

issn 0065-3713

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° 370 - 1993

Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie
et du transport des gaz en trace dans la troposphère.

par

Jean-François MÜLLER

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

"Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère" est une thèse présentée à l'Université Libre de Bruxelles (Facultés des Sciences) pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences - 8 janvier 1993.

VOORWOORD

"Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère" is een proefschrift voorgedragen aan de Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) voor het bekomen van de titel van Doctor in de Wetenschappen - 8 januari 1993.

FOREWORD

"Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère" is a thesis submitted in fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Sciences at the Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) - January 8, 1993.

VORWORT

"Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère" ist eine Dissertation, die zur Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) für den Titel der Wissenschaften vorgestellt wurde - 8 Januar 1993.

MODELISATION TRI-DIMENSIONNELLE GLOBALE DE LA CHIMIE ET DU TRANSPORT DES GAZ EN TRACE DANS LA TROPOSPHERE

Jean-François MÜLLER

RESUME

La thèse présentée ici porte sur le développement et l'utilisation d'un modèle numérique de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère, le modèle IMAGES. IMAGES calcule les distributions tri-dimensionnelles des concentrations atmosphériques d'environ 40 composés gazeux, dont les espèces les plus importantes comme l'ozone et le radical hydroxyle. C'est un outil puissant d'étude des processus qui contrôlent la capacité d'oxydation de l'atmosphère, et par exemple, de ses perturbations d'origine humaine. Le domaine du modèle est la troposphère globale. La résolution horizontale est de 5° en longitude et en latitude, et le modèle comporte 25 niveaux dans la verticale, depuis la surface jusqu'à 50 mbars (basse stratosphère). La dynamique n'est pas calculée: les distributions des vents sont obtenus d'une analyse objective de données climatologiques. L'évolution saisonnière, de même que le cycle diurne des constituants sont prédits par le modèle. Le développement du modèle IMAGES a comporté d'abord une étude détaillée des principales émissions des polluants à la surface terrestre. L'estimation des émissions permet d'établir des cartes géographiques des sources des espèces, utilisables comme conditions à la surface terrestre dans un modèle atmosphérique à trois dimensions. Un schéma numérique de transport atmosphérique des espèces est ensuite présenté. Ses propriétés sont discutées et testées. Le transport des espèces dans le modèle est validé à l'aide de données d'observations relatives à des composés radioactifs dont les sources sont bien connues, le radon-222 et le krypton-85. La chimie de la troposphère, et en particulier la chimie organique, est ensuite discutée. L'oxydation atmosphérique des hydrocarbures les plus importants est étudiée de manière détaillée. Un schéma simplifié est utilisé dans le modèle global. IMAGES est utilisé pour étudier la chimie de l'atmosphère aux époques actuelles et préindustrielle. Les résultats sont dans l'ensemble en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les bilans globaux des espèces les plus importantes sont étudiés. Les raisons possibles de l'augmentation observée de composés tels que le méthane et l'ozone (gaz à effet de serre) sont discutées. Les résultats obtenus montrent que la concentration moyenne du radical hydroxyle (principale perte chimique du méthane et de nombreux autres composés) a relativement peu changé depuis l'ère préindustrielle. L'ozone a fortement augmenté au voisinage de la surface terrestre au-dessus des régions continentales; la quantité totale d'ozone dans la troposphère s'est accrue d'environ un quart (8 unités dobson).

SAMENVATTING

In dit werk wordt het model IMAGES voorgesteld, een numerisch model dat de chemie en het transport van troposferische minderheidsbestanddelen bevat. IMAGES berekent de drie dimensionele verdeling van ongeveer 40 chemische constituenten waaronder ozon en het hydroxyl radikaal. Hierdoor is het model een krachtig hulpmiddel om processen te bestuderen die de oxidatiecapaciteit van de atmosfeer controleren en bijgevolg verstoringen van de atmosfeer tengevolge van menselijk ingrijpen. Het modelbereik is de globale troposfeer; de horizontale resolutie bedraagt 5° met 25 niveaus in de verticale richting van het aardoppervlak tot 50 mbar (de lagere stratosfeer). De dynamica van de atmosfeer wordt opgelegd: de verdeling van de winden werd bekomen door een objectieve analyse van klimatologische gegevens. Het model geeft een representatieve weergave van zowel de seizoenevolucie als van de dag-nacht cyclus van de chemische constituenten. De ontwikkeling van het model IMAGES leidde eveneens tot een gedetailleerde studie van de belangrijkste emissies van poluente aan het aardoppervlak. Gebaseerd op schattingen, werden geografische kaarten van de bronnen samengesteld. Deze kaarten werden vervolgens gebruikt als randvoorwaarden van de chemische constituenten aan het aardoppervlak. Een numerisch schema voor het transport van sporengassen is eveneens voorgesteld; advectie door de gemiddelde winden, diffusie tengevolge van de variabiliteit van de winden, menging in de laagste atmosfeerlagen en transport door convectieve wolken. Het transport in het model werd gevalideerd door vergelijkingen met experimentele gegevens, radon-222 en krypton-85. De chemie, met inbegrip van koolwaterstofchemie, wordt vervolgens behandeld. Het model IMAGES werd vooral toegepast in een vergelijkende studie van de hedendaagse en pre-industriële atmosfeer. De resultaten stemmen goed overeen met beschikbare gegevens. De mogelijke oorzaken van de toename van de concentraties van methaan en ozon, twee belangrijke broeikas-effekt gassen, werden besproken. De resultaten tonen dat de gemiddelde hydroxylconcentratie niet belangrijk is toegenomen sinds het pre-industriële tijdperk. Daarentegen is de ozonconcentratie aan het aardoppervlak enorm gestegen : de totale hoeveelheid ozon is ongeveer met 1/4 toegenomen (8 dobson eenheden).

ABSTRACT

THE IMAGES model, a numerical chemistry/transport model of tropospheric trace gases is presented in this study. The three-dimensional distributions of about 40 chemical species are calculated, with the focus on the key compounds governing the oxidation capacity of the atmosphere, ozone and hydroxyl. IMAGES is therefore a powerful tool to study the possible perturbations of the oxidation capacity of the atmosphere, e.g. an increase of trace gas emissions by human activities, a decrease of the stratospheric ozone column, or a climatic perturbation. The model domain is the global troposphere and the lower stratosphere below 50 mbars. The grid resolution is $5^\circ \times 5^\circ$, with 25 vertical ("sigma") levels. The dynamical fields are fixed: the winds distributions are obtained from an objective analysis of climatological data. The model can predict the seasonal evolution as well as the diurnal cycle of species distributions. The model development first included a detailed study of the primary pollutants emissions at the surface. The emissions being estimated, geographical $5^\circ \times 5^\circ$ maps of the sources are then established. These maps are used as surface boundary conditions for chemical species in the chemistry/transport. A numerical scheme for transport of trace gases is presented, which includes advection by mean winds, diffusion to represent winds variability and mixing in the planetary boundary layer, and pumping by convective clouds. Transport is validated by comparison with experimental data (radon and krypton distributions). Tropospheric chemistry is discussed. The chemical degradation of several important organic species is studied in detail. A simplified chemical scheme is proposed and used in the global model. IMAGES is used to study present-day and preindustrial chemistry of the troposphere. The results agree generally with available experimental data. The possible causes of the increase of atmospheric concentrations of methane and ozone (two important greenhouse gases) are discussed. The results show that the mean hydroxyl concentration did not change very much since the preindustrial era. Ozone increased rapidly at the vicinity of the earth surface. The tropospheric ozone burden increased by about a quarter (8 dobson units).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dissertation, die hier dargelegt wird, bezieht sich auf der Entwicklung und Verwendung von dem numerischen Modell IMAGES, der die Chemie und den Transport der Spurengasen in der Troposphäre beschreibt. IMAGES berechnet die dreidimensionale Verteilung der atmosphärischen Konzentration von ungefähr 40 gasförmigen Bestandteilen, wobei Ozon und das Hydroxylradikal die bedeutendsten sind. Es ist ein Weg zum Studium der Prozessen die die Oxydationsfähigkeit der Atmosphäre kontrollieren; zum Beispiel, die Störungen von menschlichem Ursprung. Das Modell gilt für die ganze Troposphäre. Die horizontale Auflösung ist von 5° in Länge und Breite und nach der Höhe ist das Modell in 25 Intervallen geteilt (von der Erdoberfläche bis 50 mbars - untere Stratosphäre). Die dynamischen Effekten werden nicht berechnet: die Verteilung der Winde wird aus einer objektiven Analyse der klimatologischen Daten abgeleitet. Aber, die jahreszeitlichen Änderungen sowie die Tageszyklen der Bestandteile werden von dem Modell abgeleitet. Die Entwicklung des Modells IMAGES bestand zuerst in einem genauen Studium der wichtigsten Aussendungen von Pollution auf der Erdoberfläche. Die Abschätzung von diesen Aussendungen führte zu geographischen Karten von den Quellen der Spezies die als Grenzbedingungen in dem atmosphärischen Modell benutzt wurden. Ein numerisches Schema des atmosphärischen Transport der Spezies wird dann vorgelegt. Seine Eigenschaften werden diskutiert und geprüft. Der Transport der Spezies wird im Modell mit der Hilfe von Beobachtungen von radioaktiven Bestandteilen (Radon-222 und Krypton-85) mit wohl bekannten Quellen bestimmt. Die Chemie der Troposphäre, insbesondere die organische Chemie, wird nachher diskutiert. Die atmosphärische Oxydation der wichtigsten Kohlenwasserstoffverbindungen wird genau studiert. Ein vereinfachtes Schema wird im globalen Modell benutzt. IMAGES wird angewandt um die Chemie der Atmosphäre während der vorindustriellen und der aktuellen Perioden zu studieren. Die Ergebnisse stimmen im allgemeinen gut mit den experimentellen Daten überein. Die Bilanzen der bedeutendsten Spezies werden studiert. Die möglichen Gründen der beobachteten Zuwächse von zusammengesetzten Gasen sowie Methan und Ozon (glashauswirkendes Gas) werden diskutiert. Die Ergebnisse zeigen dass die durchschnittliche Konzentration des Hydroxylradikals (wichtigster chemischer Verlust von dem Methan und von vielen anderen Komponenten) sich nur wenig geändert hat seit der vorindustriellen Periode. In der Nähe der Erdoberfläche über die kontinentalen Regionen ist Ozon sehr gestiegen; die gesamte Menge des Ozons in der Troposphäre ist um ungefähr 25% grösser geworden (8 Dobson-Einheiten).

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION

1. La chimie troposphérique dans le contexte des changements globaux	1
2. Modélisation de la chimie troposphérique	3
3. Le modèle IMAGES	6

II. ECHANGES SURFACE/ATMOSPHERE DES ESPECES CHIMIQUES

1. Introduction	1
2. Emissions technologiques	
a. Emissions nationales de polluants	3
b. Distribution géographique et évolution saisonnière des émissions	8
c. Résultats	9
3. Combustion de la biomasse	
a. Feux de forêts et de savanne dans les régions tropicales	13
b. Feux de forêts dans les régions non-tropicales	14
c. Bois utilisé comme combustible; déchets de l'agriculture	15
d. Variation saisonnière de la combustion de la biomasse	16
e. Résultats	16
4. Emissions d'hydrocarbures par la végétation	
a. Algorithme de calcul des émissions	19
b. Variation diurne	23
c. Résultats	24
5. Autres émissions naturelles	
a. Emissions de NO par les sols	28
b. Emissions biogéniques continentales de CH ₄ et CO	29
c. Emissions océaniques	32
d. Production de NO par les éclairs	32
6. Deposition sèche	33
7. Conclusions	36

III. TRANSPORT ATMOSPHERIQUE DES ESPECES CHIMIQUES

1. L'équation de transport advection/diffusion en coordonnées σ	
a. Forme générale de l'équation de continuité	1
b. L'équation de continuité en coordonnées σ	2
c. Les composantes du vent et du tenseur de diffusion en coordonnées σ	4
d. Forme simplifiée de l'équation de continuité; forme advective	5
e. Conditions aux limites inférieure et supérieure	7
2. Résolution numérique de l'équation de transport	
a. Introduction. Choix du schéma numérique	8
b. Un schéma eulérien	10
c. Un schéma semi-lagrangien	16

3. Paramétrisation du transport convectif dans les nuages	
a. Motivation	23
b. Formulation de l'équation de transport convectif à une dimension	23
c. Résolution numérique	25
4. Données climatologiques utilisées par le modèle IMAGES	
a. Les vents	29
b. La diffusion	31
c. Les nuages	37
5. Evaluation du modèle de transport	39

IV. CHIMIE DE LA TROPOSPHERE

1. Introduction	1
2. Chimie des hydrocarbures	
a. Oxydation du méthane (CH_4)	5
b. Oxydation de l'éthane (C_2H_6)	10
c. Oxydation de l'éthylène (C_2H_4)	12
d. Oxydation du propylène (C_3H_6)	15
e. Oxydation de l'isoprène (C_5H_8)	18
3. Mécanisme chimique du modèle IMAGES	25
4. Lessivage par les pluies des composés solubles	36
5. Calcul des coefficients de photodissociation	38
6. Calcul numérique des concentrations des espèces	
a. Méthode générale	43
b. Calcul des HO_x à l'équilibre photochimique	44
c. Soustraction des cycles nuls	45
d. Traitement des variations diurnes des concentrations	49

V. APPLICATIONS DU MODELE IMAGES

1. Introduction	1
2. L'atmosphère actuelle	3
3. L'atmosphère préindustrielle	16

VI. CONCLUSIONS GENERALES

ANNEXES

I. Modèles de chimie troposphérique	1
II. Emissions anthropiques de polluants par pays	4

REFERENCES

CHAPITRE I
INTRODUCTION

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1. La chimie troposphérique dans le contexte des changements globaux

Des quantités considérables de gaz et de poussières d'origines diverses sont injectées quotidiennement dans l'atmosphère, pour l'essentiel au niveau de la surface terrestre. Ces substances ne s'y accumulent pas indéfiniment: elles sont en effet toujours plus ou moins rapidement éliminées de l'atmosphère par divers processus physiques ou chimiques. Ces processus de transformation sont essentiels puisque, avec les émissions, ils contrôlent la composition de l'atmosphère et par conséquent aussi ses propriétés radiatives. Dans cette perspective, la troposphère joue un rôle de premier plan, du fait qu'elle représente près de 90% de la masse de l'atmosphère, et surtout parce qu'elle est directement en contact avec la surface terrestre. C'est la chimie troposphérique qui détermine les taux de transformation et de lessivage de la plupart des espèces chimiques émises à la surface. De manière à pouvoir situer plus précisément le rôle de la chimie de la troposphère, il convient d'introduire dans les grandes lignes les problèmes associés aux perturbations d'origine humaine de la composition de l'atmosphère et leur possible impact sur le climat et la biosphère.

La croissance démographique, ajoutée à l'industrialisation de la planète, entraîne une profonde transformation de l'environnement dans lequel l'homme évolue. Notamment, les activités industrielles, la production et la consommation de l'énergie, et la conversion d'écosystèmes naturels comme les forêts en terres dévolues à l'agriculture et à l'élevage bouleversent l'interaction (échanges de matière et d'énergie) qui existe entre la surface terrestre et l'atmosphère qui l'avoisine. Il est ainsi bien connu que la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère augmente, à un rythme proche de 0.4% par an [*Bacastow and Keeling*, 1981]. Ceci est une conséquence directe de l'augmentation de la consommation d'énergie fossile et dans une certaine mesure de la déforestation dans les régions tropicales. Les propriétés radiatives du CO₂ (absorption dans l'infra-rouge) font de celui-ci un gaz à effet de serre, le premier en importance après la vapeur d'eau atmosphérique. On estime que l'augmentation du CO₂ est, à terme, susceptible de modifier de manière significative la structure thermique de l'atmosphère et de provoquer donc un changement de climat [par exemple, *Manabe and Stouffer*, 1980; *Smagorinski*, 1982; *IPCC*, 1990]. L'augmentation observée d'environ 0.5 °C de la température moyenne de la surface terrestre au cours du siècle écoulé en est peut-être déjà une manifestation [*Carbon Dioxide Assessment Committee*, 1983; *Hansen and Lebedeff*, 1987], bien que des processus naturels aient vraisemblablement influencé l'évolution de celle-ci. Les incertitudes des données d'observation, la possibilité que d'autres mécanismes (variation de l'insolation solaire ou de l'activité volcanique) agissent sur le climat, et surtout, les nombreuses incertitudes des modèles rendent hasardeuse toute conclusion définitive. La réponse du système climatique à une perturbation des conditions radiatives, telle que l'augmentation de l'effet de serre, implique des effets de rétroaction dus à l'interaction de nombreux processus physiques. La réponse à une augmentation de la

température de la vapeur d'eau atmosphérique, de l'albédo de la surface, et des nuages sont les plus importants effets de rétroactions; d'autres effets, comme l'altération de la biosphère terrestre ou de la couche d'aérosols atmosphériques, ne sont, le plus souvent, pas pris en compte dans les modèles. L'étendue et la complexité des rétroactions rendent leur évaluation difficile; on estime généralement que dans l'ensemble, les rétroactions augmentent la sensibilité du système climatique à un forçage radiatif [*Hansen et al.*, 1983; *Dickinson*, 1986]. Néanmoins, la réponse de composantes importantes du système climatique à une perturbation radiative, comme le cycle hydrologique et les nuages, la cryosphère, l'océan et la biosphère, n'est qu'encore très grossièrement représentée dans les modèles.

D'autres gaz en trace que le CO₂, moins abondants mais dont les concentrations atmosphériques évoluent parfois plus rapidement, jouent également, à divers titres, un rôle important. Ainsi, le méthane, l'ozone troposphérique, les chlorofluorocarbures (CFC) et d'autres substances contribuent également au renforcement de l'effet de serre [*Ramanathan et al.*, 1985; *Lashof and Ahuja*, 1990]. Ces gaz absorbent en effet, par molécule, beaucoup plus efficacement le rayonnement infra-rouge que le CO₂. On estime que l'accroissement de leurs concentrations dans la troposphère durant les dernières décennies a causé un forçage radiatif d'une amplitude comparable au forçage induit par l'accroissement du CO₂. L'importance relative de ces gaz en trace pourrait même aller en augmentant dans le futur si les taux actuels d'accroissement de leurs concentrations se maintiennent. Mais l'effet climatique des gaz en trace ne se résume pas à l'effet de serre. L'ozone, par exemple, absorbe dans l'ultra-violet comme dans l'infra-rouge. Les modèles indiquent qu'une augmentation unitaire de sa concentration réchauffe la surface si elle a lieu dans la troposphère ou la basse stratosphère (l'effet est maximal à la frontière entre la troposphère et la stratosphère, la tropopause), et refroidit la surface, si elle a lieu plus haut. D'autre part, les émissions anthropiques de composés soufrés (principalement SO₂) augmentent la quantité d'aérosols sulfatés dans la troposphère. Ceux-ci renforcent l'albédo planétaire et par conséquent pourraient causer un refroidissement du climat [*Charlson et al.*, 1992]. L'évaluation quantitative, et plus encore la prédiction de l'évolution future de l'impact des gaz en trace sur le climat est très difficile. Alors que le CO₂ est inerte photochimiquement dans la troposphère, des gaz comme le méthane, l'ozone et les composés du soufre sont contrôlés en tout ou partie par des processus photochimiques. Ceux-ci impliquent d'autres gaz en trace, qui jouent par conséquent indirectement un rôle important dans le problème de l'effet de serre. L'augmentation importante de l'ozone troposphérique, en particulier près de la surface, est ainsi le résultat d'une production photochimique accrue due aux émissions anthropiques de composés comme les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et des hydrocarbures, dont le méthane. Ces espèces, ainsi que l'ozone lui-même, contrôlent de plus la concentration du radical hydroxyle (OH) qui est le principal agent de lessivage de l'atmosphère. Parmi d'autres composés, le méthane et les autres hydrocarbures, les oxydes de soufre, et des espèces chlorées comme les HCFC sont ainsi tous principalement oxydés dans l'atmosphère par OH.

La chimie troposphérique et le climat sont fortement influencés par les perturbations de la chimie de la stratosphère. Celle-ci renferme en effet près des neuf dixièmes de la colonne atmosphérique d'ozone. La diminution de l'ozone observée dans la basse stratosphère aux latitudes moyennes et élevées [*Stolarski et al.*, 1991, 1992; *McCormick et al.*, 1992], largement imputée à des processus photochimiques, est de nature à causer un refroidissement de la surface terrestre [*Lacis et al.*, 1990; *Ramaswamy et al.*, 1992]. La diminution de l'ozone stratosphérique est causée par des processus qui impliquent surtout le chlore et le

brome, réactions initiées par la photodissociation stratosphérique des CFC et d'autres substances halogénées [Molina and Rowland, 1974; Farman et al., 1985; WMO, 1989]. Comme l'on sait, la diminution de l'ozone entraîne une hausse sensible des doses de radiations ultra-violettes nocives reçues à la surface [par exemple, Madronich, 1992; Smith et al., 1992]. Les rapports concernant la diminution de l'ozone, et surtout l'observation du "trou d'ozone" au-dessus de l'Antarctique ont conduit au bannissement de l'utilisation des CFC et à leur remplacement progressif par des nouveaux produits. Parmi ceux-ci, les HCFC renferment du chlore comme les CFC; on s'attend cependant à ce que leur élimination chimique rapide dans la troposphère les empêche d'affecter notablement l'ozone stratosphérique et l'effet de serre [Fisher et al., 1990a,b; Solomon et al., 1992], pour autant que leurs émissions demeurent modérées.

Les perturbations de la composition chimique de la troposphère affectent, outre le climat, la qualité de l'air au voisinage de la surface [Tillon, 1989; Hall et al., 1992] et plus généralement, la relation entre l'atmosphère et la biosphère terrestre. L'effet de fertilisation, les pluies acides et le smog photochimique en sont plusieurs aspects. Certains polluants ont des effets positifs comme des effets négatifs sur la végétation [par exemple, Bolin et al., 1986; Kauppi et al., 1992]. L'ozone est phytotoxique; étant nuisible au système respiratoire et à la végétation, en particulier aux cultures, il est indésirable à trop forte dose dans le voisinage de la surface, où il a pourtant fort augmenté au cours du dernier siècle [Volz and Kley, 1988]. Le smog photochimique consiste en une production anormalement élevée d'ozone et d'autres substances (aérosols, hydrocarbures oxygénés,...) résultant de l'interaction chimique entre les oxydes d'azote et les hydrocarbures en présence de lumière dans la couche limite planétaire (la couche d'atmosphère qui surplombe directement la surface, d'une épaisseur voisine du kilomètre). Les épisodes de smog excessif sont monnaies courantes en été dans les régions industrialisées, en particulier lorsque les conditions météorologiques (hautes pression, vent faible) favorisent des temps de résidence élevés des masses d'air polluées au voisinage de la surface [Guicherit and van Dop, 1977; Logan, 1989]. Les standards légaux de qualités de l'air sont fréquemment dépassés dans ces régions.

2. Modélisation de la chimie troposphérique

L'étendue et la diversité des problèmes associés à la chimie de la troposphère, et aussi l'évolution rapide, durant ces vingt dernières années, tant de notre compréhension des processus que des techniques de modélisation, expliquent la grande variété des modèles existants. D'une manière générale, ceux-ci représentent avec une précision sans cesse accrue (bien que toujours insuffisante!) les processus atmosphériques, aidés en cela par l'accroissement considérable de la puissance des moyens de calcul mis à la disposition des aéronomistes. Mais la complexité des modèles s'accroît dans des directions très différentes selon le but poursuivi. Les modèles tri-dimensionnels globaux considèrent les variations spatiales et les effets de transport des constituants de manière réaliste, mais simplifient considérablement les processus chimiques; à l'opposé, les modèles de boîte (c.-à-d., zéro-dimensionnels) se restreignent à l'étude de la composition chimique d'une seule particule d'air, mais sont

capables de tenir compte dans le détail d'un très grand nombre de composés et de réactions chimiques simultanément. Ces mécanismes chimiques ont été développés originellement pour étudier dans le détail la chimie de l'atmosphère urbaine (en particulier par exemple le problème du smog au-dessus de Los Angeles), rendue très complexe en raison de la présence de nombreux hydrocarbures très réactifs d'origine anthropique dans les masses d'air polluées. L'oxydation chimique de ces composés implique des centaines, voire des milliers de réactions. Il apparaît maintenant que la chimie de la couche limite planétaire des régions peu ou pas influencées par l'Homme peut être aussi complexe que la chimie urbaine, à cause de l'émission par les plantes et par l'océan d'autres hydrocarbures très réactifs, en particulier des composés oléfiniques, dont l'isoprène est le composé le plus important (voir chapitre II). La modélisation réaliste des processus responsables des pluies acides et de la formation de smog requièrent l'intégration de modules chimiques capables de représenter cette chimie complexe dans des modèles multidimensionnels. Seuls ces derniers en effet peuvent rendre compte des situations réelles en tenant compte des variations spatiales des espèces et des effets du transport des polluants. En raison des limitations de place mémoire et de temps de calcul des ordinateurs, seuls quelques modèles à une dimension (modèles où toutes les variables sont représentées comme fonction de l'altitude) utilisent des mécanismes chimiques explicites relativement complets [par exemple, *Jacob and Wofsy*, 1988]. Les autres modèles doivent soit se contenter de décrire l'oxydation d'un petit nombre d'hydrocarbures, soit adopter un mécanisme condensé, construit à partir de mécanismes explicites complets¹. Ces mécanismes simplifiés² ne comptent plus, généralement, qu'une cinquantaine d'espèces chimiques, et 100-150 réactions. Néanmoins, si l'on fait l'exception de modèles à une dimension [citons *Trainer et al.*, 1987; *Pickering et al.*, 1989] et de quelques modèles à deux dimensions (c.-à-d., où les variables dépendent de l'altitude et de la latitude) [*Hough*, 1991], la majorité des modèles existants de l'atmosphère globale ne prennent pas en compte la chimie des hydrocarbures de manière réaliste, à l'exception toutefois de la chimie du méthane [par exemple, *Logan et al.*, 1981; *Gidel et al.*, 1983] et parfois de quelques autres hydrocarbures légers [*Kanakidou et al.*, 1991]. On sait pourtant que les concentrations des radicaux comme OH et la production photochimique d'ozone dans la troposphère sont des fonctions non linéaires des concentrations des composés précurseurs d'ozone [*Lin et al.*, 1988; *Liu et al.*, 1988; *Chameides et al.*, 1992]. On ne peut par conséquent calculer correctement la formation de smog ou la capacité d'oxydation de l'atmosphère à l'aide de modèles bi-dimensionnels, ou même de modèles à trois dimensions (altitude, latitude, longitude) à trop faible résolution. Les temps de vie courts des oxydes d'azote et des hydrocarbures les plus réactifs (souvent moins d'un jour) entraînent une forte dépendance de leurs concentrations aux distributions des sources de polluants (qui sont le plus souvent très irrégulièrement réparties géographiquement, voir chapitre II) et de la situation météorologique. Leurs concentrations peuvent ainsi varier de plusieurs ordres de grandeurs sur de faibles distances. Le défi posé aux aéronomistes est donc la réalisation d'un modèle tri-dimensionnel global de bonne résolution, à chimie complète, et donnant une représentation réaliste des échanges entre la surface et l'atmosphère des gaz en trace, ainsi que des processus radiatifs et dynamiques. Ce type de modèle n'existe pas à l'heure actuelle,

¹Par exemple, les mécanismes explicites de *Lloyd et al.* [1983]; *Killus and Whitten* [1984]; *Leone and Seinfeld* [1985]; *Lurmann et al.* [1986]; *Kerr and Calvert* [1989]; *Madronich and Calvert* [1989]; et *Donahue and Prinn* [1990].

²*Stockwell* [1986]; *Stockwell et al.* [1990]; *Gery et al.* [1990], *Carter* [1990], et le mécanisme décrit au chapitre IV.

en partie à cause des limitations de la puissance des ordinateurs, et aussi en raison de notre mauvaise compréhension des processus. Des efforts ont cependant été entrepris dans ce sens par nombre d'équipes de recherche. En Annexe I, les plus importants des modèles tri-dimensionnels globaux de transport de traceurs atmosphérique sont brièvement décrits. Ces modèles (appelés en anglais Chemical Transport Models, ou CTM) sont souvent associés à un modèle de circulation générale (General Circulation Model, ou GCM). Celui-ci fournit au CTM les données relatives à la circulation atmosphérique (les vents) nécessaires au calcul du transport des traceurs, et au besoin, les distributions de température, de vapeur d'eau et des nuages. Historiquement, les premiers modèles de transport de traceurs (*Hunt and Manabe* [1968] au Geophysical Fluid Dynamics Laboratory, et *Cunnold et al.* [1975] au Massachusetts Institute of Technology) étaient intégrés à un GCM, et chaque utilisation du CTM nécessitait donc d'effectuer simultanément ("on-line") une simulation de la dynamique atmosphérique. Celle-ci demandant une puissance de calcul très nettement supérieure au seul transport d'un traceur, *Mahlman and Moxim* [1978] du GFDL ont proposé de découpler le CTM du GCM, le transport de traceur s'effectuant alors "off-line". Les grandeurs thermodynamiques calculées par le GCM, moyennées sur des intervalles de temps adéquats¹, sont lues par le CTM à chaque utilisation. Les cinq premiers des modèles globaux décrits en Annexe sont des exemples de CTM fonctionnant selon ce schéma. Alternativement, le modèle de transport peut aussi utiliser des données dynamiques issues d'analyses de vents climatologiques, plus réalistes que les vents calculés par des modèles de climat qui comportent nombre de déficiences non résolues, entraînant des erreurs importantes dans les champs calculés. Comme on peut le constater dans l'Annexe I, la plupart des CTM ont une résolution horizontale de quelques degrés, comportent 10-20 niveaux selon la verticale (généralement entre le sol et la basse stratosphère, parfois plus haut), et adoptent un pas de temps de quelques minutes ou quelques heures pour la résolution de l'équation de transport du traceur. Un pas de temps relativement court est en effet nécessaire si on veut résoudre explicitement l'advection des traceurs associée aux perturbations de la circulation moyenne atmosphérique. De plus, les pas de temps des modèles les plus courants (les modèles "eulériens", soit 6 des 8 modèles repris en Annexe) sont limités à quelques heures au maximum (dépendant de la résolution spatiale du modèle) pour assurer la stabilité numérique du schéma de transport (condition dite CFL, voir chapitre III). Or, des simulations d'au moins une ou plusieurs années sont nécessaires pour atteindre un état quasi-stationnaire de la concentration des traceurs, partant avec des conditions initiales quelconques (le temps caractéristique du transport d'un traceur passif entre les deux hémisphères est d'environ un an). Pour cette raison, les modèles globaux de relativement bonne résolution qui utilisent des champs de vents moyennés sur des intervalles de temps courts (qu'ils proviennent d'un GCM ou d'une analyse météorologique) ne peuvent se permettre de calculer le transport de plus de quelques espèces chimiques simultanément, rendant impossible un traitement réaliste de la chimie. La situation apparaît encore moins favorable si on admet qu'un bon modèle chimique doit prendre en compte le cycle diurne des concentrations des espèces pour éviter les erreurs dues à l'utilisation d'une valeur moyenne de l'insolation solaire, comme l'ont souligné *Turco and Whitten* [1978]. Ce dernier point entraîne de nouvelles difficultés, d'abord parce qu'un pas de temps court est nécessaire pour calculer les variations diurnes des constituants (il faut en effet simuler correctement les variations trop brusques des concentrations au coucher et

¹ Très inférieur à un jour, si l'on veut que le CTM résolve explicitement les perturbations transitoires de la circulation prédites par le GCM [*Mahlmann and Moxim*, 1978].

au lever du soleil); ensuite, parce que le calcul souvent long des coefficients de photodissociation doit être répété à chaque nouveau pas de temps. Comme on peut le constater dans l'Annexe I, il existe des modèles régionaux de chimie à trois dimensions qui combinent une chimie complexe, une dynamique atmosphérique réaliste et une très bonne résolution spatiale. Ces modèles, cependant, sont conçus pour étudier la chimie d'une région limitée (par exemple, l'Est des Etats-Unis ou l'Europe) sur une période de temps courte, d'environ une semaine. Les résultats de ces modèles dépendent donc fortement des concentrations initiales et des conditions aux bords latéraux du domaine, qui doivent donc être spécifiées judicieusement, sur base de données d'observation (souvent déficientes). Les modèles régionaux sont de bons outils pour étudier des processus relativement locaux, comme les épisodes de smog photochimique conduisant à des rapports de mélange excessifs des polluants. On ne peut par contre les utiliser pour étudier, par exemple, les variations saisonnières des gaz en trace, et encore moins pour établir leurs bilans à l'échelle globale.

3. Le modèle IMAGES

Le but de cette thèse a été la réalisation d'un modèle tri-dimensionnel global de la chimie de la troposphère, qui concilie au mieux les exigences énoncées plus haut avec les contraintes liées à l'informatique et à notre connaissance encore limitée des processus physico-chimiques atmosphériques. Ce modèle, appelé IMAGES (Intermediate Model of the Global and Annual Evolution of Species), a été développé avec le soutien de mon directeur de thèse, G. P. Brasseur, et l'aide occasionnelle d'autres chercheurs du NCAR¹. IMAGES est intermédiaire entre les modèles globaux antérieurs et le modèle idéal (hypothétique), encore non existant, qui allierait les qualités des modèles régionaux (bonne résolution, chimie complète) avec la caractéristique d'être global et d'être utilisable pour des simulations de plusieurs années de la chimie troposphérique. La résolution du modèle IMAGES dans l'horizontale est de 5° en latitude comme en longitude dans sa configuration optimale; le nombre de longitudes peut être choisi comme paramètre: tout diviseur de 72 peut convenir. Le système de coordonnées est composé des coordonnées sphériques et de la coordonnée σ (la pression normalisée par la pression à la surface), permettant donc la prise en compte du relief terrestre. Le modèle comporte 25 niveaux, depuis la surface jusqu'à la basse stratosphère (50 mbars), dont une petite dizaine dans la seule couche limite planétaire (voir le tableau I.1). Les distributions des vents, de la pression de surface, de la température, de la vapeur d'eau et des nuages sont des moyennes mensuelles provenant d'analyses climatologiques (ECMWF et ISCCP). L'utilisation de vents moyennés sur un intervalle de temps aussi long qu'un mois, alliée à l'adoption d'un schéma numérique semi-lagrangien pour le calcul de l'advection, présente l'avantage que virtuellement n'importe quel pas de temps peut convenir au calcul du transport. Néanmoins, l'effet des perturbations de la circulation moyenne saisonnière (les "eddies") ne peut être résolu explicitement; il est dès lors nécessaire d'ajouter dans l'équation de continuité des traceurs un terme qui représente le mélange produit par la variabilité des vents, sous la forme d'un terme de diffusion. Les coefficients de

¹National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, U.S.A.

Tableau I.1. Niveaux σ du modèle. p est la pression et z l'altitude approximative des niveaux.

	σ^1	p (mbars)	z (kms)
1	0.995	995	0.04
2	0.99	991	0.07
3	0.98	981	0.14
4	0.97	972	0.22
5	0.95	953	0.35
6	0.93	934	0.52
7	0.90	905	0.75
8	0.85	858	1.15
9	0.80	810	1.6
10	0.75	763	2.0
11	0.70	715	2.5
12	0.65	668	3.0
13	0.60	620	3.6
14	0.55	573	4.2
15	0.50	525	4.8
16	0.45	478	5.5
17	0.40	430	6.9
18	0.35	383	7.2
19	0.30	335	8.2
20	0.25	288	9.4
21	0.20	240	10.7
22	0.15	193	12.4
23	0.10	145	14.5
24	0.05	98	17.5
25	0.00	50	22.5

¹ $\sigma \equiv (p-p_i)/(p_s-p_i)$, où p est la pression du niveau, $p_i \equiv 50$ mbars, et p_s est la pression à la surface au-dessus du point.

diffusion sont calculés à partir de la donnée des variances climatologiques des vents. D'autres termes de transport doivent par ailleurs également être ajoutés à l'équation de continuité, à cause des processus dynamiques dont l'échelle spatiale caractéristique est inférieure à la résolution du modèle. Dans le modèle IMAGES, la diffusion verticale associée à la turbulence parfois importante dans la couche limite planétaire, d'une part, et le transport vertical rapide qui prend place dans les nuages convectifs, d'autre part, sont ainsi paramétrisés comme processus distincts de l'advection. La méthode numérique de calcul du transport est composée d'un modèle semi-lagrangien de conception récente, pour l'advection, et un schéma eulérien implicite, pour la diffusion. Le calcul du transport est inconditionnellement stable, et conserve la monotonie de la solution (c.-à-d., il ne crée pas d'extremums artificiels de la solution). Cette dernière propriété est importante car elle assure l'absence de valeurs négatives des concentrations prédites par le modèle.

Le modèle simule l'évolution dans le temps des distributions d'environ 40 espèces chimiques, dont une vingtaine en tenant compte du transport. L'approximation numérique proposée par *Hesstvedt et al.* [1978] est utilisée pour les autres composés. Les espèces calculées sont les composés de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, ainsi que les principaux composés du carbone. D'autres espèces, dont le dioxyde de carbone et les composés du soufre ont été introduits dans le modèle par d'autres utilisateurs. L'oxydation du méthane et d'autres hydrocarbures (éthane, éthylène, propylène, isoprène) est calculée à l'aide de mécanismes chimiques condensés mais aussi complets que possible (chapitre IV). Environ 120 réactions chimiques et une vingtaine de processus de photo-

dissociation sont pris en compte. Le calcul des coefficients de photodissociation est précis et rapide; les valeurs sont calculées par interpolation à partir de tables construites au moyen d'un modèle radiatif uni-dimensionnel. IMAGES peut ainsi simuler les variations diurnes des concentrations. Néanmoins, en raison du coût prohibitif que représenterait une simulation complète (par exemple, 2 ans) avec un pas de temps court (30 minutes) nécessaire au calcul du cycle diurne, les concentrations des espèces sont calculées par le modèle avec un pas de temps long (12 ou 24 heures) et une insolation solaire moyennée sur 24 heures, mais en corrigeant les constantes de réaction de manière à tenir compte du cycle diurne, selon la méthode formulée par *Turco and Whitten* [1978]. Les facteurs de correction des réactions sont estimés grâce à des simulations courtes (3 jours) du cycle diurne effectuées périodiquement (une fois par mois) par le modèle, en utilisant un pas de temps d'une demie heure et une insolation solaire variable. Cette méthode permet un gain de temps de calcul appréciable, de près d'un ordre de grandeur, par rapport aux modèles qui usent d'un pas de temps court tout au long de la simulation.

Les conditions à la limite inférieure du modèle (c.-à-d., la surface terrestre) sont imposées, pour la majorité des espèces transportées, sous la forme d'une condition de flux à la surface (émission et/ou déposition). Les émissions des gaz en trace ont été estimées grâce à un inventaire détaillé des sources de polluants (chapitre II, et *Müller* [1992]). Ces émissions comportent des contributions dues à l'utilisation de combustibles fossiles et aux activités industrielles, à la combustion de la biomasse (déforestation, incendies de savane, bois de chauffage,...), à la végétation, aux sols, et à l'océan. Elles ont été calculées à la même résolution spatiale que le modèle atmosphérique, en utilisant une grande variété de données géographiques, économiques et écologiques. Chaque source comporte sa propre variation saisonnière, et parfois une variation diurne. Des cartes de distribution des vitesses de déposition des espèces chimiques absorbées par le sol ou la végétation ont aussi été réalisées, et complètent ainsi la paramétrisation des échanges surface-atmosphère des gaz en trace dans le modèle (chapitre II). Le rapport de mélange de l'ozone à la limite supérieure du modèle est spécifié à l'aide des valeurs mensuelles de *McPeters et al.* [1984], basées sur les mesures prises par le satellite NIMBUS-7.

Le modèle IMAGES comporte encore un certain nombre de limitations dans sa configuration actuelle. Sa résolution spatiale est moins bonne que la résolution des modèles régionaux. La chimie aqueuse dans les nuages est négligée, alors qu'elle a été pourtant reconnue importante, en ce qu'elle réduit les concentrations des oxydants en phase gazeuse [*Lelieveld and Crutzen*, 1990]. Les processus de déposition et la dynamique dans la couche limite planétaire sont également pauvrement modélisés. Enfin, l'utilisation de moyennes mensuelles des vents, des nuages et des émissions rend impossible de représenter la variabilité réelle de la composition chimique de la troposphère, pourtant très importante. En dépit de ces limitations, IMAGES est, à bien des égards, un modèle beaucoup plus complet que les modèles globaux antérieurs. Il apparaît ainsi comme un outil bien adapté à l'étude de la sensibilité de la composition atmosphérique à des perturbations d'origine humaine (chapitre V) ou liées à des changements de climat. Le modèle sera aussi utilisé dans l'avenir pour évaluer les changements futurs possibles de la composition de la troposphère, consécutifs à la croissance démographique et économique de la planète.

Les émissions de gaz en trace à la surface terrestre, et les méthodes qui ont été

utilisées pour calculer leur répartition géographique sont décrites au chapitre II. La formulation de l'équation de transport dans le système de coordonnées du modèle, et les méthodes numériques adoptées pour résoudre cette équation sont présentées au chapitre III. Le bon fonctionnement du calcul du transport est testé grâce à la comparaison avec des observations du comportement de traceurs radioactifs (krypton-85 et radon-222) prédit par le modèle. Le chapitre IV présente la chimie de la troposphère, ainsi que sa représentation dans le modèle. Enfin, dans le chapitre V, les résultats prédits par IMAGES pour la simulation de l'atmosphère actuelle sont exposés, et comparés avec des données d'observation. La composition chimique de l'époque actuelle est ensuite comparée à la composition de l'époque pré-industrielle (sans influence anthropique).

CHAPITRE II

ECHANGES SURFACE/ATMOSPHERE DES ESPECES CHIMIQUES

CHAPITRE II

ECHANGES SURFACE/ATMOSPHERE DES ESPECES CHIMIQUES

1. Introduction

De nombreux gaz en trace présents dans l'atmosphère doivent leur existence à l'émission à la surface terrestre de polluants. Les polluants primaires, tels que le méthane, sont émis directement à la surface terrestre; les polluants secondaires, comme l'ozone dans la troposphère, sont le résultat de l'oxydation photo-chimique *in situ* des polluants primaires. De nombreuses espèces, enfin, sont en même temps le produit d'émissions vers l'atmosphère à la surface et de processus d'oxydation d'autres composés. Les concentrations atmosphériques des gaz en trace résultent, outre du transport par les vents, d'une balance entre les productions et les destructions. Celles-ci s'effectuent soit lors du contact des gaz en trace avec la surface terrestre (on parle alors de déposition sèche), soit lors de processus physiques ou chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère, y compris le lessivage par les pluies (on parle alors de déposition humide). Les principaux agents oxydants dans l'atmosphère sont : la lumière, l'oxygène moléculaire (O_2), l'ozone (O_3), et surtout le radical hydroxyle (OH). Les concentrations de ces derniers oxydants sont régies par des processus photo-chimiques complexes, qui impliquent de façon déterminante les composés de l'azote et du carbone dont la présence dans l'atmosphère est due pour l'essentiel à l'émission à la surface de polluants primaires.

La composition de l'atmosphère est donc contrôlée pour une grande part par les échanges de gaz en trace à l'interface surface-atmosphère (émissions et déposition). En conséquence, toute perturbation de ces échanges, consécutive par exemple aux activités humaines, peut se traduire par des changements parfois prononcés de la structure chimique de l'atmosphère. Ainsi, les rapports de mélange d'espèces importantes comme le dioxyde de carbone, le méthane et l'ozone (gaz à effet de serre), les oxydes d'azotes et de soufre (responsables de l'acidité accrue des précipitations dans les régions polluées) et d'autres polluants comme le monoxyde de carbone, certains nitrates organiques et les métaux lourds (nocifs pour la santé de l'homme comme pour la vie végétale et animale) ont connu une évolution à la hausse fort marquée depuis l'âge pré-industriel (voir par exemple, *Crutzen and Zimmerman* [1991]). La structure radiative, et par conséquent aussi thermique et dynamique de l'atmosphère étant étroitement liée à sa composition chimique, on comprend que l'homme, par ses activités, soit parfaitement capable d'influencer, voire de bouleverser, l'équilibre hérité de l'époque pré-industrielle.

On voit donc que tout projet visant à comprendre le rôle joué par les différents acteurs du couple atmosphère-biosphère et à déterminer l'amplitude des changements globaux susceptibles d'être engendrés par la croissance démographique et/ou économique des différentes régions du globe nécessite, outre le développement de modèles multidimensionnels globaux traitant simultanément le transport et la chimie des principales espèces qui composent sa structure, l'élaboration d'inventaires détaillés des sources et vitesses de déposition de

polluants à la surface terrestre. Il est également nécessaire de déterminer la distribution géographique et l'évolution saisonnière des émissions, de manière à pouvoir coupler les modèles tri-dimensionnels de chimie atmosphérique avec les modèles décrivant les échanges entre la surface et l'atmosphère. Les cartes des émissions et des vitesses de déposition ainsi réalisées peuvent en effet être utilisées pour prescrire les conditions à la limite inférieure (la surface) du modèle atmosphérique pour les espèces chimiques concernées.

Dans cet esprit, nous avons élaboré un modèle de calcul des émissions que nous avons utilisé pour construire des cartes numérisées des sources et vitesses de déposition. La résolution spatiale de ces cartes est la résolution horizontale du modèle IMAGES (5° en latitude et en longitude). Les variations saisonnières des émissions ont aussi été déterminées.

Nous distinguerons dans la suite quatre catégories d'émissions : les sources technologiques, dues principalement à l'utilisation de combustibles fossiles et à l'industrie ; la combustion de la biomasse (déforestation, feux de savane, etc.) ; les émissions d'hydrocarbures (principalement l'isoprène et les terpènes) par la végétation ; et les autres sources biogéniques. Cette dernière catégorie regroupe les émissions par les sols, les animaux, les marécages, et l'océan. Notons qu'outre ces émissions, d'autres sources naturelles existent (dont les volcans et les embruns marins), que nous ne traiterons pas ici.

Nous exposerons, dans les sections suivantes, les méthodes et données que nous avons utilisées pour traiter les différentes catégories d'émissions. Nous résumerons ensuite les résultats obtenus, de façon à donner une vision synthétique complète des échanges surface/atmosphère de gaz en trace.

2. Emissions technologiques

Sont inclus dans cette catégorie, l'extraction et l'utilisation de combustibles fossiles, les activités industrielles et le stockage des déchets. A l'échelle globale, ces émissions sont généralement d'une importance comparable à celle des autres catégories d'émissions. A l'échelle régionale, les émissions technologiques dépassent souvent de loin les émissions naturelles. Des concentrations élevées de polluants sont généralement associées aux régions les plus peuplées et industrialisées du globe. Ces émissions sont ainsi la principale cause de la formation du "smog" photo-chimique et de l'acidité élevée des précipitations dans ces régions.

Deux étapes sont nécessaires pour déterminer les distributions géographiques des sources de polluants : estimer d'abord les émissions nationales pour chaque pays du monde, et déterminer ensuite la distribution géographique des émissions dans chaque pays.

a. Emissions nationales de polluants

Nous avons subdivisé le monde en quatre grandes régions : l'Amérique du Nord, comprenant les Etats-Unis et la Canada; les autres pays membres de l'Organisation de Coopération au Développement Economique (OCDE), incluant : l'Europe de l'Ouest, le Japon, l'Australie et la Nouvelle-Zélande; les (ex-) pays à économie planifiée, à savoir, l'Union Soviétique, l'Europe de l'Est, la Chine, la Corée du Nord et la Mongolie; et le reste du monde.

En raison de l'intérêt croissant suscité par les problèmes de pollution atmosphérique dans les pays les plus développés, les facteurs d'émission de polluants (à savoir, la quantité de polluant produite par unité de mesure du produit dont l'exploitation ou l'utilisation cause l'émission) y ont généralement diminué. Les politiques de contrôle et de régulation dans ces pays ont ainsi favorisé une diminution des émissions de gaz en trace, ou à tout le moins une croissance moins rapide que l'utilisation des produits polluants (par exemple, *Amann* [1990]). Cette réduction des facteurs d'émission des polluants est illustrée par l'évolution à la baisse des émissions des oxydes de soufre (SO_x), des oxydes d'azote (NO_x), du monoxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures (HC) aux Etats-Unis depuis le début des années 1970, en conséquence de l'application des amendements du Clean Air Act [*United States Environmental Protection Agency* (EPA), 1986; *National Acid Precipitation Program* (NAPAP), 1987].

Les données qui ont été compilées par l'OCDE pour les autres pays membres de cette organisation montrent une même tendance à la diminution ou au ralentissement des émissions [*Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD), 1989; *Lübker and de Tilly*, 1990]. Le tableau II.1 résume cette compilation. Les estimations des émissions nationales de SO_x , NO_x , CO et HC y sont données pour les pays de l'OCDE en 1980. Les données OCDE étant incomplètes, nous avons complété ces estimations, au moyen de la méthode proposée par *Hameed and Dignon* [1988]. Celle-ci consiste à supposer une relation linéaire entre les émissions et la consommation de combustibles fossiles. Nous avons calculé la constante de proportionnalité de cette relation au moyen des données OCDE pour lesquelles les estimations sont disponibles, et des statistiques d'utilisation de combustibles fossiles des Nations Unies [*United Nations*, 1986].

En raison du peu de contrôles et de régulations en matière de pollution atmosphérique prévalant généralement dans les autres pays du monde, les estimations nationales d'émissions y sont inexistantes ou peu fiables. Il est dès lors nécessaire d'utiliser des algorithmes de calcul des émissions des différents polluants qui fassent usage de données statistiques disponibles (énergie, industrie). Le tableau II.2 résume les données que nous avons utilisées. Elles ont été dérivées des statistiques de l'énergie et des productions industrielles des Nations Unies [*United Nations*, 1986; 1988a] et d'autres instituts [*Organization for Economic Cooperation and Development/International Energy Agency* (OECD/IEA), 1989; *Europa Publications Limited*, 1985; *American Iron and Steel Institute*, 1987]. Les totaux globaux sont donnés, ainsi que les contributions, en pour-cents, des différentes régions du monde. Les facteurs d'émission de SO_x , NO_x , et CO ont été obtenus de différentes études publiées dans la littérature (SO_x : *Cullis and Hirschler* [1980]; NO_x : *Logan* [1983]; CO: *Logan et al.* [1981] et *Cullis and Hirschler* [1989;1990]) et sont résumés dans les tableaux II.3 et II.4. Les facteurs de conversion (unités de mesure, masses volumiques et équivalents en houille des différents

Tableau II.1. Estimation des émissions nationales de SO_x, NO_x, CO et d'hydrocarbures (HC) des pays membres de l'OCDE (en milliers de tonnes par an).

	SO _x	NO _x	CO	HC
Canada	4650	1900	9928	2100
Etats-Unis	23900	20300	76100	22700
Japon	3400	3600	13600	3100
Australie	1600	940	4000	618
Nouvelle-Zélande	100	90	600	55
Autriche	350	210	1126	251
Belgique	856	317	839	339
Danemark	452	245	832	197
Finlande	584	284	660	163
France	3550	2561	6620	1972
R.F.A.	3200	3000	11708	2490
Grèce	800	127	740	130
Islande	6	13	30	8
Irlande	217	70	497	62
Italie	3500	1600	5850	1566
Luxembourg	24	23	60	11
Pays-Bas	462	553	1450	493
Norvège	150	203	608	159
Portugal	266	166	800	159
Espagne	2453	937	4200	843
Suède	502	318	1250	410
Suisse	126	196	711	311
Royaume-Uni	4800	2264	4999	2241

Tableau II.2. Consommation d'énergie et productions industrielles par région et par catégorie en 1986, dérivées de U.N. [1986; 1988a]. 1.5(8) signifie 1.5 x 10⁸.

	Monde	Améri- que du Nord (%)	Autres OCDE (%)	Pays socia- listes (%)	Reste du Monde (%)
Superficie (km ²)	1.5(8)	13	9	23	55
Population	4.8(9)	6	10	30	54
<i>(a) Consommation d'énergie (millions de Térajoules)</i>					
Total	283.1	29	22	34	15
Combustibles solides	90.4	20	17	51	12
Houille	78.7	22	17	48	13
Lignite	11.7	8	17	71	3
Combustibles liquides	113.8	30	28	20	22
Essence	30.2	47	22	15	16
Diesel	30.7	23	36	17	24
Fuel résiduel	28.7	12	26	33	29
Gaz naturel	61.4	30	18	41	11
Electricité	36.1	31	29	26	14
<i>(b) Productions industrielles (millions de tonnes, sauf si indiqué)</i>					
Acier	715	13	34	40	13
Fonte, production	497	10	35	42	13
Fonte, moulage	8.5	14	38	33	15
Ammoniac	86	19	11	63	7
Noirs de carbone	4.1	32	43	9	16
Cuivre, non affiné	8.5	17	22	25	36
Cuivre, affiné	9.4	21	28	26	25
Acide sulfurique	132	28	24	34	14
Houille	3190	24	12	51	13
Lignite	1230	7	18	70	4
Gaz naturel (TJ)	66(3)	30	12	42	16

Tableau II.3. Facteurs d'émissions de SO_x et NO_x, en kg (SO₂ ou NO₂) par tonne de produit, sauf si indiqué.

SO _x	
Charbon	
Houille	48.2
Lignite	35.6
Coke et briquettes	5.4
Pétrole	
Essence	0.72
Diesel	4.47
Fuel résiduel	36.0
Coke de pétrole	3.5
Raffinage	2.0
Fonte de minerais	
Cuivre, non affiné	2000
Cuivre, affiné	300
Plomb	400
Zinc	200
Autres sources	
Acide sulfurique	24
Soufre	2
Papier, pulpe	2
Déchets (source mondiale)	8x10 ⁵ t/an
NO _x	
Charbon	
Houille	5.9
Lignite	2.9
Pétrole	
Essence	27
Diesel	30-56
Autres	2.3-10
Gaz naturel	6.4 g/m ³
Industrie (source mondiale)	5x10 ⁶ t/an

combustibles, etc.) nécessaires au calcul des émissions proviennent de *United Nations* [1986; 1988a]. La consommation de pétrole et de charbon est la principale responsable des émissions de ces composés, suivie de la métallurgie (du fer pour CO, du cuivre et d'autres minerais pour les SO_x), du raffinage du pétrole (pour les NO_x et CO) de la fabrication de produits chimiques (pour SO_x et CO), et du stockage ou de l'élimination des déchets (pour SO_x et CO). En raison du manque de données, nous avons supposé que les émissions associées aux déchets sont proportionnelles à la consommation d'électricité, pour tenir compte de ce que des productions importantes de déchets sont associées aux régions les plus peuplées et industrialisées [Bingemer and Crutzen, 1987].

Les estimations d'émissions d'hydrocarbures décrites par OCDE [1989] ne permettent pas d'évaluer les émissions des composés individuels. De plus, ces statistiques n'incluent pas deux des sources majeures de méthane, à savoir, l'extraction du charbon et les pertes de gaz naturel [Ehhalt, 1974; Sheppard et al., 1982; Crutzen, 1987; Cicerone and Oremland, 1988; Levander, 1990]. D'autres sources d'information sont donc nécessaires. Considérons d'abord l'utilisation des combustibles fossiles et les activités industrielles. Celles-ci incluent, principalement, l'utilisation de solvants et la fabrication de produits chimiques [Duce et al., 1983; Rudolph, 1990; Middleton et al., 1990]. Ces émissions ne constituent qu'une source mineure de méthane, mais représentent la grande majorité des émissions des autres hydrocarbures non-méthaniques (non-méthane hydrocarbons, ou NMHC). Environ 27 Tg¹ d'hydrocarbures étaient émis en Amérique du Nord en 1980, dont environ 10 % en masse étaient du méthane [Placet and Streets, 1987; Middleton et al., 1990].

¹ 1 Tg = 1 téragramme = 10¹² g

Tableau II.4. Facteurs d'émission de CO, en kg(CO) par tonne de produit, sauf indiqué.

	CO
Charbon	
Houille	27
Lignite	3.7
Pétrole	
Essence	360
Diesel	26-35
Raffinage	39.2
Autres	4
Gaz naturel	6.4 g/m ³
Industrie	
Fonte (total)	80
Fonte (moulage)	72.5
Acier	69.5 kg/m ³
Ammoniac	100
Autres	15x10 ⁶ t/an
(source mondiale)	
Déchets	12x10 ⁶ t/an
(source mondiale)	

Nous avons fait l'hypothèse d'un même rapport massique des émissions de méthane aux émissions totales d'hydrocarbures dans les autres pays du monde. Les émissions d'hydrocarbures dans les pays non-membres de l'OCDE ont été supposées proportionnelles à la consommation de combustibles fossiles. La constante de proportionnalité a été dérivée des émissions américaines d'avant le Clean Air Act (1970) [United States Environmental Protection Agency (EPA), 1986] et de l'utilisation de combustibles fossiles dans ce pays. Le partitionnement des émissions totales en émissions de composés individuels a été supposé identique aux Etats-Unis et dans le reste du monde.

Les émissions de méthane dues à l'extraction de charbon ont été calculées en supposant des rapports constants de l'émission de méthane à la production de houille et de lignite, 6.6 m³ CH₄ par tonne de houille, et 1.4 m³ CH₄ par tonne de lignite, dérivés de l'étude de *Levander* [1990]. Les pertes de gaz naturel, à l'extraction comme durant la distribution,

constituent une source importante de méthane et de plusieurs autres alcanes vers l'atmosphère. *Fung et al.* [1991] estime les pertes de gaz naturel aux sites d'extraction à 1% en Amérique du Nord, 2% dans les autres pays développés, 11% au Moyen et Extrême Orient, 40% en Afrique et 61% au Proche-Orient. Si on suppose que 20% de ce gaz naturel s'échappe effectivement vers l'atmosphère (le reste étant principalement brûlé), la source globale de méthane due à ces pertes s'élève à environ 15 Tg(CH₄) par an, en bon accord avec l'estimation de *Levander* [1989] pour cette source. *Fung et al.* estime d'autre part la perte à la transmission par les gazoducs à 1% au Canada, 2.5% aux Etats-Unis, et 3% ailleurs. *Levander* par contre, rapporte des taux de perte durant la distribution de seulement 0.05 à 1%. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, les taux de perte de gaz naturel sont supposés uniformes dans toute l'Europe. Ceci conduit probablement à une forte sous-estimation de la source soviétique et peut-être d'autres (ex-) pays à économie planifiée. En effet, *Yablokov* [1989] rapporte que plus de 100 milliards de m³ de gaz naturel sont perdus chaque année en URSS à l'extraction, la transmission ou la distribution, dont environ 17 milliards de m³ sont brûlés aux sites d'extraction. Ceci impliquerait un taux de perte vers l'atmosphère d'environ 14% de la production, c.-à-d. bien plus que les estimations de ce taux pour le reste de l'Europe et l'Amérique du Nord. Comme cette information reste cependant pour l'instant non confirmée, nous avons choisi de considérer ce taux de 14% comme une limite supérieure et de supposer dans la suite un taux de perte (extraction + distribution) intermédiaire, de 8% dans tous les (ex-) pays à économie planifiée (cette extension à d'autres pays que l'URSS n'a pas d'importance critique dans la mesure où la production soviétique de gaz naturel dépasse

de très loin la production de tous les autres pays de l'ancien bloc socialiste). Nous avons adopté les estimations de *Fung et al.* pour les autres régions.

Bien que la composition du gaz naturel peut varier d'un site d'extraction à l'autre, en moyenne, le méthane forme environ 80% en volume du gaz extrait. Les autres hydrocarbures représentent environ 7%, dont la moitié environ est de l'éthane (C_2H_6), et le reste du propane (C_3H_8) et du butane (C_4H_{10}); les composés inorganiques, séparés du gaz naturel dans les raffineries, forment le reste du gaz extrait. Nous estimons les émissions globales d'hydrocarbures dues aux pertes de gaz naturel à 65 Tg (CH_4)/an, 6 Tg (C_2H_6)/an, 4 Tg (C_3H_8)/an, et 3 Tg (C_4H_{10})/an.

b. Distribution géographique et évolution saisonnière des émissions

Les émissions nationales une fois déterminées, il est nécessaire d'établir la distribution géographique des émissions dans chacun des pays. Ceci est bien entendu particulièrement important pour les pays très étendus comme les Etats-Unis et l'Union Soviétique. Nous avons par conséquent subdivisé ces grands pays en entité de tailles plus raisonnables et utilisé des statistiques régionales plutôt que nationales pour calculer les émissions [*National Acid Precipitation Program (NAPAP)*, 1987; *American Iron and Steel Institute*, 1987; *United States Department of Commerce*, 1987; *Encyclopaedia Britannica*, 1982; *Encyclopaedia Americana*, 1988; *Europa Publications Limited*, 1985; les ambassades à Bruxelles des Etats-Unis; du Canada; du Brésil; d'Argentine; du Mexique; d'Union Soviétique; d'Indonésie, communications personnelles, 1989-1990].

Dans chaque pays ou sous-pays, les distributions géographiques des émissions liées à l'utilisation de combustibles fossiles ainsi qu'au stockage des déchets ont été déterminées en les supposant identiques à la distribution de la densité de la population. Les émissions dues aux activités industrielles ou minières sont généralement concentrées dans des régions spécifiques dont la localisation géographique doit être déterminée. Nous avons utilisé pour cela les références mentionnées plus haut, ainsi que d'autres sources d'information [*Espenhade*, 1976; *National Geographic Society*, 1981; *Neue Welt Atlas*, 1977; *The New York Times Book Company*, 1975], pour réaliser les cartes de la distribution des productions d'acier, de fonte, de fonte de moulage, d'ammoniac, de noirs de carbone (sources de CO), de cuivre, affiné et non affiné, d'acide sulfurique (sources de SO_x), de houille, de lignite (sources de CH_4), et de gaz naturel (source d'hydrocarbures), à une résolution de $5^\circ \times 5^\circ$.

Deux facteurs pouvant influencer l'évolution saisonnière des émissions ont été considérés: la variation saisonnière de la consommation et de la production de combustibles fossiles, et la dépendance avec la température des émissions de polluants par les automobiles. Celle-ci a été établie par un rapport de l'*Energy and Environmental Analysis (EEA)* [1981] pour les véhicules américains, réalisé pour l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA). Cette étude rapporte des variations relativement élevées des facteurs d'émission de CO et des hydrocarbures avec la température pour les véhicules à essence. Les facteurs d'émission présentent un minimum à environ $20^\circ C$ et des valeurs élevées aux basses températures. Les émissions de NO_x varient nettement moins par comparai-

son. Les émissions des véhicules fonctionnant au diesel apparaissent insensibles aux variations de la température. Nous nous attendons par conséquent à peu de dépendance des émissions des SO_x (qui n'ont pas été mesurées lors de l'étude de l'EEA) avec la température, puisque les véhicules à essence n'émettent que des quantités négligeables de SO_x en comparaison avec les véhicules diesels.

Les combustibles destinés au chauffage et la production d'électricité connaissent un maximum d'utilisation en hiver. L'Agence Internationale de l'Energie [OECD/IEA, 1989] a publié les statistiques de production et de consommation de combustibles fossiles par trimestre pour la période 1976-1988, pour tous les pays membres de l'OCDE. Nous avons estimé les variations saisonnières dans les autres régions en supposant une dépendance simple à la latitude et à l'époque de l'année de la consommation et de la production de chaque combustible fossile, basée sur les données disponibles pour les pays OCDE:

$$Q(t) = Q_m \times \left(1 + A \sin \left[\frac{2\pi}{365} (t - t_0) \right] \right) \quad (\text{II.1})$$

où $Q(t)$ et Q_m sont la consommation ou la production du combustible fossile au temps t (en jours) et sa moyenne annuelle; A et t_0 sont deux paramètres variant avec la latitude, que l'on choisit de manière à approcher au mieux les données disponibles pour les pays OCDE. Nous avons supposé une amplitude A égale à zéro aux latitudes inférieures à 30°. t_0 est toujours voisin de 300 jours, ce qui résulte en un maximum de la consommation d'énergie vers la fin du mois de janvier dans l'hémisphère nord. Le facteur A augmente avec la latitude entre 35° et 55°, et est supposé constant aux latitudes supérieures à 55°. C'est la consommation de gaz naturel qui montre la plus forte dépendance avec la saison, avec un facteur A de 0.30 à 40° et 0.48 à 55°. Etant donné que la consommation de pétrole destiné au transport n'a qu'une faible dépendance avec la saison, la variation saisonnière de la consommation totale de pétrole a été uniquement associée aux autres utilisations du pétrole. La paramétrisation que nous avons développée s'accorde bien avec les résultats par exemple de *Marland* [1987], en ce qui concerne la consommation totale d'énergie.

Nous avons utilisé les températures de surface climatologiques de *Trenberth and Olson* [1988b], pour déterminer les émissions mensuelles de CO, HC et NO_x dues au transport. La variation saisonnière de l'utilisation des autres combustibles fossiles (et des sources liées à celle-ci) a été déterminée sur la base des données de *OECD/IEA*. Enfin, les autres émissions ont été supposées constantes durant toute l'année.

c. Résultats

Nos estimations des émissions globales de NO_x, SO_x, CO, CH₄ et des autres hydrocarbures (NMHC) sont résumées au tableau II.5. Des estimations plus détaillées des émissions de polluants, par pays ou sous-pays, sont données dans l'annexe II. Les distributions géographiques des émissions de CO et CH₄ à la résolution de 5° x 5° sont montrées aux figures II.1-2. Le tableau II.5 montre que des différences notables existent dans

Tableau II.5. Emissions technologiques de gaz en trace. Les émissions de SO_x et NO_x sont exprimées comme SO₂ et NO₂, respectivement.

	Monde (Tg/an)	Amérique du Nord (%)	Autres pays OCDE (%)	Pays socialistes (%)	Reste du monde (%)
CO ₂	5560	26	22	36	16
NO _x	72	30	25	30	15
transport	28	34	32	16	18
combustion	39	29	20	39	13
autres sources	5	12	29	30	29
SO _x	184	15	15	52	19
transport	3	32	33	14	21
combustion	151	13	14	57	15
autres sources	30	16	23	29	32
CO	383	22	16	42	20
transport	200	28	15	32	25
combustion	74	13	16	54	16
autres sources	109	16	18	51	15
CH ₄	132	19	16	48	17
gaz naturel	65	11	8	60	21
charbon	17	19	14	56	11
déchets	40	31	29	26	14
autres sources	10	23	17	42	18
NMHC	97	20	15	47	18
gaz naturel	13	11	8	60	21
autres sources	84	23	17	42	18

la répartition des sources entre les différentes régions du monde pour les différents composés considérés. Alors que 55% de la source globale de NO_x est localisée dans les pays membres de l'OCDE (contre 30% dans les (ex-) pays socialistes), seulement 35% du méthane et 30% des SO_x proviennent de la même région. L'ex-bloc socialiste totalise 52 et 48% des émissions de ces composés, respectivement. Ceci s'explique par le fait que ces pays extraient et utilisent

CO technologique ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

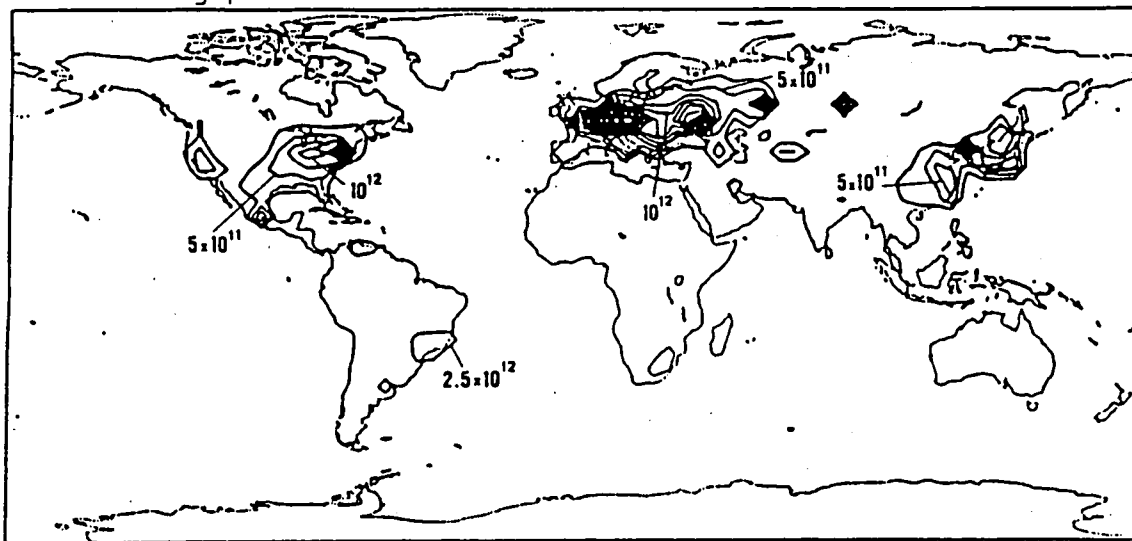


Figure II.1. Emissions technologiques de CO (moyenne annuelle).

CH_4 technologique ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

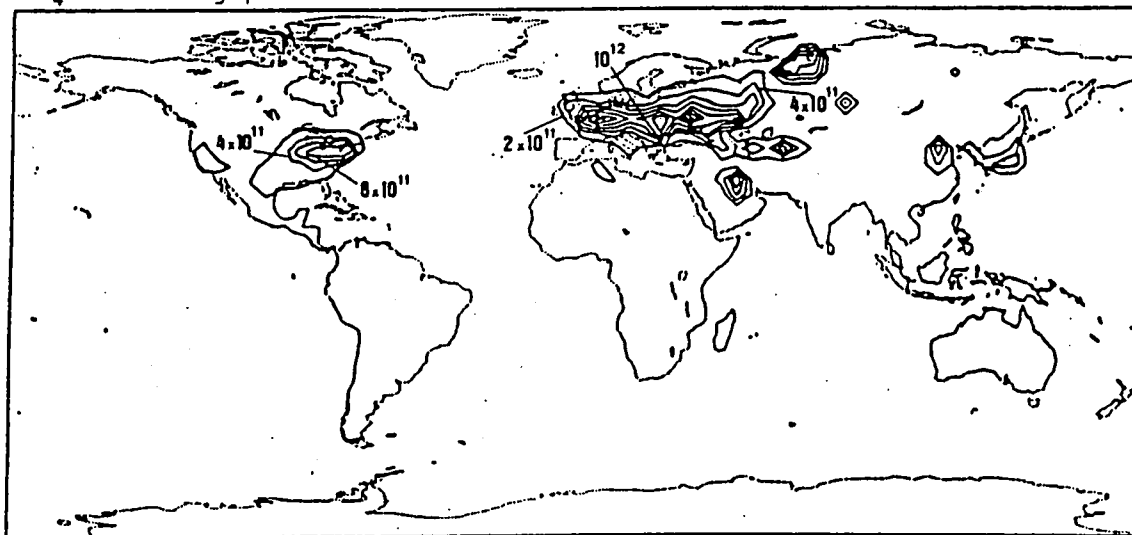


Figure II.2. Emissions technologiques de CH_4 (moyenne annuelle)

de grandes quantités de charbon, de gaz naturel et de mazout résiduel, et que les pertes de gaz naturel y sont importantes.

