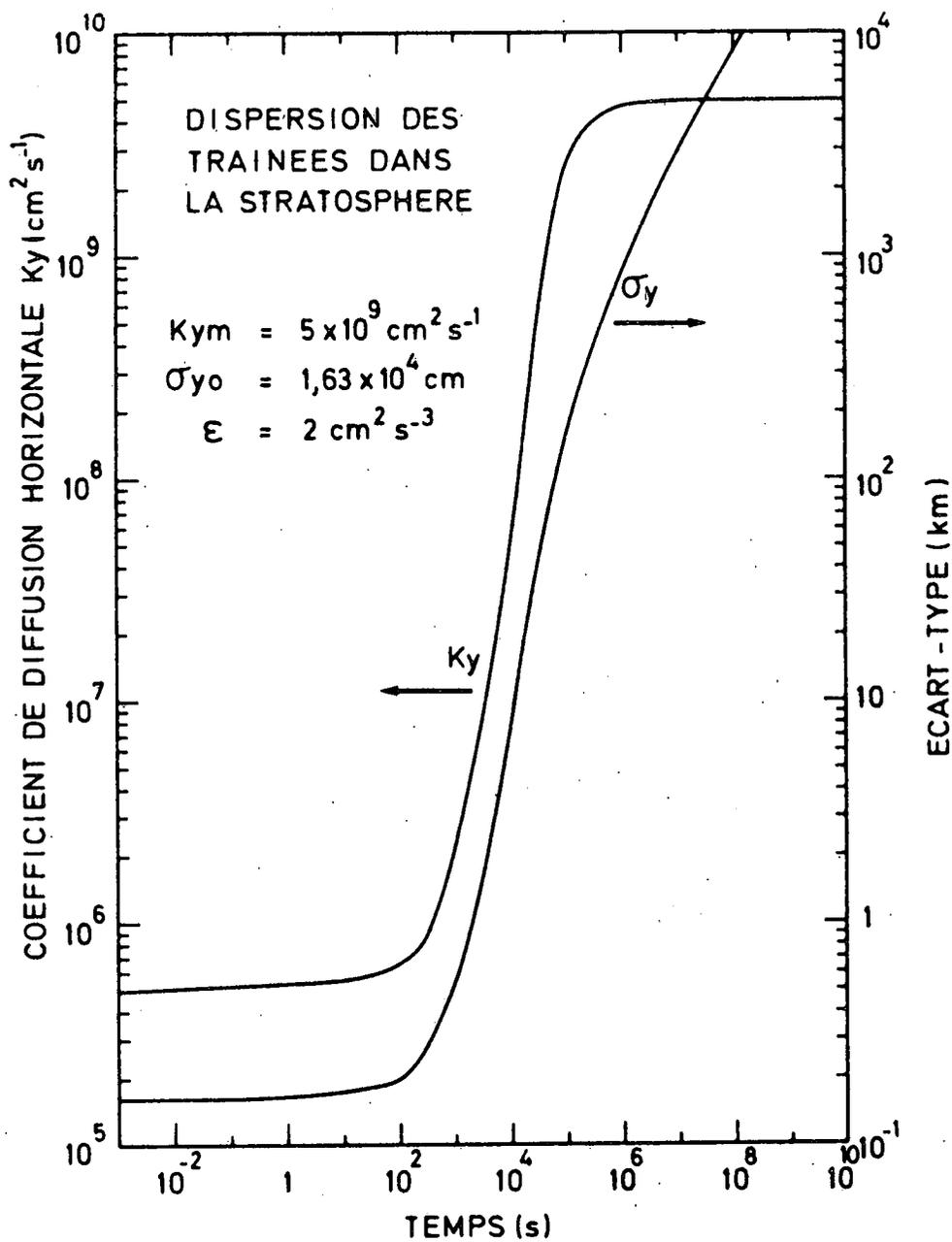


Fig. 5.7a.- Evolution pendant la phase de dilution non réactive, d'un sillage d'avion dans la stratosphère (écart type σ_y de la distribution horizontale de la concentration dans un plan perpendiculaire à l'axe de vol) et du coefficient d'échange horizontal K_y .

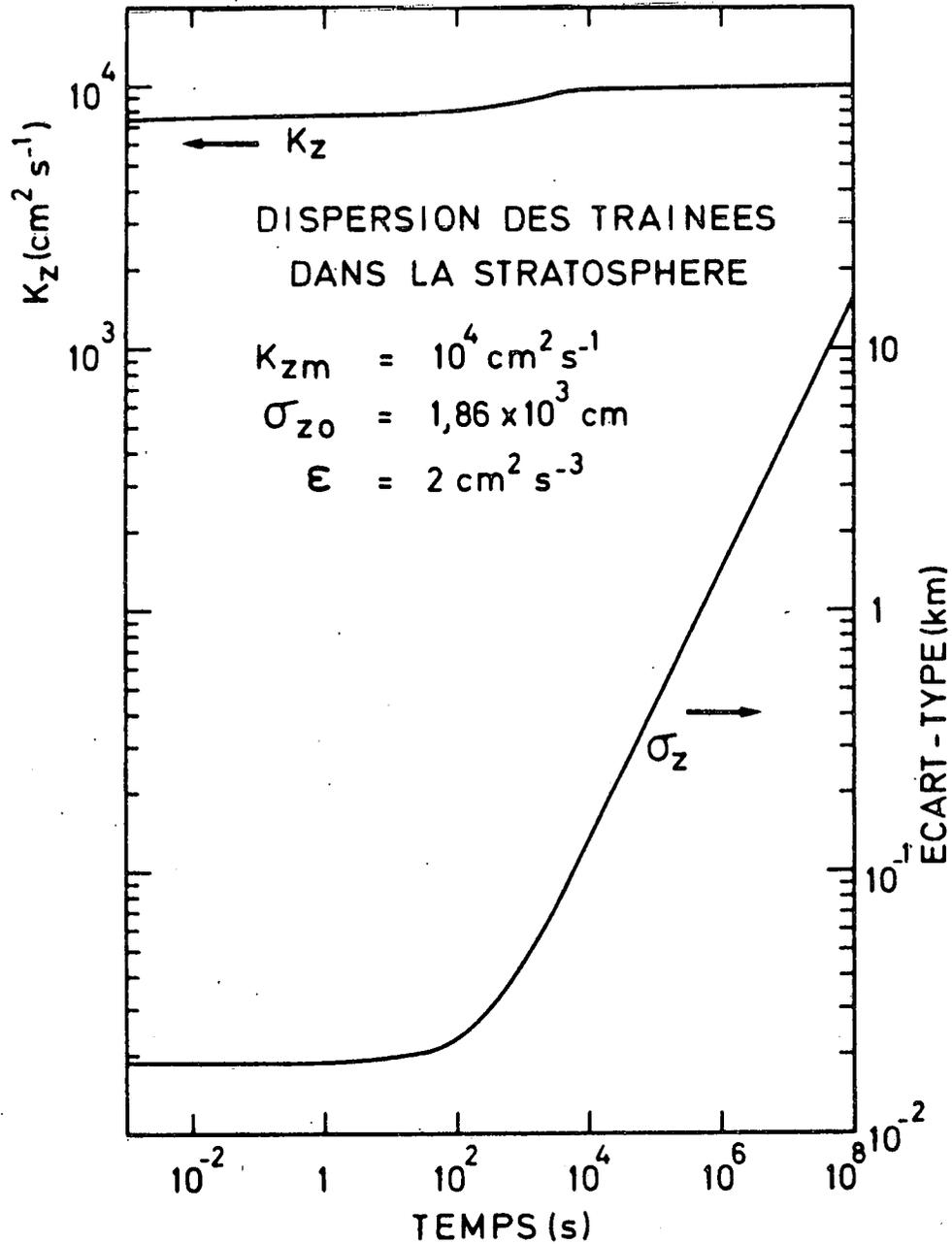


Fig. 5.7b.- Evolution, pendant la phase de dilution non réactive, d'un sillage d'avion dans la stratosphère écart type σ_z de la distribution verticale de la concentration dans un plan perpendiculaire à l'axe de vol) et du coefficient d'échange vertical K_z .

où les coefficients de diffusion K_y et K_z sont donnés en fonction du temps par (5.4) et (5.6) et où β constitue un coefficient qui traduit les pertes éventuelles par réaction chimique.

La solution analytique de l'équation (5.8) peut s'écrire sous forme d'une distribution gaussienne d'écart-types σ_y et σ_z ,

$$n(y, z, t) = \frac{Q e^{-\beta t}}{2\pi \sigma_y \sigma_z} \exp. \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{y - y_0}{\sigma_y} \right)^2 + \left(\frac{z - z_0}{\sigma_z} \right)^2 \right] \right\} \quad (5.9)$$

où (y_0, z_0) représentent les coordonnées de l'axe du sillage et où

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n(y, z, 0) dy dz \quad (5.10)$$

constitue le nombre des particules considérées déposées par l'avion par unité de longueur. Le tableau 5.5 indique, pour les différents effluents émis, la valeur de Q correspondant au passage d'un avion de type Concorde.

L'étude des réactions aéronomiques de la stratosphère a montré que le temps caractéristique propre aux réactions chimiques que subissent la plupart des effluents est en général très long et qu'en particulier aucun mécanisme de destruction directe de NO_y au sein de la stratosphère n'a été identifié. En d'autres termes, pour les constituants importants comme H_2O , CO_2 et NO_y , seule la disparition par transport doit être prise en considération pendant la période qui se situe entre 10^3 et 10^6 s après le passage d'un avion. On supposera donc en général $\beta = 0$ mais, afin d'estimer l'effet d'une perte chimique éventuelle et, en particulier la possibilité d'une captation de l'acide nitrique par les gouttes d'eau des nuages présents dans la troposphère ou éventuellement dans la stratosphère inférieure, on envisagera l'existence d'un taux de destruction β différent de zéro.

TABLEAU 5.5. - Nombre de particules émises par un avion de type Concorde,
par unité de longueur de parcours.

Constituant	Nombre Q de particules émises par cm de parcours
CO ₂	3,9 x 10 ²¹
H ₂ O	4,0 x 10 ²¹
CO	7,0 x 10 ¹⁸
C _x H _y	7,0 x 10 ¹⁷
NO _x	2,2 x 10 ¹⁹

La figure 5.8 représente la concentration des gaz émis dans l'axe d'un sillage lorsque $\beta = 0$. Le temps est compté à partir de l'instant où les conditions initiales de la dispersion par diffusion sont posées, c'est-à-dire 1000 secondes après le passage de l'avion. Le calcul a été mené d'une part en faisant usage des coefficients K variables avec l'évolution des sillages ($\epsilon = 2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$) et d'autre part en adoptant les valeurs de la diffusivité atmosphérique à grande échelle. Si les valeurs de la concentration obtenue diffèrent peu au-delà de 1 jour, on remarque une différence de plus d'un facteur dix, trois heures après le passage de l'avion. La figure 5.9 qui montre la distribution horizontale de la concentration au temps $t = 28$ heures, conduit à des conclusions analogues; la dispersion des traînées étant plus rapide si les coefficients K sont constants, la concentration est plus petite sur l'axe de vol mais est plus élevée à grande distance du point de passage de l'avion. A titre d'exemple, à 600 km de l'axe de vol, les résultats obtenus dans les deux conditions de calcul diffèrent de plus d'un facteur 100. Ceci met en lumière la nécessité d'appliquer la théorie des coefficients de diffusion variables avec l'évolution de la traînée, lorsqu'on envisage la dispersion des gaz à l'échelle d'un seul avion.

Les figures 5.10a et b montrent l'évolution des traînées dans les conditions d'une diffusivité variable ($\epsilon = 2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$). Les résultats indiquent qu'au-delà du temps $t = 10^6 \text{ s}$, la dispersion est telle que la distribution devient quasi uniforme. En fait, à cette échelle de temps, le formalisme adopté ici n'est plus applicable car c'est essentiellement la circulation générale qui assure le transport des particules. D'autre part, pour des temps aussi longs, les mécanismes aéronomiques ne peuvent plus être négligés.

L'effet de la variabilité des conditions atmosphériques peut être estimée en modifiant la valeur du taux de dissipation de l'énergie de turbulence ϵ . Celle-ci est de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$ en atmosphère calme mais s'accroît de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'air passe

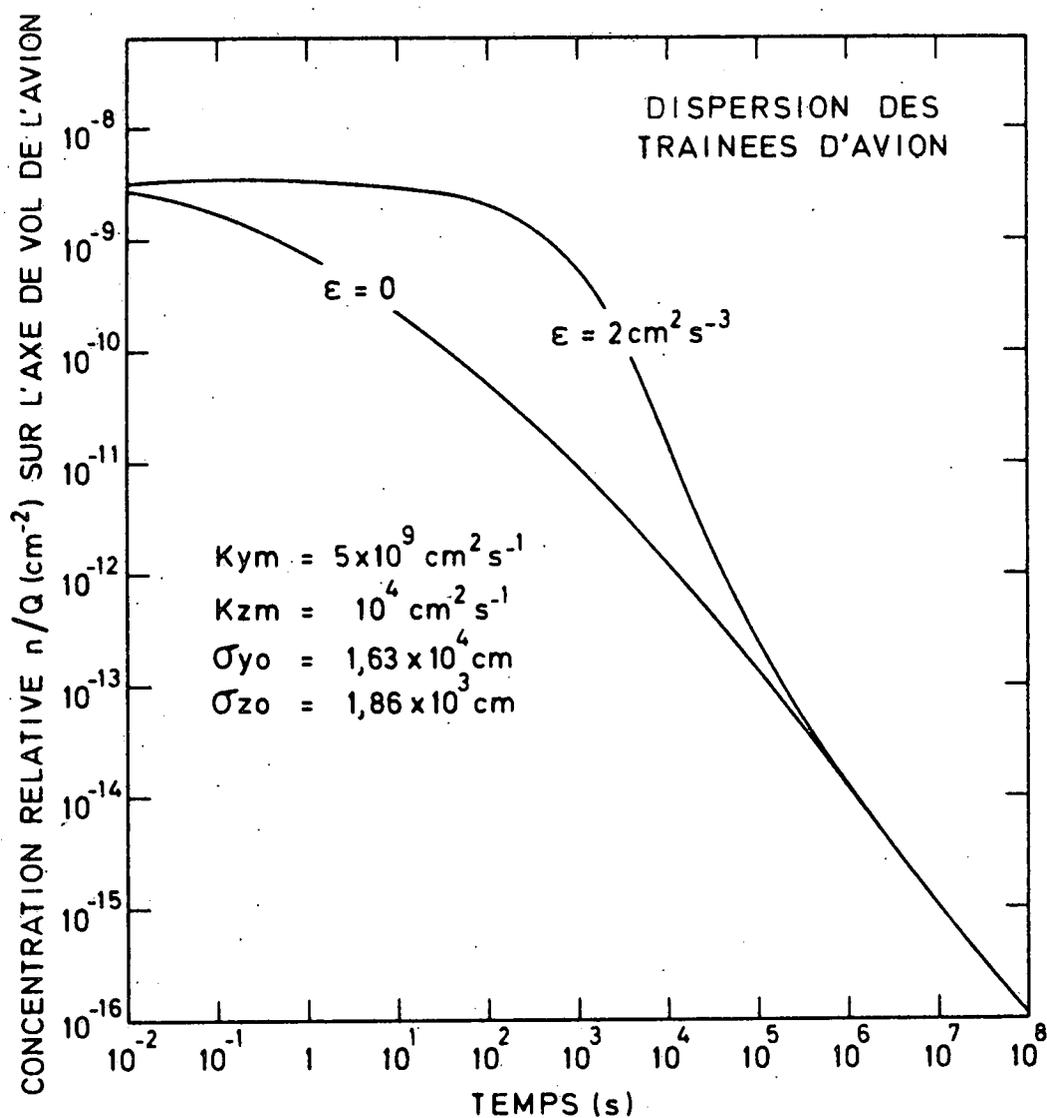


Fig. 5.8.- Evolution, pendant la phase de dilution non réactive, de la concentration des gaz sur l'axe de vol d'un avion pour deux valeurs du taux de dissipation de l'énergie turbulente de l'atmosphère. La concentration est rapportée à une valeur unitaire du taux d'émission des particules par unité de longueur de vol.

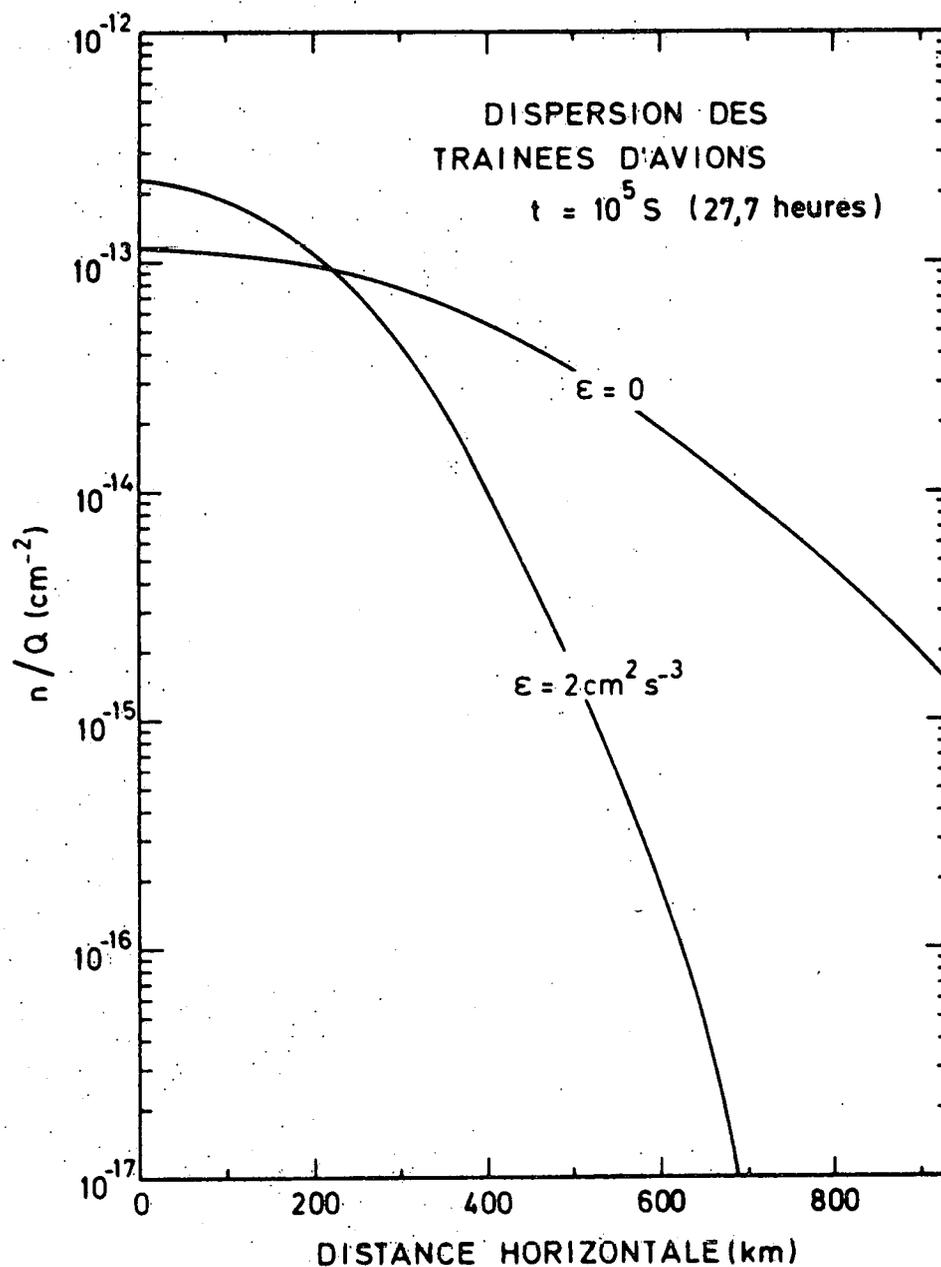


Fig. 5.9. - Distribution horizontale de la concentration des gaz éjectés par un avion, calculée dans un plan perpendiculaire à l'axe de vol, 27,7 heures après le passage de l'avion. Résultats obtenus pour deux valeurs du taux de dissipation de l'énergie turbulente de l'atmosphère.

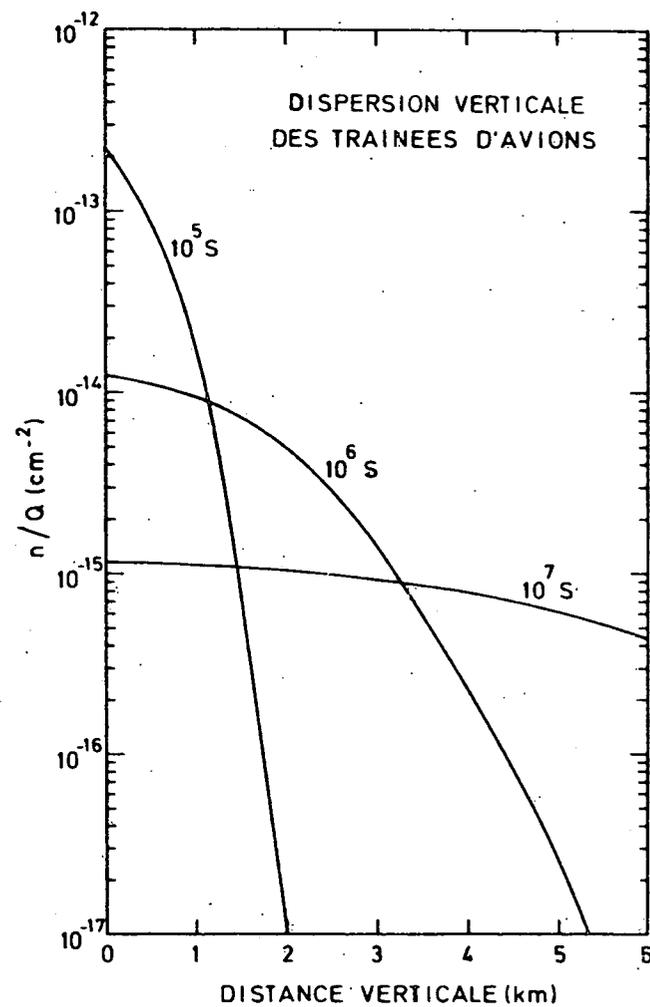
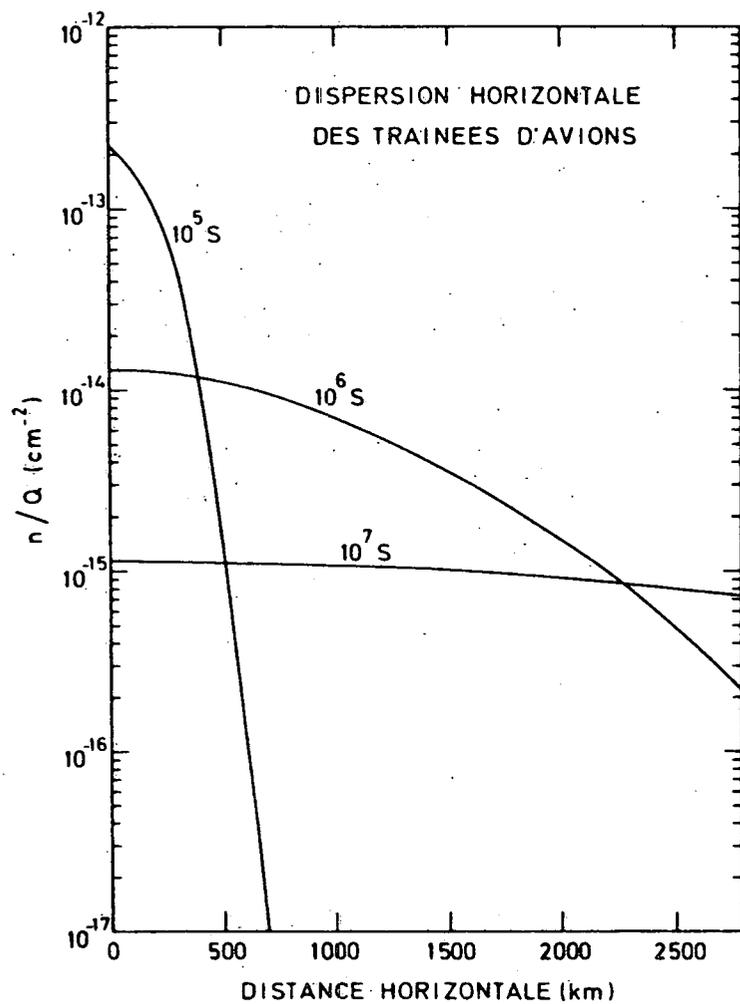


Fig. 10.- Evolution horizontale (a) et verticale (b) des trainées d'avions dans un plan perpendiculaire à l'axe de vol. Cas où le taux de dissipation de l'énergie turbulente vaut $2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$.

en régime turbulent. A proximité d'un nuage d'orage, elle peut dépasser $10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$. Le comportement de la stratosphère inférieure est caractérisé par des phénomènes turbulents sporadiques et les effluents émis par les moteurs d'avions peuvent se disperser de manière très différente selon les conditions rencontrées. Il est donc difficile de présenter une solution générale et les résultats obtenus pour la valeur moyenne de $2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-3}$ doivent être complétés par une étude paramétrique sur ϵ . La figure 5.11 montre la valeur de la diffusivité turbulente selon l'horizontale à différents instants caractérisant la dispersion. On constate que l'intensité du transport varie dans des proportions importantes selon les conditions météorologiques. De plus, la valeur limite K_{ym} qui caractérise le transport à l'échelle de la Terre est atteinte plus ou moins rapidement selon la valeur de ϵ . Dans une zone d'orage, il ne faut que 3 heures pour que K_y soit voisin de $K_{ym} = 5 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ce temps est de plus de 10 jours en atmosphère calme. Les écarts-type σ_y et σ_z de la distribution au temps $t = 10^4$ secondes sont représentés en fonction du taux de dissipation de l'énergie de turbulence à la figure 5.12. Celle-ci montre que la variabilité des conditions atmosphériques se fait moins ressentir sur la dispersion verticale que sur la diffusion horizontale; de plus, les courbes indiquent que cette variabilité peut conduire à des largeurs (σ_y) de sillages qui diffèrent d'un facteur 50, 3 heures après le passage d'un avion. Enfin, l'effet de ϵ sur la concentration sur l'axe de sillage est donné à la figure 5.13. Ici également, on observe des différences importantes selon l'intensité de la turbulence. La dilution des gaz émis dans le couloir de vol est 10 à 50 fois plus intense lorsqu'on passe d'une atmosphère calme à des conditions perturbées.

