

issn 0065-3713

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

## **AERONOMICA ACTA**

**A - N° 396 - 1996**

# **Modélisation du cycle du soufre dans l'atmosphère terrestre : constituants soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés**

par

**Abdel Rhani Boucham**

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

## **AVANT-PROPOS**

"Modélisation du cycle du soufre dans l'atmosphère terrestre : constituants soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés" est une thèse présentée à l'Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) pour l'obtention du grade de docteur en Sciences - 29 janvier 1996.

## **VOORWOORD**

"Modélisation du cycle du soufre dans l'atmosphère terrestre : constituants soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés" is een proefschrift voorgedragen aan de Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) voor het bekomen van de titel van Doctor in de Wetenschappen - 29 januari 1996.

## **FOREWORD**

"Modélisation du cycle du soufre dans l'atmosphère terrestre : constituants soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés" is Ph. D. Thesis submitted in fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Sciences at the Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) - January 29, 1996.

## **VORWORT**

"Modélisation du cycle du soufre dans l'atmosphère terrestre : constituants soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés" ist eine Dissertation, die zur Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) für den Titel der Wissenschaften vorgestellt wurde - 29 janvier 1996.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de déterminer un bilan général du soufre dans l'atmosphère et d'étudier plus particulièrement les processus qui affectent cette espèce chimique dans la stratosphère. Nous examinerons donc l'évolution des composés soufrés, de leur forme réduite vers leur forme oxydée, en portant une attention spéciale sur la formation d'ions négatifs soufrés et d'aérosols sulfatés au-dessus de la tropopause. Nous verrons, enfin, quel rôle les composés soufrés peuvent avoir en ce qui concerne l'évolution de l'atmosphère, et plus spécialement celle de l'ozone stratosphérique.

Dans ce but, nous proposons d'abord au chapitre 1 un inventaire des sources de soufre à la surface de la terre : nous avons déterminé les flux surfaciques des composés soufrés liés aux différents types d'émissions. Nous avons souligné ainsi l'importance de chaque type de source et mis également en évidence les composés soufrés majoritaires pour chacune de ces différentes émissions surfaciques. Dans le chapitre 2, nous avons traité du devenir de ces composés soufrés, une fois émis dans l'atmosphère terrestre. Pour cela nous avons établi un schéma chimique qui a été incorporé dans un modèle atmosphérique uni-dimensionnel afin de calculer les variations verticales de la concentration des composés soufrés dans l'atmosphère. Nous avons évalué le bilan global du soufre dans l'atmosphère, de façon à distinguer les composés soufrés ayant une influence dans la troposphère et dans la stratosphère. Le chapitre 3 a été consacré à une étude bidimensionnelle (latitude-altitude) des composés soufrés dans l'atmosphère, afin de rendre compte du rôle de ceux-ci dans chaque hémisphère; nous avons comparé nos résultats calculés avec les données d'observation. Une étude bidimensionnelle des ions négatifs est présentée au chapitre 4. Dans cette étude, nous avons donné un schéma chimique fondé sur les réactions entre les ions négatifs et les composés chimiques neutres de l'atmosphère. Cela a permis d'évaluer la distribution atmosphérique des ions négatifs. Au chapitre 5, nous avons étudié les aérosols sulfatés dans la stratosphère, les mécanismes de formation de ces aérosols sulfatés et leur rôle dans la stratosphère. Dans le dernier chapitre (chapitre 6) nous avons appliqué notre modèle à l'étude de l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère. Nous avons analysé par exemple l'effet chimique d'une éruption volcanique intense sur la colonne d'ozone ( $O_3$ ) pendant les 3 premiers mois de l'évolution d'un nuage volcanique stratosphérique, formé de  $SO_2$ . Nous nous sommes intéressés à la fois aux effets en phase homogène et en phase hétérogène des aérosols sulfatés formant le nuage sur la variation des concentrations des principaux composés chimiques de l'atmosphère. Une mise en évidence du rôle des émissions anthropiques actuelles du soufre, à la surface, sur la concentration des composés soufrés dans l'atmosphère a constitué une autre application de notre modèle. Nous avons estimé également l'évolution de l'atmosphère depuis la période préindustrielle, de façon à quantifier l'effet des émissions anthropiques du soufre dues à l'industrialisation. Enfin, l'effet des émissions dues au trafic aérien sur la composition chimique de l'atmosphère a été étudié.

## Samenvatting

Onderhavige arbeid beoogt het opmaken van een algemene zwavelbalans in de dampkring, en inzonderheid de studie van de processen die op bedoeld chemisch element in de stratosfeer inwerken. Wij onderzoeken bijgevolg de evolutie van de zwavelverbindingen, van hun gereduceerde naar hun geoxydeerde vorm, met speciale aandacht voor de vorming van zwavelhoudende negatieve ionen en van sulfaat-aërosols boven de tropopauze. Tenslotte zullen wij nagaan welke rol zwavelverbindingen kunnen spelen bij de evolutie van de dampkring en meer bepaald van het stratosferisch ozon.

Hiertoe brengen wij eerst, in hoofdstuk 1, een inventaris van de zwavelbronnen aan de aardoppervlakte : wij hebben de oppervlaktestromen van de zwavelverbindingen volgens de verschillende emissietypes bepaald. Wij hebben aldus het belang van elke bronsoort beklemtoond, en de overwegende zwavelverbindingen voor elke oppervlakte-emissie geïdentificeerd. In hoofdstuk 2 behandelen wij de toekomst van de vrije zwavelverbindingen in de dampkring van de aarde. Met het oog hierop hebben wij een chemisch schema opgesteld en in een ééndimensionaal atmosferisch model verwerkt, teneinde de verticale variaties van de concentratie van bedoelde zwavelverbindingen in de dampkring te berekenen. Wij hebben de globale zwavelbalans in de dampkring geëvalueerd om de zwavelverbindingen te kunnen identificeren die van invloed zijn in de troposfeer en de stratosfeer. Hoofdstuk 3 is gewijd aan een bidimensionale studie (breedte, lengte) van de zwavelverbindingen in de dampkring. Om de rol van die verbindingen in elk halfmond te bepalen, hebben wij onze berekende resultaten vergeleken met de waarnemingen. Een bidimensionale studie van de negatieve ionen vindt men in hoofdstuk 4. Wij brengen hier een chemisch schema gebaseerd op de reacties tussen de negatieve ionen en de neutrale chemische verbindingen in de dampkring, waarmee wij de atmosferische spreiding van de negatieve ionen hebben kunnen evalueren. In hoofdstuk 5 wijden wij een onderzoek aan de sulfaat-aërosols in de stratosfeer, aan de vormingsmechanismen van bedoelde aërosols en hun rol in de stratosfeer. In het laatste hoofdstuk (hoofdstuk 6) passen wij ons model toe op de studie van de evolutie van de chemische samenstelling van de dampkring. Wij hebben bijvoorbeeld de chemische uitwerking geanalyseerd van een sterke vulkanische uitbarsting op de ozonkolom ( $O_3$ ) tijdens de eerste 3 maanden van de ontwikkeling van een stratosferische vulkaanwolk bestaande uit  $SO_2$ . Onze aandacht ging zowel naar de uitwerking in homogene als in heterogene fase van de sulfaat-aërosols waaruit de wolk bestaat, op de variaties van de concentratie der voornaamste chemische verbindingen van de dampkring. Een verdere toepassing van ons model betrof het doen uitkomen van de rol van de huidige antropische zwavel-emissies aan de oppervlakte, bij de concentratie van de zwavelverbindingen in de dampkring. Tevens hebben wij de evolutie van de dampkring sedert het preindustriële tijdperk geëvalueerd, teneinde de uitwerking van de met de industrialisatie verbonden antropische zwavelemissies te kwantificeren. Tenslotte hebben wij de uitwerking van de emissies van het luchtverkeer op de chemische samenstelling van de dampkring onderzocht.

## Summary

The purpose of this work is to establish a general assessment of the sulphur in the atmosphere and to study more particularly the processes affecting this chemical substance in the stratosphere. We shall therefore examine the evolution of sulphur compounds, from their reduced form to their oxidized form, paying special attention to the formation of negative sulphur ions and sulphated aerosols above the tropopause. Finally, we shall look at the role that sulphur compounds can play in the evolution of the atmosphere and, especially, of the stratospheric ozone.

With this in mind, we set out first of all, in Chapter 1, a list of the sources of sulphur on the earth's surface : we have determined the surface flows of sulphur compounds linked to the different types of emissions. We have thus underlined the importance of each type of source and also highlighted the majority sulphur compounds for each of these different surface emissions. In Chapter 2, we deal with the evolution of these sulphur compounds once they have been emitted into the earth's atmosphere. For this, we have established a chemical diagram which has been incorporated in a one-dimensional atmospheric model in order to calculate the vertical variations in the concentration of sulphur compounds in the atmosphere. We have made a global assessment of the sulphur in the atmosphere with a view to distinguishing between sulphur compounds that have an influence in the troposphere and in the stratosphere. Chapter 3 is devoted to a two-dimensional study (latitude-altitude) of sulphur compounds in the atmosphere, in order to evaluate the role which they play in each hemisphere; we have compared our calculated results with the observational data. A two-dimensional study of the negative ions is presented in Chapter 4. In this study, we have provided a chemical diagram based on the reactions between the negative ions and the neutral chemical compounds in the atmosphere. This has enabled us to assess the atmospheric distribution of negative ions. In Chapter 5, we study sulphated aerosols in the stratosphere, the formation mechanisms of these sulphated aerosols and their role in the stratosphere. In the final chapter (Chapter 6), we apply our model to a study of the evolution of the chemical composition of the atmosphere. For instance, we have analysed the chemical effect of an intense volcanic eruption on the ozone ( $O_3$ ) column during the first three months of the development of a stratospheric volcanic cloud made up of  $SO_2$ . We have examined the effects, in both the homogeneous phase and the heterogeneous phase, of the sulphated aerosols forming the cloud on the variation in concentrations of the main chemical components of the atmosphere. Another application of our model has been to determine the role of current anthropic emissions of sulphur at the earth's surface on the concentration of sulphur compounds in the atmosphere. We have also estimated the evolution of the atmosphere since the preindustrial period so as to quantify the effect of anthropic emissions of sulphur due to industrialization. Finally, the effect of emissions due to air traffic on the chemical composition of the atmosphere has also been studied.

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung des allgemeinen Schwefelhaushaltes in der Atmosphäre und besondere Untersuchung der diese chemische Familie in der Stratosphäre beeinflussenden Vorgänge. Sie wird daher die Entwicklung der Schwefelverbindungen von ihrer reduzierten bis zu ihrer oxydierten Form eruieren, indem der Bildung negativer Schwefelionen und sulfatierter Aerosole oberhalb der Tropopause besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird. Des weiteren wollen wir sehen, welche Rolle die Schwefelverbindungen bei der Entwicklung der Atmosphäre und insbesondere des stratosphärischen Ozons zu spielen vermögen.

Zu diesem Zweck erstellen wir zuerst im Kapitel 1 eine Bestandaufnahme der Schwefelquellen an der Erdoberfläche: die Oberflächenströmungen der mit den verschiedenen Emissionstypen im Zusammenhang stehenden Schwefelverbindungen wurden bestimmt. Hierdurch wurde nicht nur die Bedeutung jeder Quellensorte betont, sondern ebenfalls für jede dieser Oberflächenemissionen die mehrheitlichen Schwefelverbindungen herausgestellt. Kapitel 2 behandelt sodann den Werdegang dieser Schwefelverbindungen nach ihrer Emission in die Erdatmosphäre. Hierfür wurde ein chemisches Schema in ein eindimensionales atmosphärisches Modell eingebaut, um die senkrechten Konzentrationsschwankungen der Schwefelverbindungen in der Atmosphäre errechnen zu können. Sodann schätzten wir den gesamten Schwefelhaushalt in der Atmosphäre, um eine Unterscheidung zu schaffen zwischen den die Troposphäre und den die Stratosphäre beeinflussenden Schwefelverbindungen. Kapitel 3 wurde eine zweidimensionale (Breite-Höhe) Studie der Schwefelverbindungen in der Atmosphäre gewidmet, um deren Rolle in jeder Hemisphäre beschreiben zu können; die errechneten Ergebnisse wurden sodann mit den Beobachtungsdaten verglichen. Kapitel 4 enthält eine zweidimensionale Studie der Negativionen. Hierin konstruierten wir ein auf die Reaktionen zwischen negativen Ionen und neutralen chemischen Verbindungen in der Atmosphäre gegründetes chemisches Schema. Hierdurch konnten wir die atmosphärische Verteilung der Negativionen bewerten. Im Kapitel 5 haben wir die sulfatierten Aerosole in der Stratosphäre untersucht sowie die Mechanismen, die zu ihrer Bildung führen und ihre Rolle in der Stratosphäre. Im letzten Kapitel (Kapitel 6) haben wir anhand dieses Modells die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre studiert. So analysierten wir z.B. die chemische Wirkung eines intensiven vulkanischen Ausbruches auf der Ozonsäule ( $O_3$ ) während der ersten drei Entwicklungsmonate einer aus  $SO_2$  gebildeten stratosphärischen vulkanischen Wolke. Dabei galt unser Interesse sowohl der homogenen als auch der heterogenen Phase der die Wolke bildenden sulfatierten Aerosole auf die Konzentrationsschwankung der wichtigsten Chemieverbindungen in der Atmosphäre ausgeübt haben. In einer anderen Anwendung unseres Modelles wollten wir die Wirkung der derzeitigen anthropogenen Schwefelemissionen an der Oberfläche auf die Konzentration der Schwefelverbindungen in der Atmosphäre eruieren. Die Entwicklung der Atmosphäre seit der vorindustriellen Zeit wurde ebenfalls geschätzt, um die anthropogenen industriebedingten Schwefelemissionen zu quantifizieren. Endlich wurde ebenfalls die Wirkung der Luftfahrtemissionen auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre untersucht.

**Université Libre de Bruxelles**

**Faculté des Sciences**

**Modélisation du cycle du soufre  
dans l'atmosphère terrestre : constituants  
soufrés neutres, ionisés et aérosols sulfatés**

**par**

**Abdel Rhani Boucham**

**Thèse présentée en vue de l'obtention  
du grade de Docteur en Sciences**

**Année académique 1995-1996**

## Remerciements

Ces travaux de recherche ont été effectués dans leur majeure partie à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Ackerman, directeur de l'IASB, qui m'a accueilli avec une grande courtoisie au sein de son institut.

J'adresse mes vifs remerciements tout particulièrement à mon directeur de thèse Guy Brasseur qui n'a épargné aucun effort pour m'aider à accomplir ces travaux scientifiques. Guy Brasseur, directeur de la division de la chimie atmosphérique "ACD" à Boulder, m'a permis de faire plusieurs séjours aux Etats-Unis afin de collaborer avec le groupe de modélisation du "National Center for Atmospheric Research" à Boulder Colorado. A nouveau, j'aimerais lui exprimer ma profonde gratitude.

Durant mes séjours au NCAR, j'ai beaucoup apprécié les discussions fructueuses que j'ai eues avec C. Granier. A cette occasion, je tiens à la remercier. En effet, je suis très reconnaissant de l'attention qu'elle a portée à mes travaux, ses conseils ont été d'un intérêt capital pour la thèse. Je tiens aussi à remercier le personnel de la division de la chimie atmosphérique "ACD" pour l'aide occasionnelle dont j'ai bénéficié, grâce aux discussions avec X. Tie, D. Erickson, S. Walter, G. Tyndall, F. Eisele et A. Fried. Je remercie P. Ginoux, J.F. Lamarque et D. Hauglustaine d'avoir accepté de lire quelques chapitres de ma thèse, leurs remarques étaient utiles.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à tout le personnel de l'IASB, leur gentillesse à mon égard était exemplaire. Ma gratitude s'adresse à E. Arijs, P. Simon, M. Nicolet, C. Nicolis et G. Kockarts. J'ai beaucoup apprécié les conseils de E. Arijs, l'un des pionniers qui mesurent les ions atmosphériques. Je tiens aussi à souligner l'aide occasionnelle des dessinateurs A. Simon et J. Schmitz, de même, je remercie C. Lippens, D. Fonteyn, J.F. Müller, D. Moreau, P. Friedlingstein, M. Roth, D. Gillotay, M. Jaumin, E. Rigo, M. De Mazière, M. Van Roozendaal, C. Hermans et d'autres pour leur sympathie et leur disponibilité durant mon séjour à l'IASB.

Mes remerciements s'adressent aussi à la Communauté Française de Belgique qui a financé en partie ces recherches via l'octroi d'une bourse d'étude de coopération avec le Ministère de l'Energie et des Mines Marocain. A cette occasion, j'adresse mes sincères remerciements à ce Ministère.

Boulder Colorado, le 22 mai 1995.

A.R. Boucham.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	1
<b>1. Sources atmosphériques du soufre à la surface terrestre</b>	8
1.1. Introduction	9
1.2. Sources naturelles non-biologiques des émissions du soufre	10
1.2.1. <i>Emissions volcaniques du soufre</i>	10
1.2.2. <i>Autres émissions naturelles du soufre</i>	14
1.3. Sources naturelles biologiques des émissions du soufre	15
1.3.1. <i>Emissions du soufre provenant de la végétation</i>	15
1.3.2. <i>Emissions du soufre par les sols</i>	20
1.3.3. <i>Emissions océaniques du soufre biologique</i>	24
1.3.4. <i>Résumé des émissions biologiques du soufre</i>	30
1.4. Sources anthropiques du soufre	33
1.4.1. <i>Emissions du soufre d'origine industrielle</i>	33
1.4.2. <i>Emissions du soufre dues à la combustion de la biomasse</i>	39
1.5. Résumé des émissions globales du soufre	43
1.6. Conclusions	47
<b>2. Processus chimiques affectant le soufre dans l'atmosphère</b>	49
2.1. Introduction	51
2.2. Chimie du soufre dans l'atmosphère terrestre	52
2.2.1. <i>L'oxysulfure de carbone (COS)</i>	52
2.2.2. <i>Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)</i>	53
2.2.3. <i>L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S)</i>	53
2.2.4. <i>Le sulfure de diméthyle (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)</i>	54
2.2.5. <i>Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)</i>	55
2.2.6. <i>L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</i>	56
2.3. Modèle chimique pour l'étude du soufre dans l'atmosphère	59
2.4. Résultats et discussions	69
2.5. Conclusions	85

<b>3. Etude bidimensionnelle des composés soufrés neutres dans la stratosphère</b>	87
3.1. Introduction	89
3.2. Modèles pour l'étude des composés soufrés	89
3.3. Conditions initiales et limites des composés soufrés neutres	90
3.4. Le soufre dans l'atmosphère actuelle	92
3.5. Conclusions	130
<b>4. Etude bidimensionnelle des composés soufrés ionisés dans la stratosphère</b>	131
4.1. Introduction	133
4.2. Sources d'ionisation dans l'atmosphère	133
4.3. Réactions chimiques des ions négatifs	134
4.4. Modèle numérique utilisé	141
4.5. Résultats et discussions	145
4.6. Conclusions	174
<b>5. Aérosols sulfatés dans la stratosphère</b>	175
5.1. Introduction	177
5.2. Mécanismes de formation des aérosols sulfatés	178
5.3. Processus physico-chimiques des aérosols sulfatés dans la stratosphère	179
5.4. Perturbations volcaniques	190
5.5. Conclusions	191
<b>6. Perturbations atmosphériques par les composés soufrés</b>	192
6.1. Introduction	193
6.2. Perturbations volcaniques	194
6.2.1. <i>Perturbation de la chimie homogène</i>	194
6.2.2. <i>Effet d'une éruption volcanique intense</i>	200
6.3. Perturbations liées à l'activité humaine	209
6.3.1. <i>Impact des émissions industrielles</i>	209
6.3.2. <i>Période préindustrielle</i>	215
6.3.3. <i>Impact du trafic aérien</i>	231
<b>Conclusion générale</b>	243
<b>Annexe 1</b>	250
<b>Annexe 2</b>	256
<b>Annexe 3</b>	266
<b>Bibliographie</b>	269

# Introduction générale

L'atmosphère de la terre est constamment en évolution. Cette évolution est fondée sur le renouvellement permanent de sa composition chimique, elle-même déterminée par les processus physico-chimiques de l'atmosphère, les émissions de composés chimiques provenant de différents écosystèmes terrestres, les dépôts secs et humides à la surface, le dégazage aux sommet de l'atmosphère (surtout pour l'hydrogène atomique) etc ... D'autres facteurs, externes au système terre-atmosphère, ont un effet sur la composition chimique de l'atmosphère: il s'agit de la radiation solaire de courte longueur d'onde, du rayonnement cosmique etc ... Des processus à la fois dynamiques et chimiques tels que l'évaporation et la formation des nuages contrôlent l'humidité de l'air dans l'atmosphère et influencent la répartition des champs de température et de pression qui déterminent à leur tour la vitesse des vents qui sont responsables de la dynamique de l'atmosphère via la circulation atmosphérique générale.

La répartition verticale de la température conduit à une subdivision de l'atmosphère terrestre en plusieurs couches atmosphériques. La couche atmosphérique la plus proche de la surface est appelée la troposphère; elle s'étend du sol à la tropopause, dont l'altitude moyenne est d'environ 18 km à l'équateur, 12 km aux latitudes moyennes et 8 km aux pôles. La troposphère abrite 90% de la masse atmosphérique et c'est dans cette couche de l'atmosphère que la plupart des nuages se développent. La température dans la troposphère décroît lorsqu'on s'éloigne de la surface terrestre. La stratosphère qui se trouve au-dessus de la troposphère, s'étend jusqu'à 50 km d'altitude. Dans la stratosphère, les échanges verticaux de masse sont lents; c'est pourquoi, les constituants chimiques ont tendance à être disposés en strates (couches) ce qui explique le nom attribué à cette zone de l'atmosphère. Au-dessus de la tropopause la température augmente jusqu'à la stratopause qui constitue une surface de transition vers la mésosphère. Cette augmentation de la température est due à la présence de l'ozone qui absorbe les radiations solaires de courte longueur d'onde. Dans la mésosphère, la température diminue en allant vers la mésopause (vers 85 km d'altitude) qui constitue la surface de transition entre la mésosphère et la thermosphère.

## **Les composés soufrés dans l'atmosphère**

Le soufre est un élément chimique qui se retrouve partout dans la planète Terre. Il est abondant dans la lithosphère (dans les roches sous forme de cristaux de sulfures et de sulfates), dans l'hydrosphère (lacs, rivières et océans sous forme de sulfates) et dans l'atmosphère sous forme de composés soufrés gazeux (principalement DMS, DMDS, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS, SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et aérosols sulfatés. Le soufre constitue une substance nutritive pour les végétaux et les animaux, et représente donc un élément important de la biosphère. Il est incorporé dans les acides aminés (par exemple la cystéine et la méthionine) qui forment les protéines organiques responsables de la vie sur terre. Les émissions de composés soufrés volatiles par la biosphère continentale sont dues aux émissions végétatives lors de l'assimilation des sulfates par les végétaux. Ce soufre est aussi émis lors de la décomposition bactérienne dans les sols et terres humides lorsque les conditions sont anaérobiques. Quant au rôle des océans, il a été mis en évidence lors de l'étude du cycle géochimique du soufre. Ce cycle fait intervenir l'érosion des roches continentales, suivi du transport des matériaux d'érosion (sulfates dissous) par les rivières vers les océans où s'effectue la sédimentation marine. Les couches sédimentaires renfermant les dépôts marins vont émerger en surface lors des processus tectoniques géologiques. Ces sédiments peuvent alors subir à nouveau l'érosion. Comme les rivières semblent transporter davantage de soufre (100 Tg S/an; Ivanov et Freney, 1983) vers les océans que la quantité de soufre issue lors des processus d'érosion (33-42 Tg S/an; Lein, 1983), il doit nécessairement exister des sources supplémentaires. Les émissions volcaniques de soufre, à elles seules, ne peuvent expliquer cette différence. Par contre, une source océanique de composés soufrés volatiles qui sont transportés vers les continents, permet de boucler le bilan global.

Parmi les composés soufrés de l'atmosphère qui ont attiré l'attention des scientifiques, il y a, d'une part, les espèces chimiques soufrées à l'état gazeux, mais aussi ceux qui sont à l'état liquide et sous forme d'aérosols (particules à l'état liquide ou solide en suspension dans l'air). Ces constituants soufrés caractérisent chaque type de source du soufre, comme nous le constaterons dans ce qui suit.

\* L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S) est un composé chimique volatile émis à la fois par la végétation lors de l'assimilation des sulfates, par les sols sous l'effet de processus biologiques dans les conditions anaérobiques et aussi lors des émissions volcaniques.

\* Le sulfure de diméthyle (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ou DMS), identifié au laboratoire en 1935 par Hass, est émis par les algues marines '*polysiphonia fastigiata*'. Le précurseur du DMS est le DMSP (diméthyle sulfoniopropionate); ce dernier a été isolé dans cette même algue par Challenger et Simpson (1948). Le DMSP permet de rétablir l'équilibre entre la pression osmotique intracellulaire des algues et la pression aquatique du milieu environnant [Vairavamurthy et al., 1985]. Une fois que le DMSP subit un clivage enzymatique, il libère du DMS et d'autres substances chimiques (tel que l'acide acrylique), voir Dacey et Blongh (1987). Le DMS a été découvert dans les océans par Lovelock et ses collaborateurs en 1972. Mais sa découverte dans

l'atmosphère marine revient à Maroulis et Bandy (1977). Le DMS est aussi émis dans l'atmosphère par certains phytoplanctons marins.

\* Le disulfure de diméthyle ( $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$  ou DMDS) est émis dans la biosphère continentale par les végétaux lors de l'assimilation des sulfates et par les sols lors de la décomposition bactérienne anaérobie. Ces émissions de DMDS (ainsi que celles du méthyle mercaptan qui est un composé soufré très peu abondant dans l'atmosphère) sont relativement faibles dans l'atmosphère [Andreae, 1992].

\* Le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) a été découvert par Lovelock, en 1974, dans les océans [Lovelock, 1974a]. Sa découverte dans la basse troposphère revient à Sandalls et Penkett (1977). Le  $\text{CS}_2$  est émis par les océans, par les sols, par les végétaux et à la suite des activités humaines.

\* L'oxysulfure de carbone (COS ou OCS) a été découvert dans l'atmosphère par Hanst et ses collaborateurs en 1975. Autrefois, on considérait les océans comme étant le puits principal pour le COS [Turco et al., 1980; Johnson, 1981]; actuellement, les surfaces océaniques sont considérées comme des sources importantes pour cette espèce chimique [Ferek et Andreae, 1984; Khalil et Rasmussen, 1984; Mihalopoulos et al., 1991]. Le COS possède à la fois des sources naturelles (végétation, sols et océans) et anthropiques (activités industrielles et combustion de la biomasse). Le vrai puits pour COS est le dépôt sec à la surface terrestre [Goldan et al., 1988; Mihalopoulos et al., 1989a] et sa photodissociation dans la stratosphère.

\* Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) n'est pas émis directement dans l'atmosphère par les émissions biologiques (végétation, sols et océans). Par contre, il est injecté par les volcans, les activités industrielles et la combustion de la biomasse. Les sources liées à la combustion industrielle et domestique sont considérablement plus élevées que les sources naturelles.

\* L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ne possède pas de flux à la surface de la terre [Golombek et Prinn, 1993]; jusqu'à présent sa concentration en phase gazeuse n'a pas été mesurée directement dans l'atmosphère, les seules mesures qui existent sont des mesures indirectes basées sur la chimie des ions négatifs. L'acide sulfurique représente le composé soufré final dû à l'oxydation des autres composés soufrés gazeux dans l'atmosphère. Cette espèce chimique est abondante en phase gazeuse surtout dans la stratosphère. Il contribue directement à la formation des aérosols sulfatés. Dans la troposphère,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est abondant en phase liquide dans les gouttes de pluie, c'est ce qui caractérise les pluies acides.

\* Les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont produits dans l'atmosphère par l'oxydation des espèces soufrées à l'état gazeux. Une fois dissout dans les gouttelettes d'eau des nuages, le  $\text{SO}_2$  est transformé en sulfates; il en est de même pour l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lors des processus chimiques hétérogènes (condensation et nucléation) qui peuvent représenter une source pour les sulfates. Les sulfates sont aussi émis directement lors des éruptions volcaniques.

\* Les aérosols sulfatés jouent un rôle important pour la chimie atmosphérique. Les premiers modèles atmosphériques qui ont étudié les aérosols sulfatés sont ceux de Junge et ses collaborateurs en 1961 et ceux de Kritz en 1975. Le  $\text{SO}_2$  est vraisemblablement le précurseur des aérosols sulfatés dans la stratosphère; mais son origine stratosphérique est restée longtemps incertaine. Pour Junge (1974), par exemple, la présence de  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère était due à un transport vertical de ce gaz de la troposphère vers la stratosphère. En 1976, Crutzen a cependant montré [Crutzen, 1976] que la présence du  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère est due principalement à la photodissociation de COS. Actuellement, il est établi que la formation des aérosols sulfatés dans la stratosphère se fait par oxydation chimique de COS en période de faible activité volcanique, et par injection de grandes quantités de  $\text{SO}_2$  lors de grandes éruptions volcaniques (par exemple Mt Pinatubo en 1991). En comparant 20 ans de données sur les aérosols stratosphériques, Hofmann et Rosen (1980) ont montré qu'il existait vraisemblablement une augmentation annuelle de 9% dans la concentration d'aérosols stratosphériques; les aérosols sulfatés d'origine volcanique auraient augmenté, dans l'hémisphère nord (latitudes moyennes), à raison de  $5 \pm 2\%$  par an pendant les 10 dernières années [Hofmann, 1990].

#### \* La couche de Junge

La présence de particules dans la basse stratosphère a été mise en évidence, pour la première fois, par Gruner et Kleinert (1927). Ce n'est qu'en 1961 que des échantillons de ces particules ont été étudiés par Junge et ses collaborateurs (1961), à l'aide de sondages par ballon. Ces chercheurs ont montré que les aérosols stratosphériques sont formés de particules de sulfates ayant une taille de l'ordre du submicron (0,05-0,2  $\mu\text{m}$ ). Depuis lors, les connaissances sur cette couche stratosphérique ne cessent de s'améliorer grâce aux mesures par satellites et par d'autres techniques de mesures (exemple lidar, radiomètres etc ..). La couche de Junge se situe entre 10 et 25 km d'altitude et recouvre l'ensemble du globe. Les aérosols qui forment cette couche doivent être considérés comme partie intégrante du cycle naturel global du soufre dans l'atmosphère.

#### \* Les ions négatifs

Le soufre dans la stratosphère peut également se trouver sous forme d'ions surtout négatifs. Ceux-ci ont fait l'objet de mesures par spectrométrie de masse. Parmi ces mesures, citons celles de Arnold et Fabian (1980), Viggiano et Arnold (1981a). Arnold et Henschen (1981) ont montré que dans la stratosphère ces ions se présentaient sous forme d'amas ('cluster') composés de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , et d'autres gaz. La composition précise de ces ions a été déterminée notamment par Arijs et al. (1982, 1983, 1985), Schlager et Arnold (1986, 1987) et Ingels et al. (1987).

## **Pourquoi l'étude des composés soufrés ?**

Les activités humaines ont conduit à une augmentation de l'émission globale du soufre d'un facteur 3 depuis le début du siècle [Langner et al., 1992]. Ces émissions de composés

soufrés influencent en permanence la composition chimique de l'atmosphère; de plus, le soufre atmosphérique pourrait affecter le climat et donc la qualité de vie sur la terre. Depuis 1950, on a constaté une augmentation de la pollution de l'atmosphère dans l'Arctique: ainsi 80% de soufre présent dans cette région serait dû aux sources anthropiques situées en Europe [Nriagu et al., 1991]. Ces émissions anthropiques du soufre ont pour conséquence directe une augmentation en Europe et en Amérique du nord du nombre des maladies respiratoires, dues à la concentration élevée du SO<sub>2</sub> et des sulfates, surtout en présence de brouillard. Dans ces régions du monde, les concentrations des composés soufrés (et d'autres polluants chimiques) sont mesurées de façon quotidienne, à titre préventif. Certains pays (l'Angleterre et les Etats Unis) ont interdit l'utilisation domestique du charbon non traité (qui n'a pas subi l'extraction des composés soufrés polluants). Des techniques récentes ont été utilisées dans les installations industrielles pour limiter la production de ces polluants chimiques et ont contribué à une diminution relative des émissions de composés soufrés en Europe et en Amérique du nord. Malgré ces mesures, les concentrations de composés soufrés près de la surface dépassent parfois les normes fixées par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Sur le plan climatique, des observations ont souligné des refroidissements de la température moyenne à la surface de la Terre de 0,5 °C à 1 °C [Slinn, 1991], à la suite des éruptions volcaniques, qui peuvent injecter d'importantes masses de soufre dans l'atmosphère. Dans une atmosphère claire (sans nuages) les aérosols sulfatés, provenant de l'oxydation de SO<sub>2</sub> d'origine anthropique, rétrodiffusent les radiations solaires; une partie de ces radiations est perdue vers l'espace, ce qui entraîne une diminution de l'irradiance solaire au niveau de la surface terrestre et contribue à un refroidissement du climat [Lelieveld et Heintzenberg, 1992]. Les travaux de Charlson et al. (1991) ont calculé une variation moyenne du forçage radiatif de -1,1 Wm<sup>-2</sup> dans l'hémisphère nord sous l'effet du soufre d'origine anthropique. Cette valeur est comparable, mais de signe opposé, à l'effet du forçage radiatif du CO<sub>2</sub> actuel par rapport à sa valeur préindustrielle [+1,5 Wm<sup>-2</sup> d'après IPCC, 1990].

En outre, tout changement dans la concentration des aérosols sulfatés, provenant de l'oxydation des composés soufrés, pourrait entraîner une variation de la concentration des noyaux d'Aitken (CCN) dans les nuages au niveau de la troposphère, et donc avoir un effet supplémentaire sur le climat [Nguyen et al., 1983; Charlson et al., 1987]. En effet, l'augmentation de la concentration des aérosols sulfatés, qui représentent une source chimique pour les noyaux de condensation, pourrait entraîner une augmentation de l'albédo des nuages, et donc une augmentation de la rétrodiffusion de la lumière solaire [Charlson et al., 1991]. Un tel effet devrait également modifier les taux de photodissociation moléculaire [Bekki et al., 1993].

Dans les zones industrielles du monde, les sulfates, issus des émissions de SO<sub>2</sub> et de son oxydation dans les nuages, conduisent à la présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les pluies, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'acidité des précipitations. Ces perturbations, observées par exemple au nord de l'Europe et à l'est de l'Amérique du nord [Calvert et al., 1985], provoquent des dommages importants aux écosystèmes terrestres: elles détruisent les forêts, augmentent l'acidité des sols et des lacs [Langner et Rodhe, 1991]. Notons que le trafic aérien, qui ne cesse

d'augmenter, pourrait constituer une source non négligeable d'aérosols sulfatés dans la haute troposphère et la basse stratosphère (9-12 km) [Hofmann, 1991].

Les aérosols sulfatés présents dans la stratosphère favorisent le déroulement des réactions chimiques hétérogènes sur leurs surfaces [Tolbert et al., 1988; Worsnop et al., 1988]. Des mesures effectuées aux latitudes moyennes dans l'hémisphère nord [Bais et al., 1985; Mantis et al., 1986; Dütsch, 1985] ont montré que l'ozone a diminué pendant la période 1982-1983, après l'éruption d'El Chichon (Mexique). Une baisse plus importante de la colonne d'ozone a été constatée après la récente éruption du volcan Pinatubo (Les Philippines) en juin 1991 [Grant et al., 1992; Schoeberl et al., 1993]. Les aérosols sulfatés, d'origine volcanique et ceux provenant des réactions de conversion hétérogène de  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , constituent des noyaux de condensation pour les PSC (nuages stratosphériques polaires) [Hamill et al., 1990]. Ces PSC favorisent l'activation des composés chlorés qui sont responsables de la destruction de  $\text{O}_3$  dans les régions polaires (comme le montre le chapitre 6). Toute perturbation importante de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) atmosphérique pourrait mettre en danger la vie sur Terre, car l'ozone joue un rôle vital en empêchant les radiations solaires nocives de courte longueur d'onde ( $\text{UV} < 310 \text{ nm}$ ) d'atteindre la surface de la terre.

## **Objectifs de ce travail**

Certains travaux ont déjà traité différents aspects du cycle du soufre à l'échelle globale dans l'atmosphère. Citons, par exemple, les travaux d'Erickson et al. (1991) qui ont étudié, à l'aide d'un modèle tridimensionnel (3-D), le cycle du soufre dans la troposphère, mais en ne considérant que 2 composés soufrés:  $\text{SO}_2$  émis par les continents et DMS ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) émis par les océans. Quant à Charlson et al. (1991), ils ont utilisé eux aussi un modèle 3-D pour calculer la répartition troposphérique des concentrations du  $\text{SO}_2$ , DMS et des sulfates ( $\text{SO}_4^-$ ) en se fondant sur le flux de  $\text{SO}_x = \text{SO}_2 + \text{SO}_4^-$  provenant des émissions anthropiques et volcaniques, le flux du DMS provenant des émissions océaniques et le flux de  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{S}$  émis par les sols et les plantes. Langner et Rodhe (1991) ont étudié, eux aussi, le cycle du soufre dans la troposphère en considérant les 3 composés soufrés:  $\text{SO}_2$ , DMS et  $\text{SO}_4^-$ , à l'aide d'un modèle global 3-D. En 1992, Spiro et al. (1992) ont présenté une estimation du flux surfacique des composés soufrés; ils ont considéré uniquement les émissions anthropiques et volcaniques de  $\text{SO}_2$  et les émissions biosphériques du DMS et  $\text{H}_2\text{S}$ . Ainsi ils ont probablement sous-estimé les émissions surfaciques du COS,  $\text{CS}_2$  et DMDS ( $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$ ) qu'ils ont jugé négligeables. En ce qui concerne la stratosphère, les travaux de Golombek et Prinn (1993) ont tenté d'expliquer le maintien de la couche de Junge (couche d'aérosols sulfatés stratosphériques) à l'aide d'un modèle 3-D. Leur étude n'a pas considéré les flux surfaciques des 3 composés soufrés choisis (COS,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mais plutôt des rapports de mélange observés au sol. Parmi les études qui ont traité des ions négatifs dans la stratosphère, citons l'étude de Brasseur et Chatel (1983) qui ont tenté, à l'aide d'un modèle unidimensionnel, d'expliquer le comportement des composés ioniques dans la stratosphère. Cette étude était, cependant, fondée sur un seul composé soufré qui est  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quant à Beig et al. (1993), ils ont effectué une étude bidimensionnelle de la concentration des



ions dans la stratosphère, mais cette étude a considéré un nombre limité d'ions négatifs et un schéma chimique simplifié des composés soufrés.

L'objectif de ce travail est de déterminer un bilan général du soufre dans l'atmosphère et d'étudier plus particulièrement les processus qui affectent cette espèce chimique dans la stratosphère. Nous examinerons donc l'évolution des composés soufrés de leur forme réduite vers leur forme oxydée, en portant une attention spéciale sur la formation d'ions négatifs soufrés et d'aérosols sulfatés au-dessus de la tropopause. Nous verrons, enfin, quel rôle les composés soufrés peuvent avoir en ce qui concerne l'évolution de l'atmosphère, et plus spécialement celle de l'ozone stratosphérique.

Dans ce but, nous proposons d'abord au chapitre 1 un inventaire des sources de soufre à la surface de la terre: nous déterminerons les flux surfaciques des composés soufrés liés aux différents types d'émissions. Nous soulignerons ainsi l'importance de chaque type de source et mettrons également en évidence les composés soufrés majoritaires pour chacune de ces différentes émissions surfaciques. Dans le chapitre 2, nous traiterons du devenir de ces composés soufrés, une fois émis dans l'atmosphère terrestre. Pour cela nous avons établi un schéma chimique qui sera incorporé dans un modèle atmosphérique uni-dimensionnel afin de calculer les variations verticales de la concentration des composés soufrés dans l'atmosphère. Nous évaluerons le bilan global du soufre dans l'atmosphère, de façon à distinguer les composés soufrés ayant une influence dans la troposphère et dans la stratosphère. Le chapitre 3 est consacré à une étude bidimensionnelle (latitude-altitude) des composés soufrés dans l'atmosphère, afin de rendre compte du rôle de ceux-ci dans chaque hémisphère; nous comparerons nos résultats calculés avec les données d'observation. Une étude bidimensionnelle des ions négatifs sera présentée au chapitre 4. Dans cette étude, nous présenterons un schéma chimique fondé sur les réactions entre les ions négatifs et les composés chimiques neutres de l'atmosphère. Cela permettra d'évaluer la distribution atmosphérique des ions négatifs. Au chapitre 5, nous étudierons les aérosols sulfatés dans la stratosphère, les mécanismes de formation de ces aérosols sulfatés et de leur rôle dans la stratosphère. Dans le dernier chapitre (chapitre 6) nous appliquerons notre modèle à l'étude de l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère. Nous analyserons par exemple l'effet chimique d'une éruption volcanique intense sur la colonne d'ozone ( $O_3$ ) pendant les 3 premiers mois de l'évolution d'un nuage volcanique stratosphérique, formé de  $SO_2$ . Nous nous intéresserons à la fois aux effets en phase homogène et en phase hétérogène des aérosols sulfatés formant le nuage sur la variation des concentrations des principaux composés chimiques de l'atmosphère. Une mise en évidence du rôle des émissions anthropiques actuelles du soufre, à la surface, sur la concentration des composés soufrés dans l'atmosphère constituera une autre application de notre modèle. Nous estimerons également l'évolution de l'atmosphère depuis la période préindustrielle, de façon à quantifier l'effet des émissions anthropiques du soufre dues à l'industrialisation. Enfin, l'effet des émissions dues au trafic aérien sur la composition chimique de l'atmosphère sera étudié.

# **Chapitre 1**

## **Sources atmosphériques du soufre à la surface terrestre**

## 1.1. Introduction

Les émissions du soufre alimentent en permanence l'atmosphère en lui fournissant des composés soufrés tels que l'anhydride sulfureux ( $\text{H}_2\text{S}$ ), l'oxysulfure de carbone (COS), le sulfure de diméthyle ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  ou DMS), le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le disulfure de diméthyle ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  ou DMDS) et les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Pour la plupart des constituants soufrés la concentration dans l'atmosphère dépend étroitement, en plus des processus de production et de perte chimiques et photochimiques ainsi que des processus dynamiques, de la distribution géographique des sources. C'est ainsi que la plupart de ces espèces chimiques vont se transformer en sulfates (sels de l'acide sulfurique) selon plusieurs étapes chimiques et photochimiques.

Il faut distinguer entre deux types de polluants chimiques: les polluants primaires qui sont émis directement par les sources et les polluants secondaires qui sont formés dans l'atmosphère par des réactions chimiques et photochimiques, à partir des polluants primaires. Ainsi, le  $\text{SO}_2$  peut être considéré à la fois comme polluant primaire et secondaire dans l'atmosphère, puisqu'il est à la fois émis vers l'atmosphère et produit lors des réactions chimiques à partir d'autres composés soufrés.

La plupart des études antérieures (voir introduction générale) n'ont traité qu'imparfaitement les émissions de l'ensemble des constituants soufrés à l'échelle globale. La plupart de ces études se sont contentées d'estimer les émissions des composés soufrés dominants, principalement dans les régions industrielles. Certains constituants soufrés dont les émissions sont moins dominantes jouent cependant un rôle important dans l'atmosphère puisque leurs durées de vie sont relativement élevées. C'est le cas, par exemple, du COS et du  $\text{CS}_2$ . Selon Turco et al. (1981) le COS représente la plus grande réserve du soufre dans la troposphère [voir aussi Warneck, 1988]. Et c'est Crutzen qui, en 1976, a émis l'hypothèse que durant les périodes non volcaniques, le COS permet le maintien de la couche des aérosols sulfatés stratosphériques appelée couche de Junge. Ainsi le COS est considéré comme la source majeure du soufre dans la basse stratosphère. L'objectif de ce chapitre est donc d'établir un inventaire complet des sources des composés soufrés par l'océan, la biosphère continentale et les activités humaines. On portera son attention sur les composés qui pénètrent dans la stratosphère, sans négliger pour autant les composés qui interviennent dans les processus troposphériques. Ainsi, nous proposerons un modèle des sources de soufre qui va nous permettre de construire des cartes d'émission à résolution de  $5 \times 5$  degrés (en latitude et longitude) tout en prenant en considération les variations saisonnières. Ces cartes de flux de soufre pourront servir de conditions initiales pour les modèles atmosphériques. Elles seront utilisées pour étudier la chimie du soufre dans l'atmosphère (voir chapitre 2). Des moyennes zonales seront effectuées pour adapter les flux calculés à la

dimensionnalité des modèles atmosphériques utilisés.

Dans ce chapitre 1, il sera d'abord question des émissions naturelles. Parmi les émissions naturelles de soufre, nous avons à distinguer entre les émissions naturelles d'origine biologique et les émissions naturelles d'origine non-biologique. Parmi les émissions naturelles d'origine biologique, nous retiendrons les émissions du soufre par les sols, la végétation et par les océans. Les émissions du soufre provenant des volcans, les émissions de sulfates salés provenant des embruns de mer et les émissions de soufre dues à l'érosion éolienne dans les régions terrestres arides (déserts) sont considérées comme sources naturelles d'origine non-biologique. On évaluera la quantité du soufre d'origine naturelle non-biologique qui est émise vers l'atmosphère chaque année. De même on déterminera les principaux constituants soufrés qui dominent ce type d'émission. Nous aborderons ensuite les émissions du soufre par les sources biologiques, en particulier les émissions provenant des océans, de la végétation et des sols. Nous identifierons également les constituants soufrés qui jouent un rôle majeur pour ce type d'émission. On déterminera enfin les différentes quantités de soufre émises par les différentes sources anthropiques et les émissions de soufre provenant de la combustion de la biomasse.

## **1.2. Sources naturelles non-biologiques des émissions du soufre**

Dans cette section, nous allons évaluer la quantité de soufre d'origine naturelle non-biologique émise vers l'atmosphère chaque année. Nous nous intéresserons surtout aux émissions volcaniques puisque c'est la seule source naturelle qui émette des composés soufrés à l'état gazeux en même temps que des sulfates sous forme de particules. Nous mentionnerons, cependant, les autres émissions naturelles non-biologiques du soufre atmosphérique.

### **1.2.1. Les émissions volcaniques du soufre**

Il y a deux grandes catégories de volcans sur la surface terrestre: d'une part des volcans éteints qui ne présentent plus d'éruption ni de mobilité de magma et d'autre part des volcans qui sont en activité et qui entrent occasionnellement en éruption. Pour plus d'information sur les activités volcaniques, on se référera à l'article de Berresheim et Jaeschke (1983) ainsi que Boucham (1990). Les composés soufrés émis par les volcans sont essentiellement le  $\text{SO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{S}$  sous forme gazeuse. Il faut également considérer les émissions de particules de sulfates ( $\text{SO}_4^-$ ).

Certaines études se sont intéressées aux émissions du soufre en étudiant les coulées de lave provenant du magma. C'est le cas par exemple de Lein (1983). D'autres auteurs ont estimé ces émissions en analysant les gaz émis, pendant les éruptions, à l'aide de spectromètre [Berresheim et Jaeschke, 1983]. Dans notre approche, nous nous sommes limités aux émissions du soufre pendant la phase non éruptive des volcans et plus spécialement la phase post éruptive qui est dominée par des émissions de composés soufrés selon des processus de fumage (fumerolles). Les émissions de soufre pendant la phase post éruptive semblent, au total, être plus importantes que les émissions occasionnelles de soufre pendant la phase éruptive de quelques volcans. En effet, Berresheim et Jaeschke (1983) ont déterminé une émission globale moyenne

du soufre de l'ordre de 1 Tg S/an (sous forme de  $\text{SO}_2$ ) pour la contribution des éruptions volcaniques, alors qu'ils ont calculé une valeur 8 fois plus élevée pour les émissions de soufre durant les phases post éruptives. Il faut ajouter que les éruptions volcaniques sont aléatoires et que, donc, les émissions correspondantes varient fortement d'une éruption à l'autre. Dans le cas du volcan Pinatubo (les Philippines) qui a été inactif pendant 635 ans, une éruption intense s'est produite en Juin 1991 et a émis probablement 20 MT de soufre dans la stratosphère en quelques jours. Pendant leur phase de fumage, qui peut durer plusieurs années [Hobbs et al., 1982], les volcans libèrent différents gaz en raison de la fusion des matériaux solides terrestres contenus dans le magma.

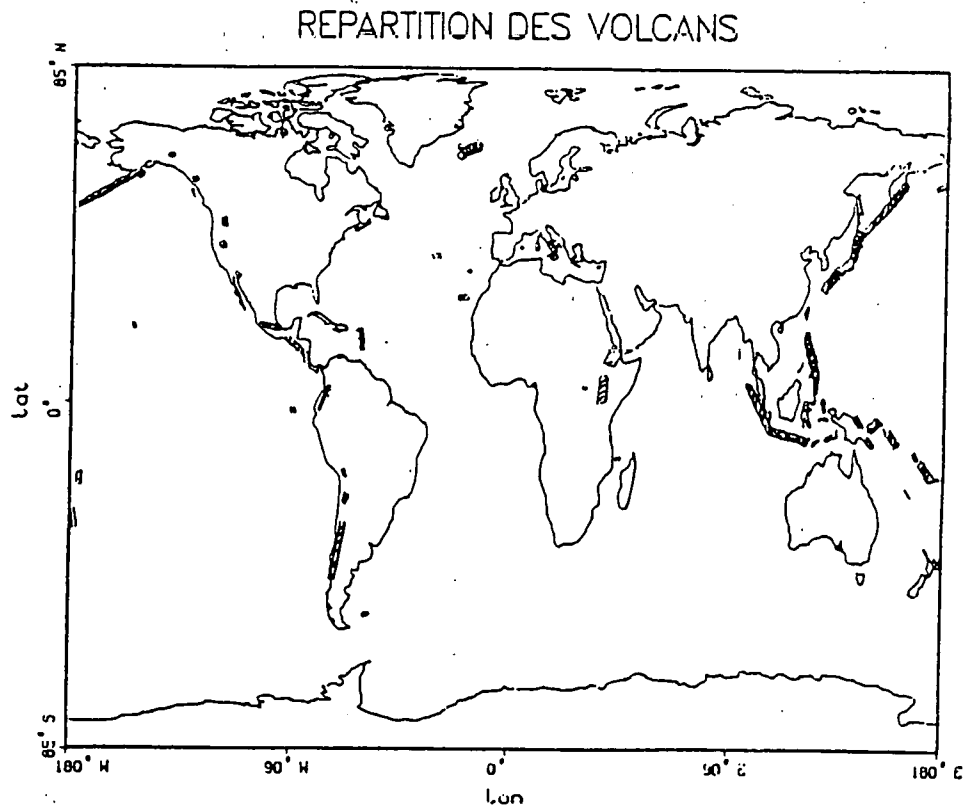


Figure 1.1. Répartition géographique des volcans.

En consultant des cartes géologiques et géographiques [dans 'The Times Atlas of the World, 1972] nous avons pu relever 380 volcans qui sont actifs et qui sont le plus souvent répartis le long des contours des continents (voir figure 1.1). On constate qu'il y a une concentration élevée de ces volcans dans l'hémisphère nord; mais c'est surtout à proximité de l'équateur que ces derniers sont les plus nombreux.

Nous avons adopté, pour les facteurs moyens d'émission volcanique du soufre, les valeurs mesurées par Hobbs et al. (1982) dans le volcan du Mont St Helens durant ses phases post éruptives:  $8 \times 10^{-1}$  kg SO<sub>2</sub>/sec,  $1 \times 10^{-1}$  kg H<sub>2</sub>S/sec et  $8 \times 10^{-1}$  kg SO<sub>4</sub><sup>-</sup>/sec pour SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> respectivement. Le facteur d'incertitude attaché à ces facteurs d'émission est d'au moins un facteur 2 (voir Hobbs et al., 1982). Devant le manque de données concernant les émissions du soufre par l'ensemble des volcans, nous avons étendu les valeurs mesurées par Hobbs et al. (1982) à l'ensemble des volcans que nous avons recensés. Ceci constitue évidemment une approximation des émissions et, vu la rareté des données de mesure, ne représentera donc pas de manière précise la quantité du soufre émise réellement par les volcans.