Des 132 Tg de méthane émis chaque année dans le monde en conséquence des activités technologiques, les déchets, les pertes de gaz naturel, l'extraction de charbon et les autres sources contribuent pour 40, 65, 17 et 10 Tg/an, respectivement. La fraction fossile (c.-à-d., pauvre en radiocarbone ou ^{14}C) de cette source est de 92 Tg/an. Ce nombre est plus élevé que les estimations précédentes de la source anthropique fossile de CH_4 (par exemple, *Ehhalt* [1974], *Cicerone and Oremland* [1988]), mais s'accorde mieux avec les mesures qui ont été effectuées du contenu de l'atmosphère en méthane fossile. En effet, ces mesures indiquent que la contribution des sources fossiles est le plus probablement de l'ordre d'un sixième à un tiers de la source totale: 23-32% d'après *Lowe et al.* [1988] et *Manning et al.* [1990], 18-24% d'après *Wahlen et al.* [1989], $16 \pm 12\%$ d'après *Quay et al.* [1991]. Pour une source totale annuelle de méthane de 470 ± 100 Tg/an (voir section II.5b) la portion fossile de cette source d'après nos estimations est de 15 à 25%. D'autres sources ont été proposées par différents auteurs pour expliquer la haute teneur en méthane fossile de l'atmosphère, telles que les revêtements d'asphalte et certains marais et marécages (voir, pour une discussion, *Cicerone and Oremland* [1988]). Cependant, les émissions dues à l'asphalte apparaissent négligeables [*Tyler et al.*, 1990]. Notre étude suggère que les sources fossiles seules peuvent expliquer les observations. Il est certain malgré tout que beaucoup de travail devra encore être accompli pour mieux contraindre le bilan du méthane et les émissions dues aux sources individuelles de méthane. En particulier, les spécificités de la situation en Union Soviétique et en Europe de l'Est méritent de faire l'objet d'études futures.

3. Combustion de la biomasse

La combustion de la biomasse inclut la déforestation, les incendies de savane, l'agriculture cyclique dans les tropiques (en anglais, "slash and burn agriculture"), l'utilisation de bois comme combustible, les feux naturels de forêts et le brûlage des déchets de l'agriculture [Logan *et al.*, 1981; Seiler and Crutzen, 1980; Crutzen *et al.*, 1989]. Comme la majorité de ces phénomènes est contrôlée par les activités humaines, les émissions (CO₂, CO, NO_x, SO_x, hydrocarbures et autres composés) causées par la combustion de la biomasse peuvent être à juste titre considérées comme anthropiques. Elles jouent un rôle important dans la chimie de la troposphère tropicale, et contribuent pour une part importante aux bilans de CO, des NO_x, du méthane et d'autres hydrocarbures, sans parler du CO₂.

a. Feux de forêts et de savane dans les régions tropicales

Crutzen *et al.* [1989] ont fait usage de nombreuses données détaillées sur la déforestation, les densités de biomasse des écosystèmes et les pratiques de l'agriculture dans les tropiques pour estimer la contribution de la combustion de la biomasse aux bilans des gaz en trace dans les régions tropicales (voir aussi Hao *et al.* [1990]). Ils ont ainsi pu construire des cartes des émissions annuelles de CO₂ causées par les feux de forêts et de savane dans les régions tropicales, à une résolution de 5° × 5°. Ils ont, pour cela, exprimé la quantité de biomasse brûlée (M , en tonnes par an), comme

$$M = A \times B \times \alpha \times \beta \quad (\text{II.2})$$

où A est la surface de végétation brûlée chaque année (en hectares), B est la densité de la biomasse de la végétation (tonnes de matière sèche par hectare), α est la fraction de la biomasse située en dessous du sol, et β est la fraction de cette biomasse qui est brûlée. La quantité de CO émise est calculée en supposant un rapport des émissions de CO à celles de CO₂ de 10% en volume. Les rapports d'émission des autres gaz au CO₂ sont également supposés constants (NO_x 0.2%, CH₄ 1.3%, NMHC 1.4%). La source globale résultant de ces feux de forêts et de savane dans les tropiques s'élève à environ 2000 Tg NO_x-N/an, 200 Tg CO-C/an, 26 Tg CH₄/an, 28 Tg NMHC-C/an et 5 Tg NO_x-N/an. L'incertitude liée à ces nombres est estimée par les auteurs à environ un facteur trois.

Nous avons adopté cette étude de Crutzen *et al.* [1989] en ce qui concerne les émissions annuelles dues aux feux tropicaux. Nous l'avons étendue pour tenir compte des autres contributions à la combustion de la biomasse, à savoir, les feux de forêts dans les régions tempérées et boréales, l'utilisation de bois comme combustible, et le brûlage de déchets de l'agriculture.

b. Feux de forêts dans les régions non tropicales

Des estimations des dommages causés aux forêts par le feu dans la plupart des pays membres de l'OCDE, dans chaque état des E.-U., et dans plusieurs pays d'Europe de l'Est (RDA, Pologne, Tchécoslovaquie, Hongrie) ont été rassemblées par *Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)* [1989], *United States Forest Service* [1986] et *United Nations* [1988b]. Ces statistiques donnent la superficie des forêts brûlées annuellement au début des années 1980. La moyenne de ces estimations sur la période pour laquelle elles sont disponibles est listée au tableau II.6. Remarquons que les données montrent une très forte variabilité inter-annuelle, ainsi que des tendances transitoires marquées dans certains pays; par exemple, la superficie brûlée au Canada a décliné d'un facteur cinq entre 1981 et 1985. Par conséquent, la moyenne temporelle sur laquelle nous sommes basés pour élaborer les cartes des distributions des feux de forêts ne peut être vue comme représentative d'aucune année particulière.

Nous avons construit une carte globale de la distribution des forêts à une résolution de $5^\circ \times 5^\circ$, au moyen du World Ecosystem Database (ci-après noté WED) de *Olson et al.* [1983; 1985]. Ces données distinguent environ 55 écosystèmes différents, classés par leur densité en carbone et distribués sur une grille de 0.5° de résolution. Nous avons utilisé la carte des forêts pour estimer le pourcentage de la couverture forestière qui est brûlée annuellement dans chacun des pays pour lesquels nous avons des données. Les valeurs de ce pourcentage varient de moins de 0.01% en Europe du Nord à plusieurs pourcents dans les pays méditerranéens et dans plusieurs états américains. Nous avons estimé l'étendue des feux de forêts dans les autres pays

Tableau II.6. Superficie de forêts brûlées (milliers de km₂) dans la zones tempérée et boréale, au début des années 1980.

Autriche	1.2
Belgique-Luxembourg	0.5
Danemark	0.1
Finlande	6
R.F.A.	9
Islande	0
Irlande	6
Pays-Bas	0.7
Norvège	2.7
Suède	50
Suisse	9
Royaume-Uni	7
Tchécoslovaquie	1.7
Hongrie	30
Pologne	110
R.D.A.	8
Europe du nord	242
France	420
Grèce	480
Italie	680
Portugal	430
Espagne	1800
Turquie	95
Yougoslavie	180
Europe du sud	4085
Canada	24400
Etats-Unis	14900
Amérique du nord	39300
Japon	50
Nouvelle-Zélande	14

des régions non tropicales au moyen de l'hypothèse que la fréquence des feux ne dépend que de l'environnement climatique. Par exemple, la fréquence des feux au Proche-Orient, en Afrique du Nord, en Chine du Sud et au Mexique a été supposée similaire aux fréquences relevées en Europe méditerranéenne.

Nous avons supposé que les feux sont distribués géographiquement comme la couverture forestière au sein de chaque pays ou partie de pays, pour construire les cartes de distribution des feux de forêts non tropicales. Nous estimons la superficie globale brûlée dans les régions non tropicales à 120000 km² par an, soit un peu plus que d'après *Seiler and Crutzen* [1980] (80000 km²). Les valeurs de la densité de biomasse nécessaires au calcul des émissions de CO₂ qui résultent de ces feux ont été prises à *Whittaker and Likens* [1975] et *National Academy of Sciences (NAS)* [1975]. Les coefficients α et β de l'équation (II.2) ont été supposés constants, égaux à 0.75 et 0.35, respectivement. Les émissions globales annuelles de CO₂ résultant de cette source sont estimées à 320 Tg CO₂-C/an, soit environ un sixième de la source tropicale trouvée par *Crutzen et al.* [1989].

c. Bois utilisé comme combustible ; déchets de l'agriculture

L'utilisation de bois comme combustible est une contribution significative à la combustion de la biomasse. Elle est particulièrement importante dans les régions fort peuplées du Tiers-Monde. Nous avons utilisé les statistiques mondiales de la *Food and Agriculture Organization (FAO)* [1987] pour déterminer la distribution géographique des émissions qui lui sont associées. D'après *FAO*, 1715 millions de mètres cubes de bois sont utilisés chaque année comme combustible. Nous avons supposé que l'utilisation de bois dans chaque pays est distribuée comme le produit de la densité de la population et de la couverture fractionnaire des forêts. De manière à pouvoir calculer les émissions de CO₂ associées à cette source, il est nécessaire d'établir une distinction entre le bois de conifère et le bois dur, qui ont des masses volumiques différentes, à savoir, 625 et 750 kg/m³, respectivement. Les cartes géographiques des forêts de conifères et des autres arbres ont été établies au moyen des données du WED de *Olson et al.*, et utilisées pour estimer les émissions. Nous avons supposé, comme *Crutzen et al.* [1989], que 90 % du carbone du bois brûlé forme du CO₂ atmosphérique. Nous trouvons que les émissions s'élèvent à environ 455 Tg CO₂-C/an à l'échelle globale; les deux tiers de cette source prend place dans les régions tropicales.

Les émissions dues à la combustion des déchets de l'agriculture ont été supposées distribuées comme le produit de la densité de population et de la couverture fractionnaire des cultures, déduite de WED de *Olson et al.* La source globale s'élève à 355 Tg CO₂-C/an, basée sur *Crutzen et al.* [1989]. Une étude plus détaillée devrait tenir compte des statistiques disponibles par la FAO des productions agricoles et des distributions géographiques des différents types de culture.

d. Variation saisonnière de la combustion de la biomasse

Les émissions liées aux feux de forêts et de savane montrent une forte dépendance à la saison de l'année, dans les régions tropicales comme dans les autres régions. La majeure partie des émissions a lieu durant la saison sèche dans les tropiques et durant l'été dans les régions tempérées et boréales. Des observations des gaz en trace dans les tropiques [Kirchhoff *et al.*, 1989; Marenco *et al.*, 1990] montrent qu'un délai sépare l'époque la plus sèche de l'année de la période où les feux sont les plus fréquents. Ce retard est relativement prononcé en Amérique Latine, où la plupart des feux ont lieu à la fin de la saison sèche.

Nous avons paramétrisé la variation saisonnière des émissions de la manière suivante. Nous avons d'abord défini une fonction des précipitations mensuelles (P_m) et de la température moyenne mensuelle (T_m),

$$f_m \equiv f(T_m, P_m) \equiv \begin{cases} \frac{T_m}{P_m} & \text{si } T_m > 0 \\ 0 & \text{si } T_m \leq 0 \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Nous nous sommes servis des précipitations climatologiques de Shea [1986] et des températures de surface de Trenberth and Olson [1988b] pour calculer cette fonction. On voit qu'elle est maximale quand la température est la plus élevée (c.-à-d., durant l'été) dans les régions boréales et tempérées, et quand les précipitations sont les plus faibles dans les régions tropicales, où la température varie peu au cours de l'année. Nous avons ensuite supposé que la fraction des émissions annuelles qui prend place durant le mois m (1=janvier,...) en un lieu donné est proportionnelle à la fonction

$$g_m \equiv f_m (1 + a \times n_m) \quad (\text{II.4})$$

calculée en ce lieu, où n_m est le nombre de mois consécutifs précédant directement le mois m , pour lesquels la fonction f est plus grande que la moyenne annuelle de f . Le facteur a dans (II.4) est un paramètre que l'on choisit de façon à reproduire la variation saisonnière des émissions estimée grâce aux observations de gaz en trace. Un a élevé rendra plus prolongé le délai entre l'époque la plus sèche et la période des feux les plus intenses. Nous avons adopté $a=2$ pour l'Amérique Latine et $a=0.5$ ailleurs.

e. Résultats

La combustion de la biomasse à l'échelle globale représente environ 3140 Tg CO₂-C/an, dont environ 2000 Tg résultent de feux de forêts et de savane dans les tropiques. Les distributions des émissions pour les mois de mars et de septembre sont présentées à la figure II.3.

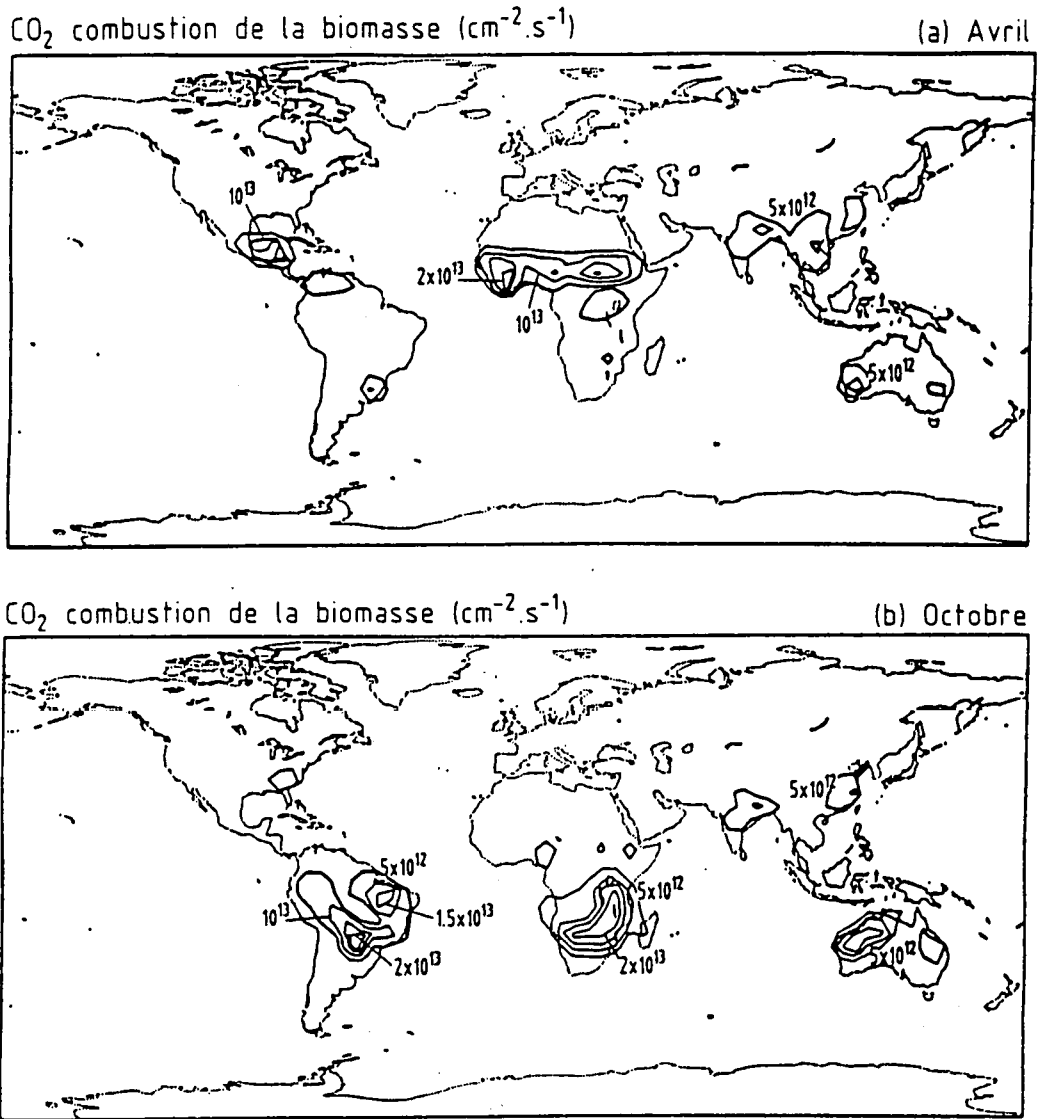


Figure II.3. Emissions de CO₂ dues à la combustion de la biomasse (a) en Avril, et (b) en Octobre.

Nous avons calculé les émissions des autres gaz en trace au moyen des rapports d'émission au CO₂ rapportés par *Crutzen et al.* [1989], excepté pour les NO_x. Le contenu en azote de la biomasse brûlée et le facteur de rendement de conversion ont été pris à l'étude de *Galbally* [1985]. Ceci résulte en un rapport des émissions de NO_x aux émissions de CO₂ de 0.25% et 0.1% pour les forêts et pour les autres environnements, respectivement.

Nous estimons les émissions globales des gaz en trace dues à la combustion de la biomasse à 730 Tg CO/an, 54 Tg CH₄/an, 44 Tg NMHC-C/an, et 5.5 Tg NO_x-N/an. Les émissions des hydrocarbures non-méthaniques comprennent essentiellement de l'éthylène C₂H₄ (39% en volume), de l'éthane C₂H₆ (26%), du propane C₃H₈ (10%), du propylène C₃H₆ (10%), du benzène C₆H₆ (4%) et du toluène C₇H₈ (1%) [*Greenberg et al.*, 1984]. La masse moléculaire moyenne des NMHC produits par la combustion de la biomasse vaut environ 35 (29 si l'on ne compte que le carbone). La source totale de NMHC que nous avons calculée est de 53 Tg NMHC/an. Les émissions des composés individuels sont donc: C₂H₄ 16.5 Tg/an,

C₂H₆ 11.8 Tg/an, C₃H₈ 6.7 Tg/an, C₃H₆ 6.4 Tg/an, C₆H₆ 4.8 Tg/an, C₇H₈ 1.4 Tg/an, autres composés 5.4 Tg/an.

Crutzen et al. estiment l'incertitude de leurs estimations des émissions de CO₂ dues à la combustion de la biomasse dans les tropiques à un facteur trois. *Robinson* [1989] considère cette incertitude comme sous-estimée; de plus, d'importantes variations des rapports d'émission des gaz en trace au CO₂, par exemple avec le type de combustion ou l'intensité des feux (voir par exemple, *Andreae et al.* [1988]; *Cofer et al.* [1988]) rendent plus élevée encore l'incertitude des émissions des gaz en trace autres que le CO₂.

4. Emissions d'hydrocarbures par la végétation

L'isoprène, les monoterpènes et d'autres hydrocarbures non-méthaniques sont émis en grandes quantités par le feuillage des arbres (par exemple, *Sanadze* [1961]; *Sanadze and Kursanov* [1966]; *Rasmussen* [1964; 1972]). Leurs courtes durées de vie dans l'atmosphère (entre moins d'une heure et quelques jours) sont la cause de leurs très faibles concentrations atmosphériques, quelques parties par milliard (ppb), tout au plus. Ils jouent cependant un rôle déterminant dans la chimie de la couche limite continentale au-dessus des zones couvertes par la végétation.

Des expériences de laboratoire ont montré que ces émissions augmentent avec la température ambiante, et que les émissions d'isoprène, probablement liées au processus de la photosynthèse, sont conditionnées par la présence de lumière. Peu ou prou d'isoprène est émis dans l'obscurité [*Rasmussen and Jones*, 1973; *Tingey et al.*, 1979; 1981]. Alors que l'isoprène est en général l'hydrocarbure émis en plus grande quantité par les arbres à feuilles (caducifoliés ou sempervirents), les conifères rejettent surtout dans l'atmosphère des composés du type des terpènes. Les études menées sur le terrain montrent que les émissions dépendent, outre de la température et de l'intensité de la lumière, d'un grand nombre de facteurs environnementaux, et qu'une très grande variabilité (d'arbre à arbre, ou d'espèce à espèce) affecte les émissions (par exemple, *Zimmerman* [1979a;b]; *Evans et al.* [1982a;b]; *Lamb et al.* [1985]).

a. Algorithme de calcul des émissions

Nous avons considéré quatre classes de composés: l'isoprène, les terpènes, les composés aromatiques, et les paraffines. Comme les taux d'émission dépendent du type de végétation, l'utilisation de données numérisées de répartition géographique des écosystèmes est nécessaire pour élaborer l'inventaire des émissions. A cette fin, nous avons utilisé le World Ecosystem Database (WED) de *Olson et al.* [1983; 1985]. *Henderson-Sellers et al.* [1986] ont analysé et comparé les différentes bases de données disponibles de répartition géographique d'écosystèmes et d'utilisation des sols à l'échelle globale (outre celle de *Olson et al.*, citons *Matthews* [1983] et *Wilson and Henderson-Sellers* [1985]). Bien que les classifications d'écosystèmes diffèrent selon les auteurs, les distributions des écosystèmes majeurs données par les différentes études restent approximativement les mêmes. Pour le calcul des émissions biogéniques, nous avons défini des classes plus larges d'écosystèmes en groupant ceux du WED qui ont des densités de biomasse similaires et des compositions voisines. Ces classes sont présentées au tableau II.7.

Nous avons développé une paramétrisation des taux d'émission qui utilise les algorithmes de *Lamb et al.* [1987], et un modèle de la Productivité Primaire Nette (Net Primary Productivity ou NPP). Celle-ci a été calculée comme une fonction de la température et des précipitations au moyen des relations empiriques adoptées dans le modèle de Miami [*Lieth*, 1973; 1975],

Tableau II.7. Groupements des écosystèmes du World Ecosystem Database de Olson, et taux d'émission (en $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) et NPP typiques ($\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) par classe d'écosystèmes.

ECOSYSTEME		FACTEUR D'EMISSION STANDARD ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{heure}$)		NPP STANDARD ($\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$)
WED	description	isoprène aromatiques	terpènes paraffines	
8,17,50 51,69, 70,71	désert et semi-désert	100	50	200
		30	40	
44,49, 53	tundra, maréca- ges boréaux	70	300	200
		100	100	
21,22, 27,62,63	forêts de conifères	200	8000	1000
		300	575	
20,60,61	forêts mixtes conifères- caducifoliées	1000	6000	1000
		380	575	
25,26	forêts caducifoliées	4000	1000	1400
		470	575	
23,24,54	forêts caducifo- liées, avec conifères	2500	2500	1300
		425	575	
30,31,37 38,39,56b 58b	cultures et pâturages	250	150	1100
		100	150	
2,40,41 46,47, 52,65-69	herbe et broussaille (non-tropicales)	500	1000	700
		200	300	
36,45,72	rizières, marais non-boréaux	250	130	1500
		100	200	
6,28,29 32,33, 56,58	forêts tropicales	2500	350	2100
		200	200	
43	savane tropicale	1000	350	1500
		150	150	
41,48,59	autres écosystè- mes tropicaux	600	300	1100
		100	100	

$$NPP = 3000 \times \min \left(\frac{1}{1 + e^{1.315 - 0.119T}}, 1 - e^{-0.000664P} \right) \quad (\text{II.5})$$

où T , P et NPP sont exprimés en Celsius, en mm/an et en g(matière sèche)/m²/an, respectivement. Nous avons fait l'hypothèse, comme *Taylor et al.* [1991], que les algorithmes de NPP du modèle de Miami restent des approximations valides quand on remplace les moyennes annuelles des grandeurs climatiques par leurs moyennes mensuelles, pour estimer les productivités mensuelles.

Les valeurs moyennes de la NPP annuelle pour chaque classe d'écosystèmes ont été calculées au moyen de cette paramétrisation et sont données au tableau II.7. Ces valeurs sont des moyennes de la productivité de l'écosystème sur le territoire des Etats-Unis (sans l'Alaska) pour les écosystèmes de la zone tempérée, et des moyennes globales de la NPP de l'écosystème pour les écosystèmes non représentés aux E.-U. La raison de cette procédure est que la plupart des estimations disponibles des taux d'émissions et des densités de biomasse des écosystèmes ont été effectuées pour les Etats-Unis (les algorithmes de *Lamb et al.* ont été ainsi utilisés par les auteurs pour estimer les émissions sur le territoire américain). Comme nous allons le voir, nous avons utilisé la NPP pour extrapoler aux autres régions du monde les taux d'émission dérivés pour les Etats-Unis.

D'après *Lamb et al.* [1987], le taux d'émission diurne d'hydrocarbures à une température T , $ER_d(T)$, est lié au taux d'émission standard à 30°C, ER_{30} , par

$$ER_d(T) = ER_{30} \times 10^{0.0416(T-30)} \quad (\text{II.6})$$

pour l'isoprène, et

$$ER_d(T) = ER_{30} \times 10^{0.0568(T-30)} \quad (\text{II.7})$$

pour les terpènes. T est exprimé en Celsius, et $ER_d(T)$ et ER_{30} sont exprimés en µg par heure et par gramme de biomasse des feuilles. Nous avons supposé que la relation (II.7) vaut également pour les taux d'émission des composés aromatiques et des paraffines. Les taux d'émission standards à 30°C pour les écosystèmes non-tropicaux ont été estimés à partir de *Zimmerman* [1979a;b] et *Lamb et al.* [1987]. Notons que la classification de *Olson et al.* des écosystèmes ne coïncide pas avec les classifications de *Zimmerman* ou *Lamb et al.*, et a donc exigé un rajustement des taux d'émissions. Ainsi par exemple, les forêts de conifères chez *Olson et al.* couvrent surtout les régions boréales (Sibérie, Canada), mais représentent plutôt les forêts de conifères américaines chez *Zimmerman* et *Lamb et al.* et sont donc en fait, pour des raisons climatiques, un mélange de conifères et d'arbres à feuilles caduques.

Les taux d'émission par unité de biomasse des feuilles ont été ensuite multipliés par les estimations de densités de biomasse des feuilles de *Whittaker and Likens* [1975] et *National Academy of Sciences* [1975]. La variabilité spatiale de la densité de la biomasse au sein de chaque écosystème a été modélisée par l'hypothèse que pour chaque écosystème, la densité de la biomasse des feuilles est proportionnelle à la NPP. Ceci est une bonne approximation si le temps de recyclage ("turnover time") de la biomasse ainsi que le rapport

de la biomasse des feuilles à la biomasse totale sont homogènes dans chaque écosystème. Le taux d'émission des hydrocarbures a donc été exprimé comme

$$ER = \sum_k [C_k \times \frac{NPP}{NPP^s_k} \times ER^s_k \times f(T) \times g] \quad (II.8)$$

où ER est le taux d'émission moyenné sur 24 heures, C_k est la fraction de la cellule $5^\circ \times 5^\circ$ couverte par l'écosystème k , NPP_k et ER^s_k sont la NPP standard et le taux d'émission standard de l'écosystème k , donnés au tableau II.7. $f(T)$ est la fonction de dépendance à la température de *Lamb et al.* (relations (II.6) et (II.7)), et g est une fonction des longueurs respectives du jour et de la nuit, qui varie avec la latitude et le mois de l'année.

Les taux d'émission d'hydrocarbures dans les forêts tropicales ont été dérivés des résultats de mesures de la campagne *ABLE2A* (*Atmospheric Boundary Layer Experiment*) menée en juillet et août 1985 dans la région de Manaus en Amazonie [*Zimmerman et al.* [1988]]. Nous avons calculé à partir de ces données que les taux d'émission d'isoprène et des terpènes pour les forêts tropicales peuvent être exprimées comme

$$2080 \times \frac{NPP}{NPP_0} \quad \mu\text{g (isoprène)}/\text{m}^2/\text{heure} \quad (II.9)$$

et

$$270 \times \frac{NPP}{NPP_0} \quad \mu\text{g (terpènes)}/\text{m}^2/\text{heure} \quad (II.10)$$

respectivement, où $NPP_0 = 0.18 \text{ kg}/\text{m}^2/\text{mois}$ est la NPP d'été pour cette région. Nous avons supposé que les émissions de composés aromatiques et de paraffines s'élèvent à environ la moitié des émissions de terpènes, comme c'est le cas pour les feuillus dans les régions tempérées [*Zimmerman, 1979a;b*]. Les taux d'émission à 30°C pour les forêts tropicales donnés au tableau II.7 ont été calculés à partir de ces résultats, des algorithmes de *Lamb et al.* et de la température diurne observée pendant la mission *ABLE2A* (environ 28°C).

Les émissions d'isoprène dans les autres écosystèmes tropicaux ont été calculées en tenant compte de ce que l'herbe émet nettement moins d'isoprène que les arbres et les arbustes (voir par exemple, *Zimmerman* [1979a;b]; *Evans et al.* [1982b]; *Winer et al.* [1983]). Nous nous sommes basés, pour estimer la correction à apporter, sur les valeurs données par *Esser* [1984] du rapport de la NPP herbeuse à la NPP totale (herbe et bois) pour différents écosystèmes.

Les taux d'émission sont présentés au tableau II.7. Les émissions d'isoprène durant la nuit comme durant l'hiver ont été supposées nulles. Les autres émissions d'hydrocarbures durant la nuit ont été supposées égales à 75% de leur valeur de jour.

Nous avons utilisé des valeurs climatologiques de la température de surface [*Trenberth and Olson, 1988b*] et des précipitations [*Shea, 1986*] pour calculer les moyennes mensuelles des taux d'émission tout au long de l'année. Comme les précipitations sont très probablement

le premier facteur influençant les émissions dans les régions tropicales (voir, par exemple, *Ayers and Gillet* [1988]; *Greenberg et al.* [1985]), la variation saisonnière des émissions dans ces régions a été supposée similaire à celle de la NPP dans cette région. Nous avons fait l'hypothèse que les précipitations, ainsi que l'humidité relative de l'air, ne jouent qu'un rôle négligeable dans la variation saisonnière des émissions dans les régions tempérées et boréales, en accord avec les résultats de *Guenther et al.* [1991], qui ont montré que les émissions ne sont que peu dépendantes de l'humidité relative de l'air.

b. Variation diurne

Nous avons paramétrisé la variation diurne de l'émission d'isoprène de la façon suivante. Nous avons défini la durée efficace d'émission, T_{eff} , comme la période pendant laquelle la présence de lumière est suffisante pour stimuler l'émission d'isoprène. Nous avons pris $T_{eff} = 0.8 \times T_j$, où T_j est la durée du jour (fraction entre 0 et 1). Soit H (radians), l'angle horaire au temps t (en jours):

$$H = 2 \pi t + \lambda \quad (\text{II.11})$$

où λ est la longitude, et soient

$$\begin{aligned} H_1 &= \pi (1 - T_{eff}) \\ H_2 &= \pi (1 + T_{eff}) \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

les angles horaires marquant le début et la fin de la période pendant laquelle nous supposons que l'émission est nulle. Soit enfin h_r , l'angle horaire réduit,

$$\begin{aligned} h_r &= \frac{H - H_2}{2H_1} && \text{si } H > H_2 \\ h_r &= \frac{H - H_2 + 2\pi}{2H_1} && \text{si } H < H_2 \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

qui vaut 0 et 1 au début et à la fin de la période d'émission, respectivement. Le flux d'émission pendant cette période, Φ , a été paramétrisé par

$$\Phi = ER \times \frac{8}{3} \times \frac{\pi}{H_1} \times \sin^4(\pi h_r) \quad (\text{II.14})$$

où ER est le flux moyenné sur 24 heures.

Les flux d'émission des autres composés dépendent moins de la lumière que dans le

cas de l'isoprène, mais varie avec la température. Nous avons supposé

$$\phi = \begin{cases} \frac{ER}{0.7 + 0.3 T_j} & \text{durant le jour} \\ \frac{0.7 \times ER}{0.7 + 0.3 T_j} & \text{durant la nuit} \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

c. Résultats

Les résultats obtenus sont résumés au tableau II.8. Sont indiquées, les émissions mensuelles et annuelles de l'isoprène, des terpènes, des composés aromatiques et des paraffines, et la répartition des émissions entre les hémisphères et entre les écosystèmes tropicaux et non-tropicaux. La biosphère émet environ 250 Tg d'isoprène, 147 Tg de monoterpènes, 42 Tg de composés aromatiques, et 52 Tg de paraffines annuellement. Comme attendu, nous trouvons que l'isoprène est le composé le plus important dans les régions tropicales, alors que les terpènes sont dominants dans les autres régions (figures II.4 et II.5). Les émissions totales d'hydrocarbures s'élèvent à environ 500 Tg/an, en relativement bon accord avec la fourchette de la plupart des estimations antérieures: *Rasmussen* [1972] prédisait une source globale de 230-440 Tg, tandis que *Zimmerman et al.* [1978] estimait la source globale d'isoprène et de terpènes à 350 et 480 TgC/an, respectivement.

Nous avons comparé nos résultats avec d'autres études. Nous avons ainsi estimé les émissions d'isoprène et de NMHC totaux sur le territoire des Etats-Unis à 11 et 36 Tg/an, respectivement, à comparer avec l'estimation proposée par *Lamb et al.* [1987] d'environ 5 et 31 Tg/an, respectivement. Nous avons aussi calculé que les émissions d'isoprène en Australie tropicale prédite par notre modèle s'élève à 8 Tg/an, à l'extrémité inférieure de la fourchette de 6-100 TgC/an proposée par *Ayers and Gillet* [1988] pour cette région.

Tableau II.8. Emissions globales d'hydrocarbures biogéniques, en térogrammes.

Emissions mensuelles

	isoprène	terpènes	aromatiques	paraffines	total
janvier	18.4	8.0	2.9	3.5	32.8
février	18.2	8.0	2.9	3.5	32.6
mars	19.3	8.6	3.1	3.6	34.6
avril	20.3	9.8	3.2	3.9	37.2
mai	21.8	12.7	3.6	4.5	42.6
juin	23.0	17.0	4.1	5.3	59.4
juillet	24.9	21.8	4.8	6.3	57.9
août	24.2	20.0	4.7	6.1	55.0
septembre	22.1	14.4	3.9	4.9	45.4
octobre	20.4	10.4	3.3	4.1	38.3
novembre	18.5	8.2	2.9	3.5	33.1
décembre	18.4	7.9	2.9	3.4	32.6

Emissions annuelles

	isoprène	terpènes	aromatiques	paraffines	total
Hémisphère Nord	132	105	25	32	294
Hémisphère Sud	117	42	17	20	197
Ecosystèmes tropicaux	208	81	33	38	360
Autres écosystèmes	41	66	10	14	132
Total	250	147	42	42	491

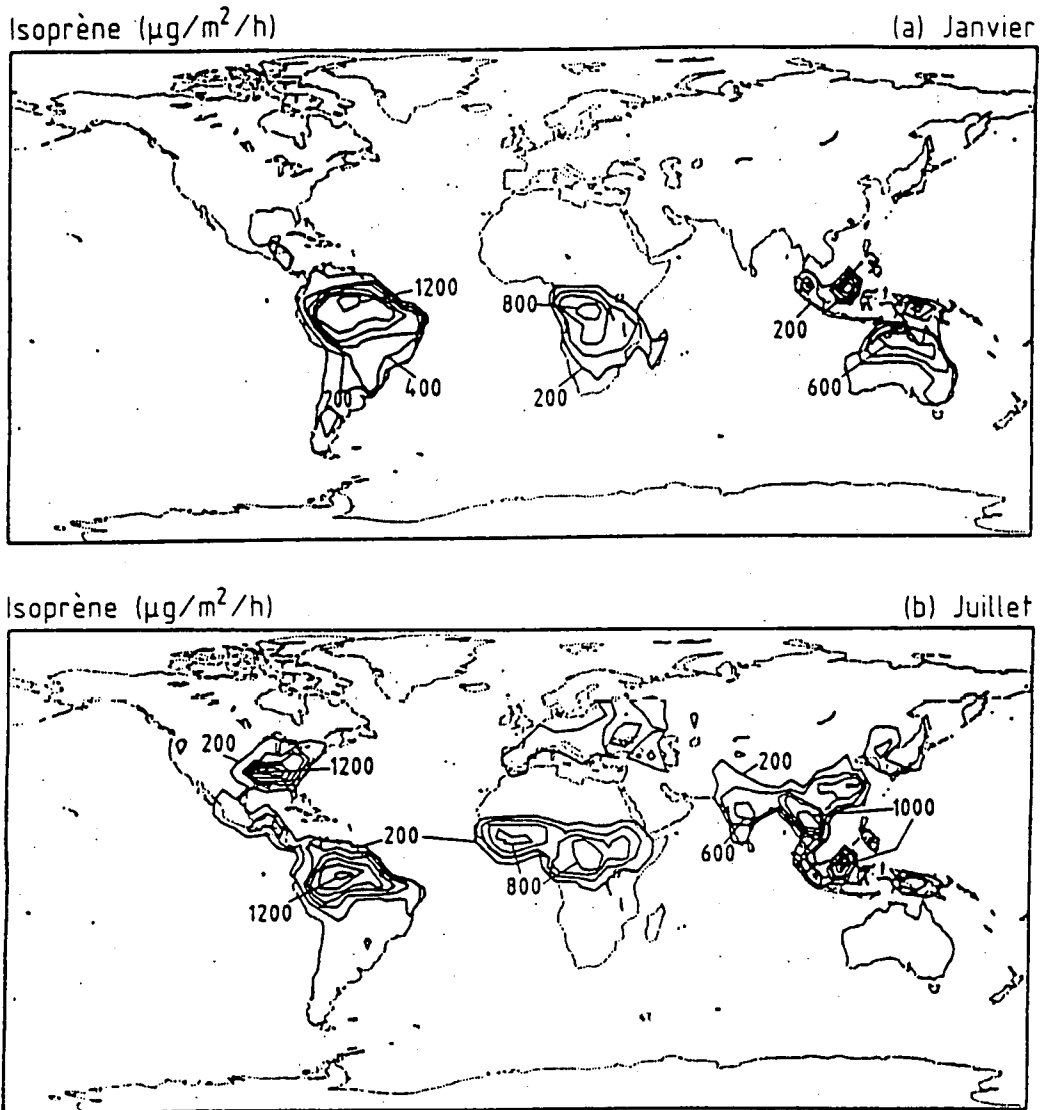


Figure II.4. Distribution des émissions d'isoprène aux mois de (a) janvier, et (b) juillet ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{heure}$).

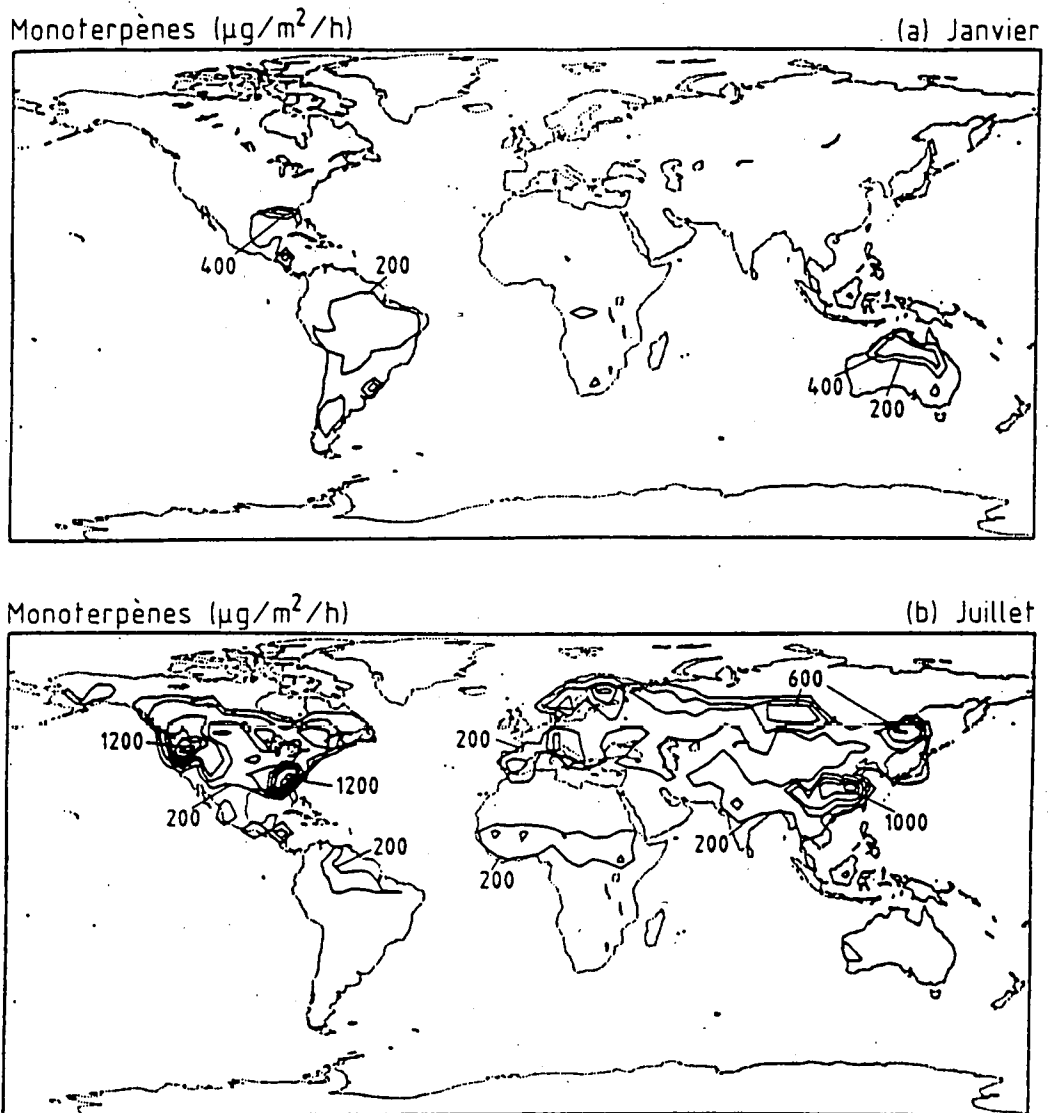


Figure II.5. Distribution des émissions de monoterpènes aux mois de (a) janvier et (b) juillet ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{heure}$).

5. Autres émissions naturelles.

a. Emissions de NO par les sols

Les émissions de monoxyde d'azote (NO) jouent un rôle important dans certains environnements continentaux tels que les forêts tropicales, où les sources liées aux combustibles fossiles sont faibles [Galbally, 1985; Kaplan *et al.*, 1988; Bakwin *et al.*, 1990a]. Des processus biologiques (nitrification ou dénitrification) et non biologiques (décomposition de NO₂) sont les causes possibles de la production de NO. La variabilité des émissions est très élevée. La production de NO dépend de la température du sol, la couverture de végétation, le type de sol, la concentration du sol en nitrate et en eau, et d'autres variables. Williams *et al.* [1987] ont dérivé une relation empirique liant les émissions à la température, basée sur des mesures faites sur un terrain herbeux au Colorado:

$$\log_{10}(\text{flux de NO}) = 0.049 \times T_A - 0.83 \quad (\text{II.16})$$

où T_A est la température de l'air (Celsius), et le flux est exprimé en ng N/m²/s.

La moyenne des flux mesurés sur ce site était d'environ 3 ng N/m²/s, soit l'ordre de grandeur des émissions moyennes de NO mesurées en d'autres sites dans les écosystèmes non-tropicaux, à l'exception des cultures fertilisées par des engrais, où les flux mesurés sont souvent nettement plus élevés [Slemr and Seiler, 1984; Williams *et al.*, 1988]. Pour cette raison, nous avons supposé un flux en moyenne trois fois supérieur pour les cultures des pays développés de la région tempérée. Nous avons utilisé la relation (II.16) pour dériver les émissions de NO dans tous les environnements sauf les déserts et les forêts tropicales.

Le rôle joué par les précipitations sur les émissions est plus complexe que celui de la température. Un assèchement du sol, comme une inondation excessive peuvent inhiber les émissions [Johansson and Sanhueza, 1988; Williams and Fehsenfeld, 1991; Bakwin *et al.*, 1990a]. Les missions ABLE2A et ABLE2B menées dans la forêt amazonienne montrent que les émissions de NO sont environ six fois plus élevées durant la saison sèche que durant la saison humide [Bakwin *et al.*, 1990a]. Les flux les plus élevés mesurés durant la saison sèche sont d'environ 12 ng N/m²/s, soit 5.2×10^{10} molécules/cm²/s [Kaplan *et al.*, 1988]. Les précipitations dans la région des mesures des missions ABLE2A/B sont environ 5 fois plus faibles durant la saison sèche que durant la saison humide [Harriss *et al.*, 1990], ce que nous trouvons aussi dans la climatologie de Shea [1986]. Nous avons supposé que les émissions varient comme l'inverse des précipitations dans les forêts tropicales. Les flux moyens annuels ont été supposés proportionnels à la NPP, et ajustés de manière à reproduire le flux estimé par Kaplan *et al.* pendant la saison sèche dans la forêt amazonienne. En contraste avec ce que l'on observe dans la forêt tropicale, les émissions de NO mesurées dans une savane tropicale au Venezuela [Johansson *et al.*, 1988; Johansson and Sanhueza, 1988] montrent un maximum durant la saison humide (3-60 ng N/m²/s). Cependant, une autre étude conduite

également dans la savane au Venezuela pendant la saison humide [*Sanhueza et al.*, 1990] a mesuré des flux environ 100 fois plus faibles que durant l'étude précédente. Les raisons possibles de cette différence sont complexes (par exemple, un déficit en bactéries nitrifiantes dans le sol de la dernière étude), comme l'ont discuté *Sanhueza et al.* [1990]. Nous avons supposé par conséquent que les émissions de NO dans les écosystèmes tropicaux autres que les forêts sont approchées par l'équation (II.16).

Nous avons dérivé des cartes des moyennes mensuelles du flux de NO, à une résolution de $5^\circ \times 5^\circ$ (figure II.6). Les émissions globales sont estimées à 22 Tg(NO₂)/an, soit 6.6 Tg NO_x-N/an, en bon accord avec les études antérieures, par exemple de *Lipschultz et al.* [1981] et de *Slemr and Seiler* [1984]. Environ 2.4 Tg(N)/an sont produits par les forêts tropicales. Les émissions globales de NO sont maximales en juillet (0.7 Tg(N)) et minimales en novembre (0.4 Tg(N)).

Une part substantielle (environ 60-80% durant la saison humide) du NO émis par les sols de la forêt tropicales est oxydée en NO₂ par réaction avec l'ozone ou d'autres oxydants en dessous de la canopée (sommet des arbres) [*Jacob and Wofsy*, 1990; *Bakwin et al.*, 1990a]. Comme NO₂ et probablement aussi NO sont sujets à la déposition sur les feuilles des arbres, seule une petite fraction des NO_x émis par les sols s'échappent finalement vers l'atmosphère. Les incertitudes importantes des mesures et la complexité du processus rendent difficile la détermination des conséquences de la re-déposition des NO_x sur la végétation. Cependant, nous avons réalisé une seconde carte des émissions, pour laquelle les flux de NO ont été réduits de façon à tenir compte de la re-déposition. Les flux ont été pour cela multipliés par 0.3 dans les forêts tropicales, et 0.6 dans les autres forêts. La source globale de NO_x s'échappant de l'atmosphère est évaluée à 4.7 Tg(N)/an, soit 15.6 Tg(NO₂)/an. Les forêts tropicales contribuent maintenant pour seulement 0.7 Tg(N), soit 15% du flux global.

b. Emissions biogéniques continentales de CH₄ et CO

Le méthane est un gaz d'origine majoritairement biogénique. Une façon d'estimer sa source biogénique globale consiste à retrancher à la source totale (anthropique et biogénique), la somme des sources anthropiques, que nous avons déterminées plus haut. La source totale du méthane peut en effet être déterminée avec une relativement bonne précision (de l'ordre de 20%) [par ex., *Cicerone and Oremland*, 1988], grâce à l'étude de son bilan global. Elle est égale à sa destruction annuelle totale, plus son taux d'accumulation (1% l'an, soit environ 40 Tg). La perte annuelle comprend la destruction photochimique, largement dominée par la réaction avec OH, et la déposition à la surface. Celle-ci n'est cependant qu'une contribution mineure à la destruction de méthane, de l'ordre de 10 Tg/an (voir section II.6). Le temps de vie du méthane vis-à-vis de sa destruction par OH est généralement estimé grâce à l'étude du bilan du méthylchloroforme (CH₃CCl₃). Le méthylchloroforme est un gaz anthropique, dont les émissions à la surface et la concentration atmosphérique (à peu près homogène grâce à son temps de résidence élevé, de près de 6 ans) sont bien connus; et, comme le méthane, il est détruit principalement par réaction avec le radical hydroxyle OH [par ex., *Prinn et al.*, 1987]. La distribution de OH, et par conséquent le temps de résidence du méthane, peuvent

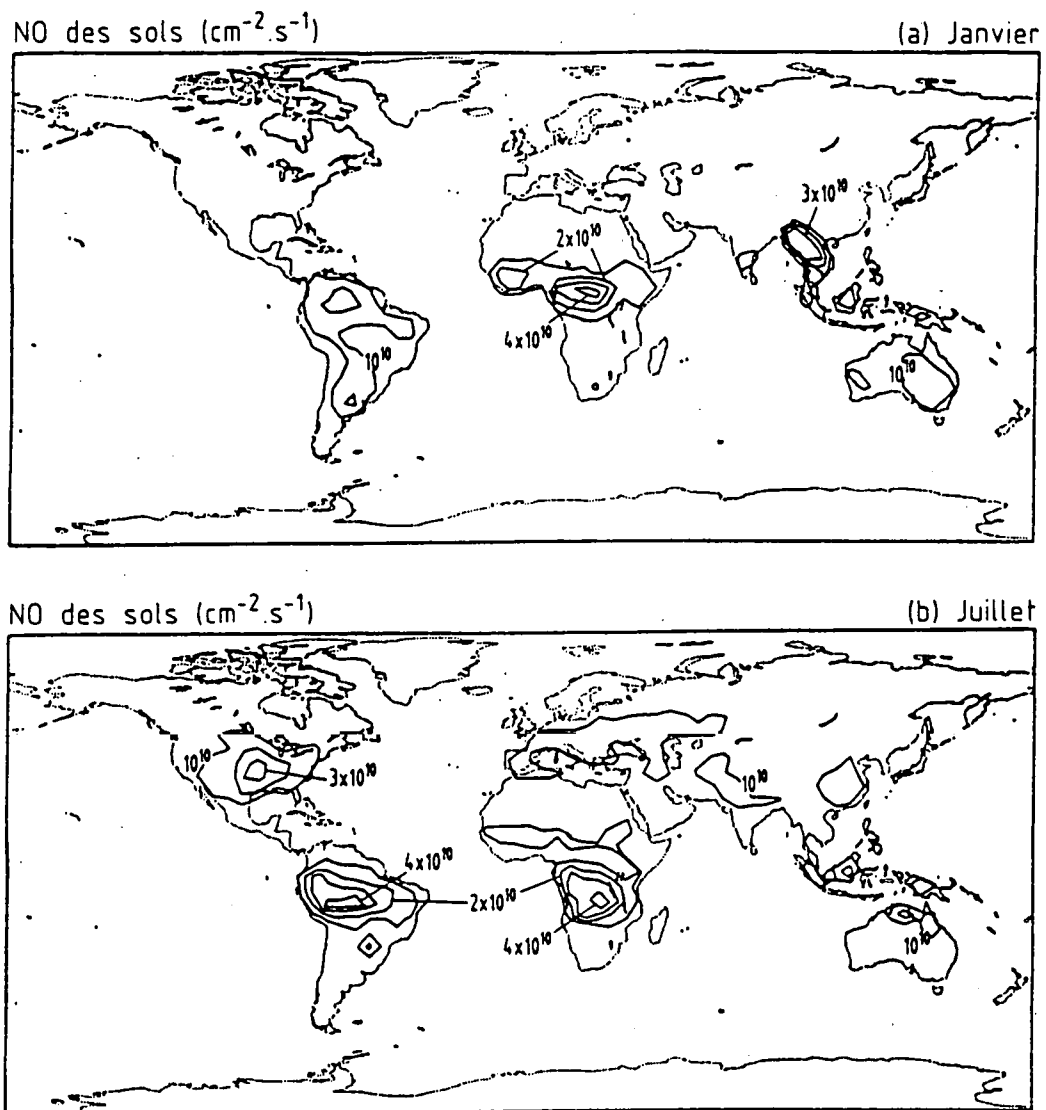


Figure II.6. Distribution des émissions de NO par les sols (a) en janvier, et (b) en juillet (molécules/cm²/s).

donc être connus approximativement au moyen de modèles atmosphériques, avec les contraintes que représentent les observations de méthylchloroforme. Le temps de résidence du méthane et sa source totale ont été de cette manière estimés à 10 ± 2 ans et (540 ± 100) Tg/an, respectivement [Prinn *et al.*, 1987; Cicerone and Oremland, 1988]. Depuis lors cependant, les constantes cinétiques des réactions $\text{CH}_4 + \text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{OH}$ ont été révisées à la baisse, d'environ 20% pour la première, et de 5 à 15% à 277 Kelvins pour la seconde [Vaghjani and Ravishankara, 1991; Finlayson-Pitts *et al.*, 1992; Talukdar *et al.*, 1992; De More, 1992]. De plus, l'hydrolyse du méthylchloroforme dans les océans a été identifiée comme une perte additionnelle à celle causée par OH [WMO, 1989], non prise en compte par les études antérieures; elle représente environ 5-10% de la destruction totale [Butler *et al.*, 1991]. Dans l'ensemble, ces éléments requièrent le plus probablement que l'on diminue de 10-20% l'estimation de la source globale de méthane de Cicerone and Oremland [1988], la portant à 470 ± 100 Tg/an. Les sources anthropiques (sources technologiques et combustion de la biomasse) s'additionnant à $132 + 54 = 186$ Tg/an, la source biogénique peut être

évaluée à environ 284 Tg/an; seulement 10 Tg/an environ sont dûs à l'océan (voir plus loin), le restant est émis par la biosphère continentale. Nous estimons sur cette base le temps de résidence à environ 11-12 ans. Des études ultérieures plus détaillées seront nécessaires pour confirmer cette estimation.

Une façon simple d'approcher la distribution géographique des émissions biogéniques d'espèces telles que CH₄ et CO consiste à la supposer similaire à la distribution de la NPP, décrite dans la section précédente. La justification de cette approximation est que la NPP est une bonne mesure de l'intensité des processus biologiques qui sont la cause des émissions. Connaissant la NPP annuelle mondiale prédite par le modèle de Miami (environ 130 Pg¹ de matière sèche), il est facile d'estimer la distribution géographique d'une source biogénique si le total global annuel des émissions est connu. Dans le cas du méthane, la source biogénique pourrait être environ 300 Tg/an (voir section V.2, et *Cicerone and Oremland* [1988]). Cependant, une meilleure description de ces sources serait exigée pour des études plus détaillées. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du méthane, dont les émissions sont majoritairement de nature biologique. La distribution géographique et la saisonnalité des émissions de méthane produites par les marais et marécages ("wetlands") et les rizières [*Aselmann and Crutzen*, 1989; *Matthews and Fung*, 1987; *Matthews et al.*, 1990], par les déchets solides [*Bingemer and Crutzen*, 1987], par les animaux [*Crutzen et al.*, 1986; *Lerner et al.*, 1988; *Reuss et al.*, 1990], et par les termites [*Khalil et al.*, 1990] ont été étudiées récemment, et des taux d'émission ont été proposés pour chacune de ces sources. Les marges d'erreur associées à ces estimations sont très grandes, sans doute un facteur deux ou d'avantage pour la plupart des sources individuelles. *Taylor et al.* [1991], qui ont utilisé un modèle tri-dimensionnel de transport pour tester les distributions de sources du méthane proposées dans la littérature, ont noté que l'utilisation de la NPP comme fonction de source pour les émissions biologiques n'apparaît pas moins convaincante que l'utilisation de distributions plus détaillées. Les modèles atmosphériques peuvent être utiles, par exemple, pour quantifier la source tropicale totale du méthane. Mais il apparaît difficile de distinguer des fonctions de source pour lesquelles les émissions tropicales ont la même magnitude (voir, par exemple, *Cicerone and Oremland* [1988] ou *Fung et al.* [1991] pour une discussion plus complète du bilan du méthane).

Le monoxyde de carbone est produit biologiquement, par les sols et peut-être par la végétation et les termites [*Logan et al.*, 1981; *Kirchhoff and Marinho*, 1990; *Zimmerman et al.*, 1982]. Des observations faites dans la forêt amazonienne ont montré que les émissions biologiques directes contribuent pour environ 80% de la source totale durant la saison humide. Nous avons fait l'hypothèse d'une distribution des émissions identique à celle de la NPP, ajustée de manière à reproduire l'estimation de la source globale de *Logan et al.* [1981], sauf dans les tropiques où nous avons utilisé les données de *Kirchhoff and Marinho* [1990], qui impliquent un flux de 4×10^{11} molécules/cm²/s pour une NPP de 0.22 g/m²/mois. La source annuelle globale de CO par la biosphère continentale est alors de 165 Tg(CO)/an.

¹ 1 Pg = 1 Pétagramme = 10¹⁵ grammes

c. Emissions océaniques

Les océans sont une source de beaucoup de gaz en trace. Ces émissions sont cependant très mal connues. *Erickson* [1989] a construit des cartes de distribution de la source océanique de CO, variant avec l'époque de l'année. Les émissions ont été dérivées en utilisant des données d'un modèle de circulation atmosphérique générale, telles que les champs de radiation de présence de nuages (pour calculer l'énergie solaire à la surface) et les vents et température de surface (pour estimer le champ de vitesse de transfert de CO). Son estimation de la contribution des océans au bilan global de CO est de 165 ± 80 Tg(CO)/an.

Les émissions océaniques de CH₄ et des NO_x sont probablement très faibles: de l'ordre de 10 Tg par an pour le méthane, soit 2% des émissions totales du méthane [par exemple, *Cicerone and Oremland*, 1988], et moins de 0.05 Tg par an pour les NO_x, si l'on se base sur les mesures effectuées par *Zafiriou and McFarland* [1981] dans le Pacifique équatorial. Le cas des hydrocarbures non-méthaniques est plus controversé. Une étude récente de *Donahue and Prinn* [1990] suggère que l'océan constitue une source importante de NMHC, et particulièrement des alcènes de masse moléculaire élevée. Leurs estimations des flux ont été déduites d'une balance entre sources à la surface et pertes chimiques dans l'atmosphère des constituants mesurés. Malheureusement, comme le soulignent les auteurs, les données sont insuffisantes pour permettre une estimation fiable de la source globale. Les marges d'erreur estimées sont un facteur 4 pour les hydrocarbures à 2 ou 3 carbones, et un facteur 25 pour les hydrocarbures plus lourds. Cependant, même la limite inférieure de leurs estimations des flux est plus élevée que tous les flux dérivés de modèles de micro-couche marine diffusive. Les estimations antérieures de la source globale océanique des NMHC sont de 21 Tg/an [*Ehhalt and Rudolph*, 1984] et 52 Tg/an [*Bonsang et al.*, 1988]. Nous avons supposé une fourchette très large, de 30 à plus de 300 Tg NMHC/an, à l'échelle globale. Nous basant sur le fait que les émissions d'hydrocarbures sont biogéniques, comme pour CO, une première approximation de la distribution géographique des émissions d'hydrocarbures est de supposer qu'elle est identique à la distribution des émissions de CO déterminée par *Erickson* [1989].

d. Production de NO par les éclairs

La fixation de l'azote par les éclairs, accompagnée de production d'oxyde d'azote (NO) est une source significative de NO_x dans l'atmosphère, quoique très incertaine et controversée. La source globale associée aux éclairs varie selon les auteurs entre environ 1 Tg(N)/an et 220 Tg(N)/an [par exemple, citons *Chameides et al.*, 1977; *Borucki and Chameides*, 1984; *Franzblau and Popp*, 1989; *Liaw et al.*, 1990]. Des concentrations de NO 1 ou 2 ordres de grandeurs supérieures aux concentrations dans l'air clair ont été observées dans des nuages actifs [*Noxon*, 1976; *Drapcho et al.*, 1983]. La production globale de NO

par les éclairs peut s'estimer comme le produit du nombre global de décharges par le taux de production de NO par décharge. L'estimation est cependant très difficile en raison de la grande incertitude liée aux paramètres qui permettent de calculer ces grandeurs. Globalement, on estime à environ 100 le nombre de décharges ayant lieu chaque seconde entre les nuages et le sol [Turman and Edgar, 1982]. Ces décharges sont accompagnées d'une ou plusieurs décharges de retour, du sol vers le nuage. D'autres éclairs, moins énergétiques, ont aussi lieu, qui restent confinés dans les nuages et ne touchent pas le sol. Des valeurs très diverses du taux de dissipation d'énergie par décharge et de la quantité de NO produite par unité d'énergie dissipée ont été proposées dans la littérature (voir Liaw et al. [1990] pour une discussion).

Nous avons utilisé les distributions du nombre d'éclairs détecté par un satellite au crépuscule de Turman and Edgar [1982]. L'examen du cycle diurne de l'activité des éclairs par d'autres auteurs montre en effet que le taux moyenné sur 24 heures est proche de sa valeur instantanée au crépuscule. Le rapport du nombre d'éclairs détectés au nombre d'éclairs ayant lieu est de l'ordre de 0.02 (0.01-0.03). Nous supposons que la source de NO est constante en fonction de l'altitude en dessous de la tropopause (prise comme $p=100$ mbars). Choissant 8 Tg(N)/an [Logan, 1983] comme estimation de la source globale annuelle, nous avons déduit sa distribution géographique grâce aux résultats de Turman and Edgar [1982], que nous avons adaptés à la grille $5^\circ \times 5^\circ$ du modèle IMAGES. Des tests devront être effectués au moyen de modèle de chimie atmosphérique pour vérifier la plausibilité, du point de vue des bilans atmosphériques des gaz en trace, de la source globale excessivement élevée ($81 \pm 66 \text{ Tg(N)/an}$) proposée par Liaw et al. [1990].

6. Dépôt sèche

Certains gaz en trace peuvent subir une absorption irréversible à la surface terrestre, souvent de causes biologiques. Le flux descendant associé à cette déposition est exprimé comme (voir éq. (III.19-21))

$$F_{\text{dép}} = v_d \times n \times \psi \quad (\text{II.17})$$

où $F_{\text{dép}}$ est exprimé en molécules/cm²/s, v_d est la vitesse de déposition (cm/s), n est la densité de l'air (cm⁻³), et ψ est le rapport de mélange volumique du gaz. v_d est habituellement déterminé à une hauteur de quelques mètres au-dessus du sol ou de la canopée. Le choix de la hauteur de référence n'affecte pas significativement la valeur de la vitesse de déposition puisque n et ψ dans l'équation (II.17) varient lentement avec l'altitude. v_d est déterminé par la résistance aérodynamique (r_a) à l'absorption du gaz en trace, et par la résistance à la surface elle-même (r_s):

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_s} \quad (\text{II.18})$$

Dans le cas de certains gaz en trace, comme HNO_3 , la résistance de surface est négligeable; la vitesse de déposition est alors déterminée uniquement par des paramètres aérodynamiques (mélange vertical au-dessus de la surface). Une discussion détaillée de la détermination de la résistance aérodynamique peut être trouvée, par exemple, dans *Hicks and Liss* [1976], *Warnek* [1987] ou *Chang et al.* [1987]. Nous avons adopté pour la simplicité une valeur unique de r_a de 50 s/m pour toutes les espèces. A l'opposé, la déposition de composés comme CO et CH_4 est contrôlée uniquement par la résistance de surface ($r_s > r_a$).

Pour l'ozone, la résistance de surface est très élevée sur l'eau, la glace et la neige ($r_s > 1000$ s/m), et généralement beaucoup plus faible sur l'herbe, les sols et le feuillage des arbres [*Galbally and Roy*, 1980; *Lenschow et al.*, 1982]. La déposition de l'ozone semble très efficace dans les forêts tropicales durant le jour, la vitesse de déposition y étant de l'ordre de 1.5-2 cm/s [*Kaplan et al.*, 1988; *Gregory et al.*, 1988]. La déposition nocturne est en général beaucoup plus faible, par un facteur de plus de 6 pour les forêts tropicales, et un facteur 2 ou 3 pour les autres écosystèmes [*Fan et al.*, 1990; *Galbally and Roy*, 1980]. Nous avons construit une carte de la vitesse de déposition d'ozone, basée sur ces résultats et sur le World Ecosystem Database (figure II.7). Les valeurs moyennes que nous avons adoptées sont de 0.075 cm/s sur l'eau, la glace et la neige, 0.4 cm/s sur le sol nu et l'herbe, 0.5 cm/s sur la savane, 1 et 0.6 cm/s sur les forêts tropicales et non-tropicales, respectivement. La variation diurne observée a été paramétrisée au moyen d'un rapport (déposition de jour)/(déposition de nuit), r , calculé comme fonction de la vitesse de déposition moyenne,

$$r = \max\left(1, \frac{(\bar{v}_d - 0.2)^3}{0.27} + 4\bar{v}_d + 0.67\right) \quad (\text{II.19})$$

Vitesse de déposition de O_3 (cm.s^{-1})

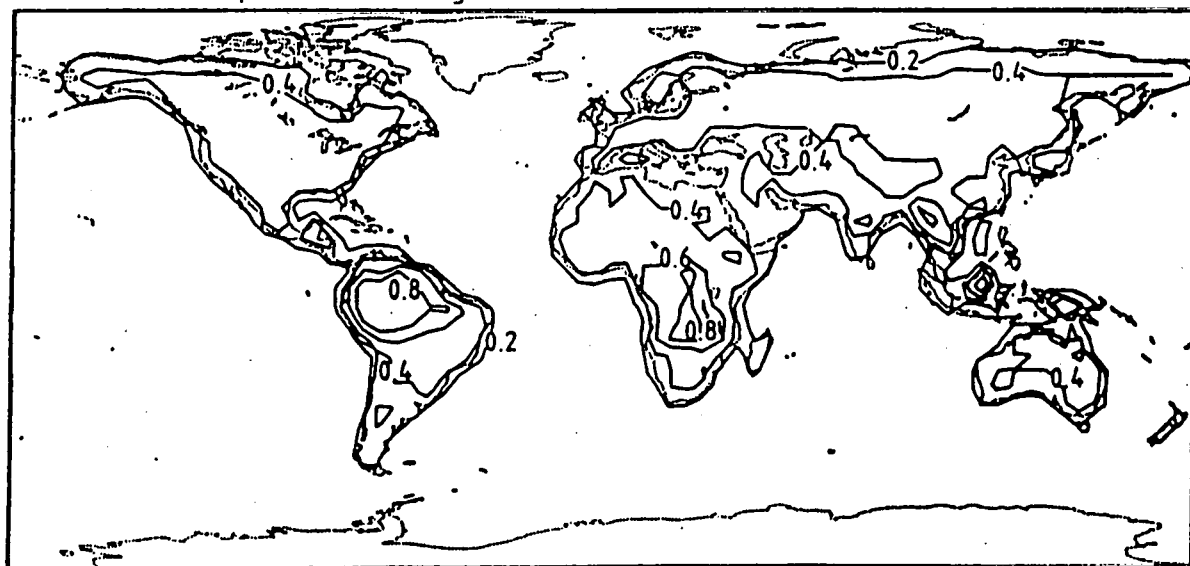


Figure II.7. Distribution de la vitesse de déposition de l'ozone à la surface en juillet (cm/s).

La déposition des oxydes d'azote est beaucoup moins connue, et probablement plus variable. La déposition sur la végétation est sans doute contrôlée par l'ouverture stomatale des feuilles, qui résulte en un cycle diurne très prononcé, avec des vitesses plus faibles durant la nuit que pendant le jour [Bakwin *et al.*, 1990b]. Nous nous sommes basés sur Chang *et al.* [1987] et Thompson and Cicerone [1982], pour paramétriser $v_d(\text{NO}_x)$ comme $0.6 v_d(\text{O}_3)$ sur les continents et 0.1 cm/s sur la mer.

Born *et al.* [1990] ont mesuré la consommation de méthane par les sols de plusieurs environnements. Ils ont noté une légère augmentation du flux de déposition avec la température dans les sols des forêts tempérées; les flux en été sont environ 50% plus élevés qu'en hiver. Nous avons utilisé les données de Born *et al.* [1990] et Keller *et al.* [1983; 1986] pour estimer la vitesse de déposition du méthane sur les différents écosystèmes. Les vitesses de déposition à 15°C sont de 1 cm/s sur la toundra, les cultures, les marais et marécages, de 2 cm/s sur les herbages, les broussailles et les forêts tropicales, de 3 cm/s sur la savane et de 6 cm/s sur les forêts non-tropicales. Nous basant sur la saisonnalité observée par Born *et al.*, nous avons fait varier la vitesse de déposition avec la température de la manière suivante:

$$v_d(T) = \bar{v}_d(15) \times \min\left(9,4 + \frac{T}{5}\right) / 7 \quad (\text{II.20})$$

Nous estimons le flux global de déposition du méthane à environ $8 \text{ Tg CH}_4/\text{an}$.

Jacob and Wofsy [1988] ont formulé l'hypothèse que l'isoprène pourrait être absorbé par la végétation ou les sols, pour expliquer le puits apparent d'isoprène observé durant la nuit dans la couche limite de la forêt amazonienne. Ils ont proposé une vitesse de déposition de 2 cm/s dans cet environnement. Cependant, il n'existe pas d'autre donnée corroborant cette valeur, et les processus physiques ou chimiques responsables de la déposition ne sont pas connus. D'autres études seront donc nécessaires pour étudier cette possibilité.

Sur la base des valeurs rapportées par Chang *et al.* [1987], Warnek [1987] et Hough [1991], nous représentons de la manière suivante les vitesses de déposition des autres espèces:

HNO_3	:	0.05 cm/s sur la glace et la neige, et 2 cm/s ailleurs
PAN	:	$1/3 \times v_d(\text{O}_3)$
CH_2O	:	$v_d(\text{O}_3)$
H_2O_2	:	0.05 cm/s sur la glace et la neige, 1 cm/s sur l'océan, et calculé selon (II.18) sur les continents, avec $r_a=0.5 \text{ s/cm}$, et $r_s=1/6 \times r_s(\text{O}_3)$
autres peroxydes	:	$1/2 \times v_d(\text{H}_2\text{O}_2)$

Enfin, la vitesse de déposition de CO a été supposée proportionnelle à la NPP: $v_d(\text{CO})$ vaut 0.1 cm/s pour une NPP mensuelle de 0.2 g/m^2 . Les valeurs typiques de $v_d(\text{CO})$ sont $0.02\text{-}0.07 \text{ cm/s}$ [Liebl and Seiler, 1976; Scharffe *et al.*, 1990].

7. Conclusions.

Nous avons passé en revue les sources et les vitesses de déposition à la surface des plus importantes espèces chimiques de la troposphère. Cet inventaire nous a permis de dériver des distributions mensuelles de ces échanges, sur une grille de 5° de résolution. Nous avons fait usage de statistiques économiques et humaines, de cartes (d'origines diverses) de répartition de la population humaine et des activités économiques, de données numérisées de répartition des écosystèmes terrestres, d'inventaires des émissions réalisés par d'autres auteurs, de facteurs d'émission, et d'algorithmes empruntés à un grand nombre d'études antérieures, pour construire les cartes géographiques des émissions et des vitesses de déposition. Ces cartes sont conçues pour être utilisées comme conditions à la limite inférieure des espèces chimiques du modèle atmosphérique IMAGES ou d'autres modèles. Les mêmes méthodes pourraient être employées efficacement pour déterminer les distributions des émissions d'autres gaz en trace, comme les composés du soufre (autres que le SO₂), des composés du chlore tels que les CFC et HCFC, et du CO₂.