Dans la description de la dispersion des effluents au sein d'un couloir de vol, on ne peut omettre de considérer l'interaction des traînées de différents avions. A cette fin, on peut considérer la configuration simple d'un couloir de dimensions horizontale h et verticale v . On note par Δt le temps séparant le passage de deux avions successifs. Si Δt est choisi de telle sorte que pendant cette période la dispersion est très

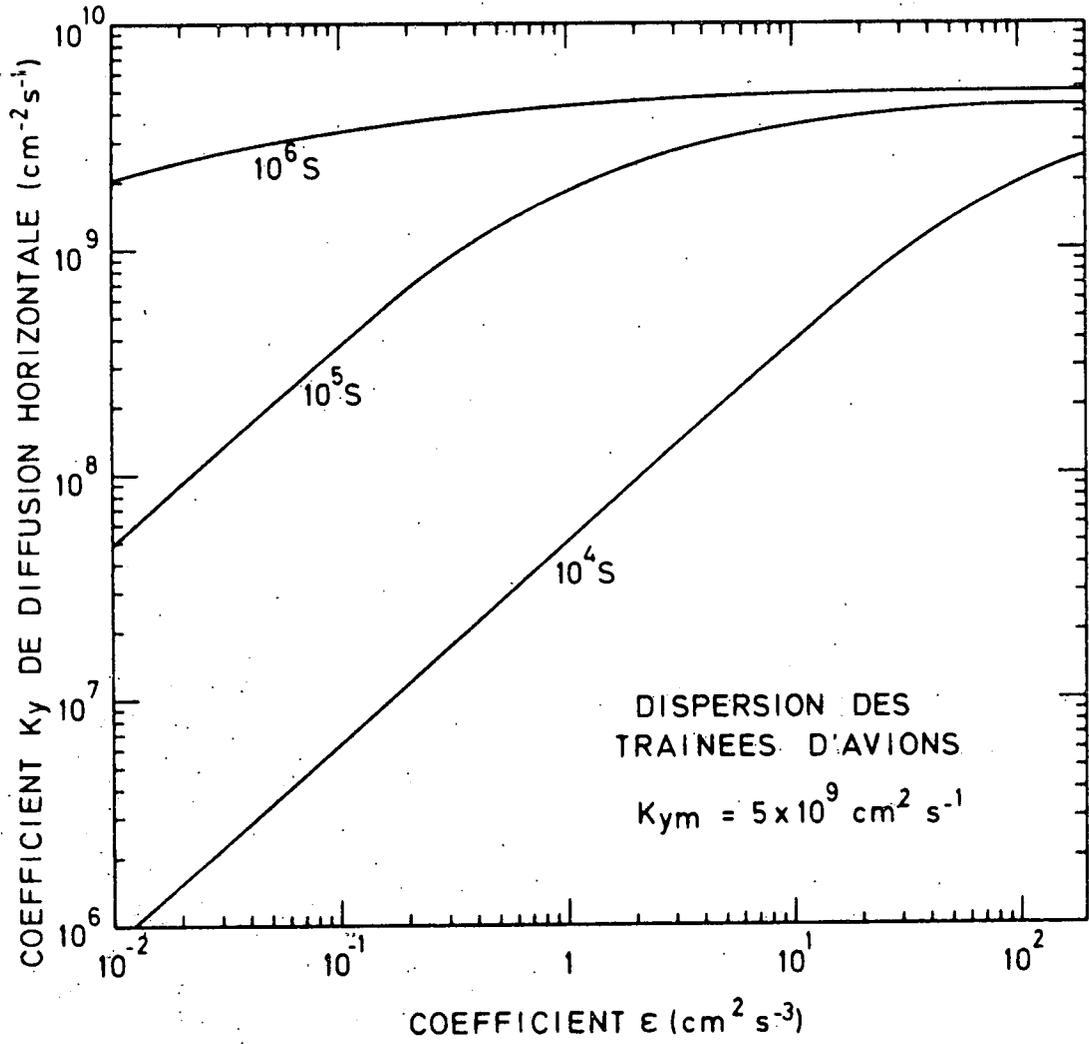


Fig. 5.11.- Effet du taux ϵ de dissipation de l'énergie turbulente de l'atmosphère sur la diffusivité horizontale dans la stratosphère inférieure.

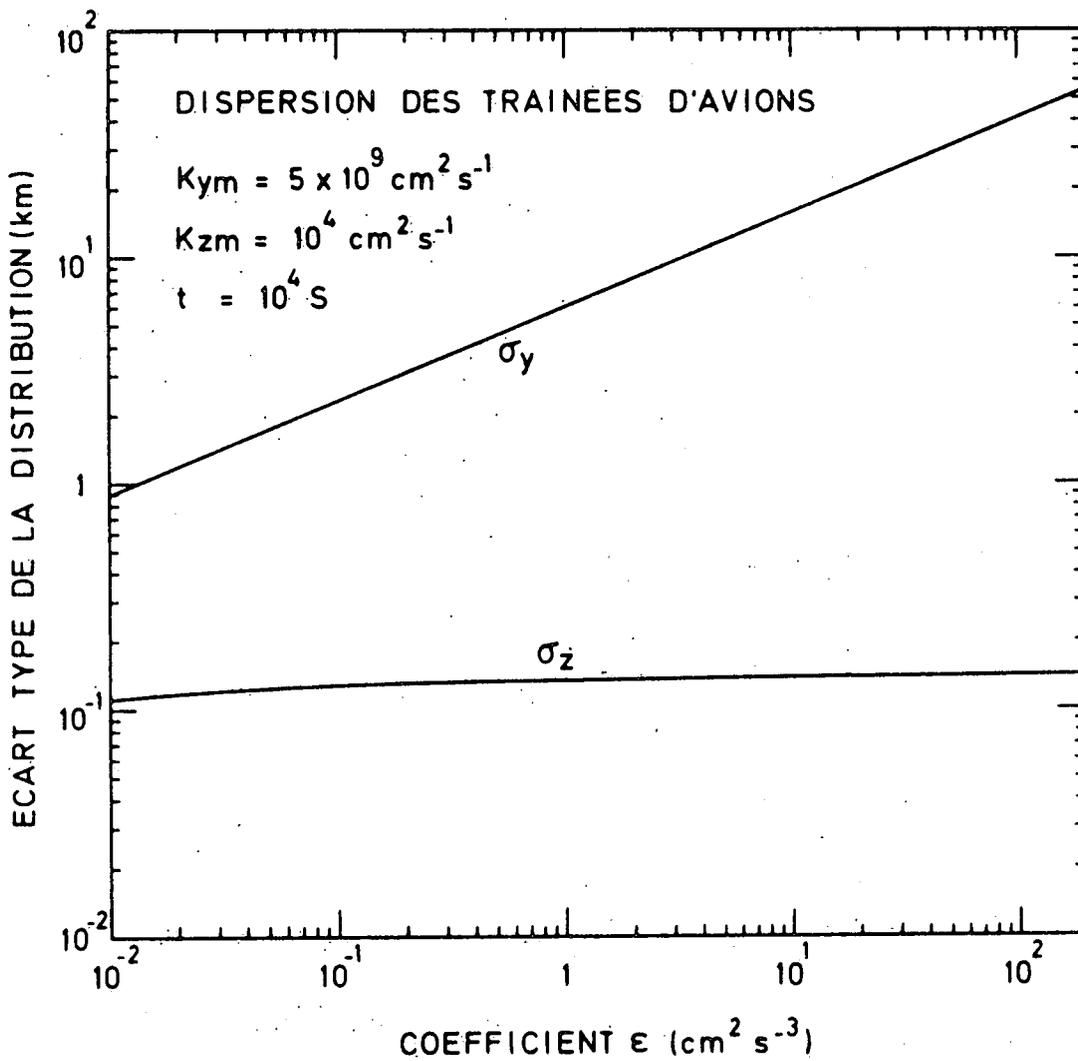


Fig. 5.12.- Effet du taux ϵ de dissipation de l'énergie turbulente de l'atmosphère sur la largeur et l'épaisseur des sillages d'avions volant dans la stratosphère inférieure.

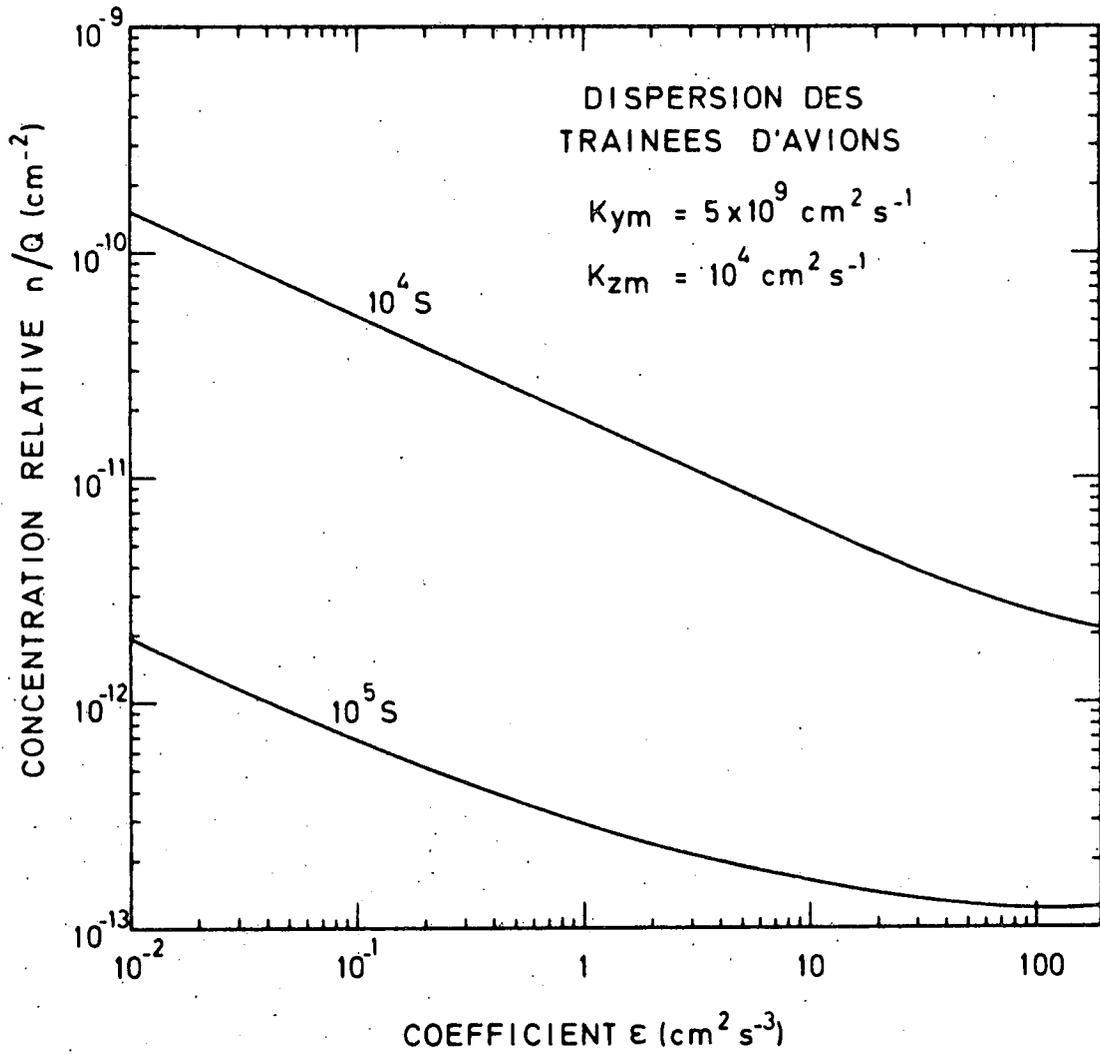


Fig. 5.13.- Effet du taux ϵ de dissipation de l'énergie turbulente de l'atmosphère sur la concentration des gaz émis par un avion dans la stratosphère inférieure.

faible, on peut considérer, si la densité de passage des avions est uniforme dans tout le couloir de vol, qu'il en est de même de la source d'émission. Par intégration sur tous les points (y_0, z_0) de localisation de l'émission, on peut estimer le profil de concentration aux abords du couloir de vol par l'expression

$$n(y, z, t) = \frac{1}{hv} \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} \int_{-\frac{v}{2}}^{+\frac{v}{2}} n(y - y_0, z - z_0, t) dy_0 dz_0 . \quad (5.11)$$

Les différentes sources individuelles sont donc remplacées par une source diffuse à l'intérieur du couloir. En associant à chaque avion une distribution gaussienne de la concentration on obtient le profil au voisinage du couloir

$$n(y, z, t) = \frac{Q e^{-\beta t}}{hv} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{y + \frac{h}{2}}{\sigma_y} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{y - \frac{h}{2}}{\sigma_y} \right) \right] \\ \times \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z + \frac{v}{2}}{\sigma_z} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - \frac{v}{2}}{\sigma_z} \right) \right] \quad (5.12)$$

où la fonction d'erreur erf est définie par

$$\operatorname{erf}(x) = \int_{-\infty}^x e^{-u^2} du \quad (5.13)$$

Enfin, l'estimation de la concentration au sein d'un couloir doit prendre en compte l'apport de tous les avions qui sont passés dans le couloir avant l'instant considéré. Cet apport est d'autant plus faible que le temps du passage de l'avion est éloigné. La concentration après le k ième passage est donc donnée par

$$n_{\text{total}}(y, z, k \Delta t) = \sum_{l=0}^{l=k} n(y, z, l \Delta t) . \quad (5.14)$$

La figure 5.14 représente l'évolution temporelle de la concentration au centre d'un couloir de 500 km de large et de 3 km de haut. Les avions y circulent à partir du temps $t = 0$ et avec une fréquence de passage de 1 avion toutes les 17 minutes. En absence de mécanismes de destruction ($\beta = 0$), la concentration augmente rapidement pendant les 20 premiers jours mais s'accroît encore faiblement après 4 mois. Par contre, si on introduit un mécanisme de destruction dont la constante de temps est de 23 jours ($\beta = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), la concentration au centre du couloir atteint une solution quasi-stationnaire en 1 mois. Trois mois après le passage du premier avion, le rapport des concentrations obtenues est de l'ordre de 2 selon que le processus de perte ait été envisagé ou non. Enfin, si on applique ce calcul au cas de NO_y , la concentration au centre du couloir est de l'ordre de $3,5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ lorsqu'on se rapproche des conditions stationnaires et qu'on suppose $\beta = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Cette concentration est voisine de $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ au temps $t = 100$ jours, lorsque $\beta = 0$. Enfin, lorsqu'on accroît d'un facteur 2 la fréquence des avions ($t = 8 \text{ min } 30\text{s}$), ce dernier chiffre est également multiplié par 2 ($1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$). En d'autres termes, 3 mois après la mise en service de la flotte d'avions décrite précédemment, la concentration des oxydes d'azote introduite artificiellement est du même ordre de grandeur, au sein du couloir de vol, que la concentration naturelle (environ 10^{10} cm^{-3}).

Le problème de la dispersion des effluents peut également être abordé par résolution directe des équations de transport, en supposant que le couloir de vol est le siège d'une production uniforme dans le temps et dans l'espace. Cette méthode doit être considérée comme intermédiaire entre la résolution à l'échelle locale et à l'échelle planétaire. Si on suppose que la dispersion verticale peut être négligée vis-à-vis de la dispersion horizontale beaucoup plus rapide, la détermination de la distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote conduit à la résolution numérique de l'équation

$$\frac{\partial n}{\partial t} - K_y \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \beta n = P \quad , \quad (5.15)$$

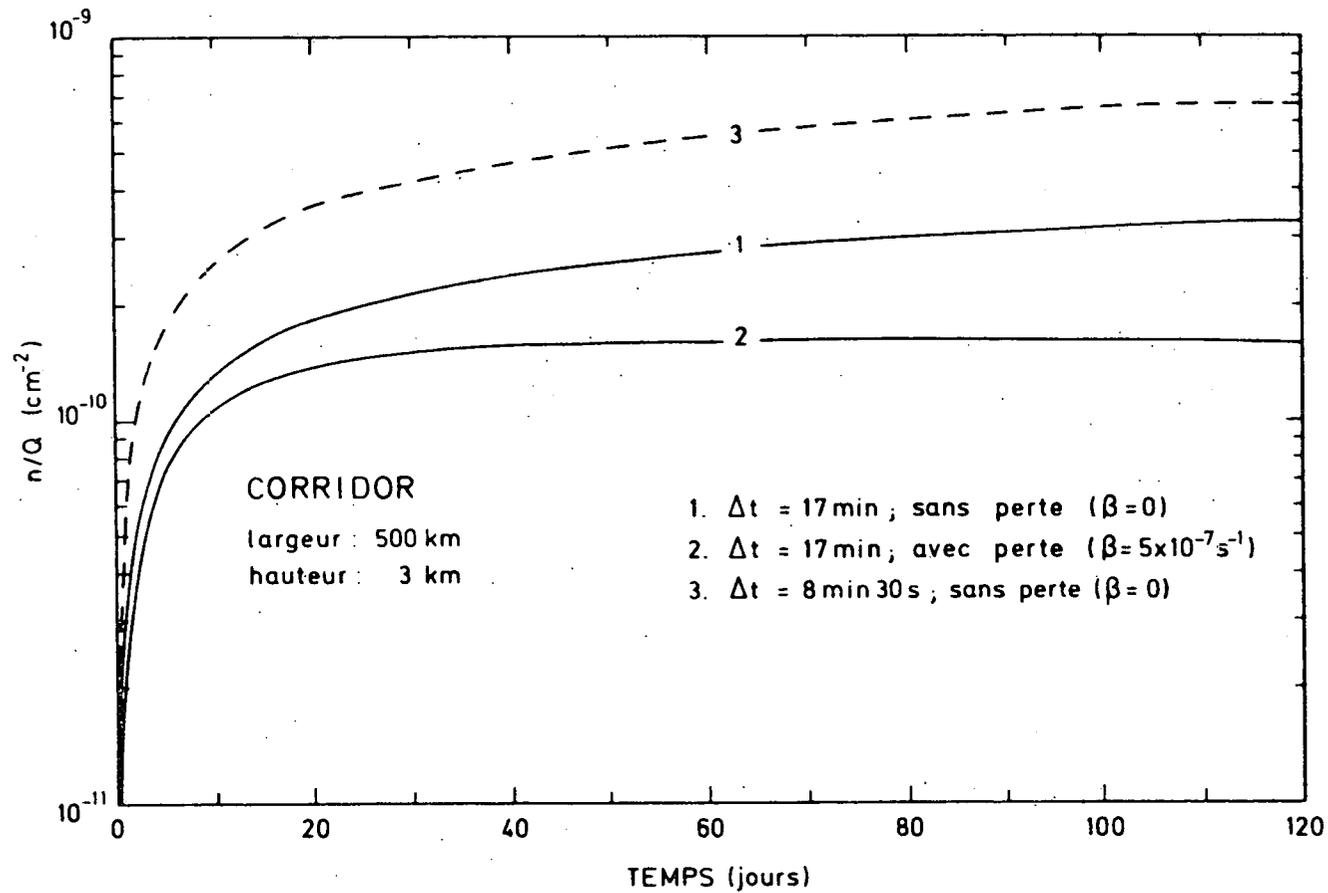


Fig. 5.14.- Evolution de la concentration supplémentaire introduite par une suite d'avions situés dans un couloir de vol de 500 km de large et de 3 km de haut et se succédant à une cadence Δt . Valeurs calculées au centre du couloir. Effet d'un mécanisme de destruction chimique (β).

si le coefficient de transport K_y est supposé constant. Le calcul est effectué en envisageant une injection totale de 10^{12} g/an de NO_y uniformément répartie dans un couloir de 500 km de largeur et de 3 km d'épaisseur, entourant le globe terrestre à la latitude de 45° . Avec ces hypothèses, la production locale artificielle P est de l'ordre de $10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans l'intervalle $-250 \text{ km} < y < 250 \text{ km}$ et nulle à l'extérieur. La figure 5.15 montre l'évolution de la concentration entre le 10ème et le 90ème jour après la mise en service de la flotte d'avions. Après 3 mois, la concentration des oxydes d'azote au centre du couloir est voisine de 10^{10} cm^{-3} lorsque $K_y = 5 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ce qui est conforme aux résultats précédents. Mais, lorsque le coefficient de transport est 5 fois plus petit, la dispersion est plus lente; la concentration est donc plus élevée au centre du couloir et plus petite à 2000 km de son axe. L'effet d'une perte par réaction chimique ou par processus de destruction hétérogène est représenté à la fig. 5.16 où, pour un coefficient $K_y = 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, on a envisagé les conditions $\beta = 0$ et $\beta = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Comme dans le cas de la fig. 5.14, on constate qu'en l'absence des mécanismes de destruction, la concentration des gaz injectés artificiellement s'accroît toujours après 90 jours. Par contre, en présence du mécanisme de perte, une solution stationnaire est atteinte en près d'un mois au centre du couloir, en 2 mois environ à 1000 km et en plus de 3 mois à 2000 km. Le temps de réponse est donc d'autant plus long que l'on s'écarte de l'axe du couloir. D'autre part, le rapport des concentrations à 0 et à 2000 km diffère fortement selon la valeur donnée à β . Trois mois après la mise en service de la flotte d'avions, la concentration à 2000 km est 15 fois inférieure à celle que l'on détermine sur l'axe du couloir, lorsque $\beta = 0$. Par contre, si $\beta = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, elle est près de 70 fois plus petite. Ceci indique que l'existence d'un mécanisme de destruction directe rend le profil de concentration nettement plus étroit.

Afin d'examiner le comportement des effluents d'avions lorsqu'à partir d'un instant donné, les vols d'avions sont interrompus, on a intégré l'équation (5.15) sur une année entière. On a, d'une part supposé des conditions identiques à celles qui ont été décrites

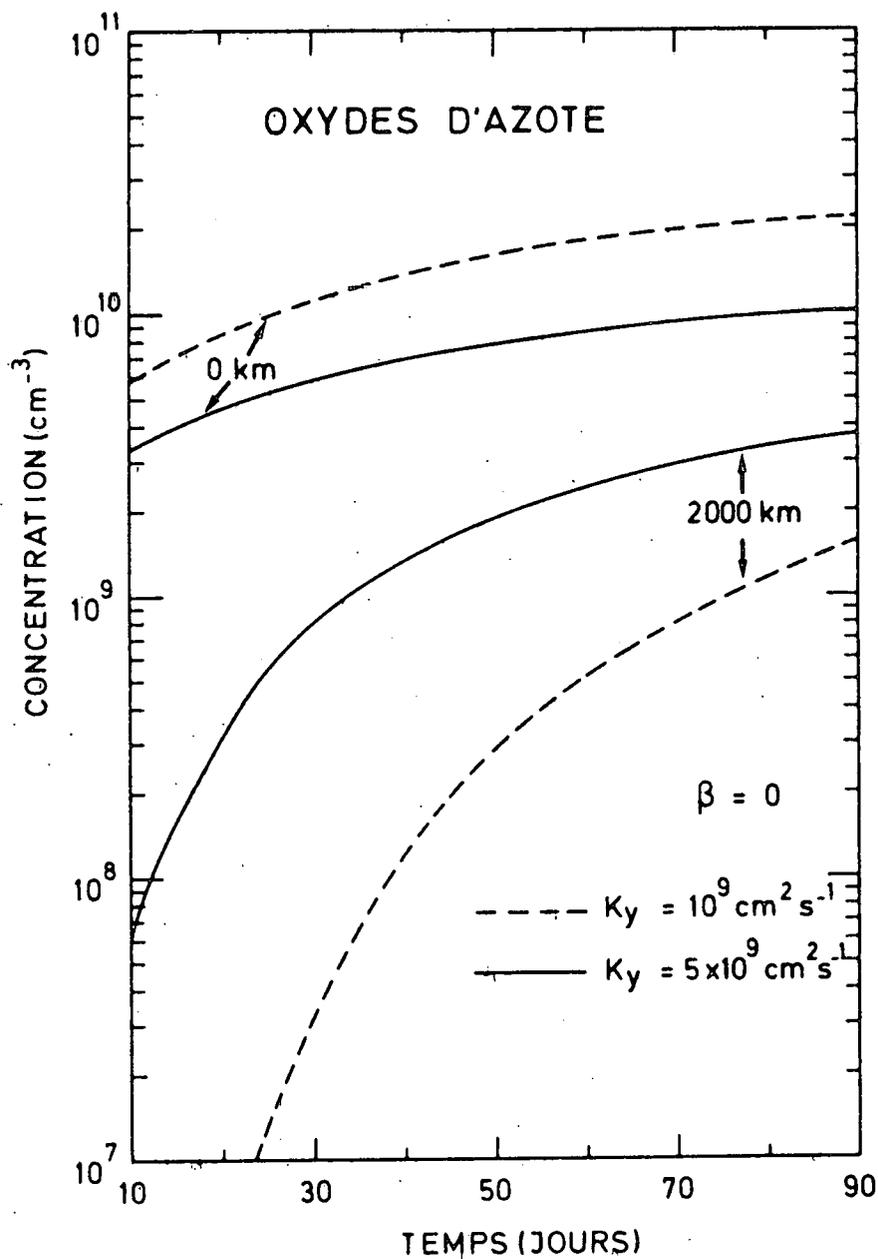


Fig. 5.15.- Evolution de la concentration de NO_y due à une injection de 10^{12} g/an d'oxydes d'azote uniformément répartie dans un couloir de 500 km de largeur et de 3 km de hauteur, situé à 45° de latitude. Valeurs calculées au centre du couloir et à 2000 km de son axe pour des coefficients d'échange $K_y = 10^9$ et $5 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