Le flux global annuel du SO<sub>2</sub> volcanique que nous déduisons (en tenant compte du nombre de volcans et du facteur d'émission volcanique de SO<sub>2</sub>) est de 9,6 Tg SO<sub>2</sub>/an, ce qui est proche des valeurs trouvées par Cadle (1975) [7,5 Tg SO<sub>2</sub>/an] et par Stoiber et Jepsen (1973) [10 Tg SO<sub>2</sub>/an]. Quant à l'émission globale annuelle du H<sub>2</sub>S, elle serait de 1,2 Tg/an ce qui est en bon accord avec la valeur calculée par Stith et al. (1978) de [1 Tg H<sub>2</sub>S/an]. Enfin l'émission globale annuelle de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> est de 9,6 Tg SO<sub>4</sub><sup>-</sup>/an. Cette valeur est très proche des valeurs déterminées précédemment par Jaeschke et al. (1982) [10 (4-27) Tg SO<sub>4</sub><sup>-</sup>] et par Berresheim et Jaeschke (1983) [10 Tg SO<sub>4</sub><sup>-</sup>].

La contribution totale des volcans représente donc, selon notre estimation, une valeur de 9,1 Tg S/an [5,9 et 3,2 Tg S/an respectivement pour l'hémisphère nord et l'hémisphère sud], et est donc très proche de celle présentée par Spiro et al. (1992) [9,6 Tg S/an]. Les composés soufrés qui dominent ces émissions sont le SO<sub>2</sub> avec 53%, suivi par des particules de sulfates SO<sub>4</sub><sup>-</sup> avec 35% et finalement le H<sub>2</sub>S avec 12%. Une distribution selon la latitude des émissions volcaniques du soufre est portée sur la figure 1.2a. On constate qu'il y a une dominance des émissions dans l'hémisphère nord (près de l'équateur). Notre figure 1.2a présente quelques similitudes avec la figure 1.2b publiée par Spiro et al. (1992), et qui se base sur une moyenne des émissions pendant 9 ans. Etant donné la rareté des mesures volcaniques, il est clair que des efforts doivent être poursuivis surtout par les vulcanologues, afin d'établir un véritable inventaire de l'activité et des émissions des gaz de l'ensemble des volcans.

## 1.2 Sources naturelles non-biologiques

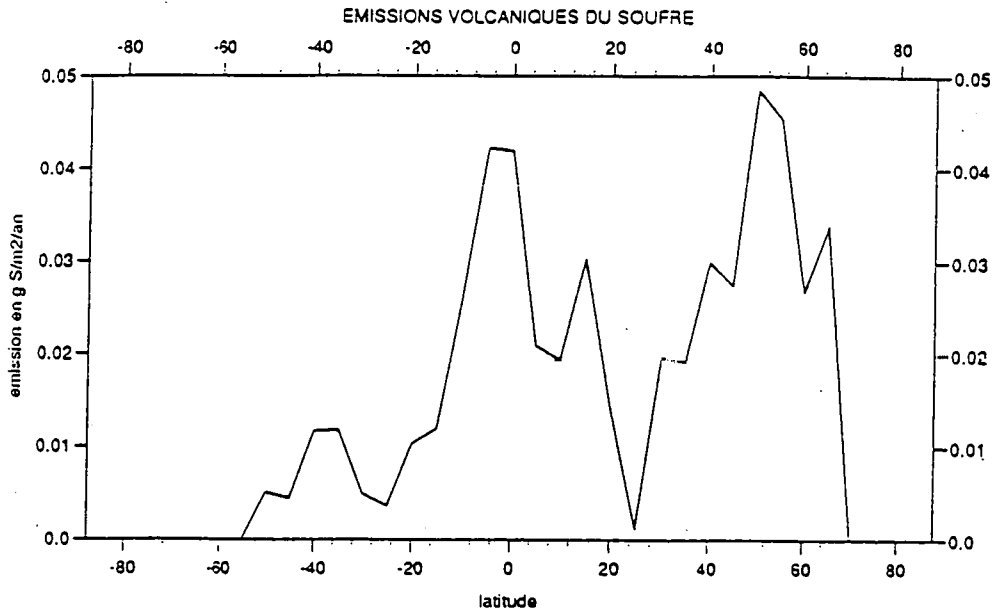


Figure 1.2a. Distribution selon la latitude des émissions volcaniques du soufre (cette étude).

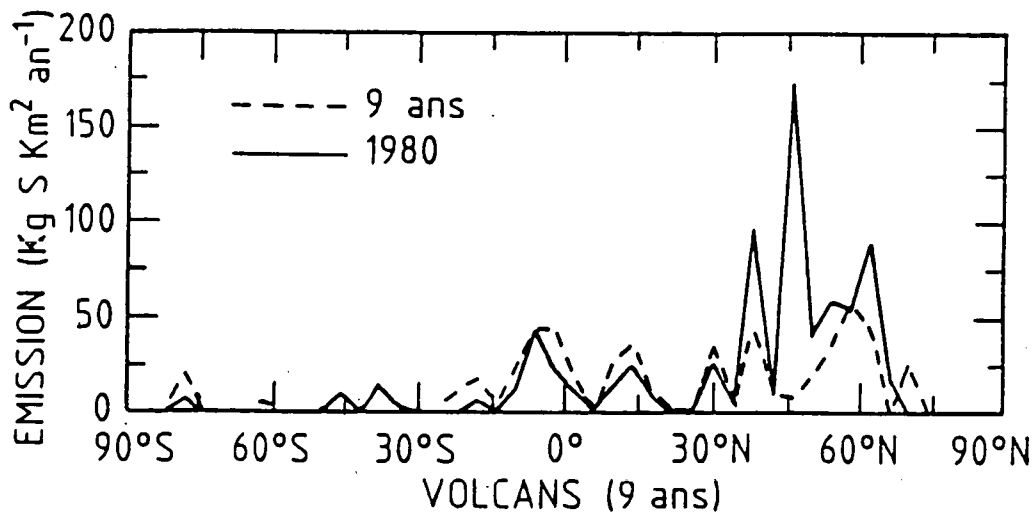


Figure 1.2b. Emissions volcaniques du soufre (Spiro et al., 1992).

### **1.2.2. Les autres émissions naturelles non-biologiques du soufre**

Les autres émissions naturelles (non-biologiques) de soufre proviennent de l'émission des aérosols marins lors de la formation des embruns de mer et les émissions provenant de l'érosion éolienne des régions désertiques (arides). Ces émissions du soufre représentent des émissions de particules de sulfates et non pas de gaz sulfurés. Dans la plupart des cas, ces particules de sulfates retombent en surface par les processus de lessivage humide et dépôt sec dans l'atmosphère, c'est à dire une précipitation par la pluie, le brouillard et des sédimentations au niveau de la surface terrestre.

#### **a) Emission des aérosols de sulfates salés**

Les aérosols sont de très fines particules contenant différentes substances chimiques. Ils peuvent être à l'état liquide (petites gouttelettes) ou sous forme de petits cristaux de glace. Ce sont les embruns de mer qui donnent naissance aux aérosols sulfatés salés, puisque c'est durant la formation de ces derniers qu'il y a un enrichissement en sulfate au sein de fines gouttelettes d'eau de mer en suspension au-dessus des vagues.

La formation des embruns de mer est surtout déterminée par le degré d'agitation des vagues. Des données sur la turbulence et l'intensité du vent sont donc nécessaires pour estimer ces émissions de sulfates. Les émissions des sulfates salés par les océans, dépendent aussi de la concentration en sulfate des océans. D'après Cullis et Hirschler (1980), celle-ci est relativement constante (0,27%), en rapport de mélange massique. L'émission globale des sulfates salés provenant des océans représente selon Andreae (1985) entre 40 et 300 Tg S/an, voir aussi Boucham (1992).

Pour réduire les incertitudes sur ce genre d'émission du soufre, il est souhaitable de se fonder sur des données provenant de plusieurs régions océaniques. De même, ces mesures doivent être effectuées sur de longues périodes afin de tenir compte par exemple des variations saisonnières. Enfin, des données concernant la turbulence à la surface des océans sont indispensables pour pouvoir estimer l'émission de sulfates particuliers dans l'atmosphère. Une incertitude d'un facteur 2 sur le taux de production des aérosols océaniques est considérée comme réaliste (SMIC 1971).

#### **b) Emissions des sulfates dans les régions arides**

La surface terrestre couverte par des régions arides représente environ 10% de la surface de la terre. D'après Ryaboshapko (1983), les émissions de poussières dans ces zones représentent entre 200 Tg/an et 3000 Tg/an. En tenant compte de ces émissions et de la quantité du soufre qui est contenue dans ces poussières, Ryaboshapko (1983) a estimé une source de sulfate comprise entre 3 Tg et 30 Tg/an transportable sur une distance plus de 1000 Km. Ce genre d'émission joue donc un rôle relativement local, limité aux régions proches des déserts. A nouveau, des données sur le degré d'érosion dans ces régions, ainsi que des données sur la variation du vent sont nécessaires pour arriver à estimer ce type d'émission du soufre. Il faut dire que ces sources ne sont pas prises en compte, puisqu'elles affectent peu le bilan des espèces soufrées qui retiendront



notre attention dans ce travail.

### 1.3. Sources naturelles biologiques des émissions du soufre

Nous avons divisé les émissions naturelles biologiques de soufre en 3 types d'émissions: les émissions provenant de la végétation, les émissions provenant des sols et les émissions provenant des océans. Nous allons aborder successivement ces 3 types d'émission afin d'estimer le flux global du soufre biologique et d'identifier les gaz soufrés qui sont émis avec leurs proportions relatives.

#### 1.3.1. Les émissions du soufre provenant de la végétation

Le soufre est une substance nutritive pour la plupart des plantes. Cet élément est, en effet, assimilé par les racines sous forme de sulfates et par les feuilles via les stomates sous forme de  $\text{SO}_2$  et  $\text{COS}$  ou autre composé soufré volatile [Rennenberg, 1984]. Une fois absorbés par les plantes, les gaz soufrés sont métabolisés et le soufre qui en résulte est utilisé pour fabriquer des sulfates qui seront utilisés à leur tour pour fabriquer des acides aminés comme la cystéine et la méthionine [Brown et al., 1986], qui seront incorporés dans les protéines.

Pour estimer ces émissions de soufre par les différents écosystèmes terrestres, nous avons utilisé la base de données établie par Olson et al. (1983) [World Ecosystem Database]. Ces données décrivent une distribution de la végétation terrestre selon plusieurs écosystèmes [voir aussi Olson et Watts, 1982]. Comme il n'y a pas de mesures des émissions du soufre pour chaque type de végétation terrestre, nous avons procédé à des regroupement d'écosystèmes présentant des caractéristiques similaires. Nous avons ainsi subdivisé la végétation terrestre en 5 grands écosystèmes (tableau 1.1) qui regroupent chacun un certain nombre d'écosystèmes considérés par Olson et al. (1983).

En ce qui concerne le calcul des taux d'émission du soufre de la part de la végétation, nous avons procédé à une extrapolation à partir des données mesurées localement. Ces données représentent les facteurs d'émission de soufre, qui sont résumés dans le tableau 1.1. Le taux d'émission du soufre provenant de la végétation est alors estimé pour chaque mois (m) de l'année par la relation:

$$E_{ij} = A_{ij} \cdot F \cdot d \quad (1.1)$$

où  $E_{ij}$  est le taux d'émission du soufre provenant de chaque type de groupement de végétation considérée dans la cellule (ij) en  $\text{g S}/(\text{m}^2 \text{ mois})$ .  $A_{ij}$  représente la surface couverte par chaque type de végétation dans la cellule (ij) en pourcentage,  $F$  est le facteur moyen d'émission de soufre en

Chapitre 1 : Sources du soufre à la surface

g S/(m<sup>2</sup> mois) (voir tableau 1.1), et  $d = p_{ijm}/p_{ija}$  est le rapport de la productivité primaire nette mensuelle ( $p_{ijm}$ ) sur la productivité primaire nette annuelle ( $p_{ija}$ ) de la cellule (ij).

Tableau 1.1. Ecosystèmes végétatifs et leurs émissions

Référence	Ecosystèmes	Facteur d'émission (ng S/m <sup>2</sup> /mn)	Soufre total (Tg S/an)
49, 52, 53, 54, 63	Toundra	1,84 (1)	$1,14 \times 10^{-3}$
2, 30, 31, 40, 41, 42, 47, 55, 58, 59, 64	Cultures, herbes, arbustes et arbrisseaux	34,7 (2)	$7,09 \times 10^{-2}$
36, 37, 38, 39, 44, 45, 67, 68, 72	Marécages et surfaces irriguées	347 (3)	$9,64 \times 10^{-2}$
20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 33, 60, 61, 62	Arbres à feuillage persistant et forêts mixtes	18,6 (3)	$2,67 \times 10^{-2}$
25, 26, 32, 43, 46, 48, 56, 57	Arbres à feuillage caduque	28,2 (3)	$1,14 \times 10^{-2}$

- 1 : d'après Hines et Morrisson (1989) dans la toundra des hautes latitude.  
 2 : d'après Mac Taggart et al.(1987) dans Iow et Ohio (Etats Unis).  
 3 : d'après Lamb et al.(1987) dans plusieurs régions des Etats Unis (Est et Ouest).

Nous avons déterminé la productivité primaire nette (NPP) selon la méthode de Lieth (1975) qui fait l'hypothèse que cette grandeur est limitée par la quantité de précipitation et par la température. Elle s'écrit:

$$V_1 = 3000 \times (1 - \exp(-0,000664 \times P)) \quad (1.2)$$

$$V_2 = 3000 / (1 + \exp(1,315 - 0,119 \times T)) \quad (1.3)$$

$$N.P.P = \min ( V_1 , V_2 ) \quad (1.4)$$

avec,

$V_1$  : est la valeur de la N.P.P., en fonction de la précipitation P, en g m.s/m<sup>2</sup>/an.

$V_2$  : est la valeur de la N.P.P., en fonction de la température T, en g m.s/m<sup>2</sup>/an.

où m.s. désigne matière sèche.

D'après Taylor et al. (1991), le calcul de la productivité primaire nette déterminé par les formules de Lieth (1975) pour les valeurs annuelles moyennes constitue une approximation valable pour estimer les productivités mensuelles. Les données concernant les précipitations et

les températures mensuelles moyennes qui sont utilisées dans les relations de Lieth sont celles de Shea (1986). Le facteur  $d$  utilisé dans notre paramétrisation (1.1), qui introduit un effet de variation saisonnière, tient compte à la fois de l'abondance de la végétation dans chaque cellule ( $ij$ ) et de l'influence des facteurs climatiques, principalement les précipitations et les températures.

Le flux global du soufre provenant de la végétation obtenu par cette méthode représente moins de 1 Tg S/an (0,21 Tg S/an; 0,16 et 0,05 Tg S/an respectivement dans l'hémisphère nord et dans l'hémisphère sud); il est légèrement inférieur à celui qui a été déterminé par Bates et al. (1992) [0,24 Tg S/an] et par Spiro et al. (1992) [0,86 Tg S/an]. Nous constatons que l'hémisphère nord, avec 0,16 Tg S/an, contribue ainsi pour 76% des émissions globales du soufre provenant de la végétation, ce qui est proche de la valeur (70%) trouvée par Bates et al. (1990). Les émissions respectives du soufre par les 5 grands écosystèmes sont portées sur le tableau 1.1. On remarque que les zones marécageuses et irriguées ainsi que les cultures, herbes, arbustes et arbrisseaux émettent plus de soufre que les autres écosystèmes. Les émissions de soufre par la végétation sont donc moins grandes que les anciennes estimations [50 Tg S/an par Winner et al., 1984]. Ceci est dû probablement à une détermination plus précise des facteurs d'émission. Il subsiste cependant une incertitude d'un facteur 2 à 3 comme le soulignent Andreae et Andreae (1988) dans leur étude réalisée en Amazonie.

Pour déterminer les quantités de chaque espèce soufrée libérée par la végétation, nous avons utilisé les données de Steudler et Peterson (1984) qui indiquent que 48% des émissions végétatives sont produites sous forme de  $H_2S$ , 33% sont sous forme du DMS, 8% sous forme du DMDS, 7% sous forme de COS et 4% sous forme de  $CS_2$ . On remarque donc que les émissions végétatives du soufre sont dominées par les émissions du  $H_2S$ , qui représentent 0,1 Tg S/an. Une répartition géographique des émissions végétatives du soufre durant le mois de janvier et le mois de juillet sont données à la figure 1.3. Nous remarquons que les taux d'émission du soufre sont importants dans l'hémisphère sud pendant le mois de janvier, et au contraire qu'elles sont les plus élevées dans l'hémisphère Nord durant le mois de juillet. D'autres travaux de mesures sur le terrain sont nécessaires afin de connaître de manière plus précise les facteurs d'émissions du soufre pour un ensemble d'écosystèmes végétatifs.

EMISSIONS VEGETATIVES DU SOUFRE (JANVIER)

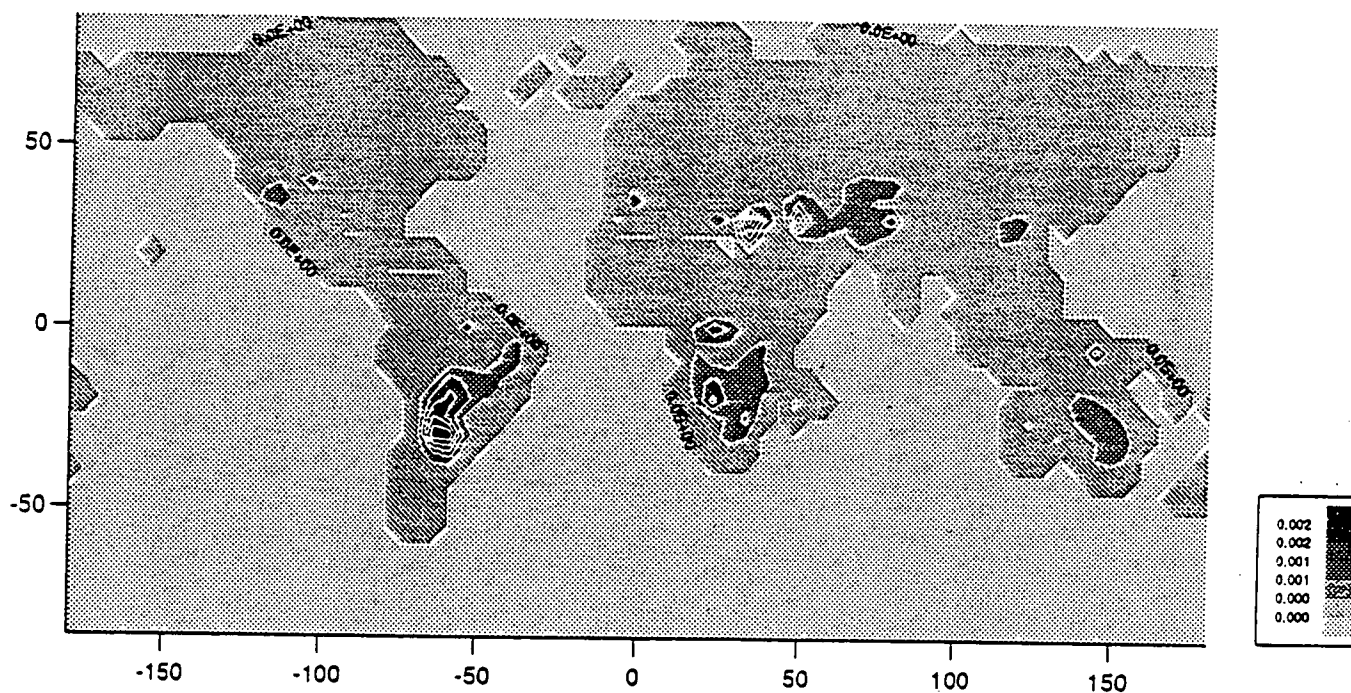


Figure 1.3a. Taux d'émission végétative du soufre en  $\text{g S/m}^2/\text{mois}$  (janvier).

EMISSIONS VEGETATIVES DU SOUFRE (JUILLET)

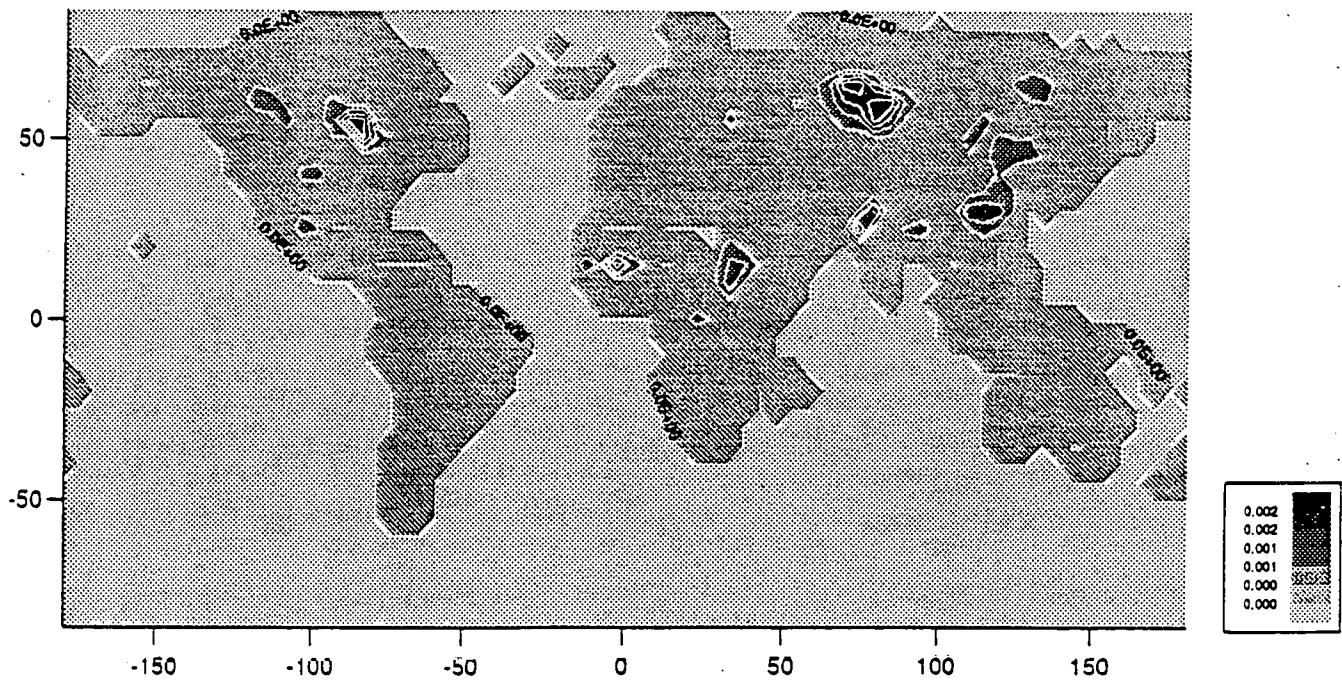


Figure 1.3b. Taux d'émission végétative du soufre en g S/m<sup>2</sup>/mois (juillet).

### 1.3.2. Les émissions du soufre par les sols

Les émissions du soufre par les sols dépendent de deux mécanismes: d'une part la décomposition microbienne des acides aminés et d'autre part la réduction bactérienne des sulfates [Banwart et Bremmer, 1975]. Cette réduction en milieu anaérobique (en absence d'oxygène) favorise l'émission du H<sub>2</sub>S [Rasmussen, 1974; Jorgensen et Hansen., 1985]. Cette émission biologique dépend des conditions climatiques et les mesures des gaz sulfurés émis par les sols deviennent parfois très complexes [Fall et al., 1988].

Adams et al. (1981) ont trouvé une corrélation linéaire entre le flux d'émission du soufre et la température de l'air. Les études ultérieures ont néanmoins suggéré que les émissions biologiques du soufre augmentent d'une manière exponentielle en fonction de l'augmentation de la température de l'air [Lamb et al., 1987; Mac Taggart et al., 1987].

Staubes et al. (1989) ont mesuré des flux de soufre provenant de 12 types de sols représentatifs de l'Europe centrale. Ces sols ont été classés selon leurs teneurs en matière organique. Par exemple, le sol appelé 'Rendzina' est le plus minéral des sols étudiés. Par contre, 'Histosol V' est un sol très riche en matière organique. Staubes et al. (1989) ont remarqué qu'en plus de la nature des sols, la température et l'humidité contrôlent de manière importante les émissions du soufre par les sols. Ainsi à 0 °C, les auteurs n'ont pas mesuré de flux détectable de soufre. Nous faisons donc l'hypothèse que la richesse des sols en matière organique est proportionnelle à la productivité primaire nette (NPP). Nous avons calculé la N.P.P. pour chaque cellule selon la méthode de Lieth (1975) décrite précédemment. Nous avons alors constitué 12 classes de valeurs de la N.P.P. annuelle (voir tableau 1.2) auxquelles nous avons fait correspondre les 12 types de sols établis par Staubes et al. (1989). Connaissant le type de sol majoritaire dans chaque cellule, on choisit le facteur d'émission du soufre qui lui correspond (voir tableau 1.2). La paramétrisation utilisée pour estimer les émissions du soufre par les sols peut donc être exprimée de manière identique à celle utilisée pour estimer les émissions du soufre par la végétation (voir la relation 1.1).

Le flux global du soufre émis par les sols, que nous déduisons de notre analyse est de 0,11 Tg S/an ce qui est égal à la valeur trouvée par Bates et al. (1992), mais un facteur 2 supérieur à la valeur calculée par Spiro et al. (1992) [0,05 Tg S/an]. Comme pour la végétation, nous constatons que l'hémisphère nord émet plus de soufre (0,06 Tg S/an) que l'hémisphère sud (0,05 Tg S/an). Un facteur 2 à 3 d'incertitude existe pour ce type d'émission biologique [Andreae et Andreae, 1988]. La répartition géographique des taux d'émission du soufre pour les mois de janvier et de juillet est montrée sur la figure 1.4. Nous constatons que les émissions sont importantes dans l'hémisphère sud pendant le mois de janvier. Par contre pendant le mois de juillet c'est l'hémisphère nord qui produit la majorité des émissions du soufre par les sols.

En adoptant les proportions suggérées par d'Andreae (1985) [66% H<sub>2</sub>S, 13% COS, 13% CS<sub>2</sub>, 7% DMS et 1-2 DMDS, nous déduisons les quantités du soufre émises par les sols sous forme des différents gaz soufrés. A nouveau, on remarque que c'est le H<sub>2</sub>S qui domine. En 1960,

Eriksson a estimé une émission biologique (sols + végétation) du soufre de l'ordre de 110 Tg S/an. Granat et al. (1976) ont, par contre, déterminé une source biologique (sols + végétation) de l'ordre de 36 Tg S/an. Actuellement, les estimations se situent au-dessous de 1 Tg S/an. Ces modifications des estimations des taux d'émissions résultent de l'amélioration de la précision des mesures grâce à des instruments qui peuvent détecter des flux très faibles (voir Staubes et al., 1989). Rappelons que les lacs émettent également du soufre, principalement sous forme de DMS. Leurs contributions sont, cependant, très faibles.

Tableau 1.2. Les classes de NPP et les types de sols

Intervalle de NPP (g m.s./m <sup>2</sup> /an) (1)	Type de sol (2)	Facteur d'émission ng S/m <sup>2</sup> /mn) (2)
]0 ; 6,19 x 10 <sup>13</sup> ]	Rendzina	9,04
]6,19 x 10 <sup>13</sup> ; 1,24 x 10 <sup>14</sup> ]	Gleysol	6,79
]1,24 x 10 <sup>14</sup> ; 1,86 x 10 <sup>14</sup> ]	Acrisol I	9,90
]1,86 x 10 <sup>14</sup> ; 2,48 x 10 <sup>14</sup> ]	Acrisol II	12,00
]2,48 x 10 <sup>14</sup> ; 3,10 x 10 <sup>14</sup> ]	Acrisol III	17,00
]3,10 x 10 <sup>14</sup> ; 3,72 x 10 <sup>14</sup> ]	Hortisol	11,28
]3,72 x 10 <sup>14</sup> ; 4,33 x 10 <sup>14</sup> ]	Fluvisol	19,38
]4,33 x 10 <sup>14</sup> ; 4,95 x 10 <sup>14</sup> ]	Histosol I	17,76
]4,95 x 10 <sup>14</sup> ; 5,57 x 10 <sup>14</sup> ]	Histosol II	45,11
]5,57 x 10 <sup>14</sup> ; 6,19 x 10 <sup>14</sup> ]	Histosol III	25,85
]6,19 x 10 <sup>14</sup> ; 6,81 x 10 <sup>14</sup> ]	Histosol IV	149,95
]6,81 x 10 <sup>14</sup> ; 7,43 x 10 <sup>14</sup> ]	Histosol V	50,52

La matière organique augmente en allant du Rendzina vers Histosol V.

(1) : NPP maximale (7,43 x 10<sup>14</sup>).

(2) : d'après Staubes et al.(1989).

SOUFRE PROVENANT DES SOLS (JANVIER)

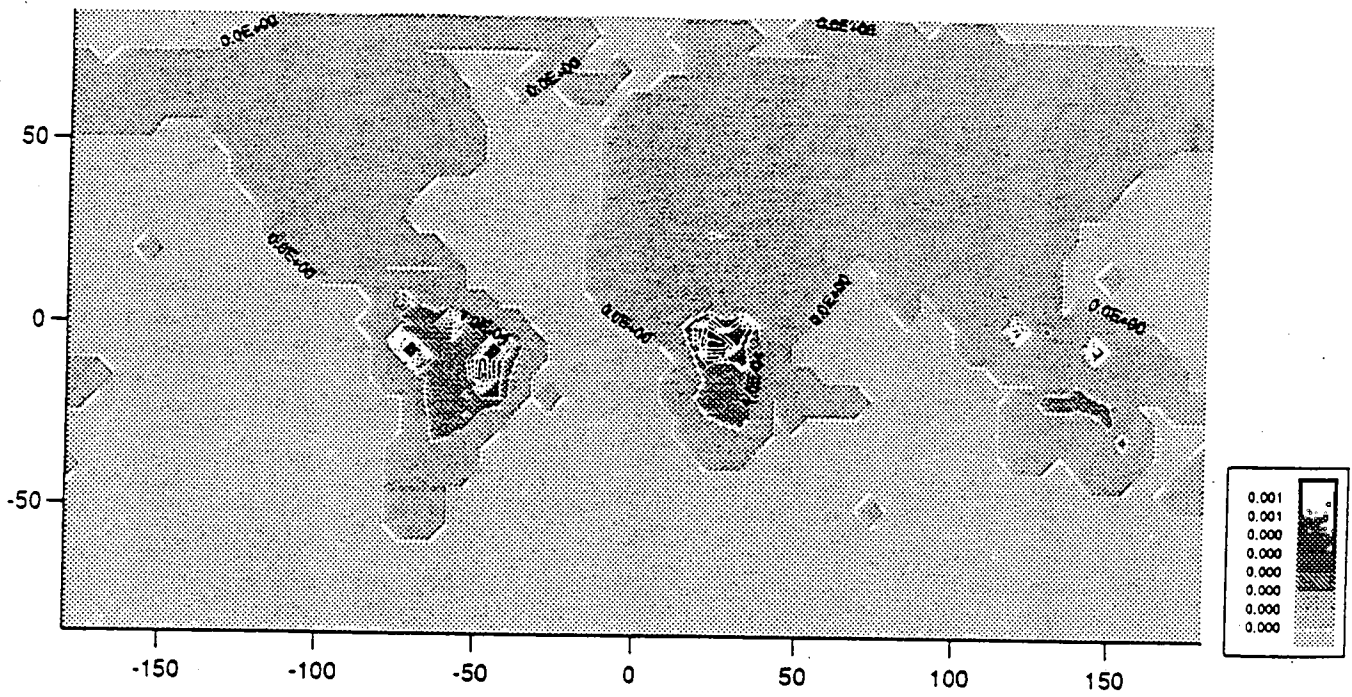


Figure 1.4a. Taux d'émission du soufre provenant des sols en g S/m<sup>2</sup>/mois (janvier).



SOUFRE PROVENANT DES SOLS (JUILLET)

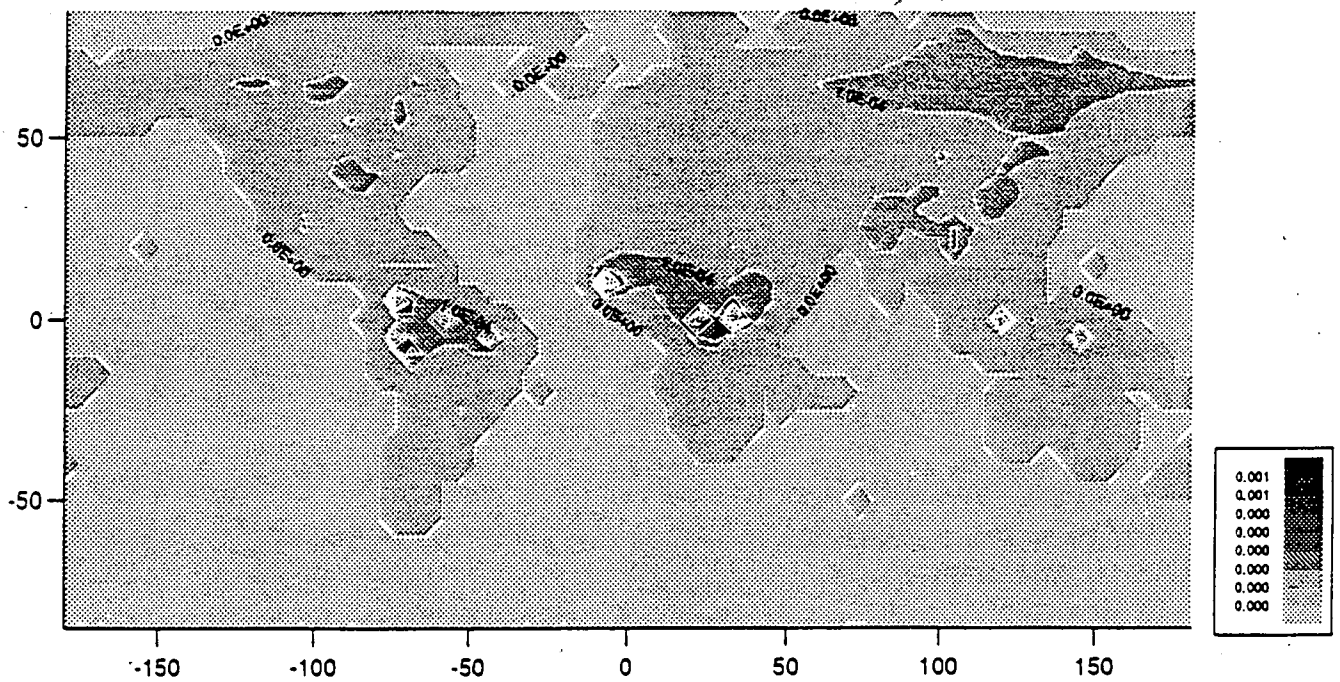


Figure 1.4b. Taux d'émission du soufre provenant des sols en g S/m<sup>2</sup>/mois (juillet).

### 1.3.3. Les émissions océaniques du soufre biologique

Les océans occupent 71% de la surface terrestre, avec un recouvrement océanique dans l'hémisphère nord de 61% et dans l'hémisphère sud de 81%. Les émissions biologiques du soufre provenant des océans sont dominées par les émissions du DMS, du COS et du CS<sub>2</sub>. Notons qu'il existe une polémique concernant l'effet d'une variation potentielle des émissions du DMS océanique. D'après Charlson et al. (1987), une perturbation de la distribution de phytoplancton peut influencer les émissions du DMS et ainsi influencer l'albédo des nuages puisque le DMS, une fois dans l'atmosphère, se transformera en sulfates. Ces sulfates vont former des noyaux de condensation, qui favorisent la genèse des nuages. Toute variation des caractéristiques physiques des nuages, va donc entraîner une variation de l'albédo terrestre avec, par conséquent, une influence sur le climat. Schwartz (1988) s'oppose à cette hypothèse de Charlson et al. (1987) et fonde son argument sur le fait que des émissions élevées du SO<sub>2</sub> (qui vont également se transformer en sulfates dans l'atmosphère) à la suite des activités anthropiques dans l'hémisphère nord n'ont pas montré d'effet notable sur le comportement des nuages, selon des données de satellites et les observations de la température depuis un siècle.

D'après Charlson et al. (1987), les régions océaniques les plus salées et les plus illuminées ont les taux les plus élevés des émissions du DMS vers l'atmosphère. Fasham (1978) et Andreae (1986) montrent qu'il y a une corrélation entre les flux du DMS et la distribution du phytoplancton.

En tenant compte des constatations de Charlson et al. (1987), de Fasham (1978) et de Andreae (1986), nous proposons, pour estimer les taux des émissions océaniques du soufre, une paramétrisation simple selon laquelle

$$E_{ij} = A_{ij} \cdot F \cdot P_{ij} \cdot T_{ij} \cdot S_{ij} \quad (1.5)$$

où  $E_{ij}$  est le taux d'émission du soufre par la cellule (ij) en g S/(m<sup>2</sup> mois),  $A_{ij}$  est le pourcentage de la couverture océanique dans la cellule (ij),  $F$  est le facteur moyen d'émission du soufre en g S/(m<sup>2</sup> mois),  $P_{ij}$  est le terme qui tient compte de la productivité océanique et qui représente le rapport de  $P_{ij}$  sur  $P_m$  qui sont respectivement la productivité océanique de la cellule (ij) et la productivité moyenne en g C/m<sup>2</sup>/an,  $T_{ij}$  est le terme qui tient compte de l'activité biologique des micro-organismes responsables des émissions du soufre océanique (ce terme désigne le rapport de  $T_{ijm}$  sur  $T_{ija}$  qui sont respectivement la température mensuelle et annuelle de la cellule (ij) en degré Celsius;  $T_{ij}$  est nul quand  $T_{ijm}$  est inférieur à zéro),  $S_{ij}$  est le terme qui va tenir compte de la salinité océanique et qui représente le rapport de  $S_{ij}$  sur  $S_m$  qui sont respectivement la salinité océanique de la cellule (ij) et la salinité moyenne.

Les termes  $P_{ij}$ ,  $T_{ij}$ ,  $S_{ij}$  vont tenir compte aussi de la présence des zones de glace afin d'annuler les émissions du soufre dans ces régions. Les surfaces des océans et leurs salinité ont été déterminées à partir de cartes géographiques (contenues dans 'The Times Atlas of the World, 1972). Quant à la productivité océanique, nous avons adopté et relevé les données de Lieth et

SALINITE OCEANIQUE

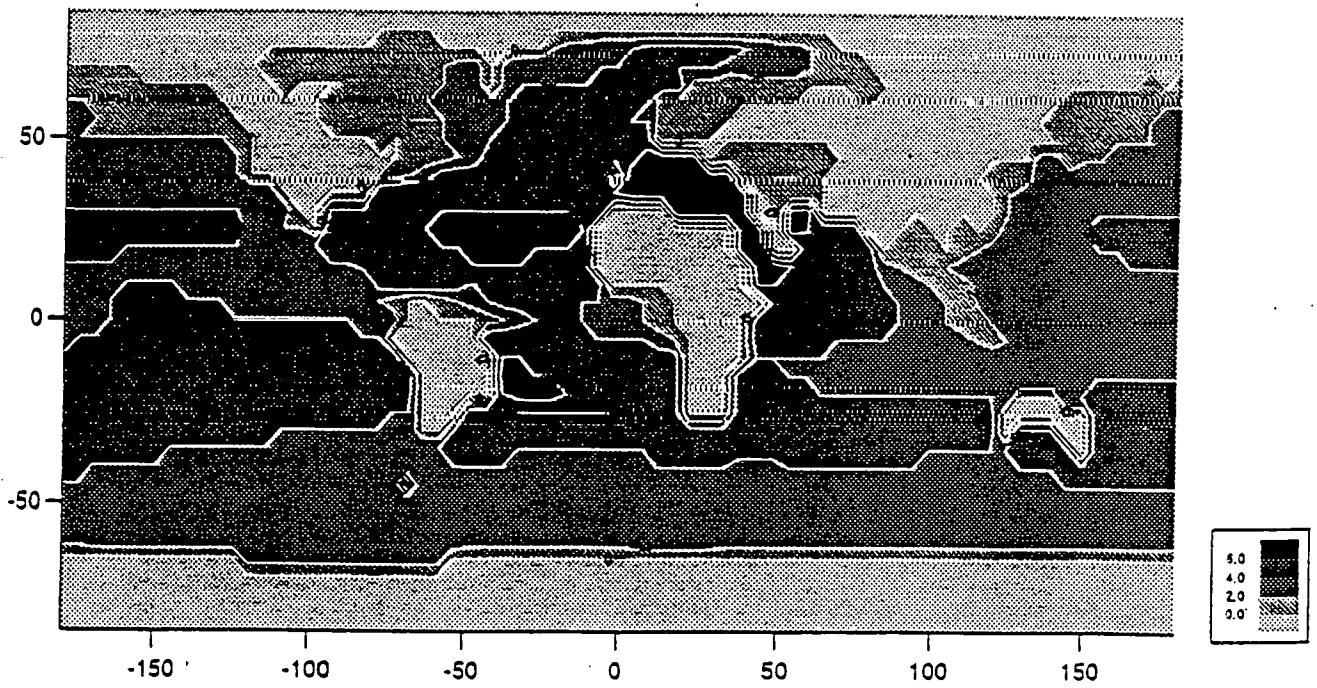


Figure 1.5a. Salinité océanique: la valeur 0 correspond à une présence de glace ou de continent, la valeur 1 correspond à une concentration de 32% et la valeur 6 à 37%.

PRODUCTIVITE OCEANIQUE

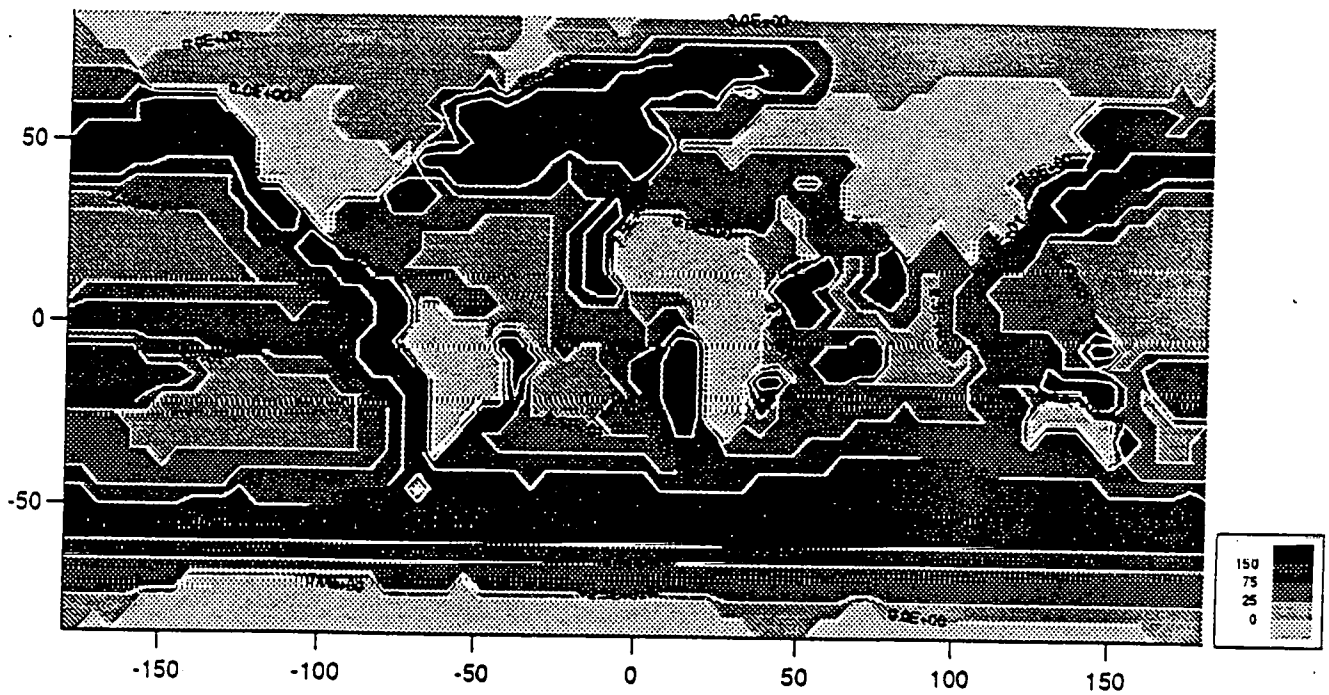


Figure 1.5b. Productivité océanique en  $g\ C/m^2/an$ .

Whittaker (1975), voir figure 1.5. Pour estimer les taux d'émission du DMS, nous avons fait une extrapolation à partir de l'étude faite par Bates et al. (1987) dans l'océan Pacifique. Bates et al. (1987), en se basant sur des données d'observation effectuées pendant 4 ans (dans l'océan Pacifique), ont conclu que le flux moyen de DMS vers l'atmosphère représente  $0,04 \text{ g S/m}^2/\text{an}$ , avec un facteur 2 d'incertitude. Nous avons donc utilisé, comme facteur moyen des émissions du DMS, la valeur calculée par Bates et al. (1987) [de  $0,04 \text{ g S/m}^2/\text{an}$ ]. Pour le facteur moyen d'émission du COS nous avons adopté la valeur de Mihalopoulos et al. (1989) de  $4,67 \times 10^{-4} \text{ g S/m}^2/\text{an}$  (avec un facteur 2 d'incertitude) mesurée dans l'océan Indien pendant 2 croisières océanographiques en avril-mai 1986 et juillet 1987. Quant au facteur moyen d'émission du  $\text{CS}_2$ , nous avons fait l'hypothèse qu'il représente 1% du facteur moyen des émissions du DMS (Andreae, 1985).

Nous avons porté sur la figure 1.6, les distributions des taux d'émission du soufre océanique biologique total (mois de janvier et juillet). Nous constatons que durant le mois de janvier c'est l'hémisphère sud qui présente des émissions élevées du soufre. Ces constatations confirment les résultats de Spiro et al. (1992) et de Erickson et al. (1991). Par contre, pendant le mois de juillet, les zones qui présentent les plus grandes émissions sont situées dans l'hémisphère nord. Nous avons calculé un flux global de soufre provenant des émissions océaniques de  $21,74 \text{ Tg S/an}$ , avec  $8,57 \text{ Tg S/an}$  dans l'hémisphère nord et  $13,17 \text{ Tg S/an}$  dans l'hémisphère sud. Notre modèle permet aussi des intégrations de flux au niveau de chaque océan. Nous avons ainsi constaté que l'océan Pacifique émet plus du soufre que les océans Atlantique et Indien réunis, voir tableau 1.3. Notre valeur [ $21,74 \text{ Tg S/an}$ ] se situe dans l'intervalle de valeurs estimées par Varhélyi et Gravenhorst (1981) :  $2,3\text{-}27,2 \text{ Tg S/an}$  et dans l'intervalle de valeurs estimées par Bates et al. (1987) :  $16 [5,44\text{-}26,56] \text{ Tg S/an}$ . Le DMS est le gaz soufré dominant dans ces émissions du soufre océanique avec  $21,28 \text{ Tg S/an}$ , le COS représente un flux annuel de  $0,25 \text{ Tg S/an}$  et le  $\text{CS}_2$  représente un flux annuel de  $0,21 \text{ Tg S/an}$ .

Tableau 1.3. Les émissions océaniques du soufre

Océans	Soufre émis en (%)
Pacifique	54
Atlantique	26
Indien	20
Dans l'hémisphère nord	39
Dans l'hémisphère sud	61

EMISSIONS OCEANIQUES DU SOUFRE (JANVIER)

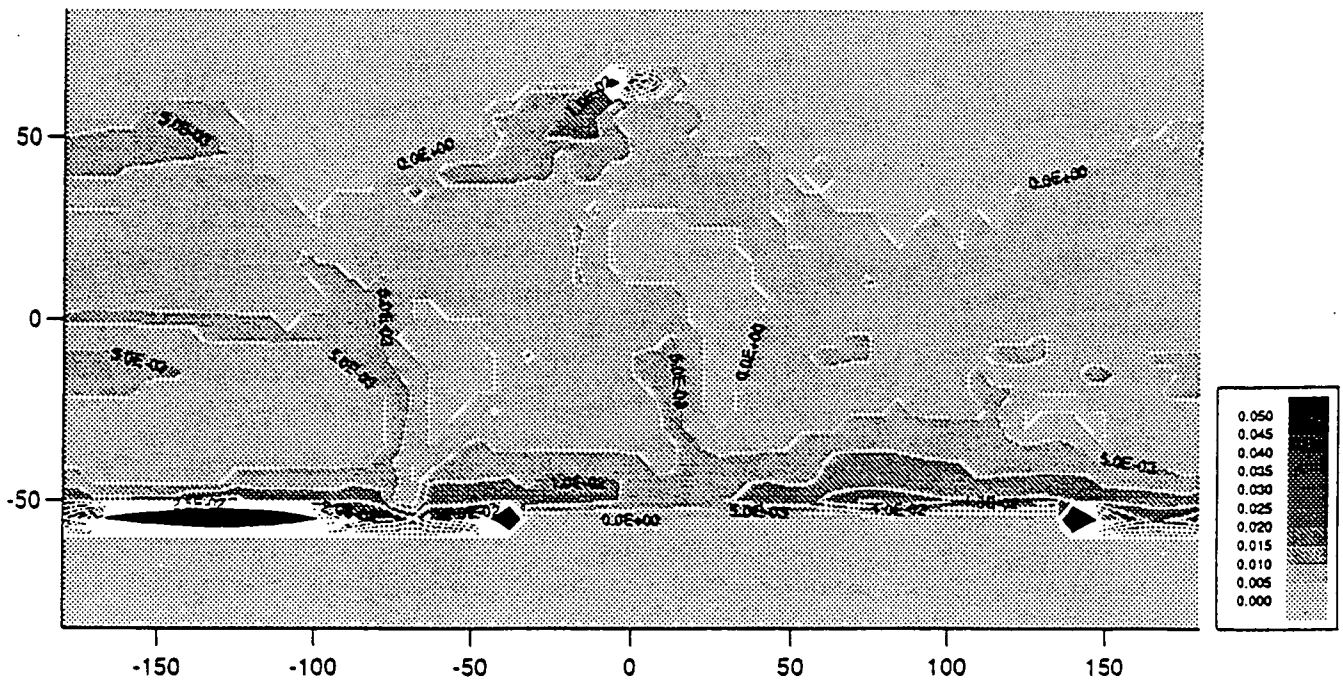


Figure 1.6a. Emissions océaniques du soufre en  $\text{g S/m}^2/\text{mois}$  (janvier).

EMISSIONS OCEANQUES DU SOUFRE (JUILLET)

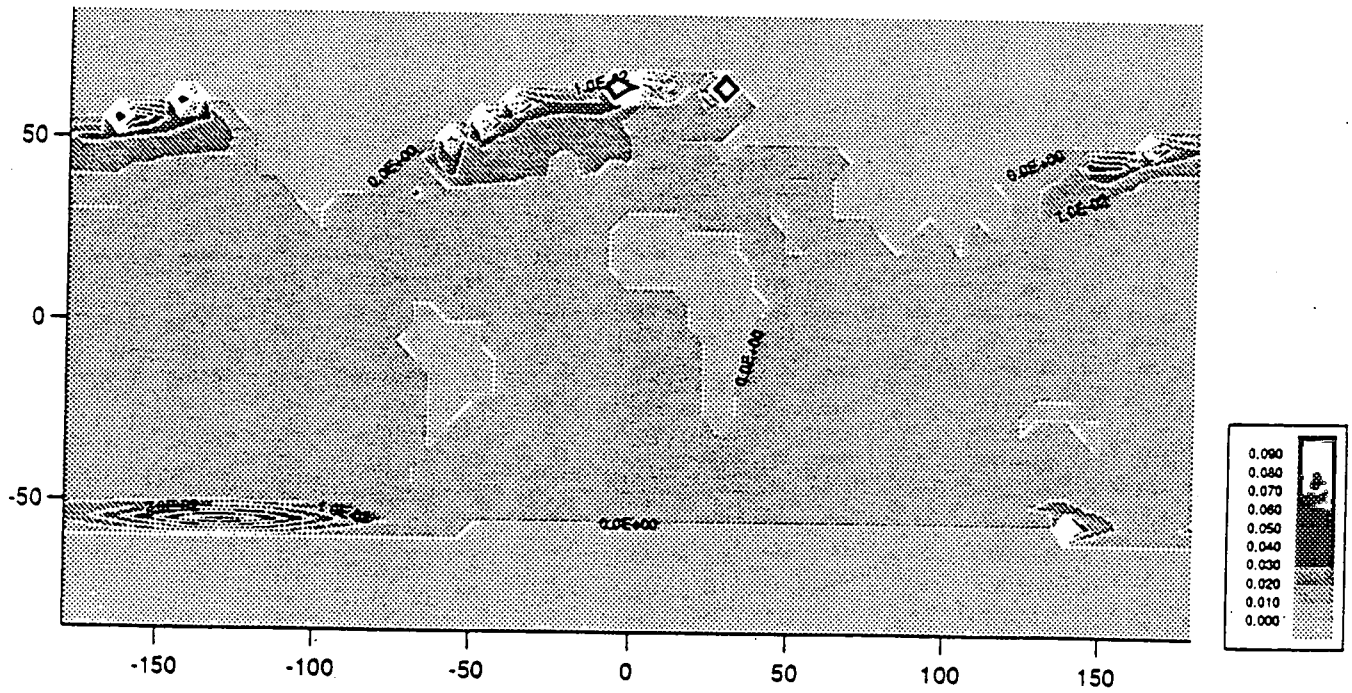


Figure 1.6b. Emissions océaniques du soufre en  $g S/m^2/mois$  (juillet).