Un résumé des émissions de CO, NO_x, SO₂, CH₄, et des NMHC est donné au tableau II.9. On voit que les activités technologiques ne représentent la plus grande source que pour les NO_x et le SO₂. Mais si nous tenons compte de toutes les émissions contrôlées directement ou indirectement par l'homme, c.-à-d., outre l'exploitation des combustibles fossiles, les activités industrielles et le stockage des déchets, la combustion de la biomasse et la production de méthane par les rizières et les ruminants, les sources anthropiques contribuent pour 75% ou d'avantage des sources à la surface de CO, NO_x, SO_x et CH₄, et environ 20% de la source d'hydrocarbures autres que le méthane. De plus, comme les NMHC biogéniques sont principalement émis dans des régions reculées telles que les forêts tropicales et les océans pendant la saison humide. Les conditions physiques et photo-chimiques de ces environnements (faibles concentrations de NO, lessivage efficace par les pluies et par la déposition sèche) favorisent une très faible production de CO par molécule d'hydrocarbure qui est oxydée (voir, par exemple, *Jacob and Wofsy* [1990]; *Hatakeyama et al.* [1991]), et une production photo-chimique d'ozone inférieure à sa destruction (par réaction avec HO₂ ou avec les hydrocarbures). Par conséquent, la contribution des hydrocarbures biogéniques au bilan global de CO est probablement beaucoup plus petite que ce que plusieurs auteurs ont proposé précédemment [par exemple, *Zimmerman et al.*, 1978]. Si nous supposons qu'en moyenne, un cinquième et deux tiers des carbones des NMHC oxydés sont convertis en CO dans les environnements à NO faible et à NO élevé, respectivement, et si nous supposons que seulement 100 Tg/an de NMHC biogéniques sont produits dans des régions où le niveau de NO est élevé, nous estimons alors à environ 300 Tg(CO)/an la production de CO par l'oxydation atmosphérique de NMHC biogéniques (continentaux et océaniques). Les NMHC anthropiques (combustibles fossiles et combustion de la biomasse) sont en règle générale émis dans des milieux où le niveau de NO_x est élevé, du fait que les sources responsables de l'émission d'hydrocarbures sont également sources de NO_x. Nous estimons par conséquent à environ 180 Tg(CO), la production de CO par oxydation de NMHC anthropiques. La fraction du carbone qui forme du CO dans le cas de l'oxydation du méthane par OH avoisine les 80-90% [*Logan et al.*, 1981]. Nous estimons sur la base de ces considérations qu'environ 2500-3000 Tg(CO) sont produits annuellement à l'échelle globale, soit par émission directe à la surface terrestre, soit à la suite de l'oxydation des hydrocarbures. Cette estimation est proche de celles proposées

Tableau II.9. Estimations des émissions globales de CO, NO_x, SO_x, CH₄ et des NMHC (Tg/an) par catégorie.

	Sources technologiques	Combustion de la biomasse	Sources biogéniques continentales*	Océans	Total
CO	383 ¹	730 ²	165 ¹	165 ¹	1440
NO ₂	72 ¹	18 ²	22 ¹	0.01 ⁵	112
SO ₂	184 ¹				184
CH ₄	132 ¹	54 ²	274 ²	10 ³	470
NMHC	97 ¹	53 ²	500 ¹	30-300 ⁶	750
<i>isoprène</i>	0	0	250 ¹	0	250
<i>terpènes</i>	0	0	147 ¹	0	147
<i>éthane</i>	8 ¹	12 ²	1 ⁷	1 ⁷	22
<i>éthylène</i>	5 ¹	17 ²	5 ⁷	10 ⁷	37
<i>propylène</i>	2 ¹	6 ²	1 ⁷	12 ⁷	21

* inclut les émissions animales, microbiennes et végétales

¹ cette étude

² cette étude; adapté de *Crutzen et al.* [1989]

³ *Cicerone and Oremland* [1988]

⁴ *Erickson* [1989]

⁵ cette étude; estimation dérivée de *Zafiriou and McFarland* [1981]

⁶ cette étude; estimation dérivée de *Donahue and Prinn* [1990]

⁷ *Ehhalt and Rudolph* [1984] et *Bonsang et al.* [1988]

antérieurement par *Logan et al.* [1981] et *Khalil and Rasmussen* [1990]. Environ 1800 Tg, soit les deux tiers de la source totale, sont le produit des activités humaines ou de sources contrôlées par l'homme. Nous ne pouvons bien entendu considérer ces nombres comme des estimations définitives; les modèles atmosphériques tels que le modèle IMAGES, qui tiennent compte simultanément de la chimie, du transport et des processus ayant lieu dans les nuages et à la surface terrestre, sont nécessaires pour raffiner notre connaissance du bilan global de CO.

Les incertitudes des flux donnés au tableau II.9 sont très élevées: environ un facteur trois ou d'avantage pour la combustion de la biomasse et les émissions biogéniques océaniques ou continentales. La source technologique est également très incertaine; les facteurs d'émission sont probablement plus variables que nous ne l'avons supposé dans cette étude. Nous disposons de très peu d'informations concernant l'Europe de l'Est, l'Union Soviétique, la Chine et le Tiers-Monde. Les pertes de gaz naturel, qui apparaissent pourtant comme une contribution importante au bilan du méthane et d'autres alcanes légers n'ont encore fait l'objet d'aucune étude systématique.

De grands efforts de modélisation devront être entrepris dans le futur pour améliorer notre connaissance des échanges Terre-atmosphère de gaz en trace. Sur le plan pratique, nous voyons les diverses possibilités suivantes de raffinement de l'étude que nous avons effectuée (nous nous limitons ici aux émissions biosphériques continentales).

Tout d'abord, une paramétrisation plus fiable de la Productivité Primaire Nette (NPP) doit être développée. Le modèle de Miami sous-estime en effet nettement la NPP annuelle dans les régions boréales [voir par exemple, *Fung et al.*, 1983; *Heimann and Keeling*, 1989]. Des collaborations doivent être établies avec les équipes de recherche qui étudient le cycle du carbone. La variation saisonnière de la NPP devra aussi être établie de manière plus précise. Les données prises par satellite du Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) pourraient être employées à cette fin, ou pour déterminer la densité de biomasse des feuilles.

Il serait également utile d'exploiter les données de la FAO ou des Nations Unies relatives à la répartition géographique des types de sols, des cultures et de l'utilisation des engrais, de manière à affiner la paramétrisation de la source de NO par les sols, ainsi que le calcul de la NPP. Des données globales de variations diurnes de la température à la surface devraient être utilisées pour calculer les émissions fortement dépendantes de la température, comme les émissions d'hydrocarbures et de NO. Des modèles atmosphériques (GCM ou modèles du type IMAGES) devront être utilisés pour prédire le cycle diurne de l'intensité de la radiation reçue à la surface, qui tiennent compte de la présence des nuages. Ceci permettra alors de mieux déterminer les variations diurnes des émissions d'isoprène et d'autres composés.

Il existe un besoin très pressant de données de répartition des espèces végétales plus détaillées que par exemple les cartes d'écosystèmes de *Olson et al.* [1983; 1985]. Le problème n'est pas tant celui de la résolution spatiale des données (0.5° en ce qui concerne les écosystèmes de *Olson et al.*), que celui de la connaissance de la composition des écosystèmes, dont la variabilité exige que l'on dispose de la répartition d'un grand nombre de sous-écosystèmes.

Dans le but de déterminer la réponse des échanges biosphère-atmosphère à des changements globaux (variations du climat et de la teneur de l'atmosphère en CO_2), il est important de pouvoir estimer l'impact de ces variations sur la NPP et sur la répartition des écosystèmes. Il faut donc élaborer des paramétrisations dynamiques de la biosphère. La NPP, la densité de la biomasse, la composition de la végétation, etc., doivent être calculées comme fonctions des paramètres climatiques, du CO_2 atmosphérique et d'autres grandeurs. L'effet des activités humaines, comme la déforestation, devra être pris en compte.

CHAPITRE III

TRANSPORT ATMOSPHERIQUE DES ESPECES CHIMIQUES

CHAPITRE III

TRANSPORT ATMOSPHERIQUE DES ESPECES CHIMIQUES

1. L'équation de transport advection/diffusion en coordonnées σ

a. Forme générale de l'équation de continuité

L'équation de conservation d'une grandeur scalaire diffusive tri-dimensionnelle ψ dans un système arbitraire de coordonnées curvilignes s'écrit [Gal-Chen and Somerville, 1975; Yamartino et al., 1992]

$$\frac{\partial}{\partial t}(G\rho\psi) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \bar{x}^i}(G\rho v^i\psi - G\rho(\mathbf{K}\cdot\nabla)^i\psi) = 0 \quad (\text{III.1})$$

où

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = \text{la densité de l'air} \\ v^i = \frac{d\bar{x}^i}{dt} = \text{la composante } i \text{ de la vitesse} \\ \mathbf{K} = \text{le tenseur de diffusion} \\ G = \det\left(\frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^j}\right) = \text{le Jacobien de la transformation de coordonnées} \\ x^i \text{ (système cartésien)} \rightarrow \bar{x}^j \text{ (système curviligne)} \end{array} \right.$$

Si ψ représente le rapport de mélange (v/v) d'un traceur atmosphérique, la masse de la quantité du traceur dans un volume donné V vaut

$$M = \frac{m}{m_{air}} \int_V d\bar{x}^1 d\bar{x}^2 d\bar{x}^3 G\rho\psi \quad (\text{III.2})$$

où m et m_{air} sont la masse moléculaire du traceur et la masse moléculaire moyenne de l'air, de sorte que

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{m}{m_{air}} \int_V d\bar{x}^1 d\bar{x}^2 d\bar{x}^3 \frac{\partial}{\partial t}(G\rho\psi) \\ &= -\frac{m}{m_{air}} \int_V d\bar{x}^1 d\bar{x}^2 d\bar{x}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \bar{x}^i}(G\rho v^i\psi - G\rho(\mathbf{K}\cdot\nabla)^i\psi) \end{aligned}$$

en vertu de (III.1). Cette dernière intégrale de volume se réduit tout naturellement à

l'intégrale de surface du flux

$$-\frac{m}{m_{air}} \mathbf{n} \cdot (G \rho \mathbf{v} \psi - G \rho \mathbf{K} \cdot \nabla \psi) \quad (\text{III.3})$$

où \mathbf{n} est la normale extérieure au bord du domaine V .

b. L'équation de continuité en coordonnées σ .

Prenons x , y et z pour coordonnées du système cartésien local. Les axes x et y pointent vers l'est et le nord dans le plan horizontal, et z est l'altitude au-dessus du niveau de la mer. Choisissons pour le système de coordonnées curvilignes, les coordonnées λ , ϕ et σ . λ est la longitude (vers l'est), ϕ est la latitude (vers le nord), et σ [Phillips, 1957] est défini par

$$\sigma \equiv \frac{p - p_t}{p_s - p_t}$$

p , p_s et p_t sont la pression de l'air au point (x, y, z) , la pression de surface en dessous du point, et une pression constante partout inférieure à p_s (par exemple, $p_t = 0$, ou $p_t = 50$ mbars).

Soient R et g le rayon de la Terre et l'accélération de la pesanteur à la surface, respectivement. Les déplacements infinitésimaux suivant les trois directions orthogonales du système cartésien sont

$$dx = R \cos \phi d\lambda$$

$$dy = R d\phi$$

$$\begin{aligned} dz &= -\frac{1}{\rho g} dp \quad (\text{loi hydrostatique}) \\ &= -\frac{1}{\rho g} [(p_s - p_t) d\sigma + \sigma dp_s] \\ &= -\frac{p_s - p_t}{\rho g} d\sigma - \frac{\sigma}{\rho g} \frac{\partial p_s}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{\sigma}{\rho g} \frac{\partial p_s}{\partial \phi} d\phi - \frac{\sigma}{\rho g} \frac{\partial p_s}{\partial t} dt \end{aligned}$$

Notons

$$p_{st} \equiv p_s - p_t$$

La matrice de transformation de coordonnées est donc

$$T \equiv \left(\frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^j} \right) = \begin{pmatrix} R \cos \phi & 0 & 0 \\ 0 & R & 0 \\ -\frac{\sigma}{\rho g} \frac{\partial p_{st}}{\partial \lambda} & -\frac{\sigma}{\rho g} \frac{\partial p_{st}}{\partial \phi} & -\frac{p_{st}}{\rho g} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

et son inverse se calcule aisément

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial \bar{x}^k}{\partial x^l} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{R \cos \phi} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{R} & 0 \\ -\sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} & -\sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} & -\frac{\rho g}{p_{st}} \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

où nous avons utilisé la relation

$$d\sigma = -\frac{\rho g}{p_{st}} dz - \sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} dx - \sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} dy - \sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial t} dt \quad (\text{III.6})$$

Le Jacobien de la transformation vaut donc

$$G \equiv \det \left(\frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^j} \right) = -R^2 \cos \phi \frac{p_{st}}{\rho g} \quad (\text{III.7})$$

Soient

$$\begin{aligned} \dot{\lambda} &\equiv \frac{d\lambda}{dt} \\ \dot{\phi} &\equiv \frac{d\phi}{dt} \\ \dot{\sigma} &\equiv \frac{d\sigma}{dt} \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Utilisons l'équation (III.7) pour récrire l'équation de continuité (III.1), que nous divisons par $-R^2/g \cos \phi p_{st}$,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial t} (p_{st} \psi) \\
& + \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial \lambda} (p_{st} \dot{\lambda} \psi) + \frac{1}{p_{st} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} (p_{st} \cos \phi \dot{\phi} \psi) + \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} \psi) \\
& - \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial \lambda} (p_{st} (\mathbf{K} \cdot \nabla)^\lambda \psi) - \frac{1}{p_{st} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} (p_{st} \cos \phi (\mathbf{K} \cdot \nabla)^\phi \psi) \\
& - \frac{\partial}{\partial \sigma} ((\mathbf{K} \cdot \nabla)^\sigma \psi) = 0
\end{aligned} \tag{III.9}$$

c. Les composantes du vent et de la diffusion en coordonnées σ .

Les composantes de la vitesse dans le système de coordonnées (λ, ϕ, σ) sont liées à ses composantes (u, v, w) dans le système cartésien par (cfr. équation (III.6))

$$\begin{aligned}
\dot{\lambda} &= \frac{1}{R \cos \phi} u \\
\dot{\phi} &= \frac{1}{R} v \\
\dot{\sigma} &= -\sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial t} - \sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} u - \sigma \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} v - \frac{\rho g}{p_{st}} w
\end{aligned} \tag{III.10}$$

Soient K^{kl} les composantes du tenseur de diffusion dans le système cartésien. Ses composantes dans le système de coordonnées curvilignes leur sont liées par

$$\tilde{K}^{ij} = \sum_{kl} K^{kl} \frac{\partial \bar{x}^i}{\partial x^k} \frac{\partial \bar{x}^j}{\partial x^l}$$

Supposons que la matrice des coefficients de diffusion est symétrique. On déduit alors les expressions suivantes:

$$\tilde{K}^{11} = \frac{1}{R^2 \cos^2 \phi} K^{11} \tag{III.11a}$$

$$\tilde{K}^{22} = \frac{1}{R^2} K^{22} \tag{III.11b}$$

$$\tilde{K}^{31} = \tilde{K}^{13} = -\frac{\rho g}{p_{st} R \cos \phi} K^{13} - \frac{\sigma}{R \cos \phi} \left[K^{11} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} \right) + K^{12} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} \right) \right] \quad (\text{III.11c})$$

$$\tilde{K}^{32} = \tilde{K}^{23} = -\frac{\rho g}{p_{st} R} K^{23} - \frac{\sigma}{R} \left[K^{12} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} \right) + K^{22} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} \right) \right] \quad (\text{III.11d})$$

$$\begin{aligned} \tilde{K}^{33} = & \left(\frac{\rho g}{p_{st}} \right)^2 K^{33} + \frac{\rho g \sigma}{p_{st}} \left[K^{13} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} \right) + K^{23} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} \right) \right] \\ & + \sigma^2 \left[K^{11} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} \right)^2 + 2 K^{12} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} \right) + K^{22} \left(\frac{\partial \ln p_{st}}{\partial y} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{III.11e})$$

d. Forme simplifiée de l'équation de continuité ; forme advective.

Notons que dans l'atmosphère, les composantes non-diagonales du tenseur de diffusion K sont généralement plus faibles que ses composantes diagonales (ceci peut ne pas être exact, par exemple, dans la région de la tropopause ou au-dessus de régions à relief prononcé). Nous supposons dans la suite que ces termes sont négligeables, c.-à-d.,

$$\tilde{K}^{ij} \approx 0 \quad \text{pour } i \neq j \quad (\text{III.12})$$

Introduisons (III.10), (III.11) et (III.12) dans l'équation de continuité (III.9) :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial t} (p_{st} \psi) + \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial x} (p_{st} u \psi) + \frac{1}{p_{st} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} (p_{st} \cos \phi v \psi) + \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} \psi) \\ & - \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial x} \left(p_{st} K^{xx} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \frac{1}{p_{st} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} \left(p_{st} \cos \phi K^{yy} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(K^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

avec

$$K^\sigma \equiv \left(\frac{\rho g}{p_{st}} \right)^2 K^{zz} \quad (\text{III.14})$$

L'équation de continuité de l'air s'obtient en prenant $\psi \equiv 1$ dans (III.13) :

$$\frac{1}{p_{st}} \frac{\partial p_{st}}{\partial t} + \frac{1}{p_{st}} \frac{\partial}{\partial x}(p_{st} u) + \frac{1}{p_{st} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y}(p_{st} \cos \phi v) + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} = 0 \quad (\text{III.15})$$

Multiplions cette dernière équation par ψ et soustrayons le résultat à l'équation (III.13). Nous obtenons ainsi la forme advective de l'équation de continuité

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + u \frac{\partial \psi}{\partial x} + v \frac{\partial \psi}{\partial y} + \sigma \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} + \text{diffusion} = 0 \quad (\text{III.16})$$

ou encore,

$$\frac{d\psi}{dt} + \text{diffusion} = 0 \quad (\text{III.17})$$

avec

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (\text{III.18})$$

Notons que si les équations (III.13) et (III.16) sont strictement équivalentes dans l'atmosphère réelle (en vertu de (III.15)), il peut ne pas en être de même lorsque ces équations sont discrétisées en vue de leur résolution dans un modèle atmosphérique. Par exemple, les vents utilisés par les modèles peuvent ne pas satisfaire l'équation (III.15) de conservation de la masse; de plus, les méthodes numériques utilisées pour résoudre (III.13) et (III.16) sont généralement sensiblement différentes. Ainsi, les propriétés des solutions obtenues par ces méthodes diffèrent selon le choix de la forme de l'équation de continuité que l'on discrétise. En particulier, on peut voir que $\psi \equiv 1$ est toujours solution de (III.16), ce qui n'est en général pas assuré pour l'équation (III.13). Par contre, la conservation de la masse du traceur n'est généralement pas satisfaite par les méthodes qui résolvent la forme advective de l'équation de continuité.

e. Conditions aux limites inférieure et supérieure

On peut dériver de (III.3) l'expression du flux massique dans la direction verticale (par unité de surface) :

$$\Phi_{\sigma} = -\frac{m}{m_{air}} \frac{p_{st}}{g} \left(\dot{\sigma} \psi - K^{\sigma} \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} \right) \quad (\text{III.19})$$

Dans (III.19), un flux positif est dirigé vers le haut. Notons que la vitesse verticale s'annule à la surface terrestre comme au sommet de l'atmosphère :

$$\dot{\sigma} = 0 \quad \text{en } \sigma = 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{III.20})$$

La condition à la limite inférieure (la surface) s'exprime donc

$$\frac{m}{m_{air}} \frac{p_{st}}{g} K^{\sigma} \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} = -\frac{m}{m_{air}} \rho v_d \psi + \frac{m}{N_{AV}} \Phi_{em}$$

ou encore

$$\frac{p_{st}}{g} K^{\sigma} \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} = -\rho v_d \psi + \frac{m_{air}}{N_{AV}} \Phi_{em} \quad (\text{III.21})$$

où N_{AV} dénote le nombre d'Avo-Gadro, et v_d et Φ_{em} sont la vitesse de déposition et le flux d'émission (nombre de molécules émises par unité de surface) à la surface pour l'espèce chimique considérée. La condition à la limite supérieure (le sommet de l'atmosphère) s'exprime d'une manière analogue à (III.21), sans le terme de déposition.

2. Résolution numérique de l'équation de continuité des traceurs

a. Introduction. Choix du schéma de transport

La résolution de l'équation de continuité d'un traceur (l'équation (III.13) ou (III.16)) est un problème beaucoup trop complexe pour être abordée analytiquement. Le recours à des méthodes numériques est donc indispensable. Celles-ci doivent être des outils capables de prédire l'évolution dans le temps des distributions de gaz en trace soumis simultanément à de l'advection, de la diffusion et d'autres processus physiques ou chimiques.

Si de nombreux schémas numériques de résolution de l'équation de l'advection ou de l'équation de la diffusion ont été développés et proposés dans la littérature scientifique (pour une revue de ces méthodes, voir, par exemple, *Press et al.* [1986]; *Rood* [1987]), seuls un petit nombre d'entre eux sont applicables au problème qui nous occupe. Les solutions numériques prédites par ces méthodes doivent avoir les propriétés suivantes:

- la stabilité
- la précision
- un coût informatique modéré
- la conservation de la masse des traceurs
- la préservation du signe ou de la monotonie

Bien entendu, aucune méthode parfaite et universelle n'existe qui réunisse toutes ces propriétés, et seul un compromis est possible. Plus précisément, le grand nombre de points de grille (ou de boîtes) que comporte un modèle atmosphérique global à trois dimensions (quelques 60000 pour le modèle IMAGES) et le nombre relativement élevé (plusieurs dizaines) de constituants chimiques qu'un modèle de chimie de l'atmosphère doit pouvoir traiter simultanément limite dans la pratique, pour des raisons de coût informatique, la longueur des simulations que l'on peut effectuer. Le nombre de pas de temps, c.-à-d., le nombre d'états successifs des variables du système que le modèle peut calculer au cours d'une simulation, n'est donc pas illimité. Cependant, dès lors que l'on veut étudier l'évolution annuelle des distributions des espèces chimiques, ou simplement si on désire que l'atmosphère simulée par le modèle atteigne un état proche de l'équilibre, la durée d'une simulation doit être d'au moins une voire plusieurs années. Dans ce cas, l'adoption de tout pas de temps du modèle inférieur à un minimum d'environ plusieurs heures (durant l'entièreté de la simulation) rendrait prohibitif le coût informatique du modèle dans l'état actuel de la technologie informatique. Comme nous allons le voir, cet argument simple limite d'emblée considérablement l'étendue des choix possibles de méthodes numériques de transport pour un modèle comme IMAGES.

Considérons d'abord les schémas d'advection. Pour la facilité de la discussion, nous nous limiterons aux modèles uni-dimensionnels; voir, par exemple, *Press et al.* [1986], pour une discussion des propriétés des schémas multidimensionnels. La condition typique de

stabilité (c.-à-d., d'applicabilité) de la plupart des méthodes eulériennes est que le nombre de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL, aussi appelé nombre de Courant) satisfasse la condition

$$\frac{|u| \Delta t}{\Delta x} \leq C \quad (\text{III.22})$$

où Δt et Δx sont les incréments temporel et spatial du modèle, u est la vitesse, et C est une constante inférieure ou égale à l'unité, dépendant du schéma. Cette condition s'applique aux méthodes les plus couramment utilisées, telles que les méthodes de Lax, upwind, leap-frog, Lax-Wendrof (voir par exemple, *Brasseur and Madronich* [1992]), ainsi qu'à des schémas plus élaborés, comme ceux proposés par *Russel and Lerner* [1981], *Smolarkiewicz* [1983; 1984], *Bott* [1989], *Tremback et al.* [1987], *Prather* [1986], etc.

La condition CFL rend ces méthodes inutilisables pour un modèle global à trois dimensions comme IMAGES, dès que le pas de temps souhaité excède environ une heure. Les vents zonaux à 85° de latitude dépassent en effet fréquemment les 15 m/s dans la basse stratosphère [*Trenberth and Olson*, 1988b]. Supposons un incrément de 5° dans la direction zonale. Le pas de temps requis par la condition CFL est alors limité (on suppose $C=1$) par

$$\Delta t < \left| \frac{\Delta x}{u} \right| = 3230 \text{ secondes,}$$

soit moins d'une heure.

Considérons maintenant les schémas de diffusion. La condition de stabilité de la méthode dite FTCS ("Forward-in-time and centered-in-space"), qui vaut aussi pour d'autres schémas plus complexes s'écrit

$$\frac{2K\Delta t}{(\Delta x)^2} < C \quad (\text{III.23})$$

où D est le coefficient de diffusion et C est à nouveau une constante inférieure ou égale à un, dépendant du schéma considéré. Evaluons ce qu'implique cette condition dans le cas de la diffusion verticale dans la couche limite planétaire, où K dépasse le plus souvent $1 \text{ m}^2/\text{s}$, et prenons $\Delta x = 35$ mètres (c'est la distance approximative entre les deux premiers niveaux de IMAGES) et $C = 1$. Il vient

$$\Delta t < \frac{(\Delta x)^2}{2K} = 612 \text{ secondes,}$$

soit environ dix minutes. D'autres schémas, comme la méthode semi-implicite (Cranck-Nicholson) sont inconditionnellement stables, mais ne garantissent pas la préservation du signe de la solution, sauf lorsqu'une condition comme (III.23) est remplie. Les concentrations négatives sont cependant inacceptables lorsque les constituants transportés interagissent de manière non-linéaire, comme c'est le cas lorsque des réactions chimiques sont présentes.

Nous sommes donc amenés à considérer d'autres méthodes, pour lesquelles les conditions de type (III.22) ou (III.23) ne sont pas nécessaires à la stabilité de la solution, ou à la préservation de son signe. Nous considérerons d'abord, dans la section suivante, un schéma eulérien implicite, qui traite l'advection et la diffusion simultanément. Ce schéma assure la stabilité inconditionnelle, une conservation rigoureuse de la masse du traceur, la préservation du signe et un coût informatique relativement modéré. Nous verrons plus loin que la méthode peut être généralisée pour tenir compte également de processus convectifs rapides (section 3). L'imposition des conditions aux limites des traceurs (flux, déposition, concentration) s'opère également d'une manière très naturelle. Ce schéma est cependant seulement exact au premier ordre dans le temps et au second d'ordre dans l'espace. La diffusion numérique produite par ce schéma est par conséquent très importante. Pour cette raison, nous considérerons ensuite une méthode semi-lagrangienne d'advection. Ce schéma de conception neuve assure la stabilité, la précision (l'ordre d'exactitude peut être choisi) et la préservation de la monotonie (qui implique la préservation du signe pour des grandeurs advectées définies positives). Les inconvénients de cette dernière méthode sont un coût informatique plus élevé et la perte de la conservation rigoureuse de la masse, caractéristique des méthodes semi-lagrangiennes. Ce n'est de plus qu'un schéma d'advection; les autres composantes de l'équation de continuité (diffusion, transport convectif et chimie) doivent être traités séparément, par exemple au moyen de la méthode eulérienne que nous avons mentionnée et qui fait l'objet de la section suivante.

b. Un schéma eulérien

Notre point de départ est l'équation de continuité (III.13). Cette forme de l'équation de continuité présente l'avantage d'être écrite en termes de dérivées des flux ("flux-form continuity equation") et est donc plus conservative que sa forme advective (III.16). Rajoutons à l'équation un terme de source photo-chimique, composé d'une production P et d'un taux de destruction β . Réarrangeons le premier terme de (III.13) qui devient ainsi

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \ln p_{sr}}{\partial t} + \frac{1}{p_{sr}} \frac{\partial}{\partial x} (p_{sr} u \psi) + \frac{1}{p_{sr} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} (p_{sr} \cos \phi v \psi) \\ & + \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} \psi) - \frac{1}{p_{sr}} \frac{\partial}{\partial x} \left(p_{sr} K^{xx} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \mp \frac{1}{p_{sr} \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} \left(p_{sr} \cos \phi K^{yy} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(K^{\sigma} \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} \right) = \frac{P}{\rho} - \beta \psi \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

Définissons maintenant les grandeurs suivantes :

$$u' \equiv p_{st} u \quad , \quad v' \equiv p_{st} \cos\phi v$$

$$\beta' \equiv \beta + \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial t} \quad (III.25)$$

$$\tilde{K}^x \equiv p_{st} K^{xx} \quad , \quad \tilde{K}^y \equiv p_{st} \cos\phi K^{yy}$$

et

$$\Delta x_k \equiv R \cos\phi \Delta \lambda_k \equiv R \cos\phi (\lambda_k - \lambda_{k-1})$$

$$\Delta y_i \equiv R \Delta \phi_i \equiv R (\phi_i - \phi_{i-1}) \quad (III.26)$$

$$\Delta \sigma_j \equiv \sigma_j - \sigma_{j-1}$$

où R est le rayon de la Terre, et Δx_k , Δy_i et $\Delta \sigma_k$ (< 0) sont les espacements dans les directions x, y et z entre les points de grille du modèle. Choisissons d'écrire les dérivées spatiales dans l'équation (III.24) comme différences centrées dans l'espace (k, i, j) , où k, i et j sont les indices de longitude, latitude, respectivement. La forme discrétisée de (III.24) est alors

$$\begin{aligned} & \frac{\psi^{t+\Delta t} - \psi^t}{\Delta t} + \frac{1}{p_{st}} \frac{(u'\psi)_{k+1} - (u'\psi)_{k-1}}{\Delta x_k + \Delta x_{k+1}} + \frac{1}{p_{st} \cos\phi} \frac{(v'\psi)_{i+1} - (v'\psi)_{i-1}}{\Delta y_i + \Delta y_{i+1}} \\ & + \frac{(\dot{\sigma}\psi)_{j+1} - (\dot{\sigma}\psi)_{j-1}}{\Delta \sigma_j + \Delta \sigma_{j+1}} - \frac{1}{p_{st}} \frac{\left(\tilde{K}^x \frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{k+1/2} - \left(\tilde{K}^x \frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{k-1/2}}{(\Delta x_k + \Delta x_{k+1})/2} \\ & - \frac{1}{p_{st} \cos\phi} \frac{\left(\tilde{K}^y \frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{i+1/2} - \left(\tilde{K}^y \frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{i-1/2}}{(\Delta y_i + \Delta y_{i+1})/2} - \frac{\left(K^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial \sigma}\right)_{j+1/2} - \left(K^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial \sigma}\right)_{j-1/2}}{(\Delta \sigma_j + \Delta \sigma_{j+1})/2} \\ & + \beta' \psi + \frac{P}{\rho} = 0 \end{aligned} \quad (III.27)$$

où par exemple, $k+1/2$ désigne le point à mi-distance entre les points k et k+1, situé à une longitude $\lambda_k + \Delta \lambda_{k+1}/2$. Δt est le pas de temps utilisé. Tous les indices omis sont par défaut,

k, i, j et $t + \Delta t$. Définissons les grandeurs

$$\begin{cases} \Delta \bar{x}_k = \frac{1}{2} (\Delta x_k + \Delta x_{k+1}) p_{st} \\ \Delta \bar{y}_i = \frac{1}{2} (\Delta y_i + \Delta y_{i+1}) p_{st} \cos \phi \\ \Delta \bar{\sigma}_j = \frac{1}{2} (\Delta \sigma_j + \Delta \sigma_{j+1}) \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

L'équation (III.27) devient

$$\begin{aligned} \psi^{t+\Delta t} - \psi^t + \frac{\Delta t}{2 \Delta \bar{x}_k} (u'_{k+1} \psi_{k+1} - u'_{k-1} \psi_{k-1}) + \frac{\Delta t}{2 \Delta \bar{y}_i} (v'_{i+1} \psi_{i+1} - v'_{i-1} \psi_{i-1}) \\ + \frac{\Delta t}{2 \Delta \bar{\sigma}_j} (\dot{\sigma}'_{j+1} \psi_{j+1} - \dot{\sigma}'_{j-1} \psi_{j-1}) \\ - \frac{\Delta t}{\Delta \bar{x}_k} \left[\bar{K}^x_{k+1/2} \left(\frac{\psi_{k+1} - \psi_k}{\Delta x_{k+1}} \right) - \bar{K}^x_{k-1/2} \left(\frac{\psi_k - \psi_{k-1}}{\Delta x_k} \right) \right] \\ - \frac{\Delta t}{\Delta \bar{y}_i} \left[\bar{K}^y_{i+1/2} \left(\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{\Delta y_{i+1}} \right) - \bar{K}^y_{i-1/2} \left(\frac{\psi_i - \psi_{i-1}}{\Delta y_i} \right) \right] \\ - \frac{\Delta t}{\Delta \bar{\sigma}_j} \left[K^\sigma_{j+1/2} \left(\frac{\psi_{j+1} - \psi_j}{\Delta \sigma_{j+1}} \right) - K^\sigma_{j-1/2} \left(\frac{\psi_j - \psi_{j-1}}{\Delta \sigma_j} \right) \right] \\ + \beta' \psi^{t+\Delta t} \Delta t - \frac{P}{\rho} \Delta t = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Définissons

$$\begin{aligned} A^x_k &= \frac{\Delta t}{\Delta \bar{x}_k} \left(-\frac{u'_{k-1}}{2} - \frac{\bar{K}^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) \\ B^x_k &= \frac{\Delta t}{\Delta \bar{x}_k} \left(\frac{\bar{K}^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} + \frac{\bar{K}^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) + \alpha^x \beta' \Delta t \\ C^x_k &= \frac{\Delta t}{\Delta \bar{x}_k} \left(\frac{u'_{k+1}}{2} - \frac{\bar{K}^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

$$F^x_k(\psi) = A^x_k \psi_{k-1} + B^x_k \psi_k + C^x_k \psi_{k+1}$$

et de manière analogue pour les directions y et σ . α^x , α^y , α^σ sont des constantes non-négatives satisfaisant

$$\alpha^x + \alpha^y + \alpha^\sigma = 1 \quad (\text{III.31})$$

Le système (III.29) peut s'écrire maintenant

$$\psi^{t+\Delta t}_{kij} + F^x_k(\psi) + F^y_i(\psi) + F^\sigma_j(\psi) = \psi^t_{kij} \quad (\text{III.32})$$

Notons la propriété qu'en l'absence de chimie, on a

$$\begin{aligned} A^x_k + B^x_k + C^x_k &= \frac{\Delta t}{2 \Delta \bar{x}_k} (u'_{k+1} - u'_{k-1}) + \alpha^x \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial t} \Delta t \\ &= \frac{\Delta t}{p_{st}} \left(\frac{\partial u'}{\partial x} \right)_k + \alpha^x \frac{\partial \ln p_{st}}{\partial t} \Delta t \end{aligned}$$

Des relations analogues valent pour les directions y et σ , de sorte que si le rapport de mélange au temps t est homogène ($\psi \equiv \text{constante}$), il ne restera constant au temps suivant que si l'équation de continuité de l'air (III.15) est vérifiée. La préservation d'un champ ψ constant n'est donc en pratique généralement pas assurée par ce type de schéma de transport.

Pour calculer la solution $\psi^{t+\Delta t}$, nous allons résoudre non pas le système complexe d'équations (III.32), mais procéder en trois étapes, une pour chaque direction de l'espace (méthode des directions alternées). Dans chacune des étapes, seul un des trois termes $F(\psi)$ est retenu, de sorte que (III.32) est remplacé par trois systèmes d'équations de transport unidimensionnels; par exemple,

$$\psi^*_{k.} + F^x_k(\psi^*) = \psi^t_{k.} \quad (\text{III.33})$$

$$\psi^{**}_i + F^y_i(\psi^{**}) = \psi^*_{.i} \quad (\text{III.34})$$

$$\psi^{t+\Delta t}_j + F^\sigma_j(\psi^{t+\Delta t}) = \psi^{**}_{.j} \quad (\text{III.35})$$

Bien entendu, cet ordre particulier de résolution n'est ni équivalent ni a priori préférable à aucun autre. On pourra par exemple changer cet ordre à chaque nouveau pas de temps, soit selon une séquence fixe, soit aléatoirement (voir, par exemple, *Yanenko* [1979], *McRae* [1982], ou *Carmichael et al.* [1986], concernant la méthode des pas fractionnaires).

Supposons que les termes chimiques P et β soient connus (donnés ou calculés précédemment). Les fonctions $F(\phi)$ dépendent donc linéairement des valeurs de ψ au point (k,i,j) ainsi qu'à deux points directement voisins. La résolution de (III.33), (III.34) ou (III.35) se ramène ainsi à la résolution d'un système tridiagonal (pour la direction σ) ou "quasi-tridiagonal" (directions x et y). Nous entendons par matrice quasi-tridiagonale, une matrice tridiagonale à laquelle s'ajoutent deux éléments non nuls, un à chaque extrémité de

l'anti-diagonale (ces éléments apparaissent à cause de la condition de cyclicité dans les directions λ et ϕ). La résolution de ces systèmes d'équations se fait au moyen de techniques informatiques courantes (voir par exemple, *Press et al.* [1986]; *Roach* [1972]).

Vérifions maintenant que chacune des étapes (III.33) à (III.35) menant au calcul de la solution $\psi^{t+\Delta t}$ conserve la masse intégrée du traceur en l'absence de chimie. La masse est donnée par (cfr. (III.2))

$$\begin{aligned} M &= \frac{m}{m_{air}} \int d\lambda d\phi d\sigma \frac{R^2 \cos\phi p_{st}}{g} \psi \\ &= \frac{m}{m_{air}} \frac{1}{g} \int dx dy d\sigma p_{st} \psi \end{aligned} \quad (III.36)$$

où l'intégrale est calculée sur toute l'atmosphère. Elle peut se calculer par

$$M = - \frac{m}{m_{air}} \frac{1}{g} \sum_{kij} \Delta x_{k+1/2} \Delta y_{i+1/2} \Delta \sigma_{j+1/2} (p_{st})_{ki} \psi_{kij} \quad (III.37)$$

Notons $\Delta M \equiv (\Delta M)_x + (\Delta M)_y + (\Delta M)_\sigma$, la différence $M^{t+\Delta t} - M^t$ de la masse globale du traceur aux temps t et $t+\Delta t$ prédite par le schéma, et K , I et J le nombre de longitudes, de latitudes et de niveaux σ du modèle. L'équation (III.33), par exemple (en l'absence des termes chimiques P et β , et si la pression de surface est constante dans le temps), implique

$$\begin{aligned} (\Delta M)_x &\sim \sum_{k=1}^K \Delta \bar{x}_k F_x^k(\psi^*) \\ &\sim \sum_{k=1}^K \left[\left(-\frac{u'_{k-1}}{2} - \frac{\bar{K}^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) \psi^*_{k-1} + \left(\frac{\bar{K}^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} + \frac{\bar{K}^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) \psi^*_k \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{u'_{k+1}}{2} - \frac{\bar{K}^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} \right) \psi^*_{k+1} \right] \end{aligned}$$

Utilisons les relations $\psi_0 = \psi_K$, $\psi_I = \psi_{K+I}$, et les relations analogues pour u_k et Δx_k , qui découlent de la cyclicité dans la direction zonale, pour trouver

$$\begin{aligned} (\Delta M)_x &\sim \sum_{k=1}^K \left[\left(-\frac{u'_k}{2} + \frac{K^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} \right) \psi^*_k + \left(-\frac{K^x_{k+1/2}}{\Delta x_{k+1}} - \frac{K^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) \psi^*_k \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{u'_k}{2} + \frac{K^x_{k-1/2}}{\Delta x_k} \right) \psi^*_k \right] = 0 \end{aligned}$$

Un calcul similaire permettrait de montrer aussi $(\Delta M)_y = 0$, à condition de faire courir l'indice de latitude, i , de 1 à $2I$ (au lieu de I), c.-à-d. si les longitudes (d'indice k qui court de 1 à $K/2$ au lieu de K) sont vues comme des sections de l'atmosphère couvrant une circonférence terrestre entière (la latitude varie ainsi, par exemple, de $-\pi/2$ à $+3\pi/2$). Ces précautions

permettent d'exprimer la condition de cyclicité dans la direction méridionale comme $\psi_0 = \psi_{2l}$ et $\psi_1 = \psi_{2l+1}$.

Calculons la variation de la masse résultant du transport vertical :

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta M)_\sigma}{\Delta t} &= -\frac{m}{m_{air}} \frac{1}{g} \sum_{ki} \Delta x_{k+1/2} \Delta y_{i+1/2} (p_{st})_{ki} \sum_{j=1}^J \Delta \tilde{\sigma}_j (-F_j^\sigma(\psi)) \\ &= \frac{m}{m_{air}} \frac{1}{g} \sum_{ki} S_{ki}(p_{st})_{ki} \sum_{j=1}^J \left[\left(-\frac{\dot{\sigma}_{j-1}}{2} + \frac{K_{j-1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_j} \right) \psi_{j-1} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{K_{j+1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_{j+1}} + \frac{K_{j-1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_j} \right) \psi_j + \left(\frac{\dot{\sigma}_{j+1}}{2} - \frac{K_{j+1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_{j+1}} \right) \psi_{j+1} \right] \end{aligned}$$

où nous avons défini l'élément de surface $S_{ki} \equiv \Delta x_{k+1/2} \Delta y_{i+1/2}$.

Utilisons (III.20) pour trouver finalement,

$$\frac{(\Delta M)_\sigma}{\Delta t} = \frac{m}{m_{air}} \frac{1}{g} \sum_{ki} S_{ki}(p_{st})_{ki} \left[\frac{K_{1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_1} (\psi_1 - \psi_0) - \frac{K_{J+1/2}^\sigma}{\Delta \sigma_{J+1}} (\psi_{J+1} - \psi_J) \right] \quad (III.38)$$

On peut imposer les conditions aux limites du traceur ψ , soit en se donnant la concentration du traceur à la surface (ψ_0) ou au sommet (ψ_{J+1}), soit en imposant un flux (c.-à-d., un gradient) et/ou une vitesse de déposition. Dans ce dernier cas, ψ_0 et ψ_{J+1} peuvent se calculer (cfr. (III.21)) par

$$\frac{p_{st}}{g} K_{1/2}^\sigma \frac{\psi_1 - \psi_0}{\Delta \sigma_1} = -\rho_0 v_d \psi_0 + \frac{m_{air}}{N_{AV}} \Phi_{ém.} \quad (III.39)$$

$$\frac{p_{st}}{g} K_{J+1/2}^\sigma \frac{\psi_{J+1} - \psi_J}{\Delta \sigma_{J+1}} = \frac{m_{air}}{N_{AV}} \Phi_{sommet}$$

où v_d et $\Phi_{ém.}$ ont la même signification que dans (III.21), et Φ_{sommet} est le flux sortant de l'atmosphère au sommet du modèle. Intégrons (III.39) dans (III.38) :

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = \sum_{ki} S_{ki} \left[-\frac{m}{m_{air}} \rho_0 v_d \psi_0 + \frac{m}{N_{AV}} \Phi_{ém.} - \frac{m}{N_{AV}} \Phi_{sommet} \right]$$

Nous reconnaissons dans cette équation, l'évaluation de l'intégrale de surface des flux entrants et sortants du domaine.

En résumé, nous avons développé une méthode de transport advection/diffusion eulérienne implicite, qui fait usage de la méthode des directions alternées pour contourner le problème de la résolution du transport multidimensionnel. Le schéma est inconditionnellement stable et est exact jusqu'au second ordre dans l'espace (parce que les dérivées spatiales ont été exprimées comme différences centrées) et jusqu'au premier ordre dans le temps. Un

schéma semi-implicite (du type Cranck-Nicholson), du second ordre dans le temps, pourrait être construit en remplaçant (III.33)-(III.35) par

$$\psi^*_k + \frac{1}{3} (F^x_k(\psi^*) + F^y_i(\psi^*) + F^o_j(\psi^*)) = \psi^*_k$$

$$\psi^{**}_i + \frac{1}{3} (F^x_k(\psi^*) + F^y_i(\psi^{**}) + F^o_j(\psi^*)) = \psi^*_i$$

$$\psi^{t+\Delta t}_j + \frac{1}{3} (F^x_k(\psi^{**}) + F^y_i(\psi^{**}) + F^o_j(\psi^{t+\Delta t})) = \psi^{**}_j$$

Cependant, si le schéma semi-implicite est inconditionnellement stable [Press et al., 1986; Smith, 1965], il ne garantit pas la préservation du signe de ψ et est donc peu praticable dans les modèles de chimie/transport lorsque le pas de temps que l'on désire utiliser est grand.

Notre schéma eulérien implicite conserve rigoureusement la masse totale du traceur, mais manque généralement de préserver au cours du temps un rapport de mélange homogène. Remarquons que nous aurions pu tout aussi bien prendre comme point de départ la forme advective de l'équation de continuité (III.16) plutôt que (III.13). Dans ce cas, les développements que nous avons exposés demeurent valables, sauf que les termes $u'_{k\pm 1}$, $v'_{i\pm 1}$ et β' doivent être remplacés par u_k , v_i et β dans (III.29) et (III.30). En conséquence, la somme $A^x_k + B^x_k + C^x_k$ est nulle en l'absence de chimie, et la méthode préserve donc inconditionnellement une solution homogène. Par contre, un terme proportionnel à l'intégrale de volume de la divergence du vent s'ajoute à la variation $\Delta M/\Delta t$ de la masse du traceur. Autrement dit, cette méthode n'est conservative que si les champs dynamiques satisfont rigoureusement l'équation de continuité de l'air (III.15).

c. Un schéma semi-lagrangien.

L'approche semi-lagrangienne, comme l'approche purement lagrangienne, fait appel à la notion de trajectoires des particules d'air. Au lieu de résoudre l'équation de transport advectif (cfr. équation (III.16))

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \psi = 0 \quad (\text{III.40})$$

(où $\mathbf{v} \equiv dx/dt$ est le vecteur vitesse), on utilise son corollaire

$$\psi(x,t) = \psi(x_0,t_0) \quad (\text{III.41})$$

avec

$$x = x_0 + \int_{t_0}^t dt v \quad (\text{III.42})$$

L'équation (III.41) avec (III.40) est équivalente à (III.40). Elle exprime que la valeur de ψ dans une particule d'air présente en x au temps t est identique à celle à un instant précédent t_0 à l'endroit x_0 où se trouvait la particule d'air. Autrement dit, ψ est conservé le long des trajectoires définies par les vents (III.42).

Les modèles *lagrangiens* calculent à chaque nouveau pas de temps les nouvelles positions de particules d'air (au moyen de (III.42)), qui restent les mêmes tout au long de la simulation. Les modèles *semi-lagrangiens*, par contre, se définissent une grille spatiale (une fois pour toutes), et calculent à chaque pas de temps (t) les positions au temps précédent (t_0) des particules d'air occupant les points x_i de la grille au temps t . L'évaluation de $\psi(x,t)$ se fait alors par interpolation de $\psi(x_0,t_0)$ à partir des valeurs de ψ en t_0 aux points de la grille voisins de x_0 . Des procédures diverses ont été proposées pour résoudre les problèmes du calcul des trajectoires et de l'interpolation (voir, par exemple, *Williamson and Rash* [1989]; *Staniforth and Côté* [1991]). Les interpolateurs linéaires ont le double avantage de la simplicité et de l'assurance de la préservation du signe de la solution. Ils sont cependant peu précis et produisent une forte diffusion implicite. La préservation au cours de l'advection de forts gradients du champ advecté exige l'emploi de méthodes d'ordre supérieur. Des techniques complexes doivent alors être invoquées si l'on veut assurer la conservation de la monotonie de la solution, c.-à-d., éviter l'apparition d'oscillations indésirables de la solution dans les régions de forts gradients ("under- et overshoots"); ces oscillations peuvent se traduire par des concentrations négatives quand le champ advecté est la concentration d'une espèce chimique.

La méthode semi-lagrangienne que nous allons exposer se base sur une approche neuve et alternative du problème de l'interpolation, proposée par *Smolarkiewicz and Rash* [1991] (voir aussi *Smolarkiewicz and Grell* [1991]; *Smolarkiewicz and Pudykiewicz* [1991]). Une classe entière de schéma semi-lagrangiens peut en effet être construite sur l'idée, déjà avancée par *Ritchie* [1986] et généralisée par *Smolarkiewicz*, de ramener l'interpolation semi-lagrangienne à la résolution d'un problème d'advection particulièrement simple, qui peut s'effectuer à l'aide d'un vaste choix d'algorithmes existants. L'intérêt de cette approche est que les propriétés de l'algorithme d'advection, telles que l'ordre d'exactitude, ou par exemple la conservation de la monotonie, se transmettent inchangées à la technique d'interpolation dérivée de cet algorithme. De plus, comme nous allons le voir, le calcul des trajectoires (c.-à-d., l'évaluation de l'intégrale de la vitesse dans (III.42)) peut s'effectuer à l'aide du même algorithme d'advection.

L'équivalence interpolation-advection se montre de la manière suivante. Soient x_0 , le

point de l'espace où l'on veut connaître la valeur de ψ , et x_i un point de la grille du modèle, où ψ est connu. En conséquence du théorème de Stokes, on a

$$\psi(x_0) - \psi(x_i) = \int_C dx \cdot \nabla \psi(x) \quad (\text{III.43})$$

où C est contour reliant x_i et x_0 . Choisissons comme contour, un segment de droite joignant les deux points, paramétrisé par

$$x(x_p, \tau) = x_i - (x_i - x_0) \tau \quad (\text{III.44})$$

avec $\tau \in (0,1)$. On voit

$$\begin{aligned} x(x_p, 0) &= x_i \\ x(x_p, 1) &= x_0 \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

(III.43) devient

$$\psi(x(x_p, 1)) - \psi(x(x_p, 0)) = - \int_0^1 d\tau (x_i - x_0) \cdot \nabla \psi(x(x_p, \tau)) \quad (\text{III.46})$$

Définissons

$$\phi(x_p, \tau) \equiv \psi(x(x_p, \tau)) \quad (\text{III.47})$$

$$U \equiv x_i - x_0 \quad (\text{III.48})$$

(III.46) peut alors se récrire

$$\phi(x_p, 1) = \phi(x_p, 0) - \int_0^1 \nabla \cdot (U \phi(x_p, \tau)) d\tau \quad (\text{III.49})$$

où on a utilisé le fait que U est constant. Cette dernière équation est la solution formelle de l'équation d'advection

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \nabla \cdot (U \phi) = 0 \quad (\text{III.50})$$

au point x_i . On peut donc voir U et τ comme une pseudo-vitesse et un paramètre qui joue le rôle de temps dans une équation d'advection dont la solution formelle est (III.49), ou encore (III.43). Le nombre de Courant α associé à (III.50) a des composantes spatiales (avec $\Delta \tau \equiv 1$) où k est l'indice de la direction d'espace, et Δx_k est l'espacement des points de grille dans cette direction. Choisissons pour x_i le point de la grille le plus proche de x_0 . Il s'ensuit

$$\alpha_k = \frac{U_k}{\Delta x_k} = \frac{(x_i - x_0)_k}{\Delta x_k} \quad (\text{III.51})$$

$$|\alpha_k| < \frac{1}{2} \quad \forall k \quad (\text{III.52})$$

ce qui constitue une garantie de stabilité pour la plupart des algorithmes d'advection connus. Comme de plus, U est constant, la méthode des directions alternées peut être appliquée sans détérioration de la précision de la méthode. Dès lors, la relation (III.52) est suffisante pour garantir la stabilité de tous les algorithmes connus d'advection à une dimension.

Smolarkiewicz and Rash [1991] ont appliqué ce schéma semi-lagrangien au problème de l'advection sur la sphère. Ils ont testé pour cela différentes variantes des schémas d'advection eulériens proposés par *Smolarkiewicz and Grabowski* [1990] (voir aussi *Smolarkiewicz and Clark* [1986]) et *Tremback et al.* [1987]. Une correction dite FCT (Flux-Corrected-Transport; voir *Boris and Book* [1973; 1976], *Book et al.* [1975] et *Zalesak* [1979]) a été appliquée au schéma de *Tremback et al.* pour assurer la conservation de la monotonie. Les résultats de ces tests montrent que l'algorithme de *Tremback et al.* s'avère supérieur tant du point de vue du temps de calcul que de celui de la qualité des résultats. En outre, son ordre d'exactitude peut être choisi par l'utilisateur; *Smolarkiewicz and Rash* ont testé les versions d'ordre 2, 4 et 6.

Une méthode courante de calcul des trajectoires (c.-à-d., des points x_0 de l'équation (III.41)) consiste à approcher (III.42) par

$$x_0 - x_i = v(x_m, t_m) \Delta t \quad (\text{III.53})$$

avec

$$\begin{aligned} x_m &= \frac{1}{2} (x_0 + x_i) \\ t_m &= t_0 + \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

où $\Delta t = t - t_0$. Le point x_0 s'obtient par une procédure itérative (on prend comme première estimation de v , le vent au point (x_i, t)). Deux itérations sont suffisantes pour garantir le second ordre d'exactitude du calcul de la trajectoire. Comme le point (x_m, t_m) ne coïncide généralement pas avec un point de la grille, une interpolation est à nouveau nécessaire pour déterminer le vent en ce point. Cette interpolation peut s'effectuer de la même manière que décrit précédemment, en résolvant l'équation (III.50) pour chaque composante du vent.

Un argument souvent cité en faveur des méthodes semi-lagrangiennes est que, contrairement à la plupart des méthodes eulériennes, il n'existe aucune limitation au choix du pas de temps que l'on désire utiliser, telle que la condition de stabilité CFL (III.22). Ceci n'est néanmoins pas entièrement vrai, comme l'a souligné *Smolarkiewicz and Grell* [1991].

En effet, la procédure itérative utilisant (III.53) avec (III.54) pour le calcul des trajectoires peut ne pas converger pour des pas de temps excédant la limite donnée par

$$\left| \frac{\partial v}{\partial x} \right| \Delta t \leq 1 \quad (\text{III.55})$$

Cette condition est certes moins contraignante que la condition CFL; par exemple, l'analyse des vents climatologiques du ECMWF [Trenberth and Olson, 1988b] (voir aussi section (III.4a)) montre que si on utilise des moyennes mensuelles des vents à une résolution spatiale telle que celle du modèle IMAGES, la condition (III.55) exige l'utilisation d'un pas de temps inférieur à environ quatre heures (contre moins d'une heure si la condition CFL doit être satisfaite). Néanmoins, dès le moment où les trajectoires ne doivent être calculées par le modèle que, par exemple, une seule fois pour chaque mois de la simulation, ce qui est le cas si, comme pour le modèle IMAGES, des moyennes mensuelles des champs dynamiques sont utilisées, une procédure différente, plus précise que celle décrite plus haut, peut être utilisée pour le calcul des trajectoires. Pour cela, subdivisons l'intervalle de temps Δt en N petits intervalles de durée $(\Delta t)/N$. Définissons

$$\begin{aligned} t_k &\equiv t_0 + \frac{k\Delta t}{N} & k \in (1, N) \\ x_N &\equiv x_i \end{aligned} \quad (\text{III.56})$$

Le point recherché x_0 s'obtient alors en calculant successivement les positions x_k ($k=N-1, \dots, 0$) des particules d'air au temps t_k au moyen de

$$x_{k+1} - x_k = v \left(\frac{1}{2}(x_{k+1} + x_k), \frac{1}{2}(t_{k+1} + t_k) \right) \frac{\Delta t}{N} \quad (\text{III.57})$$

en procédant comme nous l'avons fait pour (III.53). La méthode étant exacte au second ordre, la subdivision de l'intervalle Δt en N petits intervalles multiplie en principe la précision du calcul des trajectoires par un facteur N^2 . La condition de convergence (III.55) devient maintenant

$$\left| \frac{\partial v}{\partial x} \right| \frac{\Delta t}{N} \leq 1 \quad (\text{III.58})$$

ce qui peut être satisfait quelque soit Δt pourvu que l'on adopte une valeur de N assez élevée.

Nous avons adapté au modèle IMAGES, le schéma semi-lagrangien d'advection de *Smolarkiewicz and Rash* [1991]. En raison des bonnes performances de l'algorithme développé par *Tremback et al.* [1989], nous l'avons adopté pour le calcul de l'interpolation semi-lagrangienne (via l'équation (III.50)), comme pour le calcul des trajectoires (via (III.53) et (III.56)). La version monotone d'ordre deux de cet algorithme a été retenue comme la plus satisfaisante, en raison de la croissance rapide du temps de calcul requis en fonction de l'ordre d'exactitude choisi (cfr. table 2 dans *Smolarkiewicz and Rash* [1991]). Cependant, pour certains constituants atmosphériques à durée de vie élevée (tels que, par exemple, le

méthane et les CFCs), et qui montrent donc un rapport de mélange presque homogène dans toute la troposphère, la correction FCT, qui évite l'apparition d'oscillations artificielles de la solution, peut être supprimée sans qu'il n'y ait de risque de voir apparaître de concentrations négatives de ces constituants; la version non-monotone (c.-à-d., la version originale) du schéma de *Tremback et al.* est en effet plus avantageuse que sa version monotone, tant pour la précision que pour le temps de calcul (la correction FCT multiplie par environ trois le temps CPU de l'algorithme à l'ordre deux d'exactitude).

Nous avons vérifié le bon fonctionnement du modèle en effectuant des tests similaires à ceux décrits par *Smolarkiewicz and Rash* [1991]. Nous avons ainsi simulé le déplacement autour de la Terre d'une distribution initiale en forme de cône de hauteur unité et de rayon à la base égal à 5 espacements Δx . La position initiale du cône est l'équateur et la longitude de 90° Est. Le champ de vitesse utilisé est un flot stationnaire horizontal non-divergent paramétrisé par l'équation (A3) de *Smolarkiewicz and Rash* [1991], avec $\beta = 1/2$ et U choisi de telle sorte qu'un tour de la Terre demande 180 itérations. Le calcul des trajectoires a été effectué au moyen de la version la plus performante de l'algorithme de *Tremback et al.* (ordre 6, version monotone). Les résultats, obtenus sur le Cray-YMP du NCAR, sont qualitativement similaires à ceux obtenus par *Smolarkiewicz and Rash*. Le temps de calcul (CPU) par pas de temps varie de 0.089 sec. avec la version la plus simple du code (ordre 2, pas de correction FCT) à 2.695 sec. avec sa version la plus élaborée (ordre 6, avec correction FCT). L'erreur relative sur la masse intégrée du traceur diminue quand l'ordre choisi augmente (elle passe de -0.0013 à -0.0002 de l'ordre 2 à l'ordre 4, en version non-monotone), mais est plus élevée quand la correction FCT est appliquée (0.0689 à l'ordre 2). A titre d'exemples, les figures III.1a-d montrent la distribution finale du traceur obtenue, au moyen de quatre versions différentes du modèle.

Le schéma semi-lagrangien que nous avons décrit constitue un outil performant qui permet de calculer avec une précision satisfaisante l'advection par les vents de gaz en trace dans l'atmosphère. Les avantages majeurs de cette méthode sur beaucoup d'autres schémas sont la possibilité d'adopter un grand pas de temps, et son option non-oscillatoire qui assure la conservation du signe de la solution. Le schéma ne résout cependant que l'advection; la diffusion, représentant la variabilité des vents, le transport par les nuages et les termes de perte et de source chimique ne sont pas pris en compte. La solution que nous avons adoptée est de coupler, par la méthode des pas fractionnaires (voir *Yanenko* [1979]), ce schéma semi-lagrangien pour l'advection, avec le schéma eulérien implicite décrit dans la section précédente, pour la diffusion, la chimie et la convection (dont le traitement est décrit dans la section 3). L'ordre dans lequel ces deux étapes de calcul du transport sont effectuées est inversé à chaque nouveau pas de temps de manière à réduire l'erreur résultant de l'emploi de la méthode des pas fractionnaires.

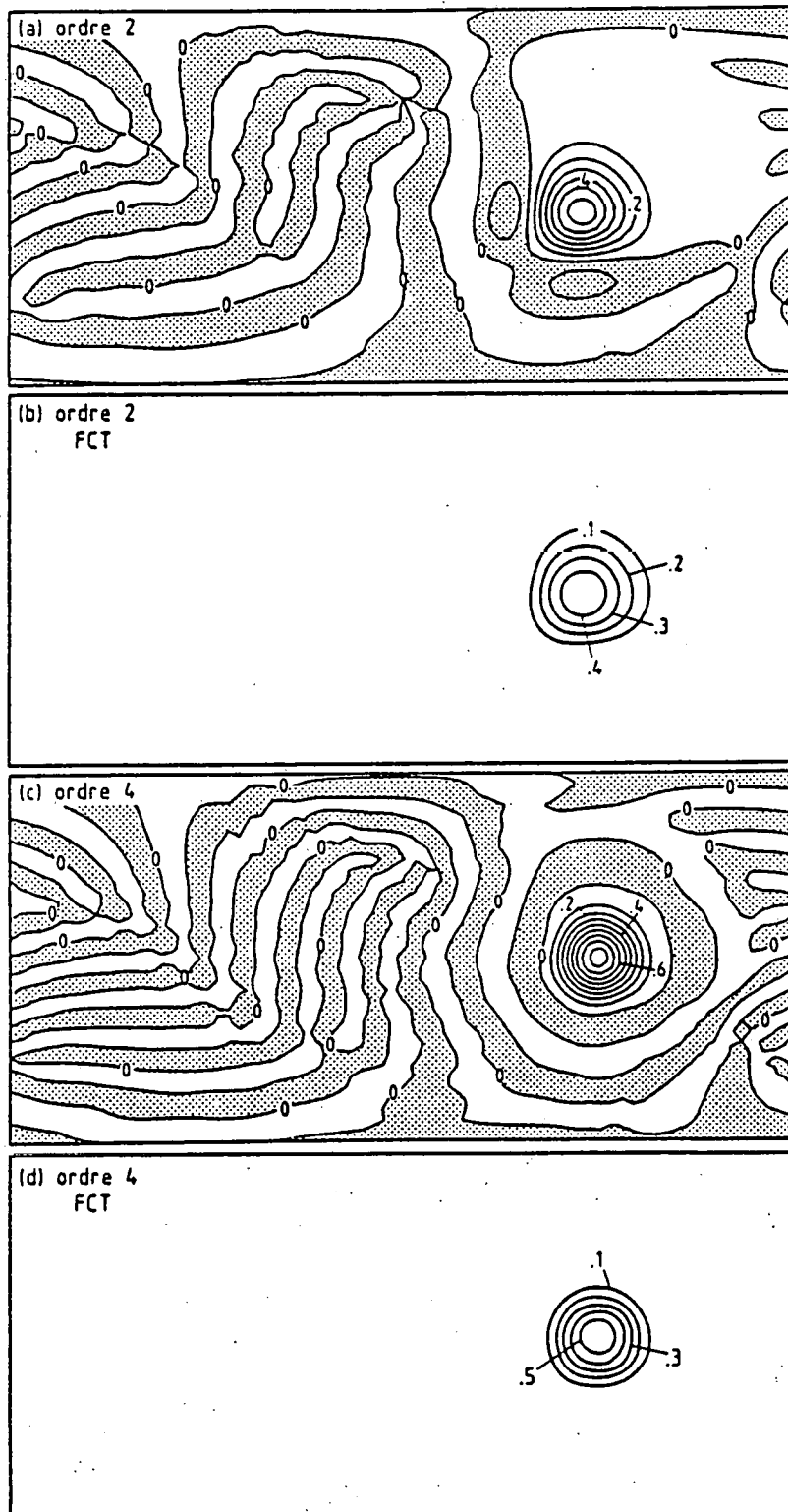


Figure III.1. Solution au problème d'advection pure, en utilisant la version d'ordre 2 (a) sans, et (b) avec correction FCT, d'ordre 4 (c) sans et (d) avec correction FCT.

3. Paramétrisation du transport convectif dans les nuages.

a. Motivation

Le transport convectif des gaz en trace qui a lieu dans les nuages est un processus dont il ne peut être tenu compte dans les modèles atmosphériques comme phénomène d'advection ou de diffusion [Chatfield and Crutzen, 1984; Gidel, 1983]. Etant donné son rôle important dans la détermination des distributions verticales des traceurs, il est nécessaire d'utiliser une méthode de transport appropriée, qui rende compte de la convection comme un processus distinct. La durée (depuis environ une heure à quelques jours) et le caractère intermittent des événements convectifs suggèrent l'application d'un schéma probabiliste, comme la méthode développée par Chatfield and Crutzen [1984], et reprise par Costen et al. [1988]. L'idée de la méthode est de définir la probabilité qu'une particule d'air présente dans la couche limite planétaire (du sol à par exemple environ 0.5 km) soit transportée à une altitude supérieure, dans la troposphère libre. Ce mouvement ascendant dans la colonne nuageuse est accompagné de mouvements horizontaux organisés autour de la région nuageuse, et est compensée par de la subsidence de l'air sur une grande étendue horizontale. L'ensemble du processus est donc essentiellement tri-dimensionnel et complexe. Cependant, notre but est moins de modéliser dans les détails un événement convectif particulier (dont les échelles spatiale et temporelle sont relativement faibles) que d'estimer l'effet de distributions moyennées (par exemple, sur un mois et sur plusieurs centaines de kilomètres dans l'horizontale) de nuages sur les distributions verticales moyennes des traceurs. On peut dès lors se contenter de décrire la convection comme un processus purement uni-dimensionnel, et faire donc l'hypothèse qu'en moyenne, la subsidence et l'ascendance de l'air ont lieu simultanément et au même emplacement dans l'horizontale.

b. Formulation de l'équation de transport convectif à une dimension

Adoptons le formalisme décrit par Costen et al. [1988]. L'équation de conservation uni-dimensionnelle d'un traceur soumis à de la convection est écrite comme

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\psi}{\tau} - \int_0^{\infty} \Pi(z, z') \frac{\rho(z')}{\rho(z)} \psi(z') dz' = 0 \quad (\text{III.59})$$

où $\Pi(z, z')$ représente la densité de probabilité de transition (DPT) d'une particule d'air d'un niveau vertical z' à un niveau z . τ est une constante temporelle prise égale à l'unité par

Costen et al. Les DPT doivent satisfaire les contraintes

$$\int_0^{\infty} \Pi(z, z') dz = \frac{1}{\tau} \quad (\text{III.60a})$$

$$\int_0^{\infty} \Pi(z, z') \rho(z') dz' = \frac{\rho(z)}{\tau} \quad (\text{III.60b})$$

Pour la simplicité de l'écriture des équations, nous prendrons dans la suite

$$\tau = \infty \quad (\text{III.61})$$

de sorte que le deuxième terme dans (III.59), ainsi que les membres de gauche dans (III.60) deviennent nuls. Ceci revient à redéfinir $\Pi(z, z')$ comme

$$\Pi(z, z') = \frac{1}{\tau} \delta(z - z')$$

où $\delta(z - z')$ dénote la distribution de Dirac.

Récrivons maintenant l'équation (III.59) du transport convectif en remplaçant l'altitude z par la coordonnée σ définie plus haut (section III.1b). Définissons pour cela

$$\tilde{\Pi}(\sigma, \sigma') = \Pi(z(\sigma), z(\sigma')) \frac{p_{st}}{\rho(z(\sigma)) g} \quad (\text{III.62})$$

Les équations (III.59) et (III.60) deviennent

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - \int \tilde{\Pi}(\sigma, \sigma') \psi(\sigma') d\sigma' = 0 \quad (\text{III.63})$$

$$\int \tilde{\Pi}(\sigma, \sigma') d\sigma = 0 \quad (\text{III.64a})$$

$$\int \tilde{\Pi}(\sigma, \sigma') d\sigma' = 0 \quad (\text{III.64b})$$

Les intégrales sont prises sur tout le domaine, du sommet de l'atmosphère à la surface terrestre. Les contraintes (III.64), comme leurs équivalents (III.60), peuvent s'interpréter de manière simple. (III.64a) assure qu'une distribution homogène n'est pas affectée par la convection, tandis que (III.64b) assure la conservation de la masse de la colonne d'air, donnée par (on prend une surface unitaire)

$$\frac{m}{m_{air}} \frac{\rho_{st}}{g} \int \psi d\sigma$$

c. Résolution numérique

L'équation de transport convectif (III.63) et les contraintes (III.64) s'écrivent sous une forme discrétisée (nous adoptons les mêmes conventions de notation que dans la section III.2b)

$$\frac{\psi^{t+\Delta t}_j - \psi^t_j}{\Delta t} - \sum_{j'=1}^J \tilde{\Pi}_{jj'} \psi_{j'} \Delta \tilde{\sigma}_{j'} = 0 \quad (\text{III.65})$$

$$\sum_{j'=1}^J \tilde{\Pi}_{jj'} \Delta \tilde{\sigma}_{j'} = 0 \quad (\text{III.66a})$$

$$\sum_{j=1}^J \tilde{\Pi}_{jj'} \Delta \tilde{\sigma}_j = 0 \quad (\text{III.66b})$$

De même que *Costen et al.* [1988], nous faisons l'hypothèse que les mouvements ascendants transportent de l'air de la couche limite planétaire ($j=1, \dots, j_{cl}$) vers la troposphère libre ($j=j_{cl}+1, \dots, J$). j_{cl} dénote ici le niveau σ le plus élevé de la couche limite. La subsidence est elle suffisamment lente pour que l'on puisse supposer qu'en un pas de temps, aucune particule d'air présente initialement à un niveau j n'est transportée vers le bas au-delà du niveau directement inférieur $j-1$. Les seuls DPT non nuls sont alors

$$\begin{aligned} a_j &\equiv \tilde{\Pi}_{jj'} & j' \leq j_{cl}, j > j_{cl} \\ s_j &\equiv \tilde{\Pi}_{j,j+1} & j < J \\ n_j &\equiv \tilde{\Pi}_{j,j} & j \leq J \end{aligned} \quad (\text{III.67})$$

Les a_j , s_j et n_j sont les densités de probabilités d'ascendance, de subsidence et les densités neutres, respectivement (cfr. *Costen et al.* [1988]). Définissons

$$a_j \equiv 0 \quad j \leq j_{cl}$$

$$\alpha \equiv \sum_{j=j_{cl}+1}^J a_j \Delta \tilde{\sigma}_j \quad (\text{III.68})$$

$$\beta \equiv \sum_{j=1}^{j_{cl}} \Delta \tilde{\sigma}_j$$

Les relations (III.66) deviennent

$$\beta a_j + n_j \Delta \tilde{\sigma}_j + s_j \Delta \tilde{\sigma}_{j+1} = 0 \quad (\text{III.69a})$$

$$\alpha + n_1 \Delta \tilde{\sigma}_1 = 0$$

$$\alpha + n_j \Delta \tilde{\sigma}_j + s_{j-1} \Delta \tilde{\sigma}_{j-1} = 0 \quad j \leq j_{cl} \quad (\text{III.69b})$$

$$n_j \Delta \tilde{\sigma}_j + s_{j-1} \Delta \tilde{\sigma}_{j-1} = 0 \quad j > j_{cl}$$

La seule donnée des a_j suffit donc, en vertu des contraintes (III.69), à calculer les autres coefficients de la matrice Π . En effet : n_j pour $j=1$ est donné directement par (III.69b); si on connaît n_j pour un j donné, on calcule d'abord s_j au moyen de (III.69a) et ensuite n_{j+1} grâce à (III.69b). Costen et al., se basant sur les résultats de *Chatfield and Crutzen* [1984], proposent des valeurs des coefficients a_j en fonction de l'altitude, typiques de trois régions caractérisées par des couvertures nuageuses différentes. Nous nous sommes inspirés de ces résultats pour exprimer les densités de probabilité d'ascendance de la manière suivante :

$$a_j = c \times p_j \quad (\text{III.70})$$

où c est la fraction de la cellule $5^\circ \times 5^\circ$ du modèle couverte par des nuages de convection (cumulo-nimbus), dérivée de données climatologiques (voir section III.4), et p_j est une fonction de l'altitude σ et de la latitude. La dépendance en la latitude modélise la variation de l'altitude moyenne du sommet des nuages convectifs, plus élevée aux tropiques que dans les autres régions [par exemple, *Feichter and Crutzen*, 1990]. Les p_j que nous avons dérivés pour le modèle IMAGES sont donnés au tableau III.1. Ils ont été ajustés dans les régions non-tropicales de manière à reproduire les profils verticaux observés d'un traceur radioactif, le radon-222 (voir section III.5).