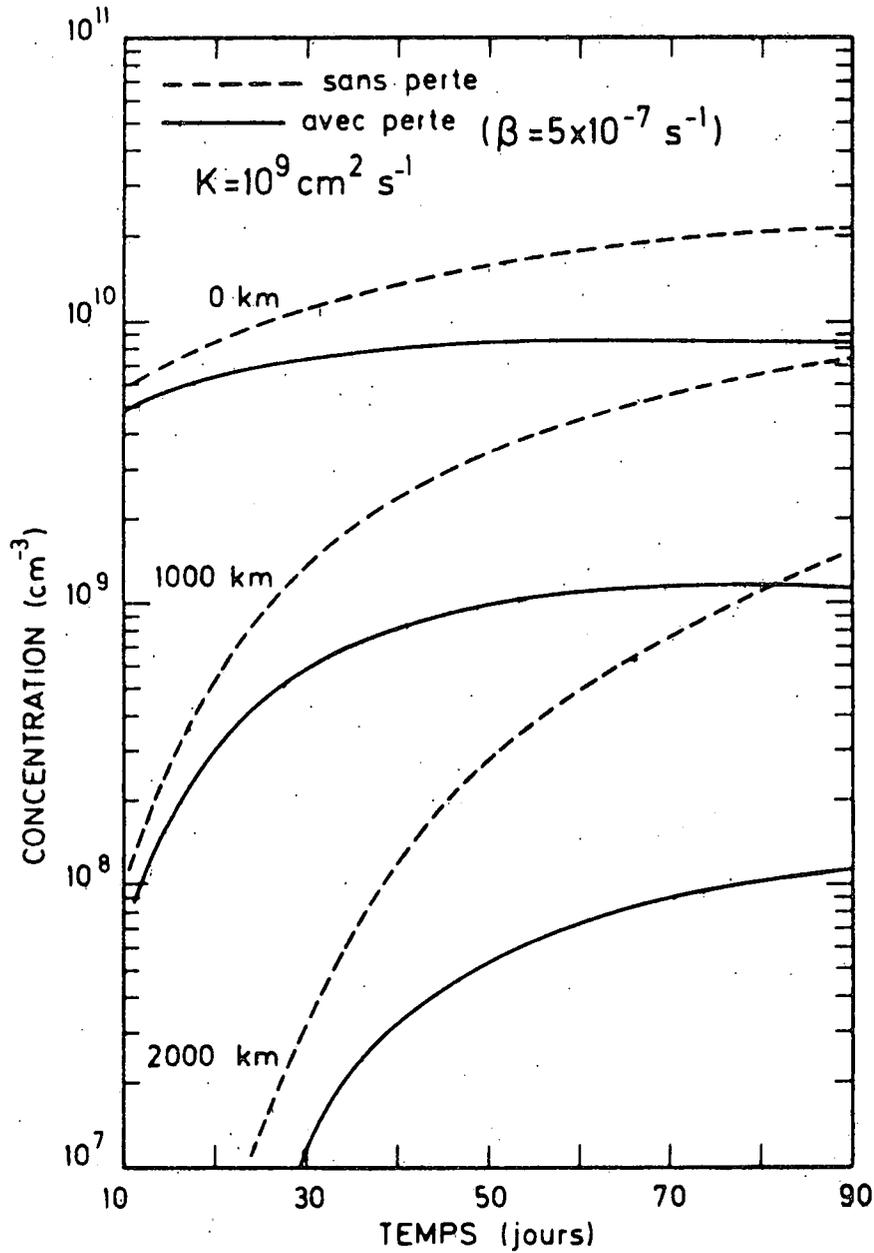


Fig. 5.16.- Effet d'un mécanisme de destruction chimique $\beta = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ sur l'évolution de la concentration d'un gaz émis par une flotte d'avions. Conditions similaires à celles de la fig. 5.15. $K_y = 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

précédemment; le résultat de ce calcul est représenté en traits pleins aux figures 5.17 et 5.18. On a d'autre part simulé un arrêt des vols 6 mois après la mise en service des avions. L'évolution déterminée par ce calcul est représentée en traits pointillés à la figure 5.17. Dans le premier cas, on constate que l'accroissement de la concentration devient de plus en plus lent sans que toutefois des conditions totalement stationnaires ne soient atteintes après 1 an. Les courbes de la fig. 5.18 qui représentent la distribution des composés azotés de part et d'autre du couloir de vol indiquent que la concentration décroît d'un facteur 2 à 1500 km de l'axe du couloir pour $t = 3$ mois, à 2000 km pour $t = 6$ mois et à 2400 km pour $t = 1$ an. En d'autres termes, un couloir de 500 km de large perturbe une zone atmosphérique large de plus de 5000 km. Dans le second cas, lorsque l'injection est arrêtée après 6 mois, on observe une décroissance instantanée de la concentration au centre du couloir. A 4000 km de là, par contre, il faut attendre plus d'un mois pour qu'un effet se manifeste. On observe alors un comportement parallèle des concentrations; la constante de temps associée à la disparition des oxydes d'azote est de l'ordre de 200 jours si $\beta = 0$. Celle-ci s'accroît et devient rapidement de l'ordre de $1/\beta$ lorsque β augmente.

En conclusion, cette étude du comportement des sillages d'avions à l'échelle méso indique qu'entre les quelques minutes et les quelques jours qui suivent le passage d'avions, la dispersion des oxydes d'azote peut être traitée de manière adéquate par un formalisme simple qui ne fait pas intervenir la complexité des phénomènes atmosphériques. D'autre part, dans le cas des oxydes d'azote qui constituent un système chimique quasi isolé, et, en présence d'ozone dont les réactions aéronomiques sont lentes, il est possible d'étudier la dispersion aux alentours d'un couloir de vol en négligeant les mécanismes chimiques. Cependant, en présence de gouttes d'eau, des réactions hétérogènes peuvent détruire les molécules azotées et principalement NO_2 et HNO_3 . Cet effet, simulé dans cette étude par l'introduction d'un coefficient de perte β , peut modifier, lorsqu'il est présent, le comportement des oxydes d'azote émis

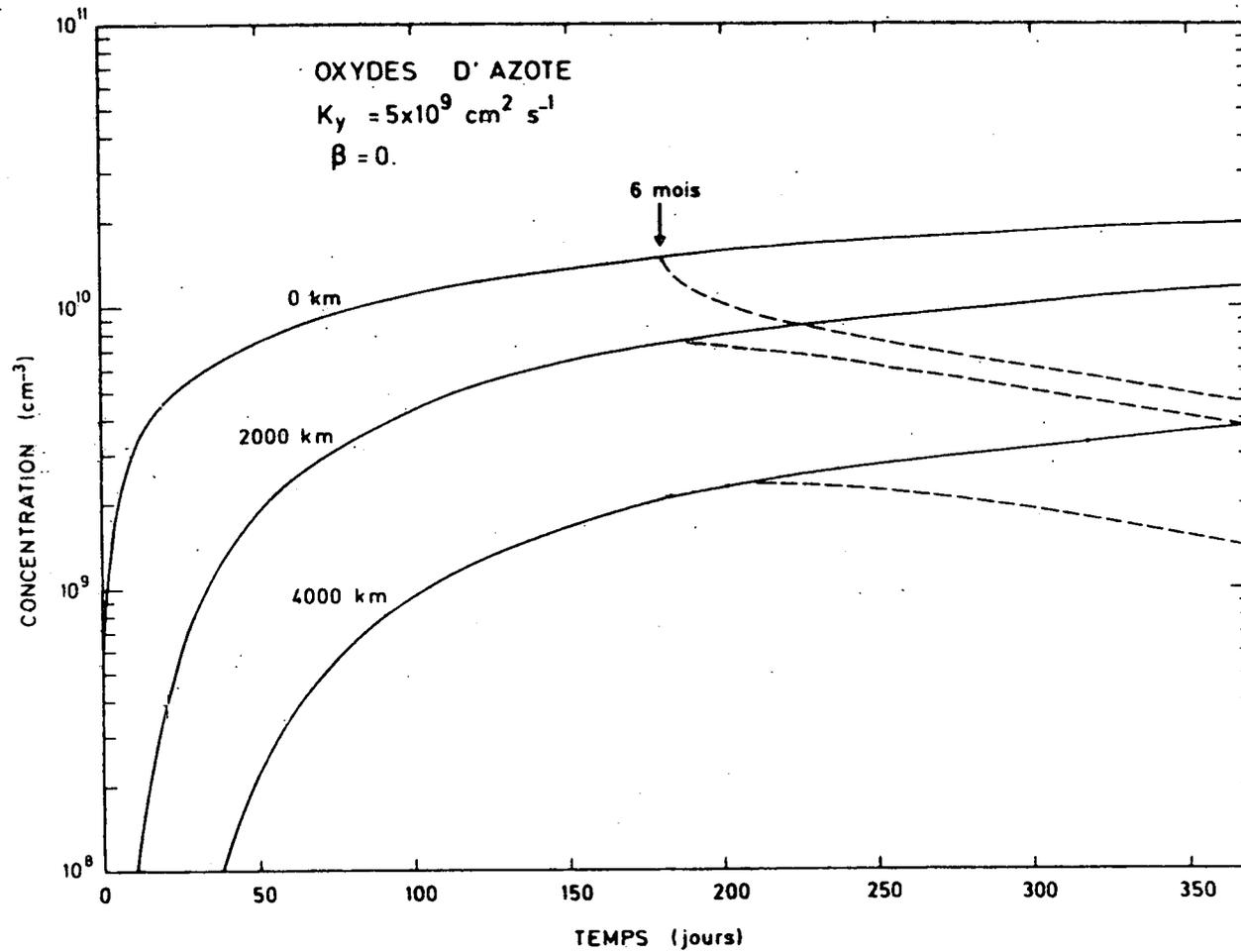


Fig. 5.17.- Evolution de la concentration de NO_y due à une injection de 10^{12} g/an d'oxydes d'azote uniformément répartis dans un couloir large de 500 km et haut de 3 km, situé à 45° de latitude. Valeurs calculées au centre du couloir, à 2000 et 4000 km de celui-ci. Effet d'une interruption de l'injection 6 mois après la mise en service des avions.

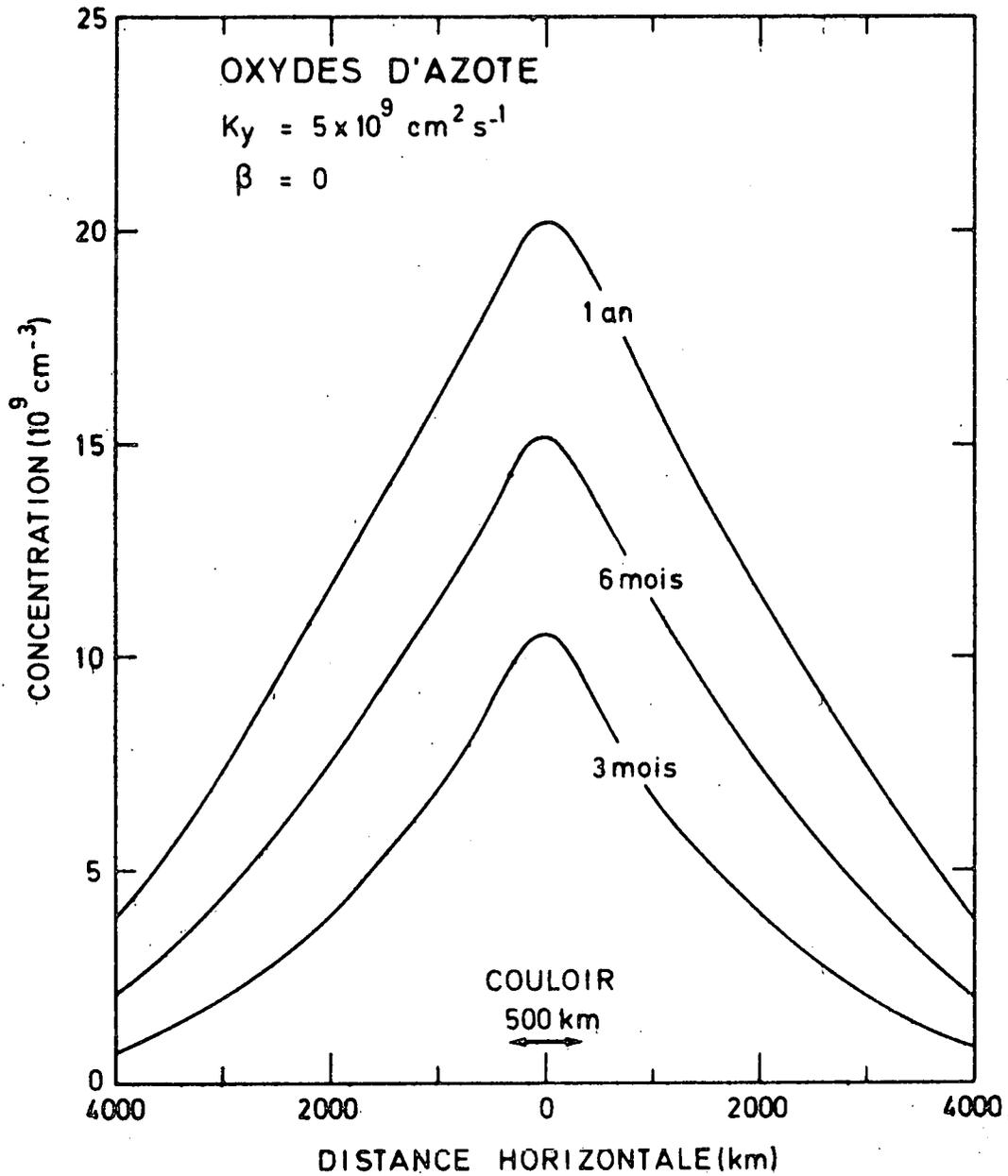


Fig. 5.18.- Distribution horizontale, dans un plan perpendiculaire à l'axe du couloir de vol des avions, de la concentration des oxydes d'azote pendant l'année qui suit la mise en service d'une flotte d'avions. Conditions de calcul identiques à celles de la fig. 5.17.

par les avions dans la stratosphère inférieure, La dispersion de NO_y à plus long terme ne peut plus être dissociée des mécanismes aéronomiques et une telle étude nécessite l'élaboration de modèles plus complexes.

5.5. EFFETS A L'ECHELLE PLANETAIRE DES OXYDES D'AZOTE EMIS PAR LES

MOTEURS D'AVION DANS LA STRATOSPHERE

Pour étudier l'effet, à l'échelle de l'atmosphère, des gaz émis par les avions volant dans la stratosphère, il faut d'abord connaître la distribution moyenne de la production artificielle de ces gaz. En d'autres termes, il faut pouvoir estimer la localisation future des couloirs de vol les plus utilisés et la fréquence de passage des avions dans ces couloirs. A défaut d'une estimation réaliste de ces paramètres, on supposera que l'émission de NO_x est localisée aux latitudes moyennes dans l'hémisphère Nord. De plus, la valeur absolue de la production artificielle totale de NO_x , notée S, constituera toujours un paramètre du calcul.

L'altitude de l'injection artificielle de NO_x joue un rôle particulièrement important puisque, dans la stratosphère, les conditions aéronomiques diffèrent fortement avec la hauteur. S'il s'agit de la première génération d'avions supersoniques (Concorde et Tupolev 144), on admet que l'émission est située autour de 17 km tandis que pour les avions de la deuxième génération, on adopte la valeur de 20 km. Il faut cependant noter que, dans le premier cas, l'altitude généralement retenue constitue une valeur maximale puisque, pendant une fraction très large de leurs croisières, Concorde et Tupolev 144 naviguent à des altitudes inférieures où la stabilité de l'ozone est sensiblement accrue.

Diverses approches ont été utilisées pour estimer la réduction relative de la quantité d'ozone en fonction de la quantité S de NO_x injectée par unité de temps. Johnston (1971) a examiné dans un modèle purement statique et en négligeant l'effet du transport, l'action sur l'ozone des molécules d'oxydes d'azote introduites artificiellement. La concentration intégrée de NO_x a été obtenue en supposant que ces particules résident 2 ans dans l'atmosphère et sont uniformément réparties autour

du globe. La distribution verticale de ces oxydes d'azote, résultant de leur dispersion par diffusion n'est pas déterminée puisque la dynamique atmosphérique n'est pas prise en compte; mais diverses épaisseurs de la couche de NO_x (de 1 à 20 km) sont successivement envisagées. La figure 5.19 montre les diverses répartitions verticales de NO_x adoptées par Johnston (1971) ainsi que les réductions correspondantes de la colonne d'ozone, lorsque la production artificielle S est de $1,8 \times 10^{12}$ g de NO_2 par an.

D'autres modèles plus élaborés ont été conçus au cours des récentes années (Crutzen, 1972, 1974; Chang, 1974; Stewart, 1973; Mc Elroy et al, 1974; Whitten et Turco, 1973, 1974; Hunten, 1974; Tuck, 1975). Ces auteurs ont tenté d'estimer l'effet d'une injection d'oxydes d'azote en introduisant les échanges verticaux dans l'atmosphère. Dans cette approche, il convient donc d'établir préalablement un profil vertical du taux de production artificiel mais la répartition des émissions avec la latitude ne peut être prise en compte. On suppose donc dans ces modèles unidimensionnels une répartition uniforme de l'injection avec la latitude et la longitude.

Le transport vertical dont on fait usage dans ce type de modèles est représenté empiriquement par le formalisme de la diffusion turbulente dont le coefficient K , discuté au premier chapitre, est représenté pour chaque auteur à la figure 1.4.a. (Tuck (1975) utilise la distribution de Chang) La diversité des profils doit être remarquée car elle peut conduire à des résultats très différents.

L'action des oxydes d'azote sur l'ozone a également été estimée en tenant compte du transport méridional. Hesstvedt (1974), Brasseur et Bertin (1974), Rao-Vupputuri (1974) et Widhopf (1974) ont en effet tenté de prédire la décroissance de la colonne d'ozone en fonction de la latitude. De tels modèles utilisent un système de réactions aéronomiques d'une complexité similaire à celle des modèles unidimensionnels mais le transport est décrit par le tenseur de diffusivité K_{ij} (voir chap. 1, § 2) et, dans la plupart des cas, par un champ de vitesse advective. La perturbation est, dans cette approche, localisée non seulement en altitude mais également en latitude. Rao-Vupputuri (1974), par exemple, concentre les injections dans un couloir situé entre 40° et 50°N de latitude et 19 et 22 km d'altitude. Widhopf (1974) localise le passage des avions entre 45 et 55°N et envisage

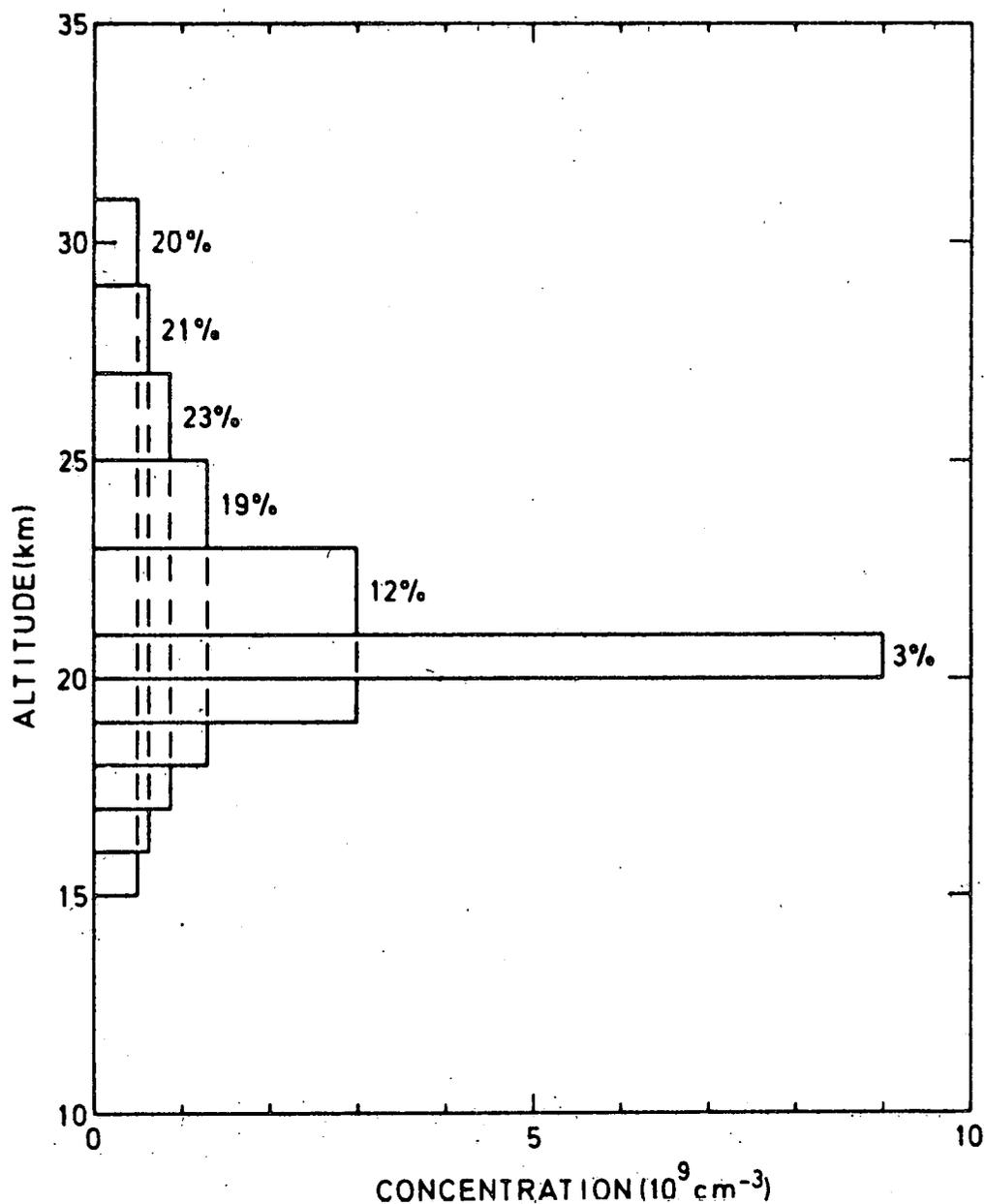


Fig. 5.19.- Différentes répartitions verticales de NO_x correspondant à une production artificielle $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an de NO₂, adoptées par Johnston (1971) pour étudier l'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans une atmosphère statique. Les pourcentages indiquent la réduction correspondante de la quantité globale d'ozone.

le cas des altitudes de vol de 17 et 20 km respectivement.

Les modèles à trois dimensions traitent à l'heure actuelle essentiellement les problèmes de dynamique atmosphérique; leur complexité ne permet cependant pas d'y introduire les équations de continuité de tous les composés minoritaires et ils ne peuvent prétendre à une étude fine des mécanismes aéronomiques. L'approche numérique de Mahlman (1973) s'attache à décrire la dispersion des gaz inertes dans l'atmosphère. Le champ des vents est établi dans un modèle de la circulation générale qui tient compte à la fois de la topographie terrestre, de l'effet de la vapeur d'eau et de la variation saisonnière de l'intensité de la radiation solaire. En supposant que NO_y se comporte comme un gaz inerte, Mahlman simule la dispersion des oxydes d'azote injectés par les avions stratosphériques mais il n'étudie pas l'effet de ces molécules sur l'ozone atmosphérique. Cunbold et al (1974) au contraire font usage d'un modèle numérique tri-dimensionnel pour évaluer de manière simple l'effet de NO_x sur O_3 . En réalité, la distribution naturelle de NO , NO_2 et HNO_3 est d'abord établie par une approche bi-dimensionnelle (Prinn et al, 1974) et ces résultats sont alors introduits comme donnée dans le modèle à trois dimensions qui simule le comportement des vents, de la température et de la concentration d'ozone. Cette procédure a également été utilisée pour déterminer l'effet d'une perturbation dans un couloir situé entre 40° et 50°N .

La réduction relative de la quantité totale d'ozone, obtenue par les divers modèles atmosphériques est représentée à la figure 5.20 en fonction de la production annuelle de NO_x par la flotte d'avions stratosphériques. Les auteurs des différents modèles sont identifiés par un chiffre dont la correspondance est indiquée au tableau 5.6. Dans le premier cas (fig. 5.20.a) l'altitude de l'injection est située à 20 km, dans le second cas (fig. 5.20.b), elle est localisée à 17 km. Les résultats sont caractérisés par une grande dispersion qu'il convient d'expliquer en tenant compte des caractéristiques propres à chaque modèle, qu'il s'agisse des données de cinétique chimique, du choix des conditions aux limites ou du type de paramétrisation du transport atmosphérique.