### 1.3.4. Résumé des émissions biologiques du soufre

Le flux global du soufre biologique (les émissions volcaniques ont été considérées comme source naturelle non biologique) représente 22,06 Tg S/an. La grande partie de ce soufre (99%) est émise par les océans. Les émissions biosphériques de soufre au-dessus des continents (sols + végétation) ne représentent donc que 1% des émissions biologiques. Au tableau 1.4 nous avons présenté des émissions biologiques mensuelles du soufre. Nous constatons que le maximum des émissions se situe pendant les mois de juillet et août. Nous avons constaté qu'il existe un effet saisonnier très prononcé dans ces émissions, voir figure 1.7. En ce qui concerne les émissions du soufre par la végétation, les sols et les océans, elles sont dominantes dans l'hémisphère nord durant le mois de juillet. L'hémisphère sud ne l'emporte, au point de vue des émissions du soufre, que pendant le mois de janvier (été austral).

Tableau 1.4. Les émissions biologiques du soufre (Tg S/mois/source)

Mois	Végétation	Sols	Océans	Soufre total
Janvier	$1,23 \times 10^{-2}$	$7,78 \times 10^{-3}$	1,78	1,80
Février	$1,21 \times 10^{-2}$	$7,71 \times 10^{-3}$	1,82	1,84
Mars	$1,41 \times 10^{-2}$	$8,53 \times 10^{-3}$	1,79	1,81
Avril	$1,55 \times 10^{-2}$	$8,95 \times 10^{-3}$	1,72	1,75
Mai	$1,76 \times 10^{-2}$	$9,44 \times 10^{-3}$	1,77	1,80
Juin	$2,11 \times 10^{-2}$	$9,82 \times 10^{-3}$	1,86	1,90
Juillet	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	1,97	2,01
Août	$2,60 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$	2,00	2,04
Septembre	$2,03 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	1,90	1,93
Octobre	$1,59 \times 10^{-2}$	$9,05 \times 10^{-3}$	1,72	1,75
Novembre	$1,32 \times 10^{-2}$	$8,06 \times 10^{-3}$	1,70	1,72
Décembre	$1,23 \times 10^{-2}$	$7,86 \times 10^{-3}$	1,71	1,73



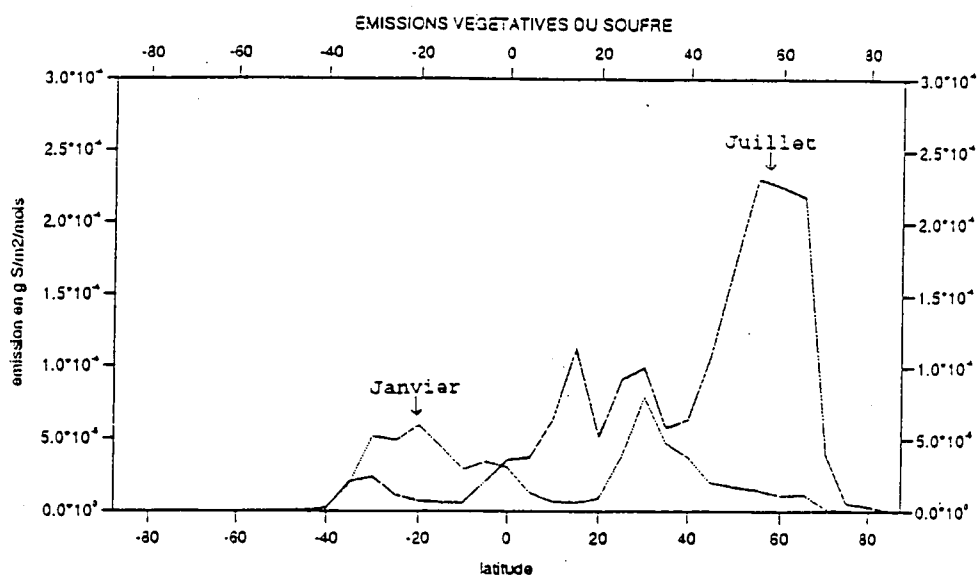


Figure 1.7a. Emissions biologiques du soufre (végétation) en g S/m<sup>2</sup>/mois (janvier et juillet).

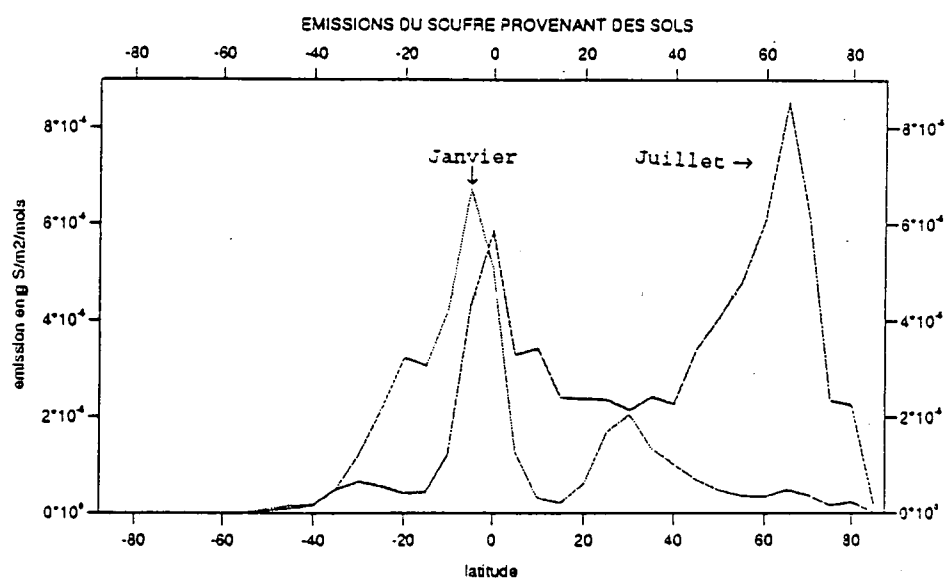


Figure 1.7b. Emissions biologiques du soufre (sols) en g S/m<sup>2</sup>/mois (janvier et juillet).

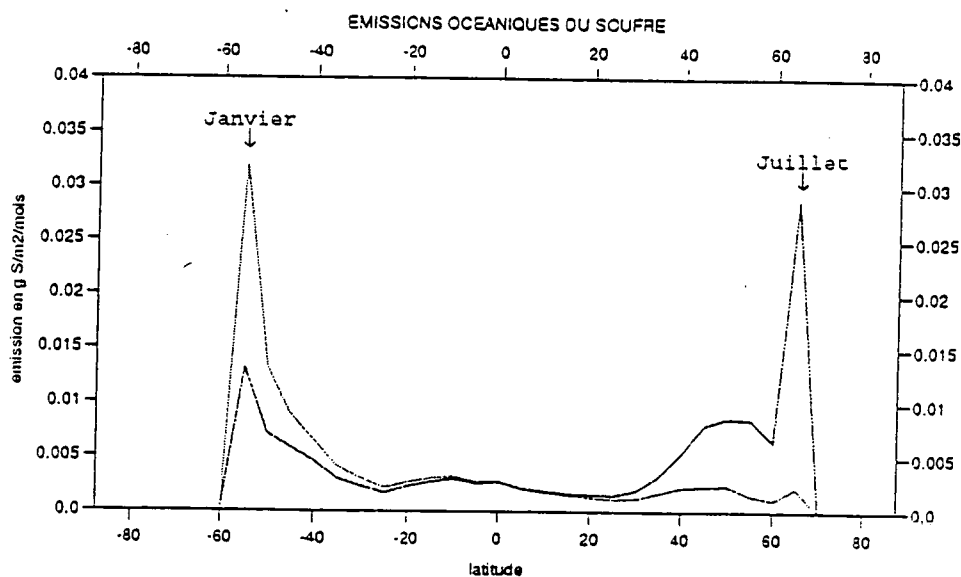


Figure 1.7c. Emissions biologiques du soufre (océans) en g S/m<sup>2</sup>/mois (janvier et juillet).

## 1.4. Les sources anthropiques du soufre

Nous avons regroupé dans les émissions anthropiques du soufre les émissions dues aux activités industrielles et les émissions dues à la combustion de la biomasse. Les principaux gaz soufrés émis par les émissions anthropiques sont  $\text{SO}_2$ , COS et  $\text{CS}_2$ .

### 1.4.1. Les émissions du soufre d'origine industrielle

Parmi les activités industrielles qui contribuent aux émissions anthropiques du soufre vers l'atmosphère, on peut distinguer entre les industries utilisant comme source d'énergie la combustion du charbon, du pétrole et de ses dérivés, et les industries spécialisées dans le traitement de soufre et la production du noir de carbone. Les activités des fonderies (cuivre, zinc et plomb) ne sont pas incluses dans cette étude, car il semble que cette source de soufre est en décroissance (surtout dans les pays développés); ces sources représenteraient moins de 6 % des émissions totales de soufre (voir Spiro et al., 1992), d'autant que le contrôle de pollution consiste à utiliser des techniques de récupération du soufre émis. Par exemple, les techniques de recouvrement qui exploitent les gaz du soufre émis pour fabriquer du soufre élémentaire ou de l'acide sulfurique, peuvent avoir une efficacité qui dépasse 99% [EPA, February 1980]. Cullis et Hirschler (1980), en étudiant les données de 1974 ont calculé des émissions du soufre lors de la fusion du cuivre, du plomb et du zinc de l'ordre de 9,2, 0,8 et 0,5 Tg S/an respectivement. Donc un total de 10,5 Tg S/an résulterait de ces activités de fonderie. Spiro et al. (1992), en se basant sur les données de 1980, ont estimé que les émissions du soufre provenant des mêmes activités industrielles (c'est à dire fusion du cuivre, du plomb et du zinc) seraient de l'ordre de 5,4, 0,3 et 1,1 Tg S/an respectivement. Cela constitue un total de 6,8 Tg S/an. On voit donc qu'il y aurait eu, en quelques années, une diminution de ces émissions par ce type d'activité industrielle.

La plupart des études qui se sont intéressées aux émissions anthropiques du soufre n'ont pris en compte que le soufre total ( $\text{SO}_x \approx \text{SO}_2$ ) et n'ont pas tenu compte des autres composés soufrés, notamment le COS et le  $\text{CS}_2$  qui jouent un rôle important dans l'atmosphère, comme nous l'avons mentionné auparavant.

Pour estimer les émissions des différents composés soufrés émis lors des activités anthropiques nous nous sommes basés sur l'étude faite par Muller (1992). En effet cette étude fournit des distributions ( $5^\circ \times 5^\circ$ ), en longitude et latitude, des taux de consommation de différentes matières énergétiques liées aux différentes activités industrielles (exemple des taux de consommation du pétrole et ses dérivés, du charbon et de la lignite), ainsi que des taux de production de matières chimiques (exemple la production de l'acide sulfurique et du noir de carbone).

#### 1.4.1.1. Choix des facteurs d'émission des composés soufrés

##### a) Combustion du charbon

En ce qui concerne les émissions du soufre provenant de la combustion du charbon, nous avons utilisé les données proposées par Zaugg et al. (1989) à savoir 97% des émissions du soufre se font sous la forme de SO<sub>2</sub>, 0,6% COS et 0,8% CS<sub>2</sub>.

b) Combustion de la lignite

Les émissions des oxydes de soufre dépendent de la teneur en sodium des cendres de la lignite. En effet, pendant la combustion de la lignite, une partie du soufre réagit avec les composés des cendres et moins de 50% du soufre pourrait être émis sous forme de SO<sub>2</sub>, quand il s'agit d'une combustion de la lignite avec une grande teneur en sodium. Par contre, 90% de SO<sub>2</sub> seraient émis si la teneur en sodium de la lignite était faible [EPA, August 1982]. Donc une moyenne de 75% peut représenter approximativement le pourcentage du soufre, émis par la combustion de la lignite, sous forme de SO<sub>2</sub>. Le reste se transforme en plusieurs types de sels de sulfate. Du fait que les informations concernant les valeurs ou les pourcentages d'émission du COS et de CS<sub>2</sub> font défaut et sachant que la lignite est un jeune charbon avec des propriétés intermédiaires entre celles du charbon bitumineux et de la tourbe, avec un pourcentage en poids de l'humidité de 35% à 40% [EPA, August 1982], on peut faire l'approximation d'utiliser les valeurs d'émission du charbon subbitumineux. La combustion de ce type de charbon libère du COS (4,8%) et du CS<sub>2</sub> (1,7%) [Zaugg et al., 1989].

c) Pétrole et ses dérivés

A peu près 95% du soufre émis lors de la combustion du fuel se trouve sous la forme de SO<sub>2</sub>, 1 à 5% sous la forme de SO<sub>3</sub> et autres gaz soufrés et 1 à 3% sous la forme de particules de sulfate [EPA., August 1982]. Comme les données concernant les facteurs d'émissions du COS et du CS<sub>2</sub> lors de la combustion du fuel font défaut, on fera l'approximation que la contribution des émissions de COS et de CS<sub>2</sub> représente moins de 1%, et on supposera que les émissions de COS et de CS<sub>2</sub> sont égales. On adoptera donc un facteur d'émission de 0,5 à la fois pour COS et pour CS<sub>2</sub>.

d) Noir de carbone

La production du noir de carbone contribue, à son tour, aux émissions du soufre puisque cette activité utilise certains combustibles liquides pour générer de l'énergie dans les fours des manufactures. Ainsi, les composés de soufre émis lors de la fabrication de ces grains de carbone sont SO<sub>2</sub> avec 4,3% (du produit formé), COS avec 3% et CS<sub>2</sub> avec 1% [EPA, July 1982].

e) Industrie du soufre

Lors de la production de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) il existe des rejets de soufre vers l'atmosphère qui représentent entre 0,25 et 2,5 % du soufre produit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [EPA, February 1980]. La masse moléculaire de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant de 98 g et le nombre d'atomes de soufre S dans un gramme de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant égal à  $6,022 \times 10^{23} / 98$ , on peut déterminer le nombre d'atomes de soufre S sous la forme de COS et de CS<sub>2</sub>:

$$a \times 6,022 \times 10^{23} / 98 \text{ avec } a = 0,25 - 2,5\%. \quad (1.6)$$

Si l'on suppose qu'il y a autant de molécules de COS que de CS<sub>2</sub> qui s'échappent lors de cette activité industrielle, le nombre de molécules émises de COS est  $a/2$  et de même pour CS<sub>2</sub>,  $a/2$ . Ainsi les émissions de COS et de CS<sub>2</sub> peuvent être exprimées comme suivant:

$$E(\text{COS}) = 60 / 6,022 \cdot 10^{23} \times a/2 \times 6,022 \cdot 10^{23} / 98 \times P(\text{H}_2\text{SO}_4)g \quad (1.7)$$

$$E(\text{CS}_2) = 76 / 6,022 \cdot 10^{23} \times a/2 \times 6,022 \cdot 10^{23} / 98 \times P(\text{H}_2\text{SO}_4)g \quad (1.8)$$

avec  $P(\text{H}_2\text{SO}_4)g$  : production de l'acide sulfurique.

$E(X)$  : émission en  $g/m^2/an$ .

#### 1.4.1.2. Résultats

Les résultats que nous avons obtenus concernant les émissions du soufre par l'industrie sont représentés au tableau 1.5. Les émissions totales du soufre dues aux activités industrielles (à l'exception des fonderies) que nous avons calculées sont de l'ordre de 76 Tg S/an (72,64, 1,30 et 1,64 Tg S/an respectivement pour SO<sub>2</sub>, COS et CS<sub>2</sub>). Notre valeur est proche de la valeur calculée par Spiro et al. (1992) de 70,8 Tg S/an (en retranchant la valeur 6,8 Tg S/an, due aux activités de fonderie, de 77,6 Tg S/an qui représente le soufre total de toutes les activités industrielles). Notre estimation se trouve dans l'intervalle des valeurs calculées par Andreae (1985) [70-140 Tg S/an].

On notera que l'hémisphère nord émet de l'ordre de 72 Tg S/an, alors que l'hémisphère sud n'émet que 4 Tg S/an, ce qui représente une contribution de 5% des émissions industrielles du soufre.

Nous constatons aussi (voir tableau 1.5a) que le SO<sub>2</sub> participe dans ces émissions avec un pourcentage de 96% et que le COS et le CS<sub>2</sub> représentent respectivement 1,8% et 2,2%. Nos résultats sont proches de ceux cités par 'Coal Research, 1989' qui montrent que plus de 90% du soufre émis par les activités industrielles se trouvent sous forme de SO<sub>2</sub> et que l'hémisphère sud contribue pour moins de 10% de l'ensemble de ce type d'émission.

Nous avons récapitulé au tableau 1.5b les émissions du soufre pour chaque type d'activité industrielle. Nous constatons que la combustion du charbon émet plus de 60% du SO<sub>2</sub> vers l'atmosphère. En ce qui concerne les émissions du COS et du CS<sub>2</sub> les principales sources d'émissions sont respectivement la combustion de la lignite et la combustion du charbon. La figure 1.8a représente une distribution géographique des taux d'émission industrielle du soufre. Nous remarquons que les émissions les plus élevées se situent en Europe, en Asie et en Amérique du nord. Nous avons porté sur la figure 1.8b une répartition selon la latitude des taux d'émission du soufre provenant des activités industrielles. Nous constatons une fois encore la dominance de l'hémisphère nord en ce qui concerne ce genre d'émission du soufre. Notre figure 1.8b est plus au moins semblable à la courbe donnée par Spiro et al. (1992), voir figure 1.8c.

Chapitre 1 : Sources du soufre à la surface

Tableau 1.5a. Les émissions du soufre lors des activités industrielles (Tg S/an)

Sources industrielles	SO <sub>2</sub>	COS	CS <sub>2</sub>	S total
Combustion du charbon	48,63	0,30	0,80	49,73
Combustion de la lignite	11,84	0,76	0,54	13,14
Pétrole et ses dérivés	12,08	6,36 x 10 <sup>-2</sup>	0,13	12,27
Noir de carbone	8,82 x 10 <sup>-2</sup>	6,57 x 10 <sup>-2</sup>	3,46 x 10 <sup>-2</sup>	0,19
Industrie du soufre	-	0,10	0,13	0,23
Soufre total	72,64	1,30	1,64	-76

Tableau 1.5b. Taux de contribution des sources industrielles dans les émissions des composés sulfurés (en %)

Sources industrielles	SO <sub>2</sub>	COS	CS <sub>2</sub>
Combustion du charbon	67	23	49
Combustion de la lignite	16	59	33
Pétrole et ses dérivés	17	5	8
Noir de carbone	0,1	5	2
Industrie du soufre	-	8	8

De nouveaux recensements, avec d'avantage de transparence sur les ressources minières et les capacités industrielles de chaque pays, sont nécessaires pour mieux estimer les émissions du soufre d'origine industrielle.

EMISSIONS INDUSTRIELLES DU SOUFRE

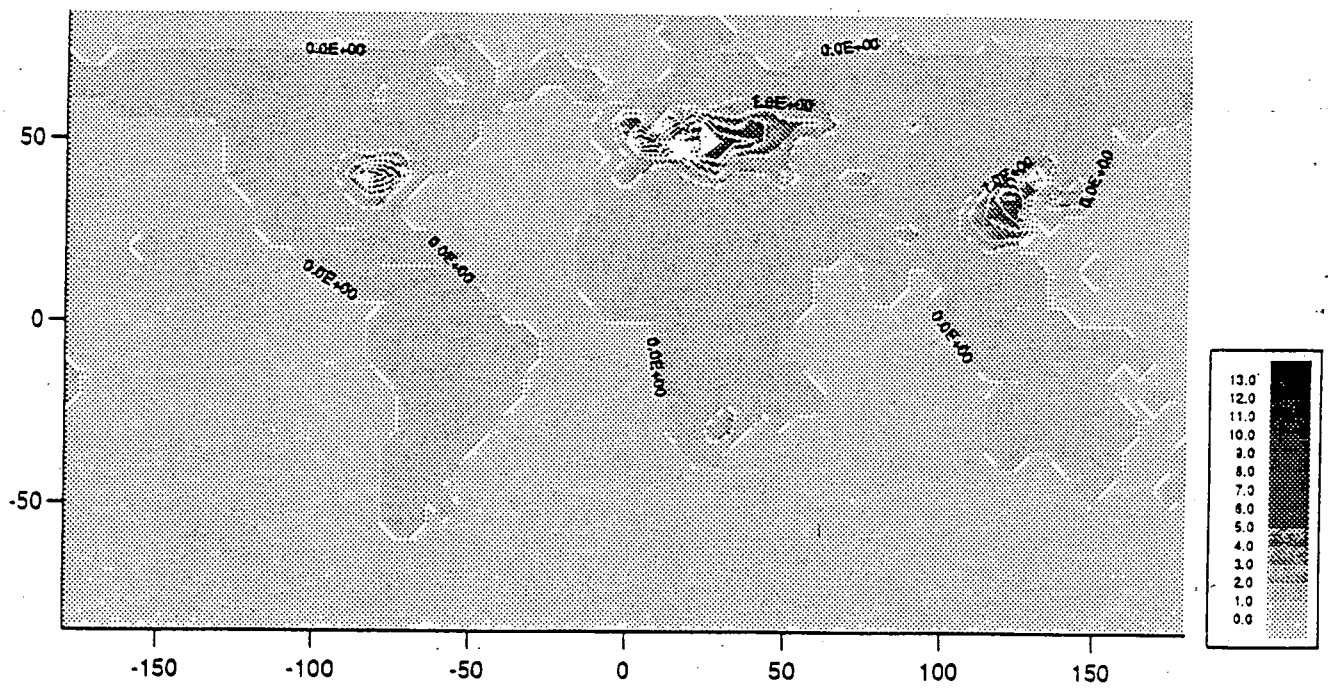


Figure 1.8a. Taux d'émission industrielle du soufre g S/m²/an.

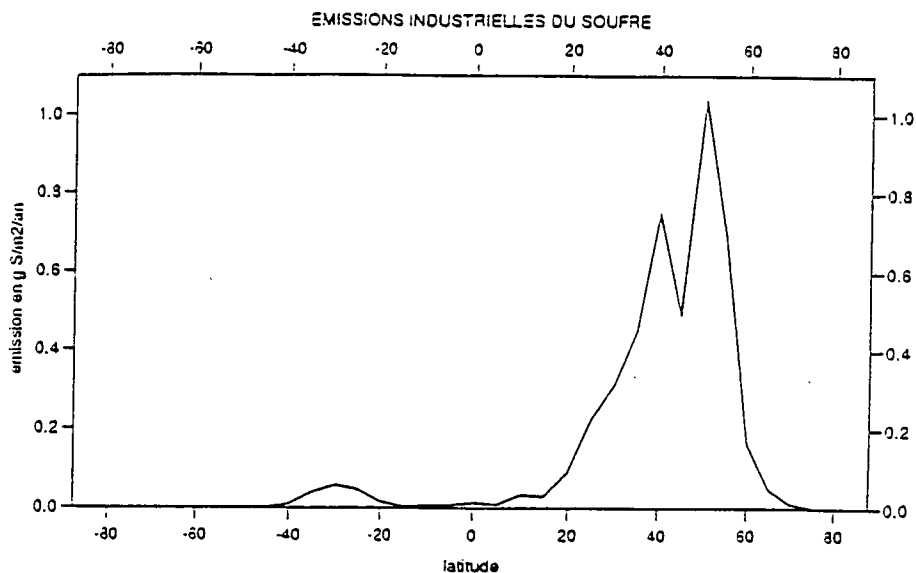


Figure 1.8b. Taux d'émission industrielle du soufre selon la latitude en g S/m²/an.

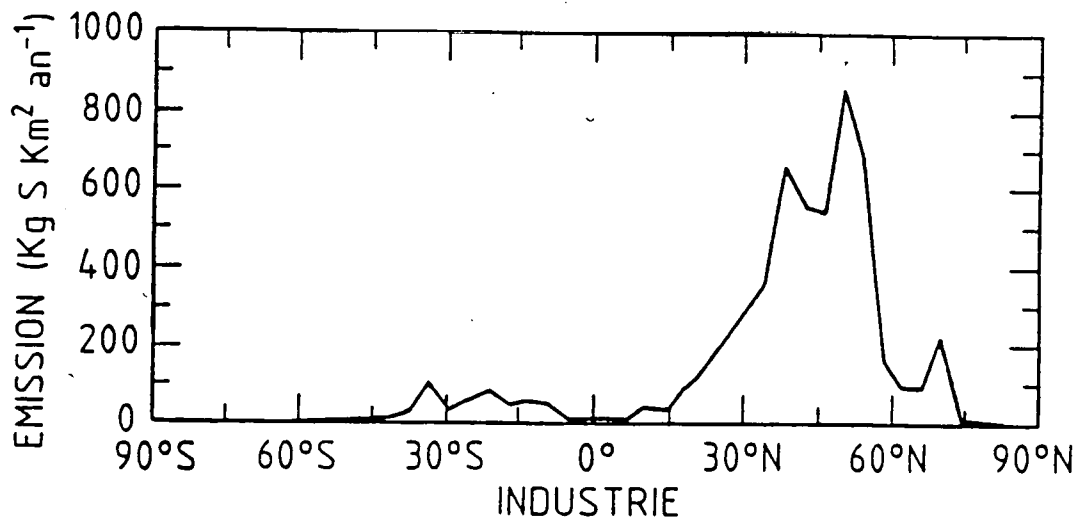


Figure 1.8c. Taux d'émission industrielle du soufre d'après Spiro et al. (1992).



#### 1.4.2. Les émissions du soufre dues à la combustion de la biomasse

Les feux de forêts, de brousse et des savanes, ainsi que la combustion des déchets des terrains cultivés apparaissent souvent durant la saison sèche surtout dans les régions tropicales [Bates et al., 1990]. La teneur en humidité des forêts, le type de forêts et leurs tailles, le climat et la nature des terrains, sont des facteurs qui influencent la composition chimique et donc influencent le taux d'émission des gaz chimiques lors des feux de forêts [voir aussi Cofer III et al., 1988]. Bates et al. (1990), soulignent que les émissions du soufre les plus importantes lors de la combustion de la biomasse sont les émissions de  $\text{SO}_2$ , suivies par les émissions du COS [voir aussi Crutzen, 1983].

Concernant les émissions du  $\text{SO}_2$ , provenant de la combustion de la biomasse, nous avons utilisé le rapport molaire  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ , donné par Andreae et al. (1988), qui est de  $0,32 \times 10^{-3}$  ( $0,20-0,55 \times 10^{-3}$ ). Pour les émissions de COS nous avons adopté le rapport molaire de  $6,0 \times 10^{-6}$  ( $4-8 \times 10^{-6}$ ) de Crutzen et al. (1985). Les flux mensuels de  $\text{CO}_2$ , provenant de la combustion de la biomasse, utilisés dans cette étude sont ceux de Müller (1992).

Nous avons calculé une émission globale du soufre, lors de la combustion de la biomasse, de l'ordre de 2,68 Tg S/an, avec respectivement 1,48 et 1,20 Tg S/an dans l'hémisphère nord et dans l'hémisphère sud. Notre flux global est proche de la valeur trouvée par Spiro et al. (1992) [2,3 Tg S/an]. Nous avons porté sur la figure 1.9 des distributions géographiques des taux d'émission de soufre lors de la combustion de la biomasse durant le mois de janvier et juillet en nous basant sur la distribution des émissions de  $\text{CO}_2$  établies sur une grille de  $5^\circ \times 5^\circ$  par Müller (1992). Nous constatons que durant le mois de janvier les émissions se produisent surtout sur le continent Africain, principalement à proximité de l'équateur. Pendant le mois de juillet les émissions sont élevées en Amérique du sud et en Afrique entre 0 et 35 degré sud. La figure 1.9c illustre ces constatations. Nous remarquons que les émissions du  $\text{SO}_2$ , lors de la combustion de la biomasse, représentent 98% de l'ensemble des émissions de soufre, le reste étant émis sous forme du COS (0,049 Tg S/an).

COMBUSTION DE LA BIOMASSE ET LE SOUFRE (JANVIER)

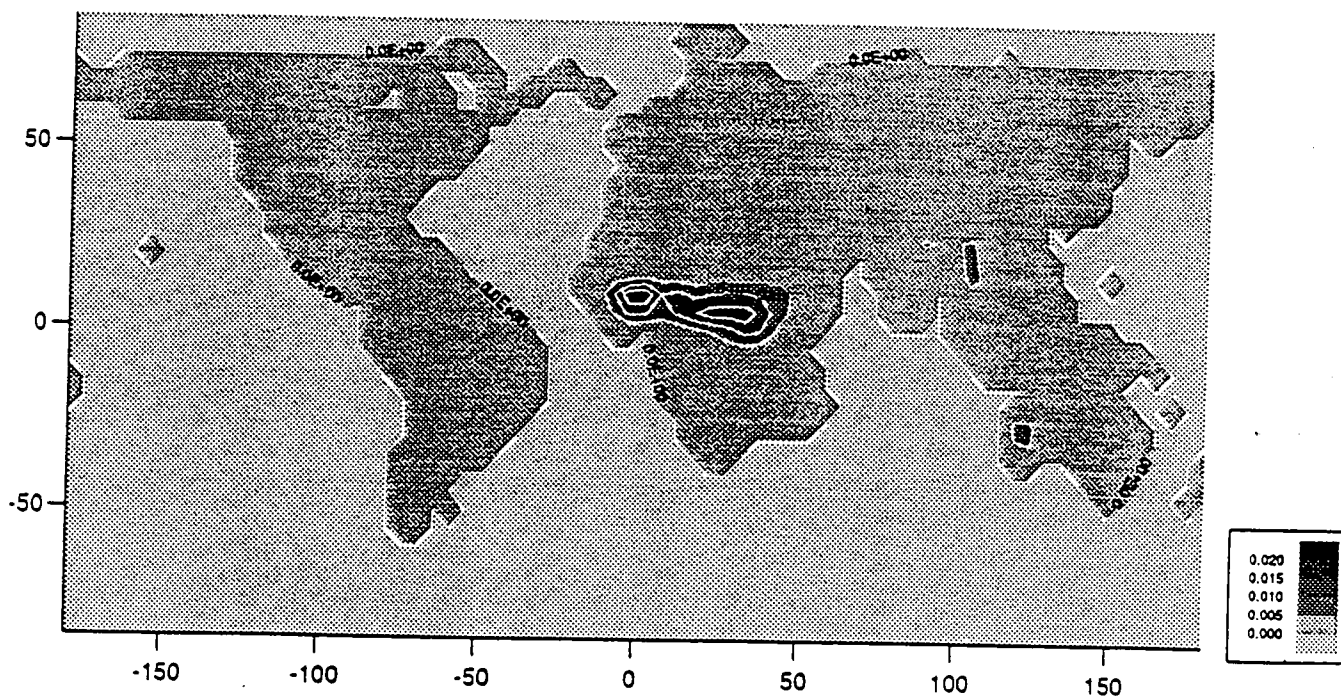


Figure 1.9a. Taux d'émission du soufre lors de la combustion de la biomasse en  $g S/m^2/mois$  (janvier).

SOUFRE DU A LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE (JUILLET)

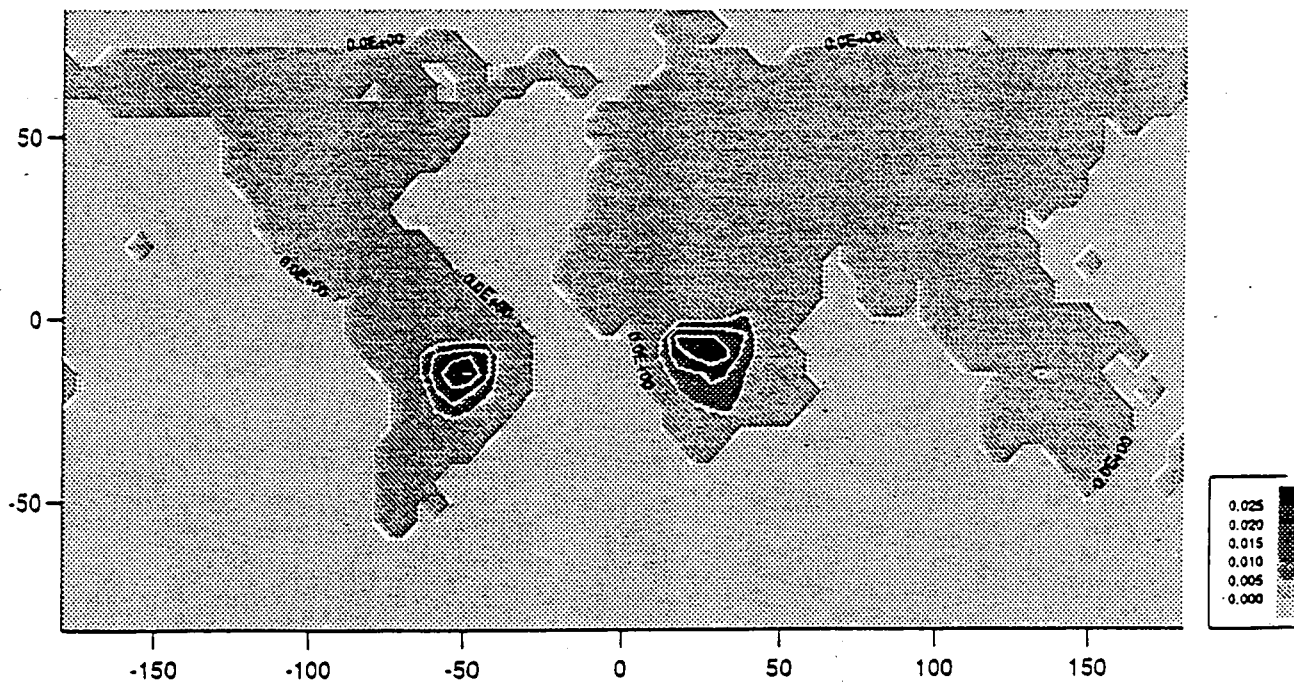


Figure 1.9b. Taux d'émission du soufre lors de la combustion de la biomasse en g S/m<sup>2</sup>/mois (juillet).

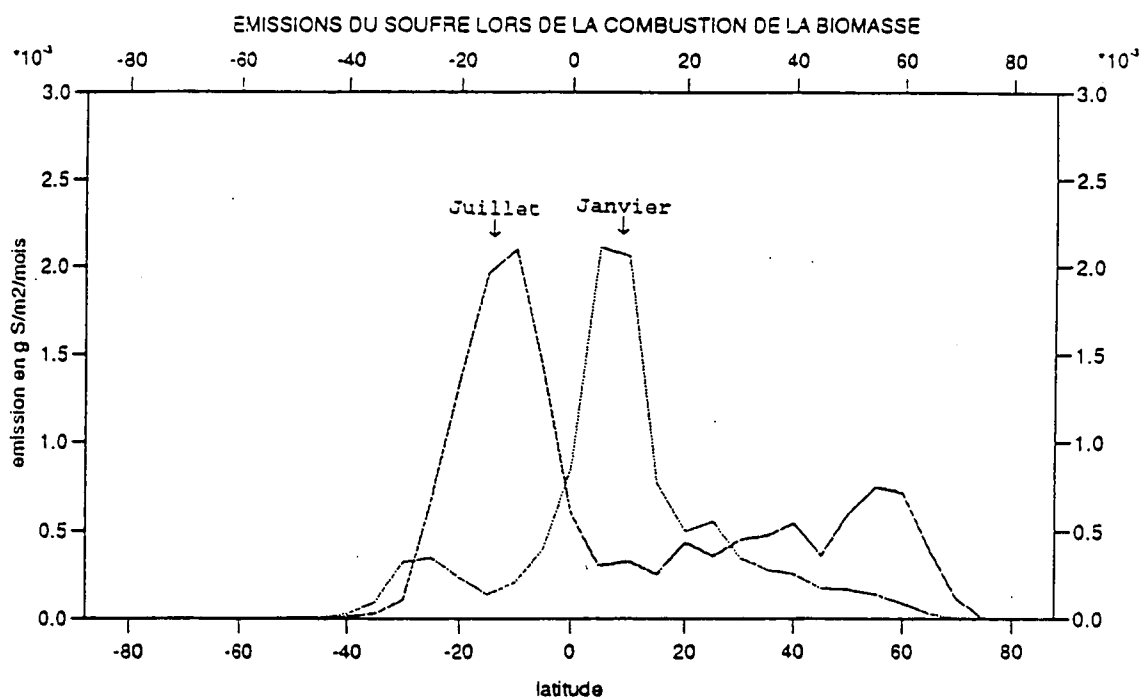


Figure 1.9c. Taux d'émission de soufre lors de la combustion de la biomasse en g S/m<sup>2</sup>/mois (janvier et juillet).

## 1.5. Résumé des émissions globales du soufre

Nous avons résumé sur la figure 1.10 les 3 grandes émissions du soufre, à savoir les émissions naturelles (volcaniques), les émissions biologiques (sols + végétation + océans) et les émissions anthropiques (industrie + combustion de la biomasse). Nous constatons que les émissions anthropiques dominent les émissions du soufre dans l'hémisphère nord. Par contre, les émissions biologiques (notamment océaniques) sont très importantes dans l'hémisphère sud. La pollution par le soufre dans l'hémisphère nord constitue un problème important, non seulement localement, mais aussi à l'échelle continentale.

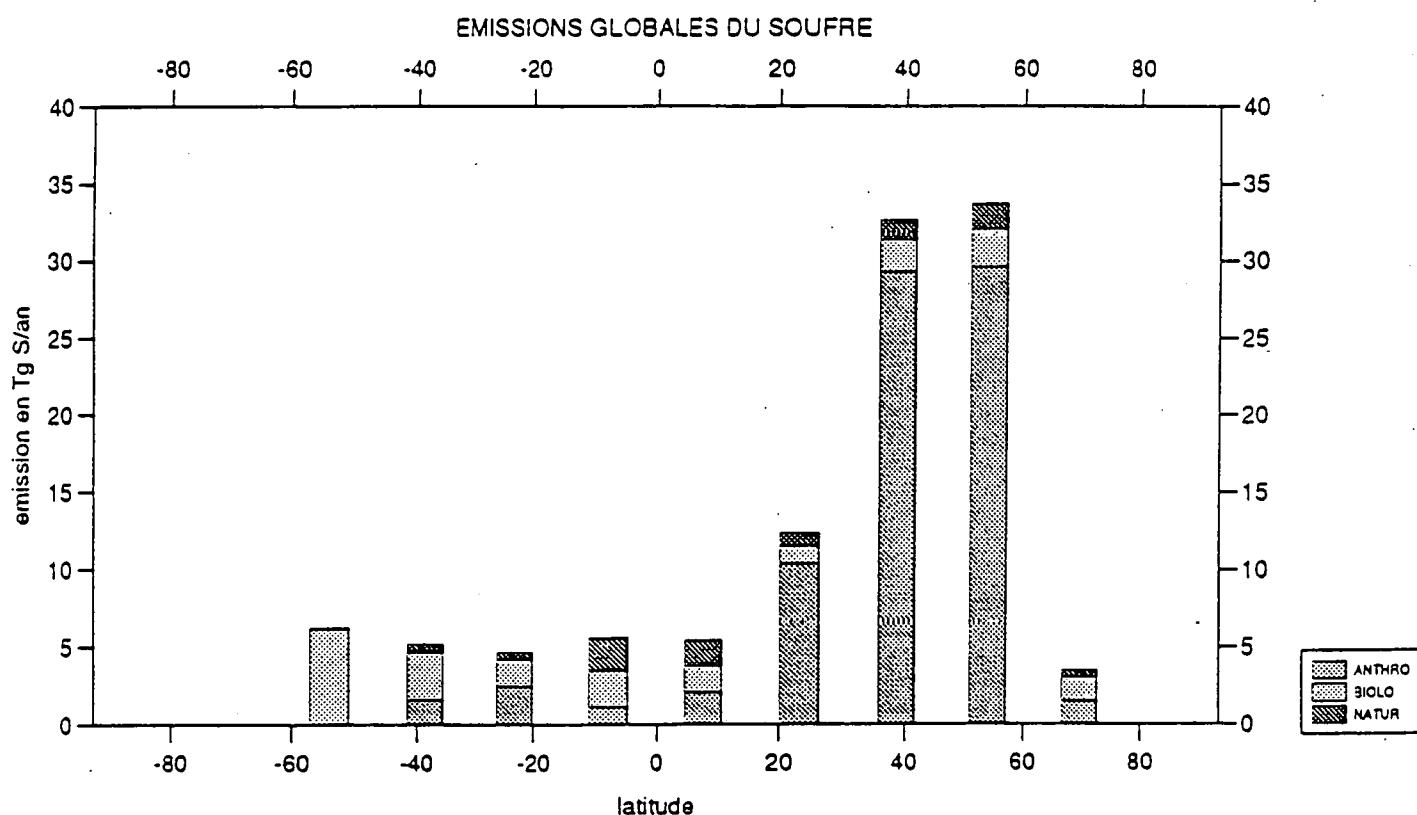


Figure 1.10. Emissions globales du soufre en Tg S/bande de 15°/an.

Afin de se faire une idée sur la variation selon la latitude des émissions globales des composés soufrés tels que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{DMS}$  et  $\text{DMDS}$ , nous avons procédé à une moyenne zonale des sources de ces différentes espèces et avons porté sur la figure 1.11 les distributions selon la latitude de ces émissions. Ces distributions seront utilisées comme conditions aux limites pour le modèle bidimensionnel qui sera utilisé aux chapitres 3, 4, 5 et 6.

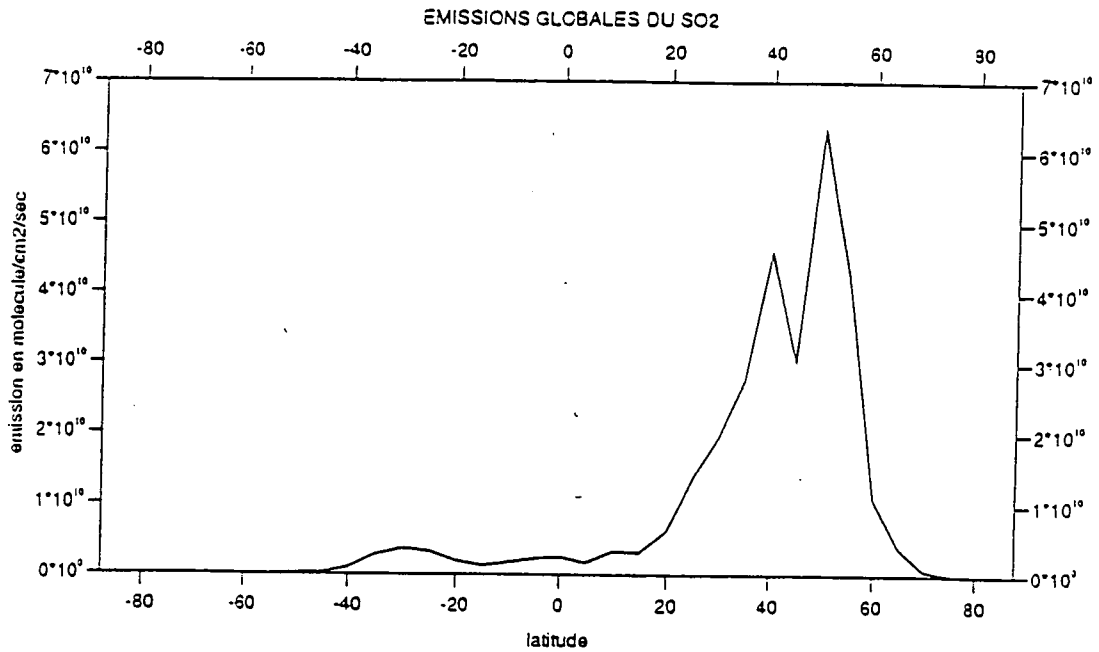


Figure 1.11a. Emission selon la latitude de SO<sub>2</sub> en molécules/cm<sup>2</sup>/s.

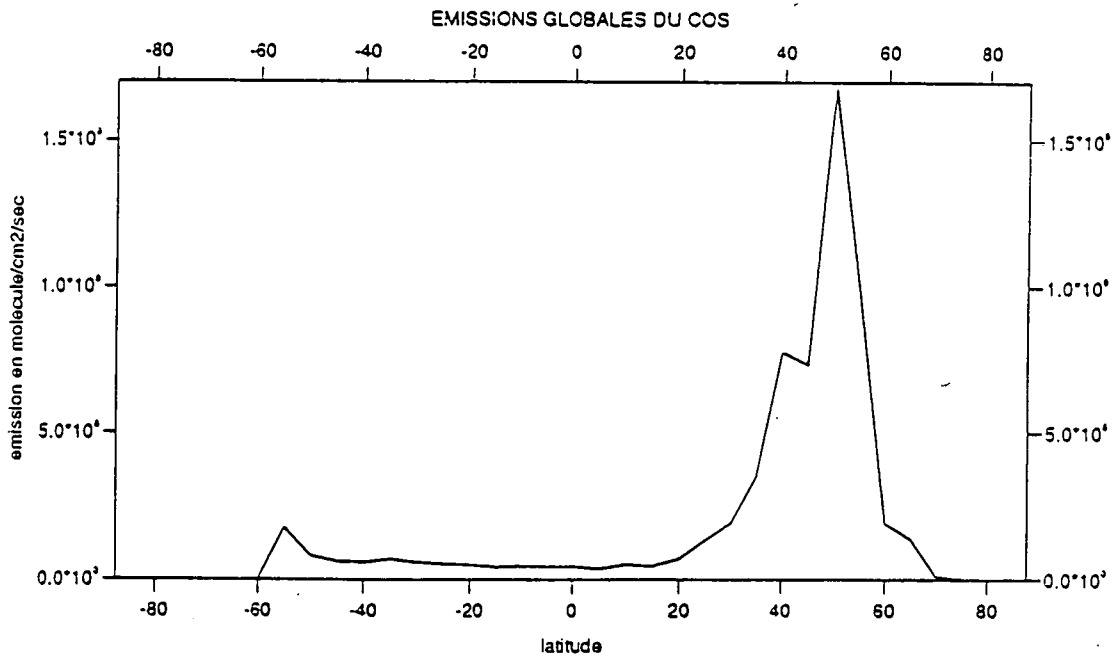


Figure 1.11b. Emission selon la latitude de COS en molécules/cm<sup>2</sup>/s.

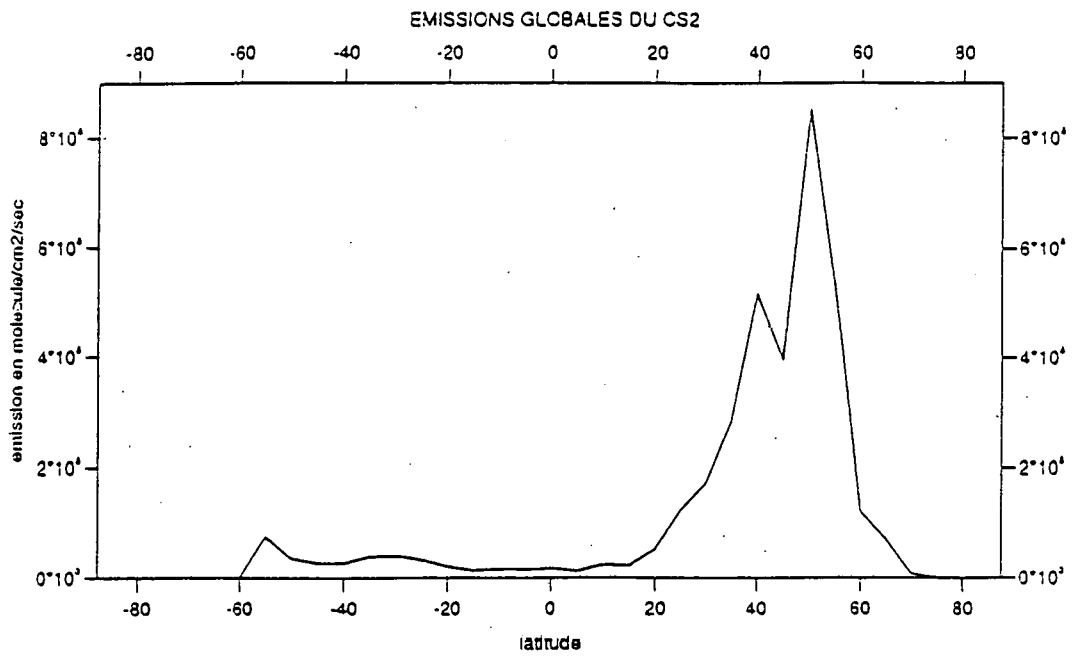


Figure 1.11c. Emission selon la latitude de CS<sub>2</sub> en molécules/cm<sup>2</sup>/s.

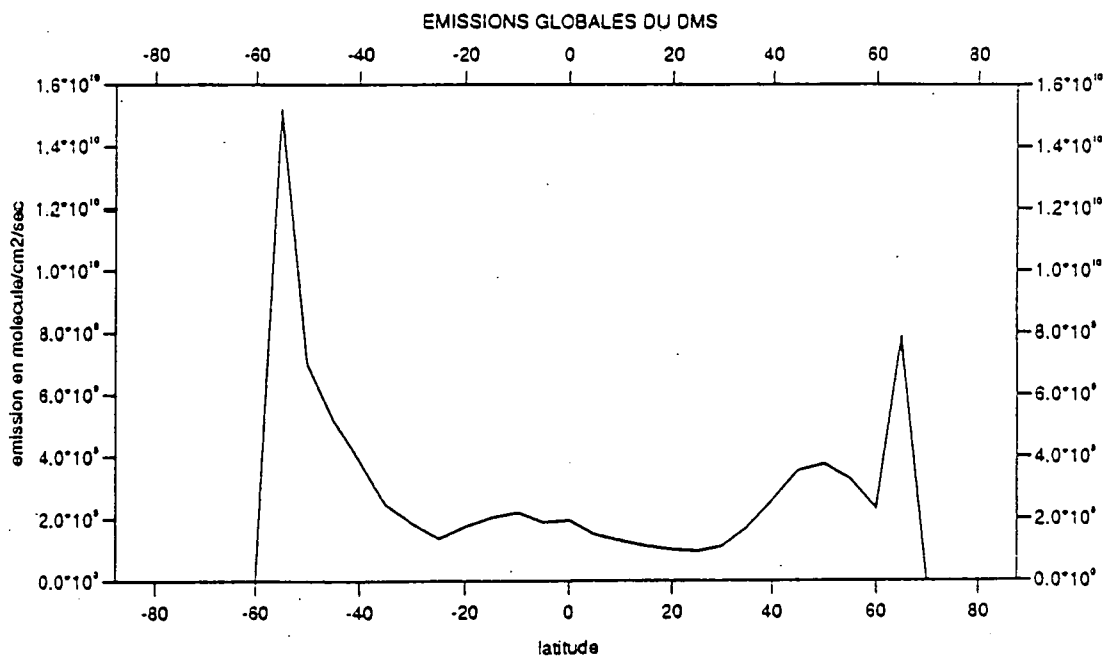


Figure 1.11d. Emission selon la latitude de DMS en molécules/cm<sup>2</sup>/s.