Les coefficients a_j étant connus, les relations (III.69a-b) permettent de déterminer toutes les densités de probabilité de l'équation (III.65). Au lieu de résoudre cette équation séparément de la diffusion et des éventuels termes de source ou perte chimique, il est avantageux de modifier le schéma eulérien présenté dans la section III.2b de manière à y inclure la convection. L'équation (III.35) devient alors

Tableau III.1. Coefficients p_j dans les régions tropicales, tempérées, et boréales ($\times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

j	σ	z (kms)	p_j^*		
			0°-20°	35°-55°	60°-90°
1-5	≥ 0.95	≤ 0.37	0.	0.	0.
6	0.93	0.52	33.0	20.0	20.0
7	0.90	0.75	32.5	19.0	19.0
8	0.85	1.2	22.5	13.8	13.8
9	0.80	1.6	14.6	9.0	9.0
10	0.75	2.0	9.2	6.8	6.8
11	0.70	2.5	7.2	7.2	7.2
12	0.65	3.0	6.3	8.1	8.1
13	0.60	3.6	5.6	8.8	9.6
14	0.55	4.2	4.8	11.2	13.5
15	0.50	4.8	4.7	15.0	15.3
16	0.45	5.5	6.4	17.5	13.9
17	0.40	6.3	9.2	16.5	12.2
18	0.35	7.2	12.3	12.7	9.2
19	0.30	8.2	14.7	9.1	4.2
20	0.25	9.3	15.1	5.6	0.
21	0.20	10.7	14.5	2.2	0.
22	0.15	12.4	10.1	0.	0.
23	0.10	14.5	5.8	0.	0.
24	0.05	17.5	0.	0.	0.
25	0.	22.5	0.	0.	0.

* Les p_j sont calculés par interpolation linéaire aux autres latitudes

$$\psi^{t+\Delta t}_j + F^{\sigma}_j(\psi^{t+\Delta t}) - \sum_{j'=1}^J \tilde{\Pi}_{jj'} \psi_{j'} \Delta \bar{\sigma}_j = 0 \quad (\text{III.71})$$

Du point de vue de la résolution de cette équation, seuls les termes représentant l'ascendance convective changent le système d'équations à résoudre, puisque les termes en s_j (subsidence) et en n_j (neutres) ne font que s'ajouter aux A_j et C_j entrant dans l'expression de F_j . Les éléments non nuls de la matrice (R) du système sont donc les $R_{j,j-1}$, $R_{j,j}$, $R_{j,j+1}$ (c.-à-d., les éléments d'une matrice tri-diagonale) et les $R_{j,j'}$, pour $j' \leq j_{cl}$, c.-à-d. les j_{cl} premières colonnes de la matrice.

4. Données climatologiques utilisées dans le modèle IMAGES

a. Les vents

Les vents, la pression de surface, ainsi que les champs de température et d'humidité utilisés par le modèle IMAGES sont des moyennes climatologiques sur une période de cinq ans obtenues à partir d'analyses globales du ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecasts) effectuées au NCAR [K. Trenberth, communication personnelle]. Ces analyses ont été établies selon les mêmes méthodes que les analyses ECMWF antérieures [Trenberth and Olson, 1988a,b]. Les données sont distribuées sur une grille T42 (soit environ $2.815^\circ \times 2.815^\circ$), et sur 14 niveaux de pression donnés au tableau III.2. Ces analyses sont basées sur des archives du WMO (World Meteorological Organization) couvrant les années 1985 à 1989, et dont la résolution temporelle est de 4 données par jour (contre 2 par jour pour les analyses ECMWF antérieures). Cette meilleure résolution réduit l'importance d'artefacts introduits dans les analyses, discutés par Trenberth [1990].

Nous avons moyenné sur la période couverte par l'analyse (1985-1989) et adapté au système de coordonnées σ et à la grille du modèle IMAGES les données de moyenne mensuelle des vents, de la température, de l'humidité et de la pression de surface. La procédure suivie a été la suivante:

- 1/ Calcul de la moyenne sur cinq ans.
- 2/ Interpolation des données dans la verticale, sur les niveaux du modèle IMAGES.
- 3/ Calcul de la vitesse verticale ($d\sigma/dt$), au moyen de l'équation (III.10), avec $p_r \equiv 50$ mbars et $\omega = -\rho w$. La dérivée dans la direction méridionale qui apparaît dans cette équation a été calculée en tenant compte des poids Gaussiens des latitudes de la grille T42 [S. Walters, communication personnelle].
- 4/ Interpolation des grandeurs dans l'horizontale sur la grille $5^\circ \times 5^\circ$.

Les figures III.2-4 montrent à titre d'exemple quelques distributions ainsi obtenues.

Tableau III.2. Niveaux de pression des données ECMWF, en mbars.

1	1000
2	850
3	700
4	500
5	400
6	300
7	250
8	200
9	150
10	100
11	70
12	50
13	30
14	10

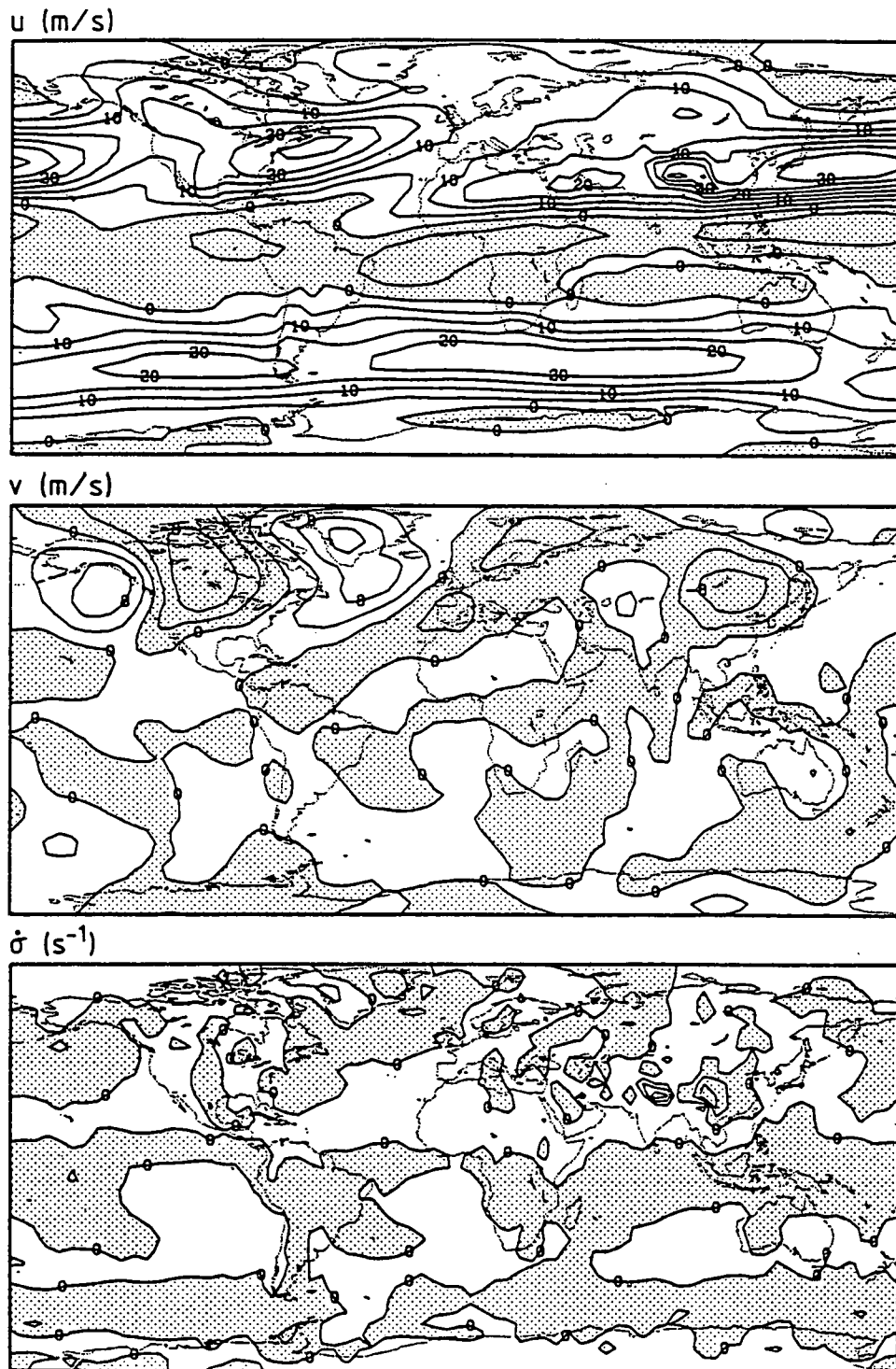


Figure III.2. Composantes du vent (a) u , (b) v , et (c) $d\sigma/dt$ en juillet au niveau $\sigma=0.5$ (environ 5 km). Les valeurs négatives sont hachurées.

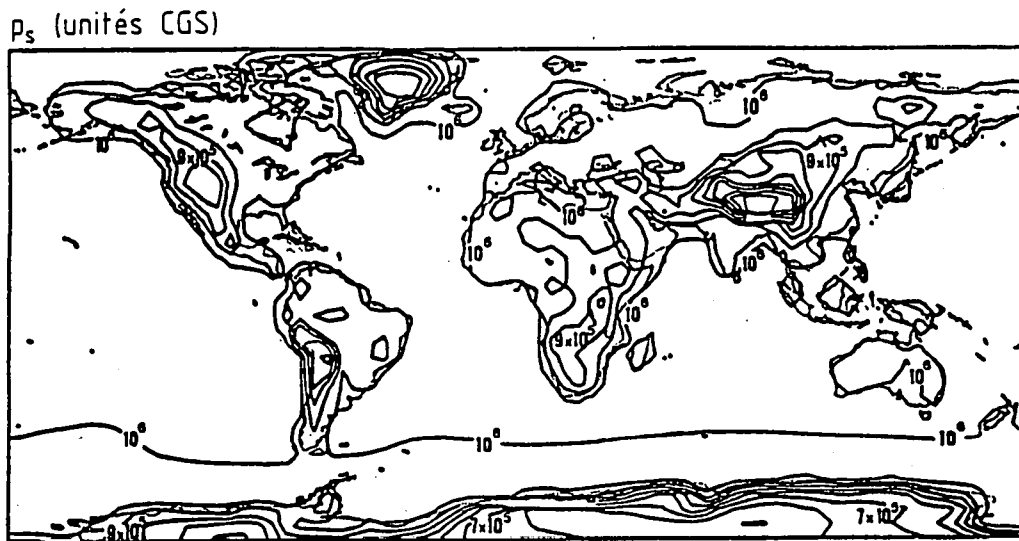


Figure III.3. Pression de surface en juillet.

b. La diffusion

Des moyennes mensuelles des vents étant utilisées dans l'équation d'advection, le mélange des traceurs résultant de la variabilité temporelle des vents doit être pris en compte au moyen d'un terme de diffusion supplémentaire dans l'équation de transport. Les coefficients de diffusion correspondant sont supposés proportionnels aux déviations des moyennes mensuelles des vents:

$$K^{xx} = \langle u'^2 \rangle T_u \quad (\text{III.72})$$

$$K^{yy} = \langle v'^2 \rangle T_v \quad (\text{III.73})$$

u' dénote ici l'écart de u par rapport à sa moyenne temporelle, et $\langle u'^2 \rangle$ est la moyenne temporelle de u'^2 . Murgatroyd [1969] a estimé les échelles de temps T_u et T_v dans des situations particulières à l'aide d'analyses de trajectoires lagrangiennes; leur variabilité peut être partiellement représentée par une simple dépendance en l'altitude, que nous avons adoptée (Figure 5 dans Murgatroyd [1969]).

Le coefficient de diffusion verticale, K^z , peut se calculer au moyen de la relation

$$K^z = - \frac{\langle w' \theta' \rangle}{\partial \theta / \partial z} \quad (\text{III.74})$$

$$= -(\rho g)^2 \frac{\langle \omega' \theta' \rangle}{\partial \theta / \partial p}$$

θ est ici la température potentielle (voir par exemple, *Brasseur and Solomon* [1986]), définie comme

$$\theta = \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{C_p}} T \quad (\text{III.75})$$

T et p sont la température (en Kelvins) et la pression, $p_0 = 1000$ mbars, et R et C_p sont la constante des gaz et la chaleur massique de l'air. La procédure que nous avons suivie pour dériver les distributions de K^z est la suivante:

- 1/ Calcul de la température potentielle, selon l'équation (III.75)
- 2/ Calcul d'un coefficient de diffusion moyen K^z_{zon} via l'équation (III.74), en utilisant les moyennes zonales de $\langle \omega' \theta' \rangle$ et $\partial \theta / \partial p$.
- 3/ Calcul de K^z par la relation (III.74) et avec la contrainte

$$\frac{K^z_{zon}}{5} < K^z < 3 K^z_{zon}$$

- 5/ Interpolation verticale, sur les niveaux σ du modèle IMAGES, puis horizontale sur la grille $5^\circ \times 5^\circ$.

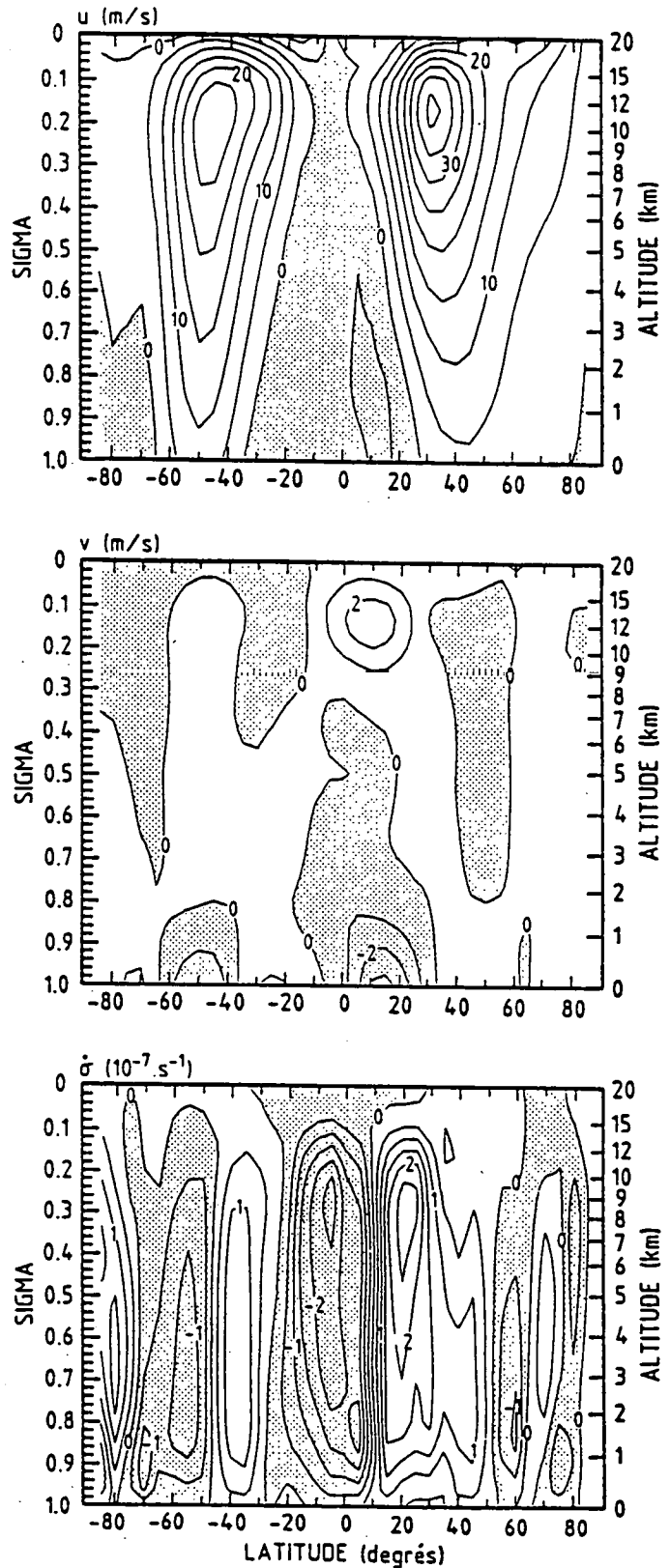


Figure III.4. Moyenne zonale des composantes du vent (a) u (m/s), (b) v (m/s) et (c) da/dt (s^{-1}) en juillet.

Les distributions des coefficients de diffusion obtenus à partir des données de variances des vents climatologiques ne prennent pas en compte les processus dynamiques dont l'échelle spatiale est inférieure à la résolution des données. Nous avons exposé dans la section III.3 comment représenter le transport vertical rapide résultant de convection dans les nuages élevés. Cependant, la couche limite planétaire (les premières centaines de mètres au-dessus de la surface) est aussi le siège de processus de mélange vertical rapide dont il doit être tenu compte dans les modèles. Ces processus sont malheureusement très variables, et ne peuvent être représentés que de manière très approximative. On note généralement la présence d'une couche de surface dans les premières dizaines de mètres au-dessus de la surface, caractérisée par un transport vertical très lent, surplombée d'une couche de mélange plus ou moins épaisse, dans laquelle l'intensité des processus de mélange est de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée. La diffusion est généralement plus faible, et la couche limite, moins épaisse, sur les océans que sur les continents. Le tableau III.3 donne quelques exemples de profils verticaux de K^z dans la couche limite estimés par différents auteurs, interpolés sur les niveaux σ du modèle IMAGES. Ces valeurs ont été soit ajustées de manière à expliquer des profils observés de gaz en trace [Jacob and Wofsy, 1990], soit estimées à l'aide de paramétrisations proposées dans la littérature, comme celles développées par Louis [1979], Businger et al. [1971], Businger [1973] et Lamb and Durran [1978]. La comparaison des profils 1 à 4 de Bonsang et al. [1991], tous dérivés d'observations faites entre 11 et 18 h. au-dessus de Hao (Pacifique Sud, 17°S) en juin, montrent l'importance de la variabilité de l'intensité de la diffusion verticale dans la couche limite. Dépendant des conditions météorologiques, celle-ci peut être très stable (lors d'une inversion de température), neutre, ou instable. Une approximation simple consiste à supposer que la stabilité de la couche limite ne dépend que du gradient vertical de la température potentielle,

$$\gamma \equiv \frac{\partial \theta}{\partial z}$$

Nous basant sur l'étude de Pasquill [1974], et sur les profils de K^z au-dessus de l'océan de Bonsang et al. [1991], nous calculons le coefficient de diffusion comme

$$\begin{aligned} K^z &= K_5 \times \left(\frac{K_{15}}{K_5} \right)^{\frac{\gamma-5}{10}} & \text{si } 5 \leq \gamma \leq 10 \\ &= K_{-5} \times \left(\frac{K_5}{K_{-5}} \right)^{\frac{\gamma+5}{10}} & \text{si } \gamma < 5 \end{aligned}$$

où γ est exprimé en kilomètre par kelvin, et K_{-5} , K_5 et K_{15} sont donnés au tableau III.4. Comme le modèle IMAGES utilise des moyennes mensuelles du champ de température, γ n'est en fait jamais négatif, et la couche limite n'est donc jamais instable. Les valeurs calculées de K^z sont néanmoins élevées (jusqu'à 20 m²/s) par exemple au-dessus des régions arides subtropicales en été. A l'opposé, la couche limite est la plus stable au-dessus des régions couvertes de glace ou de neige.

La moyenne zonale des coefficients de diffusion et leur distribution géographique au milieu de la troposphère sont montrées aux figures III.5 et III.6.

Tableau III.3. K^z (m^2/s) dans la couche limite planétaire, selon différents auteurs. z est l'altitude approximative des niveaux σ .

σ	$z(m)$	TC	TL	JW		B			
				1	2	1	2	3	4
0.995	35	6	9	0.1	3	0.6	1	0.2	0.2
0.99	70	20	30	0.5	7	4	5	1	2
0.98	150	60	70	0.5	11	50	0.2	8	8
0.97	220	60	70	0.5	13	30	0.02	2	2
0.95	370	50	70	0.5	15	90	0.04	0.6	0.6
0.93	520	40	2	0.5	15	40	0.1	0.8	0.6
0.90	750	30	2	0.5	15	20	1	0.5	0.9

TC = *Thompson and Cicerone* [1982] (régions océaniques)

TL = *Thompson and Lenschow* [1984] (régions océaniques tropicales)

JW = *Jacob and Wofsy* [1990] (1=minuit,2=midi) (Amazonie, saison humide)

B = *Bonsang et al.* [1991] (vols 1,4,6,7) (Pacifique sud, juin)

Tableau III.4. K^z (m^2/s) dans la couche limite planétaire, pour différentes conditions de stabilité (d'après *Pasquill* [1974]).

σ	$z(m)$	stable (K_{1s})	neutre (K_s)		instable (K_s)	
			cont.	océan	cont.	océan
0.995	35	0.2	2.5	1	8	4
0.99	70	0.25	5	3	17	15
0.98	150	0.2	7	8	55	30
0.97	220	0.1	8	7	80	60
0.95	370	0.05	8	3	95	90
0.93	520	0.01	7	2	100	40
0.90	750	0.01	4	1.5	90	20
0.85	1150	0.01	3	1	60	10
0.80	1580	0.01	2	0.5	30	5

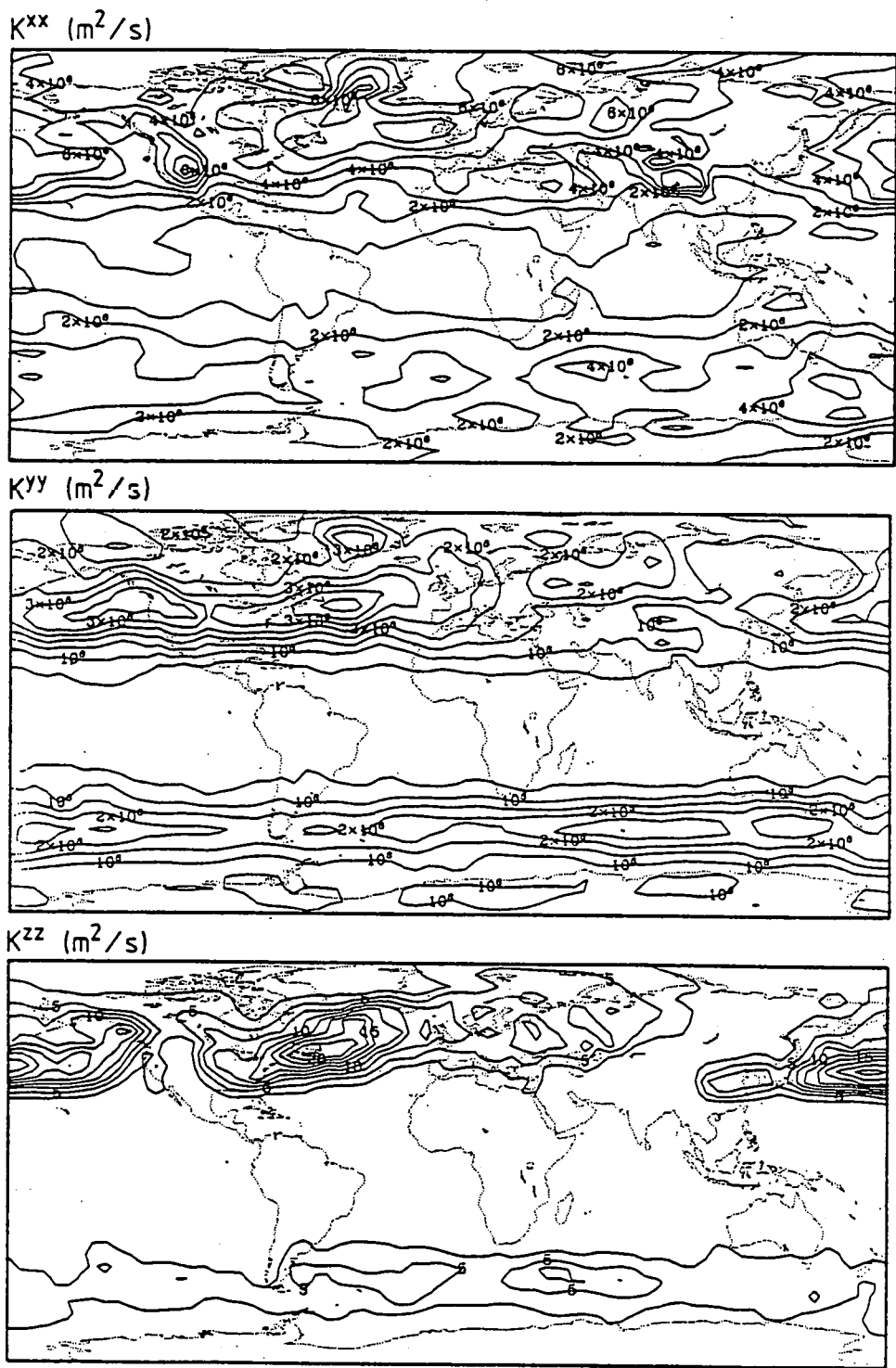


Figure III.5. Coefficients de diffusion (a) K^{xx} , (b) K^{yy} et (c) K^{zz} en janvier (m^2/s) au niveau $\sigma=0.5$ (environ 5 km).

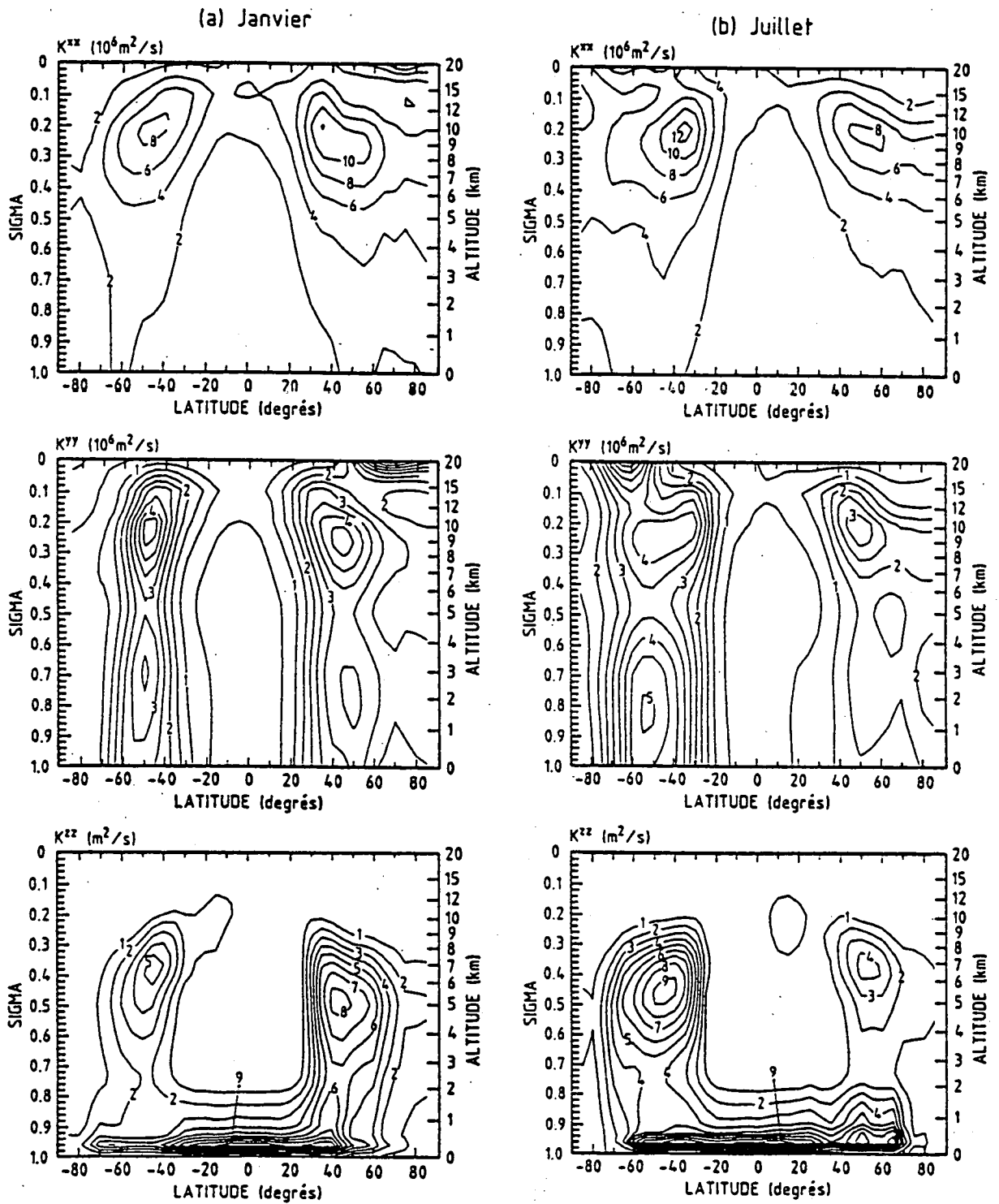


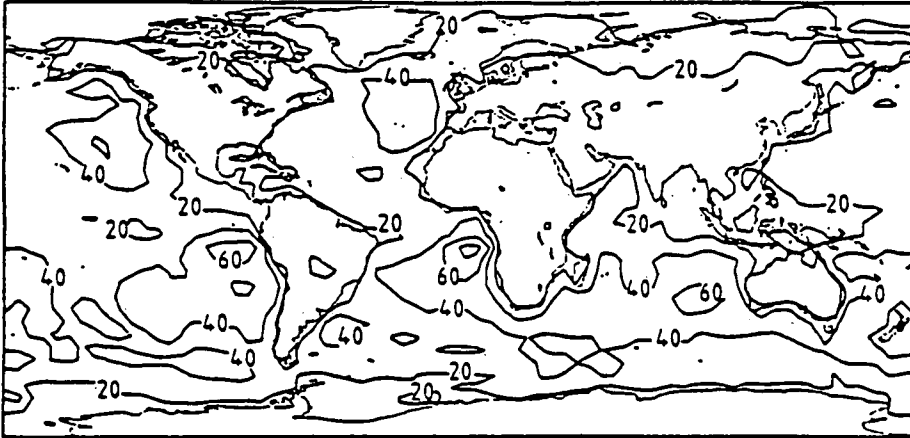
Figure III.6. Moyenne zonale des coefficients de diffusion (a) K^{xx} , (b) K^{yy} et (c) K^{zz} .

c. Les nuages

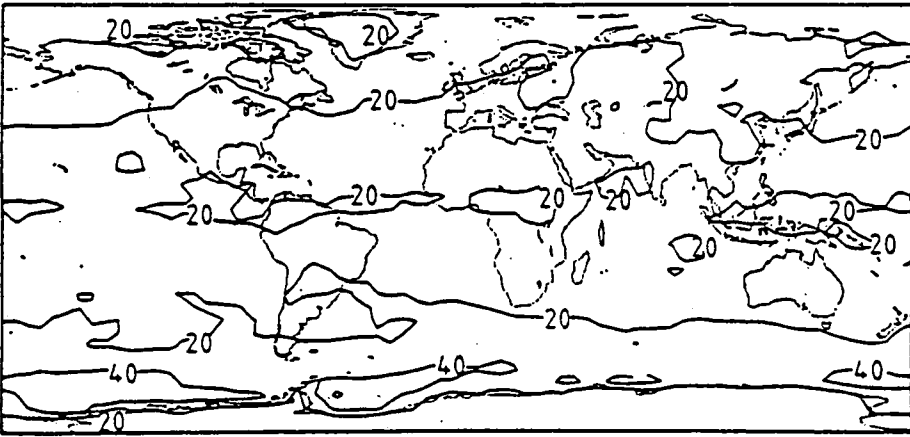
Les distributions géographiques des nuages sont une donnée nécessaire dans le modèle IMAGES, pour déterminer l'intensité du transport convectif (section III.3), mais aussi pour paramétrer, par exemple, le lessivage par les pluies des composés solubles (section IV.4), ainsi que l'effet de la couverture nuageuse sur la radiation et plus spécialement sur les coefficients de photodissociation (section IV.5). Deux sources de données ont été utilisées dans ce but: les données prises par satellite de l'ISCCP (International Satellite Cloud Climatology Project) [Schiffer and Rossow, 1983; Rossow et al., 1988; Rossow and Schiffer, 1991], comprenant la couverture nuageuse, tous types de nuages confondus, dans trois couches en altitude; et les atlas des types de nuages de Warren et al. [1986; 1987]. Ceux-ci sont une compilation de données prises par des observateurs au sol. Les données ISCCP sont disponibles sous la forme de moyennes mensuelles de la couverture de nuages dans trois niveaux d'altitude, à une résolution de 2.5° en latitude et en longitude [Smith, 1990]. Les trois catégories en altitude sont les nuages d'altitude élevée (de 5 mb à 440 mb), moyenne (de 440 mb à 680 mb) et basse (de 680 mb au sol). Les distributions ISCCP pour le mois de juillet, ramenées à la résolution $5^\circ \times 5^\circ$ du IMAGES, sont données aux figures III.7a-c. Nous avons de plus divisé les nuages élevés en deux catégories (au-dessus de 290 mb, et de 290 à 440 mb), sur la base des résultats d'observations également prises par satellite (Nimbus 5), et décrites par Barton [1983]. La classification des nuages de Warren et al. comprend les types suivants: cumulus, cumulo-nimbus, stratus, nimbo-stratus, altostratus, et cirrus, ainsi que la couverture totale (celle-ci ne vaut pas la somme des couvertures de chaque type de nuage à cause de la superposition occasionnelle de nuages au-dessus d'un même lieu). Aucune information ne s'y trouve cependant disponible sur l'étendue verticale des nuages. En raison de la nature moins subjective de la prise de données par satellite (comparée à la prise de données par des observateurs au sol), nous avons choisi de corriger les distributions de types de nuages par le rapport de la couverture nuageuse totale de l'ISCCP à celle de Warren et al. Les distributions de cumulo-nimbus obtenues sont utilisées pour paramétrer le transport vertical dans les nuages convectifs (section III.3).

NUAGES ISCCP

(a) $p > 680$ mb



(b) $440 < p < 680$ mb



(c) $p < 5$ mb



Figure III.7. Fréquence d'occupation ISCCP des nuages (en %) (a) de basse, (b) moyenne et (c) haute altitude au mois de juillet.

5. Evaluation du modèle de transport

Les distributions atmosphériques des vents, des coefficients de diffusion et des nuages (nécessaires pour évaluer l'effet du transport vertical dans les nuages convectifs) utilisés par le modèle IMAGES sont dérivées d'analyses de données d'observations (voir section précédente). Il est cependant nécessaire de tester et éventuellement de corriger la représentation de la diffusion et du transport convectif dans le modèle à l'aide de données d'observations relatives aux distributions atmosphériques de traceurs simples. Des isotopes radioactifs, le radon-222 et le krypton-85, ont été utilisés dans ce but. Leurs émissions à la surface terrestre et leurs taux de désintégration radioactive étant relativement bien connus, ils sont des traceurs bien adaptés à l'évaluation de la représentation du transport dans les modèles atmosphériques globaux.

Le radon-222 est un traceur excellent pour tester le transport convectif dans les modèles atmosphériques, en raison de sa courte demi-vie (3.824 jours) et du relativement grand nombre de mesures de sa concentration atmosphérique effectuées à ce jour [*Liu et al.*, 1984; *Brost and Chatfield*, 1989; *Feichter and Crutzen*, 1990; *Jacob and Prather*, 1990]. Le radon-222 est émis par les sols, à un taux moyen avoisinant 1 atome $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. La saisonnalité de l'émission n'est principalement affectée que par la couverture de neige, qui peut réduire le flux au sol jusqu'à environ 30% du flux normal, lorsque l'épaisseur de la couche de neige excède 15 cm. Les émissions océaniques comme les émissions des sols couverts de glace sont négligeables. Bien que différents facteurs comme l'humidité du sol, sa porosité, etc. puissent influencer l'intensité des émissions, nous avons supposé un flux constant de 1 atome $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ sur les continents, sauf sur les terres couvertes de neige ($0.5 \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ou de glace (flux nul). Les concentrations de radon sont exprimées en pCi/SCM (picocurie per standard cubic meter; $1 \text{ pCi/SCM} = 6.6 \times 10^{-22}$ atomes par molécule d'air), et sont typiquement comprises entre 50 et 250 pCi/SCM dans la couche limite continentale. *Liu et al.* [1984] ont présenté des mesures de profils verticaux de radon effectuées en une dizaine d'endroits différents aux latitudes moyennes. Seule la moyenne des mesures sur la période de l'été est statistiquement significative dans la perspective d'une comparaison avec les prédictions d'un modèle, en raison du trop petit nombre d'observations faites durant les autres saisons, et de la grande dispersion des résultats. Ce profil moyen est montré à la figure III.8 et comparé au profil prédit par le modèle, moyenné sur les mois d'été (juin-juillet-août) et sur les régions continentales entre 35° et 55° N. On constate, dans les deux cas, une diminution de presque deux ordres de grandeur de la concentration de radon entre le sol et 12 kms. Notons que ce gradient vertical serait beaucoup plus prononcé sans le transport convectif, si seule la diffusion turbulente était présente [*Feichter and Crutzen*, 1990]. La concentration de surface de radon prédite par le modèle n'est que légèrement inférieure à la concentration de surface moyenne de *Liu et al.*, d'environ 140 pCi/SCM. La comparaison des deux courbes de la figure III.8 semble indiquer que le modèle sur-estime quelque peu l'intensité du mélange par convection au-dessus d'environ 8 kms, et sous-estime par contre le mélange vers 2-3 kms. Cette conclusion n'est cependant pas définitive, l'écart entre les deux courbes étant partout largement inférieur à la barre d'erreur des mesures (voir Figure 6 dans *Liu et al.* [1984]).

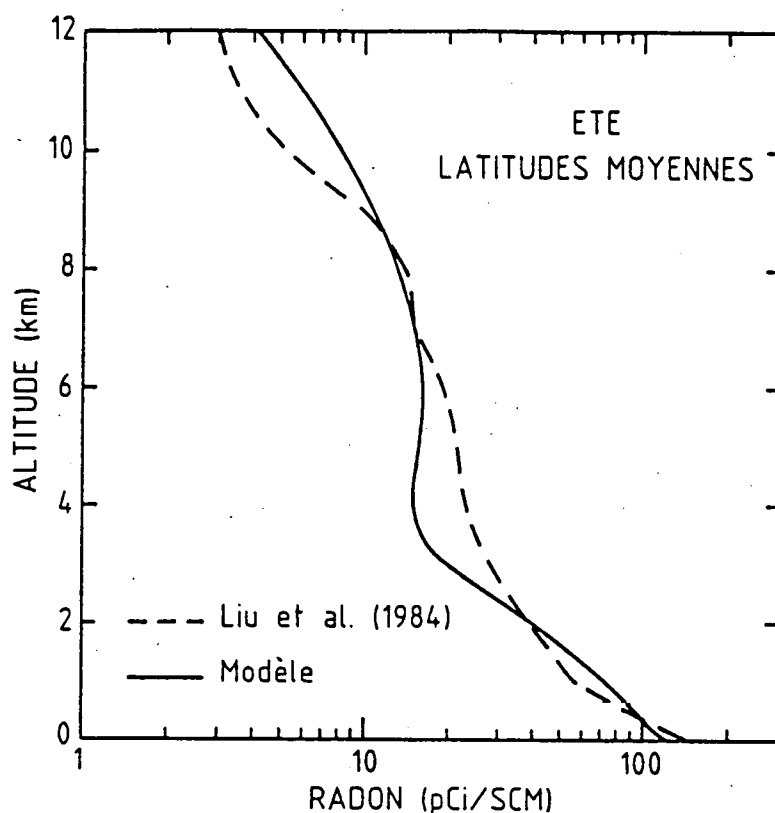


Figure III.8. Profil vertical de radon-85 en été dans les régions continentales de l'hémisphère nord (voir texte).

Le mélange des traceurs atmosphériques entre les deux hémisphères terrestres est un processus beaucoup plus lent que le mélange dans les directions zonale et verticale. Pour cette raison, des traceurs à longue durée de vie, comme les chlorofluorocarbures ou le krypton-85, doivent être utilisés pour valider ou ajuster la représentation du transport méridional à grande échelle dans les modèles. En particulier, le temps de transfert hémisphérique des espèces chimiques à longue durée de vie prédit par le modèle doit s'accorder aux données d'observations existantes. Le krypton-85, ayant une demi-vie de 10.76 ans (correspondant à une durée de vie "exponentielle" de 15.52 ans), et étant produit exclusivement dans certaines centrales nucléaires, toutes situées dans l'hémisphère nord, est un traceur idéal pour l'étude du transport à grande échelle, et plus spécialement du transport entre les deux hémisphères [Weiss *et al.*, 1983; Jacob *et al.*, 1987; Zimmerman *et al.*, 1989]. Les émissions annuelles de krypton par les centrales nucléaires ont été estimées pour la période 1978-1983, par exemple, par Jacob *et al.* [1987]. La plus grande incertitude concerne la localisation exacte de la source soviétique; on suppose que celle-ci est se trouve en totalité à Kyshtym (55° N, 60° E). Jacob *et al.* [1987] ont calculé la distribution de krypton au moyen d'un modèle tridimensionnel, et ont comparé les distributions produites par leur modèle avec des profils latitudinaux de concentrations mesurées sur l'Atlantique. Ils ont calculé un temps de transfert interhémisphérique de 1.1 an, après avoir ajusté leur coefficient de diffusion méridionale de manière à reproduire au mieux les mesures de krypton sur l'Atlantique. Le temps de transfert interhémisphérique du krypton (τ_{tr}) peut se définir comme

$$\tau_{tr} = \frac{\Delta \psi}{\Phi_{\acute{e}q.}} ,$$

où $\Delta \psi \equiv \psi_N - \psi_S$, si ψ_N et ψ_S sont la concentration moyenne de krypton dans l'hémisphère nord et dans l'hémisphère sud, et $\Phi_{\acute{e}q.}$ est le flux à l'équateur. Utilisant le fait que l'émission de krypton est concentrée dans l'hémisphère nord, $\Phi_{\acute{e}q.}$ peut se calculer dans le modèle par exemple au moyen de l'expression

$$\frac{d\psi_S}{dt} = \Phi_{\acute{e}q.} - \frac{1}{\tau_d} \psi_S ,$$

où τ_d est le temps de vie du krypton-85 (15.52 ans). Nous avons effectué une simulation similaire à celle effectuée par *Jacob et al.*, utilisant la même concentration initiale, basée sur les mesures de krypton sur l'Atlantique de *Weiss et al.* [1983]. Nous calculons un temps de transfert interhémisphérique de 1.1 an, lorsque le coefficient de diffusion méridionale (K^m), que nous avons dérivé des variances des vents (voir section précédente), est réduit par un facteur 1.5. La moyenne zonale de la concentration prédite de ^{85}Kr aux mois de janvier et juillet 1983 est donnée à la figure III.9. Les profils latitudinaux de la concentration de surface de ^{85}Kr mesurés par W. Weiss sur l'Atlantique et rapportés par *Jacob et al.* sont comparés à la Figure III.10 avec la concentration de surface prédite par le modèle à 30° W (milieu de l'Atlantique). La concentration pratiquement constante du krypton dans l'hémisphère sud est bien reproduite par le modèle, ce qui confirme que le transfert entre les deux hémisphères est bien représenté. On note le gradient méridional élevé dans les tropiques, dans la Zone de Convergence Intertropicale (Intertropical Convergence Zone ou ITCZ). La latitude correspondant à ce saut est cependant trop proche de l'équateur pour les profils d'octobre 1980 et 1983. L'amplitude du saut est généralement bien reproduite par le modèle, à l'exception notable d'avril 1981, où ce saut est sous-estimé. Rappelons cependant que le modèle utilise une moyenne climatologique des vents sur une période de 5 ans (1985-1989), et manque donc de reproduire les particularités de la dynamique atmosphérique des années individuelles. Au nord de la Zone de Convergence Intertropicale, la concentration augmente lentement avec la latitude. Le gradient prédit par le modèle est cependant trop faible pour les mois de mars et octobre 1983. Nous indiquons, pour ce dernier mois, la concentration prédite par le modèle à 10° W (bord est de l'Atlantique); la plus grande proximité des sources explique le pic aux latitudes de 50° - 60° N, cependant encore trop faible comparé à la concentration mesurée à cette latitude.

Nous avons effectué des tests supplémentaires du schéma de transport, dans le but d'évaluer la sensibilité des résultats à la méthode de calcul des trajectoires, présentée dans la section 2.c, lorsque la diffusion et le transport convectif sont inclus. La distribution initiale du traceur est identique à celle des tests présentés pour l'advection pure dans la section 2.c. Le pas de temps choisi est de un jour, et la version monotone d'ordre deux de l'algorithme de *Tremback et al.* [1987] a été retenue. Quatre simulations (A,B,C,D) ont été effectuées, pour lesquelles le nombre N de subdivisions de l'intervalle Δt (cfr. (III.56-57)) vaut 5, 10, 20 et 48. Le nombre d'itérations de l'équation (III.57) vaut 2 pour les deux premières et 4 et 6 pour les deux dernières simulations. Les résultats après 30 jours de simulation ne montrent pratiquement aucune différence d'un cas à l'autre. Après 180 jours, par contre, les cas A, B et C montrent des différences sensibles. Les résultats donnés par les cas C et D

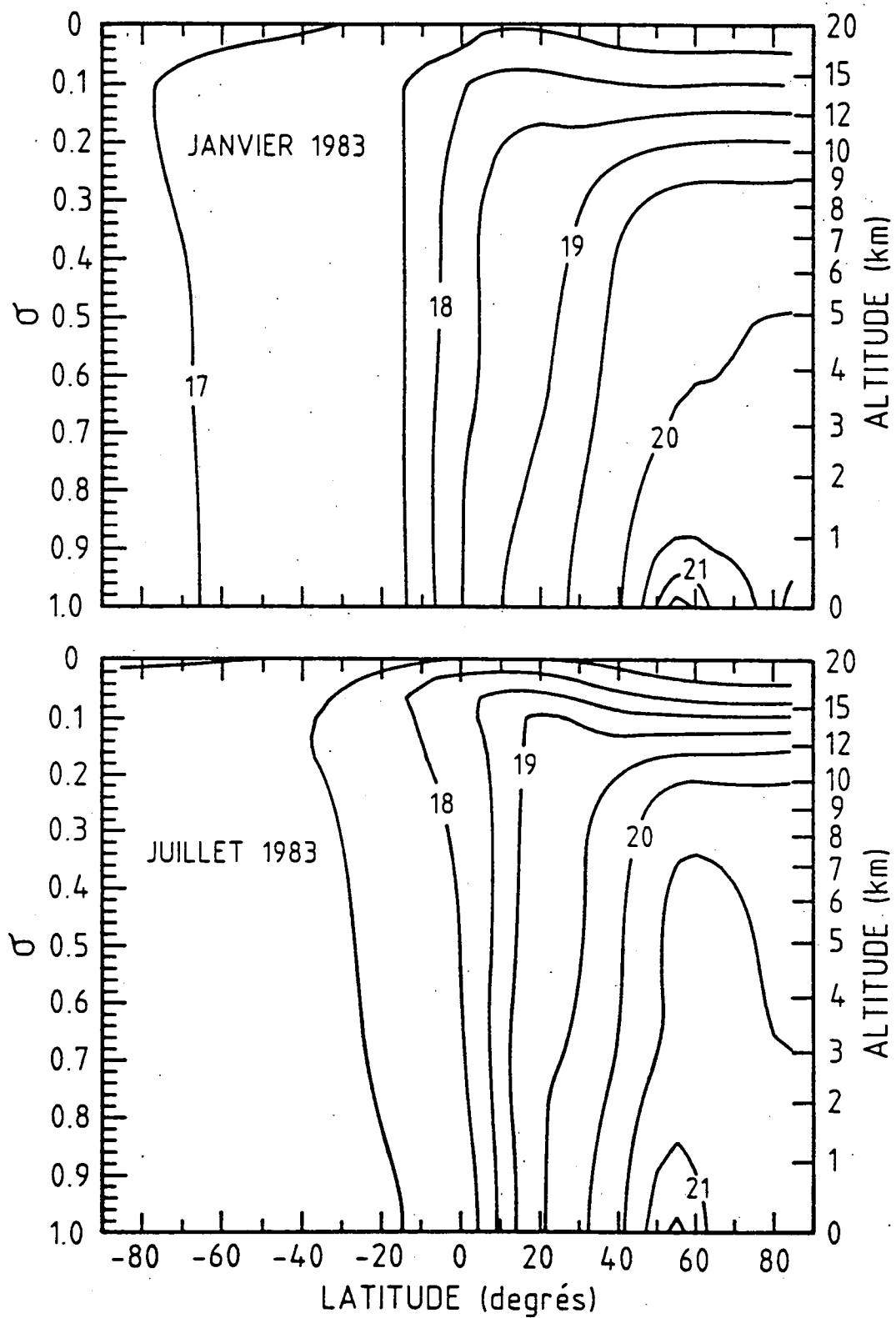


Figure III.9. Concentration de ^{85}Kr (pCi/SCM) prédite par le modèle en janvier et juillet 1983 (moyenne zonale).

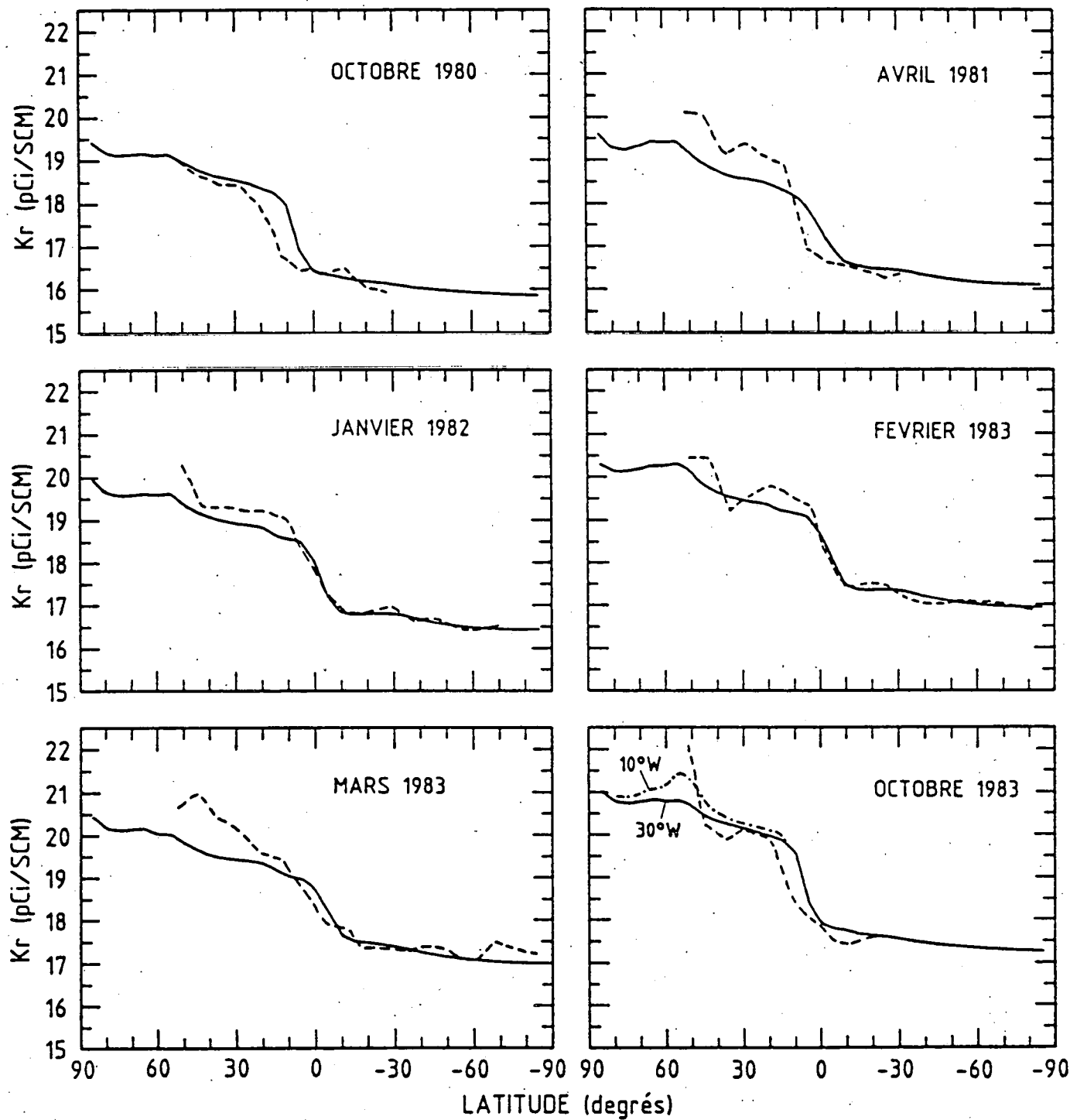


Figure III.10. Concentrations de ^{85}Kr sur l'Atlantique (pCi/SCM) mesurées par W. Weiss (tirets) et prédites par le modèle à 30°W , sauf indiqué (ligne continue).

restent cependant encore très similaires. Dans tous les cas, l'écart entre la masse intégrée du traceur à la fin de la simulation et sa masse initiale ne dépasse pas 4 à 6% (une légère amélioration est notée quand la précision du calcul des trajectoires augmente). La comparaison de ces résultats avec les tests correspondants d'advection idéalisée montre que l'utilisation de données de vents climatologiques ne semble pas détériorer significativement les résultats du point de vue de la conservation de la masse du traceur. En conclusion, les résultats sont effectivement sensibles au choix de N et du nombre d'itérations de (III.57), pour des valeurs inférieures à environ 20 et 3, respectivement. Au-delà, les résultats deviennent indépendants de la valeur de ces paramètres, indiquant qu'une précision optimale a été atteinte. Les valeurs adoptées dans le modèle IMAGES sont celles du cas D (48 et 5).

CHAPITRE IV

CHIMIE DE LA TROPOSPHÈRE

CHAPITRE IV

CHIMIE DE LA TROPOSPHERE

1. Introduction

Les substances gazeuses émises vers l'atmosphère à la surface terrestre ont des temps de résidence extrêmement variables. Des réactions photochimiques transforment le plus souvent ces gaz en des composés qui sont *in fine* évacués de l'atmosphère par des processus de déposition. Ceux-ci comprennent la précipitation aqueuse des composés solubles, la sédimentation de particules d'aérosols, ainsi que la déposition directe de certaines espèces. Les paramétrisations que nous avons adoptées dans le modèle IMAGES pour la déposition sèche et le lessivage par les pluies des composés solubles sont décrites dans les sections II-6 et IV-4. Parmi les plus significatifs de ces processus, citons la déposition humide et sèche des acides inorganiques (nitrique et sulfurique) et organiques (comme les acides formique et acétique), des nitrates et des sulfates, et la déposition sèche de l'ozone. En outre, le CO_2 , principal produit final de l'oxydation atmosphérique du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, est recyclé par la biosphère ou dissous dans les océans. Mais la déposition à la surface ne joue qu'un rôle mineur (ou nul) pour la majorité des gaz présents dans l'atmosphère. Leurs temps de résidence, et par conséquent leurs concentrations, sont le plus souvent contrôlés par des processus photochimiques, dont le moteur essentiel est le rayonnement solaire, dans l'ultra-violet et le visible.

Bien que présent dans l'atmosphère à des rapports de mélange infimes, le radical hydroxyle OH est le principal des agents oxydants de la troposphère, en raison de son extrême réactivité. Son rôle essentiel dans la chimie de la troposphère a été reconnu pour la première fois par Levy [1971]. OH est ainsi responsable de la destruction de nombreux composés qui, sans cela, s'accumuleraient. Une des raisons principales de son importance est qu'il contrôle le temps de vie et donc le rapport de mélange du méthane, qui est, après le CO_2 , le plus important des gaz à effet de serre. Pour comprendre le rôle de OH et la raison de sa présence dans l'atmosphère, il nous faut d'abord examiner la chimie d'un autre composé central: l'ozone.

Les oxygènes impairs (O_2)

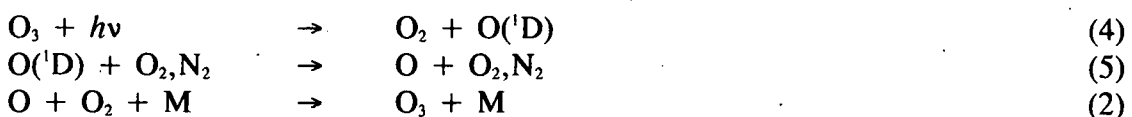
L'importance de l'ozone (O_3) a de multiples facettes: dans la stratosphère, il filtre le rayonnement U.V. solaire proche, protégeant ainsi la biosphère; dans la troposphère, l'ozone est un gaz à effet de serre, un important oxydant, et aussi un polluant dont des concentrations trop élevées peuvent être nocives à la vie terrestre. L'ozone troposphérique provient pour une petite part de son transport depuis la stratosphère, où il est le plus abondant, et pour le reste de processus photochimiques qui prennent place dans la troposphère même. Dans la stratosphère, l'ozone est avant tout produit en conséquence de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par les courtes longueurs d'onde du rayonnement solaire:



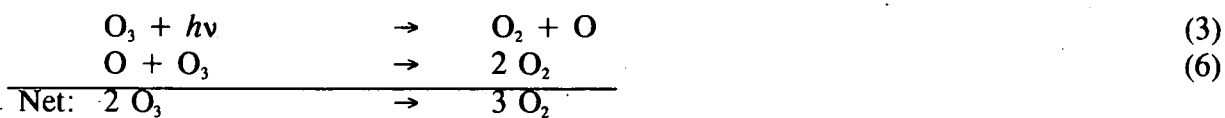
La photolyse de l'ozone lui-même constitue la principale production de l'atome d'oxygène dans son état fondamental (O ou O(³P)) et dans son état excité (O(¹D)); dans la troposphère elle initie dans la majorité des cas les deux cycles nuls



et



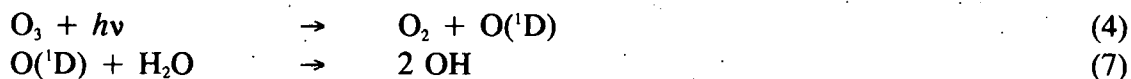
qui sont sans effet sur l'ozone mais qui contrôlent les concentrations de O et O(¹D). Ces réactions conservent donc la famille des oxygènes impairs, définie comme $\text{O}_x \equiv \text{O}_3 + \text{O} + \text{O}(\text{¹D})$. L'abondance de O et O(¹D), dont les durées de vie sont extrêmement courtes dans la troposphère, croît rapidement avec l'altitude. Dans la stratosphère, ont lieu également des cycles destructeurs d'ozone tels que



ainsi que d'autres cycles catalytiques qui font intervenir des composés de l'azote et les halogènes. Ces processus sont néanmoins d'importance mineure dans la troposphère, où d'autres mécanismes sont responsables de la production et de la destruction photochimique de l'ozone.

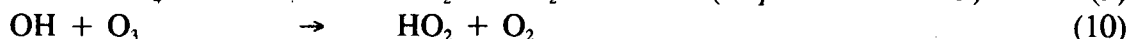
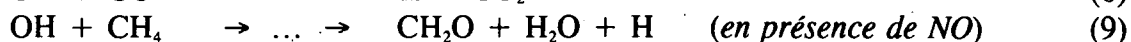
Les hydrogènes impairs (HO_x)

L'atome d'oxygène excité, bien que majoritairement désactivé par (5), réagit aussi avec la vapeur d'eau (ou, secondairement, avec des gaz en trace comme N₂O, CH₄ et H₂). Il y a dans ce cas destruction de O_x, et production de radical hydroxyle:



La réaction (7) constitue la production majeure de OH dans la troposphère. L'ozone, la vapeur d'eau et la lumière (de longueur d'onde inférieure à 310 nm) sont donc les trois principaux éléments nécessaires à la production de radical hydroxyle. Malgré la faible pénétration des rayons U.V. aux basses altitudes, OH est le plus abondant dans la basse troposphère aux tropiques, du fait de la présence abondante de la vapeur d'eau dans ces régions. La concentration moyenne de OH dans la troposphère est d'environ 8×10^5

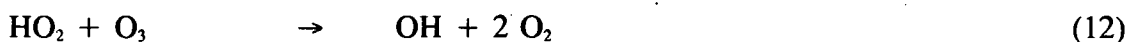
molécules/cm³ [Prinn *et al.*, 1987]. Sa destruction rapide, surtout par CO, le méthane et l'ozone, convertit OH en radical hydroperoxyde ou en atome d'hydrogène:



Les réactions (8) et (9) sont immédiatement suivies de la réaction à trois corps



La concentration du radical hydroperoxyde est d'environ deux ordres de grandeur supérieure à celle de OH dans la troposphère inférieure, mais décroît plus rapidement avec l'altitude. HO₂ est reconverti en OH par



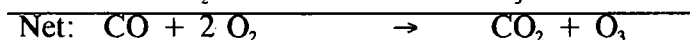
En raison de la rapidité de ces réactions de conversion, on considère souvent la somme H+OH+HO₂ comme une famille, la famille des hydrogènes impairs ou HO_x. Les réactions de HO₂ avec des radicaux peroxydes (dont lui-même) forment des peroxydes. Ceux-ci sont photodissociés, réagissent avec OH, ou sont déposés à la surface. Par exemple,



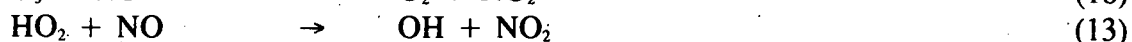
Le lessivage par les pluies et la déposition sèche des peroxydes, ou leur réaction avec OH sont le puits le plus important des hydrogènes impairs (en ce qui concerne les peroxydes organiques, voir section suivante). Les réactions des HO_x avec l'ozone, (10) et surtout (12), constituent, avec (7), les puits dominants de l'ozone dans la troposphère.

Les azotes impairs (NO_x)

Ce sont les oxydes d'azote qui contrôlent vraiment la production ou la destruction photochimique de l'ozone [Crutzen, 1973; 1979]. Ainsi, dans une atmosphère peu polluée, où la concentration de NO est faible, les cycles catalytiques constitués des réactions (8), (9) ou (10) (avec (11)), suivies de (12), détruisent de l'ozone, tout en conservant OH et HO₂. Par contre, lorsque l'atmosphère est riche en NO, la réaction (13) devient dominante. Dans ce cas, l'oxydation de CO et des hydrocarbures est productrice d'ozone. Par exemple,



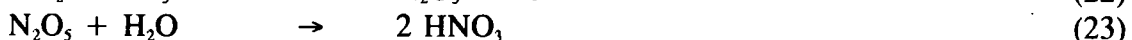
La destruction la plus rapide du dioxyde d'azote NO_2 est en effet sa photodissociation (17). NO et NO_2 sont étroitement liés, en raison de (17) et des réactions qui reconvertissent NO en NO_2 :



RO_2 dénote ici un radical peroxy, issu de l'oxydation du méthane ou d'autres hydrocarbures (par exemple, $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$). La présence de NO dans la troposphère favorise par conséquent la production photochimique de l'ozone, ainsi qu'un rapport OH/HO_2 élevé (à cause de (13)). NO a un temps de vie très court, déterminé principalement par sa réaction avec l'ozone (18). Celle-ci initie le plus souvent un cycle nul,



Ce cycle est important car c'est la balance des réactions (17) et (18) qui détermine pour l'essentiel le rapport NO/NO_2 dans l'atmosphère. NO et NO_2 sont les membres les plus importants de la famille des azotes impairs (NO_x). Le temps de vie des NO_x est nettement plus long (de l'ordre de un jour) que celui de NO ou NO_2 . Les puits principaux des NO_x sont la formation d'acide nitrique et de nitrates d'alkyle:



Le cycle des réactions (21) à (23) n'a lieu que la nuit, en raison de la photolyse très rapide de NO_3 durant le jour:



La réaction (23) est mal connue; elle comporte une composante en phase gazeuse et une composante, probablement plus importante, en phase hétérogène. Son taux est très élevé en présence d'aérosols. L'acide nitrique HNO_3 et les nitrates d'alkyles RONO_2 peuvent, en phase gazeuse, réagir avec OH ou éventuellement photolyser, mais sont principalement déposés à la surface terrestre. La production d'acide nitrique par (20) est donc, simultanément, un puits important des HO_x et des NO_x . Le rôle exact des nitrates d'alkyle est mal connu; la chimie de plusieurs d'entre eux, provenant de l'oxydation de l'isoprène, est discutée plus en détail dans la section suivante. La formation de nitrates d'acétyle (composés du type du PAN) est également une conséquence de l'oxydation des hydrocarbures. Ces composés ont une durée de vie brève à basse altitude; leur déposition sèche à la surface terrestre ne joue par

conséquent qu'un rôle mineur. Dans la troposphère supérieure, cependant, où leurs temps de vie devient plus long, les nitrates d'acétyle sont un réservoir important de NO₂ (voir section suivante).

Les mécanismes qui contrôlent la capacité d'oxydation de l'atmosphère, et en particulier l'abondance du radical hydroxyle, sont donc nombreux et complexes. L'équilibre des HO_x (rapport OH/HO₂) est une fonction non-linéaire des concentrations d'ozone, des oxydes d'azote, des composés du carbone et du rayonnement. L'augmentation des rapports de mélange atmosphérique de CO et des hydrocarbures a tendance à favoriser d'avantage HO₂ au détriment de OH; mais l'ozone et le monoxyde d'azote, outre qu'ils favorisent des concentrations élevées des HO_x, produisent l'effet inverse. Les bilans de CO, des NO_x et de l'ozone sont influencés par la chimie complexe des hydrocarbures. Celle-ci fait l'objet de la section suivante.

2. Chimie des hydrocarbures

Il serait illusoire et impraticable de vouloir donner ici une description exhaustive de la chimie atmosphérique des hydrocarbures, tant celle-ci est vaste et connue de façon incomplète. Nous nous contenterons donc de discuter ci-dessous les composés jugés les plus importants, ou à tout le moins ceux parmi eux dont la chimie n'est pas trop incertaine. La chimie du méthane, relativement simple et bien connue, est décrite dans la section suivante. Nous considérerons ensuite les mécanismes d'oxydation plus complexes de quelques autres hydrocarbures. Une représentation schématique de l'oxydation de quatre d'entre eux (l'éthane, l'éthylène, le propylène et l'isoprène), destinée à donner une vision synthétique de cette chimie, est donnée aux figures IV.1 et IV.2.

a. Oxydation du méthane (CH₄).

Le méthane est, parmi les hydrocarbures, celui dont le cycle d'oxydation dans l'atmosphère est le mieux connu. La chimie du méthane a été étudiée par de nombreux auteurs [citons par exemple, *Chameides and Walker*, 1973; *Heicklen*, 1976; *Fishman and Crutzen*, 1978; *Hameed et al.*, 1979; *Hanst et al.*, 1980; *Logan et al.*, 1981; *Crutzen*, 1987]. Bien que certaines réactions soient encore mal connues, ses grandes lignes sont bien établies. Le méthane est détruit dans l'atmosphère avant tout par le radical hydroxyle:



Le temps de vie du méthane vis-à-vis de sa destruction par OH est de l'ordre de 10 ans. Les autres réactions de destruction photochimique,



Figure IV.1. Représentation schématique de l'oxydation de l'éthane (C_2H_6) et du propylène (C_3H_6).

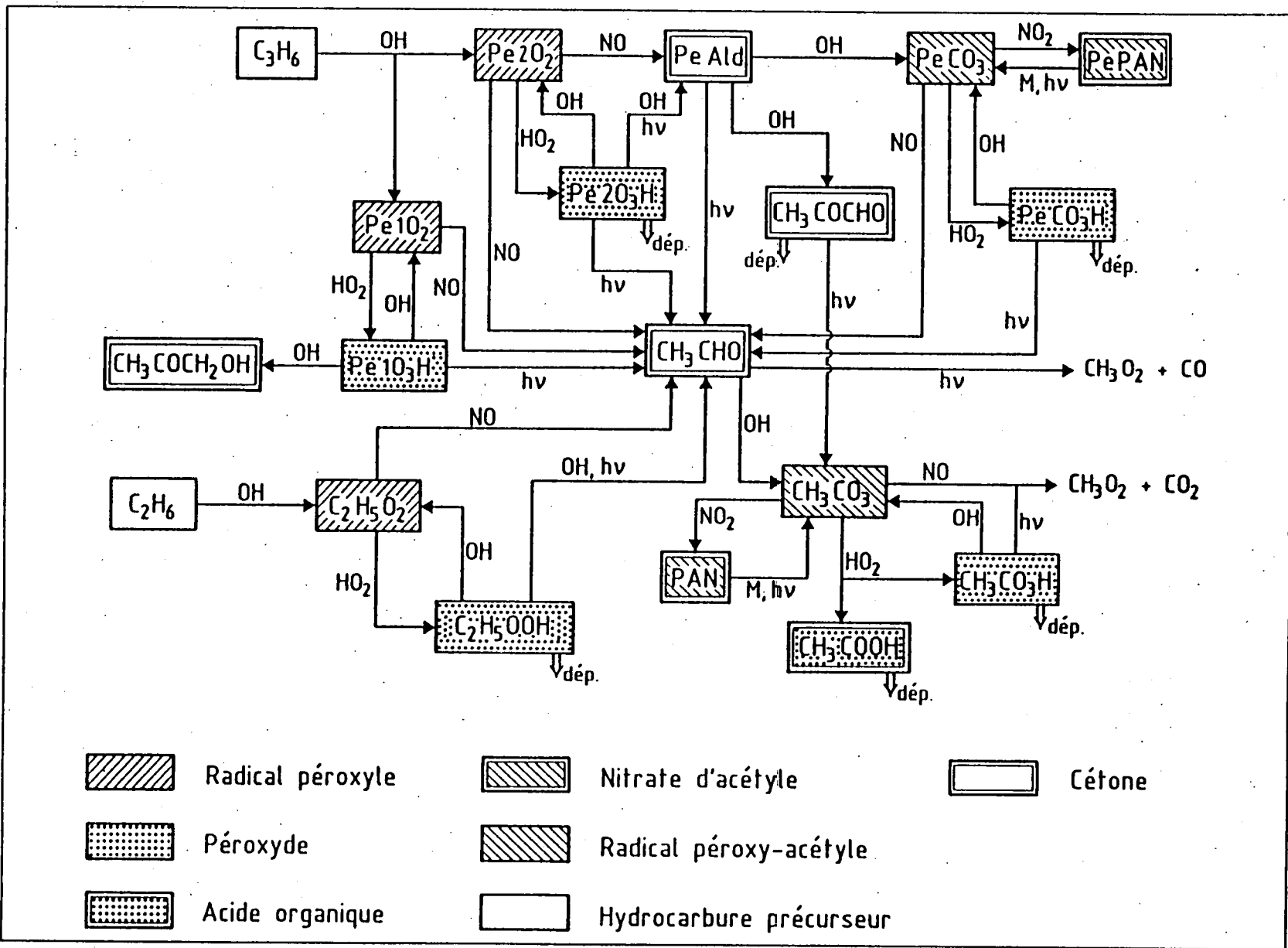
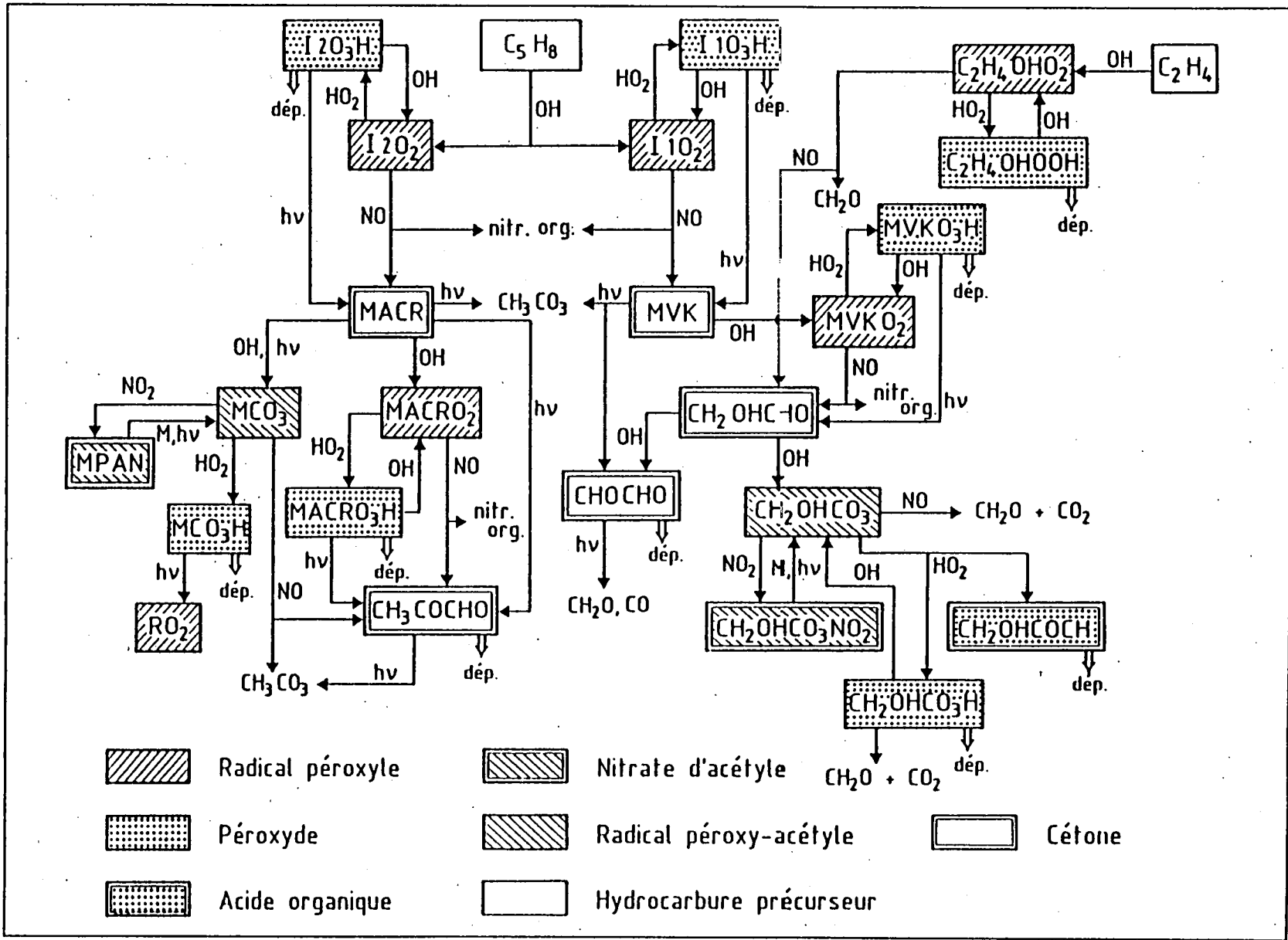


Figure IV. 2. Représentation schématisée de l'oxydation de l'éthylène (C_2H_4) et de l'isoprène (C_5H_8).





sont des processus mineurs dans la plus grande partie de la troposphère, mais cessent d'être négligeables dans la haute troposphère et surtout dans la stratosphère. La dernière de ces réactions fait jouer au méthane un rôle important dans la chimie du chlore et de l'ozone dans la basse stratosphère.