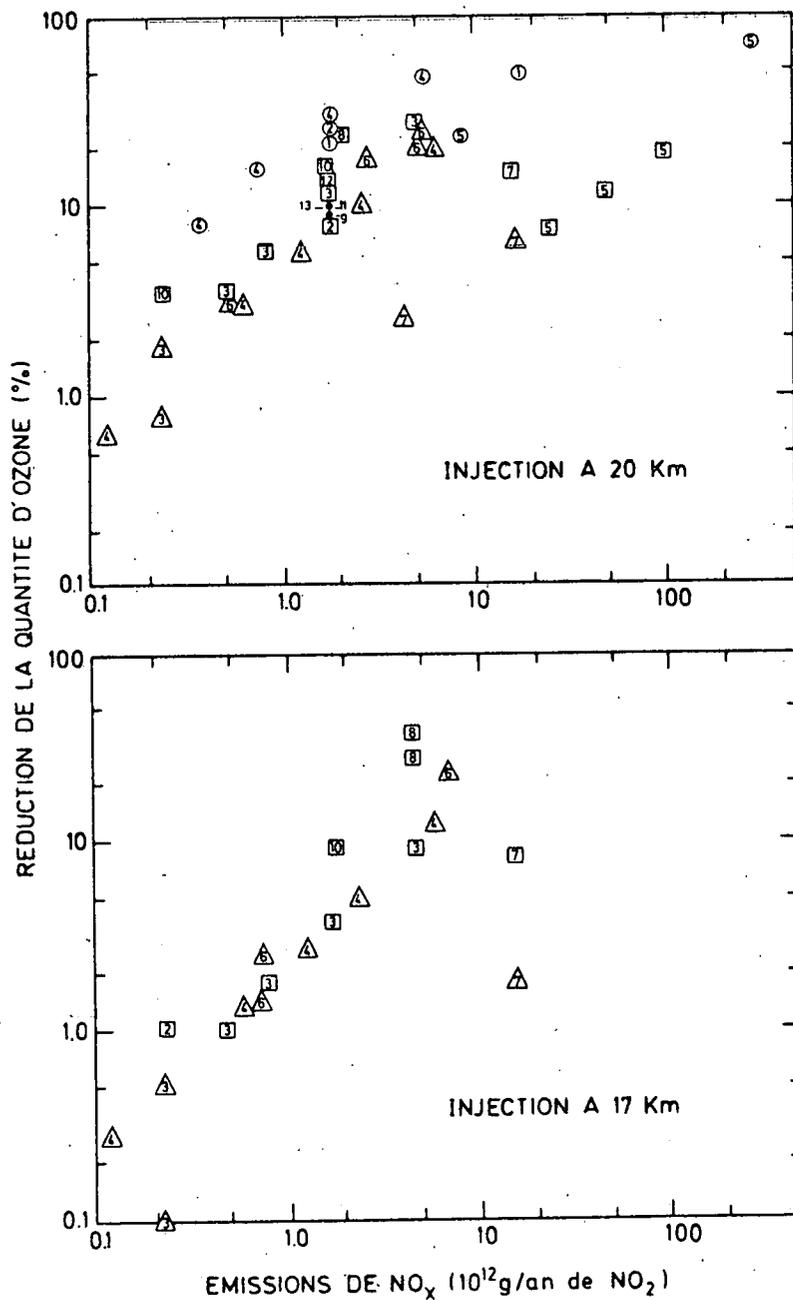


Fig. 5.20. - Réduction de la quantité totale d'ozone atmosphérique sous l'effet d'une injection artificielle d'oxydes d'azote. Résultats obtenus par différents auteurs (voir tableau 5.6 pour l'identification des divers modèles). Altitude de l'injection : 20 km (a) et 17 km (b)

TABLEAU 5.6.- Identification des divers modèles et de leurs auteurs.

1. Johnston (1971)
2. Crutzen (1972a, 1972b, 1974b)
3. Hesstvedt (1972, 1973, 1974a, 1974b)
4. Chang et al. (1973); Chang et Duewer (1973b), Chang et Johnston (1974)
5. Stewart (1973); Stewart et Hoffert (1973)
6. McElroy et al. (1974)
7. Whitten et Turco (1973, 1974)
8. Shimazaki et Ogawa (1974)
9. Rao-Vupputuri (1974)
10. Widhopf (1974); Widhopf et Taylor (1974)
11. Cunnold et al. (1974)
12. Hunten (1974)
13. Brasseur et Bertin (1974).

Si l'on examine les différences propres aux mécanismes chimiques adoptés, il faut d'abord indiquer que les premiers modèles (résultats notés par un cercle sur la fig. 5.20) n'ont pas tenu compte de l'effet de l'acide nitrique, et leurs résultats doivent donc être rejetés; ils conduisent à une destruction trop intense de l'ozone. On sait, en effet, que les radicaux HO_x et les oxydes d'azote NO_x contribuent chacun à détruire catalytiquement l'ozone mais la présence du radical hydroxyle OH tempère l'action du dioxyde d'azote NO_2 par la réaction (b₂₂) qui joue donc un rôle fondamental dans le problème des injections artificielles.

Pour expliquer une partie de la variabilité des résultats obtenus par les différents modèles mathématiques, il convient de déterminer pour chacun d'eux la répartition relative de NO_y en NO , NO_2 et HNO_3 . La figure 5.21 représente le rapport des concentrations de HNO_3 et de NO_2 , tel qu'il est déterminé dans l'atmosphère naturelle par les différents modèles qui se sont attachés à traiter le problème des perturbations. Si ce rapport est relativement bien établi dans la stratosphère supérieure où l'acide nitrique ne joue plus aucun rôle, sa valeur, qui dépend directement de la concentration mal connue du radical OH, diffère fortement d'un modèle à l'autre au-dessous de 30 km. En particulier, on constate de nettes divergences au niveau de la tropopause. Il est à noter que les données de l'observation également très dispersées ne permettent pas de mieux fixer la quantité relative d'acide nitrique vis-à-vis de celle de NO_2 . A titre d'exemple, à 10 km d'altitude, Brasseur et Bertin (1974) indiquent un rapport de l'ordre de 3 comme Whitten et Turco (1974). Mais les valeurs correspondantes sont 4,5 chez Stewart et Hoffert (1973), 6,8 chez Hesstvedt (1973), 8 chez Mc Elroy et al (1974), 25 chez Chang (1974) et 40 chez Prinn et al (1974). Des divergences subsistent dans la stratosphère moyenne et il est clair que, dans ces conditions, la fraction de l'azote non apparié qui contribuera à la destruction de l'ozone, qu'il s'agisse de molécules introduites naturellement ou artificiellement, diffère selon les modèles. Les résultats de Stewart et Hoffert (1973) sont typiques à cet égard. En

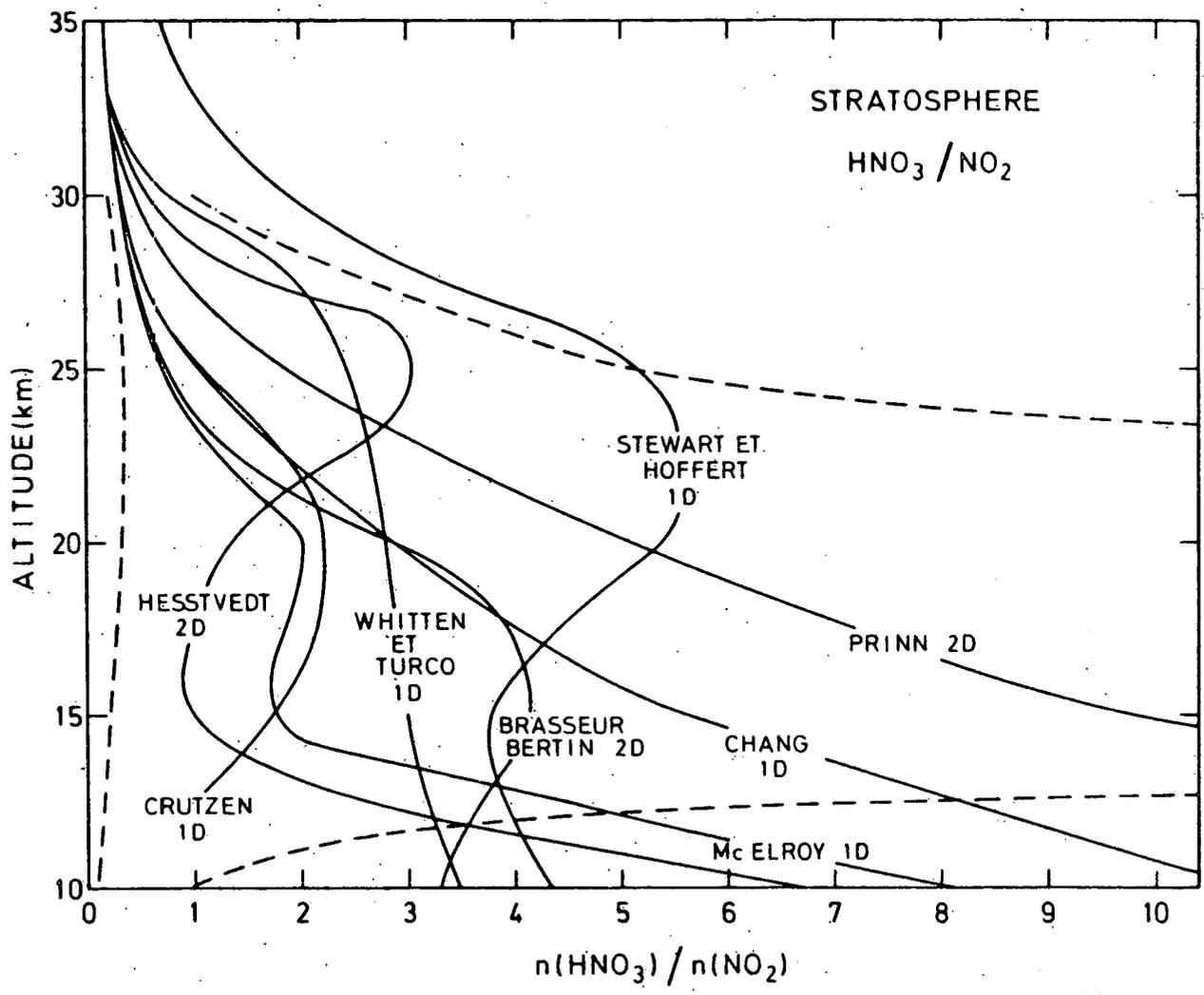


Fig. 5.21.- Rapport entre les concentrations d'acide nitrique et de dioxyde d'azote dans la stratosphère résultant de différents modèles mathématiques. En pointillés, valeurs limites fournies par les observations décrites au chapitre 2.

raison de la valeur de la constante b_{22} adoptée, le rapport $n(\text{HNO}_3)/n(\text{NO}_2)$ obtenu dans la stratosphère moyenne est élevé et la destruction chimique de l'ozone est relativement faible (fig. 5.20 - carré n° 5) par rapport aux valeurs calculées lorsque l'effet de l'acide nitrique est omis (fig. 5.20 - cercle n° 5).

Si, à présent, on examine le rapport des concentrations de NO_2 et NO , on remarque également des différences qui ne sont pas négligeables (fig. 5.22). L'observation simultanée de NO et de NO_2 aux latitudes moyennes par Ackerman et al (1974) conduit à des valeurs du rapport $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ voisines de 1 entre 20 et 30 km et de 0,5 à 35 km. De même, les observations de Chaloner et al (1975) indiquent des valeurs voisines de 1,7 entre 20 et 30 km et inférieures à 1 au-dessus de 36 km. Mais, dans leurs modèles, Mc Elroy et al (1974) déterminent à 25 km d'altitude une valeur de 8,5, Stewart et Hoffert (1973) de 5,6. Crutzen (1974) obtient une valeur plus réaliste de 2,6, Hesstvedt 2 et Whitten et Turvo 1,5. Cette diversité constatée dans les modèles qui simulent l'atmosphère naturelle doit également conduire à des résultats variables lorsqu'il s'agit de traiter le cas des perturbations.

Le choix des conditions aux limites peut aussi, dans certains cas, être déterminant lorsqu'il s'agit d'estimer les conséquences d'une injection de NO_x par les avions. En réalité, la contrainte exprimée aux limites du domaine de résolution détermine partiellement la faculté des particules injectées de s'échapper du domaine. Tous les modèles qui sont examinés ici traitent le problème de la perturbation stratosphérique jusqu'à des altitudes bien plus élevées que celles qui sont caractéristiques des émissions. Le choix de la stratopause comme hauteur maximale pour la résolution des équations propres aux substances-traces est, en général, adéquat. Mais, l'imposition d'une limite inférieure au niveau de la tropopause (env. 12 km), lorsque l'injection des gaz se situe à 17 ou 20 km, peut conduire à des erreurs importantes en raison de la trop grande proximité des deux niveaux. De plus, le type de condition adoptée peut conduire à de grandes différences du comportement des gaz dans la stratosphère

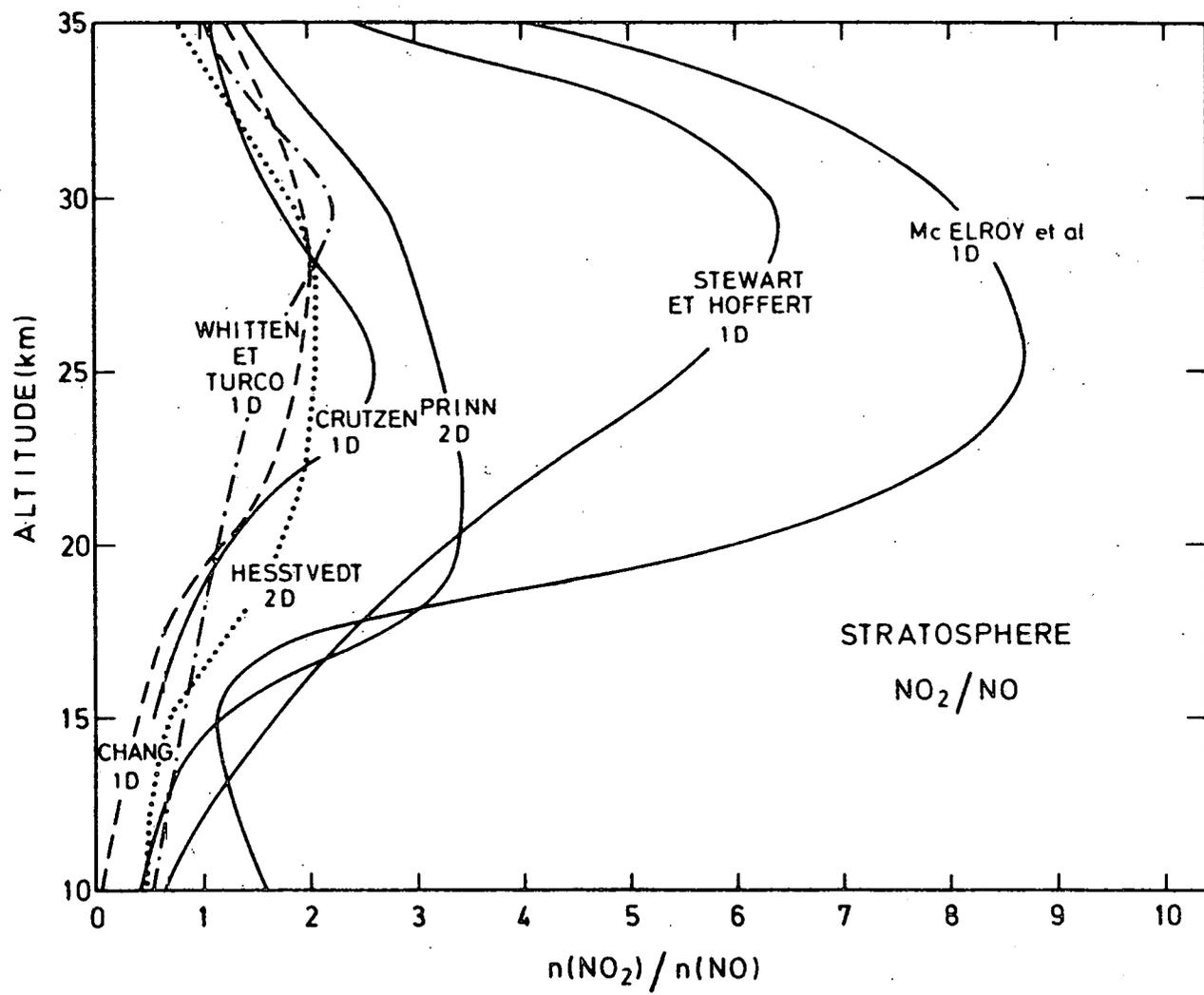


Fig. 5.22.- Rapport entre les concentrations du dioxyde d'azote et du monoxyde d'azote dans la stratosphère résultant de différents modèles mathématiques.

inférieure. Si on adopte une valeur du flux au travers de la tropopause, tout le transport vertical des gaz injectés par les avions est limité, dans cette région de l'atmosphère, par la valeur de ce flux. Le nettoyage de la stratosphère calculé théoriquement est dicté par des considérations qui ne sont pas nécessairement conformes à la réalité. Au contraire, si la condition à la tropopause est donnée sous la forme d'une concentration, celle-ci ne pourra s'accroître sous l'effet de l'injection artificielle alors que, dans la pratique, rien n'indique qu'elle restera constante. A titre d'exemple, les points n°7 (triangle et carré de la fig. 5.20) obtenus par Whitten et Turco (1973) pour une injection de 16×10^{12} g/an sont représentatifs de conditions aux limites différentes. L'influence est d'autant plus marquée que l'altitude de l'injection est plus proche de la limite inférieure du domaine. En conséquence, il est souhaitable que les modèles de ce type traitent le problème jusqu'au niveau du sol.

La dispersion des points qui apparaît à la figure 5.20 doit également être attribuée à la diversité de la représentation de la dynamique atmosphérique et, en particulier, aux divers temps de résidence des particules injectées artificiellement. Pour examiner cet aspect du problème, il faut envisager séparément les modèles numériques selon le nombre de dimensions spatiales considérées.

La seule approche qui n'ait pas pris en compte l'effet de la dynamique de l'atmosphère et qui donc s'est bornée à envisager l'effet purement chimique d'une distribution verticale de NO_x doit être attribuée à Johnston (1971). Son modèle revêt donc un caractère historique et, en raison de ses faiblesses importantes (simplification trop poussée du schéma, absence des effets de l'acide nitrique et du transport vertical), il ne peut être retenu dans la solution finale du problème.

Lorsque seuls les échanges verticaux sont considérés, le temps de résidence des particules est dicté par la valeur du coefficient K (relation 1.16). Sa distribution verticale détermine à la fois le comportement des substances-traces de l'atmosphère naturelle et, comme on

l'a indiqué précédemment, elle détermine la vitesse de dispersion des gaz introduits artificiellement. Pour isoler l'effet propre à la diversité des temps de résidence adoptés par les divers auteurs, Chang (1974) a établi, pour des conditions photochimiques et des valeurs aux limites rigoureusement identiques, la distribution verticale de quelques composés stratosphériques lorsque les divers profils de K (fig. 1.4) sont adoptés. A titre d'exemple, la distribution naturelle de l'acide nitrique est représentée à la figure 5.23. On constate une bonne concordance des résultats au-dessus de 30 km d'altitude mais, dans la stratosphère inférieure, on observe que la concentration de HNO_3 passe par un maximum d'autant plus prononcé que la valeur de K est faible.

La variabilité dans le choix du profil du coefficient d'échange conduit également à une diversité dans les résultats qui caractérisent l'effet d'une perturbation par les avions stratosphériques. Si la valeur de la production artificielle de NO_y est encore notée S, l'accroissement de la quantité totale de ce gaz ΔNO_y peut s'écrire, si on adopte des hypothèses de linéarité,

$$\Delta\text{NO}_y = \tau S, \quad (5.16)$$

où τ est une constante qui diffère selon les modèles et qui possède la signification physique d'un temps de résidence. En d'autres termes, τ est intimement lié au profil du coefficient K. Chang (1974) a également calculé la réduction relative de la quantité d'ozone pour diverses valeurs de S en adoptant les divers profils du coefficient d'échange de la figure 1.4 et en maintenant à nouveau les autres conditions aéronomiques rigoureusement identiques. Que l'injection se situe à 17 ou à 20 km, la diversité des résultats est caractérisée par un facteur 6. A titre d'exemple, pour une émission à 17 km de $0,6 \times 10^{12}$ g/an, le modèle de diffusion turbulente de Whitten et Turco conduit à une réduction de 0,6 pour cent d'ozone alors que les chiffres correspondants sont, dans la représentation de Chang, de 1,4 pour

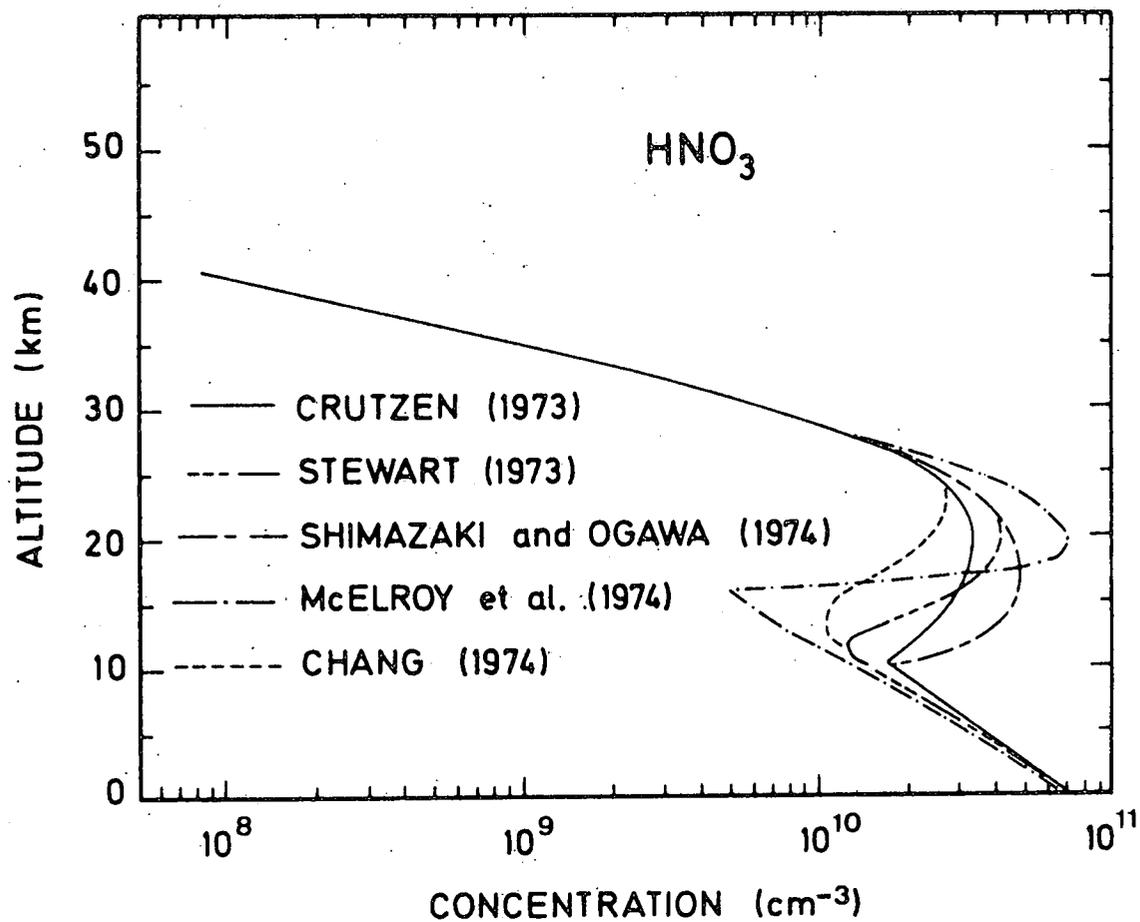


Fig. 5.23.- Distribution verticale de la concentration de l'acide nitrique calculée par Chang en adoptant les profils du coefficient d'échange vertical K utilisés par les différents auteurs indiqués sur la figure.

cent, dans celle de McElroy de 1,8 pour cent, dans celle de Crutzen de 2,2 pour cent, et dans celles de Shimazaki ainsi que Stewart et Hoffert de l'ordre de 3 pour cent. En réalité, le temps de résidence τ déduit de la relation (5.16) est très variable selon le modèle comme l'indiquent les valeurs établies par Chang (tableau 5.7). Ces différences très marquées sont en grande partie responsables de la dispersion des points apparaissant à la figure 5.20. En particulier, les faibles valeurs fournies par Whitten et Turco doivent être imputées à une valeur peu élevée du coefficient de transport.

Rien n'indique, à l'examen des résultats de la figure 5.20, que les modèles stationnaires ($\partial n/\partial t = 0$) conduisent à des réductions de la quantité d'ozone sensiblement différentes des valeurs obtenues en recherchant la solution permanente d'un modèle évolutif ($t \rightarrow \infty$). Si la seconde technique semble plus logique pour traiter un problème de perturbation, elle nécessite des temps de calcul relativement longs. La simulation des processus aéronomiques doit être poursuivie pendant un temps égal à plusieurs fois la valeur du temps de résidence τ sinon on se situe toujours dans la partie transitoire de la solution. Le résultat de Stewart et Hoffert (carré n° 5 à la fig. 5.20) est caractérisé par un temps de simulation trop bref; le calcul a été interrompu après 18 mois d'évolution alors que le temps de résidence de NO_y dépasse 2 années.

Enfin, pour terminer cette analyse de l'approche unidimensionnelle, il convient de préciser les limitations de tels modèles, principalement lorsqu'il s'agit d'évaluer l'effet d'une perturbation sur l'ozone atmosphérique. Il faut d'abord indiquer que les conditions physiques propres à l'atmosphère varient considérablement avec la latitude. En particulier, les caractéristiques de l'ozone sont très différentes à l'équateur où ce gaz est formé et aux pôles où il est transporté par advection et diffusion turbulente. Les modèles unidimensionnels sont en général établis pour une valeur fixe de l'angle zénithal du Soleil alors qu'en réalité, cet angle, même s'il correspond à des conditions moyennes de la journée, varie avec la latitude et la saison. L'action des oxydes d'azote sur l'ozone atmosphérique peut

TABLEAU 5.7.- Durée de résidence propre à quelques modèles unidimensionnels
(en année)

- d'après Chang, 1974.

N° Auteur	Injection à 17 km	Injection à 20 km
2. Crutzen	1,36	1,87
4. Chang	0,96	1,66
5. Stewart et Hoffert	2,11	2,77
6. Mc Elroy <u>et al</u>	0,87	2,54
7. Whitten et Turco	0,43	0,61
8. Shimazaki	1,67	2,08

donc également varier avec ces derniers paramètres mais ces effets ne peuvent être correctement représentés par les modèles unidimensionnels qui ont été analysés. La lacune la plus évidente de l'approche unidimensionnelle est l'impossibilité de tenir compte des mécanismes de transport méridional. Le comportement aéronomique de l'ozone stratosphérique ne peut être compris qu'en considérant l'évolution des molécules de ce gaz dans le plan méridien. Une étude des perturbations de ce gaz doit donc être effectuée dans un domaine de résolution correspondant. Enfin, dans l'approche unidimensionnelle, on est en général contraint de considérer que l'injection des gaz émis par les avions est uniformément répartie autour de la Terre et il n'est donc pas possible de tenir compte de l'existence de couloirs aériens.