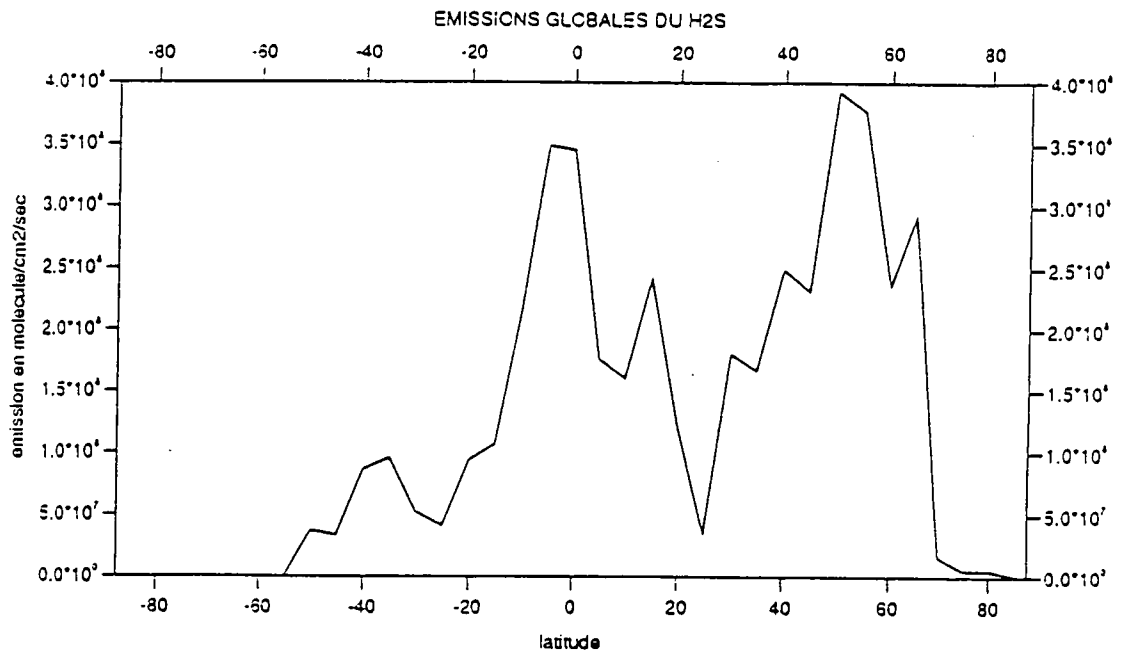


Figure 1.11e. Emission selon la latitude de H<sub>2</sub>S en molécules/cm<sup>2</sup>/s.

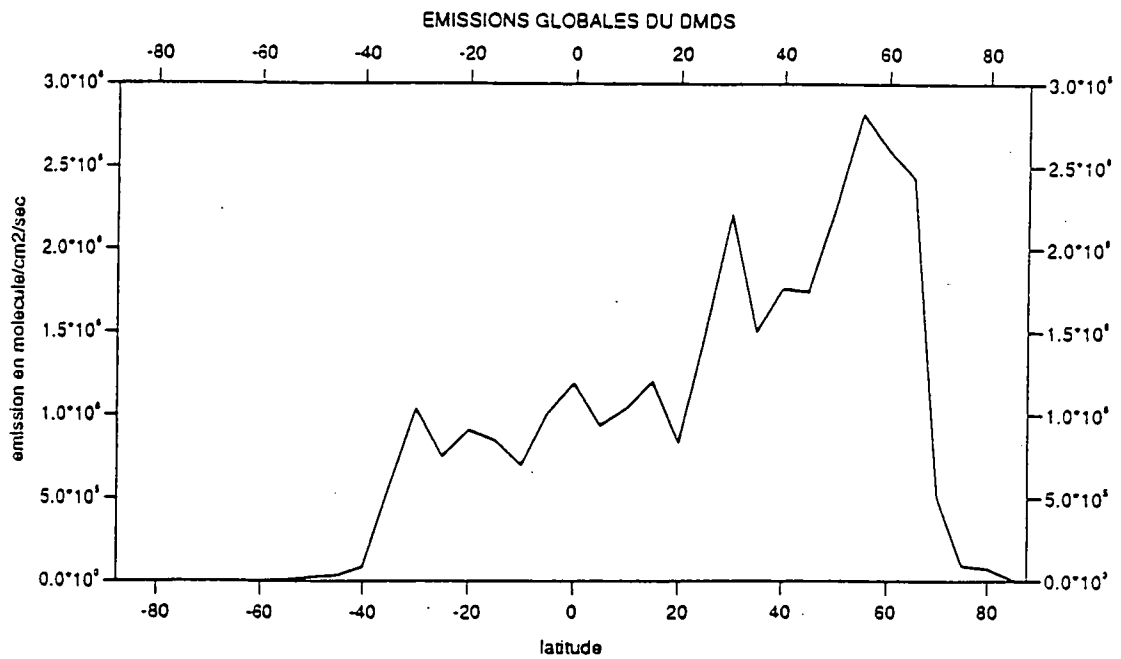


Figure 1.11f. Emission selon la latitude de DMDS en molécules/cm<sup>2</sup>/s.



## 1.6. Conclusions

Nous avons examiné les différentes sources du soufre atmosphérique et plus particulièrement les sources naturelles (volcans), biologiques et anthropiques. A partir des données observées provenant d'études antérieures, nous avons donc pu établir des cartes de la distribution géographique des émissions du soufre. Les flux correspondant peuvent être utilisés par différents modèles atmosphériques comme conditions aux limites à la surface de la Terre. Ces flux influencent directement la distribution des espèces chimiques dans la troposphère et même dans la stratosphère.

Notre modèle de source nous a permis de grouper les émissions du soufre pour chaque continent ou pour chaque océan. En distinguant entre les différentes régions du monde, nous avons pu mettre en évidence les régions qui contribuent le plus à la pollution atmosphérique à grande échelle. Nous avons résumé ces émissions régionales dans le tableau 1.6. Nous constatons que l'Europe et l'Asie émettent au total 3/4 des émissions industrielles de produits sulfurés. Les émissions de soufre lors de la combustion de la biomasse permettent de distinguer entre les régions pauvres et les régions développées (voir tableau 1.6).

Tableau 1.6. Emissions régionales du soufre (en %)

Régions	Total (Tg S/an)	Végétation	Sols	Biomasse	Industrie
Amérique du nord	12,33	0,3	0,1	1,8	97,8
Amérique du sud	1,59	1,8	2	31,5	64,7
Afrique	4,10	1,1	0,8	27,1	71,0
Asie	28,29	0,3	0,1	2	97,6
Europe	30,10	0,1	0,02	0,4	99,5
Australie	0,99	0,9	0,4	20,2	78,5
Hémisphère nord	73,22	0,2	0,1	2,1	97,6
Hémisphère sud	5,34	1	0,9	22,7	75,4

Comme le montre le tableau 1.7, la principale source de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$  et  $\text{CS}_2$  provient de l'activité industrielle. Par contre le DMS est produit essentiellement par l'océan. Quant à  $\text{H}_2\text{S}$ , il est caractéristique des émissions volcaniques du soufre, de même il représente le composé

soufre majeur des émissions végétatives du soufre. L'émission la plus élevée à l'échelle globale provient du SO<sub>2</sub> (voir tableau 1.7), suivi par le DMS, COS, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> et finalement du DMDS.

Tableau 1.7. Les émissions des composés sulfurés par les différentes source (en %)

Gaz	Emissions totales molécules/cm <sup>2</sup> /s	Volcans	Végétations	Sols	Océans	Industrie	Biomasse
SO <sub>2</sub>	9,38 10 <sup>9</sup>	5,5	-	-	-	91,8	2,7
DMS	2,50 10 <sup>9</sup>	-	2,9	0,5	96,6	-	-
COS	1,91 10 <sup>8</sup>	-	0,8	0,8	15,0	81	2,4
H <sub>2</sub> S	1,48 10 <sup>8</sup>	86,5	8	5,5	-	-	-
CS <sub>2</sub>	1,10 10 <sup>8</sup>	-	0,4	0,7	11,3	87,6	-
DMDS	1,10 10 <sup>6</sup>	-	94,1	5,9	-	-	-

Les émissions globales (volcaniques, biologiques, anthropiques) du soufre provenant de la surface de la Terre représentent environ 110 Tg S/an (88 Tg S/an dans l'hémisphère nord et 22 Tg S/an dans l'hémisphère sud). Cette valeur est proche de l'estimation de Spiro et al. (1992), à savoir 102,3 Tg S/an. Dans ces émissions globales de soufre, les activités industrielles contribuent pour 69% et les océans pour 20%. Les volcans contribuent pour 8%, la combustion de la biomasse pour 2% et la végétation et les sols pour moins de 1%.

Ces différents flux de soufre que nous avons calculés présentent des facteurs d'incertitude qui sont estimés de l'ordre de 2 à 3. Certes, les résultats que nous avons obtenus et comparés à d'autres études récentes représentent une bonne approximation pour l'étude du cycle du soufre. Mais en raison des incertitudes qui subsistent, des études complémentaires sont nécessaires.

Il serait, par exemple, utile de disposer d'une bonne classification des activités de l'ensemble des volcans terrestres, ainsi qu'une mesure des émissions de soufre par chacun des volcans. Des études sont nécessaires pour mieux comprendre les éventuelles variations des émissions des différents gaz en fonction des perturbations qui affectent les sols et la végétation. Parmi ces perturbations, on peut citer l'utilisation des produits fertilisants, la déforestation et les feux de savane ou des forêts, l'érosion éolienne et fluviale des sols cultivables, la désertification, les dommages portés à la végétation par certains animaux et insectes etc ... Des études doivent également s'intéresser aux différentes surfaces de transition entre écosystèmes terrestres. Il faudra donc poursuivre la réalisation des modèles de sources en se basant sur des écosystèmes ayant des limites dynamiques c'est à dire variant avec la saison (temps) au lieu des limites statiques (fixes). Les données des satellites permettront de faire des progrès dans ce sens. Enfin il faudra obtenir plus de transparence pour les émissions anthropiques, ce qui permettra de renforcer les mesures anti-pollution.

## **Chapitre 2**

# **Processus chimiques affectant le soufre dans l'atmosphère**

## 2.1. Introduction

Une fois dans l'atmosphère, les gaz chimiques émis à la surface terrestre vont subir l'influence de processus dynamiques, radiatifs et chimiques. En général les processus chimiques et photochimiques de l'atmosphère ont tendance à transformer ces composés en des formes chimiques relativement stables qui seront déposées à la surface ou lessivées par la pluie. L'agent le plus oxydant de l'atmosphère est le radical OH, qui réagit rapidement avec un grand nombre de gaz de l'atmosphère. Dans la stratosphère ce sont les radiations solaires de courtes longueurs d'ondes qui vont, dans la plupart des cas, transformer les polluants chimiques qui ont pu échapper ou résister à l'action des radicaux OH dans la troposphère. L'existence des radicaux OH est régulée essentiellement par la présence d'ozone ( $O_3$ ), de radiations solaires de courtes longueurs d'onde et de vapeur d'eau ( $H_2O$ ). L'ozone favorisera la formation des radicaux OH puisque c'est sa photodissociation qui donnera de l'oxygène atomique dans son état électronique excité  $O(^1D)$ . Ce dernier, en oxydant la vapeur d'eau ( $H_2O$ ), donnera naissance à deux radicaux OH. Donc, en plus de sa fonction protectrice de la biosphère sur la terre, l'ozone qui est un oxydant de l'atmosphère, participe indirectement au nettoyage de l'atmosphère en éliminant ses polluants.

Pour déterminer la répartition verticale des composés soufrés dans l'atmosphère, ainsi que la quantité totale du soufre se maintenant dans l'atmosphère, nous présenterons dans ce chapitre un modèle chimique qui représentera les principales réactions chimiques impliquant des composés soufrés. Ce modèle nous renseignera principalement sur les puits et les sources chimiques de chacun de ces constituants soufrés, à savoir:  $CH_3SCH_3$  (DMS),  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $H_2S$ ,  $SO_x$  et  $H_2SO_4$ . Nous calculerons également à l'aide d'un modèle unidimensionnel la répartition verticale des rapports de mélange de ces constituants soufrés et nous estimerons leurs durées de vie respectives. Enfin nous établirons le bilan global du soufre dans l'atmosphère et déterminerons les termes photochimiques qui sont dominants. Ceci nous permettra d'établir un modèle chimique simplifié qui sera couplé avec un modèle dynamique, radiatif et chimique, présenté au chapitre 3.

## 2.2. Chimie du soufre dans l'atmosphère terrestre

Il s'agit, en premier lieu, d'étudier les principaux composés soufrés qui jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique de la Terre. Ces composés soufrés sont produits soit à la surface (voir chapitre 1), soit lors des processus physico-chimiques dans l'atmosphère. Les principaux gaz soufrés que nous étudierons sont au nombre de six: le sulfure de diméthyle ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , ou DMS), le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), l'oxysulfure de carbone (COS), l'anhydride sulfureux ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nous n'allons pas étudier DMDS (disulfure de diméthyle), car son émission est faible (voir chapitre 1) et se transforme rapidement en  $\text{SO}_2$ .

En général, ces composés soufrés réagissent surtout avec les radicaux OH. Certains d'entre eux interagissent aussi avec  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ , O,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  (voir tableau 2.1), mais ces réactions sont en général moins rapides que celles qui font intervenir le radical OH. D'autres processus du dépôt sec et ou de lessivage humide peuvent avoir lieu et ainsi affecter certains composés soufrés.

### 2.2.1. L'oxysulfure de carbone (COS)

Le COS est le composé soufré qui a relativement la plus grande durée de vie par rapport aux autres constituants soufrés [Khalil et Rasmussen, 1984]. En effet, sa réaction avec OH est lente dans la troposphère:



Dans la stratosphère, la réaction



devient de plus en plus importante pendant le jour lorsque l'atome d'oxygène est présent.

Dans la troposphère le COS réagit très faiblement avec  $\text{NO}_3$ , qui est surtout abondant durant la nuit.



Dans la stratosphère, le carbonyle de soufre (COS) est rapidement photodissocié par des radiations solaires de courtes longueurs d'onde [186,1-296,3 nm Molina et al., 1981]:

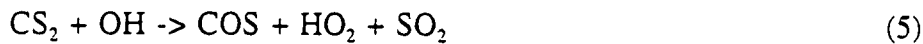


Ces éléments S, HS et SO formés par les réactions chimiques (1, 2, 3 et 4) sont alors oxydés (voir tableau 2.1) pour former principalement le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Le COS représente

donc une source chimique pour le SO<sub>2</sub> et par conséquent une source pour les sulfates observés dans la stratosphère.

### 2.2.2. Le disulfure de carbone

Le CS<sub>2</sub> est le seul gaz, parmi les autres gaz soufrés que nous étudions, qui contient 2 atomes de soufre. Il est avant tout détruit dans la troposphère par l'action des radicaux OH:



Atkinson et al. (1978) sont les premiers qui ont étudié la réaction 5. Cette réaction du CS<sub>2</sub> avec OH est accélérée en présence de l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) [Jones et al., 1982; Barnes et al., 1983 et Hynes et al., 1988]. Cette perte du CS<sub>2</sub> se fait surtout en faveur de la production chimique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du dioxyde du soufre (SO<sub>2</sub>). Le CS<sub>2</sub> constitue donc une source chimique atmosphérique pour le COS et le SO<sub>2</sub>. Les autres réactions chimiques qui sont plus au moins bien quantifiées et qui participent aussi à la perte chimique du CS<sub>2</sub> sont:



Les principaux produits de la réaction 6 ont été donnés par Wei et Timmons (1975), mais Graham et Gutman (1977) ont trouvé comme produits de cette réaction les composés COS et S. La réaction 7 est très lente d'après Dlugokencky et Howard. (1988), Wallington et al. (1986). Les réactions 5 et 6, à l'opposé de la réaction 7, se font le jour puisqu'il faut les radiations solaires de courtes longueurs d'ondes pour former les atomes d'oxygène et les radicaux OH.

### 2.2.3. L'anhydride sulfureux

L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S) possède un rapport de mélange près de la surface de l'ordre de 40 ± 30 ppt (1ppt = 1 x 10<sup>-12</sup>) d'après Hermann et Jaeschke (1984). Ce rapport de mélange diminue avec l'altitude suivant une hauteur d'échelle de 700 à 2000 m, tout en dépendant des conditions météorologiques et des endroits où se trouvent les sources de H<sub>2</sub>S à la surface [Warneck, 1988].

Dans la troposphère, H<sub>2</sub>S est détruit principalement par les radicaux OH



De même il y a une destruction du H<sub>2</sub>S par l'oxygène atomique suivant la réaction suivante:



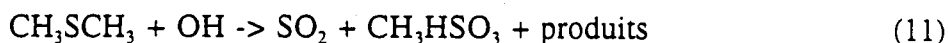
Une perte moins importante que les précédentes réactions (8 et 9) affecte H<sub>2</sub>S pendant la nuit lors de sa réaction avec NO<sub>3</sub>:



Le composé HS va se transformer en SO<sub>2</sub>, selon des réactions chimiques présentées au tableau 2.1. L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S) représente donc une source chimique pour le dioxyde de soufre.

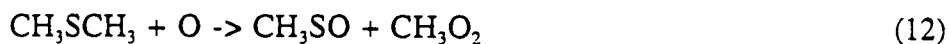
#### 2.2.4. Sulfure de diméthyle

La destruction photochimique du DMS dans la troposphère est due principalement à l'action des radicaux OH:



Cette réaction 11 est importante le jour lorsque les radicaux OH sont nombreux dans l'atmosphère. L'oxydation du DMS par OH dépend de l'abondance de O<sub>2</sub> dans le milieu environnant. Ainsi, dans un environnement riche en O<sub>2</sub> le taux du coefficient de la réaction 11 est de  $10 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , alors qu'en absence de O<sub>2</sub> ce taux est presque un facteur 2 plus faible:  $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Wine et al., 1981]. Hynes et al. (1986) ont montré qu'en présence de O<sub>2</sub>, l'oxydation du DMS par OH produit un composé chimique intermédiaire: CH<sub>3</sub>S(OH)CH<sub>3</sub> qui présente une durée de vie de l'ordre de microseconde à 260 °K, et quand l'oxygène moléculaire fait défaut il y aura décomposition de ce produit en OH et CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. Barnes et al. (1988) ont montré que l'oxydation du DMS par OH fournit aussi les composés intermédiaires suivants: CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>SOH.

D'autres réactions chimiques participent aussi à la destruction du CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>:

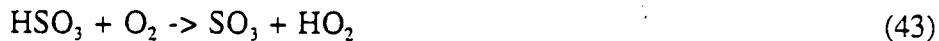


Ces dernières réactions sont moins importantes par rapport au rôle joué par les radicaux OH, mais contribuent aussi à l'élimination du CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> dans l'atmosphère. La réaction 12 va surtout avoir lieu pendant le jour puisqu'elle consomme de l'oxygène atomique. Dlugokencky et Howard (1988) ainsi que Tyndall et al. (1986) ont proposé pour la réaction 13 les produits suivants: NO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>, pour finalement aboutir à la formation du HCHO et SO<sub>2</sub> [Tyndall et al., 1985]. Par contre Jensen et al. (1991) ont trouvé pour cette réaction 13 les produits suivants: HNO<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H avec peu de SO<sub>3</sub>.

La réaction 13 va se passer surtout la nuit car c'est à ce moment que la concentration du NO<sub>3</sub> est importante.

### 2.2.5. Le dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) représente un composé relativement stable produit par l'oxydation de la plupart des constituants soufrés dans l'atmosphère. Ce qui signifie que ces constituants soufrés et oxydés représentent une source chimique dans l'atmosphère pour SO<sub>2</sub>. Le principal agent oxydant de l'atmosphère (OH) réagit avec SO<sub>2</sub> selon les réactions suivantes:



Les réactions 43 et 56 sont relativement bien connues, bien qu'il reste quelques incertitudes concernant la réaction 56 [Geoffrey et al., 1991]. La réaction 15 se fait surtout pendant la période diurne et nécessite un troisième corps qui n'est autre que l'air [M]. Le SO<sub>2</sub> est aussi attaqué, dans l'atmosphère, par un certain nombre de constituants chimiques selon des réactions chimiques qui sont moins importantes que la réaction 15:



A l'exception des réactions 15 et 18, les réactions d'oxydation du SO<sub>2</sub> se produisent surtout pendant la période nocturne. Le SO<sub>2</sub> réagit aussi avec NO<sub>2</sub>, mais cette réaction est très lente et donc négligeable:

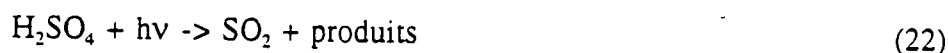


Penzhorn et Canosa (1983) proposent pour la réaction 21 les produits suivants: NO + SO<sub>3</sub>. La photodissociation du SO<sub>2</sub> dans la stratosphère est négligeable devant les réactions 15 et 18 [voir à ce sujet l'étude de Golombek et Prinn, 1993]. C'est pourquoi nous avons exclu cette réaction dans cette étude. L'oxydation du dioxyde du soufre aboutit à la formation de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tout en passant par les composés intermédiaires HSO<sub>3</sub> et SO<sub>3</sub> (voir tableau 2.1).



### 2.2.6. L'acide sulfurique

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) représente l'état final sous forme gazeuse de l'oxydation du dioxyde de soufre ( $SO_2$ ). Ce composé est connu par son effet néfaste pour les sols et la végétation lors des pluies acides. Sa perte chimique importante dans l'atmosphère résulte de sa photodissociation par les radiations solaires de courtes longueurs d'onde 140-220 nm [Inn, 1975].



La photodissociation du  $H_2SO_4$  produit vraisemblablement du  $SO_2$  (Turco et al., 1979). Elle représente donc une source chimique pour le  $SO_2$  dans la stratosphère. L'acide sulfurique est impliqué aussi dans des processus chimiques hétérogènes et contribue directement à la formation des aérosols. L'importance de la couche d'aérosols sulfatés pour la chimie de la stratosphère sera discutée ultérieurement.

Tableau 2.1. Réactions chimiques du soufre en phase gazeuse

NO	Réaction	Constante de réaction*	Référence
1	$COS + OH \rightarrow HS + CO_2$	$1,1(-13).exp(-1200/T)$	a
2	$COS + O \rightarrow CO + SO$	$2,1(-11).exp(-2200/T)$	a
3	$COS + NO_3 \rightarrow \text{produits}$	$< 3,0(-15)$	a
4	$COS + hv \rightarrow CO + S$	Jcos	b
5	$CS_2 + OH \rightarrow COS + HO_2 + SO_2$	$k(T) = \{ 1,25(-16).exp(4550/T) / \{ T + 1,81(-3).exp(3400/T) \}$	a
6	$CS_2 + O \rightarrow SO + CS$	$3,2(-11).exp(-650/T)$	a
7	$CS_2 + NO_3 \rightarrow \text{produits}$	$< 4,0(-16)$	a
8	$H_2S + OH \rightarrow HS + H_2O$	$6(-12).exp(-75/T)$	a
9	$H_2S + O \rightarrow HO + HS$	$9,2(-12).exp(-1800/T)$	a
10	$H_2S + NO_3 \rightarrow \text{produits}$	$< 8(-16)$	a
11	$CH_3SCH_3 + OH \rightarrow SO_2 + \text{produits}$	$6,1(-12).exp(134/T)$	c
12	$CH_3SCH_3 + O \rightarrow CH_3SO + CH_3O_2$	$1,3(-11).exp(409/T)$	d
13	$CH_3SCH_3 + NO_3 \rightarrow \text{produits}$	$1,9(-13).exp(500/T)$	a
14	$CH_3SCH_3 + O_3 \rightarrow \text{produits}$	$< 1,0(-18)$	d
15	$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M$	$k_0 = 3,0(-31).(300/T)^{3,3}$ $k_{inf} = 1,5(-12)$ et $fc = 0,6$	a
16	$SO_2 + CH_3O_2 \rightarrow SO_3 + CH_3O$	$< 5,0(-17)$	a
17	$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	$< 1,0(-18)$	a
18	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$4,0(-32).exp(-1000/T)$	d
19	$SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$	$3,0(-12).exp(-7000/T)$	a
20	$SO_2 + NO_3 \rightarrow \text{produits}$	$< 7,0(-21)$	a
21	$SO_3 + NO_2 \rightarrow \text{produits}$	$< 2,0(-26)$	a
22	$H_2SO_4 + hv \rightarrow SO_2 + \text{produits}$	$J_{H_2SO_4}$	e
23	$HS + O_2 \rightarrow OH + SO$	$< 4,0(-19)$	a

NO	Réaction	Constante de réaction*	Référence
24	$\text{HS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{SO}_2$	4,0(-17)	f
25	$\text{HS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO} + \text{O}_2$	9,0(-12).exp(-280/T)	a
26	$\text{HS} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HSNO} + \text{M}$	$k_0=2,4(-31).(300/T)^3$ $k_{inf}=2,7(-11)$ et $fc=0,6$	a
27	$\text{HS} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HSO} + \text{NO}$	2,9(-11).exp(240/T)	a
28	$\text{HS} + \text{O} \rightarrow \text{SO} + \text{H}$	< 1,6(-10)	a
29	$\text{HS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{produits}$	< 5,0(-15)	a
30	$\text{HS} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	3,0(-11)	g
31	$\text{HS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO} + \text{O}_2$	9,0(-12).exp(-280/T)	a
32	$\text{HS} + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}$	1,5(-11)	g
33	$\text{HSO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}$	< 2,0(-17)	a
34	$\text{HSO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_2$	1,7(-15)	h
35	$\text{HSO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}(\text{SO})\text{O}_2$	1,7(-15)	h
36	$\text{HSO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HS} + 2\text{O}_2$	1,0(-13)	a
37	$\text{HSO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_3$	1,0(-13)	a
38	$\text{HSO} + \text{NO} \rightarrow \text{SO} + \text{HNO}$	< 1,0(-15)	a
39	$\text{HSO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{NO}$	9,6(-12)	a
40	$\text{HSO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{SO}_2 + \text{NO}$	9,6(-12)	a
41	$\text{HSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_2$	3,0(-13)	a
42	$\text{HSO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,0(-11)	i
43	$\text{HSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	1,3(-12).exp(-330/T)	a
44	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{SO}_2$	< 3,0(-18)	a
45	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{S}$	< 3,0(-18)	a
46	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{SO}$	< 3,0(-18)	a
47	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{SO}$	3,0(-18)	a
48	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{M}$	3,0(-17)	j
49	$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_2$	4,1(-12)	a
50	$\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{NO}$	5,6(-11)	a
51	$\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{CH}_2\text{S}$	5,1(-11)	k
52	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CH}_3\text{SO}_2$	1,2(-11)	a
53	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + 2\text{O}_2$	1,0(-12)	a
54	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow 1/2 (\text{CH}_3\text{S} + 2\text{O}_2)$ $\rightarrow 1/2(\text{CH}_2\text{SO} + \text{OH} + \text{O}_2)$	6,0(-13)	k
55	$\text{SO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{produits}$	1,0(-19)	a
56	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	< 6,0(-15)	a
57	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$	2,6(-13).exp(-2400/T)	a
58	$\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$	3,6(-12).exp(-1100/T)	a
59	$\text{SO} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}$	8,6(-11)	a
60	$\text{SO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{NO}$	1,4(-11)	a
61	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$	2,3(-12)	a
62	$\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO} + \text{O}_2$	1,2(-11)	a

Chapitre 2 : Chimie du soufre dans l'atmosphère

NO	Réaction	Constante de réaction*	Référence
63	$S + OH \rightarrow SO + H$	6,6(-11)	a
64	$CS + O \rightarrow CO + S$	$2,7(-10).exp(-760/T)$	d
65	$CS + O_2 \rightarrow O + COS$	2,9(-19)	a
66	$CS + O_2 \rightarrow SO + CO$	5,0(-20)	l
67	$CS + O_3 \rightarrow O_2 + COS$	3,0(-16)	a
68	$CS + NO_2 \rightarrow NO + COS$	7,6(-17)	a

\* : 1,1(-13) correspond à  $1,1 \times 10^{-13}$ .

a : Jet Propulsion Laboratory (1990) (JPL , 1990).

b : Les sections efficaces d'absorption du COS utilisées pour le calcul des coefficients de photodissociation de COS (JCOS) sont celles de Molina et al. (1981).

c : Atkinson et al. (1984).

d : Atkinson et al. (1989).

e : Faute d'avoir des mesures des sections efficaces d'absorption du  $H_2SO_4$ , nous utilisons comme valeurs provisoires de travail les sections efficaces d'absorption du HCl pour le calcul des coefficients de photodissociation de  $H_2SO_4$  ( $JH_2SO_4$ ) de Inn (1975).

f : Black (1984).

g : Mc Elroy et al. (1980).

h : Bulatov et al. (1986).

i : Turco et al. (1979).

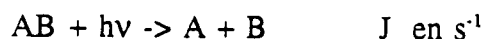
j : Grosjean (1984).

k : Dominé et al. (1990).

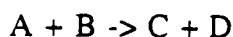
l : Turco et al. (1982).

Les types de réactions chimiques utilisées sont:

a) la photodissociation



b) la réaction chimique à 2 corps



avec un coefficient de réaction donné par la loi d'Arrhénius:

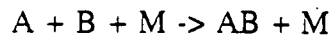
$$k(T) = A \cdot \exp[(-E/R).(1/T)] \text{ en } cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1} \quad (2.1)$$

avec T: température en °K comprise entre 200-300 °K.

A: facteur d'Arrhénius.

E/R: terme d'énergie.

c) la réaction chimique à 3 corps



où M (=N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, etc ..) est une molécule atmosphérique. Dans ce cas,

$$k_0(T) = k_0^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.2)$$

$$k_{\infty}(T) = k_{\infty}^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-m} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.3)$$

le coefficient cinétique peut s'exprimer de la manière suivante:

$$k(z) = k(M, T) = \frac{[k_0(T) [M]]}{1 + \frac{k_0(T) [M]}{k_{\infty}(T)}} \cdot 0,6^{(1 + |\log_{10} \frac{k_0(T) [M]}{k_{\infty}(T)}|)^{-1}} \quad (2.4)$$

et il est exprimé en cm<sup>6</sup> molécule<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

Les quatre paramètres k<sub>0</sub>(300), n, k<sub>∞</sub> et m sont déduits de mesures de laboratoire.

### 2.3. Modèle chimique pour l'étude du soufre dans l'atmosphère

Dans le but de développer un modèle mathématique des composés soufrés qui soit suffisamment précis et rapide du point de vue informatique, nous avons simplifié le schéma chimique décrit précédemment, voir le schéma 2.1. Dans ce but, nous avons évité les composés soufrés intermédiaires dont l'étude n'est pas d'un grand intérêt pour le cycle du soufre dans l'atmosphère. Nous avons, par exemple, regroupé certains composés comme SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> et HSO<sub>3</sub> afin de former une famille SO<sub>x</sub>.

$$(SO_x) = (SO_2) + (SO_3) + (HSO_3)$$

Puisque la concentration des espèces à courte durée de vie (SO<sub>3</sub> et HSO<sub>3</sub>) est faible vis-à-vis de celle de SO<sub>2</sub>, la concentration du SO<sub>x</sub> est très proche de la concentration du SO<sub>2</sub> et donc:

$$(SO_x) \sim (SO_2)$$

L'avantage de l'utilisation de la famille chimique, c'est qu'elle peut être transportée (comme les espèces à grande durée de vie), alors que les espèces qui la forment sont considérées en équilibre photochimique. Cela aussi a pour avantage d'économiser le temps de calcul (du point de vue informatique). Les autres composés soufrés qui vont être transportés sont: COS, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le calcul des concentrations des constituants chimiques nécessite la résolution de l'équation de continuité qui s'écrit [Warneck, 1988]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum P_i - \sum L_i(n_j) - \nabla \cdot \phi(n_i) \quad (2.5)$$

avec  $n_i$  : concentration de l'espèce chimique i.  
 $P_i$  : terme de production de cette espèce.  
 $L_i(n_j)$  : terme de perte du constituant i (qui dépend de la concentration des espèces j).  
 $\nabla \phi(n_i)$  : terme de transport.  
 $t$  : temps.

En dehors du terme de flux  $\phi(n)$ , il faut donc déterminer les termes de production P et de perte L chimiques pour chaque constituant chimique.

### 2.3.1 Le carbonyle de soufre (COS)

Les réactions chimiques qui affectent la concentration du COS dans l'atmosphère, sans prendre en considération les termes intermédiaires, sont:



## Chimie du soufre dans l'atmosphère

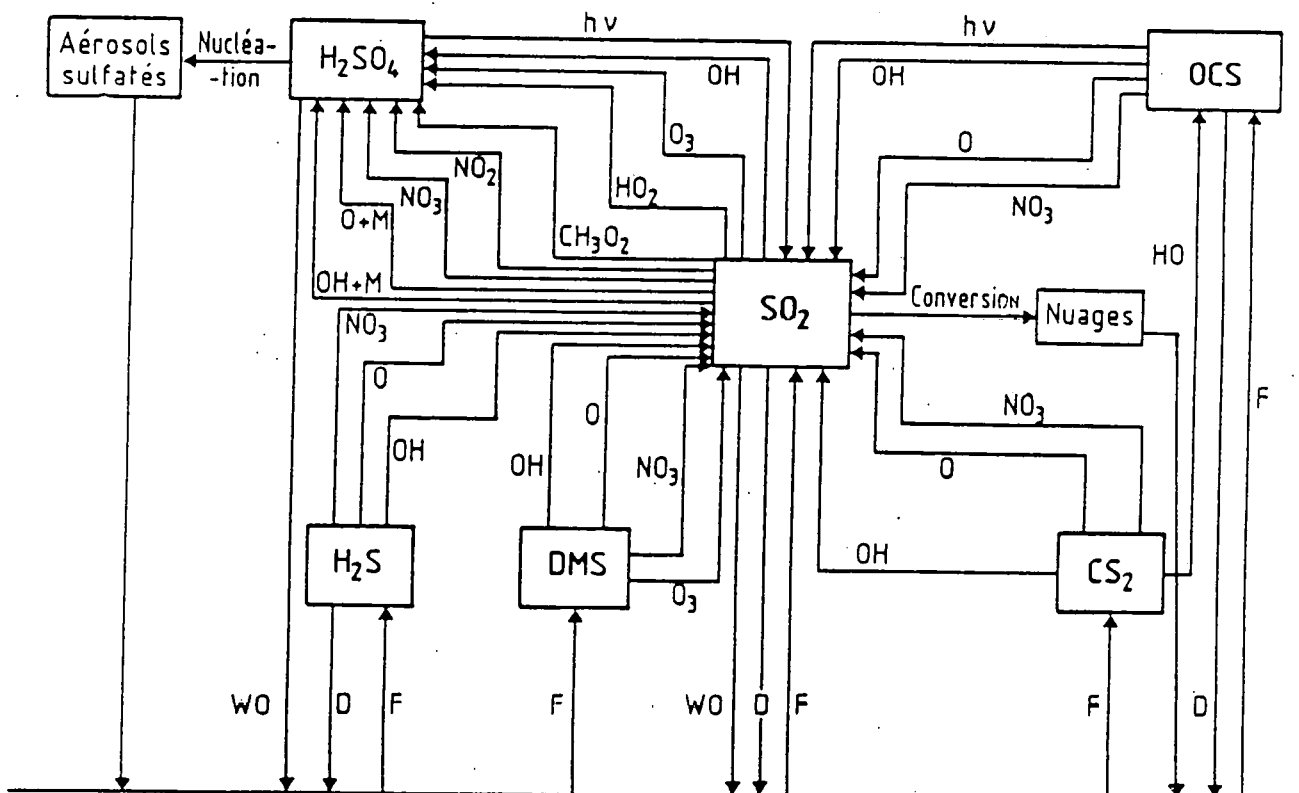


Schéma 2.1. Les principales réactions chimiques des composés soufrés.



Les réactions 1, 2, 3 et 4 sont responsables de la perte chimique atmosphérique du COS, tandis que les réactions 5, 6 et 7 constituent une production. Dans ce modèle simplifié, nous avons supposé que la réaction du CS<sub>2</sub> avec NO<sub>3</sub> donne comme produit du COS et du SO<sub>2</sub>.

Ainsi, l'équation de continuité de COS (sans le terme de transport) s'écrit:

$$\frac{\partial (\text{COS})}{\partial t} + [k_1 (\text{OH}) + k_2 (\text{O}) + k_3 (\text{NO}_3) + k_4] \cdot (\text{COS}) = [k_5 (\text{OH}) + k_6 (\text{O}) + k_7 (\text{NO}_3)] \cdot (\text{CS}_2) \quad (2.6)$$

avec, (X) : concentration de X en molécules/cm<sup>3</sup>.  
 $k_i$  : constante de réaction.

Notons qu'il y a un dépôt sec du COS au niveau de la surface qui accentue la perte du COS dans l'atmosphère.

### 2.3.2. Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)

Les réactions précédentes 5, 6, et 7 qui représentaient une source chimique pour SO<sub>2</sub> et COS constituent également un puits pour CS<sub>2</sub>. L'équation de continuité de CS<sub>2</sub> (sans le terme de transport) s'écrit donc

$$\frac{\partial (\text{CS}_2)}{\partial t} + [k_5 (\text{OH}) + k_6 (\text{O}) + k_7 (\text{NO}_3)] \cdot (\text{CS}_2) = 0 \quad (2.7)$$

### 2.3.3. L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S)

Dans l'atmosphère, il n'y a pas de source chimique pour H<sub>2</sub>S, par contre H<sub>2</sub>S est facilement oxydable dans l'atmosphère par les réactions suivantes:



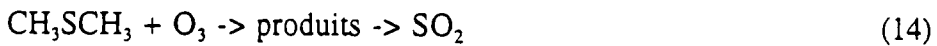
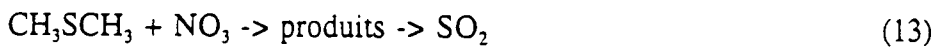
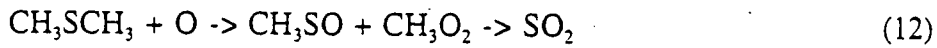
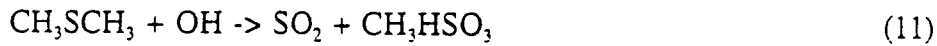
Ces réactions conduisent à la formation du composé SO<sub>2</sub>. Nous pouvons donc écrire l'équation de continuité pour H<sub>2</sub>S (sans le terme de transport):

$$\frac{\partial (\text{H}_2\text{S})}{\partial t} + [k_8 (\text{OH}) + k_9 (\text{O}) + k_{10} (\text{NO}_3)] \cdot (\text{H}_2\text{S}) = 0 \quad (2.8)$$

L'anhydride sulfureux subit aussi le dépôt sec au niveau de la surface.

**2.3.4. Le sulfure de diméthyle (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)**

Le sulfure de diméthyle ne possède pas, non plus de source chimique dans l'atmosphère, mais il est détruit par les réactions chimiques suivantes:



Son équation de continuité (sans le terme de transport) prend la forme

$$\frac{\partial (\text{CH}_3\text{SCH}_3)}{\partial t} + [k_{11}(\text{OH}) + k_{12}(\text{O}) + k_{13}(\text{NO}_3) + k_{14}(\text{O}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{SCH}_3) = 0 \quad (2.9)$$

**2.3.5. La famille SO<sub>x</sub>**

Comme nous l'avons mentionné auparavant la famille SO<sub>x</sub> est composée de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> et de HSO<sub>3</sub>.

**a) SO<sub>3</sub>**

La perte chimique du SO<sub>3</sub> se résume par la réaction suivante:



et sa production chimique (SO<sub>3</sub>) résulte d'un ensemble de réactions chimiques:



En supposant des conditions d'équilibre photochimique (production = perte), l'équation de continuité pour SO<sub>3</sub> s'exprime par



$$[k_{15}(CH_3O_2) + k_{17}(HO_2) + k_{13}(O)(M) + k_{19}(O_3) + k_{20}(NO_3)] \cdot (SO_2) = k_{56}(H_2O)(SO_3) \quad (2.10)$$

Donc, le rapport des concentrations entre  $SO_2$  et  $SO_3$ ,  $R_1$

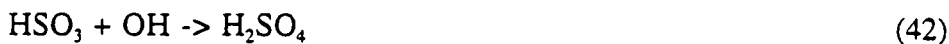
$$R_1 = \frac{(SO_3)}{(SO_2)} \quad (2.11)$$

est donnée par:

$$R_1 = \frac{k_{15}(CH_3O_2) + k_{17}(HO_2) + k_{13}(O)(M) + k_{19}(O_3) + k_{20}(NO_3)}{k_{56}(H_2O)} \quad (2.12)$$

b)  $HSO_3$

La perte chimique du  $HSO_3$  résulte des réactions suivantes:



et sa production chimique ( $HSO_3$ ) se fait surtout par la réaction:



En faisant, à nouveau l'hypothèse de l'équilibre photochimique, on écrit

$$k_{15}(OH)(SO_2)(M) = [k_{42}(OH) + k_{43}(O_2)] \cdot (HSO_3) \quad (2.13)$$

Le rapport des concentrations  $R_2$

$$R_2 = \frac{(HSO_3)}{(SO_2)} \quad (2.14)$$

est donc donné par:

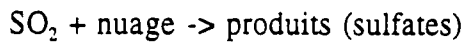
$$R_2 = \frac{k_{15}(OH)(M)}{k_{42}(OH) + k_{43}(O_2)} \quad (2.15)$$

c)  $\text{SO}_x$

L'étude chimique du  $\text{SO}_x$  se traduit par l'étude du composé soufré  $\text{SO}_2$ , puisque c'est le constituant majoritaire de la famille et sa concentration est très proche de la concentration du  $\text{SO}_x$ . La perte chimique du  $\text{SO}_2$  se déroule selon les réactions 15, 16, 17, 18, 19, 20. Ces réactions constituent les termes de production de  $\text{SO}_3$  et de  $\text{HSO}_3$ . Le terme global de la perte chimique du  $\text{SO}_2$  s'écrit donc:

$$L_{\text{SO}_2} = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{HSO}_3} \quad (2.16)$$

Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) subit aussi une perte par conversion dans les nuages de pluie:



En effet le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est soluble dans les gouttelettes de pluie. Cela favorisera la perte de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère et permettra la genèse des pluies acides, car il y aura formation de l'acide sulfurique aqueux dans ces gouttelettes. D'après Hegg (1985), le terme de perte de  $\text{SO}_2$  dans les gouttelettes de pluie dépasse son oxydation en phase gazeuse. Ainsi la solubilité de  $\text{SO}_2$  est donnée par la loi de Henry

$$[\text{SO}_2(\text{aq})] = H_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{SO}_2}$$

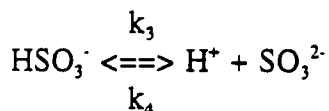
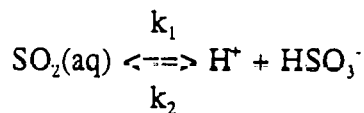
avec,

$[\text{SO}_2(\text{aq})]$ : la concentration de  $\text{SO}_2$  en milieu aqueux en M.

$H_{\text{SO}_2}$ : la constante de Henry en  $\text{M atm}^{-1}$ , et qui est égale à  $1,3 \text{ M atm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$P_{\text{SO}_2}$ : la pression partielle de  $\text{SO}_2$  en phase gazeuse en atm.

Cette solubilité de  $\text{SO}_2$  est modifiée par la formation de l'ion bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) [Hegg, 1985] selon les réactions suivantes:



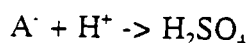
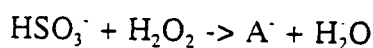
La concentration de  $\text{HSO}_3^-$  semble être dominante dans les gouttelettes de pluie, ainsi il est préférable de définir [voir Schwartz, 1984] un pseudo coefficient de la loi de Henry  $H^*_{\text{S(IV)}}$  qui va tenir compte des espèces dissoutes ( $[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$ ) et de  $P_{\text{SO}_2}$ :

$$H^*_{\text{S(IV)}} = \frac{[\text{S(IV)}]}{P_{\text{SO}_2}}$$

$$= \frac{([SO_2(aq)] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}])}{P_{SO_2}}$$

$$H^*_{S(IV)} = H_{SO_2} \left( 1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} \right) \quad (2.17)$$

D'après la formule (2.17) nous constatons que la solubilité de  $SO_2$  dépend du pH de la solution aqueuse. Et donc la solubilité de  $SO_2$  diminue avec la diminution du pH du milieu liquide et le pseudo coefficient de la loi de Henry devient proche de la constante de la loi de Henry [Schwartz, 1984]. A un pH inférieur à 5, l'oxydation en phase gazeuse de  $SO_2$  aboutit à la formation de  $H_2O_2$ :



avec, l'anion  $A^-$  probablement de 'acid peroxydome sulfur', voir Hoffmann et Jacob (1984).

Nous avons paramétrisé la conversion de  $SO_2$  en sulfates en adoptant la méthode simplifiée de Toon et al. (1987), qui s'exprime de la façon suivante:

$$L_{nuages}(z) = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{P(z)}{P_0} \right) \quad \text{si } z \leq 13 \text{ km et } = 0 \quad \text{si } z > 13 \text{ km} \quad (2.18)$$

avec

- $z$  : altitude en km.
- $P(z)$  : pression au niveau  $z$ .
- $P_0$  : pression à la surface de la terre.

D'autre part, le dioxyde de soufre subit un lessivage humide par les gouttes de la pluie, que nous avons paramétrisé selon la méthode de Turco et al. (1979):

$$W_{so_2} = 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{(13-z)}{13} \quad \text{si } z \leq 13 \text{ km et } = 0 \quad \text{si } z > 13 \text{ km} \quad (2.19)$$

La production chimique de  $SO_2$  dans l'atmosphère provient de la destruction des composés soufrés ( $COS$ ,  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3SCH_3$ ) qui, en s'oxydant, fournissent le  $SO_2$ .

De même, la photodissociation du  $H_2SO_4$  dans la stratosphère produit une molécule de  $SO_2$ .

L'équation de continuité de  $SO_x$ , sans le terme de transport, s'écrit donc:

L'équation de continuité de  $SO_x$ , sans le terme de transport, s'écrit donc:

$$\frac{\partial (SO_x)}{\partial t} = P_{SO_x} - L_{SO_x} \quad (2.20)$$

avec ,

$$P_{SO_x} = [k_1(OH) + k_2(O) + k_3(NO_3) + k_4] \cdot (COS) + [k_5(OH) + k_6(O) + k_7(NO_3)] \cdot (CS_2) \\ + [k_8(OH) + k_9(O) + k_{10}(NO_3)] \cdot (H_2S) + [k_{11}(OH) + k_{12}(O) + k_{13}(NO_3) \\ + k_{14}(O_3)] \cdot (CH_3SCH_3) + k_{22}(H_2SO_4) \quad (2.21)$$

et

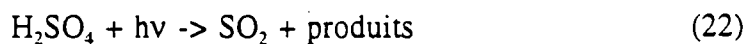
$$L_{SO_x} = [k_{15}(OH)(M) + k_{16}(CH_3O_2) + k_{17}(HO_2) + k_{18}(O)(M) + k_{19}(O_3) + k_{20}(NO_3) + k_{nuages} + W_{SO_2}] \cdot (SO_2) \quad (2.22)$$

Notons que le dioxyde de soufre subit aussi le dépôt sec au niveau de la surface terrestre. Pour exprimer la concentration du  $SO_2$  en fonction de  $SO_x$ , nous avons:

$$(SO_x) = (SO_2) + (SO_3) + (HSO_3) \\ = (SO_2) (1 + R_1 + R_2) \\ (SO_2) = \frac{(SO_x)}{1 + R_1 + R_2} \quad (2.23)$$

### 2.3.6. L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )

La réaction chimique (en phase gazeuse) la plus importante dans la perte chimique de  $H_2SO_4$  dans l'atmosphère est sa photodissociation par les radiations solaires de courtes longueurs d'onde ( $\lambda < 220$  nm)



Le lessivage humide de  $H_2SO_4$  dans la troposphère peut être paramétrisé selon la méthode de Turco et al. (1979) (z est l'altitude exprimée en km)

$$W_{H_2SO_4} = 2,3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(13-z)}{13} \quad \text{si } z \leq 13 \text{ km} ; = 0 \quad \text{si } z > 13 \text{ km} \quad (2.24)$$

L'acide sulfurique, dans la stratosphère est converti, par des processus de nucléation hétérogène, en particules de sulfate. Nous avons paramétrisé ces processus, en tenant compte des travaux de Turco et al. (1981b) qui ont calculé des taux de collision entre les molécules d'acide sulfurique et des particules en suspension (aérosols) entre  $1 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  entre 10 km et 50 km d'altitude. Nous avons choisi un taux qui correspond à une durée de vie de l'acide sulfurique de l'ordre de 20 heures que nous avons fait varier exponentiellement dans la stratosphère (voir figure 2.8).

L'équation de continuité de l'acide sulfurique, sans le terme de transport, peut donc s'écrire:

$$\frac{\partial (H_2SO_4)}{\partial t} + [k_{22} + W_{H_2SO_4} + WN_{H_2SO_4}] \cdot (H_2SO_4) =$$

$$[k_{15}(OH)(M) + k_{16}(CH_3O_2) + k_{17}(HO_2) + k_{18}(O)(M) + k_{19}(O_3) + k_{20}(NO_3)] \cdot (SO_2) \quad (2.25)$$

avec

$WN_x$  : la perte par nucléation hétérogène.

## 2.4. Résultats et discussions

Nous avons testé notre schéma chimique du soufre à l'aide du modèle unidimensionnel de Brasseur et Rudder (1987). Ce modèle chimique et radiatif s'étend de la surface à 100 km d'altitude avec des niveaux de 1 km d'épaisseur.

Les profils initiaux des composés soufrés sont ceux de Sze et Wu (1976) pour  $\text{CS}_2$ , de Whitten et al. (1980) pour  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de Toon et al. (1987) pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ . Les sections efficaces d'absorption du  $\text{COS}$  sont celles de Molina et al. (1981). Quant aux sections efficaces d'absorption du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et à défaut d'avoir des mesures de laboratoire (vu les difficultés que pose cet acide) nous avons suivi la recommandation de Turco et al. (1979) et utilisé les sections efficaces d'absorption du  $\text{HCl}$  de Inn (1975). Les conditions aux limites pour le calcul des concentrations de ces composés soufrés dans l'atmosphère sont portées au tableau 2.2.

Nous avons fait une simulation avec le modèle pour une durée de deux ans avec un pas de temps d'un jour. Cette durée d'intégration est suffisante puisque les résultats se stabilisent dès les premiers mois de la première année. Ces résultats que nous aborderons par la suite représentent des valeurs moyennes puisque le modèle unidimensionnel considère une seule latitude moyenne (ensoleillement à  $30^\circ$  pour des conditions d'équinoxe).

Tableau 2.2. Conditions aux limites des composés soufrés étudiés

Composés	Flux à la surface (a) (molécules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	Dépôt sec ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$\text{COS}$	$1,9 \times 10^8$	$2,5 \times 10^{-2}$ (b)
$\text{CS}_2$	$1,1 \times 10^8$	-
$\text{H}_2\text{S}$	$1,5 \times 10^8$	1 (c)
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	$2,5 \times 10^9$	-
$\text{SO}_2$	$9,4 \times 10^9$	0,5 (d)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0	-

a : ces flux sont fournis au chapitre 1.

b : d'après Kluczewski et al. (1985a).

c : d'après Toon et al. (1987).

d : d'après Mészáros (1982).

### 2.4.1. Le carbonyle de soufre (COS)

Nous avons résumé le bilan global atmosphérique du COS par le tableau 2.3. Nous avons calculé pour le carbonyle de soufre (COS) un rapport de mélange près de la surface de l'ordre de 513 ppt, ce qui est proche de la moyenne globale troposphérique de 510 ppt adoptée pour le COS par Bingemer et al.(1990) et par Mihalopoulos et al.(1990a). Ce rapport de mélange reste constant dans la troposphère (voir figure 2.1) du fait que le COS réagit faiblement avec les radicaux hydroxyles OH, qui sont les principaux agents chimiques destructeurs du COS dans la

Tableau 2.3. Bilan global du COS dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	4,8 Tg	85,0	15,0
Production chimique	1,8 Tg/an	99,8	0,20
Perte chimique	0,14 Tg/an	62,0	38,0
Flux à la surface	3,0 Tg/an		
Flux <sup>a</sup> stratosphérique	0,05 Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	4,67 Tg/an		
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique <sup>b</sup> (ans)	34,0	46,0	13,0
Durée <sup>c</sup> de vie due au dépôt (ans)	1,0	0,9	-
Temps de résidence <sup>d</sup> (ans)	1,0	0,85	13,0
Rapport de mélange à la surface	513 ppt		
Concentration à la surface	$1,18 \times 10^{10}$ molécules/cm <sup>3</sup>		

- a : flux ascendant provenant de la troposphère vers la stratosphère.  
 b : durée du vie calculée uniquement en fonction de la perte chimique.  
 c : durée de vie calculée uniquement en fonction de la perte par dépôt (humide et sec) à la surface.

d : durée de vie qui tient compte à la fois de la perte chimique et de la perte par dépôt humide et sec.

troposphère, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2. Parmi les 0,14 Tg de COS (qui représente 3% de la perte totale de COS) perdus chimiquement chaque année, 62% le sont dans la troposphère et le reste (plus d'un tiers) dans la stratosphère. Ceci explique le temps de vie chimique relativement long de 46 ans pour le COS dans la troposphère. Cette durée de vie chimique est proche de la valeur calculée par Warneck (1988) de 44 ans. C'est dans la stratosphère que le profil vertical du COS montre une décroissance rapide, vue sa photodissociation.