Dioxyde de méthyle (CH₃O₂)

Le radical CH₃ formé par (m1), (m3) ou (m4) a un temps de vie extrêmement court (inférieur à la microseconde), à cause de la réaction



conduisant à la formation du dioxyde de méthyle (ou radical méthyle-peroxy) CH₃O₂. Celui-ci, en présence d'une concentration suffisamment élevée de NO_x, réagit majoritairement avec NO ou NO₂ (τ ≤ quelques minutes):



Cependant, le nitrate de peroxy-méthyle CH₃O₂NO₂ se décompose très rapidement par collision:



La réaction (m7) ne joue par conséquent pas de rôle significatif. Le radical CH₃O réagit très rapidement avec O₂:



pour former du formaldéhyde et un atome d'hydrogène qui dans la troposphère, est converti immédiatement en radical hydroperoxyde:



Par conséquent, en présence de NO, la conversion du méthane en formaldéhyde se traduit par une production de vapeur d'eau (par la réaction (m1)) et par la conversion de OH en HO₂. La somme HO_x ≡ OH + HO₂ est alors conservée. Dans une atmosphère peu polluée, lorsque la concentration des NO_x est faible, CH₃O₂ est détruit par les réactions

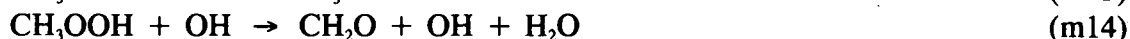
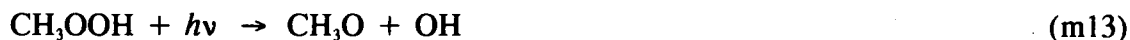


La dernière de ces réactions ne joue un rôle significatif que lorsque CH₃O₂ est abondant, c.-à-d. lorsque OH est élevé et NO faible, ou lorsque les concentrations d'autres hydrocarbures (dont l'oxydation produit également du dioxyde de méthyle) sont élevées. En outre,

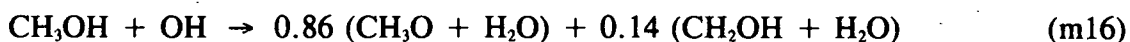
CH₃O₂ réagit aussi efficacement avec les radicaux peroxydes produits par l'oxydation des autres hydrocarbures, et en particuliers avec les radicaux acétyles (voir plus loin). Contrairement au radical hydroperoxyde (HO₂), CH₃O₂ et les autres radicaux peroxydes organiques ne réagissent pas avec l'ozone [Atkinson and Lloyd, 1984].

Peroxyde de méthyle (CH₃OOH) et méthanol (CH₃OH)

La durée de vie du peroxyde de méthyle CH₃OOH produit par la réaction (m11) est de l'ordre du jour. Il est détruit photochimiquement par



Il peut aussi être absorbé dans des gouttes d'eau ou des aérosols, puis précipité, et est aussi sujet à la déposition sèche. Le bilan net pour les HO_x de la formation de formaldéhyde résultant de l'oxydation du méthane, lorsque CH₃O₂ réagit avec HO₂ est une destruction de 0, 1 ou au moins 2 molécules de HO_x suivant que CH₃OOH est détruit par (m13), (m14) ou (m15). Le méthanol (ou alcool méthylique) CH₃OH produit par la réaction (m12) a une durée de vie de l'ordre de 3 semaines si seule sa destruction en phase gazeuse,



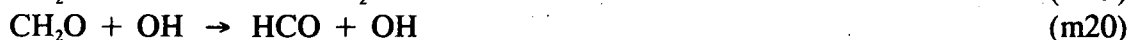
suivie de la réaction (m9) et de



est considérée. Ce composé est cependant très soluble, et est sans doute principalement évacué de l'atmosphère par déposition humide.

Formaldéhyde (CH₂O)

Le formaldéhyde CH₂O est, comme CH₃OOH et CH₃OH, un composé sujet aux dépositions humide et sèche. Son temps de vie photochimique, déterminé par les réaction



suivies par la réaction extrêmement rapide du radical formyle HCO avec O₂:

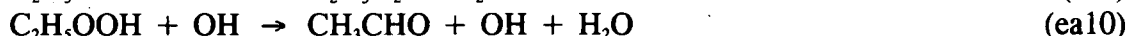
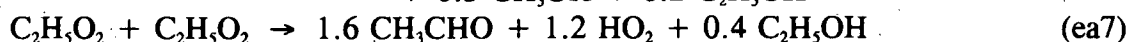
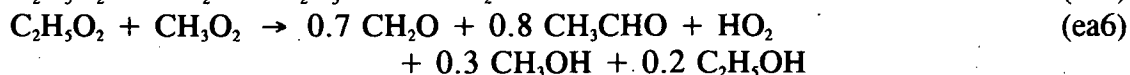


est cependant plus court. Les processus de déposition sont par conséquent relativement moins

importants pour CH_2O que pour CH_3OOH ou CH_3OH . La destruction du formaldéhyde par les réactions (m18), (m19) ou (m20), suivies de (m10) et (m23) résultent en une production nette de 2, 0 ou 1 molécules de HO_x , respectivement. Cette production joue un rôle important dans la haute troposphère où la production de HO_x par la réaction de $\text{O}(^1\text{D})$ avec H_2O est relativement faible en raison du faible rapport de mélange de la vapeur d'eau à ces altitudes.

b. Oxydation de l'éthane. (C_2H_6).

La chimie des hydrocarbures est plus complexe et plus incertaine que celle du méthane. La chimie des hydrocarbures anthropiques a été historiquement privilégiée (citons par exemple, les études de *Atkinson et al.* [1982], *Brewer et al.* [1983], *Hov et al.* [1984], *Stockwell* [1986], *Stockwell et al.* [1990]) relativement à la chimie des hydrocarbures produits par la végétation ou les océans (parmi d'autres, *Atherton and Penner* [1990], *Lopez et al.* [1989; 1992], *McKeen et al.* [1991b], *Trainer et al.* [1987], *Donahue and Prinn* [1991], *Jacob and Wofsy* [1988; 1990]). L'éthane (CH_3CH_3) est, après le méthane, l'hydrocarbure qui a fait l'objet du plus grand nombre de mesures [*Rudolph and Ehhalt*, 1981; *Singh and Salas*, 1982; *Coffey et al.*, 1985; *Tille et al.*, 1985; *Rudolph et al.*, 1989] et d'études théoriques [*Graedel*, 1979; *Aikin et al.*, 1982; *Hanst and Gay*, 1983; *Blake and Rowland*, 1986; *Kanakidou et al.*, 1991]. C_2H_6 est comme le méthane, un composé qui est en même temps anthropique et biogénique. En raison de son temps de vie relativement élevé (plusieurs mois), le rapport de mélange atmosphérique de l'éthane est généralement plus élevé (près de 2 ppbv en moyenne dans l'hémisphère nord) que les rapports de mélange des autres hydrocarbures non-méthaniques. Son cycle d'oxydation semble relativement bien connu. La destruction de C_2H_6 par OH ou Cl conduit à la formation d'acétaldéhyde (CH_3CHO), par une séquence de réactions semblable à la séquence menant à la formation de formaldéhyde par l'oxydation du méthane:



La réaction (ea2) n'est significative que dans la troposphère supérieure et dans la stratosphère [Singh and Kasting, 1988; Aikin et al., 1982]. Comme pour l'oxydation du méthane, la séquence (ea1) avec (ea3)-(ea11) convertit OH en HO₂ si la concentration de NO est élevée et détruit en moyenne des HO_x dans le cas contraire. L'éthanol C₂H₅OH, comme le méthanol CH₃OH, est principalement évacué de l'atmosphère suite au lessivage par les précipitations.

Acétaldéhyde (CH₃CHO)

Les aldéhydes autres que le formaldéhyde sont relativement moins solubles que CH₂O et donc sont moins sensibles aux processus de déposition [par exemple, Jacob and Wofsy, 1990]. En phase gazeuse, son oxydation conduit principalement à la formation du radical acétyle CH₃CO, rapidement converti en radical acétyle-peroxy CH₃CO₂:

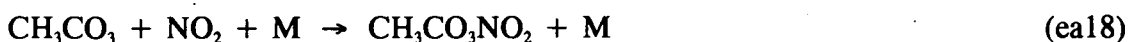


Radical peroxy-acétyle (CH₃CO₂) et PAN (CH₃CO₂NO₂)

Les radicaux acétyles tels que CH₃CO₂ sont très réactifs. En présence de niveaux élevés de NO_x, il y a compétition entre la réaction



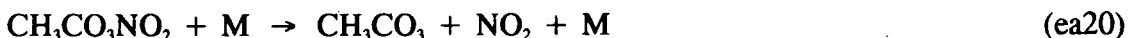
et la formation de nitrate de peroxy-acétyle (peroxyacetyl nitrate ou PAN),



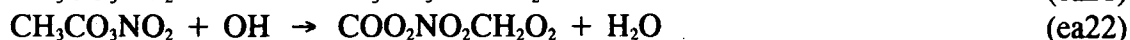
Le radical acétate CH₃CO₂ se décompose rapidement par



Les composés du type du PAN (formés par addition de NO₂ à un radical acétyle) ont une durée de vie relativement longue lorsque la température est suffisamment basse. La principale réaction de destruction du PAN dans la troposphère inférieure est en effet sa décomposition thermique,

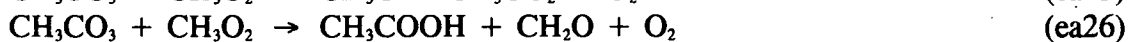
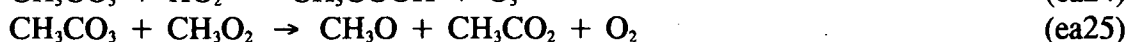


En raison de la forte dépendance à la température de cette réaction (le temps de vie double lorsque la température diminue d'environ 4 K), les réactions



prennent le pas sur la décomposition dans la partie supérieure de la troposphère. La durée de vie du PAN est alors suffisamment élevée (plusieurs mois) pour qu'il soit transporté par les vents sur des grandes distances. Le PAN est ainsi un réservoir important d'oxydes d'azote, responsable de l'enrichissement en NO_x de régions reculées de l'atmosphère où les sources locales de NO_x sont faibles, telles que les régions océaniques [Rudolph et al., 1987], ou la troposphère libre au-dessus de la forêt tropicale [Singh et al., 1990].

Lorsque la concentration des NO_x est faible, CH_3CO_3 est détruit selon les processus



suivis de (m9) et de (ea19). Les réactions (ea25)-(ea27) sont particulièrement importantes lorsque les concentrations d'hydrocarbures sont élevées [Madronich and Calvert, 1988;1990].

Acide peracétique (CH_3COOOH) et acide acétique (CH_3COOH)

Les acides peracétique CH_3COOOH et acétique CH_3COOH sont détruits en phase gazeuse par



Le taux de photodissociation de CH_3COOOH peut être pris égal à 0.28 fois celui de H_2O_2 [Giguere and Olmos, 1956]. Ces deux composés sont solubles et donc sujets à la déposition humide. En raison de la lenteur de la réaction (ea30), le lessivage par les pluies est le processus dominant de destruction de l'acide acétique.

c. Oxydation de l'éthylène (C_2H_4).

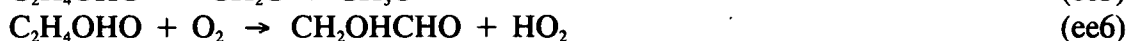
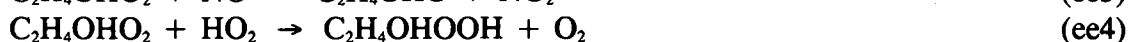
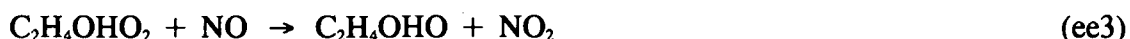
Le plus simple des alcènes est l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Les alcènes ont une durée de vie plus courte que les alcanes de même nombre de carbones. Les alcènes légers (C_2H_4 et C_3H_6) ont été fréquemment mesurés dans l'atmosphère. Ces deux composés sont souvent associés l'un à l'autre du fait qu'ils sont produits par les mêmes sources à la surface terrestre. Leurs schémas d'oxydation atmosphérique sont relativement plus complexes et plus incertains que le schéma d'oxydation de l'éthane.

Ethylène + OH

C₂H₄ est principalement détruit par réaction avec le radical hydroxyle,

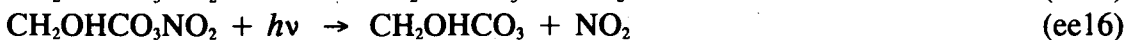
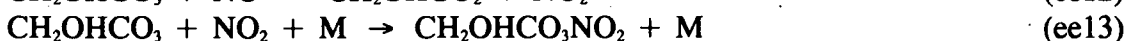
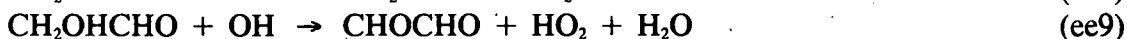
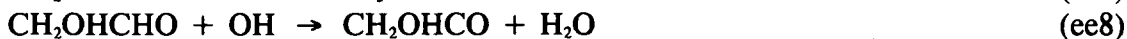


Son temps de vie est d'environ deux jours. La réaction (ee1) initie une séquence de réactions conduisant entre autres à la formation de glycolaldéhyde CH₂OHCHO :

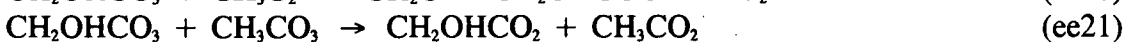
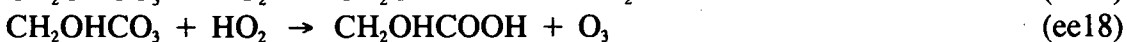
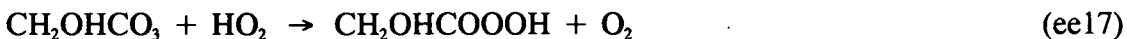


Glycolaldéhyde (CH₂OHCHO)

Le glycolaldéhyde est oxydé dans l'atmosphère d'une manière similaire à l'acétaldéhyde (cfr. éq. (ea12) et suivantes). Sa destruction en phase gazeuse conduit à la formation d'un nouveau radical acétyle, CH₂OHCHO, et par conséquent d'un nouveau composé du type du PAN, et aussi à la formation du glyoxal CHOCHO :

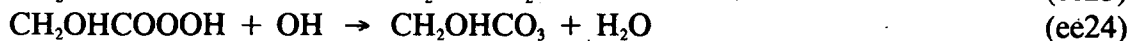
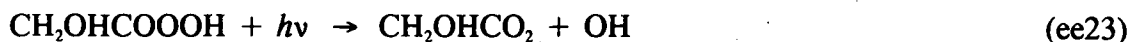


En présence de faibles concentrations de NO_x, il est nécessaire de tenir compte également des réactions du radical acétyle avec HO₂, CH₃O₂ et les autres radicaux acétyles:





Ces réactions sont suivies de (ea19) pour CH_3CO_2 et de



L'acide organique CH_2OHCOOH produit par (ee18) et (ee20) est un composé du même type que l'acide acétique. L'oxydation du radical acétyle CH_2OHCO_3 est donc très similaire à l'oxydation de CH_3CO_3 (cfr. réactions (ea17-30)), mis à part que les CH_3O_2 produits par (ea19) sont maintenant remplacés par CH_3O (réaction (ee14)).

Glyoxal (CHOCHO)

Le glyoxal produit par la réaction (ee9) est rapidement photodissocié pendant le jour ($\tau=5$ heures) :



Les réactions (ee25) et (ee26) contribuent pour environ 13% et 87% de la photodissociation totale, respectivement [Plum et al., 1983]. Le glyoxal est aussi détruit par OH et NO_3 :



Ces réactions sont suivies rapidement par



La photolyse du glyoxal est dans l'atmosphère environ cinq fois plus rapide que sa destruction par (ee27) et (ee28) durant le jour [Plum et al., 1983]. (ee28) est dominant pendant la nuit. En outre, le glyoxal étant très soluble [Betterton and Hoffman, 1988], est aussi sujet à la déposition.

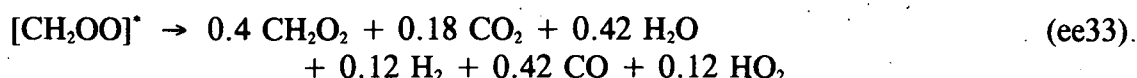
Ethylène + O₃

L'éthylène est aussi oxydé par l'ozone:



L'éthylène réagit aussi, mais très lentement, avec NO_3 .

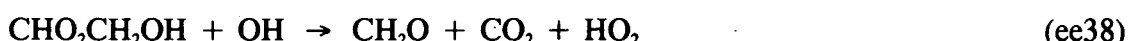
$[\text{CH}_2\text{OO}]^*$ se décompose presque instantanément par



Le biradical de Criegee CH_2O_2 est détruit par les réactions



(ee37) est suivie par



La réaction avec la vapeur d'eau est néanmoins beaucoup plus fréquente que les autres réactions (de plusieurs ordres de grandeurs dans une atmosphère non urbaine).

Acide formique (HCOOH)

Comme pour l'acide acétique, la destruction dominante de l'acide formique est le lessivage par les pluies et la destruction en phase aqueuse [Jacob and Wofsy, 1988]. En phase gazeuse, HCOOH est détruit par OH :



Du fait de leur solubilité élevée, les acides formique et acétique sont les principales composantes de l'acidité des précipitations dans les régions tropicales continentales, lorsque les acides sulfurique et nitrique sont peu abondants. Ils sont en effet aussi le produit de l'oxydation de l'isoprène (voir plus loin), émis en grandes quantités par la végétation.

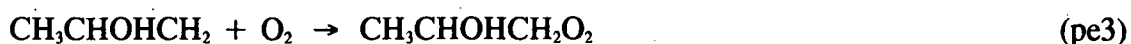
d. Oxydation du propylène (C_3H_6).

Propylène + OH

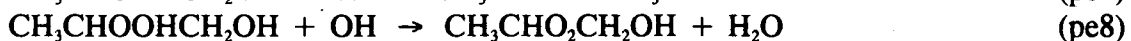
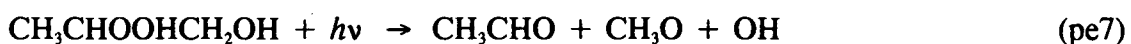
Le propylène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), comme l'éthylène, est oxydé par OH , par l'ozone et par NO_3 . Son temps de vie (environ 12 heures) est plus court que celui de l'éthylène. La réaction avec OH produit deux isomères,



qui réagissent immédiatement avec O_2 :



L'oxydation du premier des radicaux peroxydes formés entraîne la formation de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, dont nous avons déjà étudié la chimie:



Le dernier composé $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ n'est que lentement détruit en phase gazeuse et est par conséquent surtout sujet à la déposition.

La chimie des espèces chimiques produites par l'oxydation du deuxième radical peroxyde est plus complexe. Elle conduit à la formation d'acétaldéhyde et d'un aldéhyde à trois carbones, $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$:

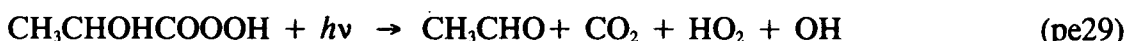
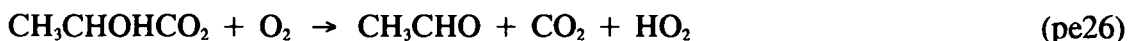
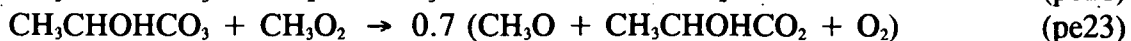


L'acétaldéhyde CH_3CHO , le méthyle-glyoxal (ou formyle-acétyle) CH_3COCHO et un radical acétyle à trois carbones sont les produits de la destruction photo-chimique de l'aldéhyde $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$, qui par ailleurs peut aussi être absorbé par des gouttes d'eau ou des aérosols:



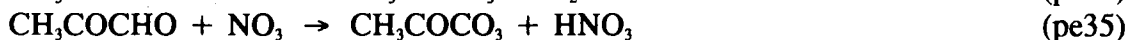
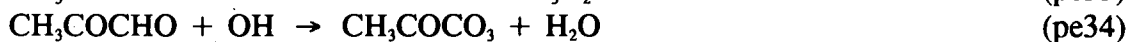
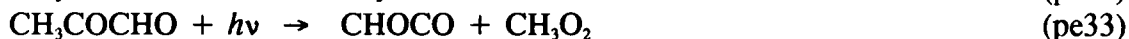
Le radical acétyle est détruit par les NO_x , par HO_2 , par le dioxyde de méthyle et par les radicaux acétyles. Il s'ensuit la formation d'acétaldéhyde, d'un nitrate d'acétyle (du type du

PAN), et d'un acide organique:



Méthyle-glyoxal (CH_3COCHO)

Le méthyle-glyoxal CH_3COCHO n'a qu'une durée de vie d'environ deux heures [Plum *et al.*, 1983]. Il est détruit par



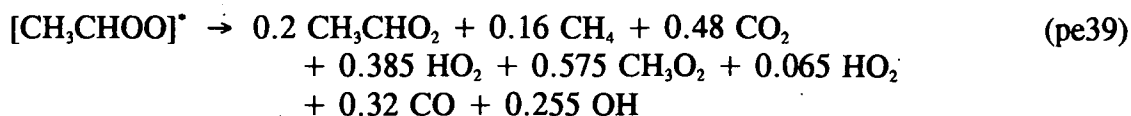
Comme pour le glyoxal, la photodissociation de CH_3COCHO est beaucoup plus rapide que les réactions avec OH et NO_3 . (pe32) est la réaction dominante parmi les photodissociations. La chimie du CHOCO a déjà été étalée précédemment (cfr. (ee29-31)). La déposition du méthyle-glyoxal est moins importante que pour le glyoxal, en raison de sa plus faible solubilité [Berterton and Hoffman, 1988] et de sa plus forte réactivité en phase gazeuse.

Propylène + O_3

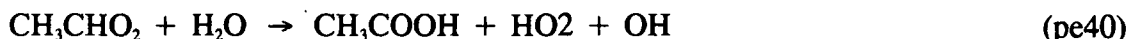
Enfin, le propylène réagit avec l'ozone et avec NO_3 :



Comme pour $[\text{CH}_2\text{OO}]^*$ (cfr. (ee33)), la décomposition de $[\text{CH}_3\text{CHOO}]^*$ est très rapide,



CH_3CHO_2 , comme CH_2O_2 , est détruit principalement par la vapeur d'eau:



Les réactions des alcènes avec l'ozone constituent une source importante de HO_x , qui surpasse parfois les autres sources durant la nuit.

e. Oxydation de l'isoprène (C_5H_8).

L'isoprène ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) est, après le méthane, l'hydrocarbure le plus important dans l'atmosphère par l'intensité de ses émissions à la surface. Pour cette raison, le cycle chimique de son oxydation a été étudié par plusieurs auteurs [citons *Killus and Whitten*, 1984; *Lloyd et al.*, 1983; *Pierotti et al.*, 1990]. Les politiques de contrôle des émissions anthropiques de polluants ont été cependant basées, dans le passé, sur des modèles qui sous-estimaient les effets des hydrocarbures biogéniques comme l'isoprène et les monoterpènes [*Chameides et al.*, 1988]. Notre but est au contraire de privilégier l'étude de l'oxydation de ces constituants dont les émissions à la surface sont de loin supérieures aux émissions des hydrocarbures anthropiques, le méthane exclu. Il est en effet important de déterminer son impact sur la chimie atmosphérique (production de CO, production et destruction d'ozone, équilibre des HO_x) quand il est présent à des rapports de mélange de plusieurs parties par milliard (ppb) ou d'avantage, comme c'est souvent le cas dans la couche limite atmosphérique au-dessus des régions continentales. L'isoprène est alors un puits important du radical hydroxyle OH [*Zimmerman et al.*, 1988; *Jacob and Wofsy*, 1988]. L'oxydation de l'isoprène entraîne une production d'ozone pour des rapports de mélange de NO supérieurs à environ 5 ppt, et une destruction d'ozone lorsque NO est plus faible, tandis que 10 ppt de NO ou d'avantage sont nécessaires pour une production nette d'ozone dans les régions océaniques où les hydrocarbures sont moins abondants [*Jacob and Wofsy*, 1990; *Chameides et al.*, 1987; *Fishman et al.*, 1979]. La chimie de l'isoprène est malheureusement extrêmement complexe, et seul un schéma très simplifié n'est envisageable si on veut l'introduire dans un modèle tri-dimensionnel tel que IMAGES. Le nombre de réactions prises en compte par le Master Mechanism du NCAR décrit par *Madronich and Calvert* [1989] pour la seule chimie de l'isoprène est d'environ 800 sans compter les réactions entre les radicaux peroxy. Cependant, comme nous allons le voir, des hypothèses simplificatrices raisonnables peuvent permettre d'en réduire considérablement la complexité.

Isoprène + OH

Comme les alcènes C₂H₄ et C₃H₆, l'isoprène est oxydé par OH comme par O₃ et NO₃. Considérons d'abord la réaction avec OH:



Celle-ci représente plus de 90% de la destruction chimique de l'isoprène. Les radicaux peroxydes produits réagissent principalement avec NO et HO₂ par les réactions



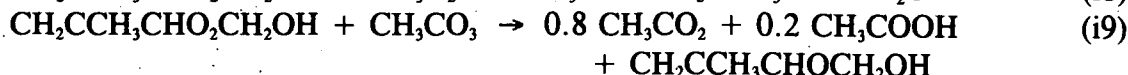
Ils peuvent aussi, par réaction avec NO, former des nitrates d'alkyles:



Ces réactions sont relativement peu importantes pour le cycle d'oxydation d'isoprène lui-même, leurs vitesses de réaction étant d'un ordre de grandeur inférieures à (i2) et (i4)); elles constituent cependant un puits important de NO_x (les réactions (i2) et (i4) conservent, elles, les NO_x). On estime que les nitrates d'alkyles, formés par les réactions des radicaux peroxydes avec NO, représentent un réservoir atmosphérique important des NO_x, [Fahey et al., 1986; Dickerson, 1984; Singh, 1987; Atlas, 1988]. Leur chimie est très longue et complexe [par exemple, Roberts, 1990]. Néanmoins, d'une manière générale, ces composés sont probablement détruits majoritairement par déposition à la surface [Jacob and Wofsy, 1990] ou formation d'aérosols organiques [Hough, 1991]. Leurs durées de vie en phase gazeuse, par réaction avec OH, sont généralement relativement longues. Nous supposons que les nitrates d'alkyles dont la constante de réaction avec OH est inférieure à 10¹² cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹ sont perdus pour la phase gazeuse dès leur formation. En présence de concentration assez élevées de NO, l'oxydation des nitrates formés par (i6) et (i7) restitue dans environ 60 % des cas la molécule de NO_x perdue lors de (i6) ou (i7), et forme dans les cas restants le nitrate d'alkyle CH₃COCHONO₂CH₂OH, dont le temps de vie photochimique est long (plusieurs semaines).

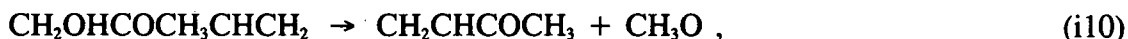
La déposition (humide ou sèche) des peroxydes organiques comme ceux formés lors des réactions (i3) et (i5) représente la principale destruction de ces composés (69% de leur destruction totale dans la couche limite continentale amazonienne d'après Jacob and Wofsy [1990]). Ces peroxydes peuvent aussi réagir aussi avec OH ou photolyser, produisant dans ce dernier cas les mêmes radicaux que ceux formés par (i2) et (i4).

Le deuxième radical peroxyde formé par la réaction (i1) réagit aussi relativement rapidement avec les radicaux peroxydes et acétyles:



Nous n'avons indiqué ici que les réactions les plus importantes. Ces processus sont plus significatifs la nuit que le jour (à cause de la compétition avec les réactions avec NO et HO₂) et n'entrent en ligne de compte que lorsque les concentrations d'hydrocarbures sont très élevées.

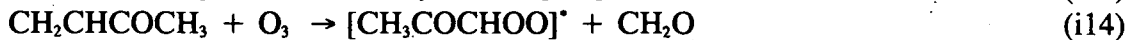
Les réactions (i2), (i4), (i8) et (i9) sont suivies des processus de décomposition très rapides



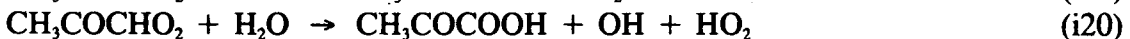
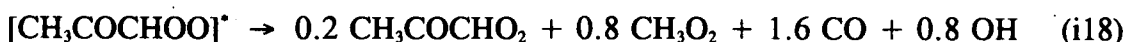
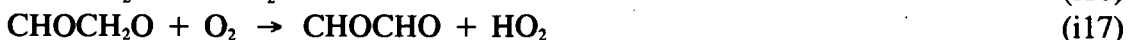
produisant ainsi le méthyle-vinyle-cétone CH₂CHCOCH₃ et le méthacroléine (ou méthyle-acroléine) CH₂CCH₃CHO.

Méthyle-vinyle-cétone (CH₂CHCOCH₃)

Le méthyle-vinyle-cétone a un temps de vie photochimique de quelques heures. Il est détruit par les réactions



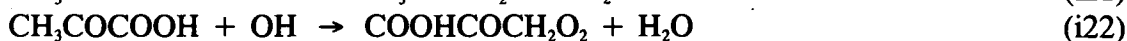
qui sont suivies de



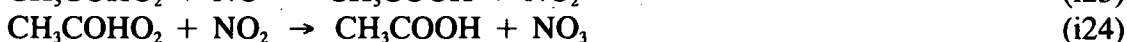
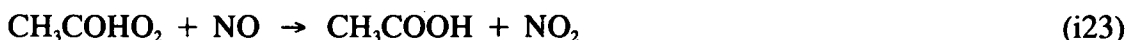
La dernière réaction, (i20), est généralement nettement plus rapide que (i19). Pour des conditions de température et de pression typiques de la couche limite tropicale continentale, (i16) et (i17) contribuent pour environ 25% et 75% de la destruction de CHOCH₂O, respectivement. Le temps de vie du méthyle-vinyle-cétone, détruit majoritairement par photodissociation et par réaction avec OH, est de quelques heures. La chimie de CHOCHO, CH₃COCHO et [CH₂OO]^{*} a déjà été discutée précédemment.

Acide pyruvique (CH₃COCOOH)

L'acide pyruvique CH₃COCOOH est photodissocié ou détruit par OH:



Le temps de vie de l'acide pyruvique vis-à-vis de (i21) est de quelques heures [Grosjean, 1983]. La réaction avec OH étant par contre très lente, nous pouvons supposer que seule la photodissociation a lieu. Elle est suivie de



la dernière réaction étant la plus rapide dans les conditions normales (atmosphère non-urbaine).

CH₃COCHO₂CH₂OH

Le radical peroxy à quatre carbones CH₃COCHO₂CH₂OH produit par (i13) est détruit par les réactions

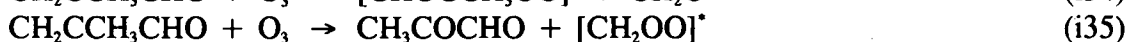
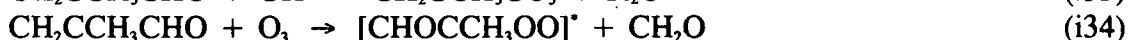
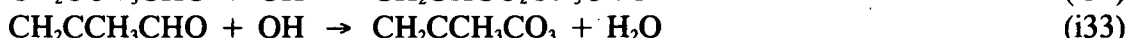
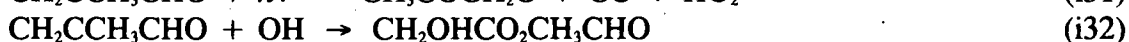


Le nitrate d'alkyle formé par (i27), déjà rencontré précédemment, a une durée de vie photochimique élevée ($k_{\text{OH}} = 9.2 \times 10^{-13}$). Le peroxyde CH₃COCHOOHCH₂OH formé par (i28) réagit avec OH, photolyse (produisant alors CH₃COCHOCH₂OH), ou est détruit par déposition. La réaction (i26) est suivie immédiatement par la formation de glycolaldéhyde dont nous avons traité la chimie précédemment (réactions (ee7) et suivantes):



Méthacroléine (CH₂CCH₃CO₃)

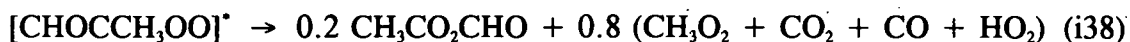
Considérons maintenant le méthacroléine CH₂CCH₃CHO. Son oxydation mène à la formation de radical peroxy-acétyle, de méthyle-glyoxal (déjà étudiés précédemment), d'un radical acétyle à quatre carbones et d'un autre radical peroxy:



(i31) est suivie par



tandis que le complexe excité $[\text{CHOCCH}_3\text{OO}]^*$ se décompose rapidement par



(i36) et (i37) représentent environ 40% et 60% de la destruction de $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}$ dans les conditions de la couche limite tropicale. La principale destruction photochimique du biradical $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHO}$ est ($\tau < 1$ min.)



suivie de



$\text{CH}_2\text{OHCO}_2\text{CH}_3\text{CHO}$

Le radical peroxyde formé par (i32) est détruit par les réactions



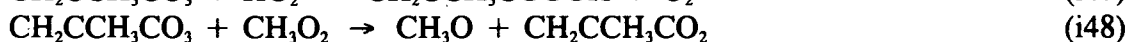
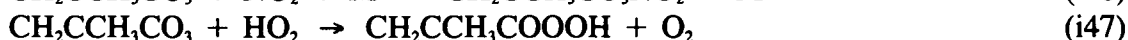
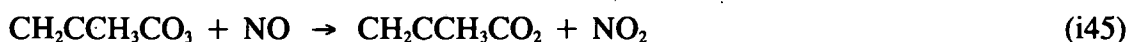
(i41) est suivi par

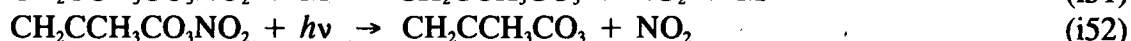
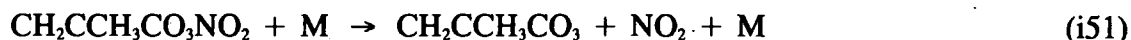
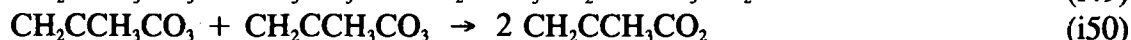


Le nitrate formé par (i42) n'est pas détruit photochimiquement d'après le Master Mechanism du NCAR. On le supposera par conséquent détruit uniquement par déposition ou formation d'aérosols. Le peroxyde $\text{CH}_2\text{OHCOOHCH}_3\text{CHO}$ est majoritairement détruit par déposition. En phase gazeuse, sa photodissociation produit $\text{CH}_2\text{OHCCH}_3\text{CHO}$ qui est détruit par (i44).

Radical peroxy-méthacrylique ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}_3$) et MPAN

L'oxydation du radical acétyl formé par (i30) et (i33) produit entre autres un nouveau nitrate acétyl à quatre carbones analogue au PAN, le nitrate peroxy-méthacrylique (peroxymethacrylic nitrate ou MPAN):





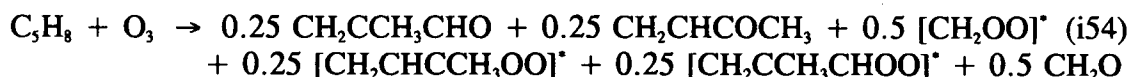
Le MPAN est le second plus important composé du type du PAN formé par l'oxydation de l'isoprène [Bertman *et al.*, 1991; Jacob and Wofsy, 1990]. Les réactions (i45), (i48), (i49) et (i50) sont suivies de la réaction rapide



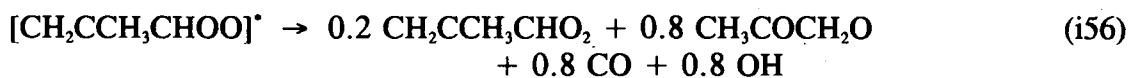
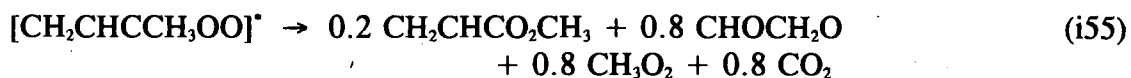
celle-ci étant alors complétée par (i36) et (i37). Le peroxyde $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOOH}$ produit par (i47) a un temps de vie photochimique relativement court, de l'ordre de 6 heures, dû à sa réaction avec OH, formant un radical peroxy à 4 carbones, $\text{CH}_2\text{OHCO}_2\text{CH}_3\text{COOOH}$. La chimie de ce dernier est complexe; pour la simplicité, on peut le supposer identique au radical peroxy formé par la réaction du méthyle-vinyle-cétone avec OH, $\text{CH}_3\text{COCHO}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Isoprène + O₃

La réaction d'isoprène avec NO₃ produit un nitrate organique, dont nous supposons qu'il ne participe pas à la chimie en phase gazeuse. La réaction d'isoprène avec l'ozone produit du méthyle-vinyle-cétone, du méthacroléine et du formaldéhyde, ainsi que des complexes activés:



Ceux-ci se décomposent suivant (ee33) et

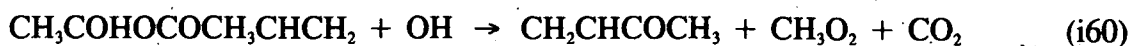


CHOCH₂O et CH₃COCH₂O décomposent suivant (i16-17) et (i36-37), respectivement. CH₂CHCO₂CH₃ est le plus souvent détruit par les aldéhydes:



Ces derniers composés sont détruits par OH en phase gazeuse, formant alors du méthyle-vinyle-cétone:





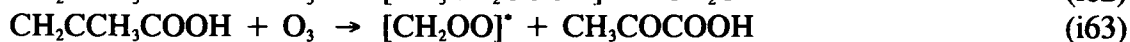
Leurs durées de vie en phase gazeuse sont cependant élevées (plusieurs mois); nous nous attendons par conséquent à ce qu'ils soient principalement détruits en phase hétérogène ou par déposition.

Acide méthacrylique (CH₂CCH₃COOH)

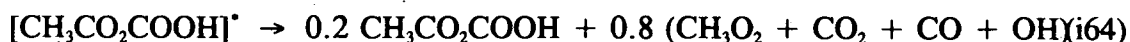
Le biradical de Criegge CH₂CCH₃CHO₂ produit par (i56) réagit avec NO, NO₂, CH₂O, et CH₃CHO, mais avant tout avec la vapeur d'eau, formant alors de l'acide méthacrylique:



Ce dernier est détruit par OH et surtout par l'ozone;



Nous avons traité précédemment la chimie de [CH₂OO]^{*} (cfr. (ee33)) et de l'acide pyruvique CH₃COCO (cfr. (i21)-(i25)). [CH₃CO₂COOH]^{*} se décompose suivant la réaction



suivie de



En raison de la lenteur de cette dernière réaction, CH₃COHCOOHOCHO ne participe essentiellement plus à la chimie en phase gazeuse.

3. Mécanisme chimique du modèle IMAGES.

Le mécanisme chimique et les constantes de réactions adoptés dans le modèle IMAGES sont basés pour la plus grande part sur les recommandations de *De More et al.* [1990] et *Atkinson et al.* [1989] pour la chimie inorganique, et sur le Master Mechanism du NCAR, décrit par *Madronich and Calvert* [1989], pour la chimie organique. Ce mécanisme explicite inclut un très grand nombre de réactions, et traite par exemple de manière détaillée les réactions de permutations des radicaux peroxy (voir *Calvert and Madronich* [1987]; *Madronich and Calvert* [1988;1990]). Un mécanisme explicite étant cependant impensable dans un modèle de chimie et transport tri-dimensionnel en raison de sa complexité, nous l'avons simplifié et condensé. Nous nous sommes tout d'abord limité à l'étude d'un petit nombre d'hydrocarbures précurseurs; des recherches futures devront autant que possible viser à compléter ce mécanisme par addition de nouvelles espèces, en particulier des hydrocarbures anthropogéniques à poids moléculaire élevé. Cependant, étant donné le rôle de premier plan joué par la chimie de l'isoprène (en raison de l'intensité de ses émissions à la surface, qui surpassent de loin les émissions de tous les NMHC anthropogéniques réunis), nous estimons important d'accorder une place privilégiée à l'étude de son mécanisme d'oxydation photochimique. Le modèle IMAGES inclut les espèces chimiques suivantes:

1/ Espèces fixées : O_2 , N_2 , H_2O , H_2 , N_2O

2/ Espèces calculées avec prise en compte du transport

composés inorganiques

O_3	ozone
H_2O_2	peroxyde d'hydrogène
HNO_3	acide nitrique
$NO_x \equiv NO + NO_2 + HNO_2 + HNO_4 + NO_3 + 2N_2O_5$	oxydes d'azote (famille)

composés organiques

précurseurs

CH_4	méthane
C_2H_6	éthane
C_2H_4	éthylène
C_3H_6	propylène
C_5H_8	isoprène
$C_{10}H_{16}$	α -pinène

hydrocarbures oxygénés

CO	monoxyde de carbone
CH_2O	formaldéhyde
PAN ($CH_3CO_3NO_2$)	nitrate de peroxy-acétyle

MPAN ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$)

nitrate peroxy-méthacrylique

3/ Espèces calculées sans prise en compte du transport

composés inorganiques

$\text{O}(^1\text{D})$	atome d'oxygène (état excité)
O ou $\text{O}(^3\text{P})$	atome d'oxygène (état fondamental)
OH	radical hydroxyle
HO_2	radical hydroperoxy
NO	monoxyde d'azote
NO_2	dioxyde d'azote
HNO_2	acide nitreux
HNO_4	acide pernitrique
NO_3	trioxyde d'azote
N_2O_5	hémipentaoxyde d'azote

composés organiques

carbonyles

CH_3CHO	acétaldéhyde
CH_2OHCHO	glycolaldéhyde
CHOCHO	glyoxal
CH_3COCHO	méthyle-glyoxal
MVK ($\text{CH}_2\text{CHCOCH}_3$)	méthyle-vinyle-cétone
MACR ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CHO}$)	méthyle-acroléine

radicaux peroxy

CH_3O_2	radical méthyle-peroxy
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	radical éthyle-peroxy
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OHO}_2$	radical peroxy issu du propylène
$\text{C}_3\text{H}_8\text{OHO}_2$	radical peroxy issu de l'isoprène
MOHO ₂	radical peroxy issu de MVK et MACR
CH_3CO_3	radical peroxy-acétyle
MCO ₃ ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}_3$)	radical peroxy-méthacrylique

peroxydes organiques

CH_3OOH	peroxyde de méthyle
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	peroxyde d'éthyle
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OHOOH}$	peroxyde issu du propylène
CH_3COOOH	acide peracétique

Le calcul des taux de photodissociations dans le modèle IMAGES est décrit dans la section IV.5. La chimie en phase liquide n'a pas été considérée. Le calcul du lessivage par les pluies des composés solubles est décrit dans la section IV.4. Les hypothèses simplificatrices du schéma d'oxydation des hydrocarbures sont les suivantes:

- On suppose que les composés aux temps de vie très courts et qui ne sont détruits que par une seule réaction (décomposition thermique ou réaction avec O_2 , par exemple: $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$) sont détruits instantanément.

- De manière à réduire le nombre de réactions et de constituants à inclure dans le mécanisme chimique, nous avons adopté la technique de groupement ("lumping") des espèces ayant des chimies similaires (voir, par exemple, *Gery et al.* [1989], *Stockwell* [1986], *Lurmann et al.* [1986]). Ainsi, le radical peroxyde minoritaire $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$, issu de la réaction du propylène avec OH est assimilé au radical majoritaire $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$, noté ici $\text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2$. Le radical peroxyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHO}_2$ issu de l'oxydation de l'éthylène par OH est traité comme $2/3 \text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2$ (le facteur numérique est introduit pour la conservation du nombre de carbone). Les radicaux RO_2 issus de la réaction de l'isoprène avec OH sont groupés en un seul composé, noté $\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2$. La réaction de celui-ci avec NO forme par conséquent pour moitié du méthyle-vinyle-cétone et pour l'autre moitié du méthacroléine. De même, les radicaux RO_2 issus des réactions du méthyle-vinyle-cétone et du méthacroléine avec OH sont groupés en une seule espèce, notée ici MOHO_2 . Le radical acétyl CH_2OHCO , issu de la destruction du glycolaldéhyde par OH ou NO_3 , est assimilé au radical peroxy-acétyl CH_3CO_3 .

- Les alcools organiques (comme CH_3OH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH) ne participent plus à la chimie en phase gazeuse. Cette hypothèse est justifiée par la prédominance pour ces composés des processus de déposition sèche ou humide, de chimie en phase aqueuse ou hétérogène et de formation d'aérosols [*Chameides*, 1984; *Jacob*, 1986; *Jacob and Wofsy*, 1988; 1990].

- On suppose que les nitrates d'alkyles (RONO_2), issus des réactions des radicaux peroxydes avec NO, et dont la constante de réaction avec OH est inférieure à $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (la durée de vie photochimique est alors supérieure à environ deux semaines) sont perdus pour la phase gazeuse, en raison des processus de déposition ou de formation d'aérosols [voir, par exemple, *Jacob and Wofsy*, 1988; 1990; *Hough*, 1991]. La chimie des nitrates d'alkyles formés par la réaction de $\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2$ avec NO a été condensée en une seule réaction, formant pour 41% le nitrate peu réactif $\text{CH}_3\text{COCHONO}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Celui-ci (probablement le plus abondant dans l'atmosphère parmi les nitrates d'alkyles formés par l'oxydation de l'isoprène), ainsi que les nitrates d'alkyles issus de $\text{MOHO}_2 + \text{NO}$, également peu réactifs, ne sont pas détruits en phase gazeuse dans notre mécanisme.

- Du fait que l'isoprène est principalement émis puis détruit photochimiquement dans la couche limite continentale des régions tropicales, où les processus de déposition sont rapides, on suppose que les peroxydes organiques à plus de trois carbones issus de l'oxydation de l'isoprène sont détruits à 70% par déposition sèche ou humide (cfr. *Jacob and Wofsy* [1990]). On suppose que les 30% restants photodissocient instantanément. Une exception à cette règle est le peroxyde $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}(\text{OOH})$ (formé par $\text{MCO}_3 + \text{HO}_2$), qui réagit rapidement avec OH ($k_{\text{OH}} = 6.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour former un radical peroxyde que nous groupons avec MOHO_2 .

- Les biradicaux de Criegee CH_2O_2 , CH_3CHO_2 , $\text{CH}_3\text{COCHO}_2$ et $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CHO}_2$ réagissent instantanément avec la vapeur d'eau (les réactions avec les NO_x ou les aldéhydes sont négligeables dans une atmosphère non-urbaine). Les réactions du méthyle-glyoxal et de l'acide pyruvique (formé par réaction du méthyle-vinyle-cétone avec l'ozone) avec OH et avec NO_3 sont négligées.

- On sait que l'oxydation des terpènes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) avec OH ou l'ozone produit une quantité importante d'aérosols (de l'ordre de 50 % du carbone dans le cas de l'oxydation de α -pinène

par OH) qui ne participent pas à la chimie en phase gazeuse [Hatakeyama et al., 1989; 1991], en raison de la faible volatilité des composés oxygénés de poids moléculaire important [Hanst et al., 1980]. La production de monoxyde de carbone par molécule oxydée est par conséquent plus faible que pour l'isoprène. De manière à pouvoir tenir compte de cette perte de composés gazeux, nous supposons que les réactions des terpènes avec OH et l'ozone forment les mêmes composés que les réactions correspondantes de l'isoprène. La production (par atome de carbone) de composés gazeux est donc supposée deux fois moindre pour l'oxydation des terpènes que pour l'oxydation de l'isoprène.

- Les taux de photodissociation de tous les peroxydes organiques (sauf CH_3COOOH et $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOOH}$), de l'acide peracétique CH_3COOOH et du glycolaldéhyde CH_2OHCHO sont pris égaux à $J(\text{CH}_3\text{OOH})$, $0.28 J(\text{H}_2\text{O}_2)$ [Giguere and Olmos, 1956] et $J(\text{CH}_3\text{CHO})$, respectivement.

Réaction	Constante ¹	Réf.	Num.
<i>Chimie de l'oxygène</i>			
$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$			1
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$			2
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$			3
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$1.8(-11) \exp(110/T)$	1	4
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$3.2(-11) \exp(-70/T)$	1	5
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6.0(-34) [\text{M}] (300/T)^{2,3}$	1	6
$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.0(-12) \exp(-2060/T)$	1	7
<i>Chimie des hydrogènes impairs</i>			
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.2(-10)$	1	8
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.0(-10)$	1	9
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$1.1(-14) \exp(-500/T)$	1	10
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.6(-12) \exp(-940/T)$	1	11

¹ Les unités des réactions du second ordre et du troisième ordre sont des $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $\text{cm}^6 \text{molécule}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectivement. Les unités des photodissociations et des réactions du premier ordre sont des sec^{-1} . $6.0(-34)$ signifie $6.0 \cdot 10^{-34}$.

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.8(-11) \exp(250/T)$	1	12
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4.5(-12) \exp(-240/T)$	1	13
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$5.5(-12) \exp(-2000/T)$	1	14
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2.2(-13) \exp(619/T)$	2	15
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.9(-33) \exp(980/T)$	2	16
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.1(-34) \exp(2820/T)$	2	17
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2.7(-54) \exp(3180/T)$	2	18
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$			
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.9(-12) \exp(-160/T)$	1	19
<i>Chimie de l'azote</i>			
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$4.9(-11)$	1	20
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$6.7(-11)$	1	21
$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$			22
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$2.0(-12) \exp(-1400/T)$	1	23
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$3.7(-12) \exp(240/T)$	1	24
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$			25
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6.5(-12) \exp(120/T)$	1	26
$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 2.5(-30) (300/T)^{2.9}$ $k_\infty = 5.2(-11)$ $F_c = \exp(-T/353)$	3	27
$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$			28
$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$k = k_0 + k_3[\text{M}] / (1 + k_3[\text{M}] / k_2)$ $k_0 = 7.2(-15) \exp(785/T)$ $k_2 = 4.1(-16) \exp(1440/T)$ $k_3 = 1.9(-33) \exp(725/T)$	1	29

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 7.4(-31) (300/T)^{2.4} \cdot$ $k_\infty = 1(-11)$ $F_c = \exp(-T/1300)$	1	30
$\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$			31
$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1.8(-11) \exp(-390/T)$	3	32
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	$k_0 = 1.8(-31) (300/T)^{3.2} \cdot$ $k_\infty = 4.7(-12) (300/T)^{1.4}$ $F_c = 0.6$	1	33
$\text{HNO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$K_{eq} = 2.1(-27) \exp(10900/T) \cdot \cdot$	1	34
$\text{HNO}_4 + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$			35
$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.3(-12) \exp(380/T)$	1	36
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$1.2(-13) \exp(-2450/T)$	1	37
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$			38
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$			39
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 0.4 (\text{HNO}_3 + \text{O}_2)$ $+ 0.6 (\text{OH} + \text{NO}_2)$	$2.3(-12) \exp(170/T)$	5	40
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8.5(-13) \exp(-2450/T)$	6	41
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$k_0 = 2.2(-30) (300/T)^{4.3} \cdot$ $k_\infty = 1.5(-12) (300/T)^{0.5}$ $F_c = 0.6$	1	42
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$K_{eq} = 4(-27) \exp(10930/T) \cdot \cdot$	1	43
$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$			44
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	$2.7(-22)$	1	45
<i>Oxydation du méthane</i>			
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.95(-12) \exp(-1820/T)$	7	46
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$1.4(-10)$	1	47

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	1.4(-11)	1	48
$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_2O + NO_2 + HO_2$	4.2(-12) exp(180/T)	1	49
$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	3.3(-13) exp(800/T)	1	50
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 0.6 (CH_3OH + CH_2O) + 0.8(CH_2O + HO_2)$	2.2(-13) exp(220/T)	1,4	51
$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_2O + HO_2 + OH$			52
$CH_3OOH + OH \rightarrow 0.58 (H_2O + CH_3O_2) + 0.42 (H_2O + CH_2O + OH)$	3.8(-12) exp(200/T)	1,4	53
$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2O + HO_2 + H_2O$	6.7(-12) exp(-600/T)	1,4	54
$CH_2O + h\nu \rightarrow CO + 2 HO_2$			55
$CH_2O + h\nu \rightarrow CO + H_2$			56
$CH_2O + OH \rightarrow CO + HO_2 + H_2O$	1.0(-11)	1	57
$CH_2O + NO_3 \rightarrow CO + HO_2 + HNO_3$	6.0(-13) exp(-2058/T)	6	58
$CO + OH \rightarrow CO + HO_2$	1.5(-13) (1+0.6 P _{atm})	1	59
<i>Oxydation de l'éthane, de l'éthylène et du propylène</i>			
$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5O_2 + H_2O$	1.1(-11) exp(-1100/T)	1	60
$C_2H_5O_2 + NO \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + NO_2$	8.9(-12)	1,4	61
$C_2H_5O_2 + HO_2 \rightarrow C_2H_5OOH + O_2$	6.5(-13) exp(650/T)	1,4	62
$C_2H_5O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 0.7 CH_2O + 0.8 CH_3CHO + HO_2 + 0.3 CH_3OH + 0.2 C_2H_5OH$	3.75(-13) exp(-40/T)	1,4	63
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow 1.6 CH_3CHO + 1.2 HO_2 + 0.4 C_2H_5OH + O_2$	1.6(-13) exp(-300/T)	1,4	64
$C_2H_5OOH + OH \rightarrow 0.5 (C_2H_5O_2 + CH_3CHO + OH) + H_2O$	3.8(-12) exp(200/T)	1,4	65
$C_2H_5OOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + OH$	J(CH ₃ OOH)		66

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$C_2H_4 + OH + M \rightarrow 2/3 C_3H_6OHO_2 + M$	$k_0=9.5(-29) (300/T)^{3.1}$ $k_\infty=9.5(-12)$ $F_c=\exp(-T/840)$	3	67
$C_2H_4 + O_3 \rightarrow CH_2O + 0.4 HCOOH$ $+ 0.52 HO_2 + 0.4 OH + 0.18 CO_2$ $+ 0.42 CO + 0.12 H_2 + 0.02 H_2O$	$1.2(-14) \exp(-2630/T)$	1,4	68
$C_3H_6 + OH + M \rightarrow C_3H_6OHO_2 + M$	$k_0=8(-27) (300/T)^{3.5}$ $k_\infty=3(-11)$ $F_c=\exp(-T/433)$	3	69
$C_3H_6 + O_3 \rightarrow 0.1 CH_3COOH + 0.08 CH_4$ $+ 0.585 HO_2 + 0.2875 CH_3O_2 + 0.37 CO$ $+ 0.5325 CH_2O + 0.4575 OH + 0.06 H_2$ $+ 0.5 CH_3CHO + 0.2 HCOOH + 0.33 CO_2$	$6.5(-15) \exp(-1900/T)$	1,4	70
$C_3H_6 + NO_3 \rightarrow C_3H_6NO_3$	$4.0(-15)$	4	71
$C_3H_6OHO_2 + NO \rightarrow CH_3CHO + CH_2O$	$4.2(-12) \exp(180/T)$	1,4	72
$C_3H_6OHO_2 + HO_2 \rightarrow C_3H_6OHOOH + O_2$ $+ HO_2 + NO_2$	$6.5(-13) \exp(650/T)$	1,4	73
$C_3H_6OHOOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + CH_2O$ $+ HO_2 + OH$	$J(CH_3OOH)$		74
$C_3H_6OHOOH + OH \rightarrow 0.5 (C_3H_6OHO_2$ $+ CH_3COCH_2OH + OH) + H_2O$	$3.8(-12) \exp(200/T)$	1,4	75
$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + CO + HO_2$			76
$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO_3 + H_2O$	$6.0(-12) \exp(250/T)$	1	77
$CH_3CHO + NO_3 \rightarrow CH_3CO_3 + HNO_3$	$1.4(-12) \exp(-1900/T)$	1,4	78
$CH_3CO_3 + NO \rightarrow CH_3O_2 + NO_2 + CO_2$	$5.1(-12) \exp(200/T)$	8	79
$CH_3CO_3 + NO_2 \rightarrow CH_3CO_3NO_2$	$2.8(-12) \exp(181/T)$	9	80
$CH_3CO_3 + HO_2 \rightarrow 2/3 (CH_3COOOH + O_2)$ $+ 1/3 (CH_3COOH + O_3)$	$4.3(-13) \exp(1040/T)$	10	81
$CH_3CO_3 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O_2 + CH_2O$ $+ CO_2 + HO_2$	$1.8(-9) \exp(-1800/T)$	11	82

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.1(-15) \exp(2100/T)$	11	83
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2 + 2 \text{CO}_2$	$2.8(-12) \exp(530/T)$	11	84
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$			85
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 5(-2) \exp(-12875/T) \cdot$ $k_\infty = 2.2(16) \exp(-13435/T)$ $F_c = 0.27$	3	86
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$	$1.23(-12) \exp(-651/T)$	3	87
$\text{CH}_3\text{COOOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} + \text{CO}_2$	$0.28 \text{ J}(\text{H}_2\text{O}_2)$		88
$\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.0(-11)$	4	89
<i>oxydation de l'isoprène et des terpènes</i>			
$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2$	$2.5(-11) \exp(409/T)$	4	90
$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{O}_3 \rightarrow 0.25 \text{ MVK} + 0.25 \text{ MACR}$ $+ 0.6 \text{ CH}_2\text{O} + 0.22 \text{ CH}_3\text{O}_2 + 0.21 \text{ HCOOH}$ $+ 0.67 \text{ HO}_2 + 0.49 \text{ OH} + 0.025 \text{ CH}_3\text{COOOH}$ $+ 0.51 \text{ CO} + 0.34 \text{ CO}_2 + 0.08 \text{ CH}_3\text{CO}_3$ $+ 0.05 \text{ CH}_3\text{COHOCHOCHCH}_2 + 0.15 \text{ CHOCHO}$ $+ 0.12 \text{ CH}_3\text{COCHO}$	$1.2(-14) \exp(-2013/T)$	4	91
$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3$	$3.0(-12) \exp(-450/T)$	12	92
$\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{OH} \rightarrow \text{comme } (\text{C}_5\text{H}_8 + \text{OH})$	$1.2(-11) \exp(444/T)$	8	93
$\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{O}_3 \rightarrow \text{comme } (\text{C}_5\text{H}_8 + \text{O}_3)$	$9.9(-16) \exp(-730/T)$	8	94
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.5 \text{ MVK} + 0.5 \text{ MACR}$ $+ \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$3.7(-12) \exp(180/T)$	4	95
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.59 (\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ $+ \text{CH}_2\text{OHCHO} + \text{NO}_2)$ $+ 0.41 (\text{CH}_3\text{COCHONO}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O})$	$4.5(-13) \exp(180/T)$	4	96
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow 0.15 (\text{MVK} + \text{MACR})$ $+ 0.3 (\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2)$	$6.5(-13) \exp(650/T)$	1,4	97
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OHO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{MACR} + \text{CH}_2\text{O}$ $+ 2 \text{HO}_2$	$1.3(-14)$	4	98

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$C_5H_8OHO_2 + CH_3CO_3 \rightarrow MACR + HO_2$ + 0.8 CH_3O_2 + 0.8 CO_2 + 0.2 CH_3COOH	4.9(-14)	4	99
$MVK + hv \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2$ + 0.25 ($CH_2O + CO$) + 0.75 $CHOCHO$			100
$MVK + OH \rightarrow MOHO_2$	8.6(-12) $\exp(500/T)$	4	101
$MVK + O_3 \rightarrow 0.5 CH_3COCHO + 1.01 CO$ + 0.46 HO_2 + 0.5 CH_3O_2 + 0.2 $HCOOH$ + 0.19 CO_2 + 0.06 H_2 + 0.4 CH_3O_2 + 0.8 OH + 0.1 CH_3COOOH	4.0(-15) $\exp(-2000/T)$	13	102
$MACR + hv \rightarrow MCO_3 + HO_2$			103
$MACR + hv \rightarrow 0.4 (CH_3CO_3 + CH_2O)$ + 0.6 ($CH_3COCHO + HO_2$) + $CO + HO_2$			104
$MACR + OH \rightarrow 0.4 MOHO_2$ + 0.6 ($MCO_3 + H_2O$)	4.9(-12) $\exp(500/T)$	4	105
$MACR + O_3 \rightarrow 0.6 CH_3COCHO + 0.61 CO$ + 0.76 HO_2 + 0.4 CH_3O_2 + 0.2 $HCOOH$ + 0.1 OH + 0.59 CO_2 + 0.06 H_2 + 0.4 CH_2O	4.4(-15) $\exp(-2500/T)$	13	106
$MOHO_2 + NO \rightarrow CH_2OHCHO + CH_3CO_3$ + NO_2	3.7(-12) $\exp(180/T)$	4	107
$MOHO_2 + NO \rightarrow MOHNO_3$	4.5(-13) $\exp(180/T)$	4	108
$MOHO_2 + HO_2 \rightarrow 0.3 CH_3CO_3$ + 0.3 CH_2OHCHO	6.5(-13) $\exp(650/T)$	1,4	109
$CH_2OHCHO + hv \rightarrow CH_2O + CO + 2 HO_2$	$J(CH_3CHO)$		110
$CH_2OHCHO + OH \rightarrow 0.5 CH_3CO_3$ + 0.5 $CHOCHO + 0.5 HO_2$	6.0(-12) $\exp(250/T)$	1,4	111
$CHOCHO + hv \rightarrow 0.13 (CH_2O + CO)$ + 0.87 ($2 CO + H_2$)			112
$CHOCHO + OH \rightarrow 2 CO + HO_2 + H_2O$	1.2(-11)	4	113
$CHOCHO + NO_3 \rightarrow 2 CO + HO_2 + HNO_3$	1.1(-11) $\exp(2700/T)$	4	114
$CH_3COCHO + hv \rightarrow CH_3CO_3 + CO + HO_2$			115

Réaction	Constante	Réf.	Num.
$\text{MCO}_3 + \text{NO} \rightarrow 0.4 (\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O}) + 0.6 (\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO}_2) + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$5.1(-12) \exp(200/T)$	8	116
$\text{MCO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{MPAN}$	$2.8(-12) \exp(181/T)$	9	117
$\text{MCO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{MOHO}_2$	$4.5(-13) \exp(1040/T)$	10	118
$\text{MCO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 1.4 \text{CH}_2\text{O} + 1.6 \text{HO}_2 + 0.4 \text{CH}_3\text{CO}_3 + 0.6 \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{CO}_2$	$2.2(-12) \exp(490/T)$	14	119
$\text{MCO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow 0.4 (\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O}) + 0.6 (\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO}_2) + 2 \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2.8(-12) \exp(530/T)$	11	120
$\text{MCO}_3 + \text{MCO}_3 \rightarrow 0.8 (\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O}) + 1.2 (\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO}_2) + 2 \text{CO}_2$	$2.8(-12) \exp(530/T)$	11	121
$\text{MPAN} + h\nu \Rightarrow \text{MCO}_3 + \text{NO}_2$	J(PAN)		122
$\text{MPAN} + \text{M} \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 5(-2) \exp(-12875/T) \cdot$ $k_\infty = 2.2(16) \exp(-13435/T)$ $F_c = 0.27$	3	123

1: <i>De More et al.</i> [1990].	8: <i>Carter</i> [1990].
2: <i>Sander et al.</i> [1982].	9: <i>Carter et al.</i> [1986].
3: <i>Atkinson et al.</i> [1989].	10: <i>Moortgat et al.</i> [1989b].
4: <i>Madronich and Calvert</i> [1989].	11: <i>Moortgat et al.</i> [1989a].
5: <i>Hall et al.</i> [1988].	12: <i>Dlugokencky et al.</i> [1989].
6: <i>Cantrell et al.</i> [1985].	13: <i>Lurmann et al.</i> [1986].
7: <i>Vaghjiani and Ravishankara</i> [1991].	14: <i>Hough</i> [1991].

*: Les constantes des réactions à trois corps sont calculées comme

$$k(\text{cm}^3 \text{moléc}^{-1} \text{s}^{-1}) = \frac{k_0 [\text{M}]}{1 + k_0 [\text{M}] / k_\infty} \times F_c^{(1 + \log_{10} \left(\frac{k_0 [\text{M}]}{k_\infty} \right))^2)^{-1}}$$

où [M] est la densité de l'air (moléc cm⁻³).

** : Les constantes de réactions d'équilibre sont calculées comme $k(\text{sec}^{-1}) = K_{eq} \times k_f$, où k_f est la constante de réaction de formation, et K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction.

4. Lessivage par les pluies des composés solubles

Le taux de lessivage par les pluies des composés solubles (en s^{-1}), au niveau du sol et jusqu'à une altitude $\sigma=0.9$ (environ 800 mètres) est supposé proportionnel aux taux de précipitations:

$$\beta_i^{surf} = w_i \times 3 \times 10^{-8} \times P \quad (IV.1)$$

où P est le taux de précipitations (en mm/mois), et i est l'indice de l'espèce chimique. w_i est un facteur sans dimensions fonction de l'espèce chimique considérée. Les valeurs de w_i pour les principales espèces solubles calculées dans le modèle IMAGES, reprises au tableau IV.1, ont été estimées sur la base de la paramétrisation de *Thompson and Cicerone* [1982]. Les champs de précipitation mensuels sont obtenus de la climatologie de *Shea* [1986].

Au-dessus de 900 mbars, la distribution tri-dimensionnelle des nuages a été prise en compte, au moyen des données satellite du ISCCP décrites dans la section III.5c. Notons c_l la fraction (entre 0 et 1) de la cellule $5^\circ \times 5^\circ$ du modèle IMAGES couverte par la couche nuageuse l et σ_l , l'altitude sigma du sommet de la couche. Comme la présence de nuages est très rare dans la stratosphère, nous avons supposé que le sommet de la couche la plus élevée est situé à 170 mbars (environ 14 kms). Nous avons aussi supposé que la base de la couche la plus basse est située en moyenne en $\sigma=0.9$. Les altitudes des quatre couches nuageuses sont donc (la pression au sol est prise ici égale à 1000 mbars)

Tableau IV.1. Facteurs w de la paramétrisation du lessivage par les pluies des composés solubles.

H ₂ O ₂	1
HNO ₃	2
HNO ₄	0.5
CH ₂ O	0.7
CH ₃ OOH	0.5
autres peroxydes organiques	0.7
CHOCHO	2

1. 900 < p < 680 mbars
2. 680 < p < 440 mbars
3. 440 < p < 290 mbars
4. 290 < p < 170 mbars

La contribution de la couche l au taux de lessivage à un niveau σ du modèle a été paramétrisée de la manière suivante:

$$\beta_i(\sigma) = \beta_i^{surf} \times f_i(\sigma) \times \frac{c_l}{c_{tot}} \quad (IV.2)$$

avec

$$f_l(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{pour } \sigma > \sigma_{l-1} \\ \frac{\sigma_l - \sigma}{\sigma_l - \sigma_{l-1}} & \text{pour } \sigma_l < \sigma < \sigma_{l-1} \\ 0 & \text{pour } \sigma < \sigma_l \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

et

$$c_{\text{tot}} = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \quad (\text{IV.4})$$

Le taux est par conséquent supposé constant avec l'altitude en dessous de la couche, décroissant linéairement avec σ au sein de la couche, et nul au-dessus. Le taux de lessivage total est donné par la somme des contributions des différentes couches. $\beta_l(\sigma)$ est donc une fonction non décroissante de l'altitude, qui vaut β_l^{surf} en dessous du niveau $\sigma=0.9$.

Notons qu'on ne tient pas compte ici des gouttes d'eau qui s'évaporent avant de pouvoir tomber jusqu'à la surface (puisqu'elles ne contribuent pas à la pluie mesurée au sol). De plus, les données ISCCP ne distinguent pas les nuages de pluie (par exemple les cumulo-nimbus) des autres nuages tels que les cirrus, et ne permettent pas de deviner l'existence de nuages bas quand des nuages élevés sont observés par le satellite (quand il y en a, le taux β obtenu au moyen de la paramétrisation que nous avons décrite est très probablement surestimé dans les couches les plus élevées). A titre d'exemple, une distribution latitude-altitude du taux de lessivage par les pluies de H_2O_2 est montrée à la figure IV.3.