A l'inverse de ces approches simples, les modèles tridimensionnels peuvent en principe simuler la réalité dans toute sa complexité. Mais de telles résolutions numériques sont loin d'être simples et jusqu'à présent, il n'a pas encore été possible d'intégrer dans de tels modèles tous les mécanismes aéronomiques. En général, il s'agit de méthodes de calcul mises au point pour établir la circulation générale et la structure thermique de l'atmosphère; l'équation de continuité de l'ozone est éventuellement adjointe aux autres équations (Cunnold et al, 1974).

Les modèles bidimensionnels semblent donc constituer un compromis acceptable pour évaluer la destruction de l'ozone à l'échelle de l'atmosphère, sous l'effet d'une injection par les avions qui sillonneront la stratosphère. De tels schémas, dont les caractéristiques sont indiquées au tableau 5.8, sont peu nombreux et les résultats disponibles ne revêtent pas encore un caractère définitif. La simulation du transport, bien que très schématique, est plus complexe que dans le cas unidimensionnel puisqu'il faut se fixer trois composantes du tenseur de diffusivité et deux composantes de la vitesse du vent. Ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, la détermination de ces cinq paramètres doit être cohérente car la séparation des mouvements advectifs et turbulents n'est pas univoque. Le choix par Widhopf de la circulation générale déterminée par Louis (1974) et du transport turbulent

TABLEAU 5.8.- Caractéristiques principales des modèles bidimensionnels publiés.

Auteur	Type de modèle	Domaine d'altitude	Domaine de latitude	Circulation générale	Transport turbulent	Température	Chimie
Widhopf (1974)	évolutif	10 - 50 km	Pôle à Pôle	Louis	Luther	donnée	- H - N
Prinn (1974)	évolutif	8 - 38 km	"	Gudiksen	Gudiksen	donnée	O - H - N
ao- Vupputuri (1974)	stationnaire	10 - 55 km	"	calculée	Reed et German	calculée	O - H - N
Hesstvedt (1974)	évolutif	10 - 35 km	Hémisphère Nord	Gudiksen	?	donnée	O - H - N
Brasseur- Bertin (1974)	stationnaire	0 - 50 km	Pôle à Pôle	-	déterminé par les auteurs	donnée	O - H - N
(1975)	évolutif	0 - 50 km	Pôle à Pôle	Cunnold	idem	donnée	O - H - N

par Luther (1973) peut conduire à des contradictions. Pour éviter ces dernières ou pour obtenir une distribution plus réaliste des composés mineurs, certains auteurs (Hesstvedt par exemple) ont procédé à certains ajustements empiriques des coefficients de transport. Le calcul de la carte bidimensionnelle d'un gaz quasi inerte (comme l'ozone dans la stratosphère inférieure) et sa comparaison avec l'observation constitue un test intéressant pour juger de la validité de la modélisation des échanges dynamiques. Malheureusement, plusieurs auteurs ne publient pas de telles cartes. En conclusion, pas plus que dans l'approche unidimensionnelle, le transport à grande échelle dans la stratosphère n'est établi de manière satisfaisante dans les schémas bi-dimensionnels. Ceci est particulièrement vrai au niveau de la tropopause dont la complexité peut difficilement être représentée. Les différentes distributions spatiales des coefficients de transport adoptées par les auteurs de modèles à deux dimensions expliquent donc la diversité des résultats tels qu'ils sont représentés à la figure 5.20.

Enfin, la plupart des modèles ne considèrent pas l'influence de N_2O_5 . L'introduction de cette molécule dans le schéma photochimique devrait conduire à une légère réduction de la destruction de l'ozone sous l'effet d'une injection artificielle de NO_y . L'existence de N_2O_5 dans une proportion qui pourrait être proche de celle de NO , NO_2 ou HNO_3 dans la stratosphère moyenne, réduit la fraction d'azote non apparié qui est transformé en NO_2 . Cependant, comme on l'a indiqué au chapitre 3, le calcul réaliste de N_2O_5 impose de traiter un problème de variations journalières. Une telle approche nécessite des temps de calculs extrêmement élevés.

Le modèle qui est décrit en détail au chapitre 3 est à présent utilisé pour estimer la réduction de l'ozone atmosphérique sous l'action d'une perturbation par les avions volant dans la stratosphère. Comme on souhaite connaître l'effet maximum causé par l'injection d'oxydes d'azote, on recherche essentiellement la partie stationnaire de la solution ; c'est pourquoi on fait usage en général du modèle B défini en 3.3. Bien que moins élaborée que le modèle A, l'approche stationnaire B permet l'examen de cas plus nombreux, en raison de la rapidité de la résolution numérique qui lui est propre.

Pour schématiser de manière simple le problème traité ici, on considère une injection artificielle de NO_x localisée dans l'espace et émise de manière uniforme dans le temps. Le couloir de vol épais de 4 km et large de près de 1000 km (20° de latitude) contourne la Terre et son axe est situé à 45° de latitude (hémisphère d'hiver) et à 17 ou 20 km d'altitude. Afin de présenter des valeurs indépendantes des variables qui peuvent être modifiées à l'avenir (consommation des moteurs, nombre de moteurs, indice d'émission de NO_x , durée quotidien de vol, etc...), on présente les résultats en fonction du paramètre S qui représente la production globale des oxydes d'azote (ramenée en masse à NO_2). Cependant, de manière à garder à l'esprit un ordre de grandeur du nombre d'avions correspondants, on peut considérer qu'avec une consommation de 5000 kg de carburant par heure et par moteur, un indice d'émission de 18 g de NO_2 par kg de kérosène brûlé et pour des avions quadri-moteurs volant chaque jour de l'année durant 7 heures, le nombre N_1 d'avions correspondant à une production S est donné par

$$N_1 = 1086 \times 10^{-12} S \text{ [g/an] } . \quad (5.17)$$

Cette relation est applicable au cas de Concorde et de Tupolev 144. Dans le cas du supersonique américain (version 1971) dont le projet a été abandonné, la consommation prévue de kérosène était de l'ordre de 15000 kg par heure et par moteur et l'indice d'émission de NO_2 était de 22 g/kg. Ceci conduit à un nombre d'avions

$$N_2 = 296 \times 10^{-12} S \text{ [g/an] } . \quad (5.18)$$

On considère, dans ce travail, une plage de production comprise entre $0,1 \times 10^{12}$ g/an (correspondant à une centaine de Concorde ou 30 supersoniques américains) et 5×10^{12} g/an (correspondant à près de 5400 Concorde ou 1500 supersoniques américains). La valeur $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an est adoptée dans la plupart des modèles élaborés aux Etats-Unis et discutés précédemment. Elle sera également utilisée dans ce travail de manière à permettre des comparaisons.

La perturbation introduite par les avions se manifeste d'abord par un accroissement perceptible de l'azote non apparié NO_y . La carte de la figure 5.24 montre comment se transforme la distribution des composés azotés lorsqu'on envisage une source artificielle $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an dans un couloir axé à 20 km d'altitude et 45° de latitude. On observe d'abord autour de la zone d'injection un accroissement des oxydes d'azote qui dépasse 100 pour cent. Ensuite, on constate une dispersion latérale importante surtout en direction du pôle de l'hémisphère dans lequel le couloir se situe. Mais, à l'état stationnaire, l'hémisphère opposé est également quelque peu perturbé. Enfin, la dispersion verticale est moins intense que la dispersion horizontale mais on observe cependant un accroissement sensible de la concentration sur une épaisseur de 20 km d'altitude.

Comme aucun mécanisme de perte globale de NO_y par processus photochimique n'est introduit dans la stratosphère, les composés azotés doivent s'éliminer de cette région de l'atmosphère par transport au travers de la tropopause. Ce flux qui constitue un nettoyage de la stratosphère est de l'ordre de $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 12 km d'altitude, dans les conditions naturelles. Mais il s'accroît avec la quantité de molécules introduites artificiellement. A titre d'exemple, pour une production $S = 1 \times 10^{12}$ g/an à 17 km, il doit être multiplié par 4 dans les régions de l'injection et par un facteur 2 dans l'hémisphère opposé. La figure 5.25 montre pour deux latitudes l'accroissement du flux particulaire de NO_y en fonction de la production artificielle S.

Si, à présent, on examine l'effet sur l'ozone des injections par les avions, on constate d'abord que les variations relatives de la teneur en ozone sont bien plus faibles que celles en NO_y . Dans la stratosphère inférieure, le temps associé aux mécanismes photochimiques de O_3 est, en effet, bien plus élevé que celui qui se rapporte au transport atmosphérique. Cependant, si vers 15 km, l'ozone peut être considéré comme quasi inerte, la dispersion des gaz émis par les avions amène les oxydes d'azote à des altitudes où O_3 devient plus réactif. A titre d'exemple, la variation

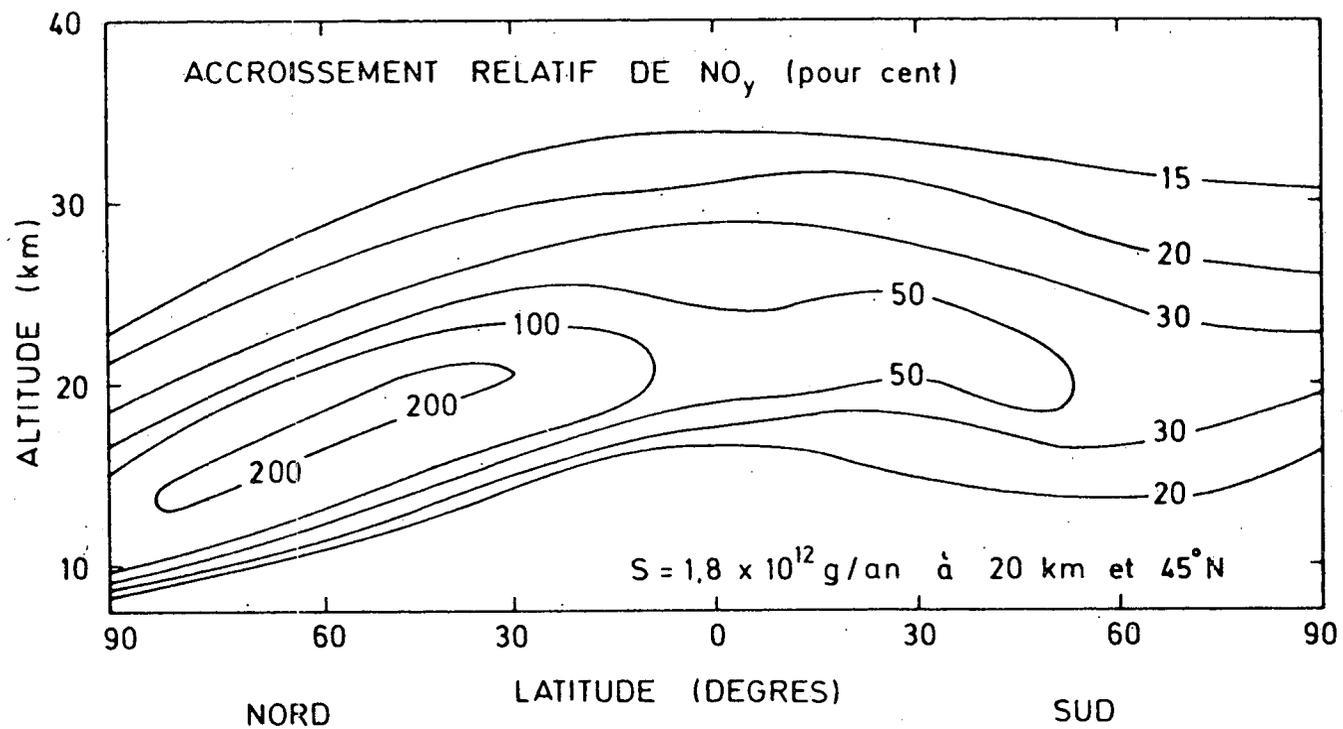


Fig. 5.24.- Accroissement relatif des oxydes d'azote dans le plan méridien pour une source artificielle $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an de NO₂ (env. 2000 Concorde) située dans un couloir axé à 20 km d'altitude et à 45 degrés de latitude Nord.

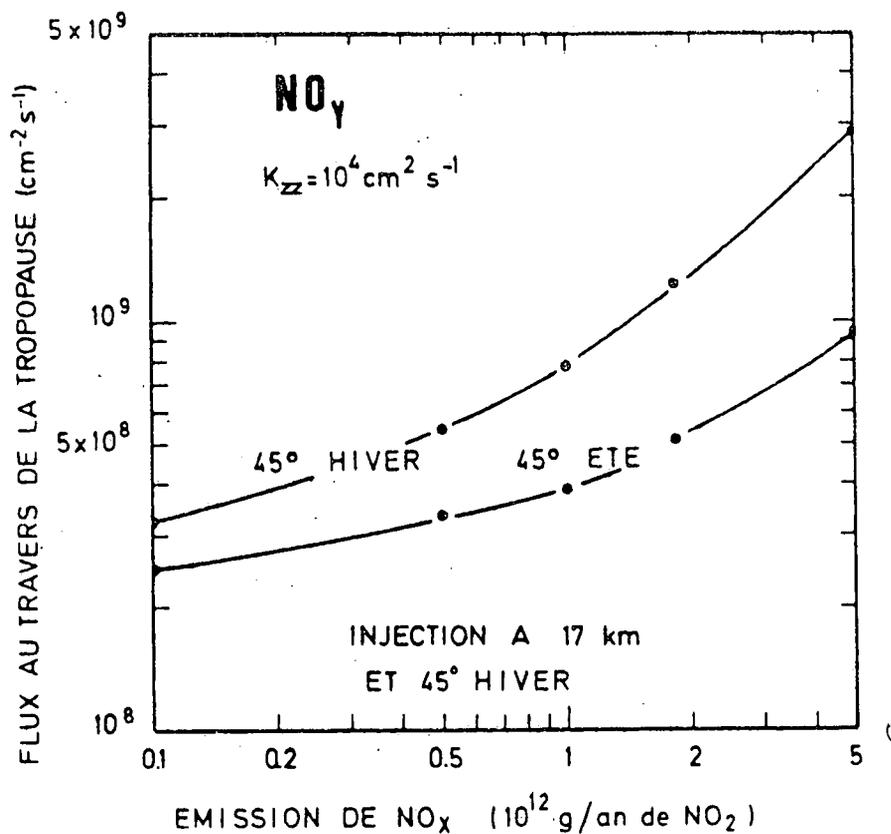


Fig. 5.25.- Flux descendant de NO_y au travers de la tropopause lorsque la production artificielle par une flotte d'avions s'accroît. L'émission de NO_y est localisée dans un couloir axé sur 17 km d'altitude et 45° de latitude (hiver). Le flux dans l'hémisphère opposé, à 45° de latitude (été), est également représenté.

de la distribution verticale de l'ozone, à la latitude de 60 degrés (hémisphère de l'injection) est représentée à la figure 5.26, lorsque la production $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an à 20 km est adoptée.

Lorsqu'on examine l'action des oxydes d'azote dans le plan méridien, on constate que l'effet n'est pas uniforme avec la latitude. La figure 5.27 montre, en effet, que, pour une source située à mi-chemin entre l'équateur et le pôle, la destruction de l'ozone est plus intense dans les régions polaires que dans les régions équatoriales et tropicales. Même, dans l'hémisphère opposé à celle de l'injection, c'est dans les régions polaires que la réduction de la quantité d'ozone est la plus sensible. Ces constatations conduisent à plusieurs remarques. En premier lieu, il apparaît que c'est dans les régions où l'ozone est le plus abondant et ses variations les plus marquées, que l'effet des avions stratosphériques se fait le plus ressentir. En second lieu, l'injection des oxydes d'azote engendre des effets jusqu'à des distances très éloignées de la source. Ainsi, par exemple, la réduction relative de la quantité d'ozone causée par des avions volant au-dessus de l'Atlantique Nord peut être plus élevée à l'extrémité de l'Amérique du Sud qu'au Mexique ou au Nord du Brésil. Une telle conclusion a également été obtenue par Cunnold et al (1975).

L'altitude de l'injection constitue également un paramètre important. Le temps caractéristique des mécanismes chimiques varie en effet très rapidement dans la stratosphère inférieure. La réduction de la quantité d'ozone est donc d'autant plus sensible que l'altitude de l'injection est élevée. La figure 5.28 montre, pour une production artificielle $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an, comment varie la concentration intégrée de l'ozone aux diverses latitudes lorsque l'injection passe de 17 à 20 km d'altitude. On remarque une différence principalement dans l'hémisphère où la perturbation est produite. Pour des raisons écologiques, il convient donc de faire voler les avions à des altitudes aussi peu élevées que possible.

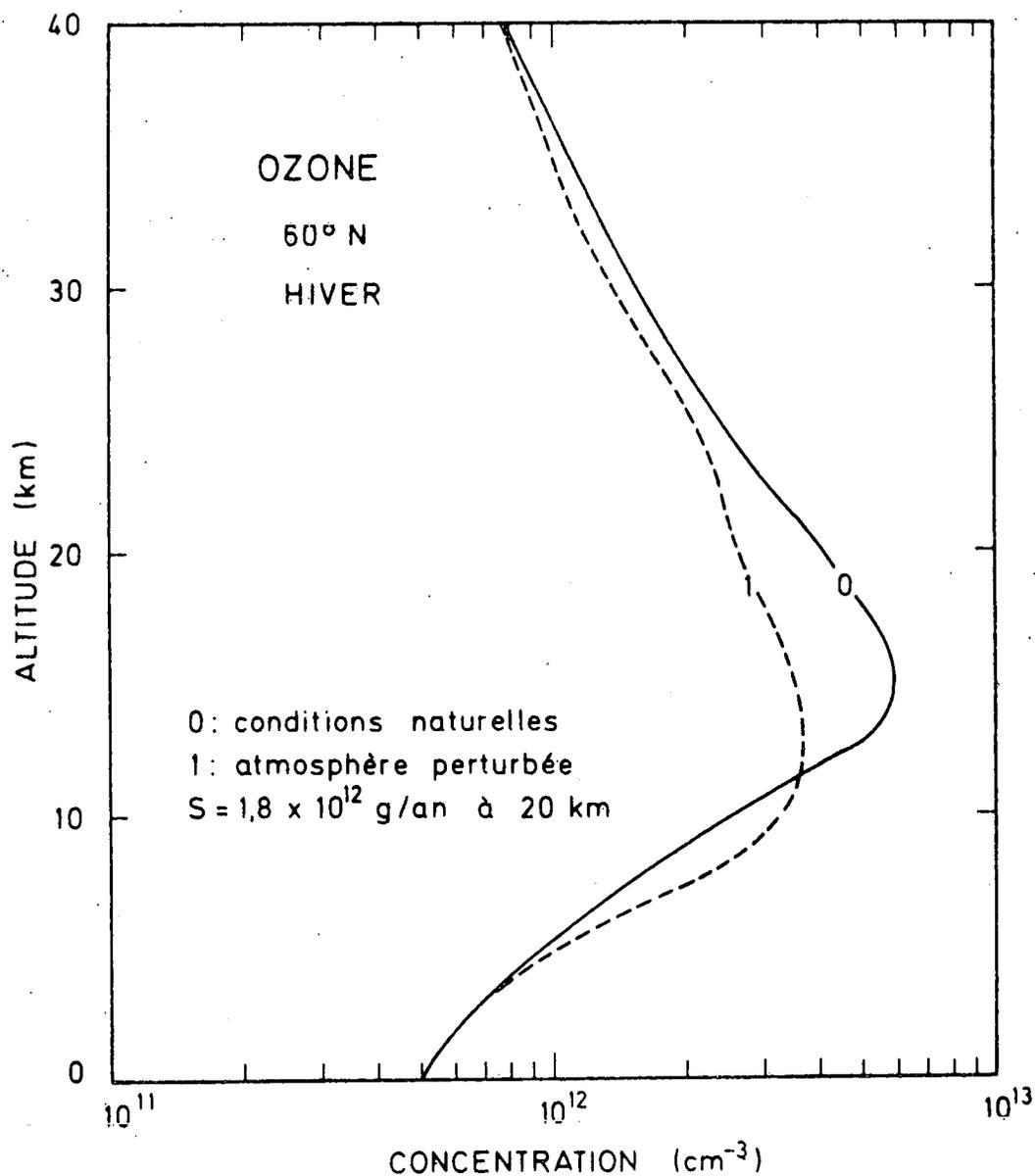


Fig. 5.26.- Effet d'une injection artificielle de NO_y sur la distribution verticale d'ozone à 60° N. Conditions stationnaires (modèle B). Le perturbation est caractérisée par une production $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an de NO_2 (environ 2000 Concorde) localisée dans un couloir axé sur 20 km d'altitude et 45° N de latitude.

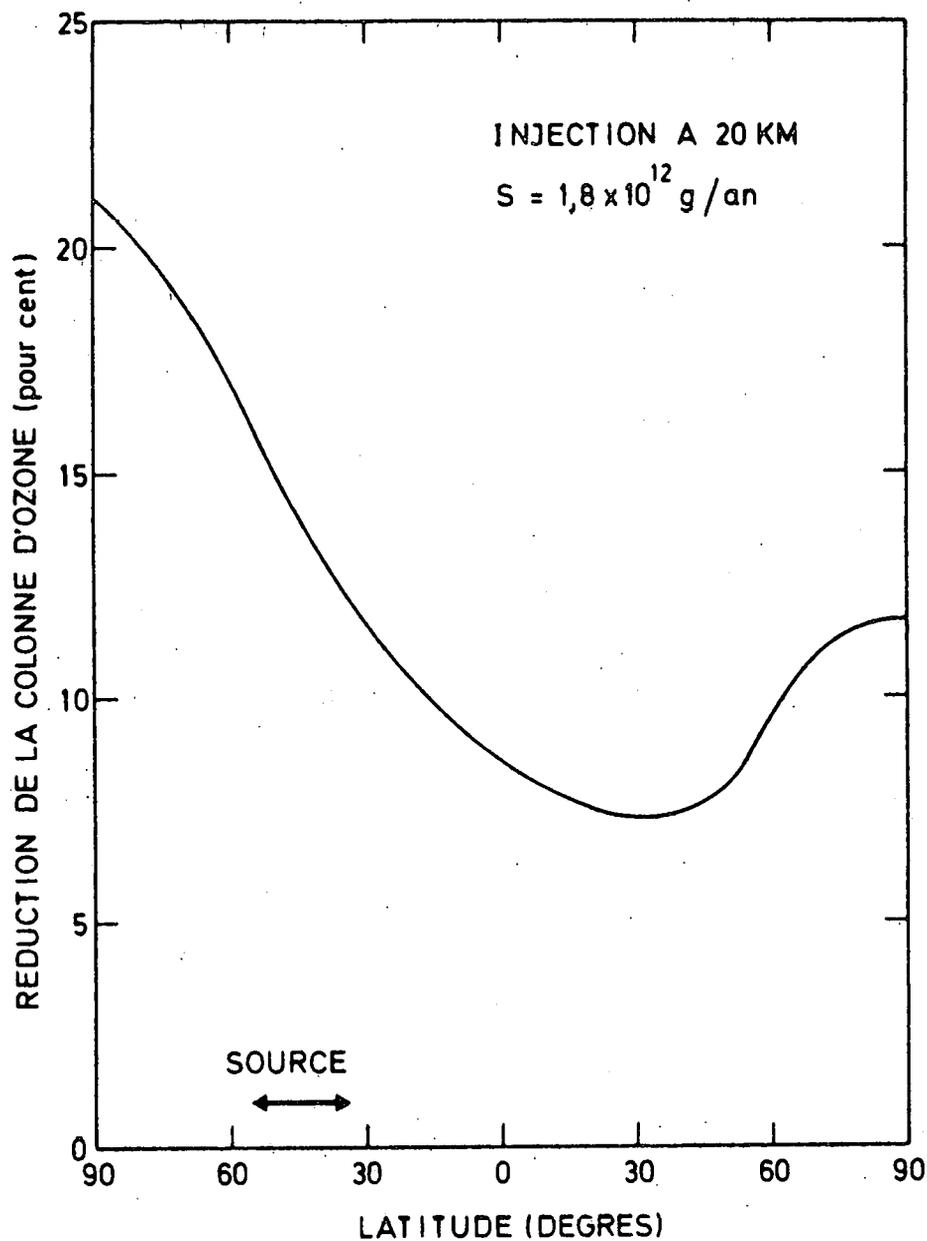


Fig. 5.27.- Réduction relative de la colonne d'ozone en fonction de la latitude pour une injection localisée dans un couloir axé sur 20 km d'altitude et 45° N de latitude. Production $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an de NO_2 correspondant à environ 2000 Concorde.

La valeur de la production artificielle de $1,8 \times 10^{12}$ g/an qui a été jusqu'à présent adoptée dans cette analyse, est vraisemblablement beaucoup trop élevée car elle n'est pas le reflet du nombre d'avions susceptibles de voler d'ici l'an 2000. Cependant, elle procure des résultats qui indiquent très clairement la nature et l'aspect qualitatif des modifications qui pourraient intervenir dans l'atmosphère. Pour tenter de présenter des résultats quantitatifs, il convient d'adopter des injections plus réalistes. La figure 5.29 montre, à titre d'exemple, comment est modifiée la distribution latitudinale de la colonne d'ozone lorsque, pour une injection à 17 km, on réduit la production $S = 1,8 \times 10^{12}$ g/an à $S = 0,5 \times 10^{12}$ g/an. L'effet de la perturbation a fortement diminué.

Dans le but de présenter les résultats propres à ce modèle sous une forme analogue à celle des autres travaux qui traitent de cette question on a déterminé la réduction de la quantité totale d'ozone présente dans l'atmosphère. Cette quantité OZ est donnée par l'expression

$$OZ = 2\pi a^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \cos \varphi \, d\varphi \int_0^{\infty} n(O_3 ; \varphi, z) \, dz \quad (5.19)$$

si $n(O_3 ; \varphi, z)$ représente la concentration d'ozone à la latitude φ et à l'altitude z et si a est le rayon terrestre. Bien que proportionnellement plus importante, la réduction d'ozone dans les régions polaires intervient peu dans le bilan total; en effet, la présence du facteur $\cos \varphi$ dans l'intégrale (5.19) qui rend compte du rétrécissement de la surface terrestre comprise entre deux parallèles lorsqu'on se rapproche du pôle, affaiblit la contribution des effets à haute latitude. La variation relative de OZ qui est en général adoptée comme critère de limitation du nombre d'avions autorisés à voler dans la stratosphère traduit donc des conditions globales mais masque des effets locaux qui peuvent, cependant, revêtir une grande importance. Les graphiques de la figure 5.30 comparent les résultats obtenus dans ce travail avec ceux qui ont été retenus par le Département des Transports des Etats-Unis d'Amérique dans son analyse du problème.