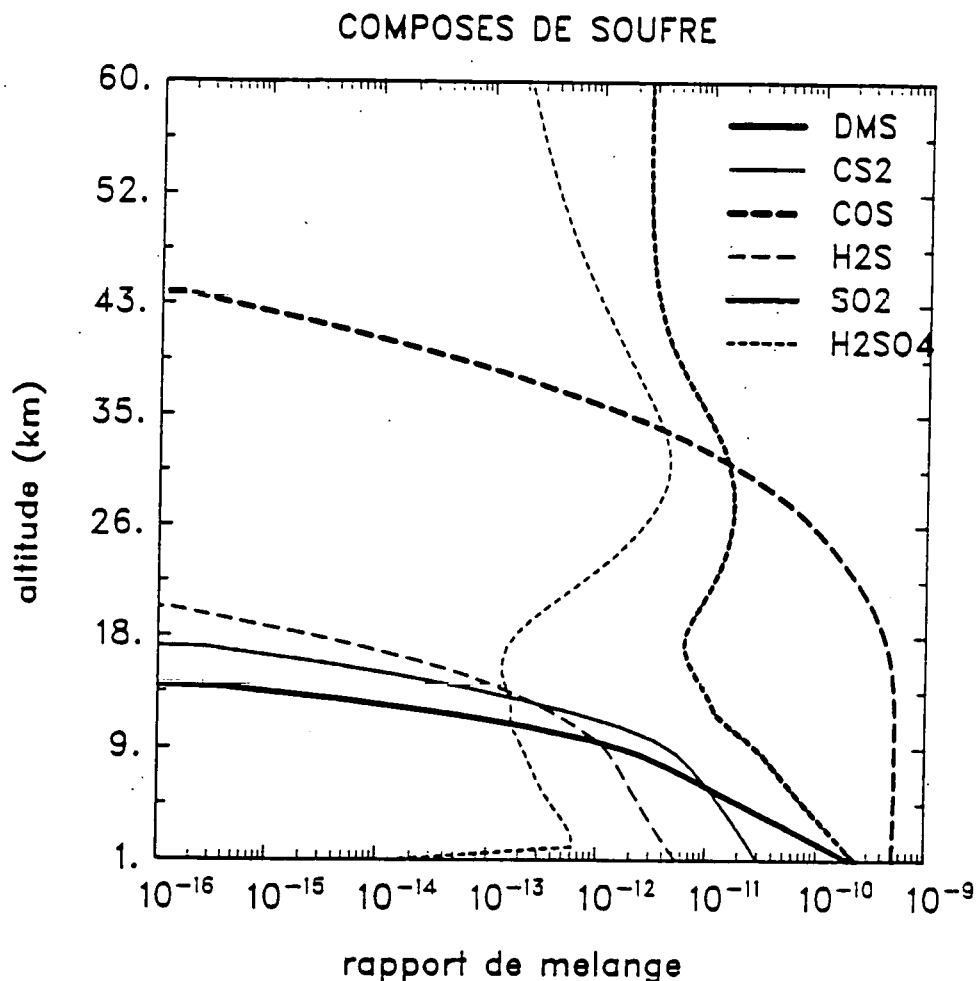


Figure 2.1. Profils verticaux des composés soufrés.



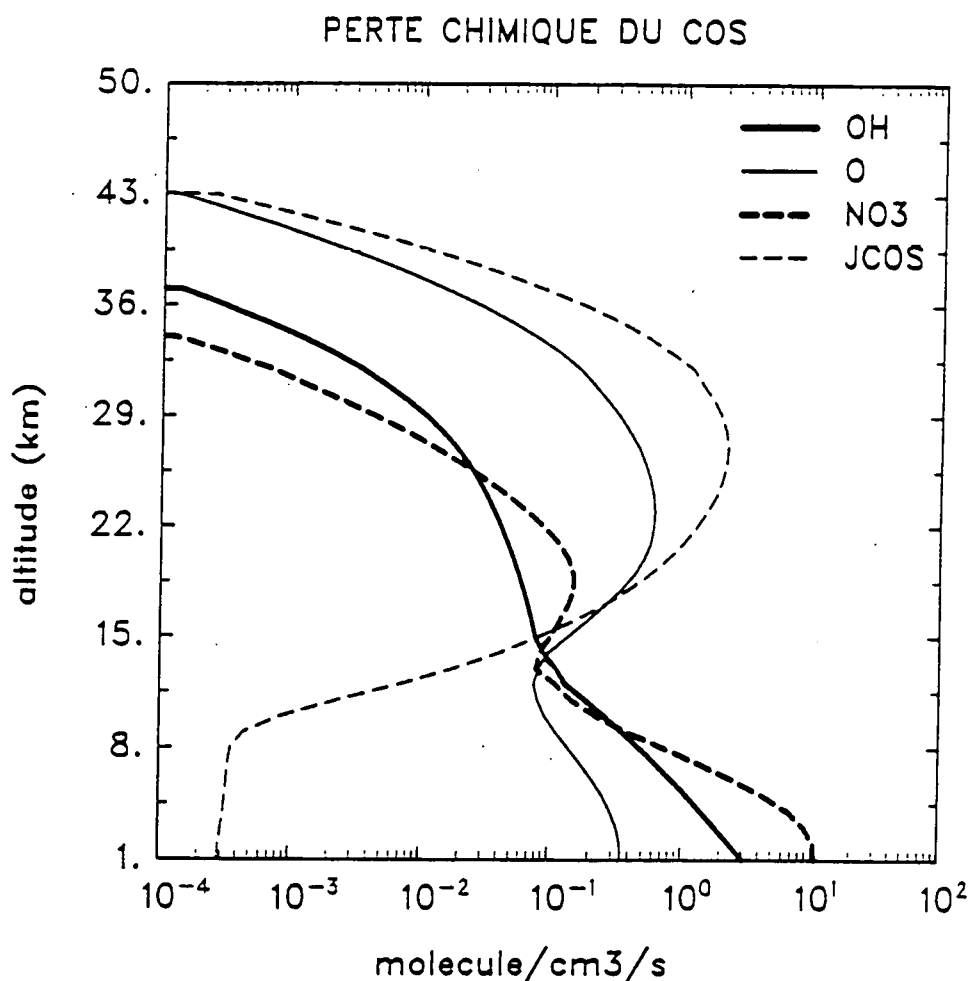


Figure 2.2. Profils verticaux des pertes chimiques du COS.

Le flux vers le bas par dépôt sec de COS représente 4,7 Tg/an, ce qui donne une durée de vie due au dépôt de COS dans l'ensemble de l'atmosphère de l'ordre de 1 an et 0,9 ans lorsque nous nous limitons uniquement à la troposphère. Le temps de résidence global qui tient compte à la fois de la perte chimique et du dépôt à la surface est de l'ordre de 1 an, ce qui est proche de la valeur de 0,80 ans [0,57-1,17] d'après 'Coal Research, 1989' et de la valeur de 0,93 ans calculée par Khalil et Rasmussen (1984). Sans le dépôt sec du COS à la surface, la durée de vie globale du COS serait de l'ordre de 34 ans. La production chimique du COS se fait surtout au niveau de la troposphère, lors de l'oxydation du CS<sub>2</sub>, avec 99,80% de la production totale qui est de l'ordre de 1,76 Tg/an. Dans la stratosphère, le COS subit la photodissociation par les radiations solaires de courtes longueurs d'ondes (voir figure 2.2). Ceci explique le pourcentage élevé de perte chimique (par rapport aux autres constituants au niveau de la stratosphère) du COS (38,50%) à

ce niveau. Le flux stratosphérique (la quantité de COS qui passe de la tropopause vers la stratosphère chaque année) du COS, de l'ordre de 0,05 Tg/an, est le flux stratosphérique le plus élevé des composés soufrés. Pour comparaison, le flux au niveau de la surface terrestre représente 3,06 Tg/an (voir chapitre 1). Ce flux stratosphérique de COS que nous avons calculé se trouve bien dans l'intervalle de valeurs calculées [0,047-0,112] Tg/an à partir des mesures faites par Engel et Schmidt (1994), lors de 2 campagnes de mesures par ballon sonde à Kiruna au nord de la Suède (67,9 °N, 21,1 °E) en novembre et décembre 1991 faisant parties du programme EASOE et d'une troisième campagne de mesure effectuée, à l'aide de sondage par ballon, au mois de mars 1993 à l'Aire sur l'Adour au sud de la France (43,4 °N, 00,1 °W). La production du COS dans la stratosphère est faible, ce qui explique la décroissance des rapports de mélange de COS dans cette couche de l'atmosphère (voir figure 2.1). Comme le montre la figure 2.3, c'est le COS qui présente la plus grande durée de vie chimique, par rapport aux autres constituants soufrés étudiés.

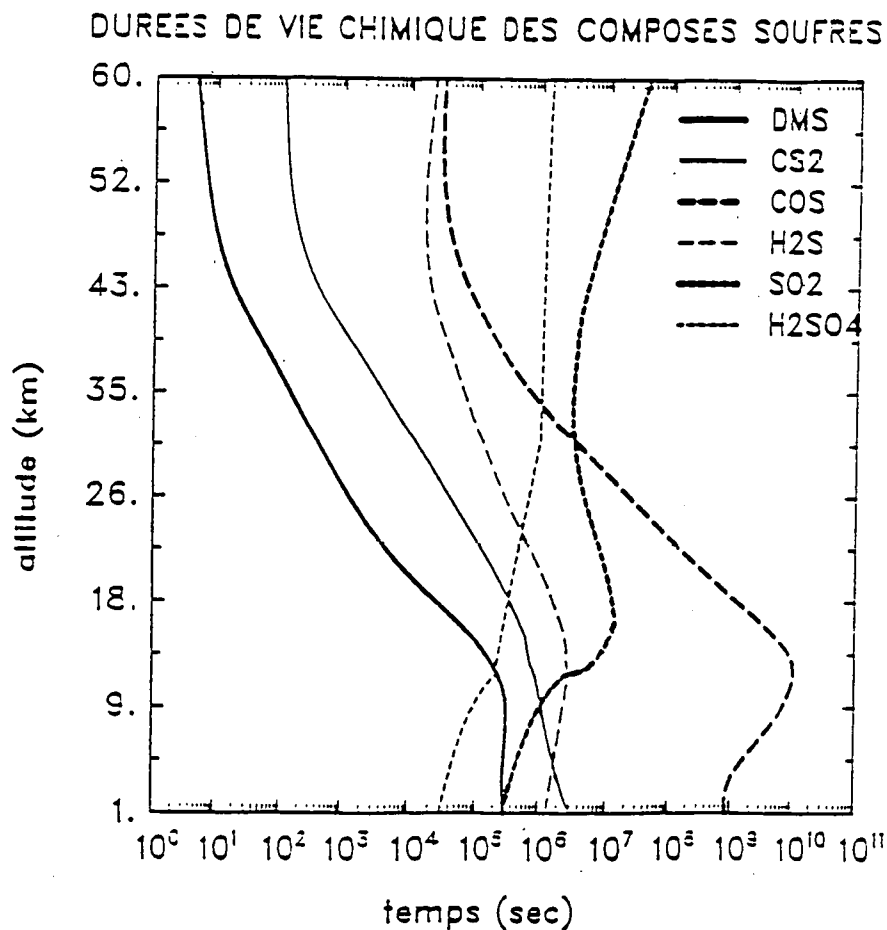


Figure 2.3. Profils verticaux des durées de vie des composés soufrés.

### 2.4.2. Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)

Les résultats concernant les rapports de mélange du CS<sub>2</sub> montrent une forte décroissance de la concentration du CS<sub>2</sub> avec l'altitude. Le rapport de mélange de CS<sub>2</sub> est de l'ordre de 30 ppt, près de la surface, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de 15-40 ppt calculées par Maroulis et Bandy (1980). A 12 km d'altitude ce rapport de mélange n'est plus que de 0.2 ppt (voir figure 2.1). Cette décroissance rapide de la concentration du CS<sub>2</sub> dans la troposphère est due surtout à sa réaction avec les radicaux OH. Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.4.

Tableau 2.4. Bilan global du CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	0,14 Tg	99,94	0,06
Production chimique	0 Tg/an	0	0
Perte chimique	2,23 Tg/an	99,80	0,20
Flux à la surface	2,23 Tg/an		
Flux stratosphérique	8,79 x 10 <sup>-3</sup> Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	0 Tg/an		
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique (jours)	23,0	23,0	8,0
Durée de vie due au dépôt (jours)	-	-	-
Temps de résidence (jours)	23,0	23,0	8,0
Rapport de mélange à la surface	30 ppt		
Concentration à la surface	6,81 x 10 <sup>8</sup> molécules/cm <sup>3</sup>		

La perte chimique annuelle du CS<sub>2</sub> est de 2,23 Tg (voir tableau 2.4), elle a lieu surtout dans la troposphère avec plus de 99% de la perte totale. La durée de vie chimique et le temps de résidence de CS<sub>2</sub> sont égaux, vu l'inexistence du dépôt sec et humide du CS<sub>2</sub> près de la surface.

Ce temps de résidence est aux alentours de 23 jours, c'est à dire un facteur 2 plus élevé que la valeur de 12 jours calculée par Khalil et Rasmussen (1984) et aussi par Warneck(1988), mais se trouve dans l'intervalle des valeurs calculées par Mészáros (1978) [15-60 jours]. Quant à Sze et Ko (1980), ils ont calculé une durée de vie pour le CS<sub>2</sub> de 45 jours. La masse totale du CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère est de l'ordre de 0,14 Tg, dont 99,94% sont localisées dans la troposphère. La production chimique du CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère est nulle. Par contre, il existe un flux stratosphérique faible de CS<sub>2</sub>, qui est de l'ordre de  $8,8 \times 10^{-3}$  Tg/an. Cette valeur est à comparer au flux à la surface de 2,23 Tg/an (voir chapitre 1).

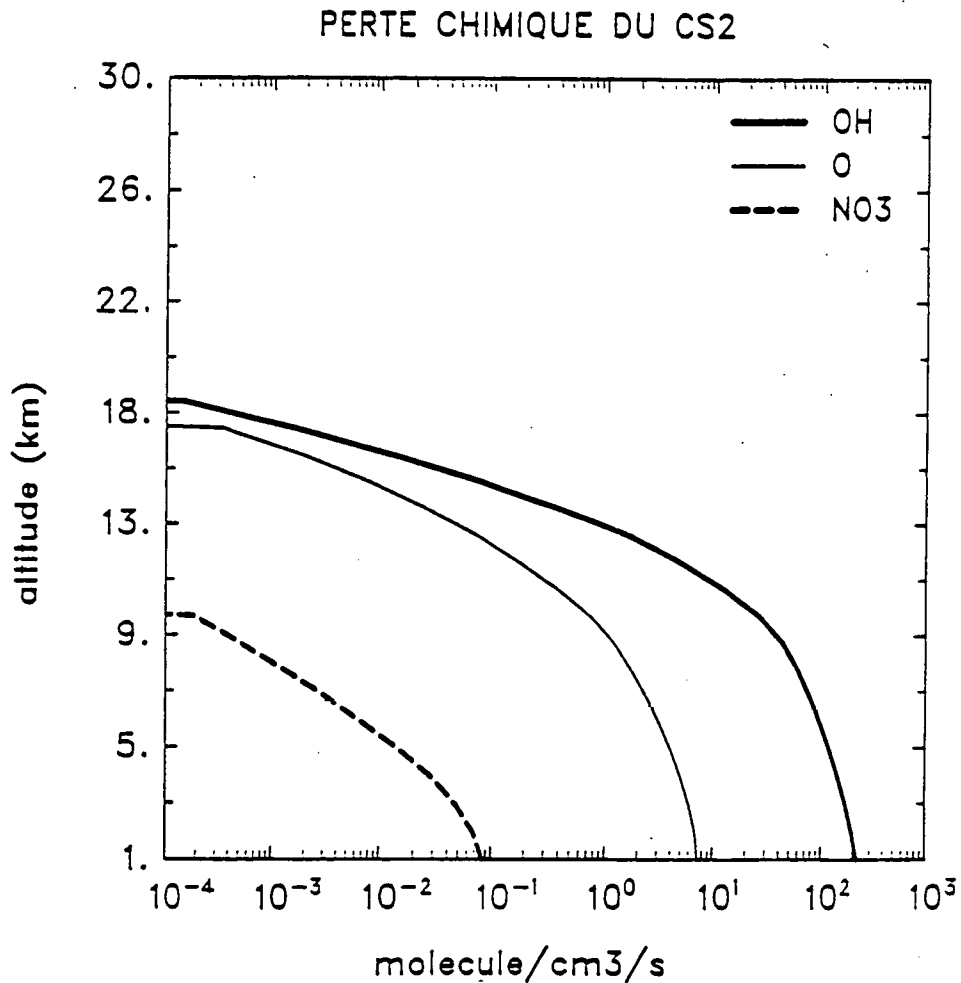


Figure 2.4. Profils verticaux des pertes chimiques du CS<sub>2</sub>.

### 2.4.3. L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S)

Le rapport de mélange moyen que nous avons calculé pour H<sub>2</sub>S, près de la surface, est de l'ordre de 5 ppt, et se situe dans l'intervalle de valeurs calculées par Slatt et al.(1978) [5-10 ppt] et par Andreae et Raemdonck (1983) [2-50 ppt]. Nous avons noté une décroissance de la concentration du H<sub>2</sub>S similaire à celle du CS<sub>2</sub> (voir figure 2.1). La perte chimique du H<sub>2</sub>S est due surtout à la présence des radicaux OH (voir figure 2.5). La perte chimique annuelle du H<sub>2</sub>S (0,23 Tg/an) se situe surtout au niveau de la troposphère avec 99,64% de cette perte. L'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S) présente une durée de vie chimique de l'ordre de 19 jours. Cette durée de vie est ramenée à presque 3 jours (temps de résidence) en raison du dépôt sec du H<sub>2</sub>S près de la surface terrestre et qui est de l'ordre de 1,12 Tg/an. Ce temps de résidence est un facteur 2 plus élevé que celui qui a été calculé par Sze et Ko (1980) (1,5 jours) et un facteur 3 plus élevé que celui calculé par Davis et al.(1982) (1 jour), rapporté dans 'Coal Research, 1989'.

Tableau 2.5. Bilan global du H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	1,2 x 10 <sup>-2</sup> Tg	99,35	0,65
Production chimique	0 Tg/an	0	0
Perte chimique	0,23 Tg/an	99,64	0,36
Flux à la surface	1,34 Tg/an		
Flux stratosphérique	1,20 x 10 <sup>-3</sup> Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	1,12 Tg/an		
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique (jours)	19	19	30
Durée de vie due au dépôt (jours)	4	4	-
Temps de résidence (jours)	3	3	30
Rapport de mélange à la surface	5 ppt		
Concentration à la surface	1,2 x 10 <sup>8</sup> molécules/cm <sup>3</sup>		

La réserve atmosphérique en H<sub>2</sub>S est de l'ordre de  $1,2 \times 10^{-2}$  Tg, avec plus de 99% de cette masse se trouvant au niveau de la troposphère. Quant à la durée de vie du H<sub>2</sub>S, dans la stratosphère, elle est de l'ordre de 1 mois (voir figure 2.3). L'absence de la production chimique du H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère, fait qu'il y a un flux stratosphérique faible de cet élément soufré ( $1,2 \times 10^{-3}$  Tg/an). En ce qui concerne le flux de H<sub>2</sub>S près de la surface terrestre, il est de l'ordre de 1,34 Tg/an (voir chapitre 1).

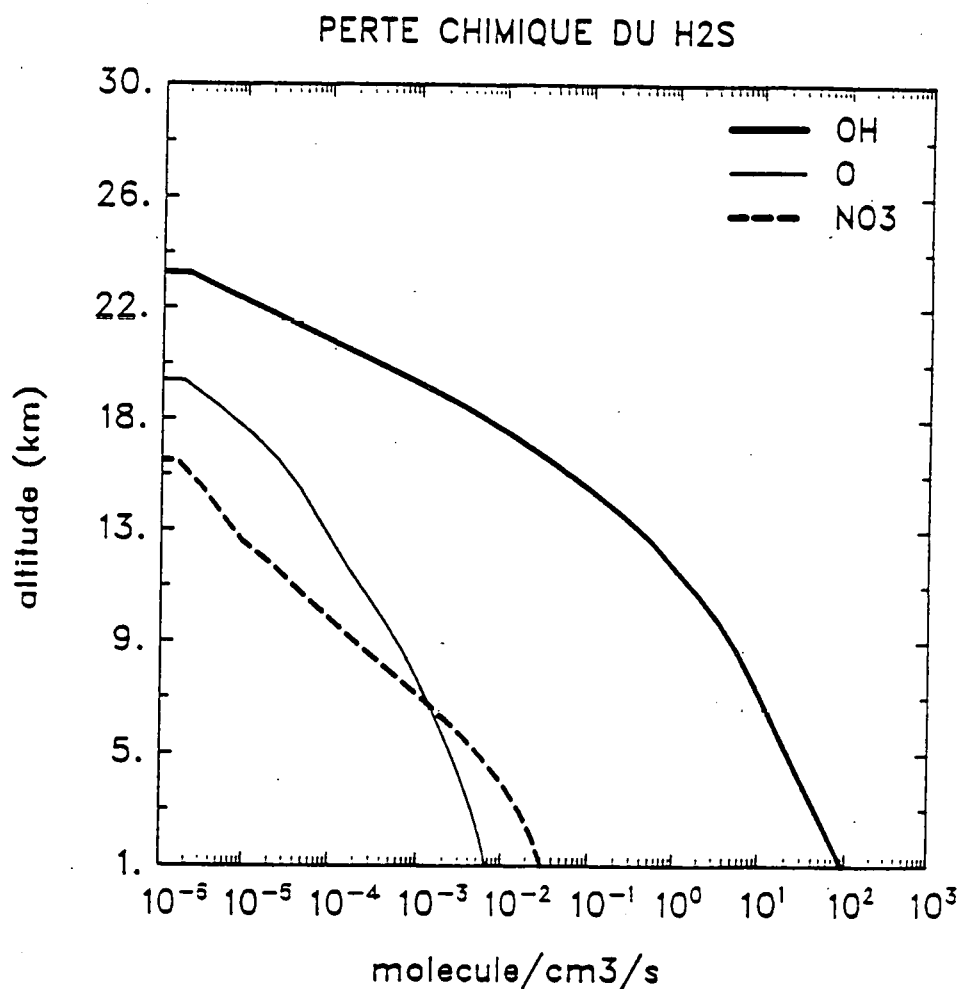


Figure 2.5. Profils verticaux des pertes chimiques du H<sub>2</sub>S.

#### 2.4.4. Le sulfure de diméthyle (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ou DMS)

Ce composé soufré présente un rapport de mélange, près de la surface, de l'ordre de 200 ppt, ce qui est dans l'intervalle des valeurs calculées par Andreae et al.(1985) de [100-300 ppt]. Ce rapport de mélange décroît rapidement avec l'altitude (voir figure 2.1) au point qu'il ne reste que 0,24 ppt à 10 km d'altitude. Cette décroissance de la concentration du CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> est due surtout à sa réaction avec OH (voir figure 2.6). La perte chimique annuelle du CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> se chiffre à 41 Tg/an. Et elle est surtout localisée dans la troposphère. Cette perte chimique du DMS ramène la durée de vie de ce constituant chimique à environ 3 jours, et cela malgré l'absence du dépôt sec de ce composé soufré près de la surface. Cette durée de vie du DMS que nous avons calculée est plus élevée que celle calculée par Davis et al.(1982) (1 jour), rapporté par 'Coal Research, 1989', mais proche de la valeur (3 jours) calculée par Langner et Rodhe (1991).

Tableau 2.6. Bilan global du CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	0,38 Tg	-100	~ 0
Production chimique	0 Tg/an	0	0
Perte chimique	41,4 Tg/an	-100	~ 0
Flux à la surface	41,4 Tg/an		
Flux stratosphérique	1,2 x 10 <sup>-3</sup> Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	0 Tg/an		
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique (jours)	3	3	2
Durée de vie due au dépôt (jours)	-	-	-
Temps de résidence (jours)	3	3	2
Rapport de mélange à la surface	197 ppt		
Concentration à la surface	4,5 x 10 <sup>9</sup> molécules/cm <sup>3</sup>		

Quant à Atkinson et al. (1984) et Tyndall et al. (1986), ils ont trouvé des durées de vie pour DMS de l'ordre de 84 heures et 94 heures respectivement. La masse atmosphérique du DMS est de l'ordre de 0,38 Tg et elle est localisée quasi totalement dans la troposphère. Le flux stratosphérique du DMS est faible ( $1,2 \times 10^3$  Tg/an). Près de la surface le flux du DMS est de l'ordre de 41,37 Tg/an (voir chapitre 1).

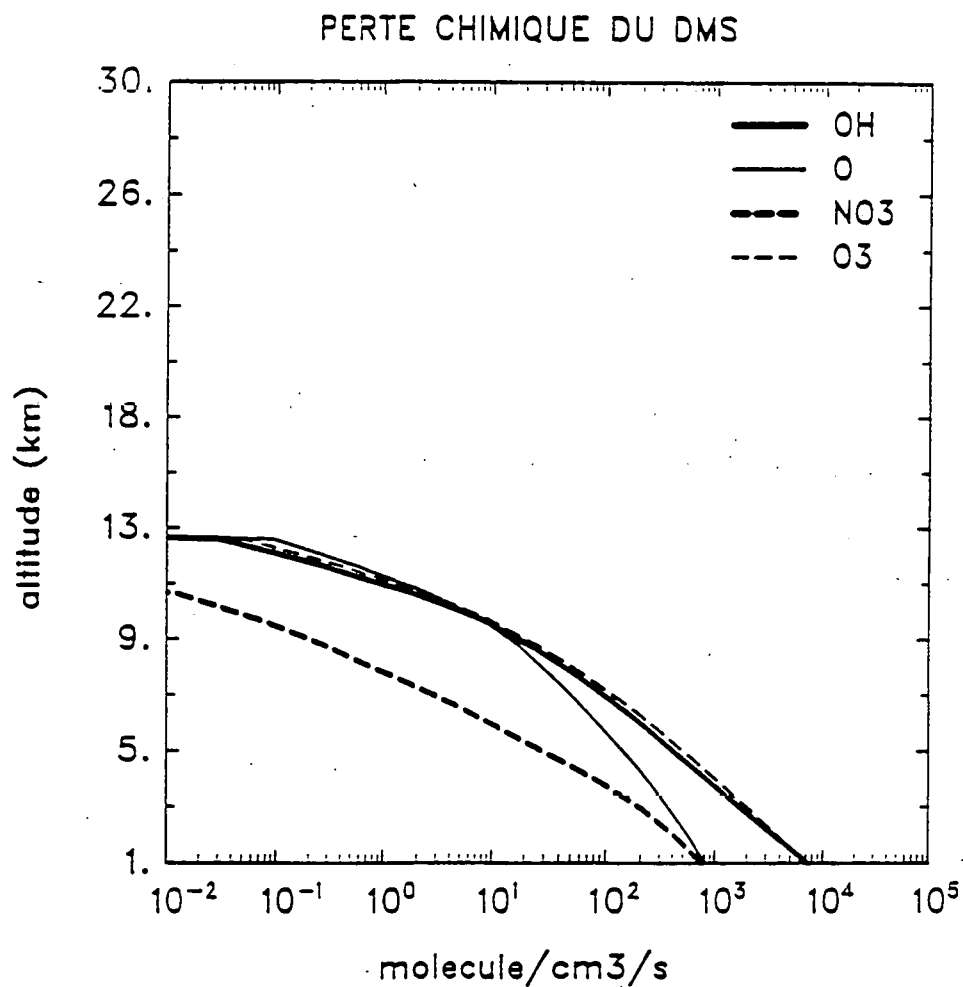


Figure 2.6. Profils verticaux des pertes chimiques du DMS.



### 2.4.5. Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de soufre est le composé soufré dont l'émission à la surface terrestre est la plus élevée, avec un flux de l'ordre de 160 Tg/an (voir chapitre 1). Le SO<sub>2</sub> présente un rapport de mélange de l'ordre de 224 ppt, près de la surface. Le profil des rapports de mélange du SO<sub>2</sub> montre une décroissance avec l'altitude jusqu'à 13 km où le rapport de mélange n'est que de 9 ppt (voir figure 2.1).

Tableau 2.7. Bilan global du SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	0,8 Tg	97,5	2,5
Production chimique	45,2 Tg/an	99,9	0,1
Perte chimique	3,3 Tg/an	99,9	0,1
Flux à la surface	160,2 Tg/an		
Flux stratosphérique	2,9 x 10 <sup>-2</sup> Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	140,3 Tg/an		
Perte par lessivage humide	32,6 Tg/an		
Perte par conversion dans les nuages	29,3 Tg/an		
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique (jour)	4	4	93
Durée de vie due au dépôt (jours)	2	2	-
Temps de résidence (jours)	1,4	1,4	93
Rapport de mélange à la surface	224 ppt		
Concentration à la surface	5,1 x 10 <sup>9</sup> molécules/cm <sup>3</sup>		

La perte du  $\text{SO}_2$  dans la troposphère est due, en ordre décroissant, à son dépôt sec élevé (140,3 Tg S/an), à sa précipitation humide (32,6 Tg/an), à sa conversion dans les nuages (29,3 Tg S/an), et à sa réaction avec les radicaux OH (voir figure 2.7, WN représente la perte du  $\text{SO}_2$  par oxydation dans les nuages et WO représente la perte du  $\text{SO}_2$  par précipitation humide). La perte chimique du  $\text{SO}_2$  (3,25 Tg/an) ainsi que sa précipitation humide et sa conversion dans les nuages contribuent pour un total de 65,15 Tg/an. La perte chimique est surtout localisée dans la troposphère avec un pourcentage de 99,88% de la perte totale chimique du  $\text{SO}_2$ . Ces différentes pertes que connaît le  $\text{SO}_2$  aboutissent à un temps de résidence (de  $\text{SO}_2$ ) globale de l'ordre de 1 jour (1,4 jours). Cette valeur que nous avons calculée est proche de la valeur calculée par Langner et Rhode (1991) de 1,2 jours. A partir de 17 km d'altitude la concentration du  $\text{SO}_2$  croît jusqu'à atteindre 17 ppt à 27 km d'altitude. Cette croissance de la concentration du  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère est due, d'une part, à la disparition de son lessivage humide, de sa conversion dans les nuages et à la diminution du taux de destruction du  $\text{SO}_2$  par les radicaux OH. D'autre part, il existe une production chimique du  $\text{SO}_2$  due à la photodissociation du COS et du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La production chimique globale du  $\text{SO}_2$  se chiffre à 45 Tg/an. Quant au flux stratosphérique, il représente  $2,9 \times 10^2$  Tg/an.

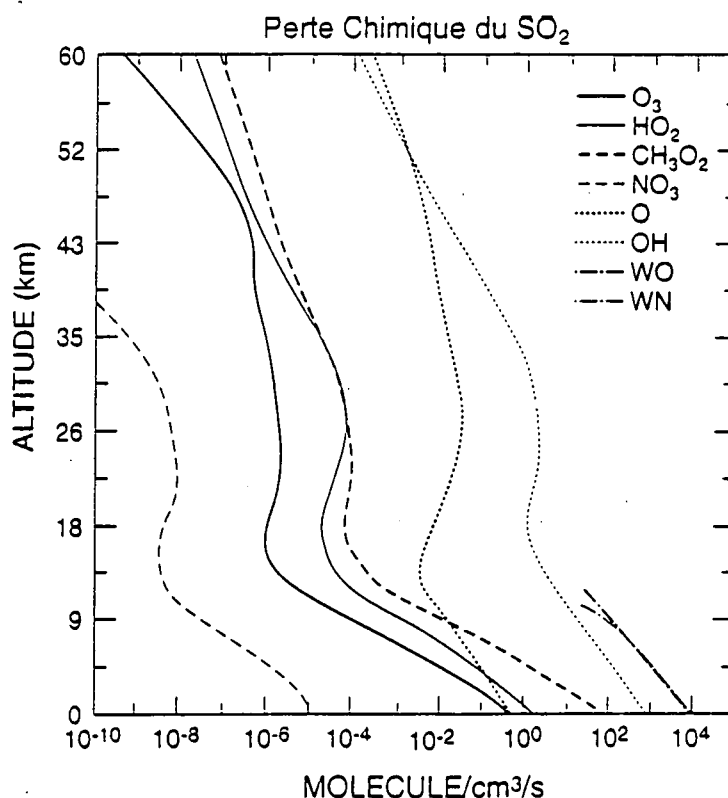


Figure 2.7. Profils verticaux des pertes chimiques de  $\text{SO}_x$ .

La durée de vie chimique au niveau de la stratosphère que nous avons calculée est de l'ordre de 3 mois (voir figure 2.3). La réserve atmosphérique en SO<sub>2</sub> est de l'ordre de 0,8 Tg, [Langner et Rhode, 1991 trouvent une valeur de 0,6 Tg/an], dont 97,53% sont localisées dans la troposphère et uniquement 2,47% dans la stratosphère.

#### 2.4.6. L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

L'acide sulfurique n'est pas émis à la surface terrestre. Nous avons calculé un rapport de mélange près de la surface de l'ordre de 1 ppt.

Tableau 2.8. Bilan global du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère (%)	Stratosphère (%)
Masse	0,01 Tg	74,4	25,6
Production chimique	4,97 Tg/an	97,7	2,3
Perte chimique	~0 Tg/an	97,7	2,3
Flux à la surface	-		
Flux stratosphérique	3,4 x 10 <sup>-5</sup> Tg/an		
Perte par dépôt sec à la surface	-		
Perte par lessivage humide	2,93 Tg/an		
Perte par nucléation	2,04 Tg/an	94,4	5,6
	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Durée de vie chimique (heures)	17,64	13,44	~8 jours
Durée de vie due au dépôt (heures)	-	-	-
Temps de résidence (heures)	17,64	13,44	~8 jours
Rapport de mélange à la surface	0,97 ppt	-	
Concentration à la surface	2,2 x 10 <sup>7</sup> molécules/cm <sup>3</sup>		

La concentration du  $H_2SO_4$ , dans la troposphère, diminue avec l'altitude (0,1 ppt à 10 km d'altitude voir figure 2.1). Cette diminution est surtout due à l'action de la précipitation humide (voir figure 2.8 où WO représente la précipitation humide du  $H_2SO_4$ , et WN représente sa nucléation pour former des sulfates), qui se chiffre à 2,93 Tg/an. Les pertes atmosphériques globales du  $H_2SO_4$  sont de l'ordre de 4,97 Tg/an. La masse du  $H_2SO_4$  perdue dans la troposphère représente 97,65% de la perte chimique totale du  $H_2SO_4$ . La durée de vie du  $H_2SO_4$  dans la troposphère est de l'ordre de 18 heures. Il faut signaler l'absence du dépôt sec du  $H_2SO_4$ , sous sa forme gazeuse, près de la surface. La production chimique du  $H_2SO_4$  avoisine les 5 Tg/an, avec 97,65 % de cette production se produisant dans la troposphère. Quant au flux stratosphérique du  $H_2SO_4$ , il est de l'ordre de  $3,4 \times 10^{-5}$  Tg/an. Dans l'atmosphère, une perte du  $H_2SO_4$  par nucléation se chiffre à 2 Tg/an. Cette nucléation va transformer l'acide sulfurique en sulfates via des processus hétérogènes. La photodissociation du  $H_2SO_4$  par les radiations solaires de courtes longueurs d'ondes favorise la perte de cet acide au niveau de la stratosphère (voir figure 2.8). La durée de vie chimique du  $H_2SO_4$  stratosphérique est proche de huit jours. Quant à la masse totale de l'acide sulfurique dans l'atmosphère elle est de l'ordre de 0,01 Tg.

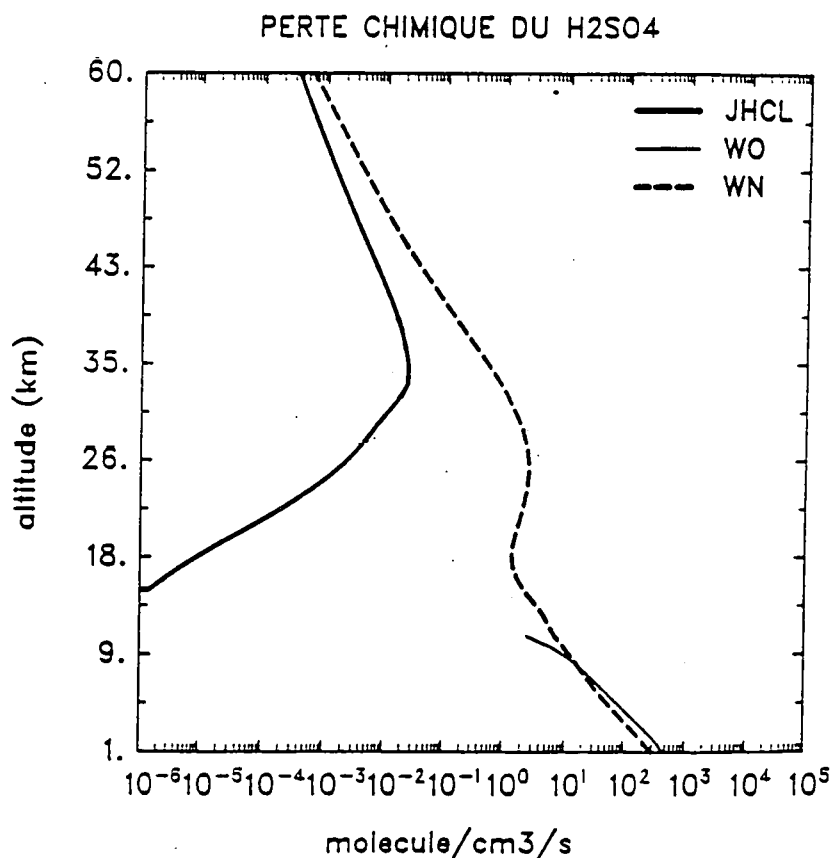


Figure 2.8. Profils verticaux des pertes chimiques du  $H_2SO_4$ .

Bilan global du soufre dans l'atmosphère (Tg S)

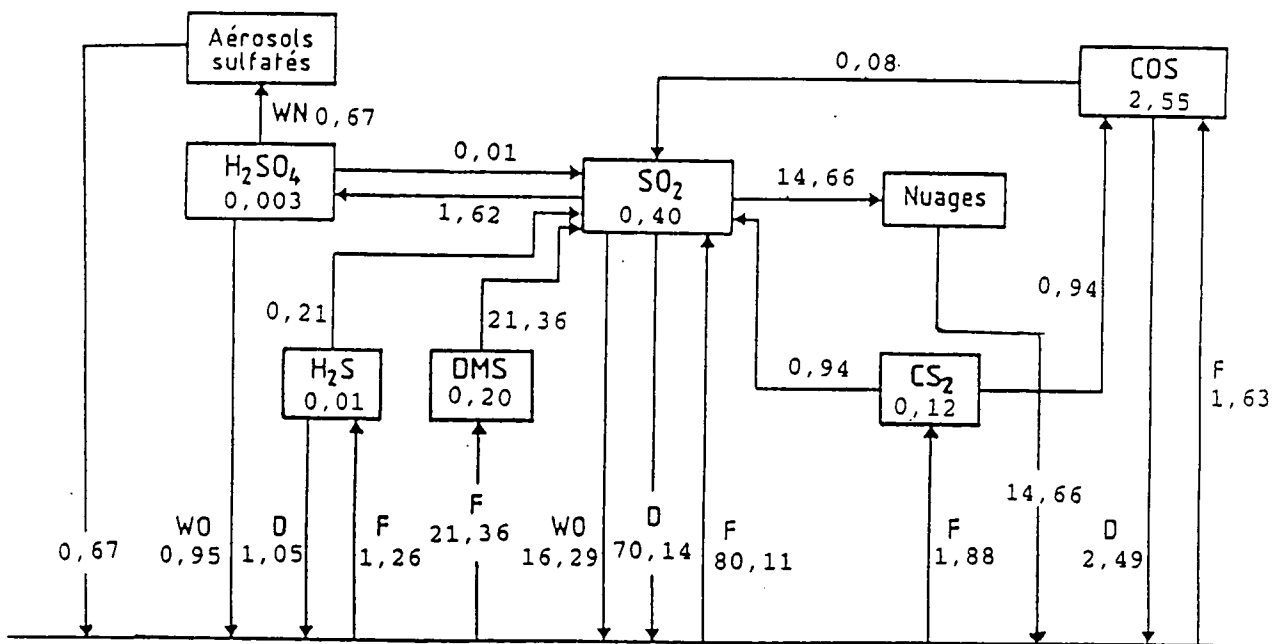


Schéma 2.2. Les transferts du soufre dans l'atmosphère.

## 2.5. Conclusions

La masse totale du soufre, à l'état gazeux, dans l'atmosphère représente 3,28 Tg S. Plus de 87% de cette masse se trouve dans la troposphère, et seulement 13% sont localisés dans la stratosphère (voir tableau 2.9). La grande réserve du soufre gazeux dans l'atmosphère est représentée par le carbonyle du soufre (COS). En effet le COS constitue plus de 77% du soufre gazeux total dans l'atmosphère. De ce fait, il est le constituant dominant à la fois dans la troposphère et dans la stratosphère (voir tableau 2.9). Ce chapitre nous a permis de faire la distinction entre les composés soufrés à caractère troposphérique comme le diméthyle de soufre ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) et l'anhydride sulfureux ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et les composés soufrés qui jouent un rôle important dans la stratosphère tels que le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le carbonyle de soufre (COS) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le caractère troposphérique du  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  et du  $\text{H}_2\text{S}$  résulte de la courte durée de vie de ces constituants. Avec une durée de vie de 3 jours, le DMS possède une réserve stratosphérique très faible. La masse atmosphérique du  $\text{H}_2\text{S}$  est plus élevée que celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (voir tableau 2.9). Nous avons classé le  $\text{CS}_2$  parmi les composés soufrés à caractère stratosphérique parce que sa durée de vie atmosphérique est de l'ordre de 23 jours. Cette espèce représente le deuxième composé soufré à avoir une grande durée de vie derrière le COS. De même le  $\text{CS}_2$  est un précurseur chimique du COS et du  $\text{SO}_2$ ; il favorise donc leurs productions chimiques dans l'atmosphère.

Tableau 2.9. Le pourcentage des composés soufrés dans l'atmosphère

	Atmosphère	Troposphère	Stratosphère
Soufre total (Tg S)	3,28	2,87	0,41
Composés soufrés	%	%	%
COS	77,74	75,31	97,32
$\text{CS}_2$	3,66	4,11	0,02
$\text{H}_2\text{S}$	0,30	0,38	0,02
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	6,10	6,83	-0
$\text{SO}_2$	12,20	13,42	2,42
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,09	0,10	0,21

Nous avons résumé par le schéma 2.2 les transferts globaux du soufre dans l'atmosphère. Ces transferts regroupent des flux de surface, productions et pertes chimiques, dépôts secs et humides. Ce diagramme représente ainsi le cycle du soufre dans l'atmosphère tel que nous avons pu l'établir à partir de notre modèle à une dimension.

Ce cycle du soufre nous a montré le pouvoir oxydant de l'atmosphère qui lui sert comme moyen de défense contre les polluants chimiques. En effet, les émissions surfaciques alimentent l'atmosphère terrestre avec un flux total du soufre dépassant les 100 Tg S/an (voir chapitre 1). Parmi cette quantité de soufre injectée annuellement dans l'atmosphère, uniquement 3,28 Tg S y restent stockés sous forme gazeuse. Nos résultats présentent au moins un facteur deux d'incertitude du fait que nous avons utilisé pour nos calculs des flux du soufre à la surface qui présentent un facteur deux d'incertitude. Des efforts scientifiques dans le domaine de la chimie hétérogène atmosphérique sont nécessaires pour mieux comprendre le rôle atmosphérique de ces processus hétérogènes en général, et de voir leurs effets sur les composés soufrés en particulier. Devant la carence concernant les mesures des sections efficaces d'absorption du  $H_2SO_4$ , nous encourageons les études scientifiques qui tenteront d'approcher ce problème. Car cela pourrait nous aider à mieux maîtriser la chimie du soufre dans l'atmosphère et en particulier celle de l'acide sulfurique.

---

## **Chapitre 3**

### **Etude bidimensionnelle des composés soufrés neutres dans la stratosphère**



### 3.1. Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que les principaux composés soufrés à l'état gazeux susceptibles de jouer un rôle dans la stratosphère sont  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Afin d'évaluer le comportement de ces gaz dans l'atmosphère et de rendre compte de la variation saisonnière de leurs concentrations, nous allons à présent étudier leurs distributions bidimensionnelles (latitude, altitude). Cela permettra de comparer nos résultats calculés à différentes altitudes et latitudes aux observations disponibles. Nous pourrions donc tirer des conclusions quant à l'impact des composés soufrés produits par l'activité humaine sur l'ensemble de la Terre et en particulier dans chaque hémisphère. L'étude de la répartition bidimensionnelle des constituants soufrés nous permettra d'effectuer l'inventaire des différentes formes de soufre pour chaque hémisphère.

Cette étude va nous aider à mettre en évidence les composés soufrés qui présentent des concentrations élevées dans chaque hémisphère. Nous allons focaliser d'avantage notre étude sur la stratosphère en raison du rôle important joué par le soufre dans cette région de l'atmosphère. En effet, cette partie de l'atmosphère (stratosphère) abrite la couche d'aérosols dans la basse stratosphère ainsi que des ions négatifs contenant des atomes de soufre. Nous nous intéresserons également à la troposphère qui est une couche atmosphérique intermédiaire entre les flux surfaciques des composés soufrés et la stratosphère domaine important du cycle du soufre que nous étudions.

### 3.2. Modèle pour l'étude des composés soufrés neutres

Le modèle bidimensionnel utilisé est celui développé par Brasseur et al. (1990). C'est un modèle photo-chimique qui traite à la fois les processus radiatifs et dynamiques de l'atmosphère, (voir aussi Granier et Brasseur, 1992). Il s'étend de la surface de la Terre jusqu'à la mésopause (85 km), avec une résolution verticale de 1 km, et du pôle sud au pôle nord avec une résolution de 5 degrés en latitude. Le pas du temps d'intégration de ce modèle est de 15 jours. Approximativement 50 espèces chimiques et 110 réactions chimiques et photochimiques sont prises en compte (voir l'annexe 1). Parmi ces espèces chimiques transportées, citons: ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CFC-113}$ ,  $\text{HCFC-22}$ ,  $\text{Halon-1211}$ ,  $\text{Halon-1301}$ ,  $\text{CFC-114}$ ,  $\text{CFC-115}$ ,  $\text{CCl}_2\text{O}$ ,  $\text{CClFO}$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ). Ont été ajoutés les composés chimiques soufrés suivants: ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{HSO}_3$ ). Les espèces de courte durée de vie calculées par le modèle ont été groupées dans des familles chimiques dont la durée de vie est relativement longue. Ceci nous permet d'utiliser des pas de temps de 15 jours, et ainsi de pouvoir intégrer les équations de continuité pendant

plusieurs années (dans les limites du temps de calcul disponibles de l'ordinateur). Ces familles chimiques sont:  $O_x = O + O_3 + O^1D$ ,  $NO_y = N + NO + NO_2 + NO_3 + HO_2NO_2 + ClONO_2 + HNO_3 + 2N_2O_5$ ,  $Cl_x = Cl + ClO + HOCl + HCl + OClO + 2Cl_2O_2 + ClONO_2$ ,  $Br_x = Br + BrO + BrONO_2 + HBr + HOBr$  et  $SO_x = SO_2 + SO_3 + HSO_3$ .

Les processus radiatifs, la chimie et la dynamique de l'atmosphère sont traités d'une manière interactive à partir de 15 km d'altitude. Le transport des composés chimiques est basé sur la formulation d'Andrews et McIntyre (1976) [circulation méridionale eulérienne transformée]. Ce modèle inclut les effets des ondes de Rossby et des ondes de gravité [Brasseur et Hitchman, 1987; Hitchman et Brasseur, 1988]. Le taux de réchauffement diabatique est calculé par le code radiatif du NCAR CCM1 ('National Center for Atmospheric Research Community Climate Model') au-dessous de 70 km d'altitude, voir Kiehl et al.(1987). Au-dessus de cette altitude, le refroidissement est exprimé par l'approximation newtonienne [Dickinson, 1973]. L'effet radiatif de la couche d'aérosols stratosphériques n'est pas pris en compte. Le modèle simule 3 niveaux de nuage: nuages bas, nuages moyens et les hauts nuages qui sont localisés respectivement à 818 mb (~1,5 km), 520 mb (~5 km) et 226 mb (~11 km).

Le modèle tient compte des réactions chimiques hétérogènes se produisant à la surface des particules des nuages stratosphériques polaires ("PSC"), en incluant une chimie hétérogène polaire, voir annexe 1. Ces nuages ont pour propriété de convertir les réservoirs de chlore en chlore actif et les oxydes d'azote ( $NO_x$ ) en acide nitrique [Hanson et Ravishankara, 1991]. Les nuages stratosphériques polaires sont observés pendant l'hiver jusqu'au début du printemps dans l'Antarctique entre 12 et 24 km d'altitude [McCormick et al., 1982] et aussi dans l'Arctique [WMO, 1990]. Deux types de PSC ont été identifiés [Toon et al., 1989, Turco et al., 1989]. Les PSC de type I sont composés essentiellement d'acide nitrique trihydraté et sont formés à des températures inférieures à 195 °K [Turco et al., 1989]; Ces nuages contiennent des particules de taille comprise entre 0,1-1  $\mu m$ . Les PSC de type II sont composés principalement de cristaux de glace avec des traces d'acide nitrique et sont formés dans les régions dont les températures sont inférieures à 187 °K; ces nuages contiennent des particules relativement grandes (5-100  $\mu m$ ) [Turco et al., 1989]. La sédimentation de ces aérosols provoque une déshydratation et une diminution des quantités d'oxydes d'azotes et d'acide nitrique dans la stratosphère inférieure, comme le montre Turco et al.(1989). Ces 2 types de PSC sont observés à la fois dans l'Arctique et l'Antarctique [Turco et al.,1989]. Les PSC de type II sont observés principalement dans l'Antarctique, mais peuvent apparaître épisodiquement dans l'Arctique où les températures dans la stratosphère inférieures sont généralement plus élevées (environ 10 °K) qu'à proximité du pôle sud.

### 3.3. Conditions initiales et limites des composés soufrés neutres

#### 3.3.1. Conditions initiales des composés du soufre

Les profils verticaux initiaux représentant les rapports de mélange des composés soufrés pris en compte ( $CS_2$ ,  $COS$ ,  $SO_2$  et  $H_2SO_4$ ) sont ceux calculés dans le chapitre 2 à l'aide de notre modèle unidimensionnel (voir figure 2.1). Cela a pour avantage d'accélérer la convergence du modèle vers les solutions d'équilibre en un nombre réduit de pas de temps.

La paramétrisation des processus concernant le lessivage humide de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de la conversion dans les nuages de  $\text{SO}_2$  et de la nucléation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été décrites au chapitre 2. Dans cette étude bidimensionnelle, nous allons tenir compte, en plus de l'altitude, des variations selon la latitude. Ainsi, la hauteur de la tropopause n'est plus fixée à 13 km mais varie selon les latitudes entre 8 km aux pôles et 18 km à l'équateur (voir tableau 3.1).

Tableau 3.1. La hauteur de la tropopause dans l'atmosphère

Latitude (degré sud ou nord)	Altitude de la tropopause (km)
90	8
85	9
80	9
75	10
70	10
65	11
60	11
55	12
50	12
45	13
40	14
35	14
30	15
25	15
20	16
15	16
10	17
5	17
0	18

### 3.3.2. Conditions limites pour les composés du soufre

Les flux en surface des composés du soufre sont ceux déterminés dans le chapitre 1 (moyenne zonale), comme le montre la figure 1.11. Nous avons inclus dans les flux de SO<sub>2</sub> ceux de H<sub>2</sub>S et de DMS puisque le DMS et H<sub>2</sub>S sont très rapidement oxydés en SO<sub>2</sub> (voir schéma 2.1). Nous avons procédé ainsi parce que le DMS et H<sub>2</sub>S ne jouent pas de rôle important dans la stratosphère comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

Les vitesses du dépôt sec de COS et de SO<sub>2</sub> sont représentées dans le tableau 3.2. Nous avons paramétrisé ces dépôts secs en tenant compte des couvertures fractionnaires de continent, océan et glace marine et neige continentale dans chaque bande de 5 degrés de latitude.

Tableau 3.2. Vitesses du dépôt sec utilisées dans le modèle (cm s<sup>-1</sup>)

Espèce	Continent	Océan	glace ou neige
SO <sub>2</sub>	1 <sup>a</sup>	0,8 <sup>b</sup>	0,1 <sup>b</sup>
COS	0,04 <sup>c</sup>	0,004 <sup>c</sup>	-

a: d'après Hicks (1976).

b: d'après Langner et Rodhe (1991).

c: D'après Gaudry et al. (1992).