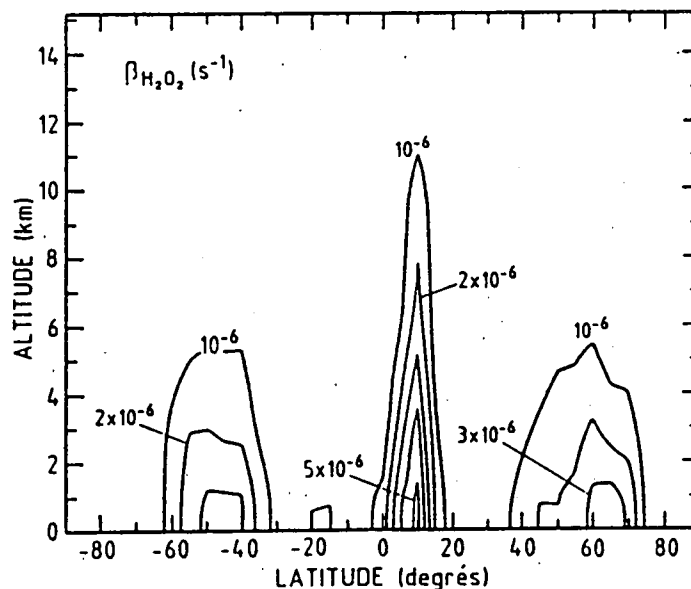


Figure IV.3. Distribution latitude-altitude du taux de lessivage de H_2O_2 (s^{-1}) en septembre à la longitude de Greenwich.

5. Calcul des coefficients de photodissociation

Etant donné le coût informatique élevé que représenterait l'introduction d'un modèle complet de transfert radiatif et de calcul des photodissociations des espèces chimiques dans un modèle tridimensionnel comme le modèle IMAGES, nous avons adopté une solution qui, bien que donnant des résultats de précision satisfaisante, n'exige qu'un temps de calcul relativement faible. Nous avons ainsi utilisé un modèle unidimensionnel de transfert radiatif pour construire des tables des valeurs des J (coefficients de photodissociation) destinées à être lues par le modèle IMAGES et utilisées au cours de la simulation pour calculer, à chaque pas de temps, les nouvelles valeurs des J à l'aide d'un algorithme simple d'interpolation. Nous avons utilisé le fait que les constantes de photodissociation dépendent principalement de l'angle zénithal du soleil, de l'altitude, de la colonne d'ozone au-dessus du point où l'on calcule le J, de l'albédo de la surface terrestre en dessous du point, et de la présence des nuages. Les tables que nous avons construites sont formées des valeurs du logarithme népérien des J pour des valeurs sélectionnées de ces paramètres, à l'exception de la présence des nuages qui peut être traitée séparément (voir plus loin). Il y a 9 altitudes (de 1 km à 25 kms par incrément de 3 kms), 10 angles zénithaux (la fonction de Chapman correspondante prend les valeurs 1, 1.064, 1.155, 1.305, 1.556, 2, 2.924, 5.759, 11.474 et 50), 5 albédos (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 et 0.75) et 7 colonnes d'ozone (0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75 et 2 fois la colonne d'ozone standard). Le modèle IMAGES effectue en chaque point, et à chaque pas de temps, une interpolation linéaire du logarithme népérien des J à partir des valeurs données par les tables. Cette méthode d'interpolation est préférable à l'interpolation linéaire des J du fait de la dépendance quasi-exponentielle des J aux colonnes d'ozone et de O₂ au-dessus du point. Nous avons construit les tables des J pour les réactions suivantes:

1	$O_2 \rightarrow O + O$	oxygène moléculaire
2	$O_3 \rightarrow O_2 + O(^3P)$	ozone
3	$O_3 \rightarrow O_1 + O(^1D)$	
4	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	peroxyde d'hydrogène
5	$N_2O \rightarrow N_2 + O(^1D)$	hémioxyde d'azote
6	$NO_2 \rightarrow NO + O$	dioxyde d'azote
7	$NO_3 \rightarrow NO_2 + O$	trioxyde d'azote
8	$NO_3 \rightarrow NO + O_2$	
9	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	hémipentoxyde d'azote
10	$HNO_3 \rightarrow OH + NO_2$	acide nitrique
11	$HNO_2 \rightarrow OH + NO$	acide nitreux
12	$HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$	acide peroxy-nitrique
13	$CH_2O \rightarrow H + HCO$	formaldéhyde
14	$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$	
15	$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH$	peroxyde de méthyle
16	$CH_3ONO_2 \rightarrow CH_3O + NO_2$	nitrate de méthyle
17	$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CHO$	acétaldéhyde
18	$CH_3CO_3NO_2 \rightarrow CH_3CO_3 + NO_2$	nitrate de peroxy-acétyl
19	$CH_2=CCH_3CHO \rightarrow 0.5 (CH_2CCH_3CO + H)$ $+ 0.5 (CH_3COCH_2O + CHO)$	méthacroléine

20	$\text{CH}_2\text{CHCOCH}_3 \rightarrow \text{CHOCH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	méthyle-vinyle-cétone
21	$\text{CHOCHO} \rightarrow 0.13 (\text{CH}_2\text{O} + \text{CO})$ $+ 0.87 (2 \text{CO} + \text{H}_2)$	glyoxal
22	$\text{CH}_3\text{COCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CHO}$	méthyle-glyoxal
23	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_2 + \text{Cl}$	chloroforme de méthyle
24	$\text{CFCl}_3 \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$	trichlorofluorocarbone

Les sections efficaces des photodissociations du méthacroléine et du méthyle-vinyle-cétone sont supposées égales celle de l'acroléine (CH_2CHCHO); leurs rendements quantiques sont supposés identiques à ceux de l'acroléine et de l'acétone (CH_3COCH_3), respectivement.

Le modèle de transfert radiatif à une dimension [*S. Madronich*, communication personnelle] est basé sur l'approximation delta-Eddington de *Joseph et al.* [1976] (voir aussi *Madronich* [1987b]). Le modèle comprend environ 50 niveaux dans la verticale, et 130 intervalles spectraux. Les *J* pour un ciel clair (sans nuages) sont calculés par intégration des flux actiniques avec les sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques des photodissociations.

La colonne d'ozone au-dessus du point où on calcule les *J* est exprimée comme la somme d'une colonne stratosphérique (pression > 100 mbars) donnée au modèle, obtenue au moyen des résultats des instruments SAGE I/II [*Fishman et al.*, 1990] et de la colonne depuis le point jusqu'à la pression de 100 mbars, calculée comme l'intégrale verticale de la concentration d'ozone prédite par le modèle. Le calcul des *J* et le calcul des concentrations des espèces chimiques est par conséquent complètement interactif.

Une carte de 5° de résolution de l'albédo (ou réflectance) à 320 nm a été établie, sur la base des résultats rapportés par *Demerjian et al.* [1980], *Coulson and Reynolds* [1971], *Kondratyev* [1969] et *Kondratyev et al.* [1982]. Nous avons supposé l'albédo à 320 nm égal à 5% sur l'océan, la végétation et les cultures, 20% sur les déserts subtropicaux, 25% sur la glace de mer, et 75% sur la neige et la glace continentale. La carte a été réalisée à l'aide du World Ecosystem Database de *Olson et al.* [1983; 1985], et de l'étendue de la glace de mer dérivée d'un atlas géographique [*Neue Welt Atlas*, 1977]. Nous avons supposé que la neige couvre complètement le sol (continent ou glace de mer) lorsque la température moyenne mensuelle est inférieure à -5°C, et que la couverture de neige décroît linéairement de 100% à -5°C à 0% à +8°C. Nous avons paramétrisé d'une manière simple l'augmentation de la réflectance avec la longueur d'onde (λ) pour λ inférieur à 500 nm (le comportement de la réflectance aux grandes longueurs d'onde importe peu pour le calcul des photodissociations qui s'effectuent pour l'essentiel dans l'ultra-violet):

$$a = \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha a_{320}} \times a_{320}$$

avec

$$\alpha = 2.5 \times 10^{-3} \times \max(0, \lambda - 320)$$

où a et a_{320} sont l'albédo à une longueur d'onde λ et à 320 nm, respectivement.

L'angle zénithal du soleil (χ) est calculé dans IMAGES au moyen des expressions

$$\cos \chi = \cos H \cos \delta \cos \phi + \sin \phi \sin \delta \quad (\text{IV.5})$$

$$\delta = -23.5^\circ \times \sin\left(2\pi \frac{t - 264}{365}\right) \quad (\text{IV.6})$$

$$H = 2\pi t + \lambda \quad (\text{IV.7})$$

où t est le temps (jours), δ est la déclinaison du soleil, et ϕ et λ sont la latitude et la longitude (en radians), respectivement. La fonction de Chapman (dont le calcul est nécessaire pour tenir compte de la géométrie sphérique dans les calculs radiatifs) est approchée au moyen des relations de *Smith and Smith* [1972]. On définit d'abord

$$X = \frac{R_T + z}{H} \quad (\text{IV.8})$$

$$y = \sqrt{\frac{X}{2}} |\cos \chi| \quad (\text{IV.9})$$

où R_T est le rayon de la Terre, z est l'altitude au-dessus du sol, et H est la hauteur d'échelle (environ 8 kms). La fonction de Chapman ch est donnée en bonne approximation par

$$ch \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}} X e^{y^2} \operatorname{erfc}(y) \quad (\text{IV.10})$$

pour $\chi \leq 90^\circ$, et par

$$ch \approx \sqrt{2\pi X} \left\{ \sqrt{|\sin \chi|} \exp[X(1 - |\sin \chi|)] - \frac{1}{2} e^{y^2} \operatorname{erfc}(y) \right\} \quad (\text{IV.11})$$

pour $\chi > 90^\circ$. La fonction $\operatorname{erfc}(y)$ est approchée par les expressions

$$\operatorname{erfc}(y) \approx \frac{1.0606963 + 0.55643831 y}{1.0619896 + 1.7245609 y + y^2} e^{-y^2} \quad 0 \leq y \leq 8 \quad (\text{IV.12})$$

$$\operatorname{erfc}(y) \approx \frac{0.56498823}{0.06651874 + y} e^{-y^2} \quad 8 \leq y \leq 100 \quad (\text{IV.13})$$

La présence des nuages nécessite que l'on corrige les valeurs des J calculées pour un ciel clair. Nous disposons de la distribution géographique des nuages (voir section III.5b), répartis sur cinq couches dans la verticale, reprises dans le tableau IV.2. Nous avons généralisé la paramétrisation de *Chang et al.* [1987], et exprimé le taux de photodissociation J en présence de nuages comme

$$J = J_{\text{clair}} \times \left[1 + \sum_{l=1}^5 (F_l - 1) a_l \right] \quad (\text{IV.14})$$

où J_{clair} est le J calculé pour un ciel clair, a_l est la couverture fractionnaire de nuages de la couche l , et F_l est le rapport $J_{\text{couvert}}/J_{\text{clair}}$, calculé, pour $\chi \leq 60^\circ$, par

$$F_l = 1 + \alpha_i (1 - t_r) \cos \chi \quad (\text{IV.15a})$$

au-dessus de la couche nuageuse,

$$F_l = 1.4 \cos \chi \quad (\text{IV.15b})$$

dans la couche, et

$$F_l = 1.6 t_r \cos \chi \quad (\text{IV.15c})$$

en dessous de la couche. Pour $\chi > 60^\circ$, la valeur à 60° est retenue. Dans ces expressions, α_i est un facteur dépendant de la réaction, donné au tableau IV.3, et t_r est le coefficient de transmission de l'énergie pour la lumière incidente normale, dérivée de la théorie delta-Eddington de *Joseph et al.* [1976]:

$$t_r = \frac{5 - \exp(-\tau)}{4 + 3\tau(1-f)} \quad (\text{IV.16})$$

f est ici le facteur d'asymétrie de la fonction de phase de la diffusion, pris égal à 0.86, et τ est l'épaisseur optique du nuage. Celle-ci est exprimée dans *Chang et al.* comme

$$\tau = \frac{3 L_{\text{con}} \Delta z_l}{2 \rho_{\text{eau}} r} \quad (\text{IV.17})$$

Tableau IV.2. Altitude en pression de la base (p_1) et du sommet (p_2) des nuages dans IMAGES (mb).

1	p_1	p_2
1	900	680
2	680	440
3	440	290
4	290	170
5	170	90

Tableau IV.3. Facteurs α_i des photodissociations pour la correction des J en présence de nuages (voir texte).

réaction	α_i
$O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$	0.7
NO_2	1.2
NO_3	1.3
$CH_2O \rightarrow H + HCO$	1.0
$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$	1.1
autres aldéhydes	0.9
autres réactions	1

0.08 pour les températures positives.

où L_{con} est le contenu en eau condensée (g/m^3), Δz_i est l'épaisseur du nuage (mètres), ρ_{eau} est la densité de l'eau (g/m^3), et r est le rayon moyen des gouttes (de l'ordre de 10^{-5} m). Pour $\tau < 5$, les J pour un ciel clair sont utilisés. Une paramétrisation alternative de l'épaisseur optique, que nous avons adoptée car elle ne nécessite pas la connaissance de L_{con} et r , est fournie par *Harshvardhan* [1989]:

$$\tau = b \times \Delta p \quad (IV.18)$$

où Δp est l'épaisseur en pression de la couche nuageuse, et b est un paramètre égal à 0.16 pour les nuages convectifs, et est une fonction de la température moyenne du nuage pour les cirrus, égale à

6. Calcul numérique des concentrations des espèces chimiques

a. Méthode générale.

On peut écrire l'équation de continuité qui gouverne l'évolution dans le temps des concentrations des espèces chimiques comme

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{transport}} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{chimie}} \quad (\text{IV.19})$$

où C est la concentration du constituant (liée à son rapport de mélange ψ par $C = \psi[M]$, si $[M]$ est la densité de l'air). La variation de la concentration due à la chimie est généralement fonction des autres espèces, de sorte que c'est un système d'équations qu'il faudrait en fait résoudre. Des méthodes avancées ont été développées, comme la méthode de *Gear* [1971], qui permet de contrôler l'erreur de la solution calculée par rapport à la solution exacte. Ces méthodes sont cependant trop lourdes pour les modèles chimiques multidimensionnels. Des approximations relativement plus grossières doivent donc être utilisées. En raison de la dispersion des constantes des temps associées aux équations du système chimique (de moins de $1 \mu\text{s}$ à plusieurs années), une méthode unique ne peut être appliquée dans le modèle IMAGES au calcul des concentrations de toutes les espèces chimiques. Celles-ci tombent dans l'une des trois catégories suivantes, selon que leurs durées de vie sont plus ou moins élevées:

- 1/ Les constituants (ou familles, comme celle des NO_x) à durée de vie longue (plus grande qu'environ un jour), pour lesquelles l'effet du transport doit être calculé, ainsi que certaines espèces à durée de vie relativement plus courtes (isoprène,...) pour lesquelles les conditions aux limites (émission, déposition) jouent un rôle important. Nous avons étudié au chapitre III la résolution de l'équation de continuité (transport/chimie) par une méthode semi-implicite, quand les termes de production et de destruction chimique sont connus a priori. Ces termes doivent donc être calculés avant sa résolution, comme fonctions des concentrations des autres espèces chimiques.
- 2/ Les constituants à durée de vie moyenne (comprise entre une heure et un jour), suffisamment courtes pour que l'on puisse négliger l'effet du transport sur leurs distributions, mais encore trop longues pour que l'hypothèse de l'équilibre photochimique soit justifiée. Dans ce cas, l'équation de continuité est résolue à l'aide de la méthode de *Hesstvedt et al.* [1978] (Quasi-Stady-State-Approximation ou QSSA),

$$C^{t+\Delta t} = \frac{P}{\beta} + \left(C^t - \frac{P}{\beta} \right) \times e^{-\beta \Delta t} \quad (\text{IV.20})$$

où P et β sont la production et le taux de destruction photochimique du constituant, respectivement. Cette méthode ne conserve pas rigoureusement la masse pour des systèmes fermés, mais est néanmoins relativement précise, comme l'a montré une comparaison faite par *Hesstvedt et al.* avec la méthode de *Gear*. Pour des grands pas de temps, la solution prédite tend vers l'équilibre photochimique. Pour des pas de

temps très courts (ou des durées de vie élevées, par exemple durant la nuit), la méthode de *Hessvedt et al.* peut être avantageusement remplacée par la formule d'Euler (méthode explicite)

$$C^{t+\Delta t} = C^t + (P - \beta C^t) \Delta t \quad (\text{IV.21})$$

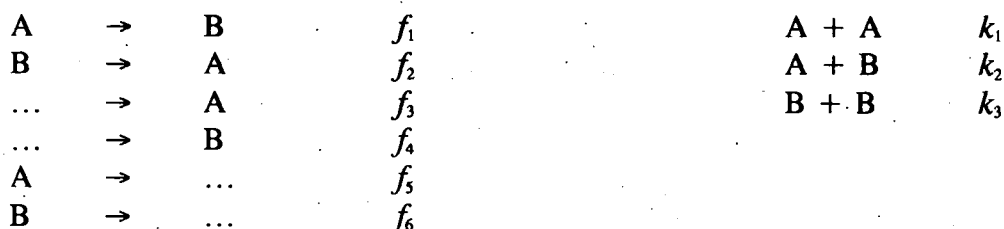
- 3/ Les constituants à durée de vie brève (bien moins d'une heure) pour lesquels on peut faire l'hypothèse de l'équilibre photochimique, c.-à-d.,

$$C = \frac{P}{\beta} \quad (\text{IV.22})$$

Pour les constituants qui sont membres d'une famille (NO_x), il convient de renormaliser ensuite les concentrations de sorte que la somme pondérée des membres de la famille soit égale à la concentration de la famille calculée comme espèce transportée [*Turco and Whitten, 1974*]. L'équilibre photochimique doit être calculé par une méthode itérative. La dispersion des constantes de temps rend très lente la convergence vers l'état d'équilibre lorsqu'une méthode classique est utilisée. Divers moyens peuvent être utilisés pour accélérer cette convergence. Les plus importants sont: la méthode des familles [*Turco and Whitten, 1974*]; l'adoption d'un ordre optimal de la séquence des calculs des espèces, en accord avec la hiérarchie des constituants; l'utilisation d'expressions des concentrations des HO_x qui tiennent compte explicitement des non-linéarités (voir section suivante); et surtout, l'exploitation d'un formalisme théorique de suppression des cycles nuls, que nous exposons à la section c.

b. Calcul des HO_x à l'équilibre photochimique

La famille $\text{HO}_x \equiv \text{OH} + \text{HO}_2$ a un temps de vie court. OH et HO_2 sont fortement couplés par une chimie complexe et non-linéaire. Leur calcul requiert par conséquent un traitement particulier. Considérons le système très général d'équations de deux constituants A et B (qui peuvent être HO_2 et OH, respectivement):



f_1 (f_2) est ici le taux total de conversion chimique de A vers B (B vers A); f_3 (f_4) est la somme des autres productions de A (B); f_5 (f_6) est le taux de destruction de A (B) en ne comptant pas f_1 (f_2); k_1 , k_2 , k_3 sont les constantes des réactions au sein de la famille. Dans le cas des HO_x ,

la réaction k_3 (OH+OH) est d'une importance mineure dans la troposphère. Définissons $f'_5 \equiv f_5 + f_1$ et $f'_6 \equiv f_6 + f_2 + 2k_3[B]_0$. En vertu de l'équilibre photochimique, la production totale de B vaut sa destruction totale. On en déduit

$$[B] = \frac{f_1 [A] + f_4}{f'_6 + k_2 [A]} \quad (\text{IV.23})$$

Ecrivons ensuite que la production et la destruction de A sont égales, et utilisons l'expression de [B], pour trouver (on écrit $[A]^3 = [A]^2 [A]_0$) que [A] est solution de

$$e_1 [A]^2 + 2 e_2 [A] - e_3 = 0 \quad (\text{IV.24})$$

avec

$$e_1 = k_2 (f'_5 + f_1) + 2 k_1 (f'_6 + k_2 [A]_0) \quad (\text{IV.25a})$$

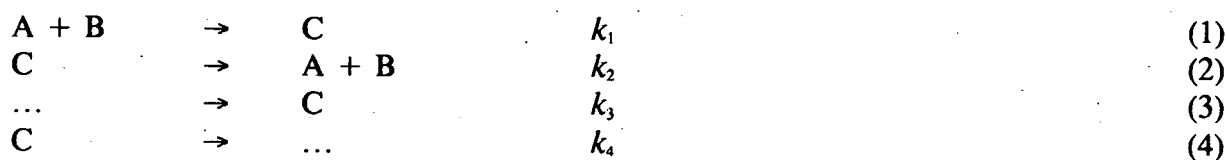
$$e_2 = f'_5 f'_6 - f_1 f_2 + k_2 (f_4 - f_3) \quad (\text{IV.25b})$$

$$e_3 = f_2 f_4 + f_3 f'_6 \quad (\text{IV.25c})$$

Quand les termes en k_1 , k_2 et k_3 sont petits (ce qui est toujours le cas pour les HO_x), e_2 comme le déterminant sont toujours positifs, et il n'y a qu'une seule racine positive à l'équation du second degré.

c. Soustraction des cycles nuls

Considérons le système de réactions



où k_1, \dots, k_4 sont les constantes de ces réactions. k_3 est ici la somme de toutes les productions du constituant C, la réaction (1) exceptée, et k_4 est le taux de perte de C en ne comptant pas la réaction (2). Supposons que le constituant C peut être calculé à l'équilibre photochimique. Dans nombre de situations, k_2 est beaucoup plus grand que k_4 , de sorte que lorsque C est produit par (1), il est presque aussitôt reconverti en A+B suivant (2). D'après l'hypothèse de l'équilibre photochimique, la concentration de C vaut

$$[C] = \frac{k_1 [A] [B] + k_3}{k_2 + k_4} \quad (\text{IV.26})$$

La production nette de A due aux réactions (1)-(4) est

$$P_A = k_2 [C] - k_1 [A] [B] \quad (\text{IV.27})$$

Récrivons P_A en utilisant l'expression de [C]:

$$P_A = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_4} - \frac{k_1 k_4}{k_2 + k_4} [A] [B] \quad (\text{IV.28})$$

Définissons le rapport

$$\alpha \equiv \frac{k_4}{k_2 + k_4} \quad (\text{IV.29})$$

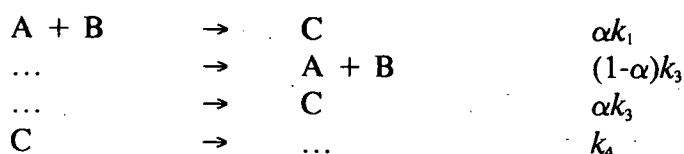
On a donc

$$P_A = (1 - \alpha) k_3 - \alpha k_1 [A] [B] \quad (\text{IV.30})$$

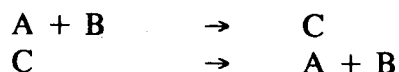
et

$$[C] = \frac{\alpha k_1 [A] [B] + \alpha k_3}{k_4} \quad (\text{IV.31})$$

Ces expressions restent identiques si l'on remplace le système de réactions (1)-(4) par le nouveau système



Autrement dit, P_A et [C] s'expriment de la même manière avec ce nouveau système qu'avec le système de réactions réelles (1)-(4). Le système modifié est équivalent au système réel où l'on a soustrait le cycle nul



qui est sans effet sur les concentrations des constituants si on suppose C à l'équilibre photochimique. Le temps de vie de A (ou de B) est cependant plus long avec le système modifié qu'avec le système original. L'équation de continuité du constituant A (on suppose que seules jouent les réactions (1)-(4)),

$$\frac{dA}{dt} + k_1 [A] [B] = k_2 [C] \quad (\text{IV.32})$$

devient maintenant

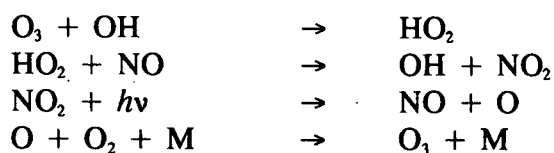
$$\frac{dA}{dt} + \alpha k_1 [A] [B] = (1 - \alpha) k_3 \quad (\text{IV.33})$$

Lorsque α est beaucoup plus petit que l'unité, la résolution numérique de cette équation est alors généralement plus précise, parce que les différents termes individuels de l'équation sont plus petits.

Cette méthode peut être appliquée par exemple dans les cas suivants:

A=O ₃	B=NO	C=NO ₂	[1]
A=O ₃	B=NO ₂	C=NO ₃	[2]
A=NO ₂	B=HO ₂	C=HNO ₄	[3]
A=O ₃		C=O	[4]
A=O ₃		C=O('D)	[5]

Dans les deux derniers cas, il n'y a pas de deuxième corps (B); le formalisme décrit plus haut reste cependant encore valide, si l'on remplace $k_1[B]$ par k_1 dans les équations. Le rapport α est, dans chacun des cas, généralement beaucoup plus petit que 1. Le temps de vie de l'ozone est nettement plus petit qu'un jour dans la troposphère, surtout en raison de sa photodissociation ($O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$). Mais son temps de vie effectif monte à environ une semaine si on soustrait les cycles nuls correspondant à [4] et [5] (dans ce cas le temps de vie est déterminé principalement par la réaction avec NO), et monte à environ 2-3 mois si on soustrait tout les cycles nuls, y compris également le cycle plus complexe

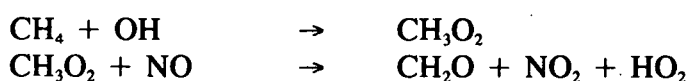


Notons que la soustraction des cycles nuls [1] à [5] dans l'équation de continuité de l'ozone revient quasiment, en pratique, à remplacer les termes de production et destruction de O₃ par ceux d'une famille $O_x \equiv O_3 + O + O('D) + NO_2 + NO_3 + HNO_4$. Dans le même temps, on couple aussi NO et NO₂, NO₂ et NO₃, et HO₂ et HNO₄.

Ce formalisme de soustraction des cycles nuls a un autre avantage important, lorsque l'on veut calculer par une procédure itérative les concentrations des constituants à l'équilibre photochimique. La suppression des cycles nuls (par exemple celui associé à [3]) dans les équations accélère en effet fortement la convergence des itérations. Illustrons ce fait par un exemple simple. Supposons que l'on veuille calculer les concentrations des constituants à l'équilibre photochimique au lever du jour. Durant la nuit, les concentrations des HO_x et de HNO₄ sont très faibles; durant le jour, elles deviennent rapidement très élevées. Durant la journée, les molécules de HO₂ détruites par HO₂ + NO₂ sont presque entièrement recouvertes

par la réaction inverse (la décomposition ou photodissociation de HNO_4). Si on ne supprime pas le cycle nul associé à [3], on calculera à la première itération une concentration trop faible de HNO_4 (parce que $[\text{HO}_2]_0$ est très faible) et aussi une trop faible concentration de HO_2 (parce que sa destruction par $\text{HO}_2 + \text{NO}_2$ est élevée et que cette destruction n'est pas compensée par la réaction inverse, étant donné que la concentration calculée de HNO_4 est trop faible). Ce problème disparaît si on soustrait des équations les termes correspondant aux cycles nuls au moyen de la méthode que nous proposons, puisque la seule perte calculée de HO_2 due à $\text{HO}_2 + \text{NO}_2$ est alors constituée des molécules de HNO_4 formées par cette réaction qui ne se décomposent pas suivant la réaction inverse (c.-à-d., qui réagissent, en l'occurrence, avec OH).

On peut encore accélérer la convergence des itérations si l'on considère également les cycles qui sont nuls pour une famille à courte durée de vie photochimique (par exemple, les HO_x), sans être des cycles nuls pour les composés individuels, par exemple,



Le bilan pour les HO_x de ces deux réactions est une conversion de OH vers HO_2 . Par conséquent, la réaction de CH_4 (ou d'autres hydrocarbures) avec OH n'est une destruction de HO_x que lorsque le radical peroxy qui est formé n'est pas ensuite détruit par NO. La suppression de ce type de cycle nul dans les équations des HO_x (cfr. section précédente) accélère considérablement la convergence vers l'équilibre photochimique, surtout lorsque la concentration de NO est élevée.

Nous avons effectué des tests de cette méthode au moyen d'un modèle à zéro dimensions calculant l'équilibre photochimique des espèces par une procédure itérative. En l'absence d'hydrocarbures, une précision de près de 1% est atteinte après une seule itération, quand 5-10 itérations seraient nécessaires sans la suppression des cycles nuls. En présence d'hydrocarbures, et pour des rapports de mélange variés de NO_x , 4 ou 5 itérations suffisent si le pas de temps est de moins d'une heure, là où plusieurs dizaines d'itérations seraient nécessaires avec une méthode classique, pourtant moins précise. La routine informatique que nous avons développée reconnaît automatiquement les cycles nuls du système de réactions qu'on lui donne et en dérive, si on lui spécifie quels constituants doivent être calculés à l'équilibre photochimique, les expressions des concentrations des espèces chimiques. Ce modèle zéro-dimensionnel sert d'intégrateur chimique au modèle IMAGES. Les espèces à durée de vie courtes sont d'abord calculées, en quatre itérations; les termes de production et de destruction photochimique des espèces transportées sont ensuite calculés et utilisés dans la résolution de l'équation de continuité complète (transport/chimie, cfr. chapitre III).

d. Traitement des variations diurnes des concentrations

Un inconvénient majeur de nombreux modèles de chimie atmosphérique qui ne peuvent, pour des raisons de coût informatique, adopter un pas de temps suffisamment court ($\ll 1$ jour), est qu'ils sont par conséquent incapables de rendre compte de manière précise de l'effet de la variation diurne de l'insolation sur les concentrations des constituants. Des techniques courantes d'estimation des concentrations moyennées sur 24 heures consistent à utiliser des coefficients de photodissociation moyennés sur un cycle diurne, ou calculés en supposant l'angle zénithal du soleil constant au cours du cycle (voir, par exemple, *Cogley and Borucki* [1976]). Cependant, ces modèles "à soleil fixé" produisent des erreurs de prédiction importantes, en raison de la non-linéarité typiques des systèmes chimiques [*Kurzeja*, 1975; *Turco and Whitten*, 1978].

Turco and Whitten [1978] ont proposé une méthode par laquelle une excellente approximation des concentrations moyennes peut être calculée, sans que l'on doive pour autant adopter un pas de temps très court tout au long de la simulation. L'idée de départ qui justifie cette technique est que la plus grande part de l'erreur faite par les modèles à coefficients de photodissociation constants peut être soustraite, si on connaît *a priori* les rapports des concentrations moyennes de nuit aux concentrations moyennes de jour. *Turco and Whitten* ont montré que des facteurs numériques facilement calculables permettent de corriger les constantes de réaction utilisés dans les modèles à insolation fixée, dans le but de prédire plus correctement les rapports de mélange moyens des constituants. Les coefficients de réaction corrigés pour tenir compte du cycle diurne sont, pour les réactions à deux corps,

$$k_{ij}^{cor} = \beta_{ij} k_{ij} \quad (\text{IV.34})$$

avec

$$\beta_{ij} \equiv 1 + \gamma_i \gamma_j \quad (\text{IV.35})$$

$$\gamma_i \equiv \frac{r_i - 1}{\alpha_i} \sqrt{T_J T_N} \quad (\text{IV.36})$$

$$\alpha_i \equiv T_J + T_N r_i \quad (\text{IV.37})$$

i et j sont ici les indices notant les espèces chimiques qui réagissent, k_{ij} est la constante de réaction non corrigée, r_i est le rapport de la concentration de nuit à la concentration de jour de l'espèce i , et T_J et $T_N = 1 - T_J$ sont la durée du jour et de la nuit, exprimées comme fraction de la durée d'un jour complet. Les taux de photodissociation corrigés ont la forme suivante:

$$J_i^{cor} = \frac{\langle J_i \rangle}{\alpha_i} \quad (IV.38)$$

où $\langle J_i \rangle$ est la valeur moyennée sur 24 heures du coefficient de photodissociation, calculée dans le modèle IMAGES comme

$$\langle J_i \rangle = \frac{T_J}{M} \times \sum_{m=1}^M J(H = \frac{\pi}{2} \times \frac{2m-1}{M} \times T_J) \quad (IV.39)$$

où H est l'angle horaire (voir section précédente) et M est le nombre de points de l'intégrale, pris égal à deux. Cette procédure est équivalente à approcher la moyenne des produits $k_{ij} X_i X_j$ et $J X_i$ (X_i est la concentration du constituant i) par

$$\langle k_{ij} X_i X_j \rangle \approx k_{ij} (T_J X_i^J X_j^J + T_N X_i^N X_j^N) \quad (IV.40)$$

$$\langle J_i X_i \rangle \approx \frac{T_J}{T} J_i^J X_i^J \quad (IV.41)$$

où X_i^J et X_i^N dénotent la moyenne de jour et de nuit de la concentration du constituant i , et J_i^J est la moyenne de jour du coefficient de photodissociation de l'espèce i .

Notons que l'on peut dériver de bonnes approximations des facteurs γ_i dans les cas particuliers suivants:

1/ pour les composés essentiellement nocturnes (r_i très grand),

$$\gamma_i \approx - \sqrt{\frac{T_J}{T_N}} \quad (IV.42a)$$

2/ pour les composés essentiellement diurnes (r_i très petit),

$$\gamma_i \approx \sqrt{\frac{T_N}{T_J}} \quad (IV.42b)$$

$$\alpha_i \approx T_J \quad (IV.42c)$$

3/ dans la nuit polaire ou le jour polaire, et pour les espèces à faible variation diurne (r_i voisin de l'unité),

$$\gamma_i \approx 0 \quad (IV.42d)$$

$$\alpha_i \approx 1$$

(IV.42e)

L'hypothèse, formulée par *Turco and Whitten*, selon laquelle les rapports des concentrations de nuit aux concentrations de jour peuvent être traités approximativement comme des paramètres invariants, que l'on peut injecter au modèle comme donnée d'entrée au début de la simulation, n'est pas justifiée dans le cas de la modélisation de la troposphère globale à trois dimensions, en raison de la forte variabilité tant spatiale que saisonnière des conditions aéronomiques dans la troposphère. Pour cette raison, la configuration suivante a été adoptée dans le modèle IMAGES.

Au début, par exemple, de chaque mois de simulation, le modèle adopte un pas de temps court (une heure ou moins) et simule le cycle diurne, en utilisant des coefficients de photodissociation qui varient avec l'angle horaire. Cette simulation peut s'effectuer sur quelques jours pour permettre aux espèces chimiques d'approcher un état quasi-stationnaire. Les rapports des concentrations de nuit aux concentrations de jour sont alors calculés à l'aide des concentrations prédites. Le modèle simule ensuite l'évolution des concentrations durant le reste du mois en utilisant un pas de temps long (par exemple, un jour ou douze heures) et des coefficients de réaction et de photodissociation corrigés par la méthode de *Turco and Whitten* que nous avons exposée.

Cette méthode a un avantage prédictif évident sur les modèles à insolation constante puisqu'elle permet d'évaluer aussi bien l'évolution saisonnière du cycle diurne des constituants que l'évolution des concentrations moyennées sur 24 heures. D'autre part, elle ne requiert qu'un temps de calcul bien inférieur (d'environ un ordre de grandeur) à celui qui serait exigé si l'on calculait le cycle diurne tout au long de la simulation. L'erreur découlant des approximations (7) et (8) est estimée par *Turco and Whitten* à moins de 10% dans la plupart des situations. La méthode présente néanmoins un inconvénient mineur. Beaucoup de place mémoire supplémentaire est en effet requise pour stocker les concentrations moyennes de nuit et de jour durant la simulation du cycle diurne, et les rapports nuit/jour durant le reste de la simulation. On peut néanmoins réduire l'importance de ce problème en tirant parti des relations (IV.42a-e), qui peuvent s'appliquer à nombre de constituants sans que ces approximations produisent une erreur importante, par exemple, pour O, O(¹D), NO, OH, HO₂ (composés diurnes) et CH₄, CO, O₃, HNO₃, C₂H₆ (composés quasi-constants au cours du cycle diurne). Le rapport nuit/jour des concentrations ne doit alors être calculé que pour les autres constituants.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DU MODELE IMAGES

CHAPITRE V

APPLICATIONS DU MODELE IMAGES

1. Introduction

Les travaux qui ont été décrits dans les chapitres précédents - modèles de transport, des échanges à la surface, et de la chimie troposphérique - ont été intégrés en un modèle global de la chimie de la troposphère, le modèle IMAGES. L'objectif du présent chapitre est de démontrer qu'il constitue un bon outil de prédiction, offrant de multiples possibilités d'étude. Dans la section 2, nous présenterons les résultats prédits par le modèle pour les conditions de l'époque actuelle, obtenus en utilisant les distributions des émissions qui ont été présentées au chapitre II. Nous jugerons de leur vraisemblance par la comparaison avec les résultats d'autres modèles¹ et avec les tendances générales dégagées de données d'observation. Notons que celles-ci ne sont généralement disponibles que pour des régions très limitées de la troposphère, et montrent de plus une grande dispersion découlant de la forte variabilité naturelle de la troposphère, qui n'est pas reproduite par le modèle. Nous mettrons ici l'accent d'avantage sur les bilans globaux (annuels et saisonniers) des espèces et sur l'allure générale de leurs distributions, que sur le comportement du modèle en des endroits ou moments particuliers. Des études ultérieures seront consacrées à une analyse quantitative plus approfondie des résultats du modèle que l'on peut comparer avec les mesures existantes.

Une application du modèle sera ensuite présentée, dans la section 3. Le modèle a été utilisé pour étudier la chimie atmosphérique dans les conditions de la période préindustrielle. L'âge préindustriel est caractérisé par des émissions anthropiques faibles ou nulles, mais des conditions climatiques semblables aux conditions actuelles. L'étude de la chimie atmosphérique passée permet d'évaluer comment la composition de l'atmosphère a pu réagir à l'évolution des émissions à la surface des gaz en trace. Un point particulier retiendra notre attention: les changements de la capacité d'oxydation de l'atmosphère.

Il est connu que la concentration atmosphérique de méthane augmente aujourd'hui à un taux proche de 1% l'an, quoiqu'une légère tendance à la baisse de ce taux a été notée dans les années 80 [Blake et al., 1982; Zander et al., 1989b]. L'analyse de la composition de bulles d'air emprisonnées dans des carottes glaciaires révèle que la concentration atmosphérique de méthane était nettement plus faible à l'époque préindustrielle (il y a environ deux siècles) qu'aujourd'hui, avoisinant 650-750 ppbv² [Khalil and Rasmussen, 1987; Craig and Chou, 1982; Stauffer et al., 1985], contre près de 1650 ppbv actuellement. Les causes de cette évolution sont difficiles à évaluer. Les émissions de méthane dues aux différentes sources prises séparément (marais et marécages, rizières, animaux, etc.), et *a fortiori* leur taux d'augmentation depuis l'époque préindustrielle sont en effet trop mal connus; les incertitudes des émissions globales pour l'époque actuelle sont souvent d'un facteur 2 ou 3

¹ Modèles à deux dimensions, faute, à ce jour, de résultats d'autres modèles chimiques à trois dimensions.

² Parts per billion (parties par milliard), en volume.

(voir chapitre II). D'autre part, la capacité d'oxydation de l'atmosphère est elle aussi difficile à évaluer. Le principal oxydant atmosphérique, le radical hydroxyle OH, est très difficile à mesurer expérimentalement en raison de sa très faible concentration. OH représente pourtant la destruction la plus importante du méthane et de nombreuses autres espèces. Sa concentration est influencée d'une manière complexe par de nombreux composés chimiques, dont l'ozone, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures, y compris le méthane. Les données d'observation recueillies depuis le début de l'ère industrielle indiquent une augmentation significative, aux latitudes moyennes de l'hémisphère Nord, des concentrations d'O₃ [Low et al., 1990; Logan, 1985; Volz and Kley, 1988; Oltmans and Komhyr, 1986; Bojkov, 1986], de CO [Khalil and Rasmussen, 1988; Zander et al., 1989a] et des NO_x et SO_x [Nefel et al., 1985]. Il ne fait donc aucun doute que la capacité d'oxydation de l'atmosphère évolue, en réponse aux perturbations d'origine anthropique. Les mesures de ces polluants étant cependant très dispersées, il est encore impossible d'estimer les tendances globales de leurs rapports de mélange de manière précise. L'augmentation observée de CH₄ et CO a néanmoins incité plusieurs auteurs à conclure à une diminution globale de la concentration de OH, et à une augmentation du temps de résidence atmosphérique du méthane, de l'ordre de 20-50% depuis l'époque préindustrielle [Thompson and Cicerone, 1986a,b; Levine et al., 1985; Khalil and Rasmussen, 1985]; la diminution de OH expliquerait dans ce cas une part importante de l'augmentation de la concentration du méthane au cours des deux derniers siècles. On a aussi souligné l'importance de CO (la perte de OH étant due pour environ 70% à la réaction avec CO), de même que le rôle possible de la rétroaction positive (plus de méthane) => (moins d'OH) => (plus de méthane). Il a même été suggéré que tout le système chimique atmosphérique peut devenir instable sous certaines conditions. Cependant, des études plus récentes indiquent que la moyenne globale de la concentration de OH a probablement peu changé depuis l'époque préindustrielle, en raison de la compensation d'effets opposés de grandeur comparable [Pinto and Khalil, 1991; Khalil and Rasmussen, 1989; Crutzen and Zimmerman, 1991]. On estime que l'industrialisation entraîne une augmentation de OH dans les régions polluées, à cause des émissions anthropiques des oxydes d'azote, qui favorisent un rapport OH/HO₂ élevé et une forte production photochimique d'ozone. OH diminuerait par contre dans les régions reculées, où l'augmentation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures (qui affaiblissent le rapport OH/HO₂) est l'effet dominant. Le temps de résidence relativement court des NO_x limite leur exportation par transport depuis les régions polluées (régions continentales des latitudes moyennes) vers les régions reculées (régions tropicales). Le méthane et le monoxyde de carbone sont mieux mélangés, grâce à leur temps de résidence relativement long; de plus, les émissions technologiques de ces composés constituent une part plus petite du total que dans le cas des NO_x. Ces effets se combinent pour produire un déplacement des régions à forte activité photochimique (OH élevé) des tropiques peu polluées vers les latitudes moyennes de l'hémisphère Nord, fort polluées.

2. L'atmosphère actuelle

Une simulation de deux ans de la chimie de l'atmosphère actuelle a été effectuée. Nous entendons ici, par atmosphère actuelle, l'atmosphère durant les années 80, et non à une année particulière. Les champs dynamiques dans le modèle sont une moyenne climatologique sur plusieurs années (1985-1989); en ce qui concerne les émissions, bien que la plupart des informations nécessaires à leur estimation date du milieu de la décennie, certaines données utilisées n'étaient disponibles que pour 1980 voire 1979 au plus tard. Nous avons par ailleurs déjà souligné l'extrême variabilité temporelle de certaines de ces émissions, comme celles dues aux incendies de forêt. L'utilisation du modèle ne peut donc en aucun cas avoir pour objet de reproduire les spécificités de la chimie atmosphérique d'une année particulière, mais plutôt une chimie "climatologique".

La simulation débute au 1^{er} janvier et se termine au 31 décembre de la seconde année. Les résultats présentés ici se rapportent à la deuxième année de la simulation. Des simulations plus longues effectuées avec le modèle dans une version à plus faible résolution (comptant 8 longitudes au lieu de 72) montrent que deux ans de simulation suffisent pour atteindre un état voisin de l'équilibre, pour autant que les émissions et la dynamique ne changent pas d'une année à l'autre. Les résultats à la deuxième année de simulation sont eux-même déjà très semblables à ceux de la première année, et ce grâce aux conditions initiales bien choisies des composés aux plus longues durées de vie. La durée du pas de temps est d'un jour, sauf en début de chaque mois, quand le cycle diurne est calculé. Pour le méthane, nous avons adopté comme condition initiale à la surface terrestre, un profil en latitude dérivé des mesures de janvier 1985 reportées par *Steele et al.* [1987]; au-dessus de la surface, le rapport de mélange initial diminue linéairement jusqu'au deux derniers niveaux σ , où il est pris égal à 1.6 ppmv. De même, le rapport de mélange initial de l'ozone varie linéairement avec σ entre la surface (où il vaut 20 ppbv) et les trois derniers niveaux, où des profils latitudinaux interpolés des valeurs de *McPeters et al.* [1984] sont utilisés. Les conditions initiales des espèces dont les temps de vie sont relativement courts (c.-à-d., inférieurs à environ trois mois) n'influencent que faiblement les résultats du modèle. Les rapports de mélange, supposés homogènes, des espèces fixées dans le modèle sont: $(O_2)=0.2095$; $(N_2)=0.7905$; $(H_2)=0.55$ ppmv; et $(N_2O)=305$ ppbv [*Khalil and Rasmussen*, 1989]. La distribution du rapport de mélange de la vapeur d'eau est aussi fixée et provient, comme les champs dynamiques, des analyses climatologiques du ECMWF (section III.4a). Le contenu moyen de l'atmosphère en vapeur d'eau est de 14×10^{15} kg (correspondant à une humidité relative moyenne un peu inférieure à 3‰), et est plus élevé d'environ 10^{15} kg en juillet qu'en décembre [*Trenberth et al.*, 1987]. Les conditions aux limites des espèces transportées (émission et/ou déposition) ont été décrites intégralement au chapitre II, et résumées au tableau II.9.

Le pas de temps est d'une heure pendant les deux premiers jours, et de une demie heure pendant le troisième jour de la simulation du cycle diurne (cfr. section IV.6d). Ce pas de temps plus court est nécessaire pour assurer la précision du calcul des concentrations moyennes de jour et de nuit des constituants. Quatre itérations sont faites à chaque pas de temps pour le calcul des concentrations des espèces à courtes durées de vie. La liste des espèces calculées par le modèle, ainsi que les réactions cinétiques et de photodissociation ont été exposées à la section IV.3.

Nous limiterons notre discussion des résultats aux espèces chimiques les plus importantes: O_3 , CH_4 , OH , CO et NO_x . Ce sont ces espèces qui déterminent principalement la capacité d'oxydation de l'atmosphère. Bien entendu, les autres espèces calculées par le modèle influencent les distributions des ces composés, et mériteraient donc d'être également discutées. Pour la brièveté de notre exposé, nous nous bornerons cependant à décrire les aspects les plus significatifs du rôle que jouent les espèces moins importantes. La validation des résultats par les données expérimentales n'est pas un chose aisée. Les mesures disponibles sont le plus souvent locales et instantanées, alors que le modèle calcule des moyennes des concentrations sur des régions très étendues, qui comprennent souvent des zones de photochimie différentes. De plus, les concentrations réelles varient souvent de jour en jour, au gré des conditions météorologiques ou des émissions parfois très variables, tandis que le modèle suppose des conditions identiques pendant un mois entier (le cycle diurne mis à part). Les grandes tendances montrées par le modèle et par les observations doivent cependant être similaires. Ce sont donc surtout ces tendances qui nous intéresseront ici.

Ozone

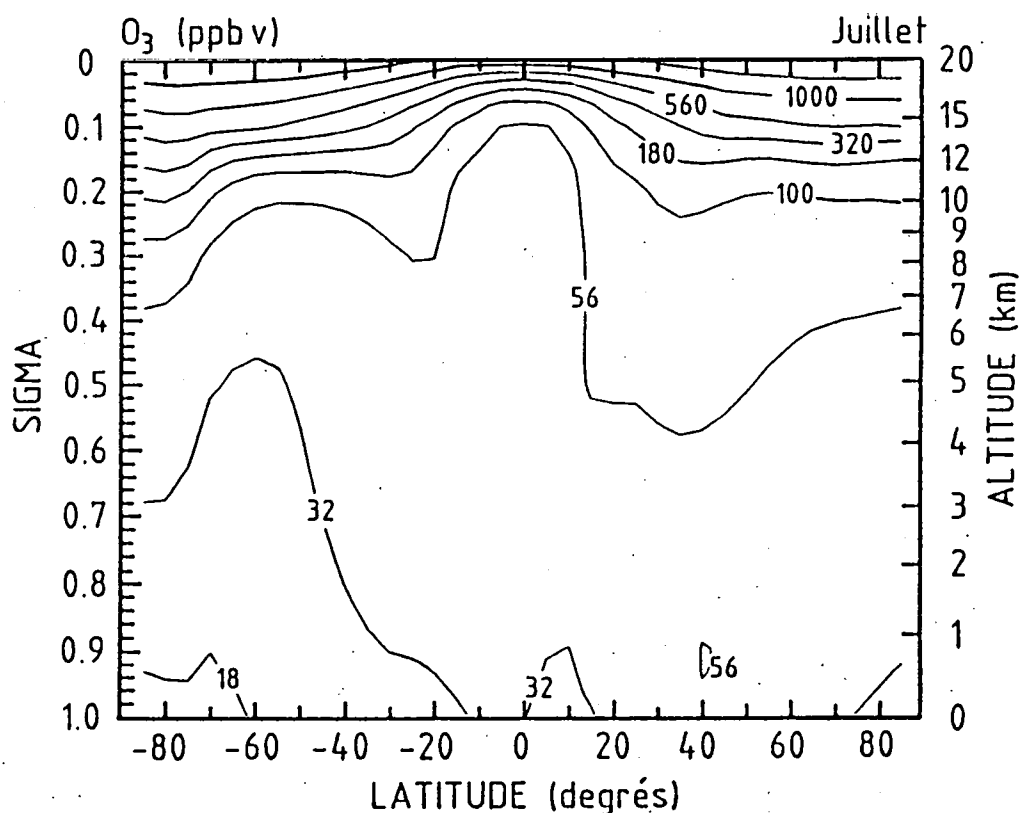


Fig. V.1. Concentration calculée d'ozone en juillet, à 0° Est (ppbv).

Le bilan global de l'ozone, calculé par le modèle, est résumé au tableau V.1. Ce bilan ne se rapporte qu'à l'ozone compris dans le domaine du modèle du modèle, et ne concerne donc pas la plus grande partie de la couche d'ozone, située dans la stratosphère moyenne. Le temps de vie photochimique est calculé comme

Tableau V.1. Bilan global de l'ozone dans le domaine du modèle.

Quantité totale	1493 Tg
Temps de vie photochimique	117 jours
Temps de résidence ¹	90 jours
Production photochimique ²	5202 Tg/an
Destruction photochimique ²	4691 Tg/an
Déposition à la surface	1369 Tg/an
Flux stratosphérique	858 Tg/an

¹ Temps de vie vis-à-vis de la destruction photochimique comme de la déposition à la surface.

² En dehors des cycles nuls (cfr. section IV.6c). On ne tient compte par exemple, ni de la destruction ni de la production d'ozone qui ont lieu lors du cycle initié par la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$, suivie de la photodissociation de NO_2 et de la recombinaison $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$, puisque la production nette d'ozone est nulle dans ce cas.

$$\tau_{ch} = \frac{Q}{P_{ch}}$$

où Q est la quantité totale du composé dans le domaine du modèle, et P_{ch} est sa destruction atmosphérique intégrée sur le domaine du modèle. Toutes les grandeurs sont des moyennes annuelles, calculées à partir des résultats de la seconde année de la simulation. Le "temps de résidence" (ou temps de vie global) dans le tableau V.1 tient compte de la perte par déposition à la surface:

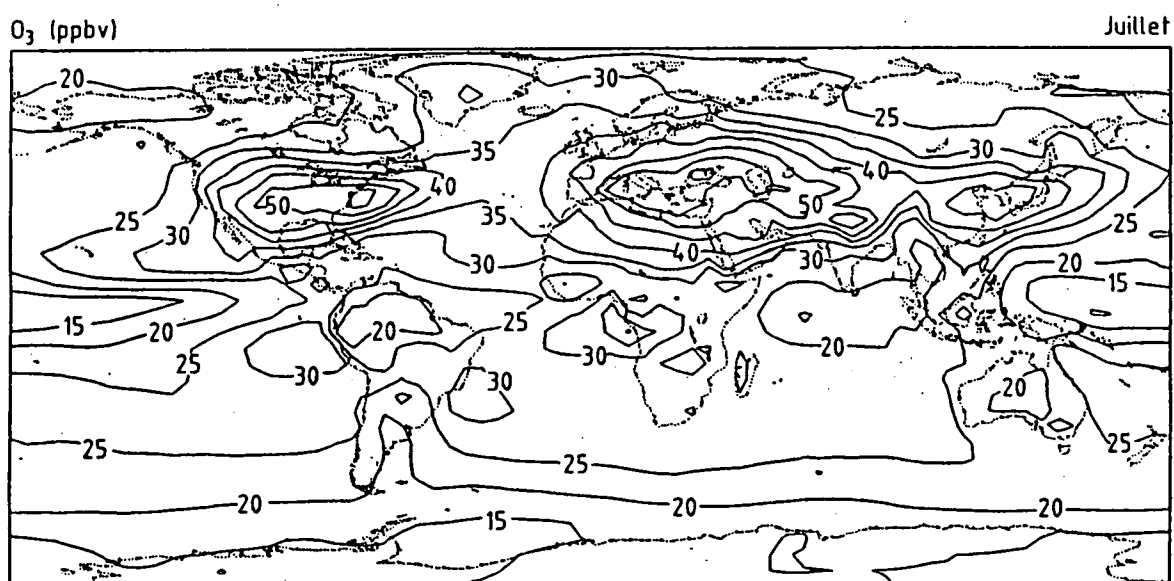


Fig. V.2. Rapport de mélange de l'ozone à la surface terrestre, en juillet (ppbv).

$$\tau_{gl} = \frac{Q}{P_{ch} + \phi_{dép}}$$

Ici, $\phi_{dép}$ désigne le flux par déposition sèche, intégré sur toute la surface terrestre. Les résultats montrés au tableau V.1 sont semblables, à quelques différences près, au bilan calculé par *Hough* [1991] à l'aide d'un modèle à deux dimensions. Les concentrations les plus élevées de l'ozone (plusieurs ppmv) sont situées au-dessus du domaine du modèle, dans la stratosphère moyenne; dans la troposphère, l'ozone est le moins abondant près de la surface terrestre, en raison de la destruction par déposition sèche et à cause de la réaction de O('D) avec la vapeur d'eau (figure V.1). Le temps de résidence moyen est de trois mois; la plus grande part de la production et de la destruction photochimique d'ozone a cependant lieu dans la troposphère inférieure (en dessous d'environ 5 kms d'altitude), où le temps de vie n'excède pas quelques jours à cause de l'intense activité chimique. Sous les tropiques, l'abondance de la vapeur d'eau, les vitesses de déposition élevées sur les forêts, et les faibles concentrations des oxydes d'azote sont responsables des faibles rapports de mélange (moins de 20 ppbv) au voisinage de la surface, en particulier au-dessus du Pacifique équatorial et de la forêt amazonienne (voir figure V.2). La distribution troposphérique d'ozone reflète pour une grande part la circulation atmosphérique. Ainsi la branche montante de la cellule de Hadley explique les faibles valeurs de l'ozone dans la troposphère moyenne et supérieure des régions tropicales, où la concentration reste inférieure à 50 ppbv jusqu'à environ 12 kms d'altitude (fig. V.1). Ces résultats sont en accord avec les observations, telles que les profils verticaux de concentration d'ozone dans les régions équatoriales reportés, par exemple, par *Logan et al.* [1981] et *Fishman et al.* [1979]. La colonne troposphérique d'ozone a été estimée à l'aide des observations recueillies par les instruments TOMS et SAGE à bord de satellites [*Fishman et al.*, 1991]. Ces données indiquent également des faibles valeurs de l'ozone dans les régions tropicales, à l'exception toutefois de l'Atlantique Sud et des régions avoisinantes, où un maximum très prononcé de l'ozone est observé. Ces valeurs élevées (40 dobsons¹ contre 20-25 dobsons au-dessus du Pacifique) sont généralement imputées à la pollution engendrée par les incendies de savane et de forêt en Afrique et dans une moindre mesure au Brésil. Notons cependant que le maximum "observé" de la concentration d'ozone peut être dû en partie à un artefact lié à la réflectivité élevée des strato-cumulus océaniques de cette région. Le modèle IMAGES ne prédit qu'un faible maximum sur l'Atlantique équatorial, au voisinage de la surface (40 ppbv en juillet, un peu moins en octobre). Le fait que ce maximum disparaisse dans les résultats de la simulation de l'atmosphère à l'époque préindustrielle (voir plus loin) confirme donc en partie que les activités humaines et en particulier la combustion de la biomasse sont responsables de cette pollution.

Des valeurs élevées sont prédites par le modèle dans les régions où l'air descend depuis la troposphère supérieure et la stratosphère inférieure, amenant vers les altitudes plus basses des concentrations élevées d'ozone (vers 20° -50° N et autour de 20° S en juillet, voir figure V.1). En été aux latitudes moyennes de l'Hémisphère Nord, la production photochimique importante d'ozone, favorisée par les concentrations élevées de polluants et par l'intensité de la radiation en cette saison, renforce encore ces valeurs. Les polluants (NO_x, CO,

¹Un dobson est la hauteur, en millicm, qu'aurait la couche d'ozone si elle était ramenée au niveau du sol, aux conditions standards de température et de pression.

hydrocarbures) étant plus abondants à faible altitude aux latitudes moyennes, la production photochimique d'ozone est confinée pour la plus grande part dans la troposphère inférieure. Le modèle prédit un petit maximum de l'ozone, d'environ 50-60 ppbv, au sommet de la couche limite planétaire à 40° N, et un gradient vertical faible dans la troposphère moyenne (2-8 kms). Ces résultats sont semblables aux profils verticaux mesurés aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord en été reportés par exemple par *Chatfield and Harrison* [1977] (à l'île Wallop, 38° N) et par *Logan et al.* [1981] (moyennes de 4 stations). On trouve des gradients importants du rapport de mélange près de la surface (figure V.2). L'ozone est le plus abondant (plus de 50 ppbv) en été au-dessus des régions continentales polluées et sur l'océan à l'Est des côtes américaines et asiatiques, où les polluants précurseurs d'ozone sont entraînés par les vents d'Ouest. Les concentrations océaniques sont souvent élevées grâce à la faible vitesse de déposition de l'ozone sur la mer. Le modèle simule une importante variation saisonnière de la production photochimique comme de la concentration d'ozone dans les régions polluées, conformément par exemple aux observations d'ozone en surface (à Arkona dans l'ancienne RDA) de *Low et al.* [1990], qui montrent un maximum de la concentration au printemps, et un minimum en hiver, lorsque l'activité photochimique est la plus réduite. Les concentrations de surface prédites par le modèle sont cependant généralement plus élevées (d'environ 10 ppbv, voire d'avantage) que d'après les observations (citons par exemple, les mesures au sol à Hohenpeissenberg et Arkona dans l'ancienne Allemagne de l'Est [*Low et al.*, 1991], et les mesures reportées par *Logan* [1985] et *Oltmans and Komhyr* [1986]). Des raisons possibles sont une surestimation de la production photochimique, due à la trop mauvaise résolution horizontale du modèle (celle-ci rend en effet incertaine la prise en compte correcte de la non-linéarité de la production photochimique, comme l'ont montré *Spivakovsky et al.* [1990a]), un flux trop élevé d'ozone depuis la stratosphère et la troposphère inférieure (voir plus loin), et une mauvaise représentation du transport vertical dans la couche limite planétaire. Aux latitudes moyennes de l'hémisphère sud, le modèle semble aussi surestimer l'ozone près de la surface relativement aux observations, par exemple, de *Winkler* [1988] (les concentrations typiques sur l'Atlantique sud sont d'environ 20 ppbv). De manière conforme aux observations (cfr. *Logan et al.* [1981]), l'ozone dans l'hémisphère sud ne dépasse 50-60 ppbv que dans la troposphère supérieure. Dans les régions polaires, l'ozone stratosphérique semble descendre plus faiblement vers la troposphère inférieure que d'après d'autres modèles. Les concentrations prédites à la surface sur l'Antarctique sont plus faibles que les concentrations observées (celles-ci varient de 15 ppbv en février à 23 ppbv en juillet selon *Oltmans and Komhyr* [1986], alors que les valeurs prédites par le modèle n'excèdent jamais 15 ppbv). La représentation de la dynamique (transport vertical et méridional) semble en être la cause, la photochimie étant peu active dans ces régions.

Le flux calculé d'ozone stratosphérique vers la troposphère est plutôt élevé. Les concentrations dans la troposphère libre autour des régions équatoriales, à environ 20° de latitude, paraissent excessives en regard aux résultats des autres modèles, comme ceux de *Hough* [1991] et *Crutzen and Gidel* [1983]. Le flux stratosphérique d'ozone est une fonction sensible des concentrations (de *McPeters et al.* [1984]) imposées dans le modèle à la limite supérieure, et de l'intensité de la cellule de Hadley. Les vents verticaux sont relativement élevés d'après la climatologie du ECMWF qui est adoptée dans le modèle (cfr. Fig. III.4): $|d\sigma/dt|$ vaut environ $2.5 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ dans la haute troposphère à 20° N et 5° S, contre, par exemple, environ $1.5 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$, d'après la climatologie ECMWF antérieure décrite par *Trenberth and Olson* [1988b]. Ces vents verticaux élevés expliquent donc en partie le flux

calculé et par conséquent l'abondance de l'ozone prédite vers 20-30°.

Méthane

Tableau V.2. Bilan global modélisé du méthane.

Contenu atmosphérique	4420 Tg
Temps de vie photochimique	9.8 ans
Temps de résidence	9.7 ans
Emission à la surface	470 Tg/an
Propylène + O ₃	0.15 Tg/an
Destruction photochimique	450 Tg/an
Déposition à la surface	8 Tg/an

Le méthane a un temps de vie long, proche de 10 ans, et est, pour cette raison, réparti de manière relativement homogène dans la troposphère. Sa source étant située majoritairement dans l'hémisphère nord, sa concentration montre un léger gradient entre les deux hémisphères. Le rapport de mélange est inférieur à environ 1.57 ppmv au sud de 40°S, tandis qu'il dépasse souvent 1.8 ppmv aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord (figure V.3), en raison des émissions élevées et de la plus faible destruction photochimique aux hautes latitudes qu'aux tropiques. La seule source du méthane est son émission à la surface terrestre, si l'on excepte la très petite production atmosphérique due à l'oxydation du propylène et

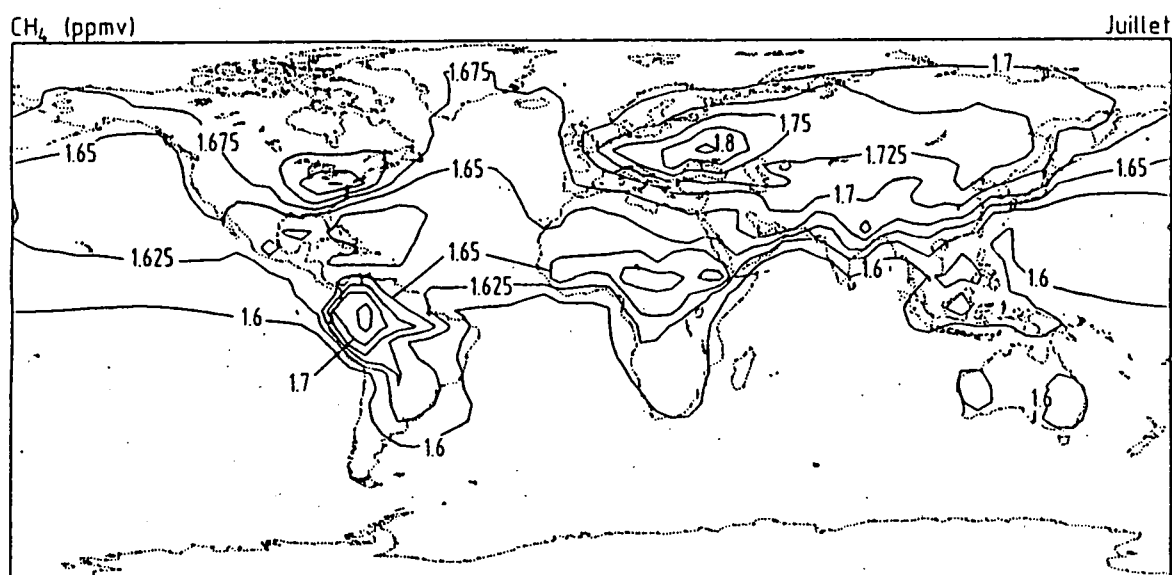


Fig. V.3. Concentration de méthane à la surface terrestre en juillet (ppmv).

d'autres hydrocarbures non calculés dans le modèle. Le méthane est principalement détruit dans l'atmosphère, par réaction avec OH et O(¹D); la déposition à la surface terrestre ne représente qu'environ 2% de la perte totale (tableau V.2). Le méthane diminue donc généralement avec l'altitude, sauf loin des sources dans l'hémisphère sud, où le transport horizontal sur des grandes distances joue un rôle dominant (figure V.4). L'échange de méthane entre les deux hémisphères par la diffusion et les vents méridionaux a lieu surtout dans la haute troposphère, et explique donc la légère augmentation du méthane avec l'altitude dans l'hémisphère sud, caractéristique commune des gaz anthropiques à longue durée de vie, comme aussi les CFCs [Prather *et al.*, 1987]. Dans la haute troposphère et la basse stratosphère, le méthane est le plus élevé aux tropiques, à cause du transport vertical rapide dans les nuages convectifs. En dépit du fait que la distribution des sources biogéniques du méthane est représentée de manière plutôt grossière dans le modèle, celui-ci reproduit plutôt bien la distribution en latitude de la concentration de méthane, et en particulier le gradient inter-hémisphérique, comme le prouve la comparaison des concentrations prédites à la surface avec les observations reportées par Steele *et al.* [1987] à une dizaine de stations d'observations, réparties entre le Pôle Sud et l'Océan Arctique. L'écart entre les prédictions du modèle et ces mesures n'excède jamais 20 ppbv, alors que le gradient entre les deux hémisphères dépasse 100 ppbv. Les valeurs modélisées sont cependant systématiquement trop faibles à toutes les stations, exceptées celles situées au sud de 30° S. Le temps de vie calculé du méthane (9.7 ans) est en accord avec les estimations précédentes, bien que proche de la borne inférieure de la fourchette que nous avons déterminée précédemment (section II.5b), de 11.5 ± 2 ans. En conséquence, la destruction du méthane n'est dans le modèle que très légèrement inférieure aux émissions, de sorte que l'accroissement annuel de la concentration moyenne est presque nul, et est donc inférieur à l'accroissement d'environ 0.6-1% l'an montré par les observations. Ce temps de vie trop court explique par ailleurs les concentrations calculées un peu trop faibles par rapport aux observations de Steele *et al.* [1987]. L'écart de concentration entre les deux hémisphères est lui aussi plus faible que d'après les observations. Ceci est probablement dû à l'hypothèse, dans le modèle, que les émissions biogéniques sont distribuées comme la NPP: celle-ci est en effet répartie de manière plus égale entre les deux hémisphères que deux des trois principales sources biogéniques du méthane (les rizières et les ruminants), qui sont concentrées très majoritairement dans l'Hémisphère Nord. L'utilisation de distributions plus réalistes de ces sources devrait donc permettre de corriger le gradient latitudinal dans le sens des observations. Le temps de vie du méthane dépend de la distribution calculée du radical hydroxyle (figure V.5), qui dépend elle-même d'une manière complexe des distributions d'autres composés, dont le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Les concentrations très faibles de OH le rendent presque indétectable expérimentalement. Les résultats montrés par le modèle ne peuvent donc être directement testés, si ce n'est par la validation d'autres espèces (comme CH₄ et CO) qui sont principalement détruits dans l'atmosphère par réaction avec OH. OH est le plus élevé aux tropiques, grâce à l'influence de la radiation et de la vapeur d'eau élevée. Il est moins abondant sur les forêts équatoriales au voisinage de la surface, parce que l'ozone y est peu abondant, et à cause de la destruction rapide par réaction avec les hydrocarbures biogéniques comme l'isoprène. OH est abondant en été aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord, sur les régions à fortes concentrations de NO_x. La figure V.6 montre la distribution d'OH calculée lors de la simulation du cycle diurne (12:00 GMT). On remarque l'absence de OH pendant la nuit, lorsque O(¹D) n'est pas produit par la photodissociation de l'ozone.

OH (10^6 moléc./ cm^3)

Avril

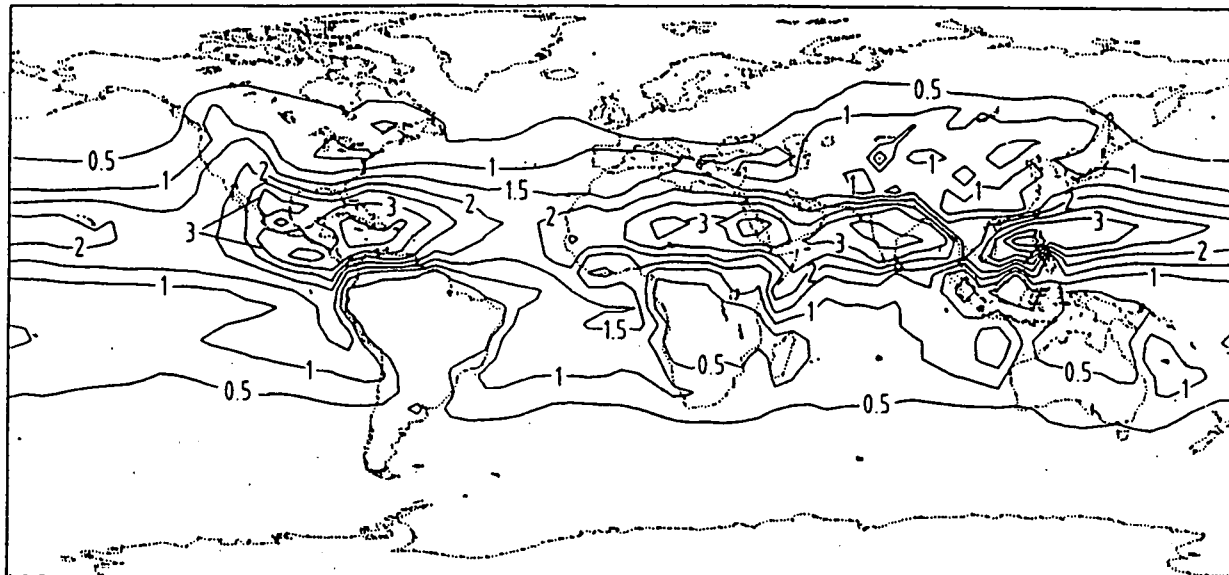


Fig. V.4. Concentration calculée du radical hydroxyle en avril, au niveau $\sigma=0.98$ (moyenne sur 24 heures).