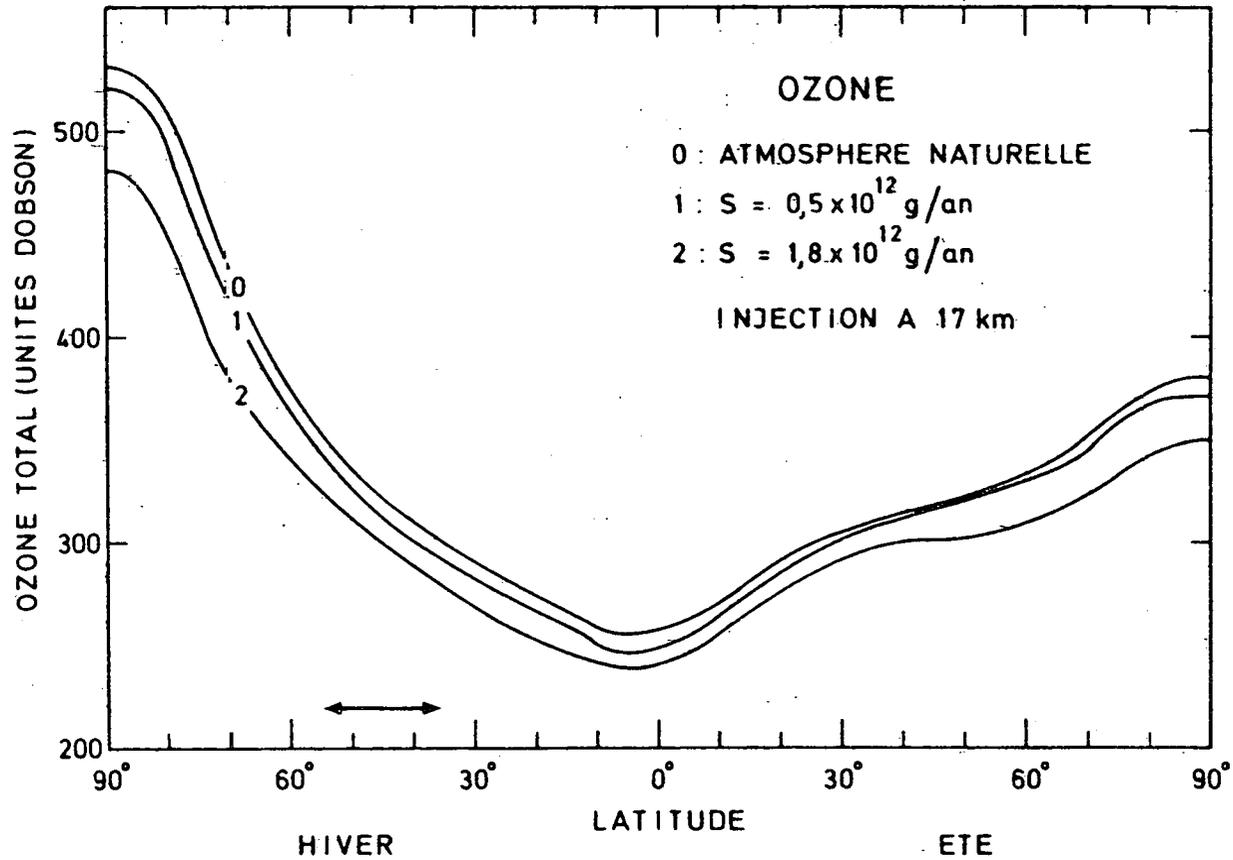


Fig. 5.29.- Concentration intégrée d'ozone dans les conditions naturelles et lorsqu'une injection artificielle de $0,5 \times 10^{12}$ et de $1,8 \times 10^{12}$ g/an de NO_2 est introduite dans un couloir axé à 45° de latitude (hiver) et 17 km d'altitude.

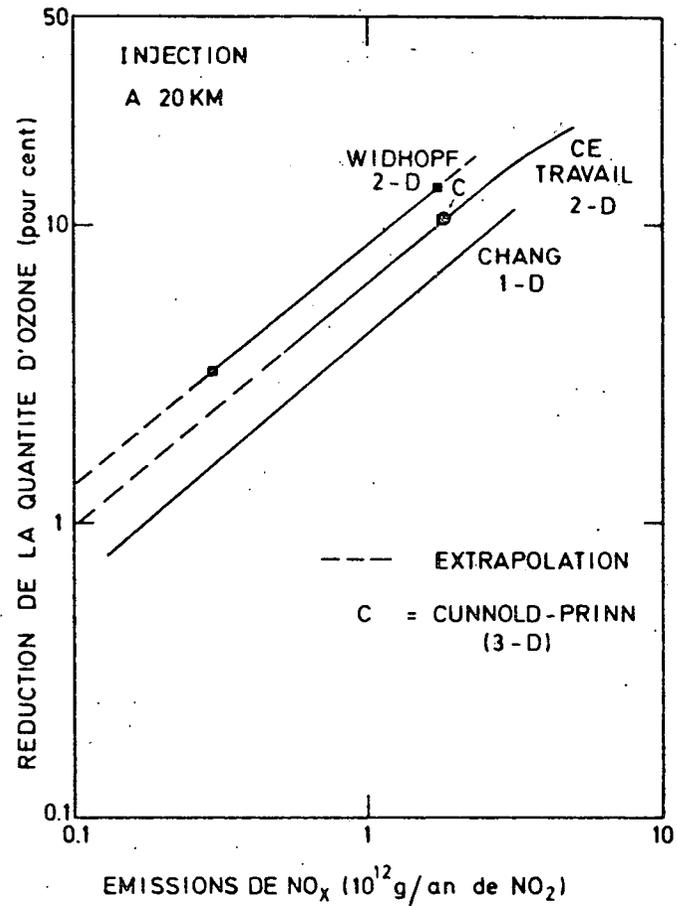
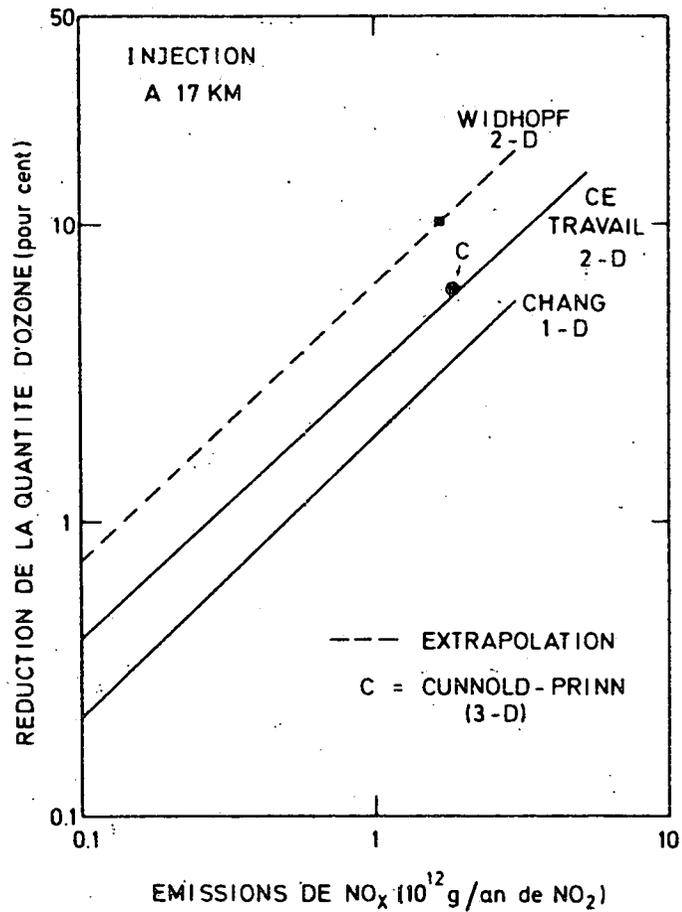


Fig. 5.30.- Réduction relative de la quantité totale d'ozone en fonction de la production artificielle de NO_x dans un couloir axé à 17 km (a) et à 20 km (b) d'altitude. Les valeurs obtenues dans ce travail sont comparées aux résultats fournis par d'autres modèles.

Qu'il s'agisse d'une injection à 17 km (fig. 5.30a) où à 20 km (fig. 5.30b), les valeurs obtenues dans cette étude se situent entre les limites données par le modèle unidimensionnel de Chang (1974) et l'approche bi-dimensionnelle de Widhopf (1974). De plus, ils sont en bon accord avec les résultats du modèle établi par le MIT (Cunnold et al, 1974) qui aborde le problème tridimensionnel.

Afin d'estimer l'étendue de la flotte stratosphérique à laquelle il faut se limiter pour éviter d'engendrer un déséquilibre trop sensible, on peut convertir les productions S en un nombre N d'avions correspondants (relation 5.17 et 5.18). Il apparaît qu'en raison de la dissipation de NO_x plus faible et de l'altitude de vol moins élevée, les avions européens Concorde et Tupolev 144 seront moins enclins à détruire l'ozone que les appareils supersoniques en projet il y a quelques années aux Etats-Unis. Si on adopte comme seuil à ne pas dépasser une réduction de 1 pour cent de l'ozone global, une flotte de 270 Concorde ou Tupolev 144 pourrait être admise selon notre modèle. Mais pour un effet identique, il faudrait se limiter à 36 supersoniques américains dans leur version 1971. Ces chiffres sont évidemment entachés d'une erreur car ils sont liés aux caractéristiques propres du modèle mathématique et, en particulier, aux valeurs des paramètres - encore mal connus - qui décrivent la dynamique atmosphérique. Une comparaison de tous les modèles qui ont traité de cette question montre que la plage d'incertitude sur des résultats est actuellement d'un facteur 2 et que les valeurs obtenues dans cette étude se situent dans la moyenne des valeurs déterminées par les autres auteurs. On peut donc estimer que les chiffres que nous avons avancés sont valables à un facteur 2, ce qui, pour un problème géophysique de cette complexité, doit être considéré comme satisfaisant.

Il convient d'indiquer que les conditions de calcul ont toujours été choisies du côté de la sécurité. L'altitude de vol de 17 km constitue pour Concorde et Tupolev un maximum maximorum qui sera rarement atteint. L'introduction dans le calcul de N_2O_5 et de ses variations journalières pourrait quelque peu amoindrir l'effet de NO_x sur l'ozone. Enfin, une

réduction de l'indice d'émission des moteurs, au cours des prochaines années, conduira également à des conclusions plus optimistes. Le nombre de 270 Concorde ou Tupolev pourrait donc constituer une sous-estimation.

5.6. CONCLUSIONS

Les avions qui voleront dans la stratosphère inférieure y injecteront directement des quantités appréciables de gaz résultant de la combustion des moteurs. Parmi ces composés, seuls les oxydes de soufre et d'azote sont susceptibles de perturber l'équilibre naturel de la stratosphère. Les composés du soufre pourraient, en effet, conduire à une modification du bilan thermique de la stratosphère et de la troposphère et ainsi engendrer des effets climatiques. Ce problème ne fait pas l'objet de ce travail et n'a donc pas été abordé ici. L'accroissement des composés de l'azote est susceptible de réduire la quantité d'ozone et ainsi d'accroître l'intensité de la radiation ultraviolette au niveau du sol. Une telle perturbation pourrait provoquer des effets biologiques nocifs et notamment un accroissement du nombre de cancers cutanés chez l'homme.

On a tenté, dans ce chapitre, de représenter la dispersion à petite et à grande échelle des gaz émis par les avions pour déterminer finalement l'impact d'une flotte d'avions stratosphériques sur la quantité d'ozone.

Les oxydes d'azote qui sont formés au sein de la chambre à combustion des moteurs d'avion ne sont pas altérés durant la première phase de leur dispersion dans l'atmosphère malgré les réactions chimiques très rapides qui se déroulent à cet instant. Ils se retrouvent donc dans l'atmosphère avec une durée de vie très supérieure à la période caractéristique de la perturbation dynamique causée par le passage de l'avion. L'équilibre qui se crée entre les différents composés azotés est alors dicté par les seules conditions aéronomiques et, durant la dispersion à l'échelle moyenne, l'ozone est peu sensible à la perturbation. L'azote non apparié se comporte alors comme un gaz quasi inerte dont la diffusion, beaucoup plus rapide dans la direction horizontale que verticale, varie fortement avec les conditions météorologiques rencontrées. Comme le comportement de la stratosphère inférieure est caractérisé par des phénomènes sporadiques, il n'est pas possible de présenter une solution générale qui décrit la dispersion mais les cas particuliers envisagés doivent montrer les tendances et les facteurs dominants.

L'effet sur l'ozone des oxydes d'azote émis par les avions ne se produit qu'à long terme et il doit donc être estimé dans un modèle global de la stratosphère qui prend en compte la dynamique atmosphérique et les réactions aéronomiques les plus importantes. Plusieurs travaux ont été consacrés à ce problème mais les résultats obtenus ne sont pas toujours cohérents. On a donc tenté, dans ce chapitre, une nouvelle approche de la question en simulant dans le modèle bidimensionnel décrit au chapitre 3 une perturbation de la quantité de NO_y , localisée aux latitudes moyennes.

Avant de résumer les résultats du calcul, il convient d'insister sur la prudence avec laquelle ceux-ci doivent être utilisés. Au stade actuel de la formulation des mécanismes stratosphériques, tout modèle mathématique n'a pour ambition que de déterminer des tendances générales. Cependant, malgré ses imperfections, la technique du modèle constitue le seul moyen d'anticipation qui soit à notre disposition. Mais, les valeurs fournies par le calcul devront être validées par un contrôle continu de la stratosphère au fur et à mesure du développement de la flotte stratosphérique.

La prédiction mathématique indique que la mise en service d'avions volant dans la stratosphère inférieure devrait conduire à une réduction de la quantité d'ozone. L'analyse des résultats montre, en particulier, que les effets sont d'autant plus marqués que l'altitude de l'injection est élevée. Ainsi, la diminution de la masse d'ozone doit être multipliée par 1,5 lorsque la localisation de la perturbation passe de 17 à 20 km. D'autre part, le calcul montre que, si l'effet des avions se fait ressentir tout autour de la Terre, même lorsque ceux-ci sont concentrés dans un couloir de vol bien délimité, la perturbation de l'ozonosphère est cependant la plus marquée dans les régions polaires où la destruction de la molécule O_3 ne peut être compensée que par le transport d'ozone vers les hautes latitudes.

L'examen des résultats quantitatifs indique, si on se réfère au nombres de véhicules stratosphériques actuellement planifiés, que les avions du type Concorde ou Tupolev 144 susceptibles d'entrer en service dans

les 10 prochaines années ne peuvent altérer de manière sensible la couche d'ozone atmosphérique. En tout cas, les conséquences ne seront pas détectables. D'autre part, il apparaît qu'avec la technologie actuelle, l'avion franco-britannique ou soviétique présente moins de dangers potentiels que le supersonique américain dans sa version de 1971. L'effet des premiers est environ 7,5 fois moindre que celui du second, lorsqu'on se réfère à leurs actions sur la quantité globale d'ozone. Enfin, si on adopte comme seuil maximum acceptable une réduction de 1 pour cent de la masse d'ozone, une flotte de près de 300 Concorde ou Tupolev 144 pourrait être tolérée, selon les résultats de notre modèle. Mais, s'il s'agissait du supersonique américain, il faudrait se limiter à une quarantaine d'unités. Ces résultats sont entachés d'une incertitude mais il nous semble qu'ils constituent des minima puisque les hypothèses adoptées pour le calcul se situent toujours du côté de la sécurité.

La limite obtenue pourrait être reculée si, dans les prochaines années, une nouvelle technologie des moteurs était conçue; celle-ci devrait assurer une réduction des taux d'émission tout en n'altérant pas le rendement de la combustion. Les travaux en cours indiquent que l'indice d'émission pourrait être diminué d'un facteur 6 et que le coût inhérent à ces mesures serait moins élevé que les dépenses destinées à remédier aux effets causés par la pollution due aux moteurs (Grobeck et al, 1975).

Les perturbations de la couche d'ozone engendrées par les avions supersoniques civils s'ajoutent à celles qui sont causées par les autres avions. Si, selon les études du Département américain des Transports, la contribution des avions militaires est négligeable, celles des avions subsoniques civils qui seraient au nombre de 1700 en 1975, ne peut être passée sous silence. L'ensemble des avions de lignes commerciales volant à proximité de la tropopause, leur action sur l'ozone n'a pas l'ampleur de celle des avions du type Concorde. Leur effet actuel se manifesterait cependant par une réduction de l'ozone voisine de 0,1 pour cent (Grobeck et al, 1975) et pourrait s'accroître quelque peu en raison de la multiplication du nombre de gros porteurs. Toutefois, aucun problème sérieux ne se pose pour les 10 prochaines années.

On fera, pour conclure, trois remarques. D'abord, il apparaît nécessaire de poursuivre les études de la stratosphère et, en particulier, de perfectionner les modèles par une meilleure connaissance des paramètres physiques qui interviennent. Ensuite, il s'agit d'entreprendre une surveillance continue de la stratosphère et plus spécialement de la teneur des composés mineurs et de l'intensité du flux solaire, en relation avec le développement de la flotte stratosphérique. Enfin, il convient de tenter de réduire l'indice d'émission des moteurs et ainsi de permettre à un plus grand nombre d'avions de sillonner la stratosphère sans engendrer d'effet écologique sensible.

CONCLUSION GENERALE

S'il est établi depuis près d'un demi siècle que l'ozone atmosphérique possède une origine photochimique, ce n'est que depuis peu de temps qu'on tente de définir l'ensemble des mécanismes de destruction de cette molécule dans l'atmosphère. C'est ainsi qu'on sait depuis 1970 que les oxydes d'azote catalysent la recombinaison de l'ozone avec l'oxygène atomique dans la stratosphère moyenne et inférieure.

C'est la raison pour laquelle on a pu craindre que les composés azotés introduits artificiellement au-dessus de la tropopause pourraient altérer la couche d'ozone et ainsi provoquer un accroissement de l'intensité du rayonnement ultraviolet abiotique au niveau du sol. Les ordres de grandeur des masses d'oxydes d'azote injectées dans la stratosphère, soit lors des explosions nucléaires, soit par les avions qui, dans les années à venir, voleront au-dessus de la tropopause, ne sont en effet pas nécessairement négligeables vis à vis des taux de production naturelle (voir tableau, page suivante).

Au moment où ces problèmes liés à la sauvegarde de l'environnement se sont posés, les propriétés physiques et chimiques fondamentales de la stratosphère étaient encore très peu connues; il n'existait pas de base scientifique valable pour juger de la sensibilité de l'ozonosphère à une perturbation liée à l'activité humaine.

Le problème de la contamination atmosphérique se pose en termes très différents selon que celle-ci apparaît dans la troposphère ou dans la stratosphère. Dans la première de ces deux régions, où la température moyenne décroît avec l'altitude, les processus d'échange selon la verticale sont très rapides; ils se produisent sous forme de vents, de turbulence ou de chutes de pluie qui ont pour effet de purifier l'atmosphère en quelques jours. Dans la stratosphère où le gradient de température est

TABLEAU

COMPARAISON ENTRE LES PRODUCTIONS NATURELLE ET ARTIFICIELLES D'OXYDES D'AZOTE.

1. Production naturelle

Valeur déterminée par le modèle mathématique (voir aussi Nicolet et Peetermans, 1972 et Nicolet, 1975).

$$P = (0,5 \text{ à } 3) \times 10^{12} \text{ g de NO}_2 \text{ par an}$$

2. Production par les bombes atomiques

Valeur moyennée pendant la campagne d'explosion 1961-1962 rapportée à sa valeur annuelle

$$P = (0,3 \text{ à } 3) \times 10^{12} \text{ g de NO}_2 \text{ par an}$$

3. Production par 100 avions de type Concorde

Valeur obtenue pour les conditions adoptées dans ce travail

$$P = 0,09 \times 10^{12} \text{ g de NO}_2 \text{ par an}$$

4. Production par 100 avions du type supersonique américain (1971)

Valeur obtenue pour les conditions adoptées dans ce travail

$$P = 0,3 \times 10^{12} \text{ g de NO}_2 \text{ par an.}$$

inversé, le mélange vertical est beaucoup plus lent et les impuretés introduites artificiellement peuvent y séjourner durant plusieurs années et faire subir au milieu environnant des transformations chimiques.

Le rôle des oxydes d'azote dans la destruction de l'ozone a été mis clairement en évidence au laboratoire et, avec les concentrations de NO et NO₂ observées dans l'atmosphère, ces composés devraient contribuer sensiblement à la destruction de l'ozone au-dessous de 35 km d'altitude. Cependant, le temps caractéristique de la destruction catalytique de O₃ reste élevé dans la stratosphère inférieure où sa valeur dépasse celle du temps de résidence des particules atmosphériques. En d'autres termes, malgré la relative stabilité de la stratosphère, le transport tempère considérablement l'effet chimique des oxydes d'azote. D'ailleurs le cycle catalytique de destruction de l'ozone n'a jamais été directement observé dans l'atmosphère.

La production de grandes quantités de NO à la suite de la déflagration des bombes atomiques devrait, en principe, fournir des indications utiles sur l'efficacité de ces mécanismes dans le milieu atmosphérique lui-même. Cependant, l'analyse des données recueillies par les stations d'observation réparties autour de la terre montre qu'à l'issue des campagnes d'explosions, l'ozone n'a pas subi d'altérations manifestes. On ne peut pour autant conclure à l'inefficacité de NO et NO₂ dans la destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, d'une part, il subsiste une incertitude d'au moins un facteur 10 sur les quantités d'oxydes d'azote effectivement injectées dans la stratosphère par les bombes et, d'autre part, l'existence de variations naturelles de la quantité d'ozone à court et à long terme rend l'analyse statistique des données particulièrement malaisée.

On est donc conduit à envisager une approche différente et à traiter le problème en simulant les mécanismes atmosphériques dans le cadre d'un modèle mathématique. Un tel modèle fait usage de données provenant de

l'observation (flux solaire ultraviolet, distribution de la température et des coefficients de transport) ou de mesures au laboratoire (vitesse de réaction chimique, section efficace d'absorption du rayonnement UV, efficacité quantique de dissociation des molécules). La distribution de la concentration et du flux des principales molécules stratosphériques est déterminée par résolution des équations de continuité et de transport auxquelles il faut adjoindre des conditions aux limites adéquates. Cette approche ne saurait cependant prétendre totalement à la démonstrativité scientifique; en effet, en raison des simplifications apportées à la formulation des mécanismes stratosphériques, les modèles n'ont à l'heure actuelle pour ambition que de déterminer des tendances et des ordres de grandeurs. Cependant, malgré leurs imperfections, ils constituent le seul moyen d'anticipation à notre disposition pour estimer l'impact d'une perturbation.

Le modèle bidimensionnel décrit dans ce travail a permis, par une représentation paramétrique du transport atmosphérique, de reproduire de manière satisfaisante la distribution spatio-temporelle de plusieurs constituants minoritaires de la stratosphère. Il a montré, en particulier que la destruction chimique des molécules atmosphériques est atténuée dans la stratosphère inférieure par l'effet du transport qui joue le premier rôle à proximité de la tropopause. Il a également permis d'estimer le rôle relatif de l'hydrogène et de l'azote dans le bilan de l'ozone. La comparaison des différents taux de destruction de O_3 indique qu'entre 35 et 45 km d'altitude, la recombinaison directe entre l'oxygène atomique et l'ozone contrebalance presque exactement la production photochimique de cette dernière molécule. Par contre, à la stratopause, l'effet des radicaux hydrogénés, par une action sur l'oxygène atomique, devient manifeste. Dans la stratosphère moyenne et inférieure, la destruction catalytique de l'ozone par les oxydes d'azote joue le premier rôle et, enfin, à proximité de la tropopause, l'effet des composés hydrogénés OH et HO_2 apparaît par une action directe sur l'ozone.

L'influence réelle de HO_x et de NO_x ne peut être déterminée qu'en couplant l'effet du transport aux mécanismes de destruction chimique. Dans le cas de l'ozone, la variabilité des conditions avec la latitude requiert l'introduction des échanges de masse dans le plan méridien. Le modèle reproduit correctement le transfert de l'ozone des régions équatoriales et tropicales où il est formé vers les régions peu éclairées des pôles où il est partiellement détruit par réaction chimique. La prise en compte d'une dynamique advective et turbulente à grande échelle permet également une représentation adéquate des variations saisonnières de la concentration d'ozone. En particulier, le rôle du flux contregradient apparaît comme primordial car il détermine avec une grande sensibilité l'apport d'ozone vers les pôles.

C'est dans le cadre de ces mécanismes que l'action des composés hydrogénés et azotés a été estimée. Si l'effet propre de NO et de NO_2 conduit à une réduction de près de 50 pour cent de la quantité globale d'ozone par rapport à sa valeur calculée dans une atmosphère d'oxygène pur et si l'effet propre de OH et de HO_2 se manifeste par une réduction correspondante de 20 pour cent environ, l'action combinée de l'hydrogène et de l'azote n'est pas supérieure à celle de NO_x pris isolément. Il semble donc que l'ozone, dans une proportion identique, est d'une part détruit catalytiquement par HO_x et d'autre part protégé par ces radicaux qui assurent la conversion d'une fraction de NO_x (destructeur de O_3) en HNO_3 (sans effet sur O_3). La présence des oxydes d'azote rend donc l'ozone quasi insensible à une introduction de vapeur d'eau dans la stratosphère. Par contre, l'effet de NO et de NO_2 se manifeste avec une grande sensibilité. La teneur en ozone dépend donc directement du flux d'hémioxyde d'azote N_2O provenant du sol et de la conversion de cette molécule en monoxyde d'azote NO . Une modification du taux de formation de N_2O dans les sols, par exemple à la suite de l'emploi intensif d'engrais azotés, pourrait ne pas être sans action sur l'ozone atmosphérique.