Remarque: les conditions à la limite inférieure, des principaux gaz en trace, utilisées dans le modèle 2-D sont données dans l'annexe 1.

## 3.4. Le soufre dans l'atmosphère actuelle

L'époque actuelle ne désigne pas une année bien précise, mais elle représente généralement les conditions atmosphériques de cette dernière décennie. En effet, la plupart des données observées qui nous ont aidés à faire cette étude datent de cette époque.

Pour pouvoir étudier ces composés du soufre, nous avons effectué une simulation de 4 ans à l'aide du modèle bidimensionnel. Nous avons constaté que les résultats se stabilisent dès la troisième année.

### 3.4.1. Le disulfure de carbone

Le CS<sub>2</sub> présente des concentrations relativement plus élevées dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Sa concentration diminue avec l'altitude, comme le montre la figure 3.1. Nous remarquons aussi, sur cette même figure, que le CS<sub>2</sub> présente des variations saisonnières. Cela s'explique par le fait que CS<sub>2</sub> réagit fortement avec les radicaux OH; ces derniers (OH) présentent des concentrations variables selon les différentes saisons de l'année. Cette variation saisonnière est accentuée dans l'hémisphère nord, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.2 qui présente des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> (moyenne zonale) à la surface. Maroulis et Bandy (1980) ont mesuré près de la surface, des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> de l'ordre de 30

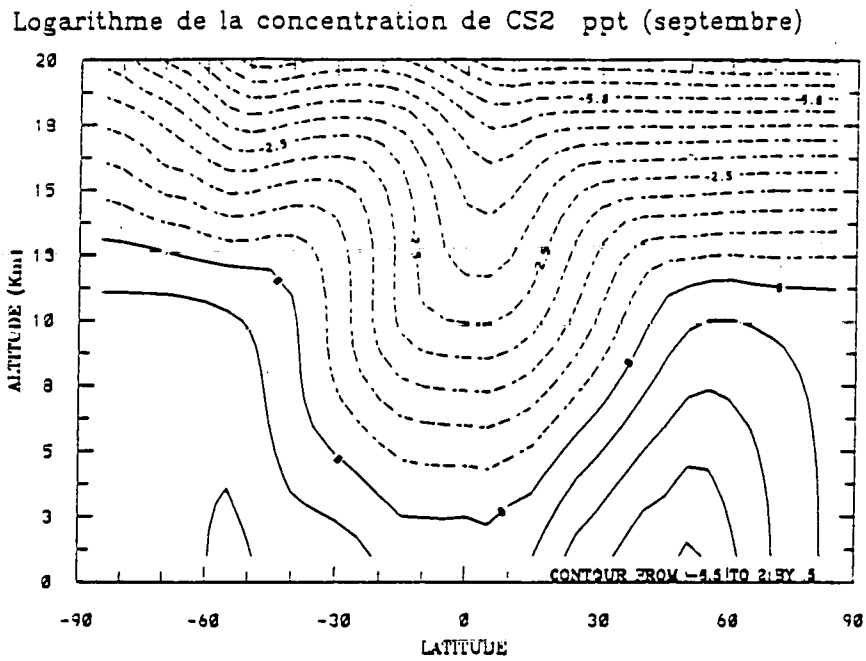


Figure 3.1a. Distribution bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> (septembre).

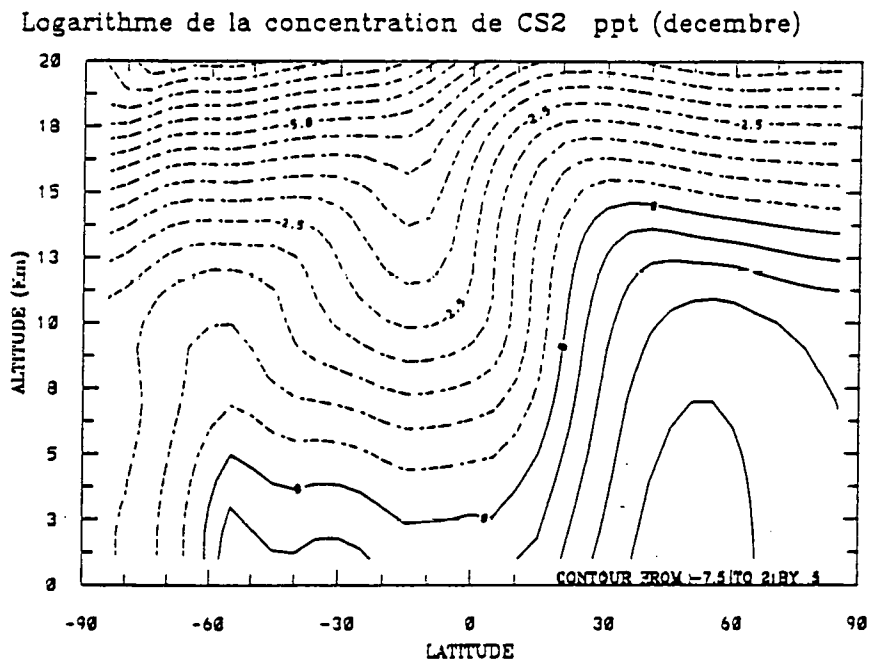


Figure 3.1b. Distribution bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> (décembre).

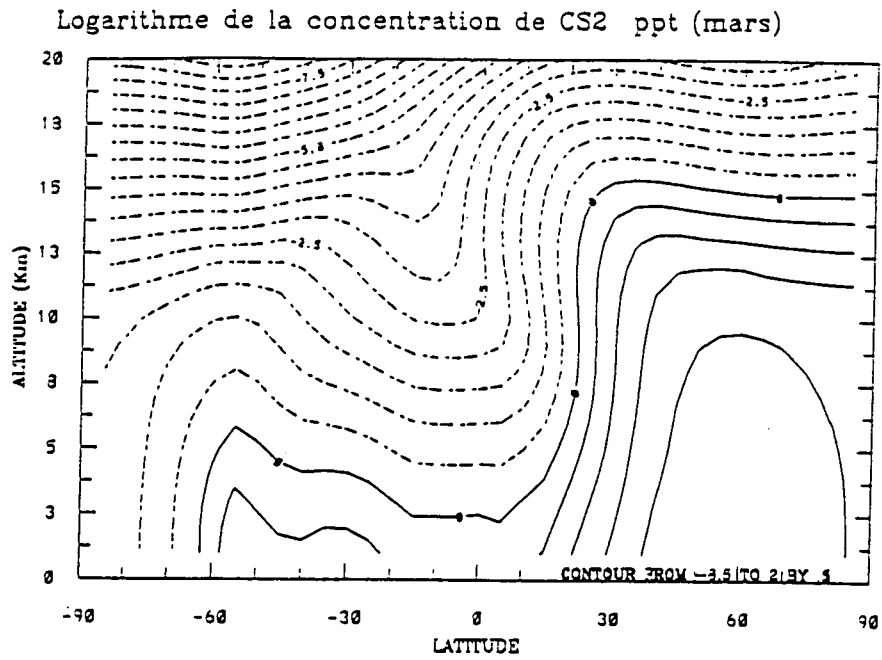


Figure 3.1c. Distribution bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> (mars).

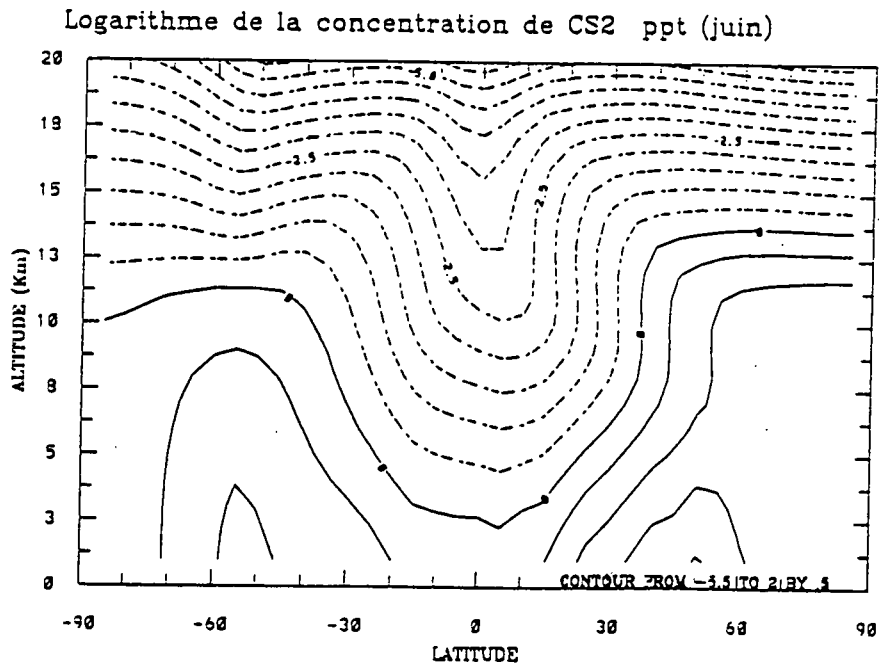


Figure 3.1d. Distribution bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> (juin).

ppt dans des régions éloignées des sources de pollution (île Wallops). De même Turco et al. (1981) ont déduit, à partir des mesures, des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> inférieurs à 70 ppt. Cela est en concordance avec nos résultats dans les régions les moins polluées (hémisphère sud) qui sont représentées à la figure 3.2. Sandalls et Penkett (1977) sont les premiers qui ont effectué les mesures atmosphériques de CS<sub>2</sub> (12 mesures) au sud de l'Angleterre à Harwell; ils ont trouvé des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> compris entre 90-290 ppt. A cette latitude notre modèle prévoit une valeur moyenne de 193 ppt qui se trouve incluse dans cet intervalle. Il faut noter que les mesures sont locales et affectées par des épisodes de pollution alors que nos calculs représentent des moyennes zonales. Maroulis et Bandy (1980) suggèrent d'ailleurs que les mesures, faites par Sandalls et Penkett (1977), ont été effectuées dans une atmosphère polluée. Comme nous pouvons le constater, il n'y a pas assez de mesures récentes qui permettent de valider nos résultats calculés (moyennes zonales) en ce qui concerne le CS<sub>2</sub>.

Nous avons résumé dans le tableau 3.3 les rapports de mélange moyens de CS<sub>2</sub> dans les deux hémisphères. Nous constatons l'effet de la variabilité saisonnière est plus marqué dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Cela est dû à l'abondance des sources de CS<sub>2</sub> dans l'hémisphère nord qui favorisent l'oxydation de CS<sub>2</sub> par les radicaux OH qui connaissent une grande variation saisonnière, davantage dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Le rapport inter-hémisphérique moyen (rapport de mélange moyen de CS<sub>2</sub> dans l'hémisphère nord / rapport de mélange moyen de CS<sub>2</sub> dans l'hémisphère sud) est de l'ordre de 14.

Tableau 3.3. Rapports de mélange moyens de CS<sub>2</sub> en pptv

Saison	Hémisphère S.	Hémisphère N.	R = R <sub>N</sub> / R <sub>S</sub>
Automne	6,0	29,2	4,9
Hiver	2,5	80,7	32,3
Printemps	2,8	102,3	36,5
Eté	5,6	28,8	5,1
Moyenne Annuelle	4,2	60,3	14,4

S : sud

N : nord

R : rapport inter-hémisphérique.

La concentration de CS<sub>2</sub> diminue rapidement avec l'altitude, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.2b (vers 13 km d'altitude). Le rapport de mélange maximal de CS<sub>2</sub> à 13 km ne dépasse pas 15 ppt dans l'hémisphère nord.

La figure 3.3 montre des profils verticaux des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> que nous avons calculés à différentes latitudes. Nous constatons aussi cette diminution rapide de la concentration de CS<sub>2</sub>. A 13 km d'altitude, tous ces profils sont caractérisés par des rapports de mélange qui s'approchent de 1 ppt. Nos résultats semblent être en bon accord, comme le montre la figure 3.3,

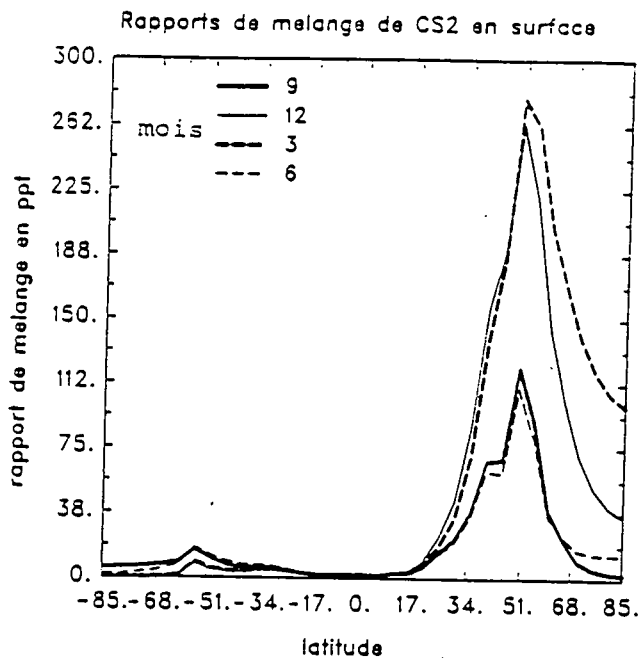


Figure 3.2a. Rapports de mélange de CS<sub>2</sub> en surface.

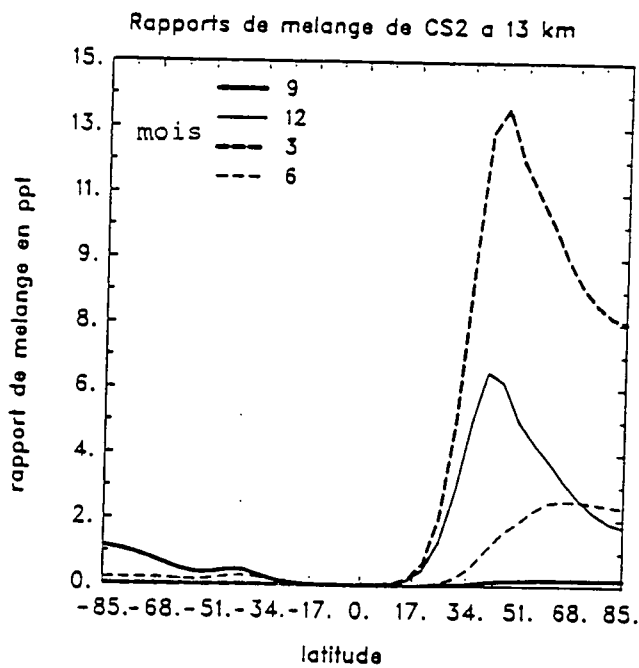


Figure 3.2b. Rapports de mélange de CS<sub>2</sub> à 13 km d'altitude.



avec les observations de Inn et al. (1979a) qui ont déduit une limite supérieure de 1 ppt à 15 km d'altitude (avec un facteur d'incertitude de 3 à 4) pour CS<sub>2</sub> entre la Californie (38°N, 118 W) et l'Alaska (67°N, 143 W). Tucker et al. (1985) ont mesuré des rapports de mélange de CS<sub>2</sub> de 5,7 ± 1,9 ppt dans l'atmosphère marine à 6 km d'altitude (entre 45°S et 45°N). Ces valeurs sont un facteur 2 plus élevées que les résultats que nous avons obtenus avec le modèle (une moyenne de 3,1 ppt).

Nous avons représenté dans le tableau 3.4 le bilan global de CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Nous constatons que la durée de vie de CS<sub>2</sub> est plus élevée dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Cela est dû à l'absence de dépôts (sec et humide) pour CS<sub>2</sub>. En effet, si ces dépôts existaient ils devraient être plus importants dans l'hémisphère nord (plus de couverture végétale et de continents) que dans l'hémisphère sud, et donc la durée de vie de CS<sub>2</sub> serait élevée dans l'hémisphère sud. La durée de vie que nous avons calculée pour le CS<sub>2</sub> dans toute l'atmosphère est de l'ordre de 2 semaines; cette durée de vie est proche de celle déterminée par Khalil et Rasmussen (1984) et par Warneck (1988) de 12 jours. La masse totale de CS<sub>2</sub> que nous avons calculée est de 0,063 Tg S, ce qui est proche de la valeur déterminée par Toon et al. (1987) de 0,07 Tg S.

Tableau 3.4. Bilan global de CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère

	H.S	H.N	H.S + H.N
Flux Tg S/an	0,21	1,67	1,88
Dépôt sec Tg S/an	-	-	-
Perte chimique Tg S/an	0,15	1,54	1,69
Production chimique Tg S/an	-	-	-
Masse atmosphérique Tg S	0,003	0,06	0,063
Durée de vie jours	7,31	14,23	13,62

H.S. : hémisphère sud

H.N. : hémisphère nord

La figure 3.4 présente le bilan de CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère (intégrations verticales). Nous remarquons la présence des flux nets négatifs, c'est à dire que les pertes (par oxydation par OH) dépassent les productions (flux) dues aux émissions de CS<sub>2</sub> en surface, surtout vers les hautes latitudes. Ce déficit est compensé par l'apport de CS<sub>2</sub> (provenant des latitudes où le flux net est positif, c'est à dire où la production dépasse la perte de CS<sub>2</sub>), via la circulation méridionale moyenne qui part des régions tropicales et se dirige vers les pôles.

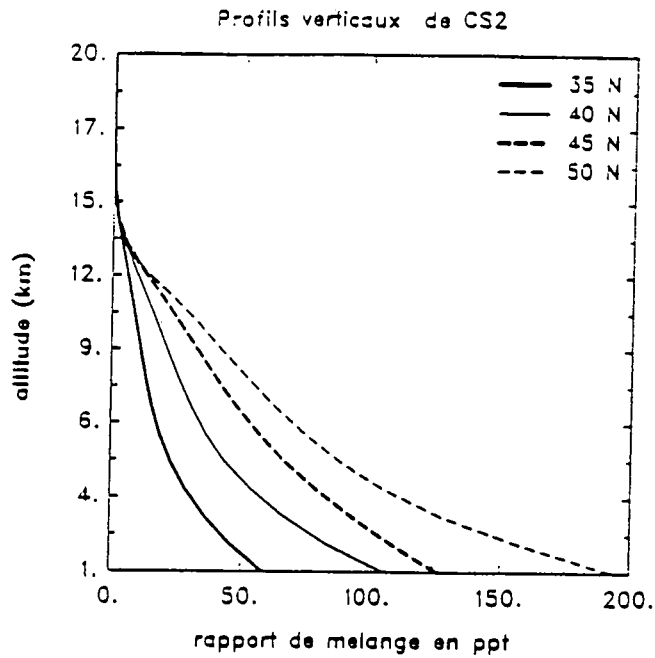


Figure 3.3. Distributions verticales de la concentration de CS<sub>2</sub>.

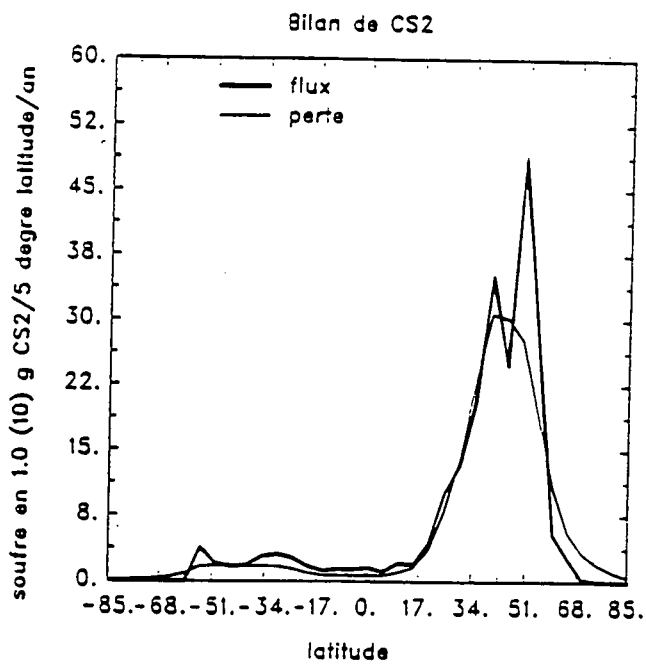


Figure 3.4. Bilan annuel de CS<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

### 3.4.2. L'oxysulfure de carbone

Le COS présente des concentrations plus au moins constantes dans la troposphère, comme le montre la figure 3.5. Cela s'explique par le fait que COS réagit faiblement avec les radicaux OH dans la troposphère. La diminution de sa concentration dans la stratosphère est surtout due à sa photodissociation par les radiations solaires de courte longueur d'onde. La perte majeure dans la troposphère est le dépôt sec. Le COS est caractérisé par une faible variation saisonnière dans la troposphère, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.5. Cela est dû à sa résistance vis-à-vis des radicaux OH; et donc même si OH varie avec la saison, le COS reste quasiment invariant. La figure 3.6 montre une répartition, selon les latitudes, des rapports de mélange de COS à la surface de la Terre. Il y a davantage de COS dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud en raison de la répartition des sources de soufre à la surface terrestre.

Nous avons porté sur la figure 3.6a les rapports de mélange de COS mesurés par Bingemer et al. (1990) dans l'océan Atlantique entre 37°S et 51 °N pendant une durée de 2 mois mars-avril 1987. Nous remarquons que nos résultats sont en accord avec ces mesures dans l'hémisphère sud. Le modèle surestime, cependant, les concentrations de COS dans l'hémisphère nord, tout en présentant les mêmes tendances de variation entre l'équateur et 40 degrés N. Il faut signaler que ces mesures ont été faites dans des régions éloignées des émissions continentales d'origine anthropique, alors que nos résultats sont des moyennes zonales. Dans tous les cas, nos valeurs calculées dans l'hémisphère nord sont moins d'un facteur 2 plus élevées que les mesures correspondantes. Nos résultats ne montrent pas de vraie variation saisonnière dans l'hémisphère sud. Ceci confirme les observations de Mihalopoulos et al. (1991) qui ont montré l'absence de variation saisonnière à l'île Amsterdam (37° 50' S). Par contre, dans l'hémisphère nord, aux latitudes supérieures à 25°, la figure montre des variations saisonnières. Nous avons résumé au tableau 3.5 les rapports de mélange moyens de COS dans chaque hémisphère à différentes saisons de l'année. Le rapport inter-hémisphérique (rapport de mélange moyen dans l'hémisphère nord / rapport de mélange moyen dans l'hémisphère sud) de COS est toujours supérieur à 1; il vaut

Tableau 3.5. Rapports de mélange moyens de COS en pptv

Saison	Hémisphère S.	Hémisphère N.	$R = R_N / R_S$
Automne	536,2	1022,9	1,9
Hiver	541,6	950,7	1,8
Printemps	538,2	929,9	1,7
Eté	531,8	1043,1	2,0
Moyenne annuelle	537,0	986,7	1,8

S : sud

N : nord

R : rapport inter-hémisphérique.

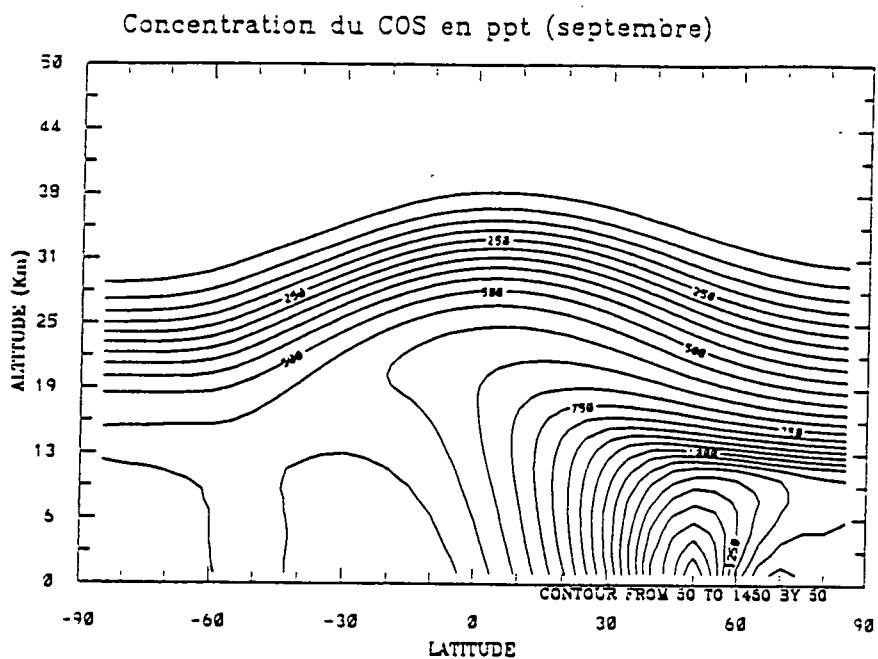


Figure 3.5a. Distribution bidimensionnelle de COS (septembre).

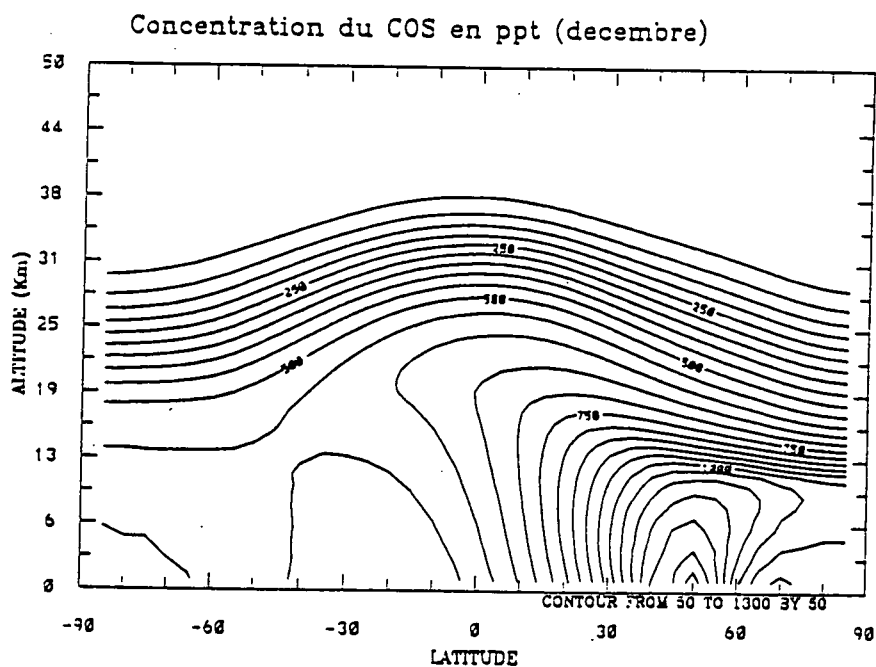


Figure 3.5b. Distribution bidimensionnelle de COS (decembre).

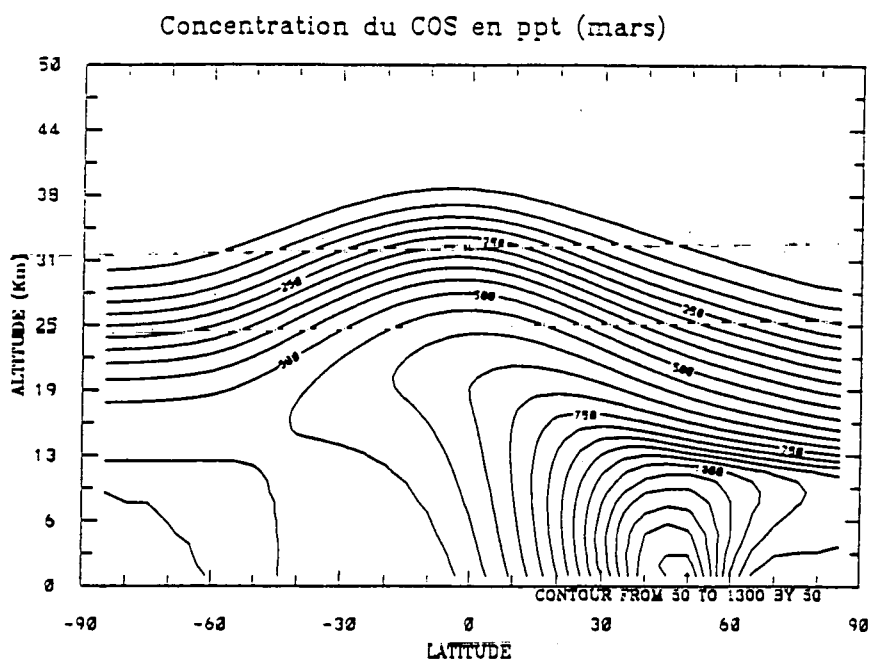


Figure 3.5c. Distribution bidimensionnelle de COS (mars).

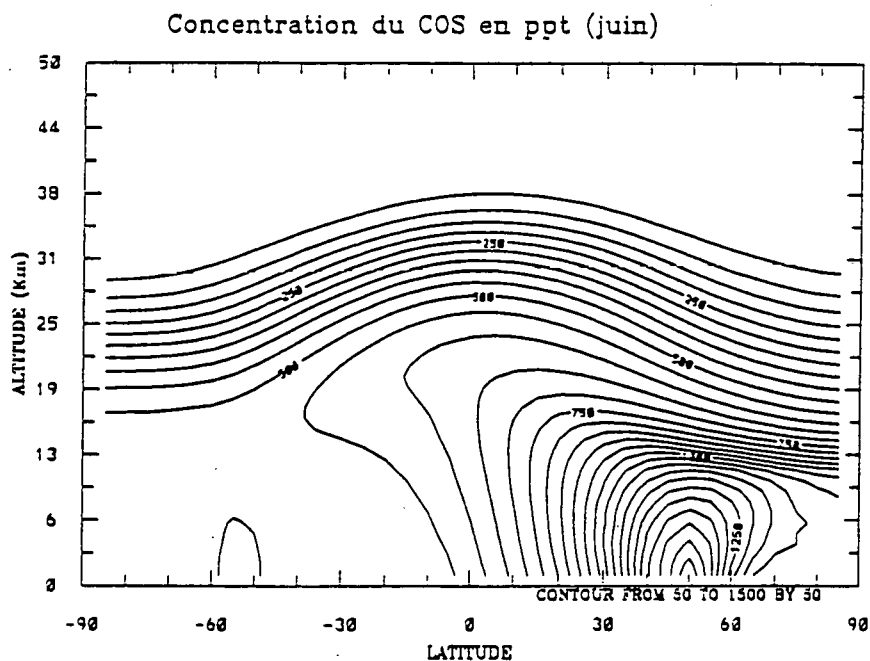


Figure 3.5d. Distribution bidimensionnelle de COS (juin).

1,8 en moyenne, selon le modèle et est donc plus élevé (mais moins d'un facteur 2) que les valeurs discutées par Torre et al. (1980), Mihalopoulos et al. (1991) et Bingemer et al. (1990), qui sont respectivement 1,05, 1,18 et 1,25. Ces rapports ont été calculés à partir de mesures locales [c'est le cas des mesures de Mihalopoulos et al. (1991)] dans des endroits limités dans l'hémisphère nord et dans l'hémisphère sud et en aucun cas ne peuvent représenter des moyennes hémisphériques.

Nous avons aussi comparé les rapports de mélange de COS que nous avons calculés avec des données observées provenant de plusieurs endroits de l'atmosphère, voir tableau 3.6. Nous constatons que nos résultats sont en accord avec les observations en ce qui concerne l'hémisphère sud et sont surestimés d'environ un facteur 2 dans l'hémisphère nord. Les différences qui existent entre les valeurs du modèle et celles des observations sont probablement dues au fait que le dépôt sec est sous-estimé par le modèle. Mais, il faut signaler aussi que les observations sont basées sur des mesures ponctuelles à des latitudes et longitudes bien précises.

Dans la stratosphère moyenne, la concentration de COS diminue avec l'altitude, en raison de la photodissociation de cette molécule qui ne devient efficace qu'au-dessus de la tropopause, comme nous l'avons montré au chapitre 2. La figure 3.6 montre que les concentrations maximales de COS dans la stratosphère se trouvent près de l'équateur, puisque le transport vertical dans ces régions est intense (cellule de Hadley) et les variations saisonnières deviennent de plus en plus prononcées à ces altitudes, vu que les pertes par photodissociation de COS dépendent de la saison et que le transport par la cellule de Hadley change selon les saisons. La figure 3.7a présente des profils verticaux de COS pendant le printemps à 0 et 5 degrés N. Nous constatons que nos résultats sont proches des mesures faites par Bingemer et al. (1992) dans la basse troposphère au nord du Congo (forêts équatoriales) lors de l'expérience DECAFE en février-mars 1988. Malheureusement il n'existe pas d'autres mesures dans ces régions à plus haute altitude. Le COS présente une concentration maximale à 20 km (figure 3.7a) aux tropiques, cela est dû à sa faible réactivité photochimique avec les radicaux OH dans la troposphère (tropopause se situe vers 18 km d'altitude) d'une part et d'autre part à l'effet du transport des zones polluées vers les tropiques. En outre, la photodissociation de COS devient importante au-delà de 20 km d'altitude. La figure 3.7b présente aussi des profils verticaux des rapports de mélange de COS à différentes latitudes dans l'hémisphère nord. Nous constatons que nos résultats sont plus élevés que les mesures qui ont été faites par Maroulis et al. (1977), Sandalls et Penkett (1977) Torres et al. (1978), Mankin et al. (1979) et Inn et al. (1979b), voir figure 3.7b. Ces mesures datent des années 1970, à une époque où les émissions anthropiques de COS étaient plus faibles qu'aujourd'hui. Vers 25-26 km, nos résultats sont concordants avec les observations (voir figure 3.7b).

Nous avons représenté dans le tableau 3.7 le bilan de COS dans l'atmosphère. Le modèle montre que l'hémisphère nord abrite plus de COS que l'hémisphère sud. La perte chimique globale du COS, par réaction avec les radicaux OH et par photodissociation, que nous avons calculée est de l'ordre de 0,16 Tg S/an (0,3 Tg COS/an). Wahner et Ravishankara (1987) de même que Toon et al. (1987) ont calculé un taux d'oxydation de COS par les radicaux OH de

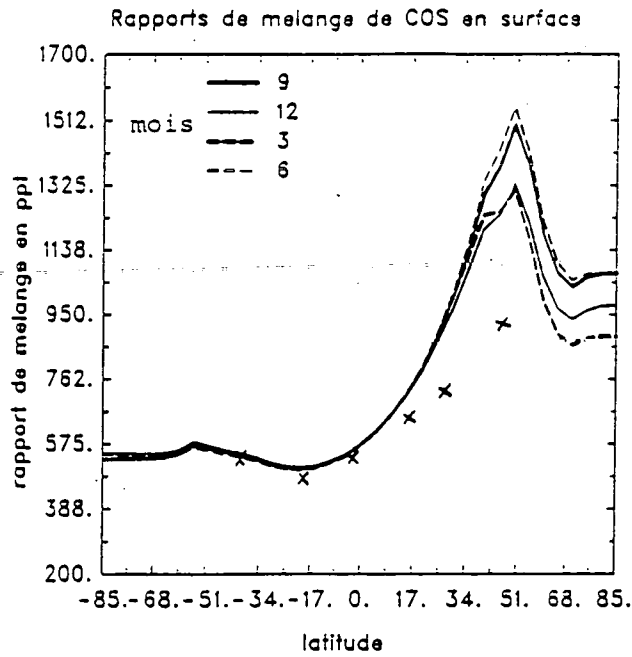


Figure 3.6a. Rapports de mélange de COS en surface, les mesures sont de Bingemer et al. (1990)

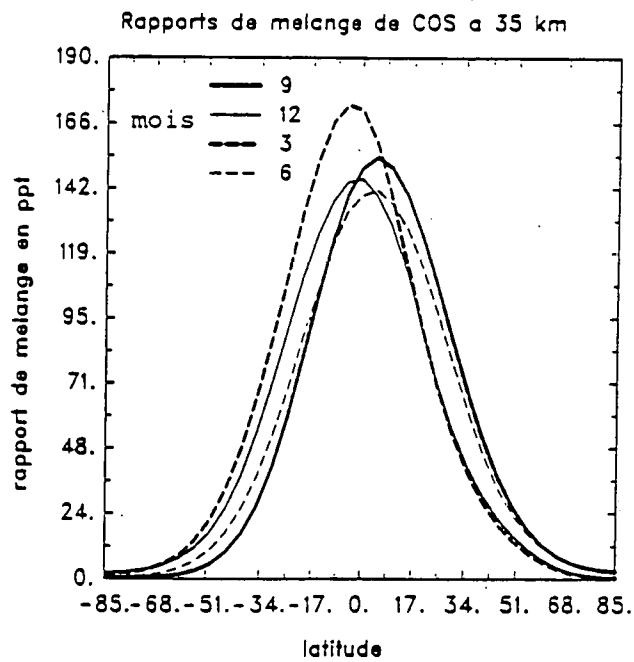


Figure 3.6b. Rapports de mélange de COS à 35 km d'altitude.

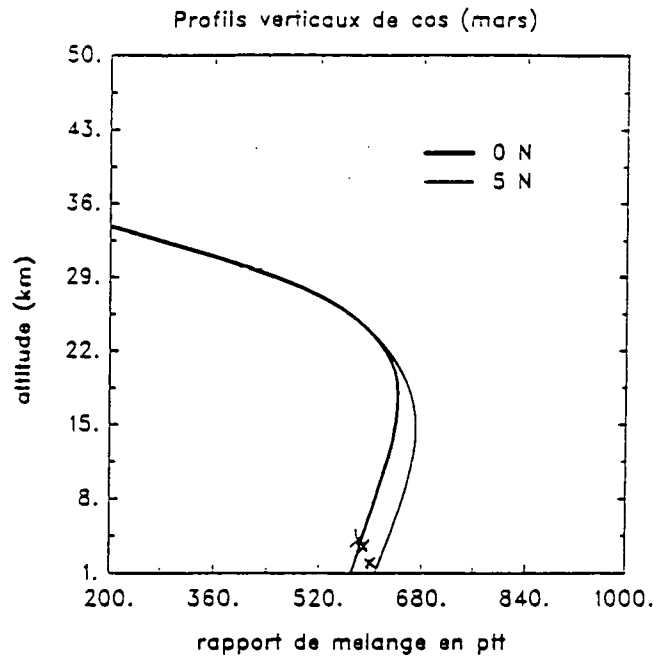


Figure 3.7a. Profils verticaux de COS en mars (0°N et 5°N), les mesures sont de Bingemer et al. (1992).

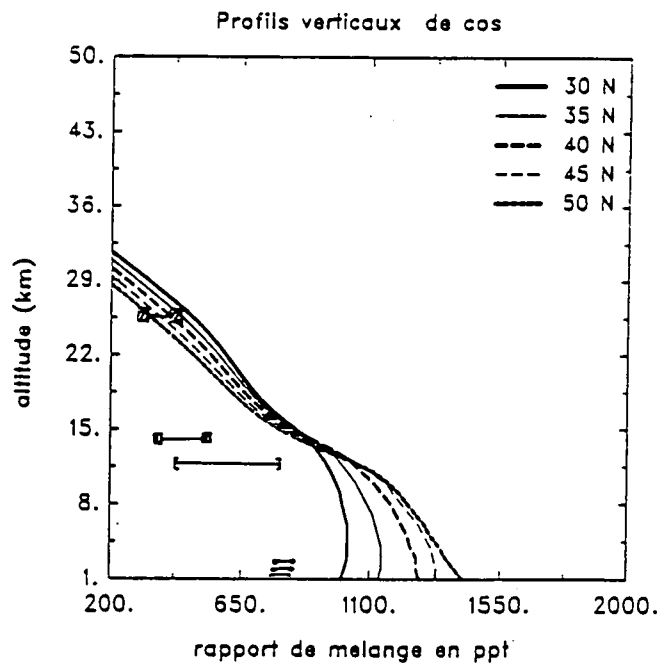


Figure 3.7b. Profils verticaux de COS (30°N, 35°N, 40°N, 45°N et 50°N), les mesures sont de Maroulis et al. (1977), Sandalls et Penkett (1977), Torres et al. (1978), Mankin et al. (1979).



Tableau 3.6. Données mesurées et calculées de COS en pptv

Hémisphère Nord	COS mesuré ppt	COS calculé(*)	Référence
Océan Pacifique 70 N - 52 S (avion)	460-586	576-893	Torres et al. (1980); printemps 1978
Océan Pacifique 46 N - 12 N (surf.)	505	608-1240	Hoyt (1982); printemps 1981
Floride (surf.)	478-596	966	Ferek et Andreae (1984); hiver 1983
Océan Pacifique 50 N - 6 S (surf.)	498-536	522-1250	Johnson et Harrison (1986) ; printemps 1983
Côte Britannique -48 N (surf.)	522-604	1340-1430	Mihalopoulos et al. (1989a) ; été 1988
Océan Atlantique 0 N - 51 N (surf.)	563	540-1250	Bingemer et al. (1991) ; printemps 1987
Hémisphère Sud	COS mesuré	COS calculé(*)	Référence
Océan Pacifique 70 N - 52 S (avion)	427-569	576-893	Torres et al. (1980); printemps 1978
Océan Pacifique 18 S - 41 S (surf.)	395-497	501-544	Belviso (1986) ; été 1982
Océan Atlantique 37 S - 0 S (surf.)	450	542-545	Bingemer et al. (1991); automne 1987
Ile Amsterdam 37 S (surf.)	461-535	541-552	Mihalopoulos et al. (1991); 03/87-02/88
Ile Amsterdam 37 S	410-506	541-552	Mihalopoulos et al. (1991); 04/89-02/90

\* : valeurs que nous avons calculées.

l'ordre de 0,05-0,18 Tg COS/an. Khalil et Rasmussen (1984) et Servant (1986) ont estimé que la perte de COS par photodissociation dans la stratosphère est de 0,1-0,16 Tg COS/an). Ceci

conduit à une perte globale (à la fois par OH et par la photodissociation) de 0,15-0,34 Tg COS/an. Cet intervalle de valeurs correspond à notre valeur calculée. La masse atmosphérique globale de COS que nous avons calculée est de 3,70 Tg S. Cette valeur présente une différence de moins d'un facteur 2 par rapport aux valeurs calculées par Johnson et Harisson (1986) de 2,45 Tg S et par Toon et al. (1987) de 2,5 Tg S.

La durée de vie de COS est plus grande dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord (plus d'un facteur 2, comme le montre le tableau 3.7). Cela s'explique par le dépôt sec qui est plus important dans l'hémisphère nord vu la présence plus importante des continents dans cet hémisphère, comme le montre le tableau 3.2. Nous avons calculé une durée de vie globale de COS de 1,4 ans. Cette valeur est équivalente à la valeur déterminée par Mihalopoulos et al. (1991) de 1,4 ans, en se fondant sur des mesures faites dans l'océan indien durant une période de 2 ans [mars 1987 - février 1988 et avril 1989 - février 1990]. Toon et al. (1987) ont calculé aussi une durée de vie de COS de l'ordre de 1 an.

Tableau 3.7. Bilan global de COS dans l'atmosphère

	H.S.	H.N.	H.S. + H.N.
Flux Tg S/an	0,40	1,20	1,60
Dépôt sec Tg S/an	0,49	1,98	2,47
Perte chimique Tg S/an	0,06	0,10	0,16
Production chimique Tg S/an	0,10	0,80	0,90
Masse atmosphérique Tg S	1,40	2,30	3,70
Durée de vie ans	2,55	1,11	1,41

H.S. : hémisphère sud

H.N. : hémisphère nord

Nous avons représenté sur la figure 3.8 le bilan global de COS dans l'atmosphère (intégration verticale). Nous constatons que la plupart des latitudes terrestres sont caractérisées par des flux nets négatifs de COS, c'est à dire que le dépôt sec est supérieur aux flux dûs aux émissions de surface. Ceci confirme les constatations de Gaudry et al. (1992) faites d'après des mesures de COS en Europe en 1986. La présence du flux net négatif, par endroits, de COS ne signifie pas que l'atmosphère va se vider en COS, mais il y a une compensation via le transport vertical (cellule de Hadley) qui va homogénéiser la concentration de COS presque dans toute la troposphère du moment qu'il est inerte vis-à-vis de OH. Nous remarquons aussi que l'émission et la production chimique de COS sont surtout localisées dans l'hémisphère nord. Cela s'explique par le fait que la source chimique du COS (à partir de CS<sub>2</sub>) est plus abondante dans l'hémisphère

nord. La perte chimique de COS est faible comme nous pouvons le voir sur la figure 3.8; car COS réagit faiblement avec OH dans la troposphère. Mais globalement, la perte de COS est compensée par les émissions de surface et la production chimique à partir de CS<sub>2</sub>.

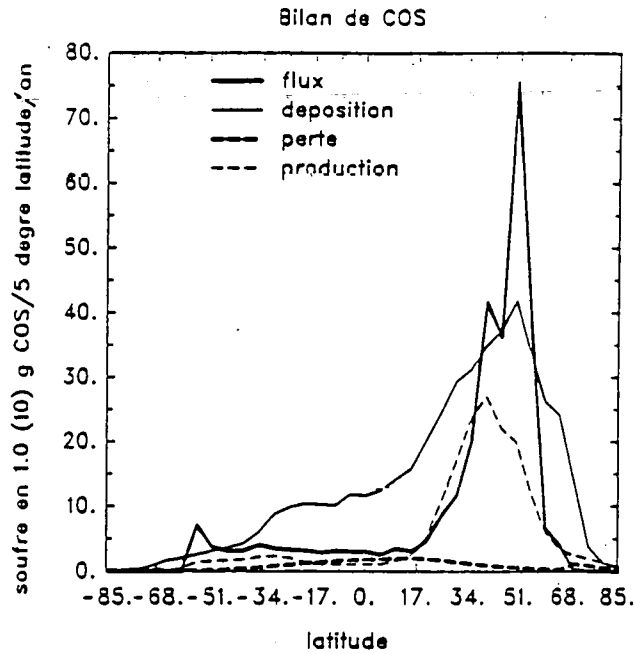


Figure 3.8. Bilan global de COS dans l'atmosphère.

### 3.4.3. Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

La concentration de SO<sub>2</sub> est caractérisée par une diminution avec l'altitude jusqu'à la tropopause. Cela est dû aux différentes pertes que subit ce composé soufré (voir chapitre 2). A partir de la tropopause la concentration de SO<sub>2</sub> croît, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.9, pour atteindre des concentrations élevées de l'ordre de 60 pptv dans la stratosphère moyenne (35 km d'altitude). Ce maximum de concentration résulte de la perte chimique de COS qui représente une production chimique pour SO<sub>2</sub>. Le SO<sub>2</sub> présente une variation saisonnière qui est surtout visible au-dessus de la tropopause. Au niveau de la surface, la concentration de SO<sub>2</sub> ne subit pas de variations saisonnières, comme le montre la figure 3.10. Cela s'explique par le fait que SO<sub>2</sub> subit des pertes par dépôt sec et humide (qui, dans notre modèle ne font pas l'objet de variation saisonnière) qui sont plus élevées que celles qui résultent de l'oxydation par les radicaux OH, près de la surface terrestre. Il y a plus de SO<sub>2</sub> dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. La valeur maximale que nous avons calculée dans l'hémisphère sud, comme le montre les figures 3.10a,b, est dû aux émissions de DMS que nous avons incluses dans les émissions de SO<sub>2</sub>.

Dans le tableau 3.8, nous avons calculé les rapports de mélange moyens de SO<sub>2</sub> pour chaque hémisphère. Le rapport inter-hémisphérique moyen que nous avons calculé est de 4,1. Nous avons résumé dans le tableau 3.9 les rapports de mélange que nous avons calculés à différents endroits. Ce tableau contient aussi des données qui ont été mesurées dans différentes régions. Il apparaît que notre modèle donne des résultats qui sont compatibles (maximum d'écart d'un facteur 2) avec les mesures de SO<sub>2</sub>.

Tableau 3.8. Rapports de mélange moyens de SO<sub>2</sub> en pptv

	Hémisphère S.	Hémisphère N.	R = R <sub>N</sub> / R <sub>S</sub>
Automne	77,1	328,1	4,3
Hiver	77,2	317,8	4,1
Printemps	77,9	311,6	4,0
Eté	78,0	321,5	4,1
Moyenne annuelle	77,6	319,8	4,1

S : sud

N : nord

R : rapport inter-hémisphérique

La concentration de SO<sub>2</sub> diminue rapidement avec l'altitude et est réduite de plus d'un facteur 8 à 4 km, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.10b. A cette altitude, l'effet de la variation saisonnière commence à être visible par rapport aux concentrations de SO<sub>2</sub> près de la surface, comme le montre la figure 3.10a. A 8 km d'altitude (figure 3.11a), l'effet de la variation saisonnière devient de plus en plus visible surtout dans l'hémisphère nord. La figure 3.11b présente les rapports de mélange de SO<sub>2</sub> à 35 km d'altitude. Nous remarquons que les concentrations maximales de SO<sub>2</sub> à ce niveau sont localisées dans les régions équatoriales et

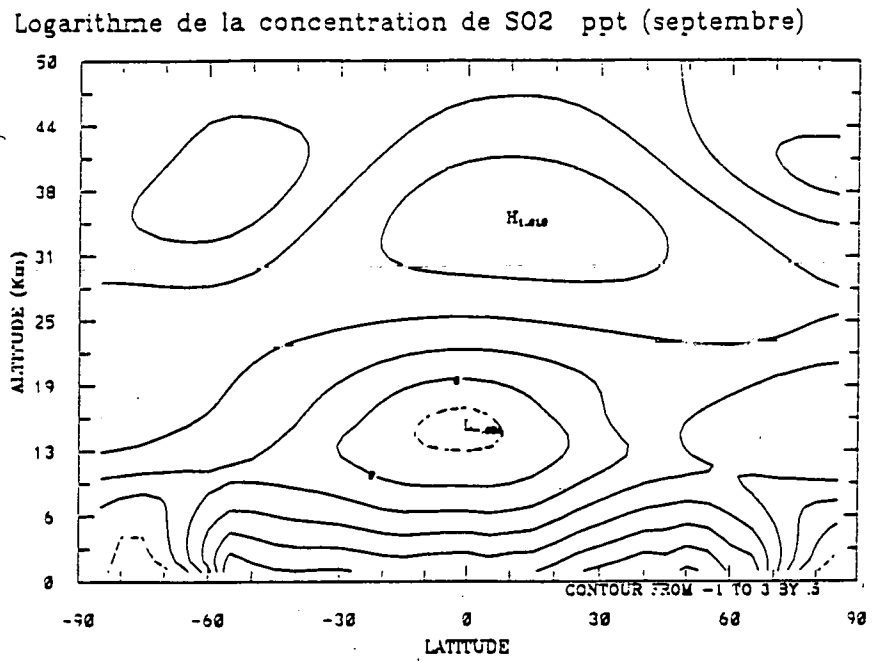


Figure 3.9a. Distribution bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (septembre).

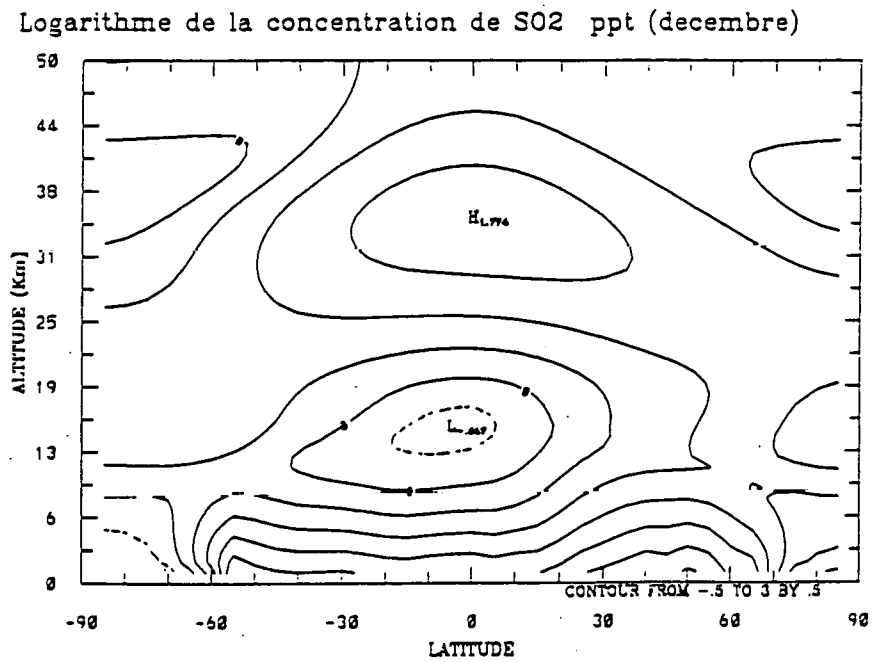


Figure 3.9b. Distribution bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (décembre).