OH (10^6 moléc./ cm^3)

12 GMT
Avril

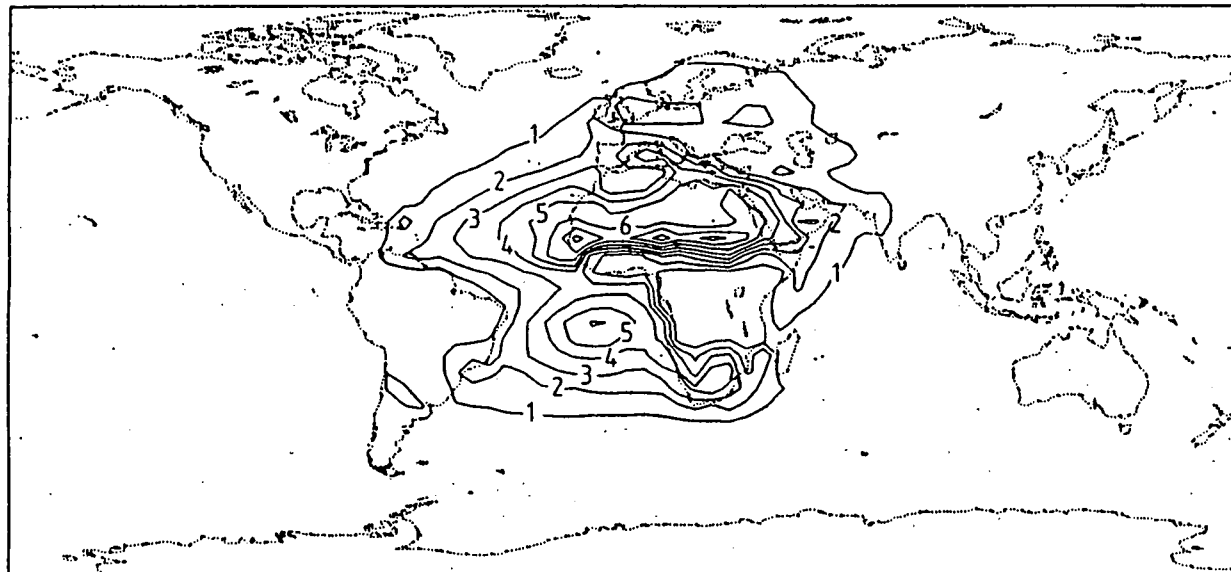


Fig. V.5. Concentration calculée du radical hydroxyle à 12h GMT en avril au niveau $\sigma=0.98$.

Monoxyde de carbone

Comme le méthane, CO est détruit principalement par réaction avec OH; la déposition à la surface représente environ 10% de la perte totale (tableau V.3). A cause de son temps de vie plus court, CO est beaucoup moins bien mélangé que le méthane (figure V.6). Il est donc transporté moins loin des sources, et son rapport de mélange décroît plus rapidement avec l'altitude (figure V.7). La plus grande part de la source de CO est en effet située à la surface (les émissions au sol constituent plus de la moitié de la source, voir tableau V.3) ou à relativement basse altitude. La source atmosphérique de CO est constituée de l'oxydation atmosphérique des hydrocarbures, dont celle du méthane pour 70%, et des hydrocarbures émis par la végétation pour environ 20%. Elle a lieu principalement à basse altitude: la dépendance avec la température de la réaction de CH₄ avec OH et la distribution du radical hydroxyle privilégie la basse troposphère; et les hydrocarbures non-méthaniques, émis à la surface, sont généralement oxydés à basse altitude en raison de leur forte réactivité. Le rapport de mélange calculé de CO dépasse 100 ppbv sur les régions continentales, aux tropiques et aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord. Dans les régions tropicales, le mélange vertical rapide explique la concentration élevée dans la troposphère supérieure. Le rapport de mélange décroît plus rapidement avec l'altitude aux autres latitudes. A cause de la variation annuelle du radical hydroxyle, CO montre un maximum de sa concentration vers la fin de l'hiver aux latitudes moyennes; ce maximum est d'autant plus prononcé que les facteurs d'émission de CO par les automobiles sont plus élevés aux basses températures (cfr. section II.2b). Le rapport de mélange de CO calculé par le modèle aux latitudes moyennes est trop faible comparé par exemple aux observations de la campagne STRAT0Z III, effectuées en avion sur l'Atlantique et le long de l'Amérique latine [Marenco et al., 1989], en particulier au-delà de 50°N. La sous-estimation de CO par le modèle est également indiquée par le fait que le temps de vie calculé du méthane est peut-être un peu trop faible. OH, qui est principalement détruit par CO, serait alors en effet surestimé par le modèle. Ceci pourrait résulter de la sous-estimation de plusieurs sources de CO. Les hydrocarbures non-méthaniques d'origine anthropique et océanique ne sont, pour la plupart, pas pris en compte, en raison de leur trop grand nombre et de la complexité de leur chimie. L'oxydation de ces composés, ainsi que d'autres composés biogéniques non calculés par le modèle, pourrait résulter en une production d'environ 100-200 Tg(CO), dont la plus grande partie aux latitudes moyennes. La source anthropique directe de CO peut elle aussi être sous-estimée; une incertitude de 30% peut résulter en plus de 100 Tg(CO) d'erreur. La prise en compte de ces sources supplémentaires de CO aurait pour effet d'augmenter CO directement (en particulier aux latitudes moyennes), mais aussi de diminuer OH, et par conséquent de renforcer encore CO.

Tableau V.3. Bilan global modélisé de CO.

Contenu atmosphérique	356 Tg
Temps de vie photochimique	58 jours
Temps de résidence	52 jours
Emission à la surface	1443 Tg/an
Oxydation des hydrocarbures	1068 Tg/an
Destruction photochimique	2235 Tg/an
Déposition à la surface	276 Tg/an

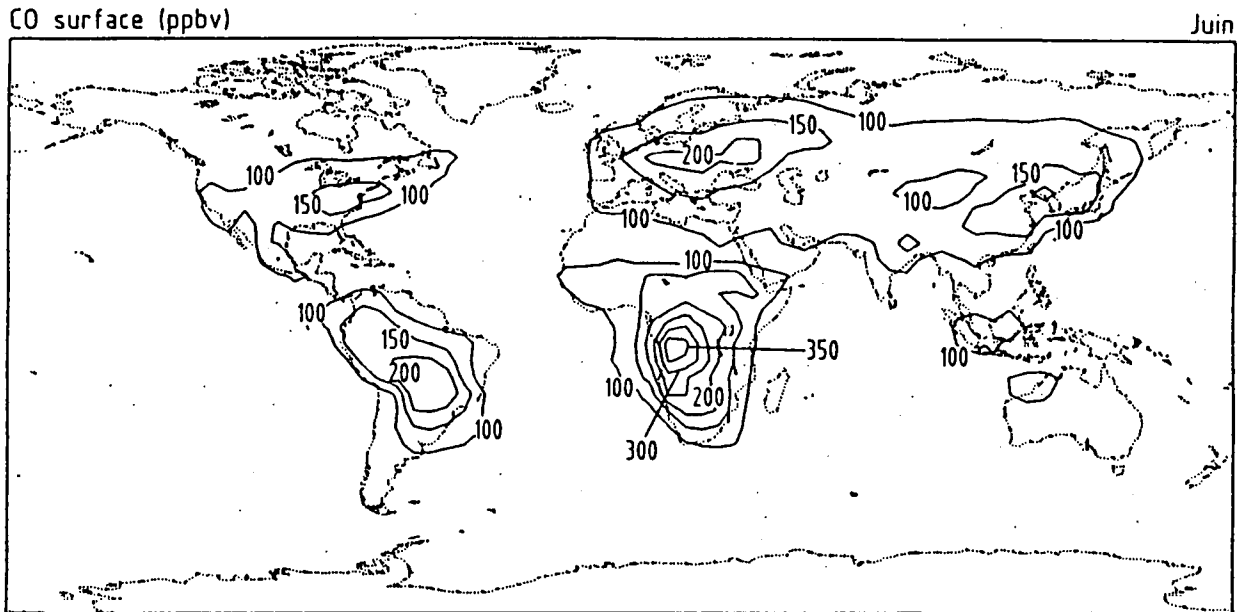


Fig. V.6. Distribution calculée de CO en surface en juin (ppbv).

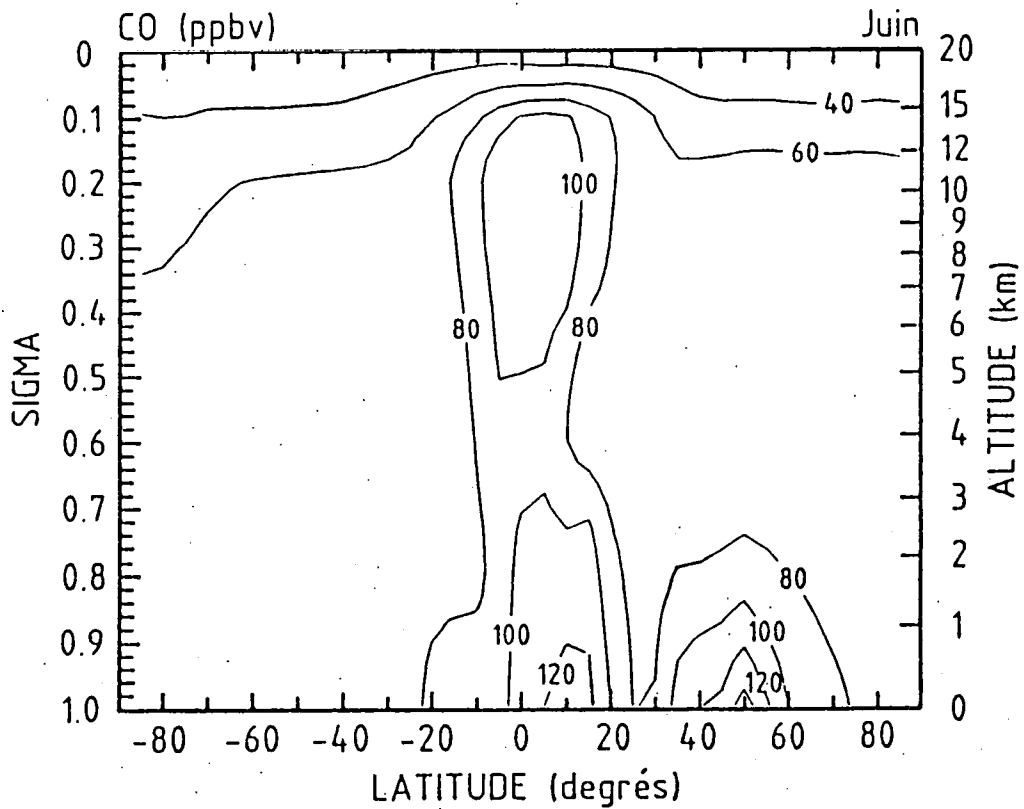


Fig. V.7. Rapport de mélange calculé de CO en juin, à 0° Est (ppbv).

Oxydes d'azote (NO_x)

Avec leur temps de vie très court (moins d'un jour), les oxydes d'azote ne sont pas transportés loin des régions où ils sont produits. Leur distribution au voisinage de la surface reflète directement la distribution des émissions au sol (figure V.8). Les NO_x sont ainsi très abondant au-dessus des régions continentales polluées de l'hémisphère nord (plusieurs ppbv), en raison des émissions anthropiques; le maximum dans les régions tropicales de l'hémisphère d'hiver est dû aux émissions microbiennes par les sols et à la combustion de la biomasse durant la saison sèche. Ces régions à NO_x élevé sont les régions où a lieu une production photochimique importante d'ozone. La concentration des NO_x décroît très rapidement avec l'altitude au-dessus de la surface (figure V.9), et atteint un minimum dans la troposphère moyenne, avec des valeurs particulièrement basses (inférieures à 10⁻¹¹) dans l'hémisphère sud. Le temps de vie et la concentration des NO_x augmentent plus haut, dans la troposphère supérieure et dans la stratosphère. Ceci est dû principalement à la diminution des processus de perte, et en particulier de la conversion de NO₂ en acide nitrique ou en PAN, suivi par le lessivage ou la déposition sèche de ces derniers. La production de NO_x en altitude est assurée par les éclairs, la réaction N₂O+O(¹D) et la production de NO par les moteurs des avions; cette dernière n'a cependant pas été prise en compte dans le modèle. La distribution calculée est en accord qualitativement avec les observations, telles que les profils verticaux obtenus par avion lors de la mission STRATOZ III [Drummond *et al.*, 1988], quoique ces mesures montrent une très grande variabilité. Le bilan calculé des espèces azotées (NO_x ≡ NO + NO₂ + HNO₄ + NO₃ + 2 N₂O₅, HNO₃, PAN et MPAN; NO_t est la somme de toutes ces espèces) est donné au tableau V.4. La perte photochimique des NO_x est due en grande partie à la conversion de NO₂ en acide nitrique et en nitrates organiques du type du PAN (notés PANs). Les PANs sont formés cependant le plus souvent à basse altitude, quand les

Tableau V.4. Bilan global modélisé des oxydes d'azote.

NO_x ≡ NO + NO₂ + NO₃ + 2 N₂O₅ + HNO₄, NO_t ≡ NO_x + HNO₃ + PAN + MPAN.

Contenu atmosphérique	
NO _x	0.35 Tg N
HNO ₃	0.37 Tg N
PAN + MPAN	0.29 Tg N
NO _t	1 Tg N
Sources	
Emissions de NO _x à la surface	34 Tg N/an
Production de NO par les éclairs	2.5 Tg N/an
Pertes	
Déposition sèche de NO ₂	6 Tg N/an
Déposition sèche de HNO ₃	14 Tg N/an
Déposition sèche de PAN et MPAN	1.3 Tg N/an
Déposition humide de HNO ₃	7.5 Tg N/an
Déposition ou condensation de nitrates d'alkyle	8 Tg N/an
Temps de résidence	
NO _x	0.7 jour
HNO ₃	3.8 jours
PANs	0.7 jour
NO _t	10 jours

NO_x surface (ppbv)

Juillet

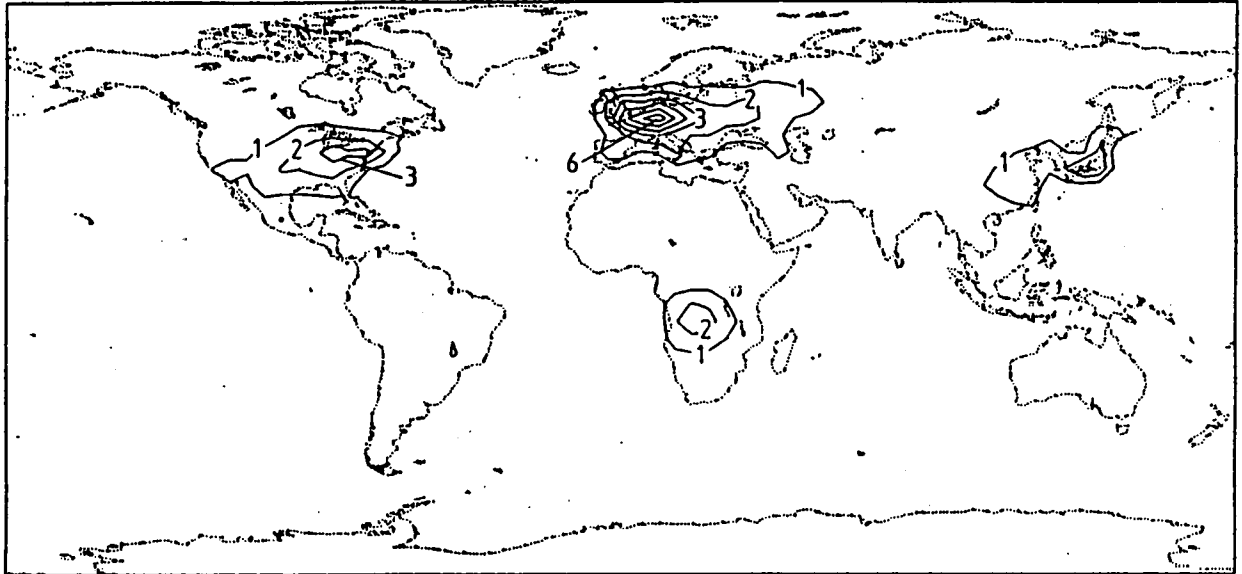


Fig. V.8. Rapport de mélange des NO_x calculée à la surface en juillet (ppbv).

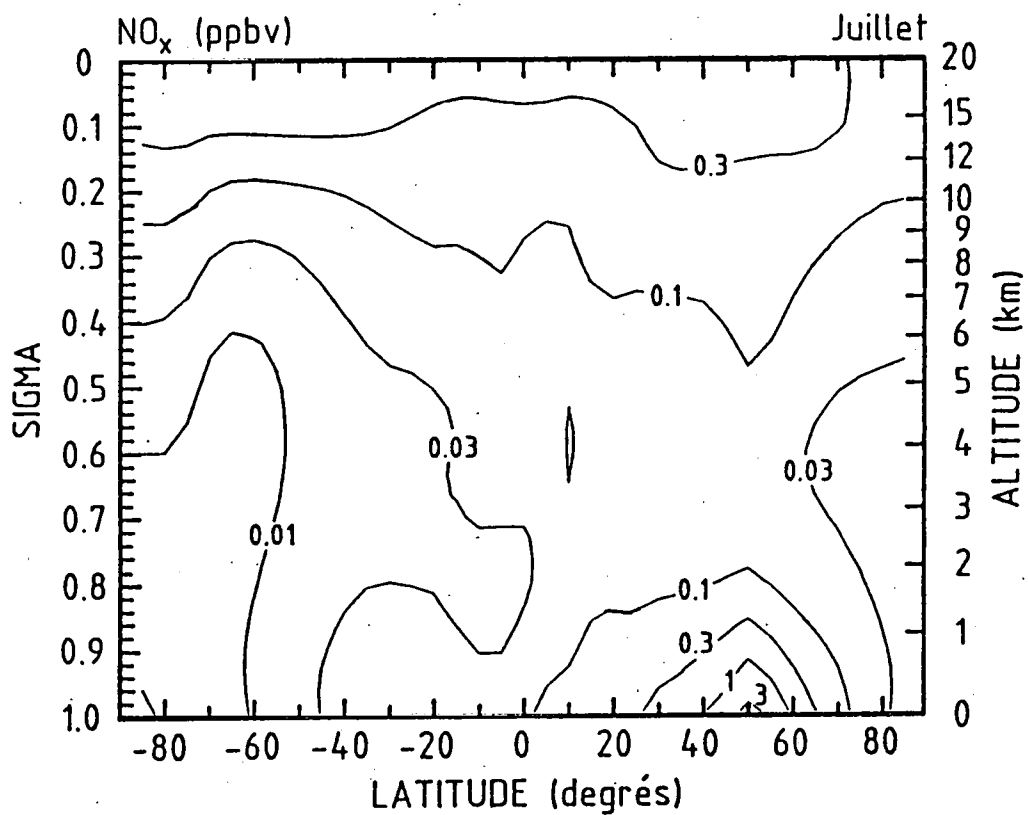


Fig. V.9. Concentration calculée des NO_x en juillet, à 0° Est (ppbv).

hydrocarbures tels que l'isoprène sont abondants. La décomposition thermique des PANs étant très rapide aux températures usuelles de la couche limite, ces espèces ne sont le plus souvent pas transportées loin des régions où elles sont produites; elles ne jouent alors qu'un rôle de réservoir temporaire à durée de vie limitée. Une fraction des PANs formés dans la couche limite est cependant transportée vers la troposphère libre où, à cause de la température plus basse, leur durée de vie est plus longue (quelques jours ou d'avantage). Ils sont alors transportés sur de plus grandes distances, et sont alors une production de NO_x dans des régions parfois reculées. Du PAN est aussi formé dans la troposphère libre, par l'oxydation de quelques hydrocarbures, comme l'éthane, dont les temps de résidence sont assez élevés pour assurer leur mélange dans la verticale. Bien que les émissions des hydrocarbures non-méthaniques soient les plus importantes aux tropiques, le PAN est plus abondant à nos latitudes, grâce aux fortes émissions de NO_x et des températures plus basses près de la surface (figure V.10). L'acide nitrique HNO_3 , formé principalement par la réaction $\text{NO}_2 + \text{OH}$, a un temps de vie plus long que les NO_x et les PANs, quoique limité par la déposition sèche et humide. La déposition de HNO_3 représente plus de la moitié du puits total des espèces azotées (NO_x). La déposition sèche de HNO_3 est environ deux fois plus importante que le lessivage par les pluies, en accord avec le bilan modélisé de *Hough* [1991]; ces résultats sont néanmoins très incertains, les processus de déposition étant paramétrisés de manière très simpliste dans les modèles. Les autres pertes significatives des NO_x sont la déposition sèche de NO_2 et la déposition ou condensation des nitrates d'alkyles (voir tableau V.4). Ceux-ci sont formés par réaction de NO avec des radicaux peroxy issues de l'oxydation de l'isoprène et des terpènes.

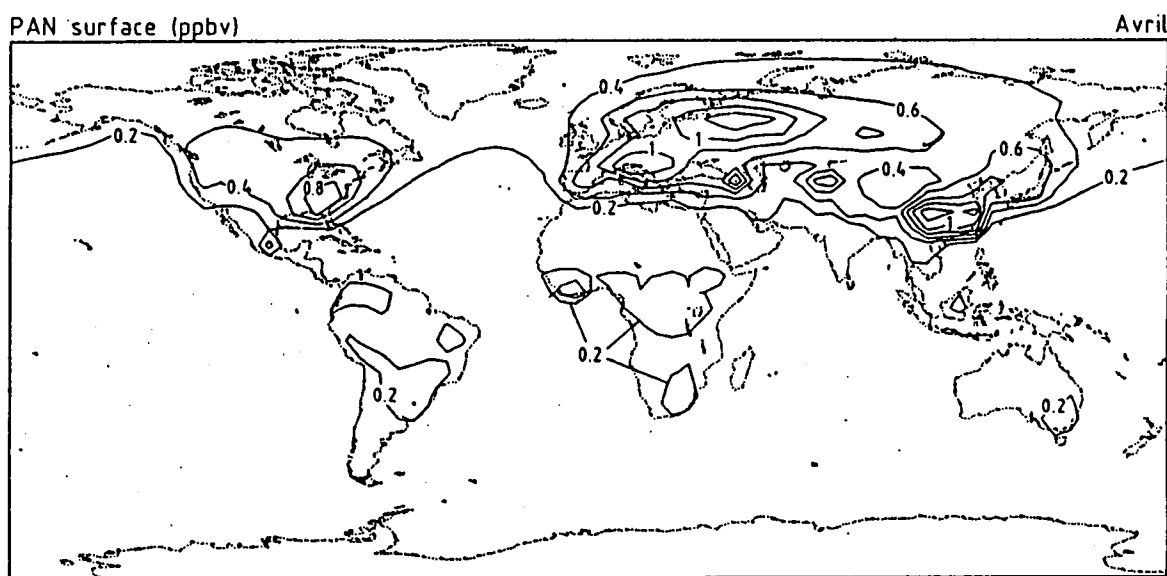


Fig. V.10. Rapport de mélange du PAN à la surface en avril.

3. L'atmosphère préindustrielle

La comparaison de la chimie de l'atmosphère aux époques préindustrielle et présente permet d'évaluer l'impact de l'industrialisation sur l'atmosphère. L'évolution actuellement observée de la composition de l'atmosphère peut alors être mise en relief avec son évolution passée, calculée par le modèle. En l'absence des émissions liées à l'activité industrielle et à l'utilisation de combustibles fossiles, l'influence de l'Homme sur la chimie de l'atmosphère était très réduite avant l'époque industrielle; d'autant plus que la population terrestre se chiffrait en centaines de millions il y a deux siècles, et seulement en millions à l'aube de la civilisation. Bien que difficiles à évaluer, les incendies de forêt et de savane étaient certainement moins étendus qu'aujourd'hui, étant données la plus faible population et l'absence d'élevage et d'agriculture dans les régions tropicales. Seuls existaient donc les feux naturels de la végétation. Dans cette étude, nous avons négligé les sources technologiques de polluants, de même que toutes les émissions dues à la combustion de la biomasse. L'époque préindustrielle étant semblable à l'époque actuelle en ce qui concerne le climat et la biosphère, nous avons supposé que les émissions biogéniques préindustrielles étaient identiques à ce qu'elles sont aujourd'hui; les éventuelles différences n'ont eu en tout cas qu'un impact beaucoup plus limité sur la chimie atmosphérique que l'industrialisation. Etant donnée l'incertitude importante dans la détermination des émissions du méthane, nous n'avons pas tenté d'établir sa source préindustrielle. Les concentrations passées du méthane sont connues grâce aux informations tirées des carottes glaciaires. Il nous paraît dès lors moins hasardeux d'imposer ces concentrations à la surface pour les conditions à la limite inférieure, que de tenter d'établir les émissions préindustrielles du méthane à partir des informations sur les sources. La condition à la limite a été donc obtenue en multipliant les concentrations actuelles observées (profil latitudinal de *Steele et al.* [1987]) par le rapport de la concentration moyenne préindustrielle (650 ppbv) à la concentration actuelle (1650 ppbv) [*Stauffer et al.*, 1988]. La concentration de l'oxyde nitreux a été imposée à 285 ppbv, contre 305 ppbv aujourd'hui [*Khalil and Rasmussen*, 1988]. La dynamique, la vapeur d'eau, les nuages et la température ont été supposés identiques à ce qu'ils sont aujourd'hui, de même que la condition à la limite supérieure du rapport de mélange de l'ozone.

Les émissions réduites des polluants avant l'industrialisation se traduisent par des concentrations notablement plus faibles des oxydes d'azote, du méthane et du monoxyde de carbone. L'amputation des sources anthropiques fait ainsi chuter le rapport de mélange des NO_x d'environ un ordre de grandeur à nos latitudes (figure V.11). Les émissions par les sols, importantes aux tropiques, sont la cause d'un maximum important de la concentration près de la surface, quoique moins fort qu'aujourd'hui. La distribution loin des régions d'émission est proche de la distribution actuelle, en particulier dans l'hémisphère sud et dans la troposphère supérieure. D'après le modèle, la troposphère contenait globalement 40% de NO_x en moins qu'aujourd'hui. Les concentrations près de la surface, au-dessus des continents, et donc aussi la déposition sèche des NO_x sont beaucoup plus fortement réduites (un facteur 5 globalement). En l'absence des hydrocarbures non-méthaniques d'origine anthropique, le PAN ne joue qu'un rôle mineur dans la plus grande portion de la troposphère. Le contenu global en PAN + MPAN vaut seulement 30% de sa valeur actuelle. La production photochimique plus faible du PAN, et l'intensité moins grande de la déposition de NO_2 expliquent que le temps de résidence moyen des NO_x était environ deux fois plus élevé qu'actuellement.

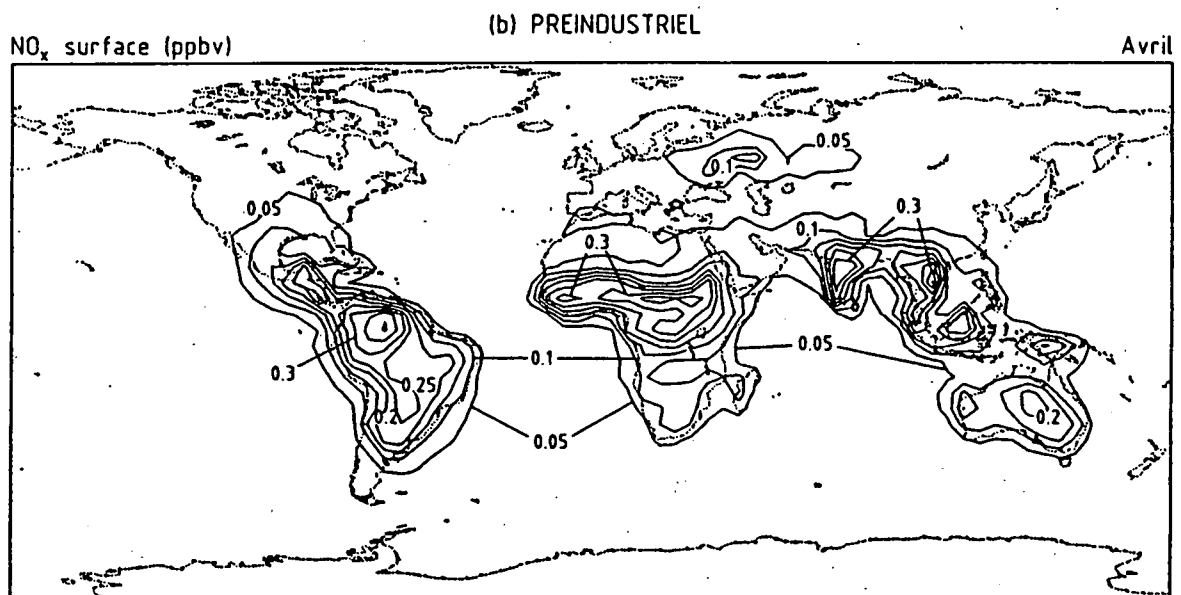
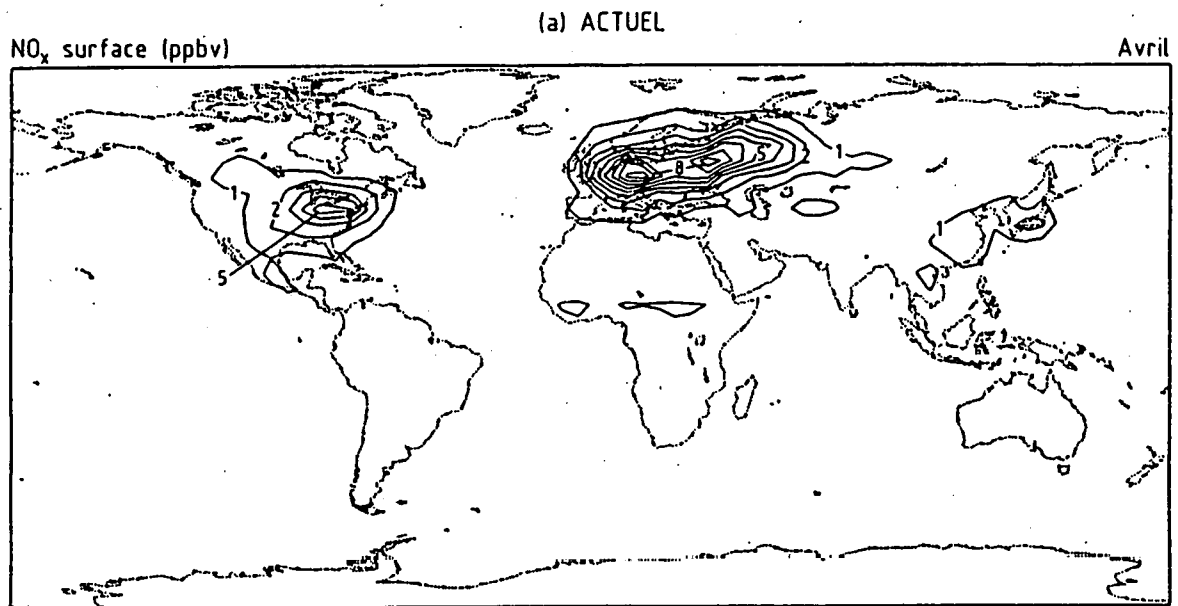


Figure V.11. Concentration des NO_x à la surface en avril (ppbv) aux époques (a) actuelle, et (b) préindustrielle.

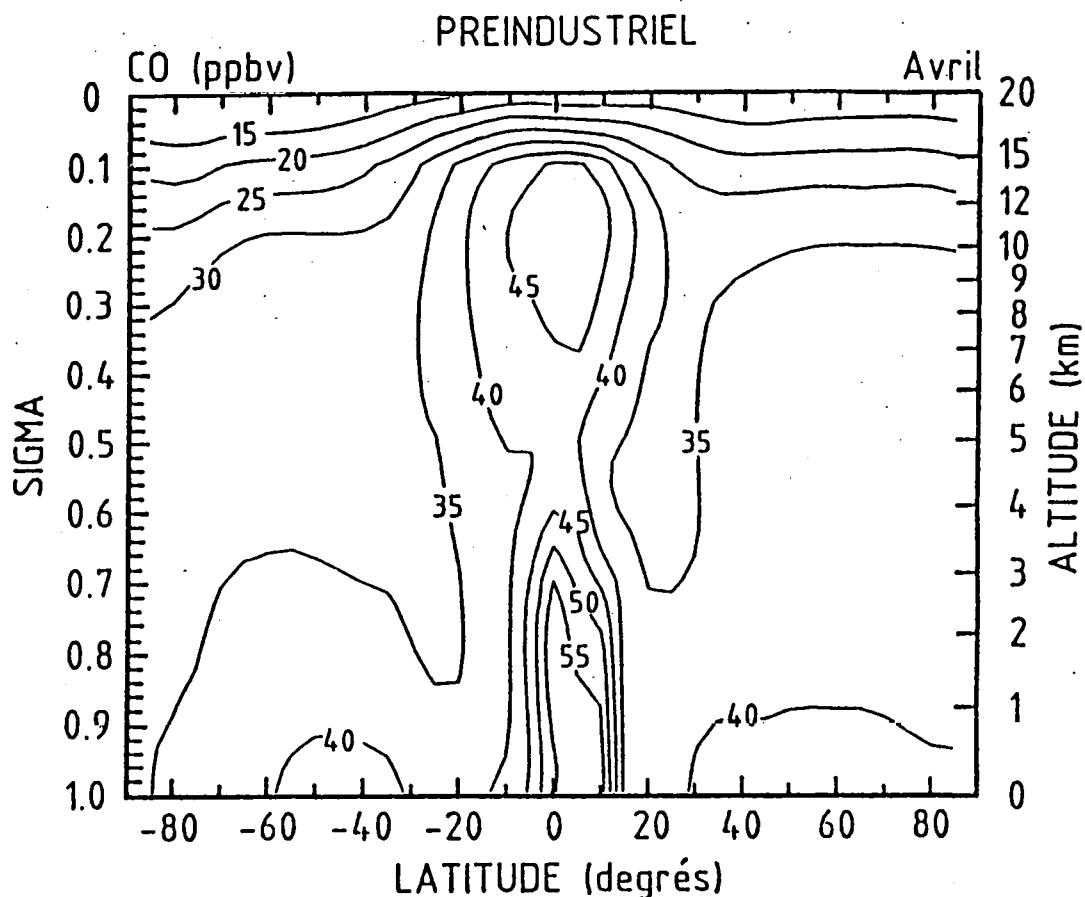


Figure V.12. Rapport de mélange calculé de CO à l'époque préindustrielle (0° Est) (ppbv).

Des conclusions similaires valent pour le monoxyde de carbone, à la différence que le temps de vie calculé de CO n'est que légèrement (5%) inférieur à aujourd'hui. Le rapport de mélange prédit par le modèle est généralement inférieur à 50 ppbv dans toute la troposphère. Comme pour les NO_x , CO est le plus abondant aux tropiques, malgré l'absence des émissions dues aux feux de savane et de forêt. La production biogénique de CO (émissions microbiennes, oxydation des hydrocarbures biogéniques) est en effet essentiellement tropicale. Le contenu atmosphérique de CO était d'environ 132 Tg, contre 356 Tg actuellement. Les émissions à la surface étaient de 4 fois inférieures à ce qu'elles sont aujourd'hui. La production photochimique était elle aussi fort réduite à l'époque préindustrielle (-40%), à cause du plus faible contenu en méthane de l'atmosphère.

En dépit de ces changements considérables dans les distributions modélisées des polluants qui sont responsables de la production photochimique d'ozone, le modèle ne prédit qu'une variation relativement faible de la quantité totale d'ozone: l'ozone compris dans le domaine du modèle (1490 Tg actuellement) n'est réduit que d'environ 90 Tg (environ 8 dobsons), soit 5%. Si on ne considère que l'ozone troposphérique, la variation relative est plus importante (25%), alors que l'ozone stratosphérique reste pratiquement inchangé. Ces chiffres cachent cependant une différence beaucoup plus marquée entre les époques préindustrielle et actuelle au voisinage de la surface terrestre, où le rapport de mélange

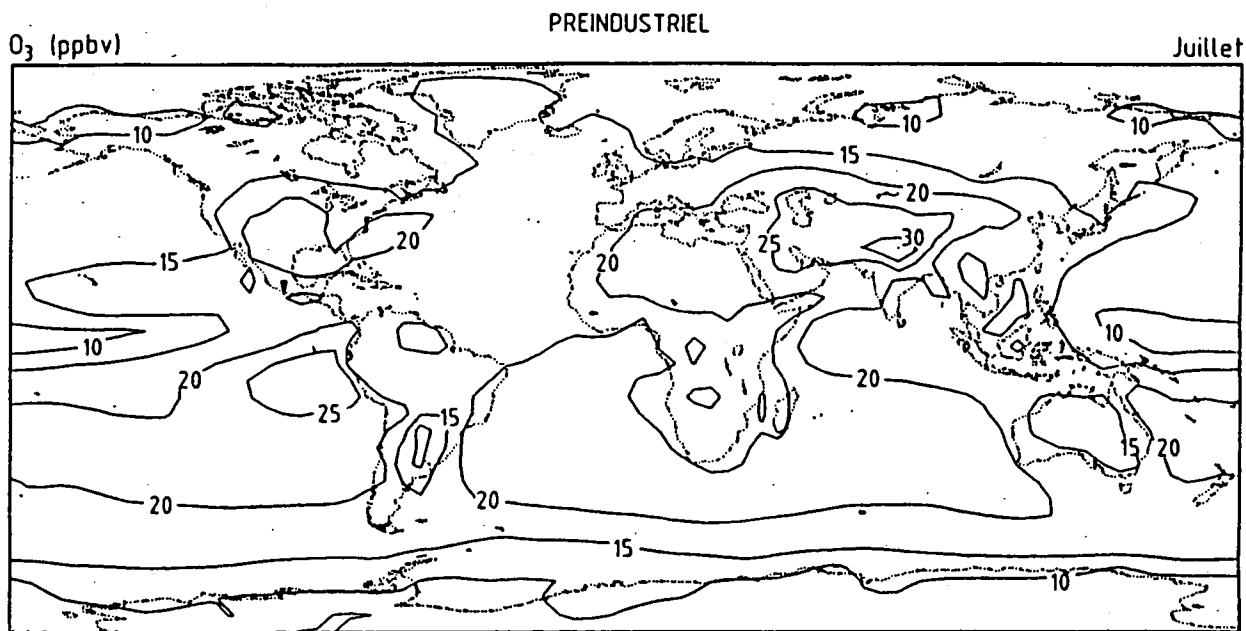


Figure V.13. Concentration de surface de l'ozone à l'époque préindustrielle, en juillet (ppbv).

modélisé à l'époque préindustrielle est nettement plus faible qu'aujourd'hui (figure V.13). Ainsi la déposition sèche d'ozone est réduite globalement de moitié, et les concentrations calculées d'ozone en surface sur l'Europe sont quelque trois fois moins élevées qu'aujourd'hui. Ces derniers résultats sont en accord avec les conclusions basées sur l'analyse des concentrations mesurées à Montsouris (région parisienne) à la fin du siècle dernier [Volz and Kley, 1988]. Le cycle saisonnier de la concentration était lui aussi beaucoup moins marqué qu'il n'est aujourd'hui. Les oxydes d'azote étaient en effet trop peu abondants pour qu'une production photochimique nette d'ozone ait lieu en été et provoque le maximum saisonnier observé actuellement [Logan, 1985]. Aux tropiques, l'ozone est également plus faible, à cause des émissions moins intenses de polluants. Le maximum d'ozone centré sur l'Atlantique sud équatorial, modélisé à l'époque présente, est absent à l'époque préindustrielle. Le modèle prédit un doublement de la concentration moyenne sur les continents en surface depuis l'époque préindustrielle, impliquant un taux d'accroissement annuel moyen de l'ordre de 1%.

Le radical hydroxyle est globalement peu affecté par l'industrialisation, si l'on ne considère que la moyenne sur tout le domaine. Le temps de vie des espèces détruites principalement par OH a relativement peu changé: +5% (à l'époque préindustrielle relativement à aujourd'hui) dans le cas de CO, et +10% dans celui du méthane. Ces variations sont beaucoup plus faibles que l'évolution de la capacité d'oxydation de l'atmosphère que l'on déduirait sur la base des concentrations de CO et CH₄ uniquement. Il y a donc eu compensation d'effets opposés: OH a augmenté durant l'industrialisation aux latitudes moyennes à cause de l'accroissement des NO_x anthropiques et de l'ozone, contrebalançant en

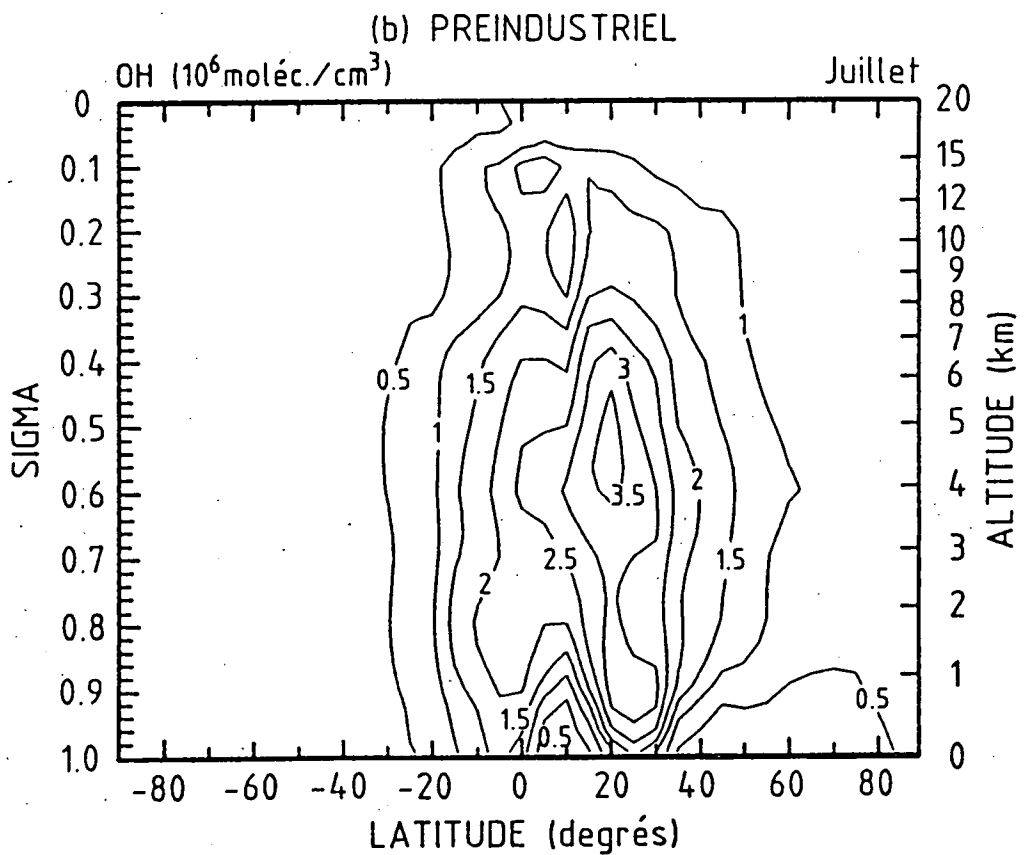
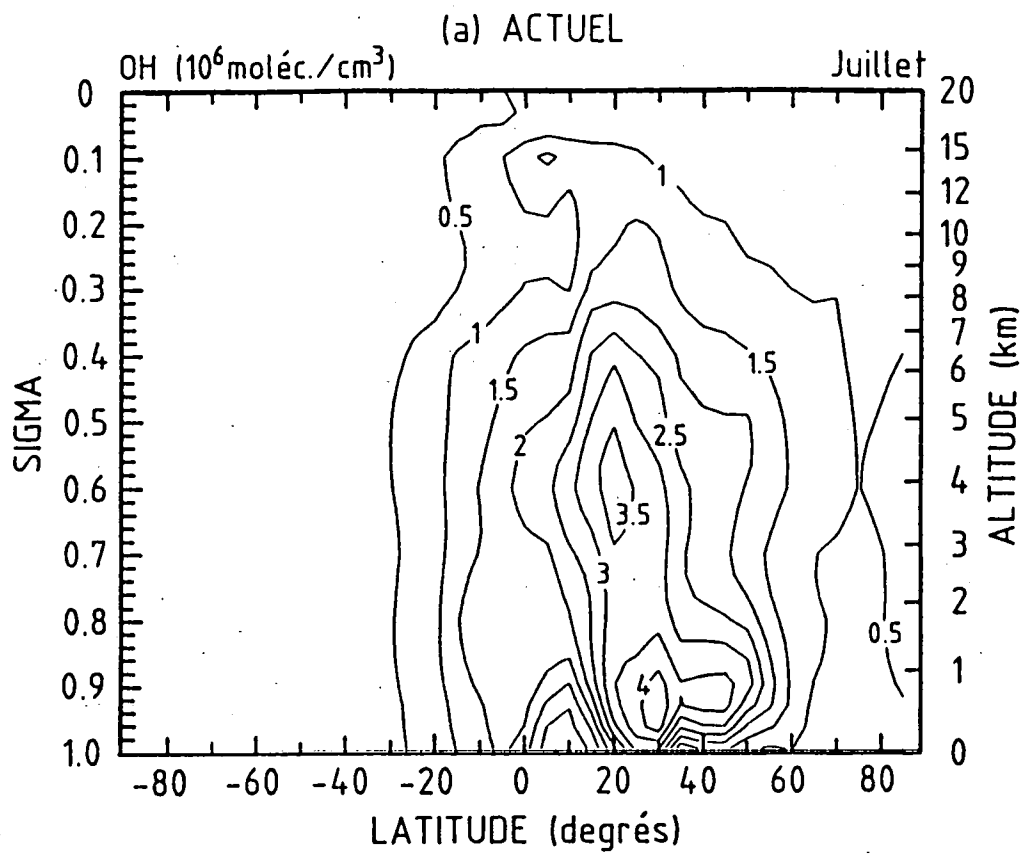


Figure V.14. Concentration du radical hydroxyle en juillet (0° Est), aux époques (a) actuelle, et (b) préindustrielle.

partie la diminution d'OH aux tropiques, où l'effet de l'augmentation des pertes de OH (réaction avec CO et CH₄) a été dominant (figure V.14). Ces résultats sont similaires à ceux d'autres études [*Pinto and Khalil, 1991; Hough and Derwent, 1990; Crutzen and Zimmerman, 1991*]. Les conséquences pour le méthane sont importantes: la forte augmentation de la concentration de ce gaz à effet de serre depuis le siècle dernier (un facteur 2.5), et également son accroissement de 0.6-1% l'an observé aujourd'hui ne sont imputables que pour une très faible part (à peu près 10%) à l'augmentation de son temps de résidence. Les émissions de méthane ont par conséquent augmenté dans des proportions comparables à la concentration. Quoique l'accroissement de la population mondiale soit certainement un facteur déterminant de cette augmentation (à cause des émissions dues aux rizières, aux ruminants, aux déchets,...), l'industrialisation elle-même, et l'utilisation de combustibles fossiles sont aussi responsables de cette évolution, comme l'atteste la fraction élevée de méthane atmosphérique d'origine fossile (cfr. chapitre II.2c).

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons exposé le développement du modèle IMAGES, un modèle de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère. IMAGES calcule les distributions tri-dimensionnelles globales de près de quarante espèces chimiques, dont l'ozone et le radical hydroxyle OH, qui jouent un rôle central dans la chimie troposphérique. C'est donc un outil adapté à l'étude des processus qui contrôlent la capacité d'oxydation de l'atmosphère, et par exemple, de ses perturbations d'origine humaine.

Les échanges des gaz en trace entre l'atmosphère et la surface terrestre, le transport atmosphérique des espèces, et les transformations photochimiques qu'elles subissent sont les processus fondamentaux qui déterminent la composition de l'atmosphère, et que nous avons abordés tour à tour. Un inventaire détaillé des sources anthropiques et naturelles des polluants les plus importants a été ainsi réalisé. Les émissions ont été estimées sur la base d'un large éventail de données économiques et géographiques. La distribution géographique et l'évolution saisonnière de chaque source ont été évaluées avec une résolution correspondant à celle du modèle (5° en latitude et en longitude). Nous avons montré que les émissions des plus importants polluants sont pour la plus grande part d'origine humaine ou contrôlés par l'Homme.

Un schéma numérique de transport des espèces a ensuite été présenté: celui-ci combine une méthode semi-lagrangienne nouvelle et performante, pour le calcul de l'advection, à un algorithme eulérien, pour le calcul de la diffusion et du transport vertical dans les nuages convectifs. La précision du schéma numérique et la conservation de la monotonie de la solution calculée ont été testées avec succès. ne sont pas calculés par le modèle. Les vents nécessaires au calcul du transport des espèces sont des moyennes mensuelles, provenant d'une analyse objective de vents observés. Les variations temporelles des vents sur des intervalles de temps inférieurs à un mois sont traitées comme de la diffusion dans l'équation de transport. La température, la vapeur d'eau, et la présence de nuages sont, comme les vents, des moyennes mensuelles obtenues à partir d'analyses de données d'observation. Grâce à la méthode semi-lagrangienne et à l'utilisation de moyennes mensuelles des vents, un pas de temps relativement long peut être adopté (pour autant que la chimie le permet), très supérieur au pas de temps qui aurait été requis si un schéma d'advection eulérien avait été adopté, ou si la variabilité temporelle des vents avait dû être prise en compte explicitement. Le transport vertical et le transport méridional à grande échelle ont été validés par la comparaison des prédictions du modèle avec des observations de traceurs radioactifs dont les émissions sont relativement bien connues, le radon-222 et le krypton-85. Le modèle démontre l'importance du transport vertical associé aux nuages convectifs, en particulier pour les espèces de courte durée de vie qui sont émises à la surface.

Nous avons ensuite discuté les processus chimiques de la troposphère, en mettant particulièrement l'accent sur la chimie organique et l'oxydation des hydrocarbures non-méthaniques les plus importants, dont l'isoprène. Des schémas d'oxydation relativement compacts de ces espèces ont été dérivés, utilisables dans des modèles globaux, à partir des mécanismes explicites qui impliquent plusieurs milliers de réactions chimiques. Bien qu'un modèle qui utilise un schéma simplifié soit incapable de calculer les concentrations de la

plupart des composés intermédiaires du schéma explicite, il peut néanmoins calculer de manière réaliste l'influence de l'oxydation des hydrocarbures sur les espèces importantes comme OH et l'ozone. Les concentrations des espèces chimiques sont calculées numériquement à l'aide d'un algorithme rapide mais complexe (le code Fortran, très général et adaptable à n'importe quel système chimique, comporte plus de 5000 lignes). Le calcul des coefficients de photodissociation des espèces se fait par interpolation à partir de valeurs de tables, et est donc également rapide. Ces tables, lues par le modèle comme donnée d'entrée, ont été établies à l'aide d'un modèle radiatif à une dimension.

Le modèle peut fonctionner suivant deux modes distincts: un mode de simulation du cycle diurne des concentrations, l'insolation solaire variant alors avec l'heure du jour; et un mode de calcul des concentrations moyennes, avec des coefficients de photodissociation moyennés sur le cycle solaire. Le calcul des concentrations moyennes tient compte de l'effet des variations diurnes grâce à l'introduction de facteurs de correction appropriés. Le modèle IMAGES alterne ces deux modes: une simulation de trois jours en mode diurne au début de chaque mois permet de calculer les facteurs de correction qui sont utilisés durant le restant du mois, en mode moyen. Cette configuration permet d'effectuer des simulations longues de la chimie de l'atmosphère, d'une ou plusieurs années. Le comportement annuel des espèces, voire leur évolution d'une année à l'autre peuvent donc être évalués à l'aide du modèle.

Les prédictions du modèle pour les espèces chimiques les plus importantes (O_3 , CH_4 , CO, OH et NO_x) ont été ensuite présentées et examinées. Le temps de vie du méthane, déterminé essentiellement par OH, est estimé à environ 10 ans. Cette valeur est située dans la marge d'erreur des estimations antérieures basées sur l'analyse des contraintes du bilan du méthane. Ceci montre que la concentration de OH est relativement bien calculée par le modèle. La comparaison des résultats avec les données expérimentales montre que les distributions prédites par le modèle sont généralement raisonnables. La composition chimique de la troposphère est très inhomogène, en particulier au voisinage de la surface. Ainsi, le rapport de mélange calculé des oxydes d'azote, dont dépendent la production photochimique d'ozone et le bilan des HO_x , varie entre moins de 10^{-12} au-dessus des régions les plus reculées à presque 10^{-8} dans les régions les plus polluées. L'utilisation d'un modèle à trois dimensions est pleinement justifiée par l'existence de ces régions dont les régimes photochimiques sont très différents, en raison de la non-linéarité de la chimie. Le modèle montre que des concentrations élevées d'espèces émises à la surface (comme CO) peuvent être rencontrées dans la troposphère supérieure, grâce à la convection dans les nuages. La circulation par les vents moyens paraît essentielle dans la détermination du transport de l'ozone depuis la basse stratosphère vers la troposphère. La production photochimique de l'ozone prend place principalement dans la troposphère inférieure, au-dessus des régions continentales. La déposition sèche et la destruction photochimique sont généralement dominants aux tropiques, où l'on rencontre les plus faibles concentrations d'ozone (environ 10 ppbv sur la forêt vierge et le Pacifique équatorial).

Certaines déficiences du modèle ont aussi été relevées. Des observations en cours d'analyse seront utilisées dans un travail ultérieur pour améliorer certains paramètres du modèle, comme par exemple, les sources biogéniques du méthane ainsi que certaines sources de CO. Par ailleurs, le modèle ne reproduit pas correctement toute la variabilité de la composition de la troposphère. Ceci est surtout dû à l'utilisation de valeurs mensuelles constantes des vents, ainsi que des émissions et des nuages, qui varient pourtant sur des

échelles de temps beaucoup plus courtes qu'un mois. Nous avons déjà mentionné que la représentation réaliste des variations temporelles des vents exigerait un pas de temps très court. Ce défaut du modèle n'infirme pas sa capacité de prédire correctement la structure à grande échelle de la composition de l'atmosphère.

L'atmosphère à l'époque préindustrielle a été simulée à l'aide du modèle. Les principaux polluants étaient beaucoup moins abondants qu'aujourd'hui. La concentration d'ozone, en accord avec les données disponibles, avoisinait alors 10 ppbv en surface au-dessus de l'Europe, contre 30 voire 50 ppbv actuellement. Le temps de vie du méthane n'était par contre que légèrement inférieur à ce qu'il est aujourd'hui. L'augmentation observée de sa concentration n'est par conséquent causée que par l'accroissement des émissions d'origine humaine.

ANNEXES

ANNEXE I

Modèles de chimie troposphérique

Modèles tri-dimensionnels globaux (ou hémisphériques)

GISS¹/Harvard²

météorologie	GCM du GISS [<i>Hansen et al.</i> , 1983]
résolution	4° × 5° ou 8° × 10°, 9 niveaux, Δt = 4 h. ou 8 h.
chimie	généralement une seule espèce; dans <i>Spivakosky et al.</i> [1990a], OH est calculé par des polynômes représentant les termes de productions et pertes chimiques (cfr. <i>Spivakovsky et al.</i> [1990b])
transport	méthodes de <i>Russel and Lerner</i> [1981] ou <i>Prather</i> [1986]
applications	CO ₂ [<i>Fung et al.</i> , 1983; <i>Tans et al.</i> , 1990], Krypton-85 [<i>Jacob et al.</i> , 1987], Radon-222 [<i>Jacob and Prather</i> , 1990], CFCs [<i>Prather et al.</i> , 1987], OH et CH ₃ CCl ₃ [<i>Spivakovsky et al.</i> , 1990a], CH ₄ [<i>Fung et al.</i> , 1991].

GFDL³

météorologie	GCM du GFDL [<i>Manabe et al.</i> , 1974]
résolution	265 km, 11 niveaux, Δt = 26 min.
chimie	très simplifiée (une seule espèce)
transport	advection par méthode leap-frog, diffusion par méthode implicite eulérienne, cfr. <i>Mahlman and Moxim</i> [1978], et <i>Levy et al.</i> [1982]
applications	N ₂ O [<i>Levy et al.</i> , 1982], O ₃ [<i>Levy et al.</i> , 1985], NO _x [<i>Levy and Moxim</i> , 1989]

LLNL⁴ ("GRANTOUR")

météorologie	version LLNL du GCM du NCAR (CCM1) [<i>Williamson et al.</i> , 1987]
résolution	4.5° × 7.5°, 12 niveaux
chimie	très simplifiée, quelques espèces (1-3)
transport	Lagrangien [<i>Walton et al.</i> , 1988]
applications	NO _x [<i>Penner et al.</i> , 1991], SO _x [<i>Erickson et al.</i> , 1991]

Battelle⁵

météorologie	version Los Alamos [<i>Malone et al.</i> , 1986] du GCM du NCAR (CCM0) [<i>Williamson</i> , 1983]
résolution	3° × 5°, 14 niveaux, Δt = 1 h.
chimie	simple, quelques espèces (3)
transport	méthode de <i>Bott</i> [1989]; cfr. <i>Hales</i> [1989]
applications	SO _x [<i>Luecken et al.</i> , 1991]

Hamburg^{6,7} ("GLOMAC")

météorologie version Hamburg (ECHAM2) du GCM du ECMWF [Roeckner et al., 1989]
résolution $5.6^\circ \times 5.6^\circ$, 19 niveaux, $\Delta t = 40$ min.
chimie très simplifiée, une seule espèce
transport spectral dans l'horizontale, différences finies dans la verticale
applications Be-7 [Brost et al., 1991], Pb-210 [Feichter et al., 1991], Rn-222, CFCs

Olso⁸

météorologie analyses du U.S. NMC
résolution environ 300 kms, 10 niveaux, $\Delta t = 1$ h.
chimie très simplifiée, cfr. Eliassen and Saltbones [1983]
transport méthode de Smolarkiewicz [1983]
applications SO_x [Iversen, 1989; Tarrason and Iversen, 1992]

Mainz⁹ ("MOGUNTIA")

météorologie climatologie de Oort [1983]
résolution $10^\circ \times 10^\circ$, 10 niveaux, $\Delta t = 2$ h.
chimie environ 15 espèces [Crutzen and Gidel, 1983]
transport cfr. Zimmerman [1988]
applications $CFCl_3$ et CH_2Cl_2 [Zimmerman, 1988], Kr-85 [Zimmerman et al., 1989], Rn-222 [Feichter and Crutzen, 1990], SO_x [Langner and Rodhe, 1991]

BISA¹⁰/NCAR¹¹ ("IMAGES")

météorologie climatologie du ECMWF [Trenberth and Olson, 1988b]
résolution $5^\circ \times 5^\circ$, 25 niveaux, $\Delta = 1/2$ h. à 1 jour
chimie environ 40 espèces, 130 réactions
transport advection par un semi-Lagrangien [Smolarkiewicz and Rash, 1991], diffusion par méthode eulérienne implicite

modèles régionaux

NCAR¹¹ ("RADM") *

météorologie	modèle à méso-échelle de Penn State/NCAR (MM4) [Anthes and Warner, 1978; Anthes et al., 1987]
résolution	80 km, 6 ou 15 niveaux, $\Delta = 150$ s.
chimie	environ 40 espèces, 80 réactions [Stockwell, 1986]
transport	méthode de Smolarkiewicz [1984] (voir Chang et al. [1987; 1990])
applications	traceur inerte [Brost et al., 1988a; Brost, 1988]

Westford¹⁴/Iowa¹⁵ ("CALGRID")

météorologie	modèle CALMET de Scire et al. [1990]
résolution	dépend de l'application
transport	méthode Galerkin/éléments finis (chapeau) [Yamartino et al., 1992]
applications	modèle destiné à l'étude de la formation de smog photochimique à l'échelle d'un bassin (50-200 km)

Harvard² ("Plumes")

résolution	$4^\circ \times 5^\circ$, 2 couches, $\Delta t = 30$ min.; structuré pour tenir compte de la pollution à plus petite échelle (villes, centrales électriques) [Sillman et al., 1990a]
chimie	environ 130 espèces, 250 réactions (Jacob and Wofsy [1988], adapté de Lurmann et al. [1986])
transport	Lagrangien ou Eulérien [Prather, 1986]
applications	ozone troposphérique [Sillman et al., 1990a,b]

¹ NASA Goddard Institute for Space Studies, New York

² Harvard University, Cambridge, Massachusetts

³ Geophysical Fluid Dynamics Laboratory/NOAA, Princeton, New Jersey

⁴ Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California

⁵ Batelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington

⁶ Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, Allemagne

⁷ Hamburg University, Hamburg, Allemagne

⁸ Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norvège

⁹ Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Allemagne

¹⁰ Belgian Institute for Space Aeronomy, Bruxelles, Belgique

¹¹ National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado

¹² National Ocean and Atmosphere Administration, Boulder, Colorado

¹³ State University of New York, Albany

¹⁴ Sigma Research Corporation, Westford, Massachusetts

¹⁵ University of Iowa, Iowa City, Iowa

* Plusieurs modèles ont été dérivés du RADM du NCAR: le modèle subhémisphérique de Brost et al. [1988b] et Brost and Chatfield [1989] (NCAR) utilisé pour tester le transport d'un traceur inerte, le TSEM de McHenry et al. [1992] à chimie réduite pour l'étude de la déposition de soufre, le modèle de la NOAA ¹² à Boulder utilisé pour l'étude du bilan de l'ozone [McKeen et al., 1991a,b] et le RADM2 dont le nouveau mécanisme chimique (60 espèces) a été développé par Stockwell et al. [1990] à Albany ¹³.

ANNEXE II

Emissions anthropiques de polluants par pays

Les émissions de NO_x, SO_x, CO et des hydrocarbures (HC, sauf celles dues aux pertes de gaz naturel et à l'extraction de charbon) sont données par pays ou région, en milliers de tonnes (NO_x comme NO₂ et SO_x comme SO₂).

	NO _x	SO _x	CO	HC
EUROPE	18156	52316	72830	19689
Belgique-Luxembourg	340.0	880.0	899.0	350.0
Pays-Bas	521.0	465.0	1450.0	483.0
Danemark	270.0	461.0	832.0	173.0
Islande	13.0	6.0	30.0	8.0
Norvège	186.0	138.0	608.0	139.0
Suède	328.0	482.0	1250.0	422.0
Finlande	284.0	584.0	660.0	161.0
Irlande	71.0	217.0	497.0	62.0
Grande-Bretagne	2263.0	4800.0	5000.0	2354.0
France	2762.0	3541.0	6620.0	1972.0
Espagne	937.0	2543.0	4200.0	843.0
Portugal	166.0	270.0	800.0	159.0
RFA	3104.0	3205.0	11708.0	2487.0
Suisse	196.0	127.0	711.0	310.0
Autriche	216.0	354.0	1126.0	251.0
Italie	1600.0	3608.0	5850.0	1566.0
Grèce	127.0	800.0	740.0	130.0
Albanie	113.0	200.0	160.0	35.0
RDA	1063.2	8830.8	5665.8	1589.0
Pologne	1230.0	8266.2	8163.7	2120.2
Tchécoslovaquie	675.7	4555.2	4937.9	1145.5
Hongrie	273.1	980.0	1684.7	455.0
Yougoslavie	425.5	2840.1	2746.8	635.8
Roumanie	628.0	2143.1	4269.0	1231.6
Bulgarie	363.1	2019.2	2219.7	608.2
UNION SOVIETIQUE	11470	35502	79689	20466
Lithuanie, Lettonie, Estonie	327.4	934.2	1734.5	607.8
Biélorussie	424.7	1215.6	2202.3	789.4
Ukraine, Moldavie	2401.8	6813.0	20243.1	4441.3
Caucase Soviétique	762.9	2187.4	4352.7	1412.4
Russie d'Europe	4550.1	13392.7	27339.1	8693.2
Russie d'Asie	1263.2	4583.1	13800.5	2338.4

Russie d'Europe	4550.1	13392.7	27339.1	8693.2
Russie d'Asie	1263.2	4583.1	13800.5	2338.4
Sibérie	121.4	345.3	612.6	228.9
Kazakhstan	630.4	3188.0	3827.5	1166.5
Turkmenistan	107.7	310.4	956.9	200.9
Ouzbékistan	591.4	1698.6	3108.0	1098.2
Kirghizistan, Tadjikistan	289.4	834.2	1512.0	539.4
ASIE	14174	52078	86442	21526
Mongolie	27.8	183.4	194.0	39.1
<i>CHINE</i>	<i>4821.1</i>	<i>28901.3</i>	<i>34317.3</i>	<i>8815.1</i>
Sinkiang	52.6	307.3	270.7	96.4
Tibet	8.6	50.4	43.2	15.6
Chinghai	13.5	78.8	69.0	24.7
Kansu	85.8	501.1	441.3	156.9
Mongolie Intérieure	60.8	356.8	804.9	111.2
Mandchourie	164.9	969.0	914.8	301.8
Yunnan	151.3	889.6	1195.7	276.7
Guangxi, Guizhou	289.5	1701.7	1606.2	529.5
Sichuan, Shenxi, Shanxi	731.0	4466.2	4523.0	1337.0
Guangdong, Hunan, Hou Pei	754.3	4602.6	4183.9	1379.8
Fujian, Jianxi	296.9	1744.4	1646.7	543.1
Jilin	131.7	773.9	730.4	240.9
Région de Pekin	556.8	3345.4	7383.4	1017.1
Henan, Anhui	561.5	3366.1	3580.1	1027.8
Région de Shanghai	961.9	5739.0	6924.0	1756.6
Corée du Nord	377.9	2399.6	3173.0	655.1
Corée du Sud	439.9	2267.4	3714.7	793.5
Taiwan	274.3	897.7	2463.1	471.9
Hong-Kong, Macao	86.8	322.8	328.6	153.2
Népal, Bhoutan	3.9	13.2	18.2	6.6
<i>INDE</i>	<i>1414.9</i>	<i>6895.2</i>	<i>7577.0</i>	<i>2476.4</i>
Assam	50.3	242.7	211.1	87.7
Bengale Occidental	114.1	550.6	669.6	199.3
Gange	444.5	2186.1	2296.4	775.4
Cachemire	24.0	101.6	100.9	50.6
Madya-Pradesh, Rajasthan	173.7	837.0	1088.9	303.1
Dekkan (Nord)	445.5	2192.3	2382.1	776.2
Dekkan (Sud)	162.8	784.9	828.0	284.1
Sri Lanka	17.1	27.1	93.1	26.8
Bangladesh	38.5	28.1	81.5	77.0
Birmanie	24.6	25.7	155.9	37.5

	NO _x	SO _x	CO	HC
Laos	1.0	0.7	8.0	1.2
Vietnam	50.1	239.8	294.0	85.2
Kampuchea	1.8	2.3	17.0	2.5
Thaïlande	193.4	330.4	1118.2	274.6
Philippines	104.4	599.3	727.9	155.2
Singapour	96.5	388.9	576.5	232.6
Malacca	120.4	140.4	979.8	165.9
Bornéo	46.7	49.5	369.1	74.9
Sumatra	57.8	82.4	395.0	99.2
Java, Bali	217.7	307.3	1505.4	372.2
Indonésie Orientale	39.3	55.6	257.8	67.5
Japon	3600.0	3400.0	13600.0	3000.0
Pakistan	164.3	222.1	579.2	290.7
Afghanistan	12.2	11.6	66.7	19.4
Iran	404.1	667.3	2793.2	650.6
Irak	109.5	109.1	885.3	135.5
Turquie, Chypre	377.8	2064.2	2659.8	598.3
Syrie	105.5	173.5	634.3	159.4
Liban	24.5	35.5	229.9	35.4
Israël	88.1	269.2	741.4	138.8
Jordanie	28.9	56.7	219.4	49.4
Koweït	116.6	93.9	665.7	199.7
Arabie Saoudite, Emirats, Oman	563.2	744.4	4315.5	936.4
Bahreïn, Qatar	83.1	15.7	385.1	170.9
Yemen	12.6	8.0	92.0	15.2
Yemen Democratique	15.0	31.0	132.6	25.5
OCEANIE	1059	1727	4673	705
Nouvelle-Guinée	12.4	18.2	76.9	17.7
Australie	940.0	1600.0	3950.0	618.0
Nouvelle-Zélande	100.0	90.0	600.0	55.0
Nouvelle-Calédonie	4.9	16.1	35.9	7.8
Fidji	3.2	1.4	24.3	4.1
Guam	10.9	19.5	63.1	20.6
AFRIQUE	1855	8271	13971	3008
Maroc	50.8	152.6	274.9	88.1
Algérie	194.8	121.5	1212.2	356.6
Tunisie	35.8	131.7	201.1	61.8
Libye	105.1	120.7	704.9	166.4
Egypte	215.0	481.3	1530.5	412.6

	NO _x	SO _x	CO	HC
Soudan	13.1	15.7	110.7	17.7
Ethiopie	8.2	8.0	63.5	10.7
Somalie, Djibouti	9.6	16.3	64.5	15.6
Sahara Occidental	1.1	1.0	5.2	2.1
Mauritanie	2.9	2.4	18.4	3.7
Mali	2.4	0.9	27.6	2.5
Niger	3.6	2.9	24.1	4.1
Tchad	1.3	0.5	12.9	1.6
Sénégal, Gambie	11.5	14.9	104.2	16.1
Guinée, Guinée-Bissau, Sierra Leone	6.7	11.4	60.8	10.3
Liberia, Côte d'Ivoire	19.2	27.9	159.0	30.1
Ghana, Togo	13.7	10.2	134.8	13.6
Burkina Faso, Benin	4.8	2.5	59.0	4.5
Nigeria	163.3	89.4	1950.4	213.7
Cameroun, Guinée Equatoriale	23.9	32.5	234.0	34.2
Centrafrique	0.9	0.4	8.2	0.8
Congo	5.1	13.7	37.6	9.1
Gabon	8.6	16.6	30.7	16.5
Zaïre	16.4	1060.0	111.3	20.6
Rwanda, Burundi	3.1	1.3	25.6	2.9
Ouganda	4.4	2.6	56.4	4.5
Kenya	16.7	22.8	132.7	23.9
Tanzanie	7.4	9.5	52.4	10.3
Malawi	3.1	2.6	25.9	2.9
Angola	11.9	25.1	58.3	21.8
Zambie	13.4	1075.7	71.8	13.6
Namibie	9.9	142.9	57.7	16.9
Botswana	7.8	38.8	46.9	12.4
Zimbabwe	41.8	230.5	316.8	62.2
Mozambique	5.5	5.6	25.0	6.6
Madagascar	2.7	4.8	14.6	4.5
Maurice, Réunion	9.4	10.4	73.0	12.4
Afrique Australe	800.2	4363.0	5872.6	1299.9
ANTARCTIQUE	0	0	0	0
AMERIQUE DU NORD	22401	28720	91846	23529
Grönland	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>CANADA</i>	<i>1941.0</i>	<i>4635.0</i>	<i>9921.3</i>	<i>1740.0</i>
Nord Canadien	2.0	12.0	26.8	3.0
British Columbia	203.0	155.0	1058.0	162.0

	NO _x	SO _x	CO	HC
Alberta	462.0	599.0	745.7	393.0
Saskatchewan	164.0	55.0	404.2	290.0
Manitoba	96.0	484.0	440.9	134.0
Ontario	534.0	1773.0	3579.6	443.0
Québec	305.0	1098.0	2759.7	224.0
Acadie	141.0	399.0	659.7	75.0
New Foundland	34.0	60.0	246.7	16.0
<i>ETATS-UNIS</i>	<i>19146.0</i>	<i>21535.0</i>	<i>69263.5</i>	<i>19542.0</i>
Alaska	50.0	24.0	467.6	30.0
Maine, Vermont, New Hampshire	130.0	160.0	634.0	257.0
Massachusetts, Rhode Isl., Connec.	410.0	340.0	2247.2	761.0
New York, Pennsylvania	1510.0	2190.0	6308.0	1902.0
New Jersey, Del., Mar., WDC	680.0	580.0	3408.9	1017.0
Ohio	1020.0	2430.0	2878.6	865.0
Indiana	710.0	1670.0	1841.7	485.0
West Virginia	420.0	990.0	820.9	133.0
Sud-Est Américain	2590.0	3670.0	8787.0	2215.0
Florida	660.0	610.0	3057.6	713.0
Michigan	620.0	600.0	2145.5	789.0
Mississippi, Alabama	650.0	950.0	1987.2	570.0
Louisiana	600.0	350.0	2387.6	542.0
Illinois	810.0	1270.0	3009.1	856.0
Texas, Oklahoma, Arkansas	3080.0	1260.0	9308.6	2339.0
Missouri, Iowa, Minnesota, Wisc.	1410.0	1860.0	4586.1	1569.0
Kansas, Colorado, Nebraska	830.0	410.0	2387.7	666.0
Wyoming	250.0	210.0	362.7	86.0
Dakota's, Montana, Idaho	430.0	340.0	1077.2	523.0
New Mexico, Arizona, Utah	600.0	940.0	1950.4	523.0
Nevada	100.0	110.0	396.6	86.0
California	1110.0	300.0	7277.4	1911.0
Oregon	210.0	40.0	711.4	295.0
Washington	250.0	250.0	1174.3	399.0
Hawaii	16.0	5.0	50.2	10.0
<i>MEXIQUE</i>	<i>8959</i>	<i>1588.1</i>	<i>9093.1</i>	<i>1528.0</i>
Baja California	18.5	82.3	162.2	31.7
Nord Mexicain	88.2	190.2	798.7	150.3
Nord-Est Mexicain	99.8	234.5	1260.7	170.5
Yucatan	20.3	30.0	178.2	34.6
Région de Mexico	337.0	545.2	3581.6	574.8
Ouest Mexicain	148.4	228.2	1423.2	253.2
Sud Mexicain	98.8	150.4	921.0	168.4
Veracruz, Tabasco	84.9	127.3	767.5	144.5

	NO _x	SO _x	CO	HC
Salvador, Belize, Guatemala	25.3	24.8	220.6	30.9
Nicaragua	9.0	11.5	75.0	11.5
Honduras	8.5	6.6	69.8	9.5
Costa Rica	10.9	9.4	85.1	10.7
Panama	26.9	79.9	142.4	51.1
Jamaica	14.4	55.9	106.5	31.7
Cuba	102.3	266.5	806.8	178.7
République Dominicaine	23.0	42.8	200.9	33.4
Haiti	3.1	3.3	24.2	4.1
Porto Rico, Iles Vierges Améric.	95.2	211.9	1083.9	150.7
Antilles Orientales	10.8	14.2	113.4	16.1
Antilles Néerlandaises	20.8	110.3	107.3	57.6
Trinitad-Tobago, Grenade	60.4	101.6	499.2	117.8
Bahamas	7.5	23.6	33.5	15.2
AMERIQUE DU SUD	2309	5609	24109	2842
Venezuela	452.2	279.3	4255.5	706.2
Guyane	4.3	10.7	31.8	7.8
Surinam	4.0	6.3	29.3	4.9
Guyane Française	1.4	1.2	10.0	1.6
Colombie	197.7	256.3	2115.8	249.9
Equateur	58.1	56.9	682.9	71.2
Perou	81.9	797.6	777.4	114.5
BRESIL	967.5	1589.1	11928.3	1014.7
Amazonas, Roraima	11.7	15.0	107.0	12.4
Acre, Rondonia	2.1	3.1	19.0	2.5
Para, Amapa	23.0	37.8	216.1	28.0
Mato Grosso	20.1	29.7	186.2	25.1
Maranhao, Piaui	12.5	16.8	122.4	13.2
Goiás	17.3	23.5	158.3	18.1
Brasilia	6.5	7.9	54.7	5.4
Bahia	78.5	115.8	749.5	87.7
Paraiba, Pernamb., Alag., Sergipe	65.5	97.4	656.1	73.3
Ceara, Rio Grande del Norte	12.6	17.5	136.1	11.1
Esperito Santo	33.7	51.3	847.3	40.4
Rio de Janeiro	101.3	145.0	1637.4	88.9
Sao Paulo	291.7	420.9	3079.2	268.5
Minas Gerais	131.6	371.1	2337.1	134.6
Sud Brésilien	159.4	236.3	1620.9	205.5
Bolivie	20.6	8.9	242.4	24.7
Paraguay	9.4	4.9	69.9	9.1

	NO _x	SO _x	CO	HC
Uruguay	15.8	18.9	120.4	18.9
Chili	87.1	2245.6	740.8	119.0
<i>ARGENTINE</i>	<i>409.3</i>	<i>333.1</i>	<i>3103.8</i>	<i>618.2</i>
Terre de Feu, Santa Cruz	1.7	1.1	10.8	2.5
Rio Negro, Chubut, La Pampa	13.6	10.7	89.8	21.0
Cordoba, Santa Fe, Entre Rios	87.4	71.6	589.6	133.0
N-E Argentin	31.4	25.4	211.9	47.4
Buenos Ayres, Distrito Federale	207.1	170.8	1601.7	311.3
Mendoza, San Juan	23.6	18.8	160.0	35.8
N-O Argentin	36.0	28.6	381.8	54.4
Catamarca, la Rioja, San Luis	8.5	7.2	58.2	12.8
Falklands	0.1	0.1	0.9	0.4

REFERENCES

REFERENCES

- Aikin, A. C., J. R. Herman, E.J. Maier, and C. J. McQuillan, Atmospheric chemistry of ethane and ethylene, *J. Geophys. Res.*, **87**, 3105-3118, 1982.
- Amann, M., Recent and future developments of emissions of nitrogen oxides in Europe, *Atmos. Environ.*, **24(A)**, 2759-2765, 1990.
- American Iron and Steel Institute, *Annual Statistical Report*, Washington, D.C., 1987.
- Andreae, M. O., et al., Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1509-1527, 1988.
- Anthes, R. A., and T. T. Warner, Development of hydrodynamic models suitable for air pollution and other mesometeorological studies, *Mon. Weather Rev.*, **106**, 1045-1078, 1978.
- Anthes, R. A., E.-Y. Hsie, and Y. H. Kuo, *Description of the Penn State/NCAR mesoscale model version 4 (MM4)*, NCAR Tech. note NCAR/TN-282+STR, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1987.
- Aselmann, I., and P. J. Crutzen, Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 307-358, 1989.
- Atherton, C. S., and J. E. Penner, The effects of biogenic hydrocarbons on the transformation of nitrogen oxides in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 14,027-14,038, 1990.
- Atkinson, R., A. C. Lloyd, and L. Wings, An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO_x photooxidation suitable for inclusion in atmospheric simulation models, *Atmos. Environ.*, **16**, 1341-1355, 1982.
- Atkinson, R., and A. C. Lloyd, Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 315-444, 1984.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, and J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881-1097, 1989.
- Atlas, E., Evidence of $\geq C_3$ alkyl nitrate in rural and remote atmosphere, *Nature*, **331**, 426-428, 1988.
- Ayers, G. P., and R. W. Gillet, Isoprene emissions from vegetation and hydrocarbon emissions from bushfires in tropical Australia, *J. Atmos. Chem.*, **7**, 177-190, 1988.
- Bacastow, R., and C. D. Keeling, Atmospheric carbon dioxide concentration and the observed airborne fraction, in *Carbon Cycle Modelling*, B. Bolin, ed., SCOPE16, Chichester, Wiley, 103-112, 1981.
- Bakwin, P. S., S. C. Wofsy, S.-M. Fan, M. Keller, S. E. Trumbore, and J. M. da Costa, Emissions of nitric oxide (NO) from tropical forest soils and exchange of NO between the forest canopy and atmospheric boundary layers, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,755-16,764, 1990a.
- Bakwin, P. S., S. C. Wofsy, and S.-M. Fan, Measurements of reactive nitrogen oxides (NO_x) within and above a tropical forest canopy in the wet season, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,765-16,772, 1990b.