L'injection artificielle de NO_x au sein même de la stratosphère pourrait également altérer l'ozonosphère. Les premiers modèles indiquaient une réduction élevée de la quantité totale d'ozone en fonction du nombre

d'avions mis en service à 17 ou à 20 km d'altitude mais l'introduction d'échanges atmosphériques et la prise en compte d'une chimie plus complète ont montré qu'il existait, au sein de la stratosphère, des mécanismes naturels d'élimination des contaminants et que le danger devait être ramené à de moindres proportions. Le modèle présenté dans ce travail montre que, pour les conditions adoptées, il faudrait près de 300 avions du type Concorde volant 7 heures par jour pour provoquer une réduction moyenne de la colonne d'ozone voisine de 1 pour cent. Même si l'injection est principalement localisée aux latitudes moyennes, l'effet serait plus marqué dans les régions polaires où l'ozone est moins stable que dans les régions équatoriales ou tropicales où sa destruction est rapidement compensée par une production photochimique. Tous les modèles stratosphériques quelque peu élaborés conduisent à des conclusions similaires : la flotte d'avions supersoniques, avec l'effectif prévu pour les prochaines années, ne constitue pas un danger réel d'une modification de l'équilibre écologique. Cependant, la multiplication du nombre d'avions ne devrait être acceptée qu'à condition qu'un effort de réduction des taux d'émission par les moteurs aboutisse simultanément.

Enfin, malgré les recherches entreprises depuis quelques années pour mieux connaître la stratosphère, beaucoup d'incertitudes subsistent, notamment quant à la stabilité de la couche d'ozone sous l'effet de produits industriels tels que les composés halogénés.

BIBLIOGRAPHIE

- ACKERMAN, M., Ultraviolet solar radiation related to mesospheric processes, in Mesospheric models and related experiments, Reidel, Dordrecht, Holland, 1971.
- ACKERMAN, M., NO, NO₂ and HNO₃ below 35 km in the atmosphere, J. Atm. Sci., 32, 1649, 1975.
- ACKERMAN, M. and D. FRIMOUT, Measurement of stratospheric absorption of solar radiation, Bull. Acad. Roy. de Belgique, 55, 948, 1969.
- ACKERMAN, M. and C. MULLER, Stratospheric methane and nitrogen dioxide from infrared spectra, PAGEOPH, 106-108, 1325, 1973.
- ACKERMAN, M., D. FRIMOUT, C. MULLER, D. NEVEJANS, J.C. FONTANELLA, A. GIRARD and N. LOUISNARD, Stratospheric nitric oxide from infrared spectra, Nature, 245, 205, 1973.
- ACKERMAN, M., D. FRIMOUT, C. MULLER, D. NEVEJANS, J.C. FONTANELLA, A. GIRARD, L. GRAMONT and N. LOUISNARD, Recent stratospheric spectra of NO and NO₂, Can. J. Chem., 52, 1532, 1974.
- ALLEGRE, J., Diffusion des corps dilués à partir des jets dans un écoulement supersonique, Rapport final COVOS, Réf. 501, 1974.
- ANDERSON, J.G. and F. KAUFMAN, Kinetics of the reaction OH + NO₂ + M → HNO₃ + M, Chem. Phys. Letters, 16, 375, 1972.
- ANDERSON, J.G. and F. KAUFMAN, Kinetics of the reaction OH (v=0) + O₃ → HO₂ + O₂, Chem. Phys. Letters, 19, 483, 1973.
- ANDERSON, L.B., J.W. MEYER and W.J. Mc LEAN, Turbojet exhaust reactions in stratospheric flight, AIAA paper No 73-99, AIAA 11th Aerospace Sciences Meeting, Washington, D.C., 1973.
- ANGELL, J. and J. KORSHOVER, Quasi-Biennial variations in temperature, total ozone and tropopause height, J. Atm. Sci., 21, (5), 479, 1964.
- ANGELL, J.K. and J. KORSHOVER, Quasi Biennial and long term fluctuations in total ozone, Month. Weather Rev., 101, 426, 1973.
- ANGELL, J.K. and J. KORSHOVER, Global analysis of recent total ozone fluctuations, Preprint, 1975.

- AUSTRALIAN ACADEMY OF SCIENCES, Atmospheric effects of supersonic aircraft.
Rapport n° 15, 1972.
- BARAT, J., Communication personnelle.
- BARRERE, M., Modélisation des foyers de turboréacteur en vue de l'étude de la pollution, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.
- BASS, A.M. and A.H. LAUFER, The extinction coefficient of NO₂ between 195 nm and 410 nm, AIAA/AMS international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, Denver, Colorado, 1973.
- BATCHELOR, G.K., The application of the similarity theory of turbulence to atmospheric diffusion, Quart. J. Roy. Met. Soc., 76, 133, 1950.
- BATES, D.R. and M. NICOLET, Photochemistry of water vapor, J. Geophys. Res., 55, 301, 1950.
- BAUER, E. and F. GILMORE, Effect of atmospheric nuclear explosions on total ozone, Rev. Geophys. Space Phys., 13, 451, 1975.
- BECKER, K.H., W. GROTH and D. KLEY, The rate of the aeronomic reaction N + O₂, Z. Naturf., 24A, 1280, 1969.
- BERTIN, M. et G. BRASSEUR, Définition d'un modèle stratosphérique stationnaire à deux dimensions, SNIAS, Etude de l'Environnement n° 10, 1973.
- BERTIN, M. et G. BRASSEUR, Le transport des composés mineurs de la stratosphère dans un modèle stationnaire latitude-altitude, SNIAS, Etude de l'Environnement n° 17, 1974.
- BIAUME, F., Nitric acid vapour absorption cross-section spectrum and its dissociation in the stratosphere, J. Photochem., 2, 139, 1973.
- BOJKOV, R.D., Differences in Dobson spectrophotometer and filter ozonometer measurements of total ozone, J. Appl. Meteorol., 8, 362, 1969.
- BONNER, N., Nitrogen oxides in the stratosphere from nuclear tests : Effects on ozone concentration, Memorandum, Radiochem. Div., Lawrence Livermore Lab. Livermore, California, 1971.
- BORGHI, R., Etude de l'évolution résiduelle des produits polluants dans les jets de turboréacteurs, AGARD conference proceedings No 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.

- BRASSEUR, G., Stratospheric chemistry, Aeronomica Acta B, 41, 1972.
- BRASSEUR, G., Chemical kinetics in the stratosphere, AGARD Conference proceedings n° 125 on Atmospheric pollution by aircraft engines 7-1, 1973.
- BRASSEUR, G. and M. BERTIN, 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 M. BERTIN, Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère, Aeronomica Acta A, 196, 1975.
- BRASSEUR, G. and S. CIESLIK, On the behavior of nitrogen oxides in the stratosphere, PAGEOPH, 106-108, 1431, 1973.
- BRASSEUR, G., S. CIESLIK et C. MULLER, Les oxydes d'azote dans la stratosphère : déterminations expérimentales, observations atmosphériques et interprétations aéronomiques, Mémoire déposé à l'Académie Royale de Belgique (Classe des Sciences), 1975.
- BRASSEUR, G. and M. NICOLET, Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere, Planet. Space Sci., 21, 939, 1973.
- BREEN, J.E. and G.P. GLASS, Rates of some hydroxyl radical reactions, J. Chem. Phys., 52, 1082, 1970.
- BREWER, A.W., C.T. McELROY and J.B. KERR, Spectrophotometric nitrogen dioxide measurements, in Proceedings of the third conference on the climatic Impact Assessment Program, Boston, MA., 1974.
- BREWER, A.W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, Quart. J. Roy. Met. Soc., 75, 351, 1949.
- BRODE, H.L., Review of nuclear weapons effects, Ann. Rev. Nucl. Sci., 18, 153, 1968.
- BRODERICK, A.J., J. MORLEY ENGLISH and A.K. FORNEY, An initial estimate of aircraft emissions in the stratosphere in 1990., AIAA/AMS International Conference on Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, Denver, Colorado, 1973.
- BRUN, E., Aperçu général sur les produits émis par les réacteurs dans la stratosphère, leur diffusion et leur action sur l'ozone, Exposé présenté au séminaire franco-britannique du COVOS-COMESA, Paris, 1973.

- CARETTO, L., The formation of NO in combustion processes, Exposé présenté à la "Central States Section/Combustion Institute", Mars 1968.
- CHALONER, C.P., J.R. DRUMMOND, J.T. HOUGHTON, R.F. JARNOT and H.K. ROSCOE, Stratospheric measurements of H₂O and the diurnal change of NO and NO₂, Nature, 258, 696, 1975.
- CHANG, J., Communication personnelle, 1973.
- CHANG, J. et al, Global Transport and kinetics model, in First annual report, DOT-CIAP Program, Lawrence Livermore Laboratory, University of California, 1973.
- CHANG, J.S., Simulations, perturbations and interpretations, Proc. Third Conf. on the Climatic Impact Assessment Program, Rep. No DOT-TSC-OST-74-15, US Dept. of Transportation, 330-341, 1974.
- CHAPMAN, S., A theory of upper atmospheric ozone, Mémoires Roy. Met. Soc., 3, 103, 1930.
- CHRISTIE, A.D., The use of UV satellite observations to study ozone depletion processes; paper presented at the International Conference on Structure, Composition and General Circulation of the upper and lower atmosphere and possible anthropogenic perturbations, UGGI, Melbourne, 1974.
- CIESLIK, S. and M. NICOLET, The aeronomic dissociation of nitric oxide, Planet. Space Sci., 21, 925, 1973.
- CLOUGH, P.N. and B.A. THRUSH, Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone, Trans. Faraday Soc., 63, 915, 1967.
- CLYNE, M.A.A. and B.A. THRUSH, Rates of elementary processes in the chain reactions between hydrogen and oxygen. I. Reaction of oxygen atoms, Proc. Roy. Soc. London, A275, 544, 1963.
- CRANK-NICHOLSON, P., A practical method for numerical integration of solution of partial differential equations of heat conduction type, Proc. Cambridge Philos. Soc., 43, 50, 1944.
- CROOKS, W.M., F.M. HOBLIT, F.A. MITCHELL et al, Project HICAT (high altitude clear air turbulence), measurements and meteorological correlations, Technical report, AFFDL TR-68-127 Air Force flight dynamics laboratory, Ohio, 1968.
- CRUTZEN, P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, Quart. J. Roy. Met. Soc., 96, 320, 1970.

- CRUTZEN, P.J., Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, J. Geophys. Res., 76, 7311, 1971.
- CRUTZEN, P.J., SST's - A threat to the Earth's ozone shield, Ambio 1, 41, 1972.
- CRUTZEN, P., A discussion of chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, PAGEOPH, 106-108, 1385, 1973.
- CRUTZEN, P., Communication présentée au symposium intitulé "Aeronomy of the stratosphere and mesosphere" et organisé à Kyoto (Japon) par l'International Association of Geomagnetism and Aeronomy, 1973.
- CRUTZEN, P., A review of upper atmospheric photochemistry, Canad. J. Chem., 52, 1974.
- CRUTZEN, P.J., Communication à la 4e conférence du CIAP, Boston, MA., 1975.
- CRUTZEN, P.J., I.S.A. ISAKSEN and G.R. REID, Solar proton events : stratospheric sources of nitric oxides, Science, 189, 457, 1975.
- CUNNOLD, D.M., F.N. ALYEA, N.A. PHILLIPS and R.G. PRINN, First results of a general circulation model applied to the SST-NO_x problem, Second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, American Meteorological Society, 1974.
- CUNNOLD, D.M., F.N. ALYEA, N.A. PHILLIPS and R.G. PRINN, A general circulation model of stratospheric ozone, Proceedings of the international conference on structure, composition and general circulation of the upper and lower atmospheres and possible anthropogenic perturbations, Melbourne, Australie, 1974.
- CUNNOLD et al., Résultats publiés dans Grobecker et al, Report of findings, 1974.
- CUNNOLD, D., F. ALYEA, N. PHILLIPS and R. PRINN, A three-dimensional dynamical-chemical model of atmospheric ozone, J. Atm. Sci., 32, 170, 1975.
- DANIELSEN, E.F., The laminar structure of the atmosphere and its relation to the concept of a tropopause, Arch. f. Meteor. Geoph., Klim. All, 293, 1960.

- DANIELSEN, E.F., Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, J. Atm. Sci., 25, 502, 1968.
- DANIELSEN, E., R. BLECK, J. SHEDLOVSKY, A. WARTBURG, P. HAAGENSON and W. POLLOCK, Observed distribution of radioactivity, ozone and potential vorticity associated with tropopause folding, J. Geophys. Res., 75, 2353, 1970.
- DAVIDSON, B., J.P. FRIEND and H. SEITZ, Numerical models of diffusion and rainout of stratospheric radioactive material, Tellus, 18, 301, 1966.
- DAVIS, D.D. et al, Recent kinetic measurements on the reaction of $O(^3P)$, H and HO_2 , Proceedings of the second conference on the Climatic Impact Assessment Program, 1972.
- DAVIS, D.D., J.H. HERRON, and R.E. HUIE, Absolute rate constants for the reaction $O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ over the temperature range 230 - 339°K, J. Chem. Phys., 58, 530, 1973.
- DOBSON, G.M.B., Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 236, 187, 1956.
- DOBSON, G.M.B., Observations of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions, Proc. Roy. Soc. London, A129, 411, 1930.
- DOBSON, G.M.B., Exploring the atmosphere, Oxford University Press, London, 1963.
- DOPPLICK, T.G., Global radiative heating of the earth's atmosphere, Report n° 24, Planetary Circulation Project, MIT, Dept. of Meteorology, 1970.
- DOWNIE, C.S., Stratospheric pollution : aircraft engine emissions in the region above the tropopause as a function of aircraft and tropopause height, Second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, San Diego, California, 1974.
- DUFORT, E.C. and S.P. FRANKEL, Stability conditions in the numerical treatment of parabolic differential equations, Math. tables and other aids to computation, 7, 135, 1953.

- DÜTSCH, H.U., Atmospheric Ozone - A short review, J. Geophys. Res., 75, 1707, 1970.
- DÜTSCH, H.U., Recent developments in photochemistry of atmospheric ozone, PAGEOPH, 106-108, 1361, 1973.
- DÜTSCH, H.U., The ozone distribution in the atmosphere, Can. J. Chem., 52, 1491, 1974.
- EBERIUS, K.H. and Th. JUST, NO formation in fuel rich flames : a study of the influence of the hydrocarbon structure, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.
- ENGLISH, J.M., Engine emissions in the stratosphere in the year 2000, Paper presented at the IAMAP meeting, Melbourne, Australia, 1974.
- FARMER, C.B., Infrared measurements of stratospheric composition, Canad. J. Chem., 52, 1544, 1974.
- FARMER, C.B., O.F. RAPER, R.A. TOTH and R.A. SCHINDLER, Recent results of aircraft infrared observations of the stratosphere, Proceedings of the 3rd conf. on CIAP, Cambridge, MA., 1974.
- FEELY, H.W., H. SEITZ, R.J. LAGOMARSINO and P.E. BISCAYE, Transport and fall out of stratospheric radioactive debris, Tellus, XVIII, 316, 1966.
- FEELY, H.W. and J. SPAR, Tungsten 185 from nuclear bomb tests as a tracer for stratospheric meteorology, Nature, 188, 1062, 1960.
- FOLEY, H.M. and M.A. RUDERMAN, Stratospheric nitric oxide production from past nuclear explosions and its relevance to projected SST pollution, Pap. P-984, Inst. for Def. Anal., Arlington, Va., 1972.
- FOLEY, H.M. and M.A. RUDERMAN, Stratospheric NO production from past nuclear explosions, J. Geophys. Res., 78, 4441, 1973.
- FONTANELLA, J.C., A. GIRARD; L. GRAMONT and N. LOUISNARD, Vertical distribution of NO, NO₂ and HNO₃ as derived from stratospheric absorption infrared spectra, Proceedings of the third conference on CIAP, Cambridge, Ma., 1974.

- GEAR, C.W., The automatic integration of stiff ordinary differential equations, Proc. Int. Fed. Inform. Proc. Congr., New York Humanities Press, PA-81, 1971.
- GELINAS, R.J., Diurnal kinetic modeling, Proceedings of the international conference on structure, composition and general circulation of the upper and lower atmospheres and possible anthropogenic perturbations, Melbourne, Australie, 1974.
- GIRARD, A., J.C. FONTANELLA et L. GRAMONT, Détection de l'oxyde azotique dans la stratosphère, C.R. Acad. Sci. Paris, 276B, 845, 1973.
- GILMORE, F.R., The production of nitrogen oxides by low altitude nuclear explosions, Inst. for Defense Analyses, Paper P-986, 1974.
- GLASSTONE, S., The effects of nuclear weapons, U.S. Dept. of Defense and U.S. Atomic Energy Commission, Revised edition, 1964.
- GOLDMAN, A., D.G. MURCRAY, F.H. MURCRAY, T.G. KYLE and J. BROOKS, Abundance of N_2O in the atmosphere between 4.5 and 13.5 km, J.O.S.A., 60, 1466, 1970.
- GOLDMAN, A., D.G. MURCRAY, F.H. MURCRAY, W. WILLIAMS and F.S. BONOMO, Identification of the ν_3 NO_2 band in the solar spectrum by means of a balloon-borne spectrometer, Nature, 225, 443, 1970.
- GOLDSMITH, P., A.F. TUCK, J.S. FOOT, E.L. SIMMONS and R.L. NEWSON, Nitrogen oxides, nuclear weapon testing, Concorde and stratospheric ozone, Nature, 244, 545, 1973.
- GRAYSTONE, P., Première conférence du COVOS/COMESA, Paris, 1973.
- GREENBERG, R.I. and J. HEICKLEN, Reaction of $O(^1D)$ with N_2O , 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., 53, 1070, 1970.
- GROBECKER, A.J., S.C. CORONITI, and R.H. CANNON, Jr., The effects of stratospheric pollution by aircraft, Reports of findings, Dec. 1974.
- GROBMAN, J., Effect of operating variables on pollutant emissions from aircraft turbine engine combustors, NASA, TM X-67887, 1971.

- GUDIENSEN, P.H., A.W. FAIRHALL and R.J. REED, Roles of mean meridional circulation and eddy diffusion in the transport of trace substances in the lower stratosphere, J. Geophys. Res., 73, 14, 4461, 1968.
- HARRIES, J.E., D.G. MOSS and N.R. SWANN, H₂O, O₃, N₂O and HNO₃ in the arctic stratosphere, Nature, 250, 475, 1974.
- HERING, W.S. and T.R. BORDEN, Mean distributions of ozone density over North America, 1963-1964, Air Force Cambridge Res. Lab., Environ. Res. Paper n° 162, 1965.
- HESSTVEDT, E., The effect of water vapor and nitrogen oxides upon the ozone layer, studied in a photochemical model with meridional transport, exposé présenté au Symposium sur l'ozone atmosphérique, Arosa, 1972.
- HESSTVEDT, E., Effect of supersonic transport upon the ozone layer, studied in a two-dimensional photochemical model with transport, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric pollution by aircraft engines, 1973.
- HESSTVEDT, E., A simplified time dependent two-dimensional photochemical model of the stratosphere, Compte de la "International conference on structure, composition and general circulation of the upper and lower atmospheres and possible anthropogenic perturbations, Melbourne, 1974.
- HESSTVEDT, E., Reduction of stratospheric ozone from high-flying aircraft, studied in a two-dimensional photochemical model with transport, Can. J. Chem., 1592, 1974.
- HEYWOOD, J.B., J.A. FAY and L.H. LINDEN, Jet Aircraft Air Pollutant Production and Dispersion, AIAA Journal, 9 (5), 841, 1971.
- HEYWOOD, J.B. and Th. MIKUS, Parameters controlling nitric oxide emissions from gas turbine combustors, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.
- HOCHHANDEL, C.J., J.A. GHORMLEY, and P.G. ORGREN, Absorption spectrum and reaction kinetics of the HO₂ radical in the gas phase, J. Chem. Phys., 56, 4426, 1972.
- HOFFERT, M., A zonally-averaged global dispersion model. I. Atmospheric Transport. Institute for Space Studies, Goddard Space Flight Center, NASA, New York, Report E-002-73, 1973.

- HOSHIZAKI, H. et al, Study of high-altitude aircraft wake dynamics, Final Report, Task 1, Problem definition, DOT-TST-90-3, Lockheed Palo Alto Research Lab., Palo Alto, Calif., 1972.
- HOSHIZAKI, H. et al, Study of high-altitude aircraft wake dynamics, Final Report, Task 2, Model development, DOT-TST-90-4, Lockheed Palo Alto Research Lab., Palo Alto.
- HUNT, B.G., Experiments with a stratospheric general circulation model III-Large scale diffusion of ozone including photochemistry, Month. Weather Rev., 97, 287, 1969.
- HUNT, B.G. and S. MANABE, Experiments with a stratospheric circulation model. III, Large scale diffusion of tracers in the stratosphere, Month. Weather Rev., 96, 503, 1968.
- HUNTEN, D.M., Stratospheric pollution and how it dissipates, preprint, 1974.
- HUNTEN, D.M., Vertical Transport in atmospheres, in Atmospheres of earth and the planets, D. Reidel Publishing Co, 1975.
- HUSSAIN, D. and R.G.W. NORRISH, The production of NO_3 in the photolysis of nitrogen dioxide under isothermal conditions, Proc. R. Soc. Lond., 273A, 165, 1963.
- JESSEN, W., Ein Rechenmodell zur Beschreibung des stratosphärischen Ozonkreislaufs, Mitteilungen aus dem Max-Planck-Institut für Aeronomie, 50, Springer Verlag, 1973.
- JOHNSTON, H.S., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalyst from SST exhaust, Science, 173, 517, 1971.
- JOHNSTON, H.S., Catalytic reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxides, Rapport UCRL n° 20568, 1971.
- JOHNSTON, H.S. and H.J. CROSBY, Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide, J. Chem. Phys., 22, 689, 1954.
- JOHNSTON, H.S. et R. GRAHAM, Gas phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor, J. Phys. Chem., 77, 62, 1973.
- JOHNSTON, H., G. WHITTEN and J. BIRKS, Effect of nuclear explosions on stratospheric nitric oxide and ozone, J. Geophys. Res., 78, 6107, 1973.

- JOHNSTON, H.S., Report of findings, The effect of stratospheric pollution with nitrogen oxides from aircraft, Special reports, 1975.
- JONES, I.T.N. and K.D. BAYES, Photolysis of nitrogen dioxide, J. Chem. Phys., 59, 4836, 1973.
- KAROL, H.L., Radioaktivnie Isotopi i globalnii perenos v atmosfere, Gidro-meteoizdat, Leningrad, 1972.
- KAUFMAN, F., Aeronomic reactions involving hydrogen. A review of recent laboratory studies, Ann. Geophys., 20, 106, 1969.
- KAUFMAN, F., Neutral reactions involving hydrogen and other minor constituents, Can. J. Chem., 47, 1977, 1969.
- KOCKARTS, G., Penetration of solar radiation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen, in Mesospheric models and related experiments, 160, 1971.
- KOLMOGOROFF, A.N., The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynold number, 30, n° 4, 1941.
- KOMHYR, W.D., E.W. BARRETT, G. SLOCUM and H.K. WEICKMANN, Atmospheric total ozone increase during the 1960s, Nature, 232, 390, 1971.
- KRUEGER, A.J., The mean ozone distribution from several series of rocket soundings to 52 km at latitudes from 58°S to 64°N, PAGEOPH, 106-108, 1254, 1973.
- KURYLO, M.J., Absolute rate constants for the reactions $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, over the temperature range 203 - 404 K, J. Phys. Chem., 76, 3518, 1972.
- KURZEJA, R.J., The diurnal variation of minor constituents in the stratosphere and its effect on the ozone concentration, J. Atm. Sci., 32, 899, 1975.
- LAZALIER, G.R. and J.W. GEARHART, Measurement of pollution emissions from an afterburning turbojet engine at ground level, Part 2, Gaseous emissions, AEDC-TR-72-70, Arnold Engineering Development Center, Tullahoma, Tenn., 1972.
- LAZRUS, A.L. and B.W. GANDRUD, Distribution of stratospheric nitric acid vapor, J. Atm. Sci., 31, 1102, 1974.

- LEACH, J.F., communication personnelle.
- LETTAU, H., Diffusion in the upper atmosphere, in Compendium of Meteorology, American Meteorological Society, New York, p. 320, 1951.
- LONDON, J., The average distribution and time variation of ozone in the stratosphere and mesosphere, Space Research, VII, 172, 1967.
- LONDON, J., and M.H. HAURWITZ, Ozone and Sunspots, J. Geophys. Res., 68, (3), 795, 1963.
- LONDON, J. and J. KELLEY, Global trends in total atmospheric ozone, Science, 184, 987, 1974.
- LOUIS, J.F., A two-dimensional transport model of the atmosphere, Ph. D. thesis, University of Colorado, Dept. of Astro-Geophysics, 1974.
- LOWENSTEIN, M., J.P. PADDOCK, I.G. POPOFF and H.F. SAVAGE, NO and O₃ measurements in the lower stratosphere from a U-2 aircraft, Nature, 249, 817, 1974.
- LUTHER, F.M., Monthly mean values of eddy diffusion coefficients in the lower stratosphere, AIAA paper n° 73-498, 1973.
- MACHTA, L. and R.J. LIST, Stratospheric radioactivity measurements, AMS conference on stratospheric meteorology, Minneapolis, Minn., 1959.
- MACHTA, L., R.J. LIST and K. TELEGADAS, Meteorology of fallout from 1961-1962 nuclear tests, Congress of the United States Hearing before Subcommittee in Research, Development and Radiation of the Joint Committee of Atomic Energy, 88th Congress, 46-61, 1963.
- MACHTA, L., K. TELEGADAS and R. LIST, The slope of surfaces of maximum tracer concentration in the lower stratosphere, J. Geophys. Res., 75, 2279, 1970.
- MAHLMAN, J.D., 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 International Conference on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, Denver, Colorado, 1973.
- McELROY, M.B. and J.C. McCONNELL, Nitrous oxide : a natural source of stratospheric NO, J. Atm. Sci., 28, 1095, 1971.
- McELROY, M.B., S.C. WOFSY, J.E. PENNER and J.C. McCONNELL, Atmospheric ozone : possible impact of stratospheric aviation, J. Atm. Sci., 31, 287, 1974.