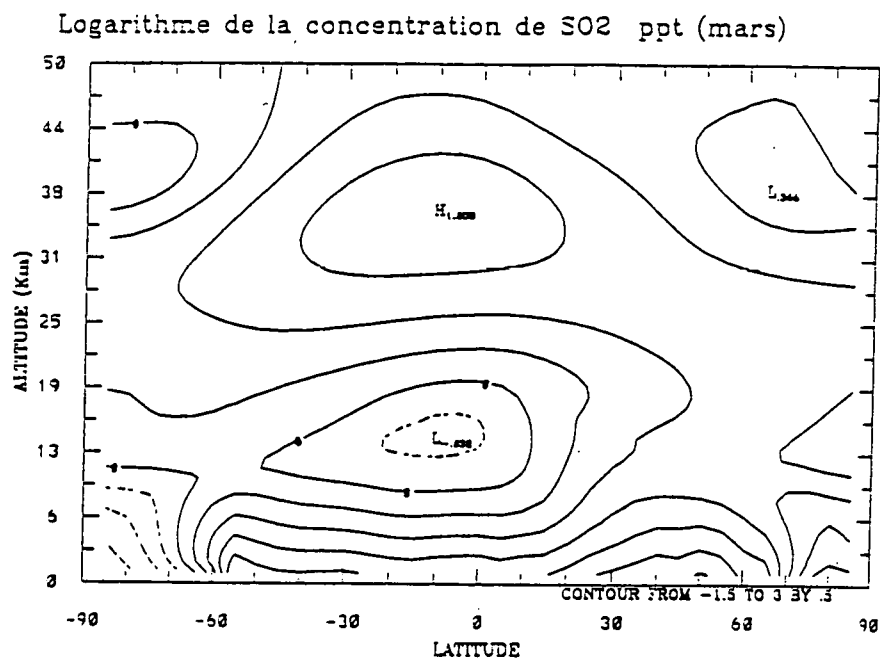


Figure 3.9c. Distribution bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (mars).

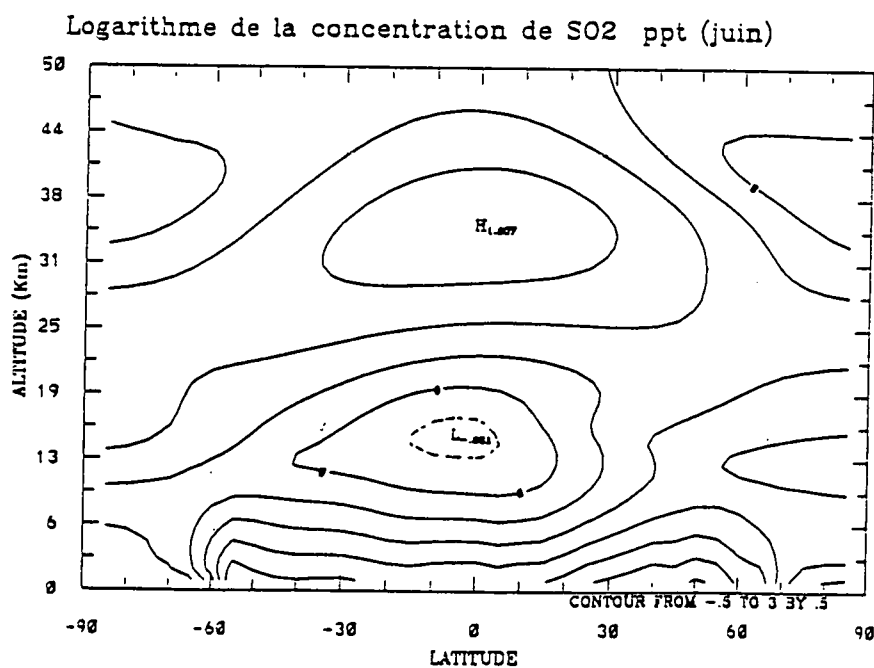


Figure 3.9d. Distribution bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (juin).

Tableau 3.9a. Données mesurées et calculées de SO<sub>2</sub> (<2 km) en pptv

Hémisphère Nord	SO <sub>2</sub> mesuré	SO <sub>2</sub> calculé(*)	Référence
Mer de Bering, Pacifique 55-60-65 N.	84 [18-250]	210-250	Ryaboshapko (1983)
Atlantique ouest 32-45 N	1020 [112-8074]	901	Thornton et al. (1987)
Centre des USA 40 N	690	901	Boatman et al. (1989)
Nord ouest d'Amérique 37-70 N	115 [30-300]	18-901	Maroulis et al. (1980)
Atlantique 15-37 N	26 7-343	92-563	Nguyen et al. (1983)
Hémisphère Sud	SO <sub>2</sub> mesuré	SO <sub>2</sub> calculé(*)	Référence
Atlantique 15 N - 35 S	26 [13-52]	92-109	Nguyen et al. (1983)
Océan Indien 40-62 S	33 [4-92]	5,58-101	Bonsang et al. (1980)
Océan Indien 5-50 S	24 [4-248]	90,2-148	Nguyen et al. (1983)
Océan Indien 50-62 S	35 [4-121]	101-148	Nguyen et al. (1983)

\* : valeurs que nous avons calculées.

subéquatoriales, à la suite du transport vertical ascendant qui est intense dans ces régions. La variation saisonnière devient prononcée à 35 km d'altitude. Cela s'explique par le fait qu' à ces altitudes, la perte principale de SO<sub>2</sub> est due au radical OH dont la concentration change au cours de l'année.

Nous avons représenté à la figure 3.12 des profils verticaux de SO<sub>2</sub> à 3 latitudes différentes. Nous constatons que nos résultats sont proches des valeurs mesurées par Möhler et Arnold (1992) au nord de la Scandinavie (14-18 février 1987).

Nous avons reproduit au tableau 3.10 le bilan global de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Les durées de vie que nous avons calculées pour le SO<sub>2</sub> dans chaque hémisphère sont de l'ordre de 1 jour (0,75

Tableau 3.9b. Données mesurées et calculées de SO<sub>2</sub> (2-7 km) en pptv

Hémisphère Nord	SO <sub>2</sub> mesuré	SO <sub>2</sub> calculé(*)	Référence
Europe de l'Ouest	50 < 8-800	26-170	Meixner (1984)
Atlantique Nord 65 N	144 [36-290]	14-48	Ockelmann et al. (1989)
Atlantique Ouest 32-45 N	65 [18-897]	14-163	Thornton et al. (1987)
Atlantique Ouest 25-45 N	160 [68-223]	8-163	Ockelmann et al. (1989)
Centre des USA	270	26-169	Boatman et al. (1989)
Nord Ouest d'Amérique	150 [40-280]	10-118	Maroulis et al. (1980)
Côte Ouest d'Afrique 13-38 N	130 [31-485]	17-162	Ockelmann (1989)
Pacifique Est Equateur-37 N	70 [30-165]	21-118	Maroulis et al. (1980)
Hémisphère Sud	SO <sub>2</sub> mesuré	SO <sub>2</sub> calculé(*)	Référence
Côtes Est et Ouest de l'Amérique du Sud	128 [24-259]	2-20	Ockelmann et al. (1989)
Océan Pacifique Equateur-57 S	85 [50-140]	4-46	Maroulis et al. (1980)
Tasmanie 45 S	16 [10-20]	3-24	Berresheim et al. (1990)

\* : valeurs que nous avons calculées.

et 0,66 respectivement pour l'hémisphère sud et nord). Ces valeurs sont presque un facteur 2 plus faibles que celles calculées par Langner et Rodhe (1991) [1,3 et 1,1 jours respectivement dans l'hémisphère sud et dans l'hémisphère nord]. Il faut dire que Langner et Rodhe (1991) ont étudié séparément le SO<sub>2</sub> et le DMS, alors que dans notre étude nous avons inclus les émissions de DMS avec les émissions de SO<sub>2</sub>. En effet, le DMS ne joue pas de rôle important dans la stratosphère comme nous l'avons expliqué auparavant. En outre, les pertes totales de SO<sub>2</sub>



Tableau 3.9c. Données mesurées et calculées de SO<sub>2</sub> (>7 km) en pptv

Hémisphère Nord	SO <sub>2</sub> mesuré	SO <sub>2</sub> calculé(*)	Référence
Atlantique Nord 65 N	62 [45-252]	12-28	Ockelmann et al. (1989)
Europe de l'Ouest	20 [10-100]	8-19	Meixner (1984)
Atlantique Ouest 25-45 N	229 [33-345]	2-20	Ockelmann et al. (1989)

\* : valeurs que nous avons calculées.

calculées par le modèle (3-D) de Langner et Rodhe (1991) sont de l'ordre de 94,5 Tg S/an. Alors que celles que nous avons calculées sont de l'ordre de 102,51 Tg S/an, et comme la durée de vie des espèces chimiques varie proportionnellement à l'inverse de leurs taux de pertes: plus les pertes sont élevées plus la durée de vie est faible. De même, une incertitude de facteur 2 est envisageable vu que les émissions de surface des composés soufrés présentent une incertitude de facteur 2.

Notre modèle confirme la tendance de SO<sub>2</sub> à avoir une durée de vie plus grande dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord, comme le montre le tableau 3.10. Cela est dû aux pertes de SO<sub>2</sub> par dépôts qui sont plus importants sur les continents dans l'hémisphère nord (tableau 3.2). Les masses atmosphériques de SO<sub>2</sub> que nous avons déterminées dans les hémisphères sud et nord sont respectivement 0,04 Tg S et 0,15 Tg S, ce qui est comparable (surtout pour l'hémisphère nord) avec des valeurs calculées par Langner et Rodhe (1991) de 0,08 et 0,23 Tg S respectivement; la valeur que nous avons calculée dans l'hémisphère sud présente un facteur 2. La masse atmosphérique globale de SO<sub>2</sub> (0,19 Tg S) que nous avons calculée est proche de la valeur calculée par Mai Pham (1993) de 0,20 Tg S, voir tableau 3.10. Cependant la quantité de SO<sub>2</sub> convertie dans les nuages semble être surestimée (62 Tg S/an) par l'étude de Mai Pham (1993) par rapport aux résultats obtenus par notre modèle et ceux de Langner et Rhode (1991). Dans le tableau 3.10, nous avons aussi apporté les valeurs calculées par Langner et Rodhe (1991) et celles après correction. En effet, Langner et Rhode (1991) reconnaissent que leur modèle (3-D) surestime le lessivage humide de 58% et sous-estime le dépôt sec de 45% en comparant leurs résultats aux études de Eliassen (1978) qui ont montré que le dépôt sec (65%) l'emporte devant le lessivage humide (35%) en Europe. De même, Galloway et al. (1982) et Brost et al. (1988) confirment que les pertes de SO<sub>2</sub> par le dépôt sec (57%) sont plus importantes que celles (43%) par le lessivage humide, en se fondant sur des études faites à l'est des Etats Unis. Langner et Rodhe reconnaissent aussi que leur modèle surestime l'oxydation de SO<sub>2</sub> par le nuage de 48% en comparant leurs résultats aux études faites par Rodhe et Isaksen (1980) à l'aide d'un modèle 2-D.

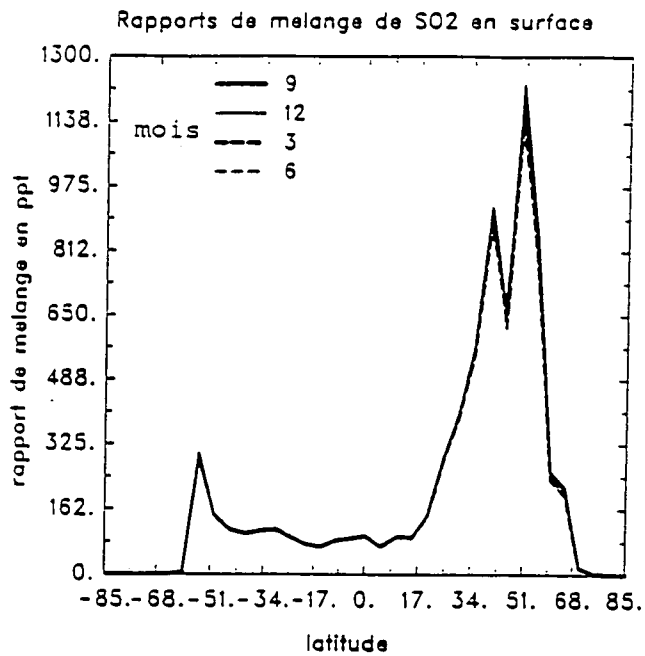


Figure 3.10a. Rapports de mélange de SO<sub>2</sub> en surface.

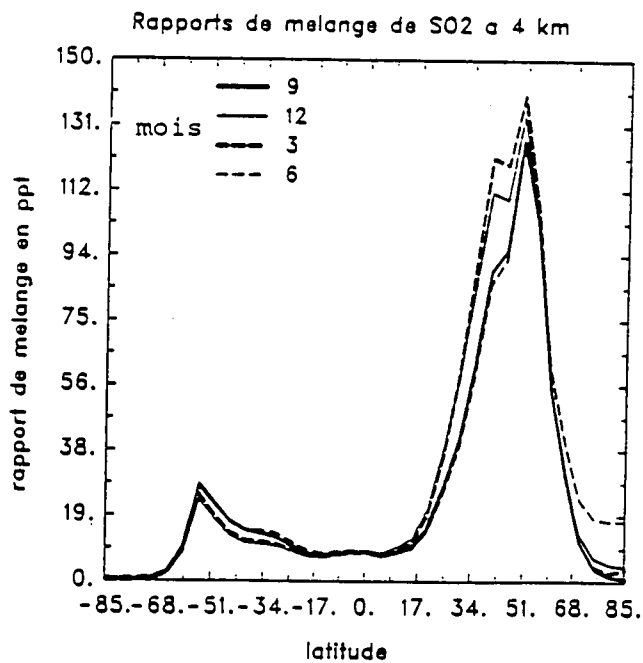


Figure 3.10b. Rapports de mélange de SO<sub>2</sub> à 4 km d'altitude.

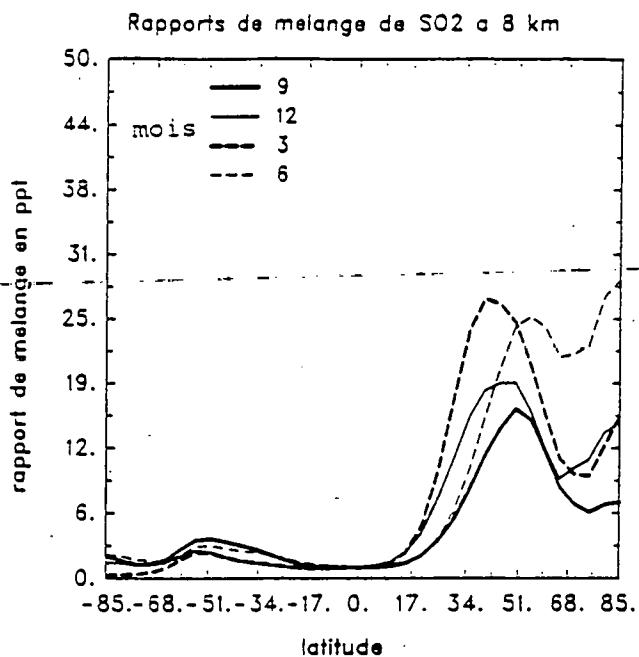


Figure 3.11a. Rapports de mélange de  $SO_2$  à 8 km d'altitude.

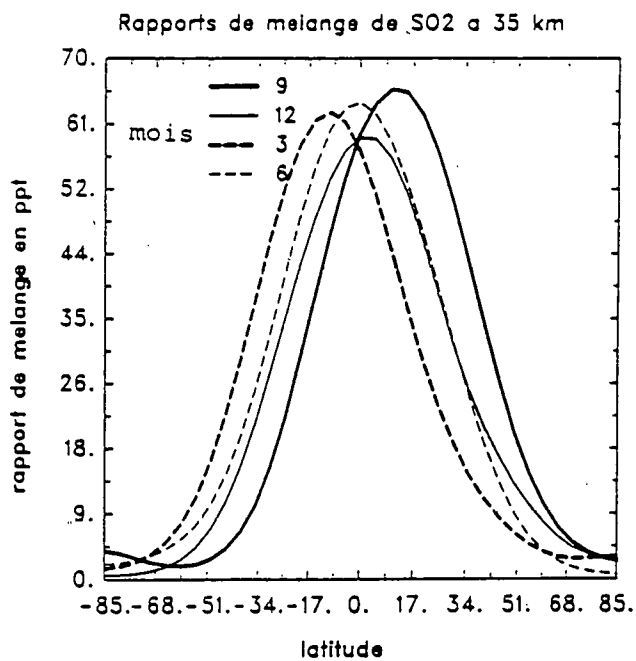


Figure 3.11b. Rapports de mélange de  $SO_2$  à 35 km d'altitude.

Tableau 3.10. Bilan global de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère

	H.S.	H.N.	H.S. + H.N.
Flux Tg S/an	19,58 (19,40)	82,77 (75,10)	102,35 (94,50) {125,40}
Dépôt sec Tg S/an	15,61 (5,90) [10,73]	67,87 (30,40) [55,27]	83,48 (36,30) [66,00] {56,00}
Lessivage humide Tg S/an	1,54 (5,60) [2,35]	6,23 (17,80) [7,48]	7,77 (23,40) [9,83] {4,75}
Conversion dans les nuages Tg S/an	1,49 (5,60) [2,91]	6,16 (16,90) [8,79]	7,65 (22,50) [11,70] {62,00}
Perte chimique Tg S/an	0,90 (3,40) [3,41]	2,71 (8,90) [3,56]	3,61 (12,30) [6,97] {6,35}
Production chimique Tg S/an	0,17	0,95	1,12 {3,60}
Masse atmosphérique Tg S	0,04 a = 0,08 b = 0,12	0,15 a = 0,23 b = 0,35	0,19 a = 0,30 ; b = 0,47 {0,20}
Durée de vie jours	0,75 a = 1,30 b = 2,20	0,66 a = 1,10 b = 1,70	0,68 a = 1,20 ; b = 1,80 {0,60}

H.S. : hémisphère sud; H.N. : hémisphère nord; les valeurs entre parenthèses sont celles de Langner et Rodhe (1991) calculées avec leur modèle 3-D; celles entre crochets sont les mêmes valeurs de Langner et Rodhe, mais après correction; a : valeurs dans le cas standard (oxydation de SO<sub>2</sub> par les nuages) d'après Langner et Rodhe (1991); b : valeurs dans le cas de faible oxydation de SO<sub>2</sub> par les nuages d'après Langner et Rodhe (1991); les valeurs entre accolades sont celles calculées par Mai Pham (1993).

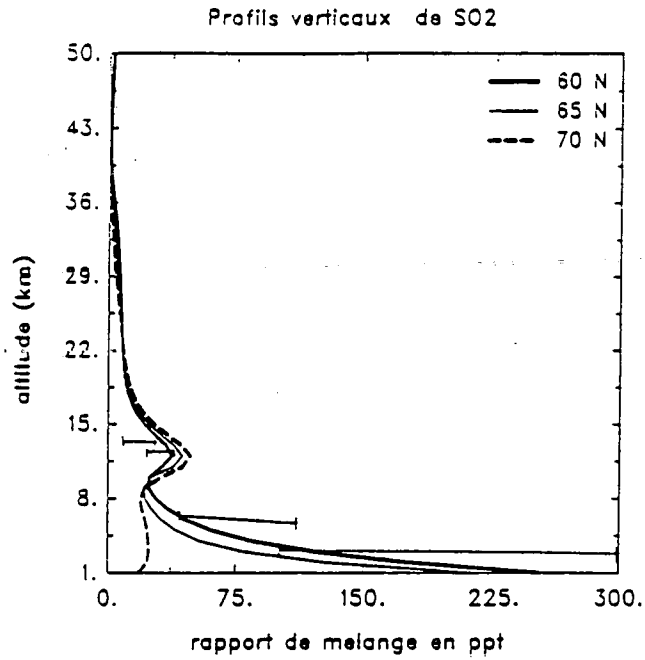


Figure 3.12. Profils verticaux de  $SO_2$  (60°N, 65°N et 70°N), les mesures sont de Möhler et Arnold (1992).

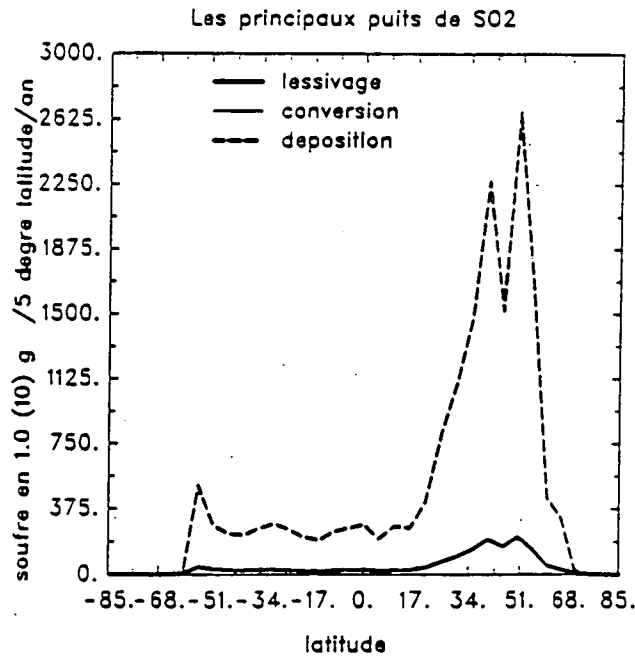


Figure 3.13. Les différentes pertes de  $SO_2$  dans l'atmosphère.

Nous avons représenté sur la figure 3.13 les principaux puits de  $\text{SO}_2$  (intégrations verticales). Nous constatons que les pertes par dépôt sec sont importantes et que les pertes par conversion dans les nuages et par le lessivage humide sont de même amplitude (sont confondus). La figure 3.14 présente le bilan de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère (intégrations verticales selon l'altitude). Nous constatons qu'il n'y a pas de flux net négatif à la surface (c'est à dire que les pertes totales de  $\text{SO}_2$  ne dépassent pas la production et le flux de  $\text{SO}_2$  ensemble). Nous constatons aussi que la production chimique de  $\text{SO}_2$  est dominante dans l'hémisphère nord. Cela s'explique par le fait que les précurseurs chimiques de  $\text{SO}_2$  sont abondants dans cet hémisphère.

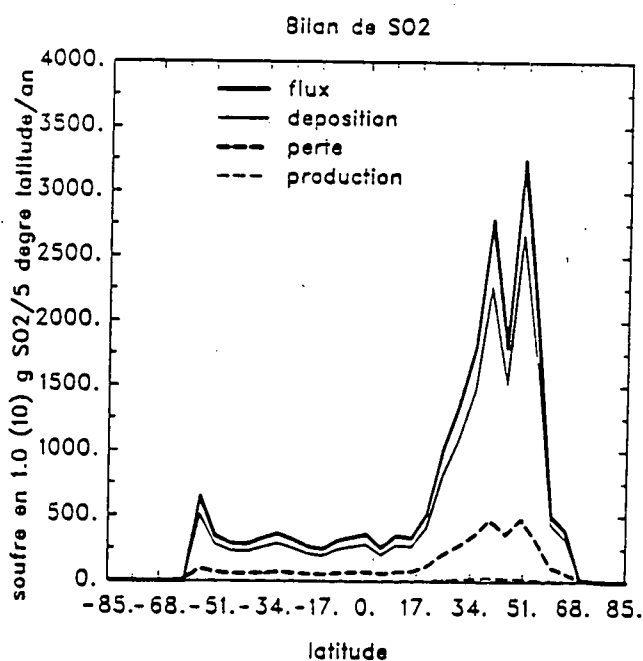


Figure 3.14. Bilan global de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère.

**3.4.4. L'acide sulfurique**

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est le dernier composé de soufre, à l'état gazeux, vers lequel converge l'oxydation des principaux composés soufrés. La concentration de  $H_2SO_4$  gazeux diminue en fonction de l'altitude jusqu'à la tropopause. Cela est dû surtout au lessivage humide dans la troposphère et aux processus de nucléation que subit  $H_2SO_4$ . En effet la condensation de  $H_2SO_4$  sur les particules d'aérosols dépend de la température (T), du potentiel chimique de l'acide sulfurique en solution ( $\mu$ ) et du potentiel chimique de l'acide sulfurique pur ( $\mu^\circ$ ) comme le montre Ayers et al. (1980) par l'équation suivante:

$$\ln p = -\frac{(10156 \pm 175)}{T} + (16,259 \pm 0,437) + \frac{(\mu - \mu^\circ)}{8,3143 \cdot T}$$

avec, P : est la pression de vapeur à l'équilibre de  $H_2SO_4$  en atmosphère.  
 T : température absolue en °K.  
 $\mu - \mu^\circ$  : différence de potentiel chimique de  $H_2SO_4$  en gibbs mole<sup>-1</sup>  
 [= cal. (deg. K.)<sup>-1</sup> (g.mole)<sup>-1</sup>].

Le terme  $(\mu - \mu^\circ)/T$  a été mesuré au laboratoire par Giauque et al. (1960) à différentes températures et pour différentes solutions de  $H_2SO_4$ . Cette équation donnée par Ayers et al. (1980) permet le calcul de la courbe d'équilibre vapeur/liquide de  $H_2SO_4$ , comme le montre la figure 3.18. Roedel (1979) a montré, par des mesures de laboratoire, que le taux de nucléation de  $H_2SO_4$  est plus élevé dans l'atmosphère quand la concentration de l'acide sulfurique atteint  $3 \times 10^9$  molécules cm<sup>-3</sup>. La présence de  $H_2SO_4$  dans l'aérosol liquide fait que la pression de vapeur d'eau diminue dans la solution. Ceci entraîne une absorption de  $H_2O$  de l'atmosphère jusqu'à ce que la pression de vapeur de  $H_2O$  dans l'aérosol converge le plus près possible vers la pression de vapeur d'eau pure. Or, l'incorporation d'autres molécules de  $H_2SO_4$  dans l'aérosol engendre à nouveau une diminution de la pression de vapeur de  $H_2O$  dans l'aérosol, puisque la pression de vapeur de l'acide sulfurique et celle de l'eau dans l'aérosol (solution liquide) sont plus faibles que la pression de vapeur de  $H_2SO_4$  et celle de  $H_2O$  purs, voir Roedel (1979). Et donc il y aura absorption de la vapeur d'eau du milieu environnant. En outre, l'évaporation que subissent les aérosols induit davantage l'absorption de  $H_2O$ , et donc il faut imaginer un aérosol sulfaté constamment bombardé par les molécules de vapeur d'eau dans l'atmosphère, voir à ce sujet les travaux de Roedel (1979).

La concentration de  $H_2SO_4$  devient plus au moins constante dans la basse stratosphère, puis augmente avec l'altitude pour atteindre des valeurs maximales vers les 35 km, comme le montre la figure 3.15. Cette augmentation est due, d'une part, au transport vertical et à la photodissociation dans la stratosphère de COS et d'autre part au transport vertical ascendant de  $SO_2$ . L'acide sulfurique présente des variations saisonnières, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.15. Cela est dû à la variation saisonnière des pertes de  $SO_2$  par les radicaux OH,

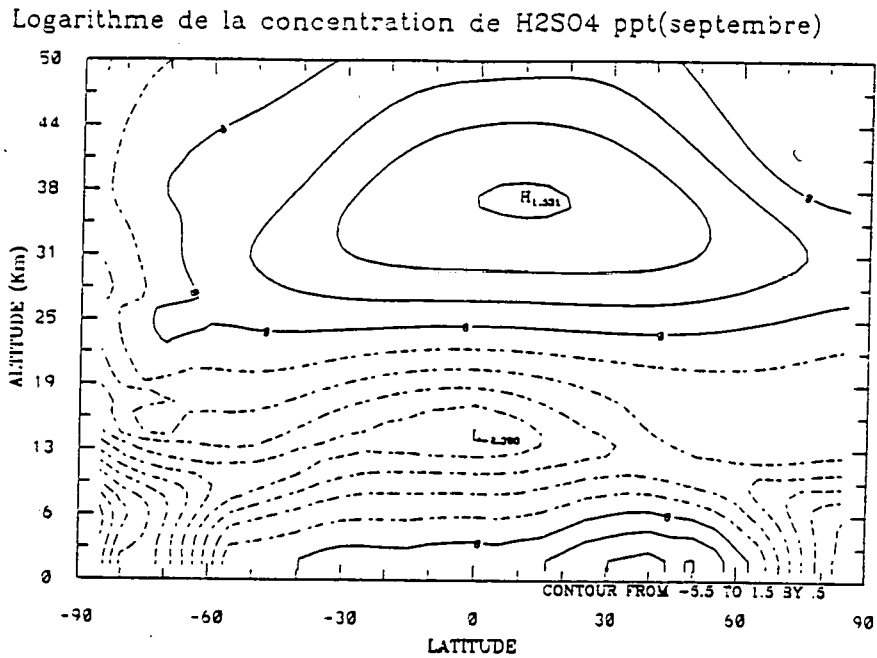


Figure 3.15a. Distribution bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (septembre).

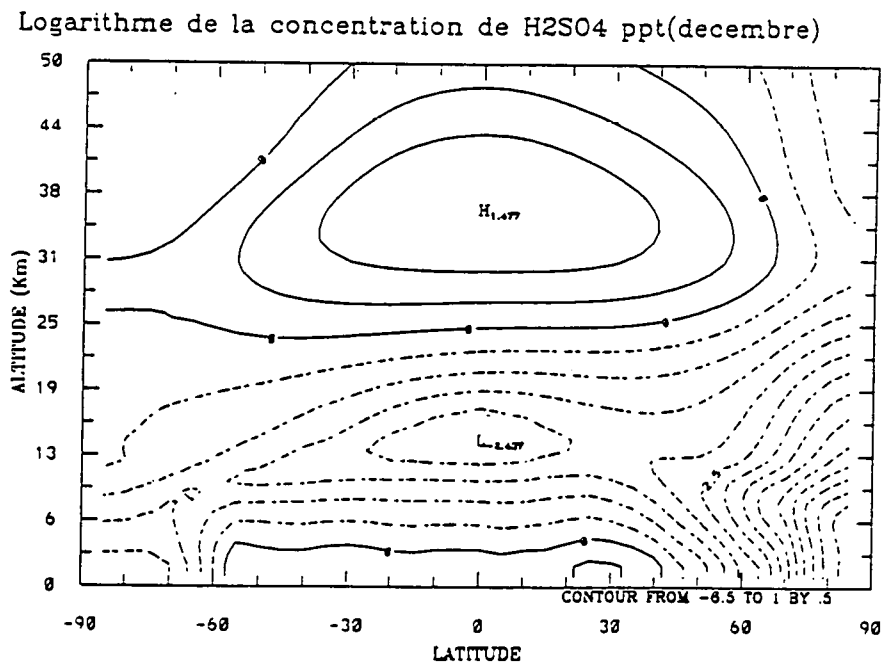


Figure 3.15b. Distribution bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (décembre).



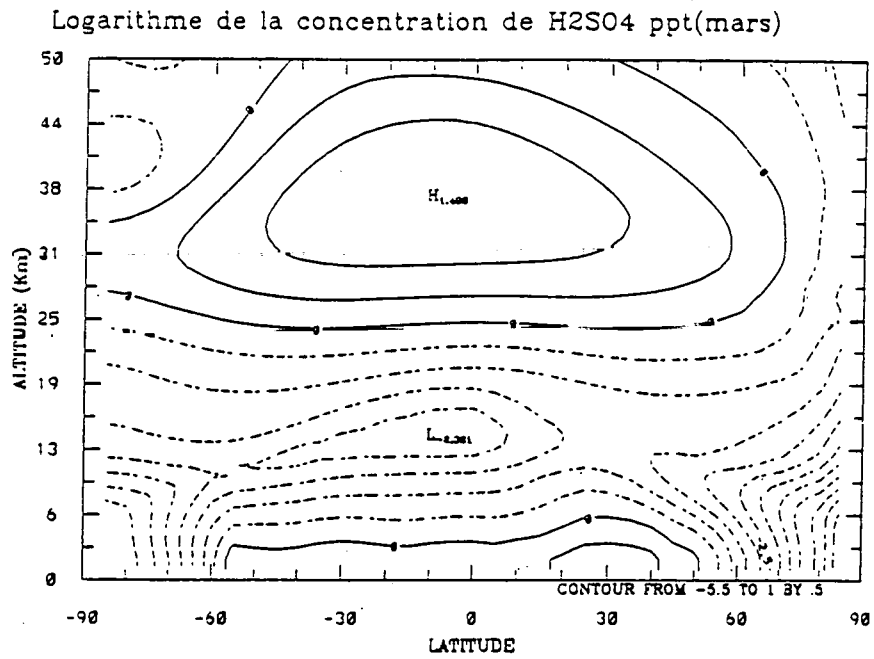


Figure 3.15c. Distribution bidimensionnelle de  $H_2SO_4$  (mars).

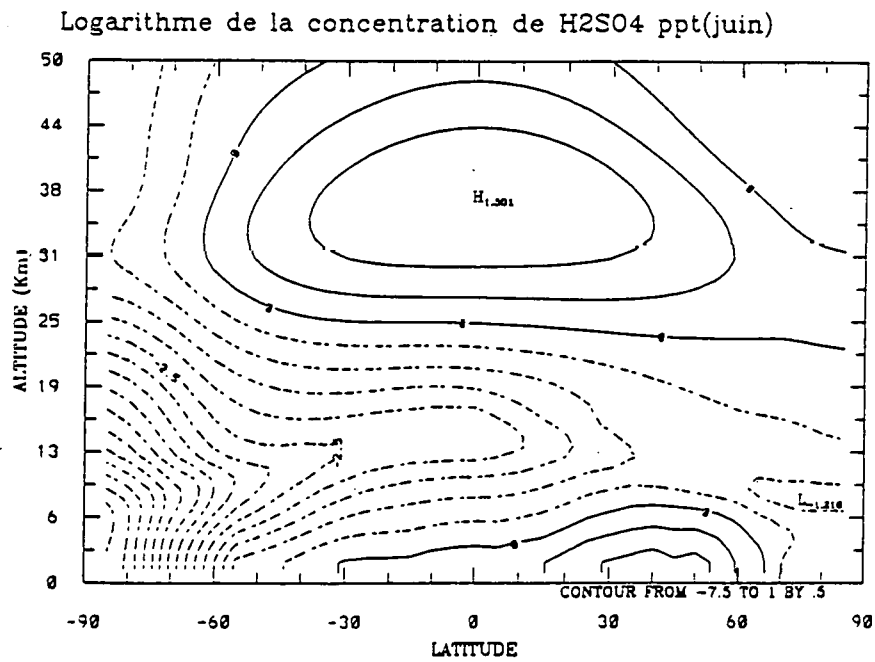


Figure 3.15d. Distribution bidimensionnelle de  $H_2SO_4$  (juin).

qui représentent une source chimique pour l'acide sulfurique. Cette variation saisonnière est bien visible dans l'hémisphère nord, comme le montre la figure 3.16. Nous constatons aussi qu'il y a plus d'un facteur 2 d'écart entre les rapports de mélange de  $H_2SO_4$  pendant l'été et ceux pendant l'hiver. A nouveau, nous constatons que c'est l'hémisphère nord qui abrite le plus de  $H_2SO_4$ . Cela s'explique par le fait que les précurseurs chimiques de  $H_2SO_4$  sont plus abondants dans l'hémisphère nord.

Le tableau 3.11 contient les rapports de mélange moyens de  $H_2SO_4$  dans l'atmosphère près de la surface terrestre. Ces rapports de mélange vont de 0,9 à 8,1 pptv selon la période de l'année. Eisele et Tanner (1993) ont mesuré à 'Cheeka Peak Research Station' (48°18' N, 124°37' W à 480 m d'altitude) entre 18 avril et 2 mai, une concentration de  $H_2SO_4$  gazeux variant entre  $0,5 \times 10^5$  et  $1,5 \times 10^7$  molécules  $cm^{-3}$ . Notre modèle calcule à cette latitude (50°N) une concentration de l'ordre de  $3 \times 10^7$  molécules  $cm^{-3}$  (1,3 pptv) en surface pendant le printemps. Cette valeur présente une différence d'un facteur 2 par rapport à la valeur maximale mesurée par Eisele et Tanner. Notre modèle calcule, dans ce même endroit, une concentration de  $H_2SO_4$  de l'ordre de  $3,7 \times 10^8$ ;  $2,7 \times 10^8$  et  $4,8 \times 10^6$  molécules  $cm^{-3}$  respectivement pour l'été, l'automne et l'hiver. Malheureusement, il n'y a pas d'autres mesures de  $H_2SO_4$  près de la surface afin de valider nos résultats. La figure 3.17 montre des rapports de mélange à 35 km d'altitude. La concentration du soufre sous forme de  $H_2SO_4$  devient dominante dans les régions équatoriales et subéquatoriales. Les rares mesures de  $H_2SO_4$  qui existent actuellement sont des mesures indirectes par des ballons sonde et à haute altitude. Ces mesures s'appuient sur la chimie des ions négatifs dans la stratosphère, voir à ce sujet Arnold et Fabian (1980), Arnold et al. (1981a), Viggiano et Arnold (1981) et Arijs et al. (1981). Ces mesures sont localisées dans des endroits très limités de l'atmosphère, souvent dans l'hémisphère nord vers la latitude 45 degrés nord, comme le montre la figure 3.18. Ces mesures présentent des différences de plus d'un facteur 10.

Tableau 3.11. Rapports de mélange moyens de  $H_2SO_4$  en pptv

Saison	Hémisphère S.	Hémisphère N.	$R_N / R_S$
Automne	1,0	4,7	4,7
Hiver	1,4	1,3	0,9
Printemps	1,3	2,2	1,7
Eté	0,7	5,7	8,1
Moyenne annuelle	1,1	3,5	3,2

S. : sud

N. : nord

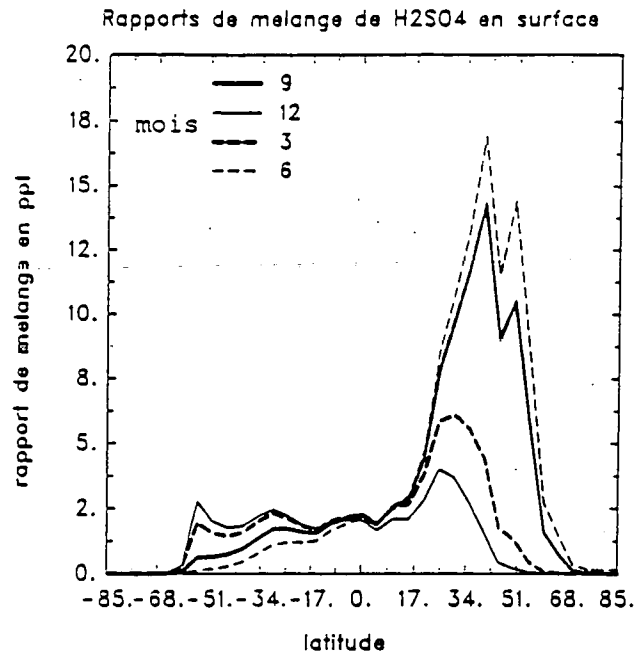


Figure 3.16. Rapports de mélange de  $H_2SO_4$  en surface.

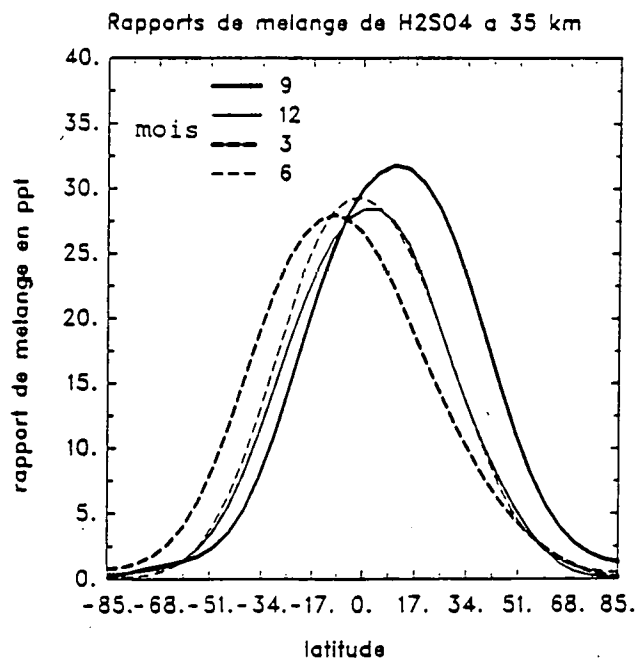


Figure 3.17. Rapports de mélange de  $H_2SO_4$  à 35 km d'altitude.

Nous avons représenté dans le tableau 3.12 le bilan global de  $H_2SO_4$  gazeux dans l'atmosphère. Nous constatons que la masse atmosphérique de  $H_2SO_4$  est faible dans l'atmosphère avec 0,006 Tg S. La durée de vie de  $H_2SO_4$  est plus élevée dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord. La durée de vie globale atmosphérique de  $H_2SO_4$  que nous avons calculé (0,6 jours) est proche de celle calculée par Turco et al. (1979) de 0,5 jours.

La figure 3.19 représente les principaux puits de  $H_2SO_4$  dans l'atmosphère (intégrations verticales selon l'altitude). Ces puits sont la déposition humide et la nucléation. Ces processus sont dominants dans l'hémisphère nord. Dans la figure 3.20 nous avons représenté le bilan global de  $H_2SO_4$  dans l'atmosphère. Nous constatons que la production et la perte sont presque confondues.

Tableau 3.12. Bilan global de  $H_2SO_4$  dans l'atmosphère

	H.S	H.N	H.S + H.N
Flux Tg S/an	-	-	-
Dépôt sec Tg S/an	-	-	-
Lessivage humide Tg S/an	0,54	1,64	2,18
Nucléation Tg S/an	0,34	1,01	1,35
Perte chimique Tg S/an	$6,1 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Production chimique Tg S/an	0,90	2,71	3,61
Masse Atmosphérique Tg S	0,002	0,004	0,006
Durée de vie jours	0,83	0,55	0,62

H.S. : hémisphère sud

H.N. : hémisphère nord

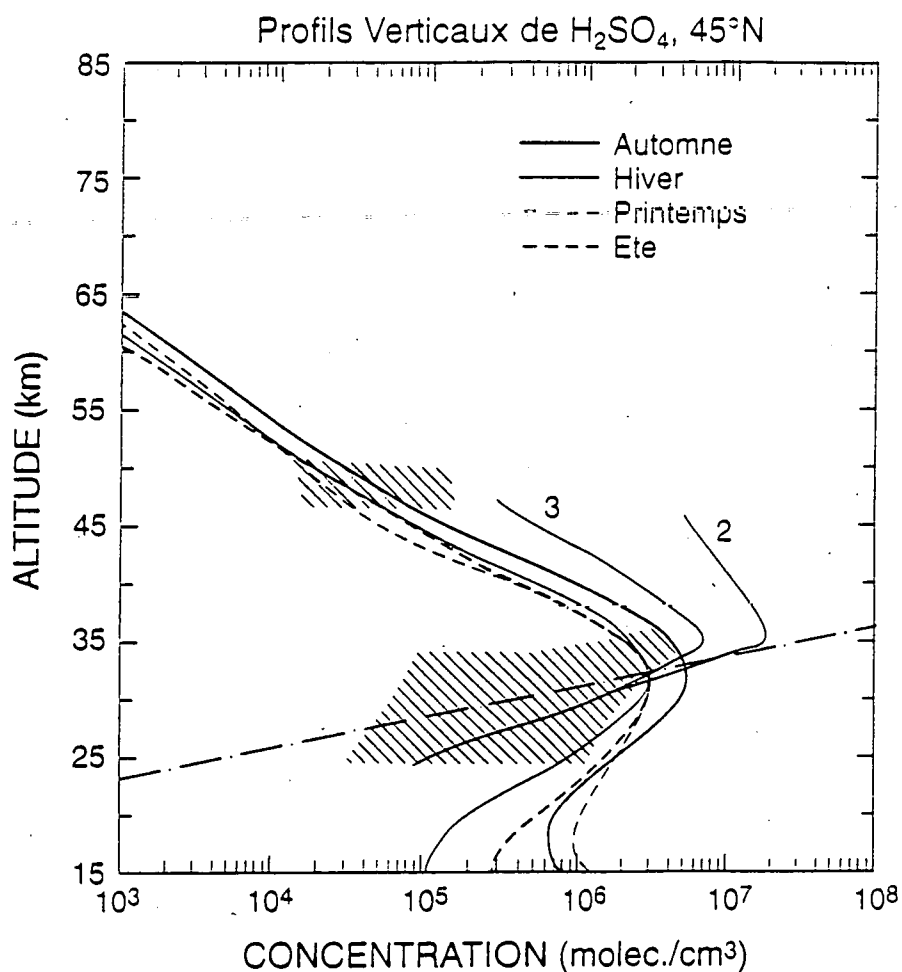


Figure 3.18. Profils verticaux de  $H_2SO_4$  à 45°N.

Figure 3.18. Profils verticaux de  $H_2SO_4$  à 45°N, les courbes 2 et 3 sont calculées par le modèle de Turco et al. (1981), les mesures indirectes sont celles de Arnold et Fabian (1980); Arnold et al. (1981a); Viggiano et Arnold (1981) et Arijs et al. (1981).

— : pression de vapeur de  $H_2SO_4$  d'après l'équation de Ayers et al. (1980).

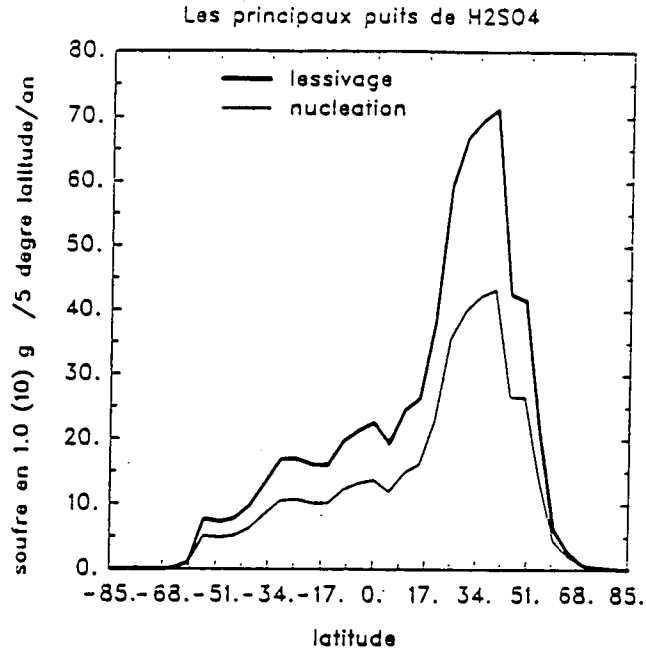


Figure 3.19. Les différentes pertes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'atmosphère.

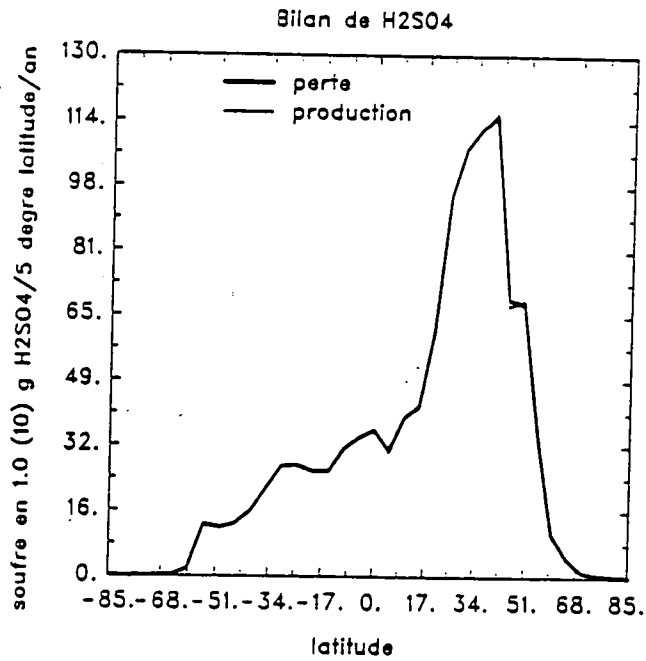


Figure 3.20. Bilan global de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'atmosphère.

### 3.4.5. Bilan global du soufre

Nous avons résumé les intégrations de masses atmosphériques des composés du soufre ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans la figure 3.21a (intégrations verticales selon l'altitude). Nous constatons que la réserve la plus importante de soufre dans l'atmosphère à l'état gazeux est représentée par le  $\text{COS}$ . Ce soufre sous forme de  $\text{COS}$  est surtout localisé dans l'hémisphère nord. Cela témoigne du degré de pollution (en composés de soufre à l'état gazeux) dans cet hémisphère. Les autres réserves de soufre sont représentées (dans l'ordre décroissant des masses) par  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  et finalement  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comme le montre la figure 3.21a. La figure 3.21b représente des intégrations horizontales (selon la latitude) des masses de ces mêmes composés soufrés étudiés. Ces masses atmosphériques du soufre l'état gazeux décroissent avec l'altitude. Cette figure (3.21b) montre la dominance, au point de vue masse atmosphérique, entre les composés soufrés étudiés à chaque niveau d'altitude et nous soulignons l'importance de  $\text{COS}$  suivie par  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  et enfin par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nous avons schématisé le cycle du soufre dans chacune des deux hémisphères (comme le montre le schéma 3.1). Nous constatons la dominance des composés de soufre dans l'hémisphère nord.

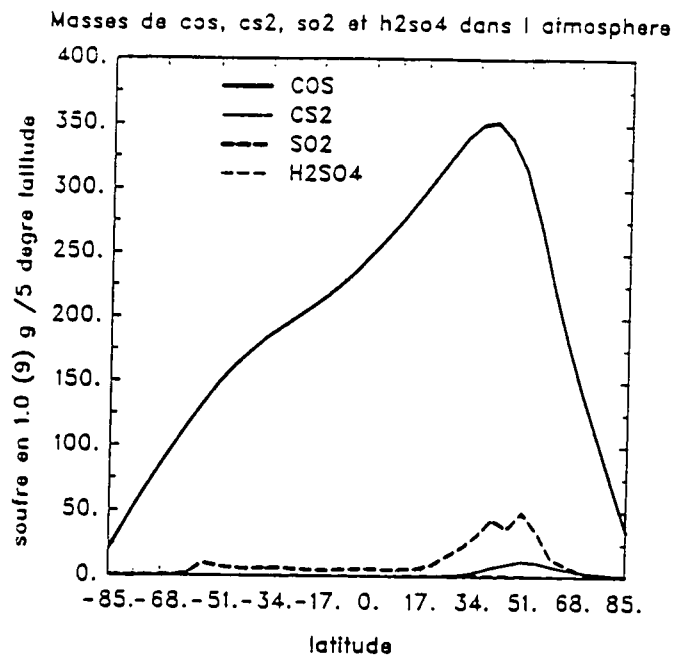


Figure 3.21a. Masses des composés sulfurés selon la latitude.

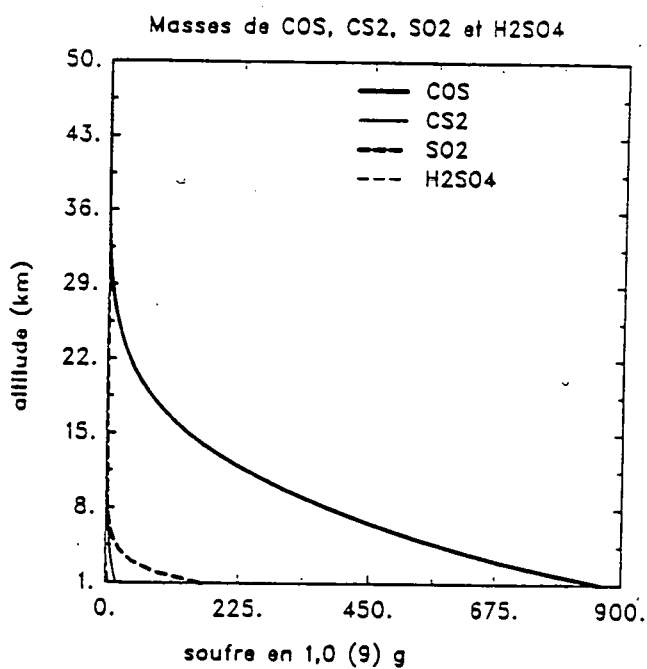


Figure 3.21b. Masses des composés sulfurés selon l'altitude.