- Barton, I. J., Upper level cloud climatology from an orbiting satellite, *J. Atmos. Sci.*, **40**, 435-447, 1983.
- Berger, A., Long-term variation of daily insolation and quaternary changes, *J. Atmos. Sci.*, **35**, 2362-2367, 1978.
- Bertman, S. B., and J. M. Roberts, A PAN analog from isoprene photooxidation, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1461-1464, 1991.
- Betterton, E. A., and M. R. Hoffman, Henry's law constant for some environmentally important aldehydes, *Env. Sci. Technol.*, **22**, 1415-1418, 1988.
- Bingemer, H. G., and P. J. Crutzen, The production of methane from solid wastes, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2181-2187, 1987.
- Blake, D. R., E. W. Mayer, S. C. Tyler, D. C. Montague, Y. Makide, and F. S. Rowland, Global increase in atmospheric methane concentration between 1978 and 1980, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 477-480, 1982.
- Blake, D. R., and S. Rowland, Global atmospheric concentrations and source strength of ethane, *Nature*, **321**, 231-233, 1986.
- Bojkov, R. D., Surface ozone during the second half of the nineteenth century, *J. Clim. Appl. Meteor.*, **25**, 343-352, 1986.
- Bolin, B., B. R. Döös, J. Jäger, and R. A. Warrick (Eds.), *The greenhouse effect, climatic change, and ecosystems*, SCOPE29, J. Wiley and Sons, 541 p., Chichester, 1986.
- Bonsang, B., M. Kanakidou, G. Lambert, and P. Monfray, The marine source of C₂-C₅ aliphatic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 3-20, 1988.
- Bonsang, B., D. Martin, G. Lambert, M. Kanakidou, J. C. Le Roulley, and G. Sennequier, Vertical distribution of non methane hydrocarbons in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **96**, 7313-7324, 1991.
- Book, D. L., J. P. Boris, and K. Hain, Flux-corrected transport - II. Generalization of the method, *J. Comput. Phys.*, **18**, 248-283, 1975.
- Boris, J. P., and D. L. Book, Flux-corrected transport - I. SHASTA, a fluid transport algorithm that works, *J. Comput. Phys.*, **11**, 38-69, 1973.
- Boris, J. P., and D. L. Book, Flux-corrected transport - III. Minimal-error FCT algorithms, *J. Comput. Phys.*, **20**, 397-431, 1976.
- Born, M., H. Dörr, and I. Levin, Methane consumption in aerated soils of the temperate zone, *Tellus*, **42(B)**, 2-8, 1990.
- Borucki, W. J., and W. L. Chameides, Lightning: Estimates of the rates of energy dissipation and nitrogen fixation, *Rev. Geophys.*, **22**, 363-372, 1984.
- Bott, A., A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes, *Mon. Wea. Rev.*, **117**, 1006-1015, 1989.
- Brasseur, G. P., and S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, 2nd edition, D. Reidel Publishing Company, 452 pp., 1986.
- Brasseur, G. P., and S. Madronich, Chemistry-transport models, in *Climate System Modeling* (K. E. Trenberth, ed.), Chapter 15, to be published, 1992.
- Brewer, D. A., T. R. Augustsson, and J. S. Levine, The photochemistry of anthropogenic non methane hydrocarbons in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **88**, 6683-6695, 1983.
- Brost, R. A., The sensitivity to input parameters of atmospheric concentrations simulated by a regional chemical model, *J. Geophys. Res.*, **93**, 2371-2387, 1988.
- Brost, R. A., P. L. Haagenson, and Y.-H. Kuo, The effect of diffusion on tracer puffs simulated by a regional scale eulerian model, *J. Geophys. Res.*, **93**, 2389-2404,

- 1988a.
- Brost, R. A., R. B. Chatfield, J. P. Greenberg, P. L. Haagenson, B. G. Heikes, S. Madronich, B. A. Ridley, and P. R. Zimmerman, Three-dimensional modeling of transport of chemical species from continents to the Atlantic ocean, *Tellus*, **40B**, 358-379, 1988b.
- Brost, R. A., and R. B. Chatfield, Transport of radon in a three-dimensional, subhemispheric model, *J. Geophys. Res.*, **94**, 5095-5119, 1989.
- Brost, R. A., J. Feichter, and M. Heimann, Three-dimensional simulation of ^7Be in a global climate model, *J. Geophys. Res.*, **96**, 22,423-22,445, 1991.
- Businger, J. A., Turbulent transfer in the atmospheric surface layer, in *Workshop on Micrometeorology*, edited by D. Hangen, pp.67-100, American Meteorological Society, Boston, Mass., 1973.
- Businger, J. A., J. C. Wyngaard, Y. Izumi, and E. F. Bradley, Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer, *J. Atmos. Sci.*, **28**, 181-189, 1971.
- Butler, J. H., J. W. Elkins, T. M. Thompson, and B. D. Hall, Oceanic consumption of CH_2Cl_2 : Implications for tropospheric OH, *J. Geophys. Res.*, **96**, 22,347-22,355, 1991.
- Calvert, J. G., and S. Madronich, Theoretical study of the initial products of the atmospheric oxidation of hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2211-2220, 1987.
- Cantrell, C. A., W. R. Stockwell, L. G. Anderson, K. L. Busarow, D. Perner, A. Schmeltekopf, J. G. Calvert and H. S. Johnston, Kinetic study of the $\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{O}$ reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry, *J. Phys. Chem.*, **89**, 139-146, 1985.
- Carbon Dioxide Assessment Committee, *Changing Climate*, Natl. Acad. of Sci.-Natl. Res. Council, Washington, D. C., 1983.
- Carmichael, G. R., L. K. Peters, and T. Kitada, A second-generation model for regional scale transport/chemistry/deposition, *Atmos. Environ.*, **20**, 173-188, 1986.
- Carter, W. P. L., F. W. Lurmann, R. Atkinson, and A. C. Lloyd, Development and testing of a surrogate species chemical reaction mechanism, vol. I, *Rep. PB 86-212 404/AS*, Nat. Techn. Inf. Serv., Springfield, Va., 1986.
- Carter, W. P. L., A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ.*, **24**, 481-518, 1990.
- Chameides, W. L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, **89**, 4739-4755, 1984.
- Chameides, W. L., D. H. Stedman, R. R. Dickerson, D. W. Rush, and R. J. Cicerone, NO_x production in lightning, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 143-149, 1977.
- Chameides, W. L., and J. C. G. Walker, A photochemical theory of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **78**, 8751-8760, 1973.
- Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., and Kiang, C. S., The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, **241**, 1473-1475, 1988.
- Chameides, W. L., F. Fehsenfeld, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Lawson, R. A. Rasmussen, P. R. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton, and T. Wang, Ozone precursors relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6037-6055, 1992.
- Chang, J. S., R. A. Brost, I. S. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell, and C. J. Walcek, A three-dimensional eulerian acid deposition model: Physical

- concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, **92**, 14,681-14,700, 1987.
- Chang, J. S., *et al.*, The Regional Acid Deposition Model and Engineering Model, NAPAP SOS/T Report 4, in *National Acid Precipitation Assessment Program, Acidic Deposition: State of Science and Technology*, vol. I, Wash., D. C., 1990.
- Chapellaz, J., J. M. Barnola, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and C. Lorius, Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, **345**, 127-131, 1990.
- Charlson, R. J., S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, Jr., J. E. Hansen, and D. J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, **255**, 424-430, 1992.
- Chatfield, R. B., and P. J. Crutzen, Sulfur dioxide in remote oceanic air : Cloud transport of reactive precursors, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7111-7132, 1984.
- Chatfield, R. B., and H. Harrison, Tropospheric ozone, 1, Evidence for higher background values, *J. Geophys. Res.*, **82**, 5965-5968, 1977.
- Cicerone, R. J., and R. S. Oremland, Biogeochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, **2**, 299-327, 1988.
- Cofer, W. R., III, J. S. Levine, P. J. Riggan, D. I. Sebacher, E. L. Winstead, E. F. Shaw, Jr., A. Brass, and V. G. Ambrosia, Trace gas emissions from a mid-latitude prescribed chaparral fire, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1653-1658, 1988.
- Coffey, M. T., W. G. Mankin, A. Goldman, C. P. Rinsland, G. A. Harvey, V. Malathy Devi, G. M. Stokes, Infrared measurements of atmospheric ethane (C₂H₆) from aircraft and ground-based solar absorption spectra in the 3000 cm⁻¹ region, *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 199-202, 1985.
- Cogley, A. C., and W. J. Borucki, Exponential approximation for daily average solar heating or photolysis, *J. Atmos. Sci.*, **33**, 1347-1356, 1976.
- Costen, R. C., G. M. Tennille, and J. S. Levine, Cloud pumping in a one dimensional model, *J. Geophys. Res.*, **93**, 15,941-15,954, 1988.
- Coulson, K. L., and D. W. Reynolds, The spectral reflectance of natural surfaces, *J. Applied Meteor.*, **10**, 1285-1295, 1971.
- Craig, H., and C. C. Chou, Methane: The record in polar ice cores, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1221-1224, 1982.
- Crutzen, P. J., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, **106-108**, 1385-1399, 1973.
- Crutzen, P. J., The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and the stratosphere, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, **7**, 443-472, 1979.
- Crutzen, P. J., Role of the tropics in atmospheric chemistry, in *Geophysiology of Amazonia*, edited by R. E. Dickinson, pp. 107-130, John Wiley, New York, 1987.
- Crutzen, P. J., and L. T. Gidel, A two-dimensional model of the atmosphere. 2: The tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons CO, CH₄, CH₃Cl and the effects of various NO_x sources on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **88**, 6641-6661, 1983.
- Crutzen, P. J., I. Aselmann, and W. Seiler, Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans, *Tellus*, **38(B)**, 271-284, 1986.
- Crutzen, P. J., W. M. Hao, M. H. Liu, J. M. Lobert, and D. Scharffe, Emissions of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, presented at the 28th Liège International Astrophysical Colloquium "Our Changing Atmosphere", Université de Liège, Belgium, June 26-30, 1989.

- Crutzen, P. J., and P. H. Zimmerman, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, *43*, 136-151, 1991.
- Cullis, C. F., and M. M. Hirschler, Atmospheric sulfur: Natural and man-made sources, *Atmos. Environ.*, *14*, 1263-1278, 1980.
- Cullis, C. F., and M. M. Hirschler, Man's emissions of carbon monoxide and hydrocarbons to the atmosphere, *Atmos. Environ.*, *23*(6), 1195-1203, 1989.
- Cullis, C. F., and M. M. Hirschler, A simple model for estimating emissions of carbon monoxide and hydrocarbons from the combustion of coal, *Atmos. Environ.*, *24*(5), 1153-1160, 1990.
- Cunnold, D., F. Alyea, N. Phillips, and R. Prinn, A three-dimensional dynamical-chemical model of atmospheric ozone, *J. Atmos. Sci.*, *32*, 170-194, 1975.
- Demerjian, K. L., K. L. Schere, and J. T. Peterson, Theoretical estimates of actinic (spherically averaged) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, *10*, 369-459, 1980.
- De More, W. B., Relative rate constants for the reactions of OH with methane and methyl chloroform, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1367-1370, 1992.
- De More, W. B., S. P. Sander, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, D. M. Golden, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation 9, *JPL Publication 90-1*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Ca., 1990.
- Dickerson, R. R., Measurements of reactive nitrogen compounds in the free troposphere, *Atmos. Environ.*, *18*, 2585-2593, 1984.
- Dickinson, R. E., How will climate change?, in *The greenhouse effect, climate change and ecosystems*, SCOPE29, B. Bolin, B. R. Döös, J. Jäger, and R. A. Warrick, ed., J. Wiley, Chichester, England, 1986.
- Dlugokencky, E. J., and C. J. Howard, Studies of NO₃ radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressure, *J. Phys. Chem.*, *93*, 1091-1096, 1989.
- Donahue, N. M., and R. G. Prinn, Non-methane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *95*, 18,387-18,411, 1990.
- Drapcho, D. L., D. Sisterson, and R. Kumar, Nitrogen fixation by lightning activity in a thunderstorm, *Atmos. Environ.*, *17*, 729-734, 1983.
- Drummond, J. W., D. H. Ehhalt, and A. Volz, Measurements of nitric oxide between 67°N and 60°S latitude obtained during STRATOZ III, *J. Geophys. Res.*, *93*, 15,831-15,849, 1988.
- Duce, R. A., V. A. Mohnen, P. R. Zimmerman, D. Grosjean, W. Cautreels, R. B. Chatfield, R. Jaenicke, J. A. Ogren, E. D. Pellizari, and G. T. Wallace, Organic material in the global troposphere, *Rev. Geophys. Space Phys.*, *21*, 921-952, 1983.
- Ehhalt, D. H., The atmospheric cycle of methane, *Tellus*, *26*, 58-70, 1974.
- Ehhalt, D. H., and J. Rudolph, On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems, *Ber. Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-1942*, pp. 1-43, Germany, 1984.
- Eliassen, A., and J. Saltbones, Modelling of long-range transport of sulphur over Europe: A two year model run and some experiments, *Atmos. Environ.*, *17*, 1457-1473, 1983.
- Encyclopedia Americana, International Edition, Grolier, Incorporated, 1988.
- Encyclopedia Britannica, Incorporated, Macropaedia, 15th Ed., William Benton, 1943-1973, and Helen Hemingway Benton, 1973-1974, London, 1982.
- Energy and Environmental Analysis (EEA), Incorporated, MOBILE2 sensitivity analysis,

- technical report prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, U.S. Dep. of Comm., Nat. Tech. Inf. Serv., *NTIS PB83-183376*, 1981.
- Erickson, D. J., Ocean to atmosphere carbon monoxide flux: Global inventory and climate implications, *Global Biogeochem. Cycles.*, *3*, 305-314, 1989.
- Erickson, D. J., III, J. J. Walton, S. J. Ghan, and J. E. Penner, Three-dimensional modeling of the global atmospheric sulfur cycle : A first step, *Atmos. Environ.*, *25A*, 2513-2520, 1991.
- Espenhade, J. R. (Ed.), *Goode's World Atlas*, 14th ed., Rand McNally, Chicago, 1976.
- Esser, G., The significance of biospheric carbon pools and fluxes for the atmospheric CO₂, A proposed model structure, *Prog. Biometeorol.*, *3*, 253-294, 1984.
- Europa Publications Limited, *Europa Yearbook 1985*, London, 1985.
- Evans, R. C., D. T. Tingey, and M. L. Gumpertz, Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings, *Forest. Sci.*, *31*, 132-142, 1982a.
- Evans, R. C., D. T. Tingey, M. L. Gumpertz, and W. F. Burns, Estimates of isoprene and monoterpene emission rate in plants, *Bot. Gaz.*, 304-310, 1982b.
- Fahey, D. W., G. Hübler, D. D. Parrish, E. J. Williams, R. B. Norton, B. A. Ridley, H. B. Singh, S. C. Liu, and F. C. Fehsenfeld, Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO₂, HNO₃, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate (PAN), O₃, and total reactive odd nitrogen (NO_x) at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.*, *91*, 9781-9793, 1986.
- Fan, S.-M., S. C. Wofsy, P. S. Bakwin, D. J. Jacob, and D. R. Fitzjarrald, Atmosphere-biosphere exchange of CO₂ and O₃ in the central Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,851-16,864, 1990.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, Large losses of ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, *315*, 207-210, 1985.
- Feichter, J., and P. J. Crutzen, Parameterization of vertical tracer transport due to deep cumulus convection in a global transport model and its evaluation with ²²²Rn measurements, *Tellus*, *42(B)*, 100-117, 1990.
- Feichter, J., R. A. Brost, and M. Heimann, Three-dimensional modeling of the concentration and deposition of ²¹⁰Pb aerosols, *J. Geophys. Res.*, *96*, 22,447-22,460, 1991.
- Finlayson-Pitts, B. J., M. J. Ezell, T. M. Jayaweera, H. N. Berko, and C. C. Lai, Kinetics of the reactions of OH with methyl chloroform and methane: Implications for global tropospheric OH and the methane budget, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1371-1374, 1992.
- Fisher, D. A., C. H. Hales, D. L. Filkin, M. K. Ko, N. D. Sze, P. S. Connell, D. J. Wuebbles, I. S. A. Isaksen, and F. Stordal, Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on stratospheric ozone, *Nature*, *344*, 508-512, 1990a.
- Fisher, D. A., C. H. Hales, W.-C. Wang, M. K. W. Ko, and N. D. Sze, Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on global warming, *Nature*, *344*, 513-516, 1990b.
- Fishman, J., and P. J. Crutzen, The origin of ozone in the troposphere, *Nature*, *274*, 855-858, 1978.
- Fishman, J., K. Fakhruzzaman, B. Cros, D. Nganga, Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses, *Science*, *252*, 1693-1696, 1991.
- Fishman, J., S. Solomon, and P. J. Crutzen, Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone, *Tellus*,

- 31, 432-446, 1979.
- Fishman, J., C. E. Watson, J. C. Larsen, and J. A. Logan, Distribution of tropospheric ozone from satellite data, *J. Geophys. Res.*, 95, 3599-3617, 1990.
- Food and Agriculture Organization (FAO), *Production Yearbook*, Vol. 40, Rome, 1987.
- Franzblau, E., and C. Popp, Nitrogen oxides produced from lightning, *J. Geophys. Res.*, 94, 11,089-11,104, 1989.
- Fung, I., K. Prentice, E. Matthews, J. Lerner, and G. Russel, Three-dimensional tracer model study of atmospheric CO₂: Response to seasonal exchanges with the terrestrial biosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 1281-1294, 1983.
- Fung, I., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. J. Prather, L. P. Steele, and P. J. Fraser, Global budgets of atmospheric methane: Results from a three-dimensional global model synthesis, *J. Geophys. Res.*, 96, 13,033-13,065, 1991.
- Galbally, I. E., and C. R. Roy, Destruction of ozone at the earth's surface, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 106, 599-620, 1980.
- Galbally, I. E., The emissions of nitrogen to the remote atmosphere, in *Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*, J. N. Galloway et al. (eds.), D.Reidel Publishing Company; Hingham, Mass., 1985.
- Gal-Chen, T., and R. C. J. Somerville, On the use of a coordinate transformation for the solutions of the Navier-Stokes equations, *J. Comput. Phys.*, 17, 209-228, 1975.
- Gear, C. W., *Numerical value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
- Gery, M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus, and M. C. Dodge, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 10, 12,925-12,956, 1989.
- Gidel, L. T., Cumulus cloud transport of transient tracers, *J. Geophys. Res.*, 88, 6587-6599, 1983.
- Gidel, L. T., P. J. Crutzen, J. Fishman, A two-dimensional photochemical model of the atmosphere. 1: Chlorocarbon emissions and their effects on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 88, 6622-6640, 1983.
- Giguere, P. A., and A. W. Olmos, Sur le spectre ultraviolet de l'acide peracétique et l'hydrolyse des peracétates, *Can. J. Chem.*, 34, 689-691, 1956.
- Graedel, T. E., The kinetic photochemistry of the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 84, 1979.
- Greenberg, J. P., P. R. Zimmerman, L. Heidt, and W. Pollock, Hydrocarbon and carbon monoxide emissions from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, 89, 1350-1354, 1984.
- Greenberg, J. P., P. R. Zimmerman, and R. B. Chatfield, Hydrocarbons and carbon monoxide in african savannah air, *Geophys. Res. Lett.*, 12, 113-116, 1985.
- Gregory, G. L., E. Browell, and L. S. Warren, Boundary layer ozone: An airborne survey across the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 93, 1452-1468, 1988.
- Grosjean, D., Atmospheric reactions of pyruvic acid, *Atmos. Environ.*, 17, 2379-2382, 1983.
- Guenther, A., R. Monson, and R. Fall, Isoprene and monoterpene emissions and variability: Observations and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 96, 10,799-10,808, 1991.
- Guicherit, R., and H. van Dop, Photochemical production of ozone in Western Europe (1971-1975) and its relation to meteorology, *Atmos. Environ.*, 11, 145-155, 1977.
- Hales, J. M., A generalized multidimensional model for precipitation scavenging and atmos-

- pheric chemistry, *Atmos. Environ.*, **23**, 2017-2031, 1989.
- Hall, I. W., R. P. Wayne, R. A. Cox, M. E. Jenkin, and G. D. Hayman, Kinetics of the reaction of NO₃ with HO₂, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5049-5054, 1988.
- Hall, J. V., A. M. Winer, M. T. Kleinman, F. W. Lurmann, V. Brajer, and S. D. Colome, Valuing the health benefits of clean air, *Science*, **255**, 812-817, 1992.
- Hameed, S., J. P. Pinto, and R. W. Stewart, Sensitivity of the predicted CO-OH-CH₄ perturbation to tropospheric NO_x concentrations, *J. Geophys. Res.*, **84**, 763-768, 1979.
- Hameed, S., and J. Dignon, Changes in the geographical distribution of global emissions of NO_x and SO_x from fossil fuel combustion between 1966 and 1980, *Atmos. Environ.*, **22**(3), 441-449, 1988.
- Hansen, J. G. Russel, D. Rind, P. Stone, A. Lacis, S. Lebedeff, R. Ruedy, and L. Travis, Efficient three-dimensional global models for climate studies: Models I and II, *Mon. Wea. Rev.*, **111**, 609-662, 1983.
- Hansen, J., and S. Lebedeff, Global trends of measured surface air temperature, *J. Geophys. Res.*, **92**, 13,345-13,372, 1987.
- Hanst, P. L., J. W. Spence, and E. O. Edney, Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air, *Atmos. Environ.*, **14**, 1077-1088, 1980.
- Hanst, P. L., and B. W. Gay, Jr., Atmospheric oxidation of hydrocarbons: Formation of hydroperoxides and peroxyacids, *Atmos. Environ.*, **17**, 2259-2265, 1983.
- Hao, W. M., M. H. Liu, and P. J. Crutzen, Estimates of annual and regional releases of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, based on the FAO statistics for the period 1975-1980, in *Fire in the Tropical Biota*, J. G. Goldammer, ed. (Ecological Studies 84), Springer-Verlag, Heidelberg, 440-462, 1990.
- Harriss, R. C., et al., The Amazon Boundary Layer Experiment: Wet season 1987, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,721-16,736, 1990.
- Harshvardhan, D. A. Randall, T. G. Corsetti, and D. A. Dazlich, Earth radiation budget and cloudiness simulations with a General Circulation Model, *J. Atmos. Sci.*, **46**, 1922-1942, 1989.
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, and H. Akimoto, Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, **94**, 13,013-13,024, 1989.
- Hatakeyama, S., I. Katsuyuki, T. Fukuyama, H. Akimoto, and N. Washida, Reactions of OH with α -pinene and β -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes, *J. Geophys. Res.*, **96**, 947-958, 1991.
- Heicklen, J., *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York, 406 pp., 1976.
- Heimann, M., and C. D. Keeling, A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 2. Model description and simulated experiments, *Geophys. Monograph*, **55**, 237-275, 1989.
- Henderson-Sellers, A., M. F. Wilson, G. Thomas, and R. E. Dickinson, Current global land-surface data sets for use in climate-related studies, *NCAR Technical Note NCAR/TN-272+STR*, 1986.
- Hesstvedt, E., Ø. Hov, and I. S. A. Isaksen, Quasi-steady state approximation in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 971-944, 1978.
- Hicks, B. B. and P. S. Liss, Transfer of SO₂ and other reactive gases across the sea-air interface, *Tellus*, **28**, 348-354, 1976.

- Hough, A. M., Development of a two-dimensional global tropospheric model: Model chemistry, *J. Geophys. Res.*, *96*, 7325-7362, 1991.
- Hough, A. M., and R. G. Derwent, Changes in the global concentration of tropospheric ozone due to human activities, *Nature*, *344*, 645-648, 1990.
- Hov, Ø., S. A. Penkett, I. S. A. Isaksen, and A. Semb, Organic gases in the Norwegian Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, *11*, 425-428, 1984.
- Hunt, B. G., and S. Manabe, Experiments with a stratospheric general circulation model. II. large-scale diffusion of tracers in the stratosphere, *Mon. Wea. Rev.*, *96*, 503-539, 1968.
- IPCC (Intergovernmental Panel for Climate Change), *Climate change*, Houghton, J. T., G. J. Jenkins, and J. J. Ephraums, ed., Cambridge Univ. Press, 1990.
- Iversen, T, Numerical modelling of the long range atmospheric transport of sulphur dioxide and particulate sulphate to the Arctic, *Atmos. Environ.*, *23*, 2571-2595, 1989.
- Jacob, D. J., The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.*, *91*, 9807-9826, 1986.
- Jacob, D. J., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. Mc Elroy, Atmospheric distribution of ⁸⁵Kr simulated with a general circulation model, *J. Geophys. Res.*, *92*, 6614-6626, 1987.
- Jacob, D. J., and S. C. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, *93*, 1477-1486, 1988.
- Jacob, D. J., and S. C. Wofsy, Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons, and ozone over the Amazon forest during the wet season, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,737-16,754, 1990.
- Jacob, D. J., and M. J. Prather, Radon-222 as a test of convective transport in a general circulation model, *Tellus*, *42B*, 118-134, 1990.
- Johansson, C., and E. Sanhueza, Emission of NO from savanna soils during rainy season, *J. Geophys. Res.*, *93*, 14,193-14,198, 1988.
- Johansson, C., H. Rodhe, and E. Sanhueza, Emission of NO in a tropical savanna and in a cloud forest during the dry season, *J. Geophys. Res.*, *93*, 7180-7192, 1988.
- Joseph, J. H., W. J. Wiscombe, and J. A. Weiman, The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer, *J. Atmos. Sci.*, *33*, 2452-2458, 1976.
- Kanakidou, M., H. B. Singh, K. M. Valentin, and P. J. Crutzen, A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *96*, 15,395-15,413, 1991.
- Kaplan, W. A., S. C. Wofsy, M. Keller, and J. M. da Costa, Emissions of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system, *J. Geophys. Res.*, *93*, 1389-1395, 1988.
- Kauppi, P. E., K. Mielikäinen, and K. Kuusela, Biomass and carbon budget of European forest, 1971 to 1990, *Science*, *256*, 70-74, 1992.
- Keller, M., T. J. Goreau, S. C. Wofsy, W. A. Kaplan, and M. B. McElroy, Production of nitrous oxide and consumption of methane by forest soils, *Geophys. Res. Lett.*, *10*, 1156-1159, 1983.
- Keller, M., W. A. Kaplan, and S. C. Wofsy, Emissions of N₂O, CH₄ and CO₂ from tropical forest soils, *J. Geophys. Res.*, *91*, 11,791-11,802, 1986.
- Kerr, J. A., and J. G. Calvert, Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models, vol. I, The gas-phase chemistry, U. S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N. C., 1984.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmos. Environ.*, *19*, 397-407,

1985.

- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Atmospheric methane: Trends over the last 10,000 years, *Atmos. Environ.*, *21*, 2445-2452, 1987.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Carbon monoxide in the Earth's atmosphere: indications of a global increase, *Nature*, *332*, 242-245, 1988.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Climate-induced feedbacks for the global cycles of methane and nitrous oxide, *Tellus*, *41B*, 554-559, 1989.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Atmospheric carbon monoxide: Latitudinal distribution of sources, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 1913-1916, 1990.
- Khalil, M. A. K., R. A. Rasmussen, J. R. J. French, and J. A. Holt, The influence of termites on atmospheric trace gases: CH₄, CO₂, CHCl₃, CO, H₂, and light hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, *95*, 3619-3634, 1990.
- Killus, J. P., and G. Z. Whitten, Isoprene: A photochemical kinetic mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, *18*, 142-148, 1984.
- Kirchhoff, V. W. J. H., and E. V. A. Marinho, Surface carbon monoxide measurements in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,933-16,943, 1990.
- Kirchhoff, V. W. J. H., A. W. Setzer, and M. C. Pereira, Biomass burning in Amazonia: Seasonal effects on atmospheric O₃ and CO, *Geophys. Res. Lett.*, *6*, 469-472, 1989.
- Kondratyev, K. Y., *Radiation in the atmosphere*, Academic Press, New York and London, 1969.
- Kondratyev, K. Y., et al., The shortwave albedo and the surface emissivity, in *Land surface processes in atmospheric circulation models*, Eagleson (ed.), pp. 463-514, 1982.
- Kurzeja, R. J., The diurnal variation of minor constituents in the stratosphere and its effect on the ozone concentrations, *J. Atmos. Sci.*, *32*, 899, 1975.
- Lacis, A. A., D. J. Wuebbles, and J. A. Logan, Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone, *J. Geophys. Res.*, *95*, 9971-9981, 1990.
- Lamb, B., H. H. Westberg, and G. Allwine, Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States, *J. Geophys. Res.*, *90*, 2380-2390, 1985.
- Lamb, B., A. Guenther, D. Gay, and H. Westberg, A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, *Atmos. Environ.*, *21*, 1695-1705, 1987.
- Lamb, R. G., and D. R. Durran, Eddy diffusivities derived from a numerical model of the convective boundary layer, *Nuovo Cimento*, *1*, 1-17, 1978.
- Langner, J., and H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, *13*, 225-263, 1991.
- Lashof, D. A., and D. R. Ahuja, Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming, *Nature*, *344*, 529-531, 1990.
- Lelieveld, J., and P. J. Crutzen, Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, *343*, 227-233, 1990.
- Lenschow, D. H., R. Pearson, Jr., and B. B. Stankov, Measurements of ozone vertical flux to ocean and forest, *J. Geophys. Res.*, *87*, 8833-8837, 1982.
- Leone, J. A., and J. H. Seinfeld, Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Environ.*, *19*, 437-464, 1985.
- Lerner, J., E. Matthews, and I. Fung, Methane emissions from animals: A global high-resolution database, *Global Biogeochem. Cycles*, *2*, 139-156, 1988.
- Levander, T., The relative contribution to the greenhouse effect from the use of different fuels, *Atmos. Environ.*, *24*, 2707-2714, 1990.
- Levine, J. S., C. P. Rinsland, and G. M. Tennille, The photochemistry of methane and

- carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985, *Nature*, 318, 254-257, 1985.
- Levy, H., II, Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971.
- Levy, H., II, J. D. Mahlman, and W. J. Moxim, Tropospheric N₂O variability, *J. Geophys. Res.*, 87, 3061-3080, 1982.
- Levy, H., II, J. D. Mahlman, W. J. Moxim, and S. C. Liu, Tropospheric ozone: the role of transport, *J. Geophys. Res.*, 90, 3753-3772, 1985.
- Levy, H., II, and W. J. Moxim, Simulated global distribution and deposition of reactive nitrogen emitted by fossil fuel combustion, *Tellus*, 41B, 256-271, 1989.
- Liaw, Y. P., D. L. Sisterson, and N. L. Miller, Comparison of field, laboratory, and theoretical estimates of global nitrogen fixation by lightning, *J. Geophys. Res.*, 95, 22,489-22,494, 1990.
- Liebl, K. H., and W. Seiler, CO and H₂ destruction at the soil surface, in *Microbial Production and Utilization of Gases*, edited by H.G. Schlegel et al., Göttingen Akademie der Wissenschaften, Göttingen, Germany, 1976.
- Lieth, H., Primary production: Terrestrial ecosystems, *Human Ecol.*, 1, 303-332, 1973.
- Lieth, H., Modeling the primary productivity of the world, in *Primary Productivity of the Biosphere*, edited by H.Lieth, and R.H. Whittaker, pp. 237-263, Springer-Verlag, New York, 1975.
- Lin, W., M. Trainer, and S. C. Liu, On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, *J. Geophys. Res.*, 93, 15,879-15,888, 1988.
- Lipschultz, F., O. Zafiriou, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, F. Valois, and S.W. Watson, Production of NO and N₂O by soil nitrifying bacteria: A source of atmospheric nitrogen oxides, *Nature*, 294, 641-643, 1981.
- Liu, S. C., J. R. McAfee, and R. J. Cicerone, Radon-222 and tropospheric vertical transport, *J. Geophys. Res.*, 89, 7291-7297, 1984.
- Liu, S. C., and M. Trainer, Responses of the tropospheric ozone and odd hydrogen radicals to column ozone change, *J. Atmos. Chem.*, 6, 221-233, 1988.
- Lloyd, A. C., R. Atkinson, F. W. Lurmann, and B. Nitta, Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons, 1, Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidation of isoprene and α -pinene under ambient conditions, *Atmos. Environ.*, 17, 1931-1950, 1983.
- Logan, J. A., Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,785-10,807, 1983.
- Logan, J. A., Tropospheric ozone seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence, *J. Geophys. Res.*, 90, 10,463-10,482, 1985.
- Logan, J. A., Ozone in rural areas of the United States, *J. Geophys. Res.*, 94, 8511-8532, 1989.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254, 1981.
- Lopez, A., M. O. Barthomeuf, and M. L. Huertas, Simulation of chemical processes occurring in an atmospheric boundary layer. Influence of light and biogenic hydrocarbons on the formation of oxidants, *Atmos. Environ.*, 23, 1465-1478, 1989.
- Lopez, A., M. L. Huertas, and J. M. Lacombe, Numerical simulation of the ozone chemistry observed over forested tropical areas during DECAFE experiments, *J. Geophys. Res.*, 97, 6149-6158, 1992.
- Louis, J. F., A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer*

- Meteorol.*, 17, 187-202, 1979.
- Low, P. S., T. D. Davies, P.M. Kelley, and G. Farmer, Trends in surface ozone at Hohenpeissenberg and Arkona, *J. Geophys. Res.*, 95, 22,441-22,453, 1990.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, R. Sparks, and G. Wallace, Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand, *Nature*, 332, 522-525, 1988.
- Lübker, B., and S. de Tilly, The OECD-MAP emission inventory for SO₂, NO_x and VOC in Western Europe, *Atmos. Environ.*, 23, 3-15, 1990.
- Luecken, D. J., C. M. Berkowitz, and R. C. Easter, Use of a three-dimensional cloud-chemistry model to study the transatlantic transport of soluble sulfur species, *J. Geophys. Res.*, 86, 22,477-22,490, 1991.
- Lurmann, F. W., A. C. Lloyd, and R. Atkinson, A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 91, 10,905-10,936, 1986.
- Madronich, S., Photodissociation in the atmosphere I, Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740-9752, 1987b.
- Madronich, S., Implications of recent total atmospheric ozone measurements for biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 37-40, 1992.
- Madronich, S., and J. G. Calvert, Alkyl and acyl peroxy radicals in the atmosphere: a study of the effects of their permutation reactions, *EOS*, 69, 1071, 1988.
- Madronich, S., and J. G. Calvert, The NCAR Master Mechanism of the gas phase chemistry - Version 2.0, *NCAR Technical Note NCAR/TN-333+STR*, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Co., 1989.
- Madronich, S., and J. G. Calvert, Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5697-5715, 1990.
- Mahlman, J. D., and W. J. Moxim, Tracer simulation using a global general circulation model: Results from a midlatitude instantaneous source experiment, *J. Atmos. Sci.*, 35, 1340-1374, 1978.
- Malone, R. C., L. H. Auer, G. A. Glatzmaier, M. C. Wood, and O. B. Toon, Nuclear winter: Three-dimensional simulations including interactive transport, scavenging and solar heating of smoke, *J. Geophys. Res.*, 91, 1039-1053, 1986.
- Manabe, S., D. G. Hahn, and J. L. Holloway, Jr, The seasonal variation of the tropical circulation as simulated by a global model of the atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, 31, 43-83, 1974.
- Manabe, S., and R. J. Stouffer, Sensitivity of a global climate model to an increase of CO₂ concentrations in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 85, 5529-5554, 1980.
- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace, and C. A. M. Brenninkmeijer, The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies, *Radiocarbon*, 32, 37-58, 1990.
- Marengo, A., M. Macaigne, and S. Prieur, Meridional and vertical CO and CH₄ distributions in the background troposphere (70° N-60° S; 0-12 km altitude) from scientific aircraft measurements during the STRATOZ III experiment (June 1984), *Atmos. Environ.*, 23, 185-200, 1989.
- Marengo, A., J. C. Medale, and S. Prieur, Study of tropospheric ozone in the tropical belt (Africa, America) from STRATOZ and TROPOZ campaigns, *Atmos. Environ.*, 24A, 2823-2834, 1990.

- Marland, R. M., Seasonal variation in fossil fuel CO₂ emissions, *Tellus*, 39(B), 184-202, 1987.
- Matthews, E., Global vegetation and land use: New high resolution databases for climate studies, *J. Clim. Meteor.*, 22, 474-487, 1983.
- Matthews, E., and I. Fung, Methane emissions from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources, *Global Biogeochem. Cycles*, 1, 61-66, 1987.
- Matthews, E., I. Fung, and J. Lerner, Methane emission from rice cultivation: Geographic and seasonal distribution of cultivated areas and emissions, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 3-24, 1990.
- McHenry, J. N., F. S. Binkowski, R. L. Denis, J. S. Chang, and D. Hopkins, The Tagged Species Engineering Model (TSEM), *Atmos. Environ.*, 26, 1427-1443, 1992.
- McCormick, M. P., R. E. Veiga, and W. P. Chu, Stratospheric ozone profile and total ozone trends derived from the SAGE I and SAGE II data, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 269-272, 1992.
- McKeen, S. A., E.-Y. Hsie, and S. C. Liu, A study of the dependence of rural ozone on ozone precursors in the Eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 96, 15,377-15,394, 1991a.
- McKeen, S. A., E.-Y. Hsie, M. Trainer, R. Tallamraju, and S. C. Liu, A regional model study of the ozone budget in the Eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 96, 10,809-10,845, 1991b.
- McPeters, D. F. Heath, and P. K. Bhartia, Average ozone profiles for 1979 from the NIMBUS 7 SBUV instrument, *J. Geophys. Res.*, 89, 5199-5214, 1984.
- McRae, G. J., W. Goodin, and J. Seinfeld, Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows, *J. Comput. Phys.*, 95, 1-42, 1982.
- Middleton, P., W. R. Stockwell, and W. P. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, 24, 1107-1133, 1990.
- Molina, M. J., and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-812, 1974.
- Moortgat, G. K., B. Veyret, and R. Lesclaux, Absorption spectrum and kinetics of reactions of the acetylperoxy radical, *J. Phys. Chem.*, 93, 2362-2368, 1989a.
- Moortgat, G. K., B. Veyret, and R. Lesclaux, Kinetics of the reaction of HO₂ with CH₃C(O)O₂ in the temperature range 253-368 K, *Chem. Phys. Lett.*, 160, 443-447, 1989b.
- Müller, J.-F., Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 97, 3787-3804, 1992.
- Murgatroyd, R. J., Estimation from geostrophic trajectories of horizontal diffusivity in the mid-latitude troposphere and lower stratosphere, *Quart. J. R. Meteorol. Soc.*, 95, 40-62, 1969.
- National Academy of Sciences (NAS), Productivity of world ecosystems: Proceedings of a symposium, presented 31 Aug.-1 Sept., 1972 in Seattle, Wash., Washington, D. C., 1975.
- National Acid Precipitation Program (NAPAP), *Interim Assessment*, vol. 2, Sept. 1987.
- National Geographic Society, *National Geographic Atlas of the World*, 5th ed., Washington, D.C., 1981.

- Neftel, A., J. Beer, H. Oeschger, F. Zürcher, and R. C. Finkel, Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1985-1978, *Nature*, 314, 611-613, 1985.
- Neue Welt Atlas, Reises und Verkehrsverlag GmbH Berlin-Götersloh-Stuttgart, Germany, 1977.
- Noxon, J. F., Atmospheric nitrogen fixation by lightning, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 463-465, 1976.
- Olson, J. S., J. A. Watts, and L. J. Allison, Carbon in live vegetation of major world ecosystems, *DOE/NBB Report No. TR004*, Dep. of Energy, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., 1983.
- Olson, J. S., J. A. Watts, and L. J. Allison, Major world ecosystem complexes ranked by carbon in live vegetation, A data base, *ORNL-5862* (data package and description), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 164 pp., 1985.
- Oltmans, S. J., and W. D. Komhyr, Surface ozone distributions and variations from 1973-1984 measurements at the NOAA geophysical monitoring for climatic change baseline observatories, *J. Geophys. Res.*, 91, 5229-5236, 1986.
- Oort, A. H., Global atmospheric circulation statistics, 1958-1973, *NOAA professional paper no. 14*, U.S. Government Printing Office, Wash., D. C., 1983.
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), *Environmental Data, Compendium 1989*, Paris, 1989.
- Organization for Economic Cooperation and Development/International Energy Agency (OECD/IEA), *Quarterly oil statistics and energy balances*, fourth quarter 1988, Paris, 1989.
- Pasquill, F., Limitations and prospects in the estimation of dispersion of pollution on a regional scale, *Adv. Geophys.*, 18B, 1-13, 1974.
- Penner, J. E., C. S. Atherton, J. Dignon, S. J. Ghan, J. J. Walton, and S. Hameed, Tropospheric nitrogen: A three-dimensional study of sources, distribution, and deposition, *J. Geophys. Res.*, 96, 959-990, 1991.
- Phillips, N. A., A coordinate system having some special advantages for numerical forecasting, *J. Meteor.*, 14, 184-185, 1957.
- Pickering, K. E., A. M. Thompson, R. R. Dickerson, W. T. Luke, D. P. McNamara, J. P. Greenberg, and P. R. Zimmerman, Model calculations of tropospheric ozone production potential following observed convective events, *J. Geophys. Res.*, 95, 14,049-14,062, 1990.
- Pierotti, D., S. C. Wofsy, and D. J. Jacob, Isoprene and its oxidation products: Methacrolein and methyl vinyl ketone, *J. Geophys. Res.*, 95, 1871-1881, 1990.
- Pinto, J. P., and M. A. K. Khalil, The stability of tropospheric OH during ice ages, interglacial epochs and modern times, *Tellus*, 43B, 347-352, 1991.
- Placet, M., and D. G. Streets, Emissions of acidic deposition precursors, in *NAPAP Interim Assessment*, Vol.2, 1987.
- Plum, C. N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, and J. N. Pitts, Jr., OH radical rate constants and photolysis rates of α -dicarbonyls, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 479-484, 1983.
- Prather, M. J., Numerical advection by conservation of second-order moments, *J. Geophys. Res.*, 91, 6671-6681, 1986.
- Prather, M. J., M. B. McElroy, S. C. Wofsy, G. Russel, and D. Rind, Chemistry of the global troposphere: Fluorocarbons as tracers of air motion, *J. Geophys. Res.*, 92,

- 6579-6613, 1987.
- Prentice, K., and I. Fung, The sensitivity of terrestrial carbon storage to climate change, *Nature*, 346, 48-51, 1990.
- Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1986.
- Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyla, A. Crawford, P. Fraser, and R. Rosen, Atmospheric trends in methylchloroform and the global average of hydroxyl radical, *Science*, 238, 945-950, 1987.
- Quay, P. D., et al., Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: Fossil and biomass burning source strengths, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 25-47, 1991.
- Ramanathan, V., R. J. Cicerone, H. B. Singh, and J. T. Kiehl, Trace gas trends and their potential role in climate change, *J. Geophys. Res.*, 90, 5547-5566, 1985.
- Ramaswamy, V., M. D. Schwarzkopf, and K. P. Shine, Radiative forcing of climate from halocarbon-induced global stratospheric ozone loss, *Nature*, 355, 810-812, 1992.
- Rasmussen, R. A., Terpenes. Their analysis and fate in the atmosphere, *Ph.D. Thesis*, Washington University, St. Louis, Mo., 1964.
- Rasmussen, R. A., What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution?, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 22, 537-543, 1972.
- Rasmussen, R. A., and C. A. Jones, Emission of isoprene from leaf discs of Hammameis, *Phytochem.*, 12, 15-19, 1973.
- Rasmussen, R. A., and M. A. K. Khalil, Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends and interhemispheric gradient, *J. Geophys. Res.*, 89, 11,599-11,605, 1984.
- Reuss, S. K., D. M. Swift, G. Ward, and J. E. Ellis, Global ruminant livestock production systems: Estimated 1988 methane emissions, report to the Environ. Prot. Agency, Nat. Res. Ecol., Colo. State Univ., Fort Collins, Co., 1990.
- Ritchie, H., Eliminating the interpolation associated with the semi-lagrangian scheme, *Mon. Wea. Rev.*, 114, 135-146, 1986.
- Roach, P. J., *Computational Fluid Dynamics*, Albuquerque, N. M., Hermosa Publ., 434 pp., 1972.
- Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates, *Atmos. Environ.*, 24, 243-287, 1990.
- Robinson, J. M., On uncertainty in the computation of global emissions from biomass burning, *Climat. Change*, 14, 243-262, 1989.
- Roeckner, E., L. Duemenil, E. Kirk, F. Lunkeit, M. Ponater, B. Rockel, R. Sausen, and U. Schlese, The Hamburg version of the ECMWF model (ECHAM), in *Research Activities in Atmospheric and Oceanic Modeling*, CAS/JSC Working Group on Numerical Experimentation, WMO/TD-332, Rep. 13, 7.1-7.4, 1989.
- Rood, R. B., Numerical advection algorithms and their role in atmospheric transport and chemistry models, *Rev. Geophys.*, 25, 71-100, 1987.
- Rossow, W. B., L. C. Garder, P. Lu, and A. Walker, *International Cloud Climatology Project (ISCCP), Documentation of cloud data*, 78 pp., NCAR, Boulder, Co., 1988.
- Rossow, W. B., and R. A. Schiffer, ISCCP cloud data products, *Bull. Amer. Met. Soc.*, 72, 2-20, 1991.
- Rudolph, J., D. H. Ehhalt, and A. Tonnissen, Vertical profiles of ethane and propane in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 86, 7267-7272, 1981.
- Rudolph, J., B. Vierkorn-Rudolph, and F. X. Meixner, Large-scale distributions of peroxy-

- acetylnitrate results from the STRATOZ III flights, *J. Geophys. Res.*, *92*, 6653-6661, 1987.
- Rudolph, J., A. Khedin, and D. Wagenbach, The seasonal variation of light non-methane hydrocarbons in the antarctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, *94*, 13,039-13,044, 1989.
- Rudolph, J., The tropospheric cycle of methane and other hydrocarbons, paper presented at the European School of Climatology and Natural Hazards, Arles, France, 1990.
- Russel, G. and J. Lerner, A new finite differencing scheme for the tracer transport equation, *J. Appl. Meteorol.*, *20*, 1483-1498, 1981.
- Sanadze, G. A., Absorption of molecular hydrogen by illuminated leaves, *Soviet J. Plant Physiol.*, *8*, 443-446, 1961.
- Sanadze, G. A., and A. L. Kursanov, On certain conditions of evolution of the diene C₅H₈, from poplar leaves, *Soviet J. Plant Physiol.*, *13*, 184-189, 1966.
- Sander, S. P., M. Peterson, R. T. Watson, and R. Patrick, Kinetic studies of the HO₂+HO₂ and DO₂+DO₂ reactions at 298 K, *J. Phys. Chem.*, *86*, 1236-1240, 1982.
- Sanhueza, E., W. M. Hao, D. Scharffe, L. Donoso, and P. J. Crutzen, N₂O and NO emissions from soils of the northern part of the Guyana shield, Venezuela, *J. Geophys. Res.*, *95*, 22,481-22,488, 1990.
- Scharffe, D., W. M. Hao, L. Donoso, P. J. Crutzen, and E. Sanhueza, Soil fluxes and atmospheric concentration of CO and CH₄ in the northern part of the Guyana shield, Venezuela, *J. Geophys. Res.*, *95*, 22,475-22,480, 1990.
- Schiffer, R. A., and W. B. Rossow, The International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP): The first project of the World Climate Research Programme, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, *64*, 779-784, 1983.
- Scire, J. S., E. M. Insley, and R. J. Yamartino, Model formulation and user's guide for the CALMET meteorological model, Final rep. on contract A5-194-74 for the California Air Resources Board, Sacramento, Calif., 1990.
- Seiler, W., and P. J. Crutzen, Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning, *Clim. Change*, *2*, 207-247, 1980.
- Sellers, W., A quasi three dimensional climate model, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, *22*, 1557-1574, 1983.
- Sellers, W., The effect of a solar perturbation on a global climate model, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, *24*, 770-776, 1985.
- Shea, D. J., Climatological atlas: 1950-1979, *NCAR Tech. Note, NCAR/TN-269+STR*, Natl. Center for Atmos. Res., Colo., 1986.
- Sheppard, J. C., H. Westberg, J. F. Hopper, K. Ganesan, and P. R. Zimmerman, Inventory of global methane sources and their production rates, *J. Geophys. Res.*, *87*, 1305-1312, 1982.
- Sillman, S., J. A. Logan, and S. C. Wofsy, A regional scale model for ozone in the United States with subgrid representation of urban and power plant plumes, *J. Geophys. Res.*, *95*, 5731-5748, 1990a.
- Sillman, S., J. A. Logan, and S. C. Wofsy, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J. Geophys. Res.*, *95*, 1837-1851, 1990b.
- Singh, H. B., Reactive nitrogen in the troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, *21*, 320-327, 1987.
- Singh, H. B., and L. J. Salas, Measurements of selected light hydrocarbons over the Pacific

- Ocean: Latitudinal and seasonal variations, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 842-845, 1982.
- Singh, H. B., and J. F. Kasting, Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and the lower stratosphere, *J. Atmos. Chem.*, 7, 261-285, 1988.
- Singh, H. B., D. Herlth, D. O'Hara, L. Salas, A. L. Torres, G. L. Gregory, G. W. Sachse, and J. F. Kasting, Atmospheric peroxyacetyl nitrate measurements over the Brazilian Amazon Basin during the wet season: Relationships with nitrogen oxides and ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,945-16,954, 1990.
- Slemr, F., and W. Seiler, Field measurements of NO and NO₂ emissions from fertilized and unfertilized soils, *J. Atmos. Chem.*, 2, 1-24, 1984.
- Smagorinski, J. (Ed.), Carbon dioxide and climate: A second assessment, report, 72 pp., Natl. Acad. of Sci.-Natl. Res. Council., Washington, D. C., 1982.
- Smith, G. D., *Numerical solution of partial differential equation*, Oxford Univ. Press, 179 pp., 1965.
- Smith, L. D., *Status Report on the ISCCP data*, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1990.
- Smith, F. L., and C. Smith, Numerical evaluation of Chapman's grazing incidence integral $ch(X, \chi)$, *J. Geophys. Res.*, 77, 3592-3597, 1972.
- Smith, R. C., et al., Ozone depletion: Ultraviolet radiation and phytoplankton biology in Antarctic waters, *Science*, 255, 952-959, 1992.
- Smolarkiewicz, P. K., A simple positive-definite advection scheme with small implicit diffusion, *Mon. Wea. Rev.*, 111, 479-486, 1983.
- Smolarkiewicz, P. K., A fully multidimensional positive definite advection transport algorithm with small implicit diffusion, *J. Comput. Phys.*, 54, 325-362, 1984.
- Smolarkiewicz, P. K., and T. L. Clark, A fully multidimensional positive definite advection transport algorithm : Further development and applications, *J. Comput. Phys.*, 67, 396-438, 1986.
- Smolarkiewicz, P. K., and W. Grabowski, The multidimensional positive definite advection transport algorithm : Nonoscillatory option, *J. Comput. Phys.*, 86, 355-375, 1990.
- Smolarkiewicz, P. K., and P. J. Rash, Monotone advection on the sphere : An eulerian versus semi-lagrangian approach, *J. Atmos. Sci.*, 48, 793-810, 1991.
- Smolarkiewicz, P. K., and G. A. Grell, A class of monotone interpolation schemes, subm. to *J. Comput. Phys.*, Jan. 1991.
- Smolarkiewicz, P. K., and J. A. Pudykiewicz, A class of semi-lagrangian approximations for fluids, submitted to *J. Atmos. Sci.*, May 1991.
- Solomon, S., M. Mills, L. E. Heidt, W. H. Pollock, and A. F. Tuck, On the evaluation of ozone depletion potentials, *J. Geophys. Res.*, 97, 825-842, 1992.
- Spivakovsky, C. M., R. Yevich, J. A. Logan, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, and M. J. Prather, Tropospheric OH in a three-dimensional chemical tracer model: An assessment based on observations of CH₃CCl₃, *J. Geophys. Res.*, 95, 18,441-18,471, 1990a.
- Spivakovsky, C. M., S. C. Wofsy, and M. J. Prather, A numerical method for parameterization of atmospheric chemistry: Computation of tropospheric OH, *J. Geophys. Res.*, 95, 18,433-18,439, 1990b.
- Staniforth, A., and J. Côté, Semi-lagrangian integration schemes for atmospheric models - A review, *Mon. Wea. Rev.*, in press, 1991.
- Stauffer, B., G. Fisher, A. Neftel, and H. Oeschger, Increase of atmospheric methane recorded in Antarctic ice cores, *Science*, 229, 1386-1388, 1985.

- Steele, L. P., P. J. Frazer, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, T. J. Conway, A. J. Crawford, R. H. Gammon, K. A. Masarie, and K. W. Thoning, The global distribution of methane in the troposphere, *J. Atmos. Chem.*, *5*, 125-171, 1987.
- Stockwell, W. R., A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos. Environ.*, *20*, 1615-1632, 1986.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang, X. Tang, The second generation acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,343-16,367, 1990.
- Stolarski, R. S., P. Bloomfield, R. D. McPeters, and J. R. Herman, Total ozone trends deduced from NIMBUS 7 TOMS data, *Geophys. Res. Lett.*, *18*, 1015-1018, 1991.
- Talukdar, R. K., A. Mellouki, A.-M. Schmoltner, T. Watson, S. Montzka, A. R. Ravishankara, Kinetics of the OH reaction with methyl chloroform and its atmospheric implications, *Science*, *257*, 227-230, 1992.
- Tans, P. P., I. Y. Fung, T. Takahashi, Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget, *Science*, *247*, 1431-1438, 1990.
- Tarrason, L., and I. Iversen, The influence of North American anthropogenic sulphur emissions over western Europe, *Tellus*, *44B*, 114-132, 1992.
- Taylor, J. A., G. P. Brasseur, P. R. Zimmerman, and R. J. Cicerone, A study of the sources and sinks of methane and methyl chloroform using a global 3-dimensional Lagrangian tropospheric tracer transport model, *J. Geophys. Res.*, *96*, 3013-3044, 1991.
- The New York Times Book Company, *Times Atlas of the World*, comprehensive ed., New York, 1975.
- Thompson, A. M., and R. J. Cicerone, Clouds and wet removal as causes of variability in the trace-gas composition of the marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, *89*, 8811-8826, 1982.
- Thompson, A. M., and R. J. Cicerone, Possible perturbations to atmospheric CO, CH₄, and OH, *J. Geophys. Res.*, *91*, 10,853-10,864, 1986a.
- Thompson, A. M., and R. J. Cicerone, Atmospheric CH₄, CO and OH from 1860 to 1985, *Nature*, *321*, 148-150, 1986b.
- Thompson, A. M., and D. H. Lenschow, Mean profiles of trace reactive species in the unpolluted marine surface layer, *J. Geophys. Res.*, *89*, 4788-4796, 1984.
- Tille, K. J. W., M. Savelsberg, and K. Bachman, Airborne measurements of non-methane hydrocarbons over Western Europe: Vertical distributions, seasonal cycles of mixing ratios and source strengths, *Atmos. Environ.*, *19*, 1751-1760, 1985.
- Tillon, B. E., Health effects of tropospheric ozone, Major effects and related scientific questions, *Environ. Sci. Technol.*, *23*, 257-263, 1989.
- Tingey, D. T., M. Manning, L. C. Grothaus, and W. F. Burns, The influence of light and temperature on isoprene emission rates from live oak, *Physiol. Plant.*, *47*, 112-118, 1979.
- Tingey, D. T., R. Evans, and M. Gumpertz, Effects of environmental conditions on isoprene emission from live oak, *Planta*, *152*, 565-570, 1981.
- Trainer, M., E. Y. Hsie, S. A. McKeen, R. Tallamraju, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, and S. C. Liu, Impact of natural hydrocarbon on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site, *J. Geophys. Res.*, *92*, 11,879-11,894, 1987.
- Tremback, C. J., J. Powell, W. R. Cotton, and R. A. Pielke, The forward-in-time upstream advection scheme : Extension to higher orders, *Mon. Wea. Rev.*, *115*, 540-555, 1987.
- Trenberth, K. E., J. R. Christy, and J. G. Olson, Global atmospheric mass, surface pressure,

- and water vapor variations, *J. Geophys. Res.*, **92**, 14,815-14,826, 1987.
- Trenberth, K. E., and J. G. Olson, Intercomparison of NMC and ECMWF global analyses, *NCAR Technical Note NCAR/TN-229+STR*, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1988a.
- Trenberth, K. E., and J. G. Olson, ECMWF Global Analyses 1979-1986 : Circulation statistics and data evaluation, *NCAR Technical Note NCAR/TN-300+STR*, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1988b.
- Trenberth, K. E., Climate diagnostics from global analyses: Conservation of mass in ECMWF analyses, submitted to *J. Climate*, 1990.
- Turco, R. P., and R. C. Whitten, A comparison of several computational techniques for solving some common aeronomic problems, *J. Geophys. Res.*, **79**, 3179-3185, 1974.
- Turco, R. P., and R. C. Whitten, A note on the averaging of aeronomical models, *J. Atm. Terr. Phys.*, **40**, 13-20, 1978.
- Turman, B. N., and B. C. Edgar, Global lightning distributions at dawn and dusk, *J. Geophys. Res.*, **87**, 1191-1206, 1982.
- Tyler, S. C., D. C. Lowe, E. Dlugokencky, P. R. Zimmerman, and R.J. Cicerone, Methane and carbon monoxide emissions from asphalt pavements, *J. Geophys. Res.*, **95**, 14,007-14,014, 1990.
- United Nations (U.N.), *Energy Statistics Yearbook*, New York, 1986.
- United Nations (U.N.), *Industrial Statistics Yearbook*, Vol. I and II, New York, 1988a.
- United Nations (U.N.), *Statistiques de l'environnement en Europe et en Amérique du Nord*, Recueil Expérimental, Normes et Etudes statistiques No.39, New York, 1988b.
- United States Department of Commerce, *Statistical Abstract of the United States*, 1987.
- United States Environmental Protection Agency (EPA), National air pollutant estimates, 1940-1984, Jan. 1986.
- United States Forest Service, An analysis of the timber situation of the U.S., appendix 3, 1986.
- Vaghjiani, G. L., and A. R. Ravishankara, New measurements of the rate coefficient for the reaction of OH with methane, *Nature*, **350**, 406-409, 1991.
- Volz, A., and D. Kley, Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, **332**, 240-242, 1988.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks, and W. Broecker, Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon, *Science*, **245**, 286-290, 1989.
- Walton, J. J., M. C. McCracken, and S. J. Ghan, A global-scale, Lagrangian trace species model of transport, transformation and removal processes, *J. Geophys. Res.*, **93**, 8339-8354, 1988.
- Warnek, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, pp. 37-45, International Geophysics Series, Academic, San Diego, Calif., 1987.
- Warren, S. G., C. J. Hahn, J. London, R. M. Chervin and R. L. Jenne, Global distributions of total cloud cover and cloud type amounts over land, *NCAR Technical Note NCAR/TN-273+STR*, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1986.
- Warren, S. G., C. J. Hahn, J. London, R. M. Chervin and R. L. Jenne, Global distributions of total cloud cover and cloud type amounts over the ocean, *NCAR Technical Note NCAR/TN+STR*, Natl. Center for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1987.
- Weiss, W., A. Sittkus, H. Stockburger, and H. Sartorius, Large-scale atmospheric mixing

- derived from meridional profiles of krypton 85, *J. Geophys. Res.*, **88**, 8574-8578, 1983.
- Whittaker, R. H., and G. E. Likens, The biosphere and man, in *Primary Productivity of the Biosphere.*, H. Lieth, and R. Whittaker, ed., pp. 305-328, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- Williams, E. J., and F. C. Fehsenfeld, Measurements of soil nitrogen oxide emissions at three North American ecosystems, *J. Geophys. Res.*, **96**, 1033-1042, 1991.
- Williams, E. J., D. D. Parrish, and F. C. Fehsenfeld, Determination of nitrogen oxide emissions from soils: Results from a grassland site in Colorado, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2173-2180, 1987.
- Williams, E. J., D. D. Parrish, M. P. Buhr, and F. C. Fehsenfeld, Measurements of soil NO_x emissions in central Pennsylvania, *J. Geophys. Res.*, **93**, 9539-9546, 1988.
- Williamson, D. L., *Description of the NCAR Community Climate Model*, (CCM0B), *NCAR Tech. Note NCAR/TN-210+STR*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1983.
- Williamson, D. L., J. T. Kiehl, V. Ramanathan, R. E. Dickinson, and J. J. Hack, *Description of NCAR Community Climate Model* (CCM1), *NCAR Tech. Note NCAR/TN-285+STR*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1987.
- Williamson, D. L., and P. J. Rash, Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation, *Mon. Wea. Rev.*, **117**, 102-129, 1989.
- Wilson, M. F., and A. Henderson-Sellers, A global archive of land cover and soils data for use in general circulation climate models, *J. Clim.*, **5**, 119-143, 1985.
- Winer, A. M., et al., Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California, final report A0-056-32, Calif. Air Res. Board, Statewide Air Pollut. Res. Center, Univ. of Calif., Riverside, 1983.
- Winkler, P., Surface ozone over the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **7**, 73-91, 1988.
- WMO, *Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989*, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No.20, 1989.
- Yablokov, A., State of nature in USSR, Report to the seminar "*The East European Environment Challenge*", Göthenburg, Sweden, Aug. 1989.
- Yamartino, R. J., J. S. Scire, G. R. Carmichael, and Y. S. Chang, The CALGRID meso-scale photochemical grid model - I. Model formulation, *Atmos. Environ.*, **26A**, 1493-1512, 1992.
- Yanenko, N. N., *The method of fractional time steps*, Springer, New York, 1979.
- Zafiriou, O. C., and M. McFarland, Nitric oxide from nitrite photolysis in the central equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, **86**, 3173-3182, 1981.
- Zalesak, S. T., Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluids, *J. Comput. Phys.*, **31**, 335-362, 1979.
- Zander, R., P. Demoulin, D. H. Ehhalt, U. Schmidt, and C. P. Rinsland, Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above Central Europe since 1950, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11,021-11,028, 1989a.
- Zander, R., P. Demoulin, D. H. Ehhalt, and U. Schmidt, Secular increase in the vertical column abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch station, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11,029-11,039, 1989b.
- Zimmerman, P. H., MOGUNTIA: A handy global tracer model, in *Proceedings of the Sixteenth NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and Its Application*, H. van Dop, ed., pp. 593-608, Plenum, New York, 1988.
- Zimmerman, P. H., J. Feichter, H. K. Rath, P. J. Crutzen, and W. Weiss, A global three-

- dimensional source-receptor model investigation using ^{85}Kr , *Atmos. Environ.*, 23, 25-35, 1989.
- Zimmerman, P. R., Tampa Bay photochemical oxidant study, *Rep. EPA, EPA-904/9-77-028*, Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N.C., 1979a.
- Zimmerman, P. R., Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surface, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories, *Rep. EPA, EPA 450/4-70-004*, Environ. Prot. Agency, Washington, D.C., 1979b.
- Zimmerman, P. R., R. B. Chatfield, J. Fishman, P. J. Crutzen, and P. L. Hanst, Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 679-682, 1978.
- Zimmerman, P. R., J. P. Greenberg, S. O. Wandiga, and P. J. Crutzen, Termites: A potentially large source of atmospheric methane, carbon dioxide and molecular hydrogen, *Science*, 218, 563-565, 1982.
- Zimmerman, P. R., J. P. Greenberg, and C. E. Westberg, Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 93, 1407-1416, 1988.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Guy Brasseur, qui m'a soutenu avec un zèle inégalable tout au long de mon travail, et grâce à qui j'ai pu effectuer plusieurs séjours au National Center for Atmospheric Research (NCAR).

J'ai grandement bénéficié du soutien de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, où j'ai travaillé, et du Fonds National de la Recherche Scientifique, dont j'ai été boursier (Aspirant) pendant la plus grande partie de mes travaux.

L'avis éclairé et l'aide occasionnelle de Sasha Madronich, Beth Holland, Claire Granier, Stacy Walters, Piotr Smolarkiewicz, Cheryll Craig (tous du NCAR), Mai Pham, Pierre Friedlingstein, Didier Moreau, Dominique Fonteyn, Paul Ginoux et d'autres sont chaudement remerciés. La science et la patience d'Arthur Simon, qui a redessiné mes graphiques, ont été très appréciés.

Enfin, l'humour et l'optimisme des uns et des autres, et surtout l'esprit espiègle et combatif d'une martiale violoniste ont toujours stimulé mon moral de la plus belle manière.

JFM