- MILLER, A.J., A.J. KRUEGER, C. PRABHAKARA, and E. HILSENATH, Nuclear weapons tests and short-term effects on atmospheric ozone, Preprints, Second International Conference on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, Am. Met. Soc., San Diego, California, 1974.
- MOLLA, A.C. Jr., and C.J. LOISEL, On the hemispheric correlations of vertical and meridional wind components, Geophysica Pura e Applicata, 51, 1, 166, 1962.
- MORLEY, C. and . SMITH, Rate measurements of reactions of OH by resonance absorption, part I. Reactions of OH with NO₂ and NO, J. Chem. Soc. Faraday Soc., II, 68, 1016, 1972.
- MURAKAMI, T., Stratospheric wind, temperature, and isobaric height conditions during the IGY period - Part I, report n° 5, Contract AT (30-1) 2241, MIT, Boston, MA, 1962.
- MURCRAY, D.G., T.G. KYLE, F.H. MURCRAY and W.J. WILLIAMS, Presence of HNO₃ in the upper atmosphere, J.O.S.A., 59, 1131, 1969.
- MURCRAY, D.G., A. GOLDMAN, W.J. WILLIAMS, F.H. MURCRAY, R.N. STOCKER, J.J. KOSTERS, D.B. BARKER and D.E. SNIDER, Recent results of stratospheric trace gas measurements from balloon-borne spectrometers, Proceedings of the third conference on CIAP, Cambridge, Ma., 1974.
- MURCRAY, D.G., D.B. BARKER, J.N. BROOKS, A. GOLDMAN and W.J. WILLIAMS, Seasonal and latitudinal variation of the stratospheric concentration of HNO₃, Geophys. Res. Lett., 2, 223, 1975.
- MURGATROYD, R.J., The physics and dynamics of the stratosphere and mesosphere, Rep. Prog. Phys., 33, 817, 1970.
- MURGATROYD, R.J. and F. SINGLETON, Possible meridional circulations in the stratosphere and mesosphere, Quart. J. Roy. Met. Soc., 87, 372, 125, 1961.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (USA), Environmental impact of stratospheric flights, Washington DC., 1975.
- NEWELL, R.E., The transport of trace substances in the atmosphere and their implications for the general circulation of the stratosphere, Geofisica Pura e Applicata, 49, 137, 1961.

- NEWELL, R.E., Transfer through the tropopause and within the stratosphere, Quart. J. Roy. Met. Soc., 89, 167, 1963.
- NEWELL, R.E., A pilot study of the horizontal transport of fission products in the troposphere, Sci. Rep., Dept. of Meteorology, MIT, Boston, MA., 1960.
- NEWELL, R.E., J.M. WALLACE and J.R. MAHONEY, The general circulation of the atmosphere and its effect on the movement of trace substances, 2, Tellus, 18, 363, 1966.
- NICOLET, M., L'ozone et ses relations avec la situation atmosphérique, Institut Royal Météorologique de Belgique, Miscellanées, Fasc. XIX, 1945.
- NICOLET, M., Action du rayonnement solaire dans la haute atmosphère, Institut Royal Météorologique, Contributions, n° 7, 1952.
- NICOLET, M., Nitrogen oxides in the chemosphere, J. Geophys. Res., 70, 679, 1965.
- NICOLET, M., L'Aéronomie, Aeronomica Acta A-67, 1969.
- NICOLET, M., Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, Aeronomica Acta A-79, 1970 et in Mesospheric Models and Related Experiments, Reidel Publ. Cy., Dordrecht, pp. 1-51, 1971.
- 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, Canad. J. Chem., 52, 1381, 1974.
- NICOLET, M., On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere, Planet. Space Sci., 23, 637, 1975.
- NICOLET, M., Stratospheric ozone : An introduction to its study, Rev. Geophys. and Space Phys., 13, 593, 1975.
- NICOLET, M. and W. PEETERMANS, The production of nitric oxide in the stratosphere by oxidation of nitrous oxide, Annl. Geophys., 28, 751, 1972.
- NICOLET, M. et E. VERGISON, L'oxyde azoteux dans la stratosphère, Aeronomica Acta A-90, 1971.
- NICOLET, M., An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere, Can. J. Chem., 52, 1381, 1974.

- 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.
- NYDAL, R. and K. LOVSETH, Prospective decrease in atmospheric radiocarbon, J. Geophys. Res., 75, 2271, 1970.
- OBHUKOV, A.M., Energy distribution in the spectrum of turbulent flow, Izv. Akad. Nauk, Geogr. i Geofiz., 5, 453, 1941.
- OORT, A.H., On the energy cycle in the lower stratosphere, Planetary circulation proj., Dept. Meteorology, MIT 9, 1963.
- OORT, A.H. and E.M. RASMUSSEN, Atmospheric circulation statistics, NOAA Professional Paper n° 5, 1971.
- PAETZOLD, H.K., F. PISCALAR and H. ZSCHORNER, Secular variation of the stratospheric ozone layer over Middle Europe during the solar cycles from 1951 to 1972, Nature Physical Science, 240, (101), 106, 1972.
- PATEL, C.K.N., E.G. BURKHARDT and C.A. LAMBERT, Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor, Science, 184, 1173, 1974.
- PEIXOTO, J.P., Hemispheric temperature conditions during the year 1950, Scientific Report n° 4, Contract n° AF 19 (604), 6108, MIT, 1960.
- PENG, L., Stratospheric wind, temperature and isobaric height conditions during the IGY period, Part II, Report n° 10, Contract n° AT (30-1), 2241, MIT, 1963.
- PHILLIPS, L.F. and H.I. SCHIFF, Mass spectrometric studies of atom reactions - II. Vibrationally excited N_2 formed by the reaction of N atoms with NO, J. Chem. Phys., 36, 3283, 1962.
- PHILLIPS, L.F. and H.I. SCHIFF, Reactions in the atomic nitrogen - ozone systems, J. Chem. Phys., 36, 1509, 1962.
- PIAGET, A., Etude synoptique de cas particuliers de la distribution horizontale et verticale de l'ozone atmosphérique, Ann. Géophys., 25, 183, 1969.
- PIAGET, A., Utilisation de l'ozone atmosphérique comme traceur des échanges entre la troposphère et la stratosphère, Veröff. Schweiz. Meteorol. Zentralanstalt, Zürich, 21, 1-71, 1971.
- PITTOCK, A.B., Evaluating the risk to society from the SST, Search, 3, 285, 1972.

- PRABHAKARA, C., Effects of non photochemical processes on the meridional distribution and total amount of ozone in the atmosphere, Month. Weather Rev., 91, 411, 1963.
- PRINN, R.G., F.N. ALYEA, D.M. CUNNOLD and A. KATZ, The distributions of odd nitrogen and odd hydrogen in the natural and perturbed stratosphere, Preprints, Second International Conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, San Diego, California, American Meteorological Society, 1974.
- QUILLEVERE, A., R. BRIANCON et J. DECOUFLET, Point de vue du motoriste sur la conception des foyers à faible taux de pollution, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.
- RAMANATHAN, K.R., Bi-annual variation of atmospheric ozone over the tropics, Quart. J. Roy. Met. Soc., 89, 540, 1963.
- RAO-VUPPUTURI, K., Numerical experiments on the steady state meridional structure and ozone distribution in the stratosphere, Month. Weather Rev., 101, 510, 1973.
- RAO-VUPPUTURI, K., Seasonal and latitudinal variations of N_2O and NO_x in the stratosphere, Compte rendu de la réunion IAMAP/IAPSO, Melbourne, Australie, 1974.
- RAO-VUPPUTURI, K., The role of stratospheric pollutant gases (H_2O , NO_x) in the ozone balance and its implications for the seasonal climate of the stratosphere, Compte-rendus de la réunion IAMAP/IAPSO, Melbourne, Australie, 1974.
- RAO-VUPPUTURI, K., A zonally averaged circulation model of the stratosphere incorporating radiative heating and ozone photochemistry in an oxygen hydrogen nitrogen atmosphere, 3ème conférence du CIAP, Boston, 1974.
- REED, R.J. and K.E. GERMAN, A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large-scale mixing, Month. Weather Rev., 93, 313, 1965.
- RICHARDSON, L.T., Atmospheric diffusion shown in a distance-neighbour graph, Proc. Roy. Soc., A110, 709, 1926.
- RIDLEY, B.A., H.I. SCHIFF, A.W. SHAW, L. BATES, L.C. HOWLETT, H. LEVAUX, L.R. MEGILL and T.E. ASHEUFELTER, Measurements in-situ of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km, Nature, 245, 310, 1973.

- RIDLEY, B.A., H.I. SCHIFF, A.W. SHAW, L.R. MEGILL, L. BATES, C. HOWLETT, H. LEVAUX and T.E. ASHENFELTER, Measurement of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km, Planet. Space Sci., 19, 1974.
- SAVAGE, H.E., M. LOEWENSTEIN and R.C. WHITTEN, In situ measurements of NO and O₃ in the lower stratosphere, American Meteorological Society, Second International Conference on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, San Diego, 1974.
- SAWYER, R.F., N.P. CERNANSKY and A.K. OPPENHEIM, Factors controlling pollutant emissions from gas turbine engines, AGARD conference proceedings n° 125 on Atmospheric Pollution by Aircraft Engines, 1973.
- SCHMIDT, S.C., R.C. AMME, D.G. MURCRAY, A. GOLDMAN and F.S. BONOMO, Ultraviolet absorption by nitric acid vapour, Nature Phys. Sci., 238, 109, 1972.
- SHAH, G.M., Quasi biennial oscillation in ozone, J. Atm. Sci., 24, 396, 1967.
- SHIMAZAKI, T. and T. OGAWA, Theoretical modeling of minor constituents distribution in the stratosphere and the impact of the SST exhaust gases, Compte rendus de la réunion IAMAP/IAPSO, Melbourne, Australie, 1974.
- SHIMAZAKI, T., D.J. WUEBBLES and T. OGAWA, A two-dimensional theoretical model for stratospheric ozone density distributions in the meridional plane, NOAA Tech. Report ERL 279-OD 9, 1973.
- SHIMAZAKI, T., A two-dimensional theoretical model for stratospheric ozone density distributions in the meridional plane. II. Effects of chemistry and dynamics, Compte rendus de la "Conference on the environmental Impact of Aerospace Operations in the high atmosphere", San Diego, California, 1974.
- SHIMAZAKI, T. and T. OGAWA, On the theoretical model of vertical distributions of minor neutral constituents concentrations in the stratosphere, NOAA Technical Memorandum ERL, OD-20, Boulder, Co., 1974.
- SIMON, P., Balloon measurements of solar fluxes between 1960 Å and 2300 Å, in Proceedings of the third conference on the climatic impact assessment program, Boston, MA., 1974.

- SIMON, P., Nouvelles mesures de l'ultraviolet solaire dans la stratosphère, Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci., 61, 399, 1975.
- SIMONAITIS, R. and J. HEICKLEN, The reaction of OH with NO₂ and the desactivation of O(¹D) by CO, Int. J. Chem. Kinetics, 4, 529, 1972.
- SIMONAITIS, R. and J. HEICKLEN, The reaction of O(¹D) with H₂O and the reaction of OH with C₃H₆, Intern. J. Chem. Kinetics, 5, 231, 1973.
- SIMONAITIS, R. and J. HEICKLEN, The reaction of HO₂ and O₃, J. Phys. Chem., 77, 1932, 1973.
- SIMONS, G.A. et G. CALEDONIA, Résultats communiqués à E. Bauer et F. Gilmore.
- STAIR, A.T. Jr., Fourier spectroscopy at the Air Force Cambridge Research Laboratories, in the Proceedings of the Aspen international conference on Fourier spectroscopy, AFCRL-71-0019, Special reports n° 114, 1971.
- STARKMAN, E.S., H. MIZUTANI, R.F. SAWYER and D.P. TEIXEIRA, The role of chemistry in Gas turbine emissions, Trans. ASME, J. Eng. Power, Jull. 1971, p. 3.33.
- STEWART, R.W., Response of stratospheric ozone to the simulated injection of nitric oxide, Exposé présenté à la réunion d'Automne de l'American Geophysical Union, San Francisco, Californie, 1973.
- STEWART, R.W., The one-dimensional time dependent atmospheric model, preprint, 1973.
- STEWART, R.W. and M.I. HOFFERT, Stratospheric contamination experiments with a one-dimensional atmospheric model AIAA Paper n° 73-531, AIAA/AMS International Conference on the Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, Denver, Colorado, 1973.
- STEWART, R.W. and M.I. HOFFERT, A chemical model of the troposphere and stratosphere, J. Atm. Sci., 32, 195, 1975.
- TELEGADAS, K., The seasonal stratospheric distribution and inventories of excess carbon-14 from March 1955 to July 1969, Rep. 243, Health and Safety Lab, U.S. At. Energy Comm, New York, 1971.
- THOMAS, L.H., Numerical solution of partial differential equations of parabolic type, Seminar on Scientific Computation, IBM corp., 1949.

- TOTH, R.A., C.B. FARMER, R.A. SCHINDLER, O.F. RAPER and P.W. SCHAPER,
Detection of nitric oxide in the lower stratosphere, Nature,
244, 7, 1973.
- TUCK, A.F., Development and use of a one-dimensional stratospheric
chemical kinetics model, Proceedings of the anglo-french
symposium sponsored by COMESA and COVOS, Oxford, GB, 1975.
- US DEPARTMENT OF COMMERCE, Environmental Aspects of the Supersonic
Transport - A recommended program for research and measurement,
Washington D.C., 1972.
- US DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Compte rendus des conférences organisées
par le Climatic Impact Assessment Program à Boston, Mass,
février 1972; novembre 1972; février 1974; février 1975.
- U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Climatic Impact Assessment Program,
The natural stratosphere of 1974, CIAP monograph 1, Final
Report, 1975.
- U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Climatic Impact Assessment Program,
Propulsion effluents in the stratosphere, CIAP monograph 2,
Final Report, 1975.
- U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Climatic Impact Assessment Program,
The stratosphere perturbed by propulsion effluents, CIAP
monograph 3, Final report, 1975.
- U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Climatic Impact Assessment Program,
The natural and radiatively perturbed troposphere, CIAP monograph 4,
Final report, 1975.
- VINCENT, D.G., Mean meridional circulations in the Northern Hemisphere lower
stratosphere during 1964 and 1965, Quart. J. Roy. Met. Soc.,
94, 333, 1968.
- WALTON, J.J., Dispersion of exhaust plumes in the stratosphere, Paper n° 73-532,
AIAA/AMS International Conference on the environmental impact of
aerospace operations in the high atmosphere, Denver, Colorado, 1973.
- WALTON, J.J., Dispersion of SST Exhaust plumes in the stratosphere, Compte
rendus de la réunion IAMAP/IAPSO, Melbourne, Australie, 1974.
- WESTENBERG, A.A., N. de HAAS and J.M. ROSCOE, Radical reaction in an
electron spin resonance cavity homogeneous reactor, J. Phys. Chem.,
74, 3431, 1970.

- WHITTEN, R.C. and R.P. TURCO, A model for studying the effects of injecting contaminants into the stratosphere and mesosphere, AIAA paper, 73, 539, 1973.
- WHITTEN, R.C. and R.P. TURCO, The effect of SST emission on the Earth's ozone layer, présenté à la IAMAP/IAPSO 1st special Assemblies, Melbourne, Australie.
- WIDHOPF, G.F., Meridional distributions of trace species in the stratosphere and the effect of SST pollutants, Paper presented at the American Geophysical Union Fall Annual Meeting, San Francisco, Californie, 1974.
- WIDHOPF, G.F., Numerical experiments on stratospheric meridional ozone distributions using parametrized two-dimensional model, Exposé présenté à la 4ème réunion du Climatic Impact Assessment program, Boston, 1975.
- WIDHOPF, G.F. and K.J. VICTORIA, On the solution of the unsteady Navier-Stokes equations including multi component finite rate chemistry, Computers and Fluids, 1, 159, 1973.
- WIDHOPF, G.F. and T.D. TAYLOR, Numerical experiments on stratospheric meridional ozone distributions using a parametrized two-dimensional model, Proceedings of the 3rd conference on CIAP, Boston, MA., 1974.
- WILLET, H.C., The relationship of total atmospheric ozone to the sunspot cycle, J. Geophys. Res., 67, 661, 1962.
- WILLET, H.C. and J. PROHASKA, Further Evidence of sunspot-ozone relationship, J. Atm. Sci., 22, 493, 1965.
- WOFSY, S.C. and M.B. McELROY, On the vertical mixing in the upper stratosphere and lower mesosphere, J. Geophys. Res., 78, 2619, 1973.
- WONG, W. and D.D. DAVIS, A flash photolysis-resonance fluorescence study of the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen :
 $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, Intern. J. Chem. Kinetics, 6, 401, 1974.
- WUEBBLES, D.J. and J.S. CHANG, Sensitivity of time-varying parameters in stratospheric modeling, J. Geophys. Res., 80, 2637, 1975.
- YOUNG, R.A., G. BLACK and T.G. SLANGER, Reaction and desactivation of $O(^1D)$, J. Chem. Phys., 49, 4758, 1968.

ZELDOVICH, Y., The oxidatation of nitrogen in combustion explosions,
Acta Physicochimica URSS, 21, 577, 1946.

ZELDOVICH, Y.B. and Y.P. RAIZER, Physics of shock waves and high temperature
phenomena, vol. 2, pp. 566-571, Academic Press, New York, 1967.

- 103 - NICOLET, M. et W. PEETERMANS, On the vertical distribution of carbon monoxide and methane in the stratosphere, 1972.
- 104 - KOCKARTS, G., Heat balance and thermal conduction, 1972.
- 105 - ACKERMAN, M. and C. MULLER, Stratospheric methane from infrared spectra, 1972.
- 106 - ACKERMAN, M. and C. MULLER, Stratospheric nitrogen dioxide from infrared absorption spectra, 1972.
- 107 - KOCKARTS, G., Absorption par l'oxygène moléculaire dans les bandes de Schumann-Runge, 1972.
- 108 - LEMAIRE, J. et M. SCHERER, Comportements asymptotiques d'un modèle cinétique du vent solaire, 1972.
- 109 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Plasma sheet particle precipitation : A kinetic model, 1972.
- 110 - BRASSEUR, G. and S. CIESLIK, On the behavior of nitrogen oxides in the stratosphere, 1972.
- 111 - ACKERMAN, M. and P. SIMON, Rocket measurement of solar fluxes at 1216 Å, 1450 Å and 1710 Å, 1972.
- 112 - CIESLIK, S. and M. NICOLET, The aeronomic dissociation of nitric oxide, 1973.
- 113 - BRASSEUR, G. and M. NICOLET, Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere, 1973.
- 114 - CIESLIK, S. et C. MULLER, Absorption raie par raie dans la bande fondamentale infrarouge du monoxyde d'azote, 1973.
- 115 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Kinetic models of the solar and polar winds, 1973.
- 116 - NICOLET, M., La biosphère au service de l'atmosphère, 1973.
- 117 - BIAUME, F., Nitric acid vapor absorption cross section spectrum and its photodissociation in the stratosphere, 1973.
- 118 - BRASSEUR, G., Chemical kinetic in the stratosphere, 1973.
- 119 - KOCKARTS, G., Helium in the terrestrial atmosphere, 1973.
- 120 - ACKERMAN, M., J.C. FONTANELLA, D. FRIMOUT, A. GIRARD, L. GRAMONT, N. LOUISNARD, C. MULLER and D. NEVEJANS, Recent stratospheric spectra of NO and NO₂, 1973.
- 121 - NICOLET, M., An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere, 1973.
- 122 - LEMAIRE, J., The "Roche-Limit" of ionospheric plasma and the formation of the plasmopause, 1973.
- 123 - SIMON, P., Balloon measurements of solar fluxes between 1960 Å and 2300 Å, 1974.
- 124 - ARIJS, E., Effusion of ions through small holes, 1974.
- 125 - NICOLET, M., Aéronomie, 1974.
- 126 - SIMON, P., Observation de l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire par ballons stratosphériques, 1974.
- 127 - VERCHEVAL, J., Contribution à l'étude de l'atmosphère terrestre supérieure à partir de l'analyse orbitale des satellites, 1973.
- 128 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Exospheric models of the topside ionosphere, 1974.
- 129 - ACKERMAN, M., Stratospheric water vapor from high resolution infrared spectra, 1974.
- 130 - ROTH, M., Generalized invariant for a charged particle interacting with a linearly polarized hydromagnetic plane wave, 1974.
- 131 - BOLIN, R.C., D. FRIMOUT and C.F. LILLIE, Absolute flux measurements in the rocket ultraviolet, 1974.
- 132 - MAIGNAN, M. et C. MULLER, Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge, 1974.
- 133 - ACKERMAN, M., J.C. FONTANELLA, D. FRIMOUT, A. GIRARD, N. LOUISNARD and C. MULLER, Simultaneous measurements of NO and NO₂ in the stratosphere, 1974.
- 134 - NICOLET, M., On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere, 1974.
- 135 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Ionosphere-plasmasheet field aligned currents and parallel electric fields, 1974.
- 136 - ACKERMAN, M., P. SIMON, U. von ZAHN and U. LAUX, Simultaneous upper air composition measurements by means of UV monochromator and mass spectrometer, 1974.
- 137 - KOCKARTS, G., Neutral atmosphere modeling, 1974.
- 138 - BARLIER, F., P. BAUER, C. JAECK, G. THUILLIER and G. KOCKARTS, North-South asymmetries in the thermosphere during the last maximum of the solar cycle, 1974.
- 139 - ROTH, M., The effects of field aligned ionization models on the electron densities and total flux tubes contents deduced by the method of whistler analysis, 1974.

- 140 - DA MATA, L., La transition de l'homosphère à l'hétérosphère de l'atmosphère terrestre, 1974.
- 141 - LEMAIRE, J. and R.J. HOCH, Stable auroral red arcs and their importance for the physics of the plasmopause region, 1975.
- 142 - ACKERMAN, M., NO, NO₂ and HNO₃ below 35 km in the atmosphere, 1975.
- 143 - LEMAIRE, J., The mechanisms of formation of the plasmopause, 1975.
- 144 - SCIALOM, G., C. TAIEB and G. KOCKARTS, Daytime valley in the F1 region observed by incoherent scatter, 1975.
- 145 - SIMON, P., Nouvelles mesures de l'ultraviolet solaire dans la stratosphère, 1975.
- 146 - BRASSEUR, G. et M. BERTIN, Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère, 1975.
- 147 - LEMAIRE, J. et M. SCHERER, Contribution à l'étude des ions dans l'ionosphère polaire, 1975.
- 148 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Etude par étoiles-tests de la réduction des clichés pris au moyen de la caméra de triangulation IAS, 1975.
- 149 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Méthode des moindres carrés appliquée à la réduction des clichés astrométriques, 1975.
- 150 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Contribution au problème de l'aberration différentielle, 1975.
- 151 - MULLER, C. and A.J. SAUVAL, The CO fundamental bands in the solar spectrum, 1975.
- 152 - VERCHEVAL, J., Un effet géomagnétique dans la thermosphère moyenne, 1975.
- 153 - AMAYENC, P., D. ALCAYDE and G. KOCKARTS, Solar extreme ultraviolet heating and dynamical processes in the mid-latitude thermosphere, 1975.
- 154 - ARIJS, E. and D. NEVEJANS, A programmable control unit for a balloon borne quadrupole mass spectrometer, 1975.
- 155 - VERCHEVAL, J., Variations of exospheric temperature and atmospheric composition between 150 and 1100 km in relation to the semi annual effect, 1975.
- 156 - NICOLET, M., Stratospheric Ozone : An introduction to its study, 1975.
- 157 - WEILL, G., J. CHRISTOPHE, C. LIPPENS, M. ACKERMAN and Y. SAHAI, Stratospheric balloon observations of the southern intertropical arc of airglow in the southern american area, 1976.
- 158 - ACKERMAN, M., D. FRIMOUT, M. GOTTIGNIES, C. MULLER, Stratospheric HCl from infrared spectra, 1976.
- 159 - NICOLET, M., Conscience scientifique face à l'environnement atmosphérique, 1976.
- 160 - KOCKARTS, G., Absorption and photodissociation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen in the terrestrial atmosphere, 1976.
- 161 - LEMAIRE, J., Steady state plasmopause positions deduced from McIlwain's electric field models, 1976.
- 162 - ROTH, M., The plasmopause as a plasma sheath : A minimum thickness, 1976.
- 163 - FRIMOUT, D., C. LIPPENS, P.C. SIMON, E. VAN HEMELRIJCK, E. VAN RANSBEECK et A. REHRI, Lâchers de monoxyde d'azote entre 80 et 105 km d'altitude. Description des charges utiles et des moyens d'observation, 1976.
- 164 - LEMAIRE, J. and L.F. BURLAGA, Diamagnetic boundary layers : a kinetic theory, 1976.
- 165 - TURNER, J.M., L.F. BURLAGA, N.F. NESS and J. LEMAIRE, Magnetic holes in the solar wind, 1976.
- 166 - LEMAIRE, J. and M. ROTH, Penetration of solar wind plasma elements into the magnetosphere, 1976.
- 167 - VAN HEMELRIJCK, E. et H. DEBEHOGNE, Réduction de clichés de champs stellaires pris par télévision avec intensificateur d'image, 1976.
- 168 - BRASSEUR, G. and J. LEMAIRE, Fitting of hydrodynamic and kinetic solar wind models, 1976.
- 169 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Field aligned distribution of plasma mantle and ionospheric plasmas, 1976.
- 170 - ROTH, M., Structure of tangential discontinuities at the magnetopause : the nose of the magnetopause, 1976.
- 171 - DEBEHOGNE, H., C. LIPPENS, E. VAN HEMELRIJCK et E. VAN RANSBEECK, La caméra de triangulation de l'IAS, 1976.
- 172 - LEMAIRE, J., Rotating ion-exospheres, 1976.