Bilan global du soufre dans l'atmosphère (Tg S)

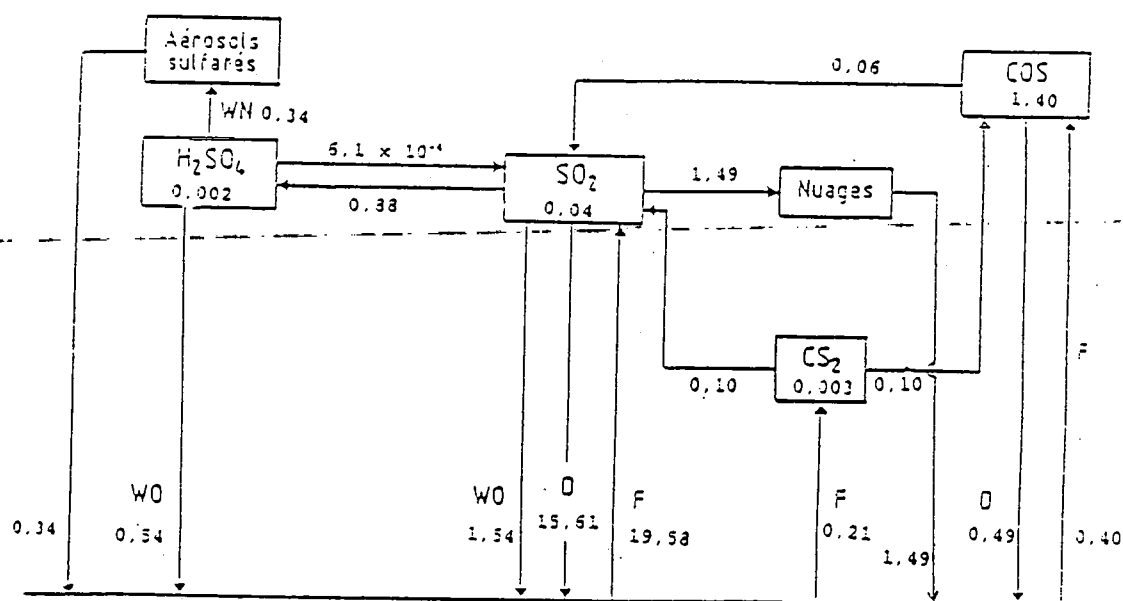


Schéma 3.1a. Bilan global des composés sulfurés dans l'atmosphère (hémisphère sud).

Bilan global du soufre dans l'atmosphère (Tg S)

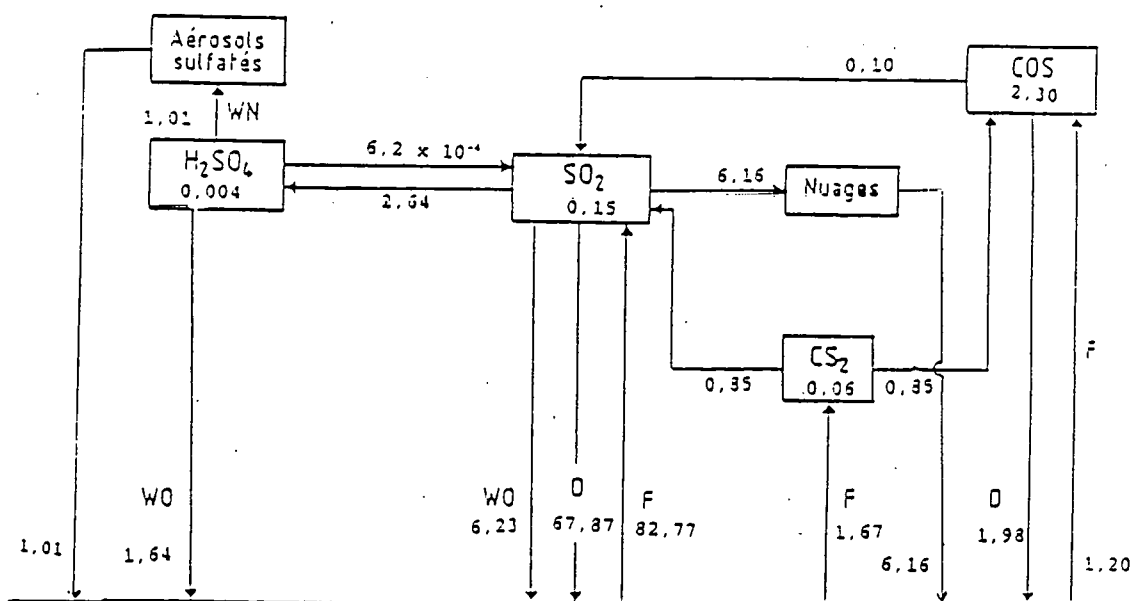


Schéma 3.1b. Bilan global des composés sulfurés dans l'atmosphère (hémisphère nord).

### 3.5. Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre, comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre 2, que la principale réserve du soufre à l'état gazeux dans l'atmosphère se trouve sous forme de COS dont la durée de vie est élevée par rapport aux autres composés soufrés. Cela est dû à sa grande stabilité chimique dans la troposphère. Le COS subit une faible variation saisonnière dans l'hémisphère nord et pratiquement aucune variation saisonnière dans l'hémisphère sud près de la surface. Les durées de vie des composés soufrés que nous avons calculées sont légèrement plus élevées dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord. Cela s'explique par le fait que les différents puits que rencontrent ces composés soufrés sont plus abondants dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Mais il y a une exception en ce qui concerne la durée de vie de CS<sub>2</sub> qui est plus élevée dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Cela est dû à l'absence des dépôts (sec et humide), car si ces dépôts existaient ils devraient être plus importants dans l'hémisphère nord (plus de couverture végétale et de continents) que dans l'hémisphère sud.

---

## **Chapitre 4**

# **Etude bidimensionnelle des composés soufrés ionisés dans la stratosphère**

## 4.1. Introduction

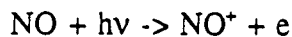
Dans la stratosphère une fraction du soufre à l'état gazeux se trouve sous forme d'agrégats ioniques. Une analyse complète du budget de cet élément chimique requiert que l'on analyse la chimie des ions. Certains constituants atmosphériques tels que l'acide sulfurique, ne sont pas mesurables directement dans l'atmosphère. On se fonde sur des mesures d'ions négatifs (pour le cas de l'acide sulfurique) pour déterminer leurs concentrations. Les premières véritables mesures de la composition ionique dans la stratosphère sont celles d'Arnold et Henschen (1978) à l'aide de sondage par ballon. Depuis 1980, de nombreuses campagnes ont été mise en oeuvre pour mesurer la concentration des ions stratosphériques [Viggiano et Arnold 1981; Arijs et al. 1982, 1983, 1985; Arnold et al. 1981, 1982; Viggiano et al. 1983; Arnold et Qui 1984; Schlager et Arnold 1986, 1987; Ingels et al. 1987]. Les ions stratosphériques peuvent aussi influencer les propriétés électriques de l'atmosphère, si leurs concentrations y changent, en modifiant la conductivité électrique de l'atmosphère.

Dans ce chapitre nous allons surtout focaliser notre étude sur la chimie des ions négatifs, car ce sont les ions qui interagissent le plus avec les composés soufrés. Dans cette étude, nous avons subdivisé les ions négatifs en ions soufrés, ions azotés, ions à la fois soufrés et azotés et les ions qui ne comportent pas d'atome de soufre ni d'atome d'azote (ions autres).

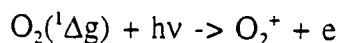
## 4.2. Sources d'ionisation dans l'atmosphère

Les radiations solaires ionisantes pénétrant au-dessous de 85 km d'altitude dans l'atmosphère sont le rayonnement X de longueur d'onde inférieure à 1 nm qui participe dans les processus d'ionisation dans la région D, le rayonnement Lyman alpha de longueur d'onde 121,6 nm et le rayonnement au longueur d'onde supérieure à 180 nm [voir Nicolet et Aikin, 1960].

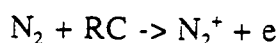
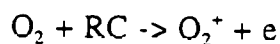
Dans la région D qui se situe entre 60 et 90 km, l'ionisation des composés neutres se fait à l'aide du rayonnement solaire de longueur d'onde 121,6 nm (Lyman alpha). Cette ionisation est sélective et concerne surtout l'élément chimique NO:



Une deuxième source d'ionisation aussi sélective que la première mais moins importante, est l'ionisation du  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  par le rayonnement solaire de longueur d'onde avoisinant 111,8 nm:

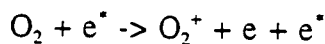


A des altitudes inférieures à 60 km, c'est le rayonnement cosmique (formé par des particules hautement énergétiques, protons et particules alpha) non sélectif qui va ioniser les espèces chimiques neutres dominantes, surtout  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ .



Les ions  $\text{N}_2^+$ , une fois en contact avec  $\text{O}_2$ , vont donner naissance au  $\text{O}_2^+$  par échange de charge. Ce rayonnement cosmique galactique a été étudié notamment par Neher (1967), Pommerantz et Duggal (1974) et Heaps (1978). Il varie en fonction des latitudes géomagnétiques et est 3 fois plus intense aux pôles qu'à l'équateur [Sandstrom, 1965] et il est principalement influencé par deux facteurs: le champ magnétique et l'activité solaire. Le champ magnétique provoque une augmentation de 60% dans l'intensité de l'ionisation dans les latitudes magnétiques supérieures à 70 degrés [Sandstrom, 1965].

Une autre source temporaire d'ionisation non sélective concerne les latitudes subaurorales ( $65 \pm 5^\circ$ ). A partir de 50 km d'altitude, c'est l'ionisation par la précipitation d'électrons énergétiques ( $e^*$ ) [Sears et al., 1981] qui peut ioniser les composés suivants:



Les électrons formés par ces différentes sources d'ionisation vont s'attacher rapidement et principalement sur  $\text{O}_2$  et forment ainsi les premiers ions négatifs. Pour plus de détails voir la partie chimique de ce chapitre.

### 4.3. Réactions chimiques des ions négatifs

Lorsque nous nous sommes intéressés aux réactions chimiques qui faisaient intervenir les ions négatifs, nous avons recensé plus de 2000 réactions [voir Ikezoe et al. 1987]. Il fallait donc faire un tri parmi ces réactions chimiques et sélectionner celles qui sont importantes. Dans ce but, nous avons éliminé les réactions qui font intervenir des espèces chimiques neutres très minoritaires et non incluses dans notre modèle atmosphérique. D'autre part nous avons favorisé les réactions chimiques (deux corps) qui possèdent des constantes de réactions égales ou supérieures à  $1 \times 10^{12}$ ; toutefois des exceptions ont été faites lorsque les composés neutres

impliqués dans ces réactions sont majoritaires dans l'atmosphère. C'est le cas par exemple des réactions chimiques faisant intervenir  $O_2$  ou  $N_2$ . En respectant ces démarches, le nombre de réactions chimiques ioniques a été réduit à moins de 350 réactions chimiques [voir annexe 2] faisant intervenir 85 ions négatifs, voir tableau 4.1.

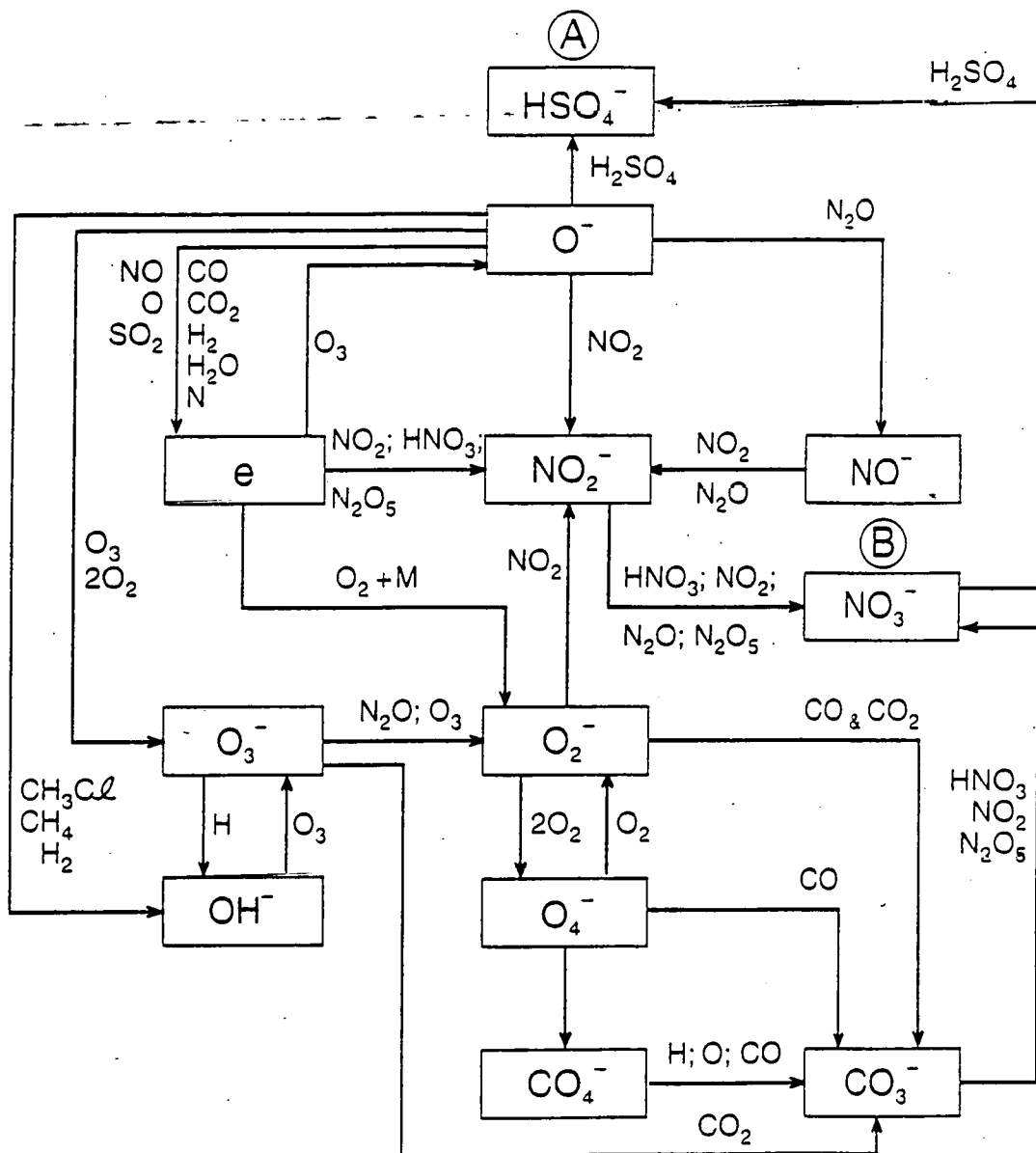


Schéma 4.1. L'attachement de l'électron sur  $O$ ,  $O_2$  et  $NO_2$ .

Tableau 4.1. Les différents ions négatifs

Ions sans atomes de S ni N	Ions sans atomes de S ni N	Ions Azotés	Ions Azotés	Ions Soufrés	Ions à la fois Soufrés et Azotés
Br <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> ·2HNO <sub>3</sub> ,HCl	Cl·SO <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> ·HNO <sub>3</sub>
BrCH <sup>-</sup>	OH·CO <sub>2</sub>	CN·H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> ·2HNO <sub>3</sub>
BrH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	OH·H <sub>2</sub> O	CN·2H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·2HNO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> ·HCl	HSO <sub>4</sub> ·HNO <sub>3</sub> ,HCl
CCl <sub>3</sub> F <sup>-</sup>	OH·2H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	HSO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	HSO <sub>3</sub> ·HNO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O
CClH <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>	NO <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> ·2HNO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O
Cl <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,HNO <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,HNO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O
ClH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	O <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,HCl	NO <sub>2</sub> ·SO <sub>2</sub>
ClHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O·H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,HCl	
ClO <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	NO·CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	HSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,HCl	
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·HCl	O <sub>2</sub> ·N <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O	
CO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	HSO <sub>3</sub>	
CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·2HNO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N·CH <sub>3</sub> CN	SO <sub>2</sub>	
CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> ·3HNO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N·H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
Electron (e)		NO <sub>2</sub> ·4HNO <sub>3</sub>		SO <sub>4</sub>	
F <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> ,HCl			
H <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> ,2HCl			

Les électrons issus des différentes sources d'ionisation dans l'atmosphère vont s'attacher sur l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>), sur l'oxygène atomique (O) et sur le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), voir schéma 4.1.

L'oxygène atomique ionisé va réagir avec NO<sub>2</sub> pour donner NO<sub>2</sub><sup>-</sup> selon la réaction

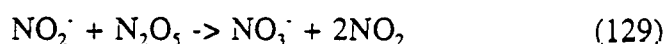
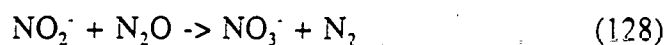
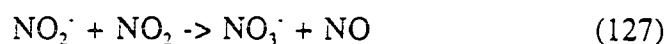
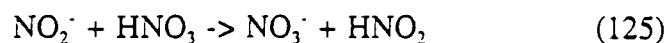


Il en est de même pour O<sub>2</sub><sup>-</sup>



Le NO<sub>2</sub><sup>-</sup> formé va réagir avec HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour donner NO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon les réactions

chimiques suivantes

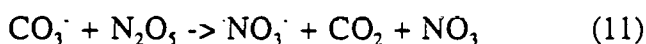
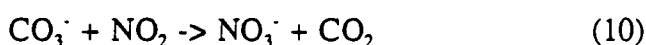
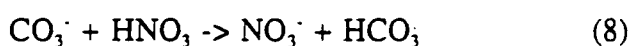
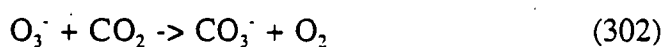
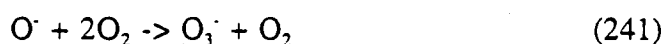


Le  $\text{NO}_3^-$  est un ion relativement stable car son électro-affinité est parmi celles qui sont les plus élevées des ions connus [Ferguson, 1979]. D'autres voies pour aboutir à la formation du  $\text{NO}_3^-$  sont les suivantes:

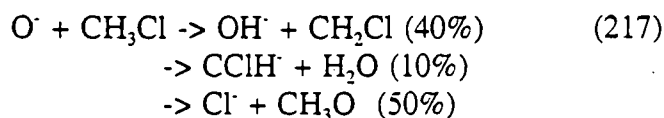


et le  $\text{NO}_2^-$  va subir les réactions (125), (127), (128) et (129) pour donner du  $\text{NO}_3^-$ .

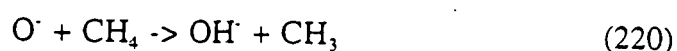
$\text{O}^-$  peut mener à la formation du  $\text{NO}_3^-$  en passant par  $\text{CO}_3^-$  selon les réactions suivantes



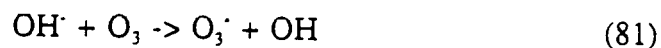
$\text{O}^-$  peut aussi réagir avec  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  pour donner  $\text{OH}^-$ , qui va se transformer d'abord en  $\text{O}_3^-$ , puis en  $\text{CO}_3^-$  et finalement en  $\text{NO}_3^-$ .



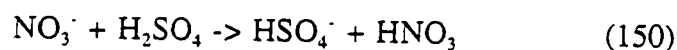




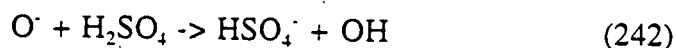
ensuite



L'ion  $\text{NO}_3^\cdot$  constitue le point de départ de la formation des agrégats ioniques possédant le noyau  $\text{NO}_3^\cdot$ , voir schéma 4.2. Ce noyau ( $\text{NO}_3^\cdot$ ) peut aussi réagir avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour former le noyau  $\text{HSO}_4^\cdot$  selon la réaction suivante



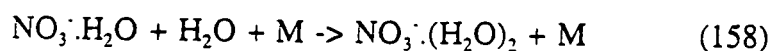
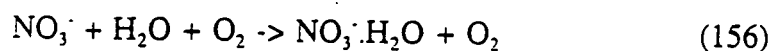
$\text{HSO}_4^\cdot$  est aussi obtenu par la réaction du  $\text{O}^\cdot$  avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$



De la même façon  $\text{HSO}_4^\cdot$  va constituer le point de départ de la formation des agrégats ioniques possédant le noyau  $\text{HSO}_4^\cdot$ .

#### 4.3.1. Les agrégats de $\text{NO}_3^\cdot$

Une fois formé dans l'atmosphère,  $\text{NO}_3^\cdot$  sera rapidement hydraté dans la stratosphère selon les réactions suivantes



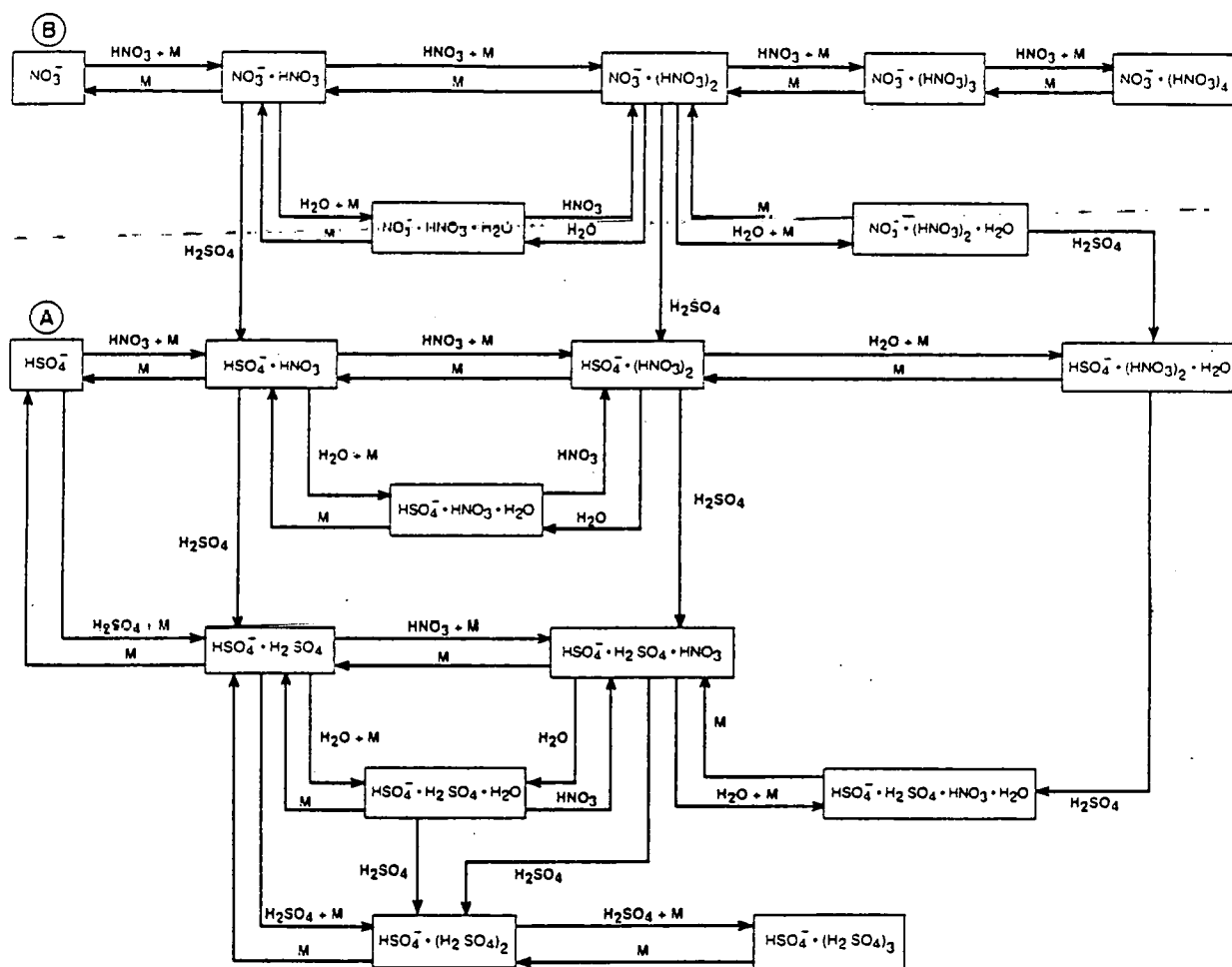
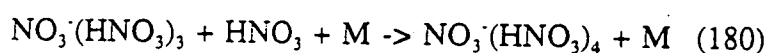
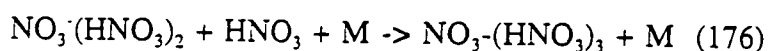
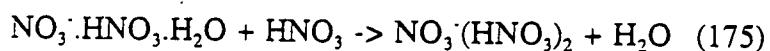
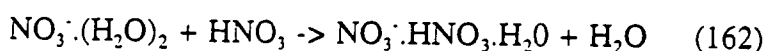
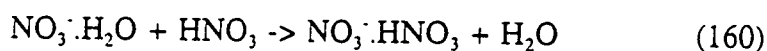


Schéma 4.2. Formation des agrégats ioniques possédant les noyaux  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ .

Ensuite, l'acide nitrique remplacera la vapeur d'eau pour former des complexes ioniques du type  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$  [voir Fehsenfeld et al., 1975] selon les réactions suivantes

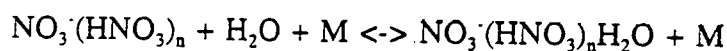


Les réactions (176) et (180) sont réversibles [voir schéma 4.2]

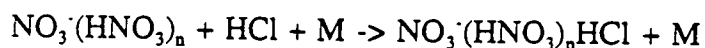


avec  $n = 0, 1, 2, 3$

Les agrégats ioniques formés à partir du noyau  $\text{NO}_3^-$  peuvent contenir des molécules de vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et sont formés selon la réaction suivante



De la même façon l'acide chlorhydrique peut être additionné à ces agrégats de  $\text{NO}_3^-$  [voir Viggiano, 1984]



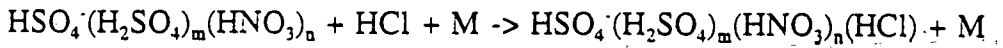
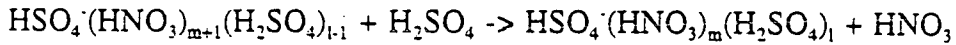
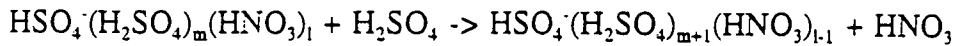
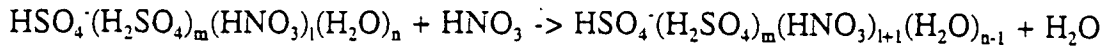
#### 4.3.2. Les agrégats de $\text{HSO}_4^-$

Comme pour les noyaux  $\text{NO}_3^-$ , ces agrégats sont formés de la façon suivante [voir schéma 4.2]



avec  $n = 0, 1, 2, 3$

Ils peuvent aussi contenir des composés neutres tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$  selon les réactions suivantes [voir Viggiano et al. 1985]



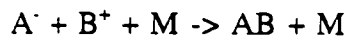
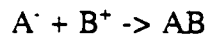
avec  $m = 0, 1, 2, 3$  ;  $l=0,1$  et  $n = 0, 1$

Des transformations de noyau ionique dans les agrégats peuvent avoir lieu selon les réactions suivantes



Nous avons dressé des schémas simples [schémas 4.1 et 4.2] des ions négatifs impliqués dans la chimie stratosphérique. Ce choix a été fait pour pouvoir suivre les principales réactions chimiques ioniques. Pour plus de détails consulter l'annexe 2.

La principale perte de ces ions dans la stratosphère est la perte par recombinaison ionique. Cette recombinaison ionique peut être binaire (2 corps) ou ternaire (3 corps).



Au-dessus de 30 km, c'est la recombinaison binaire qui domine. Ce processus a été étudié par Smith et Church (1976, 1977), Smith et al. (1976, 1981). Les données expérimentales concernant la recombinaison à 3 corps sont rares. C'est ainsi que Fisk et al. (1967) et Mahan (1973) suggèrent une valeur de l'ordre de  $2 \times 10^{-26}$  ( $[\text{M}] \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ), avec  $[\text{M}]$  la densité du troisième corps en  $\text{cm}^{-3}$ .

#### 4.4. Modèle numérique utilisé

Pour chacun des 85 ions négatifs considérés dans cette étude, nous avons dressé un bilan de production et de perte chimique. La durée de vie de ces ions est très courte, de l'ordre de quelques minutes, voire quelques heures. Donc l'état d'équilibre chimique est atteint presque instantanément et le bilan chimique peut s'écrire.

$$\frac{\delta n_i}{\delta t} = 0 \quad \rightarrow \quad P_i = L_i \cdot n_i$$

avec,  $n_i$  : la concentration de l'ion  $i$  en  $\text{cm}^{-3}$ .  
 $t$  : temps en seconde.  
 $P_i$  : terme de production de l'ion  $i$ .  
 $L_i.n_i$  : terme de perte de l'ion  $i$ .

En supposant que la concentration des espèces neutres est indépendante des concentrations ioniques, ce bilan peut s'exprimer sous forme d'une équation (matricielle) linéaire

$$A.X = B$$

avec  $X$  un vecteur représentant les concentrations de ces 85 ions.  $A$  est une matrice carrée ( $85 \times 85$ ) contenant les éléments  $a_{ij}$  représentant les termes de production et de perte des ions en question. Ces termes  $a_{ij}$  sont des fonctions des constantes des réactions chimiques et des concentrations des espèces chimiques neutres impliquées. Ils déterminent la constante du temps correspondant au transfert de l'ion  $j$  vers l'ion  $i$ . Les éléments  $a_{ii}$  appartenant à la diagonale de cette matrice représentent les termes de perte de l'ion  $i$ , y compris les pertes par recombinaison ionique.

Le facteur de recombinaison ionique ( $\alpha$  en  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) pour les ions négatifs et les ions positifs adopté dans notre modèle est celui utilisé par Arijis et al. (1983) inspiré des données de Bates (1982) et de Smith et Adams (1982).

$$\alpha = 6,0 \cdot 10^{-8} \cdot (300/T)^{0,5} + 1,25 \cdot 10^{-25} \cdot M \cdot (300/T)^4$$

où  $M$  est la densité de l'air ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $T$  la température en  $^{\circ}\text{K}$ .

Pour le facteur de recombinaison effective de l'électron nous avons utilisé le coefficient donné par Brasseur et De Baets (1986), voir annexe 2.

Le terme  $B$  de notre système algébrique représente toutes les autres sources extérieures de productions par les processus de photoionisation ou précipitation d'électrons énergétiques. Tous les éléments de  $B$  sont nuls sauf pour l'électron qui est produit directement par les différents mécanismes d'ionisation dans l'atmosphère. Les taux de production utilisés dans ce modèle sont les suivants:

a) Production de paires d'ions par le rayonnement cosmique galactique (en paire d'ion  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ )  
Cette production a été paramétrisée selon la méthode de Heaps (1978), qui est représentée par les expressions numériques suivantes:

- pour des latitudes  $\Phi$  inférieures à 53 degrés,

$$Q_{CR} = (X_1 + X_2 \cdot (|\sin\phi|^4)) \cdot 3 \cdot 10^{17(1-X_3)} \cdot M^{X_3}$$

pour  $M > 3 \times 10^{17}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$

avec,

$$X_1 = 1,74 \times 10^{-18}$$

$$X_2 = 1,93 \times 10^{-17} \text{ (maximum d'activité solaire)}$$

$$= 2,84 \times 10^{-17} \text{ (minimum d'activité solaire)}$$

$$X_3 = 0,6 + 0,8 |\cos\phi|$$

avec  $\Phi$  latitude magnétique.

$M$  densité de l'air.

Si  $M < 3 \times 10^{17}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ ,

$$Q_{CR} = (X_1 + X_2 \cdot |\sin\phi|^4) \cdot M$$

pour des latitudes plus grandes ou égales à 53 degrés:

$$X_1 = 1,44 \times 10^{-17}$$

$$X_2 = 4,92 \times 10^{-18}$$

$$Q_{RC} = X_1 \cdot M \quad \text{(maximum d'activité solaire)}$$

$$Q_{RC} = (X_1 + X_2) \cdot M \quad \text{(minimum d'activité solaire)}$$

#### b) Production ionique dans la région D

Dans la région D (60-90 km), le taux d'ionisation de NO (responsable de la production des électrons et du  $\text{NO}^+$ ) a été paramétrisé selon la méthode de Stewart (1970); voir aussi Brasseur et De Baets (1986).

$$I_{NO} = 6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-1 \cdot 10^{-20} \cdot N(\text{O}_2, Z, \chi)) \quad \text{s}^{-1}$$

avec,  $N(\text{O}_2, Z, \chi)$ : est la concentration de  $\text{O}_2$  qui dépend de l'altitude  $Z$  et de l'angle zénithal  $\chi$ .

Le taux d'ionisation de  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  utilisé est celui de Paulsen et al. (1972).

$$I_{O_2(^1\Delta_g)} = 0,549 \cdot 10^{-9} \cdot \exp[-2,406 \cdot 10^{-20} \cdot N(O_2, Z, \chi)] \\ + 2,6 \cdot 10^{-9} \cdot \exp[-8,508 \cdot 10^{-20} \cdot N(O_2, Z, \chi)] \quad s^{-1}$$

c) Production d'ion par la précipitation des électrons énergétiques

Cette source permet la production d'électrons dans les latitudes 65 ( $\pm 5$ ) degrés au-delà de 50 km d'altitude. Pour ce type de production nous avons utilisé un taux de production  $Q_{pe}$  mesuré par Sears et al. (1981).

La principale perte des ions résulte de la recombinaison entre ions positifs et négatifs. Comme la durée de vie des ions est de l'ordre de quelques minutes voire quelques heures, nous pouvons faire l'hypothèse de l'équilibre et écrire, si  $Q$  représente l'ensemble des productions de paires d'ions,

$$Q = \alpha \cdot n^+ \cdot n^-$$

avec  $\alpha$  : taux de recombinaison.  
 $n^+$  : concentration des ions positifs.  
 $n^-$  : concentration des ions négatifs.

En exprimant la condition de neutralité électrique,

$$n^+ = n^- = n$$

on obtient

$$Q = \alpha \cdot n^2$$

ainsi,

$$n = \sqrt{\frac{Q}{\alpha}}$$

avec  $n$  représentant la densité des ions positifs ou négatifs.

La résolution de ce système algébrique se fait par une méthode d'inversion classique

$$X = A^{-1}.B$$

Ainsi les équations de continuité pour tous les ions sont résolues simultanément pour la condition d'équilibre. Notre but est de simuler le comportement des ions dans la stratosphère, d'essayer d'analyser l'importance relative des différentes réactions chimiques et de déterminer quels sont les paramètres principaux qui déterminent la variation des concentrations de constituants ioniques dans la stratosphère.

## 4.5. Résultats et discussions

### 4.5.1. Les ions négatifs en général

La concentration des ions négatifs augmente en allant de l'équateur vers les pôles, comme nous pouvons le voir dans la figure 4.1. Ces ions manifestent une variation saisonnière surtout dans les régions polaires. Cela est dû principalement à la variation des taux d'ionisation qui dépendent des angles zénithaux; ces derniers changent selon les saisons. L'augmentation de leur concentration vers les 80 km est due à la production des électrons qui commence à être dominante à partir de 60 km. La concentration des ions négatifs diminue avec l'altitude. A 10 km cette concentration est de l'ordre de  $6 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup> (voir figure 4.2). Cela s'explique par le fait que le taux de production ionique (par le rayonnement cosmique) de paires d'ions augmente lorsque l'altitude diminue (voir figure 4.3). Quant à la production de paires d'ions par Lyman  $\alpha$ , elle est dominante à partir de 60 km d'altitude.

Les ions négatifs sont dominés par deux types d'agrégats ioniques, ceux qui possèdent le noyau  $\text{NO}_3^-$  et ceux qui possèdent le noyau  $\text{HSO}_4^-$ ; ces agrégats peuvent abriter d'autres espèces neutres telle que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$ . Les ions dominants sont représentés dans le tableau 4.2, dans lequel nous avons cité quelques données de mesures afin de pouvoir comparer nos résultats. Nous constatons qu'il y a des similitudes entre nos résultats et les mesures présentées, surtout pour les ions  $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$  à 35 km d'altitude,  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  à 40 km d'altitude,  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_2$  à 40 km d'altitude, pour  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$  à 33 et 35 km et pour  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_3$  à 35 km. Dans l'ensemble, les ions ont de courtes durées de vie (voir schéma 4.3), mais certains peuvent subsister plus longtemps que d'autres dans l'atmosphère. Le schéma 4.3 rend compte de ces différences, au point de vue durée de vie, qui existent entre les principaux ions dominants dans la stratosphère.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la principale perte des ions dans l'atmosphère est la recombinaison ionique. Cette perte est plus importante dans la basse stratosphère (voir figure 4.4), vu l'abondance de la concentration des ions négatifs dans cette région. La recombinaison effective des électrons montre des variations opposées, puisque la concentration des électrons ne devienne importante qu'à partir de la stratopause. Nos calculs ont montré qu'il



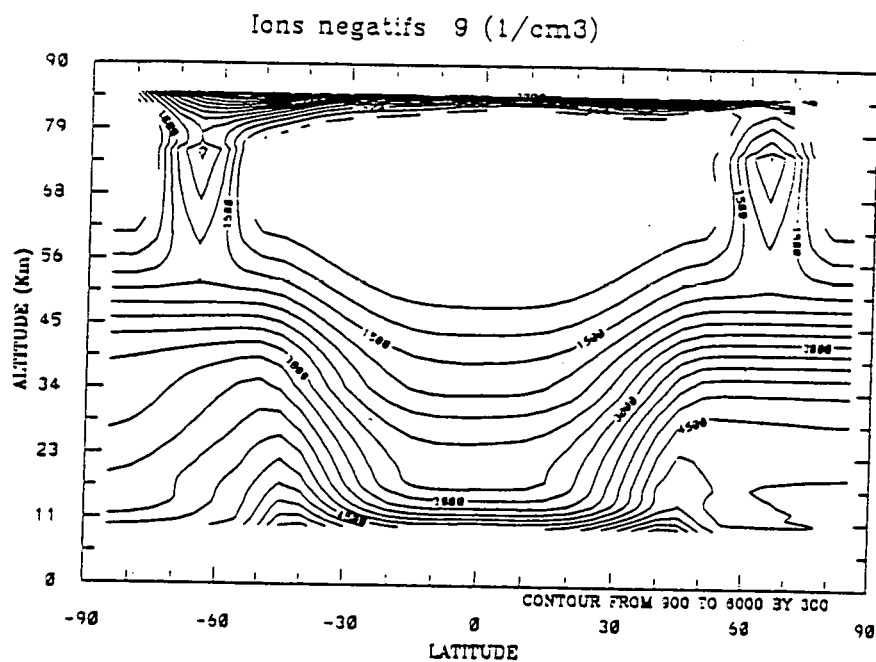


Figure 4.1a. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs (septembre).

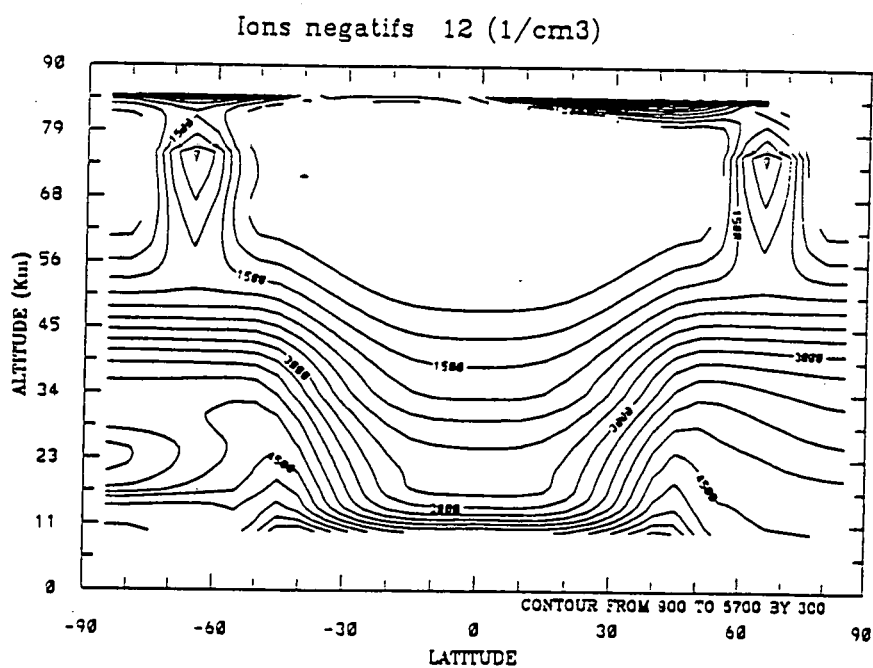


Figure 4.1b. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs (décembre).

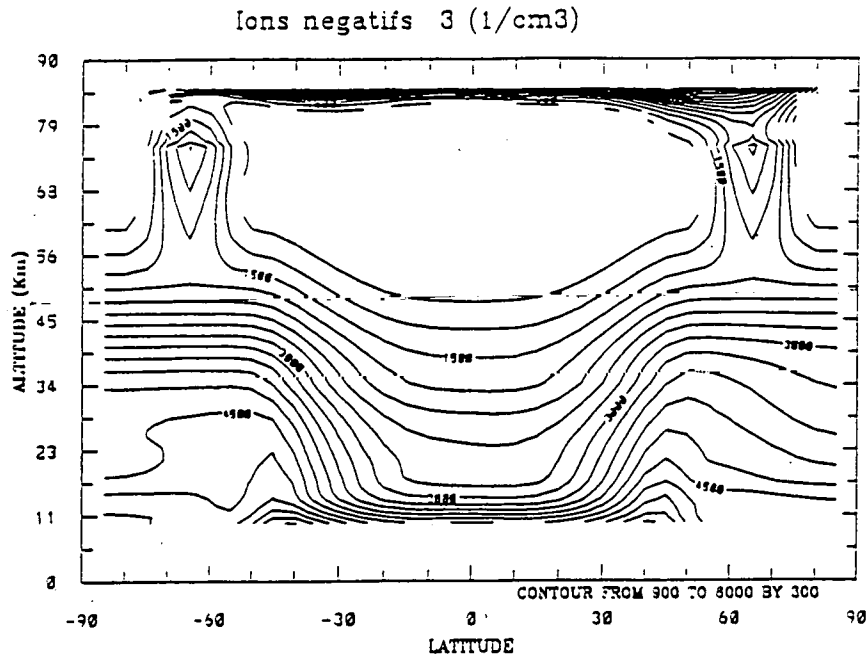


Figure 4.1c. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs (mars).

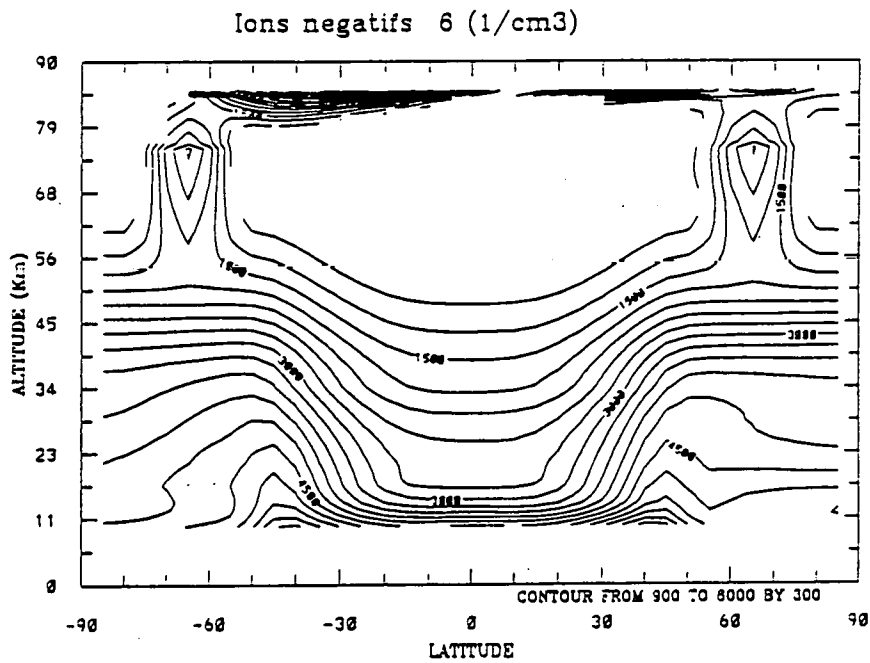


Figure 4.1d. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs (juin).

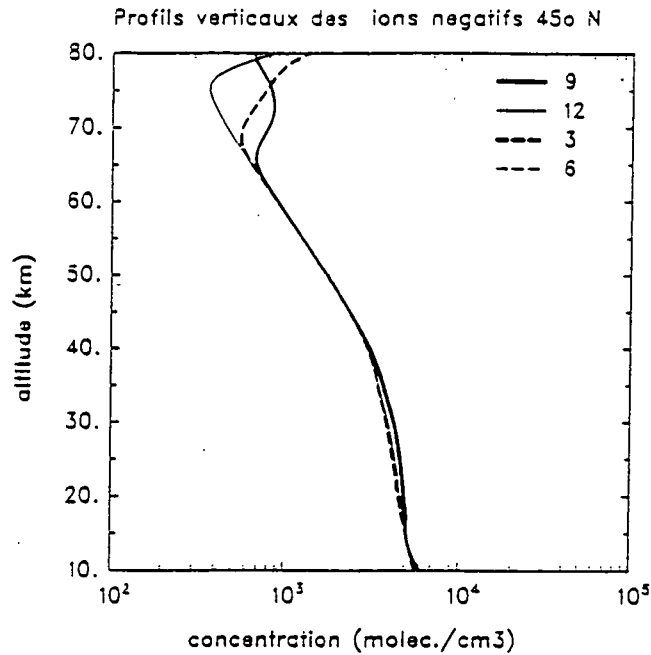


Figure 4.2. Profils verticaux de la concentration des ions négatifs à 45°N (9: septembre, 12: décembre, 3: mars et 6: juin).

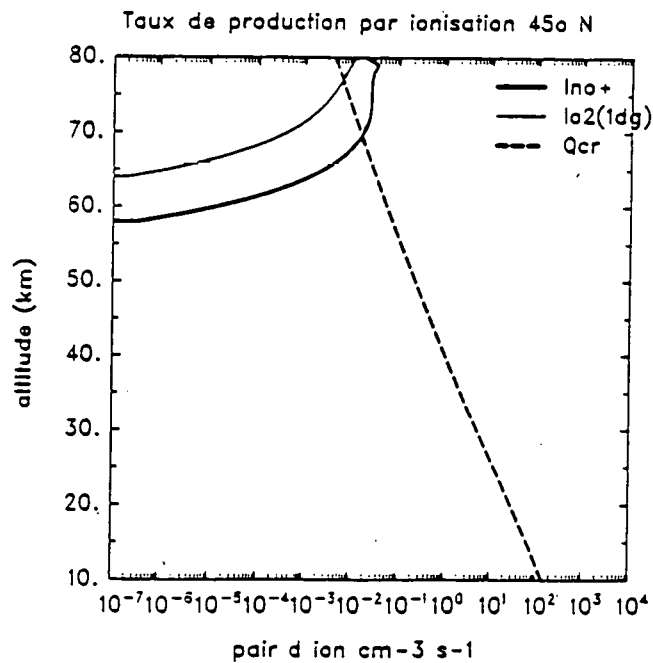


Figure 4.3. Les différentes sources de production ionique:  $I_{no^+}$ : ionisation par Lyman  $\alpha$ ,  $I_{o_2}$ : ionisation de  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $Q_{cr}$ : production par le rayonnement cosmique.

Tableau 4.2. Pourcentage de composition des principaux ions négatifs

Ions négatifs	35 km Sep.80 T=232 (1)	39,7 km juin 80 T=239 (1)	36,5 km nov. 77 T=227 (2)	32,9 km oct. 81 T=233 (2)	33 km Sept. T=233 (3)	35 km Sept. T=238 (3)	36 km Déc. T=240 (3)	37 km Déc. T=242 (3)	40 km juin T=251 (3)
$\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$	2,0	5,0	2,6	6,5	0,3	1,0	0,3	0,5	33,3
$\text{HSO}_4 \cdot \text{HNO}_3$	16,0	9,0	5,3	14,0	6,0	9,3	10,9	13,9	38,0
$\text{HSO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0,3	0,4	0,4	0,5	0,8
$\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	15,0	8,0	65,6	19,0	10,8	11,1	24,3	27,4	8,5
$\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	14,0	7,0	6,6	10,0	4,7	9,0	10,6	12,9	10,6
$\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,1	0,9	1,8	1,8	0,4
$\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2
$\text{HSO}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$	5,0	4,0	14,2	1,8	12,4	11,8	19,2	18,0	5,6
$\text{HSO}_4 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,3	0,9	1,4	1,2	0,2
$\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3$	-	-	-	-	3,6	3,8	6,2	5,3	0,5
$\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	1,0	0,4	0,3	0,5	0,4	0,02
$\text{HSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$	14,0	19,0	2,6	12,0	10,9	12,8	9,9	8,2	0,8
$\text{HSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	34,0	48,0	-	14,0	48,7	38,2	14,2	8,8	0,2

(1) : Arijs et al. (1981);

(2) : Arnold et al. (1981b, 1982);

(3) : résultats du modèle.

T : représente la température absolue en °k.

Il y a une dominance des ions négatifs qui portent le noyau  $\text{NO}_3^-$  au-dessous de 28 km d'altitude. Au-delà de cette altitude, ce sont les ions négatifs possédant des noyaux  $\text{HSO}_4^-$  qui dominent jusqu'à 42 km d'altitude. A partir de 42 km d'altitude, à nouveau nous observons une dominance des agrégats de  $\text{NO}_3^-$ . Cela confirme les observations d'Arijs et al. (1983). Notre modèle prévoit d'autres intersections (une à 55 km et une autre à 74 km d'altitude) comme nous pouvons le constater sur la figure 4.5. Ces résultats sont en concordance avec les mesures faites à la latitude 44 °N [Aire sur l'Adour, France] par les deux groupes IASB (Belgique) et MPIH (Allemagne). Malheureusement, nous n'avons pas de données observées au-delà de 42 km pour vérifier ces croisements mésosphériques. Nos résultats sont proches de ceux calculés récemment par Beig et al. (1993); mais quant à eux, ils n'ont pas montré la présence d'autres intersections entre les composés ioniques à noyau  $\text{NO}_3^-$  et ceux à noyau  $\text{HSO}_4^-$  au-delà de 50 km d'altitude. Sur le schéma 4.4 nous avons mis en évidence les taux de production et de perte des principaux ions négatifs à 25 et 35 km d'altitude.

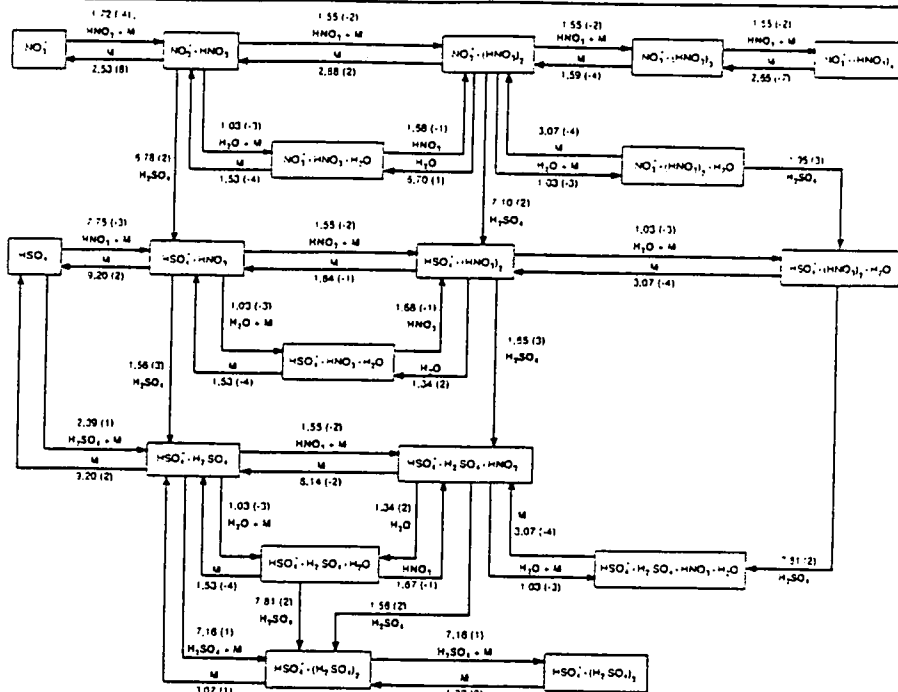


Schéma 4.3a. Durées de vie des principaux ions négatifs (en seconde) à 25 km d'altitude (45°N).

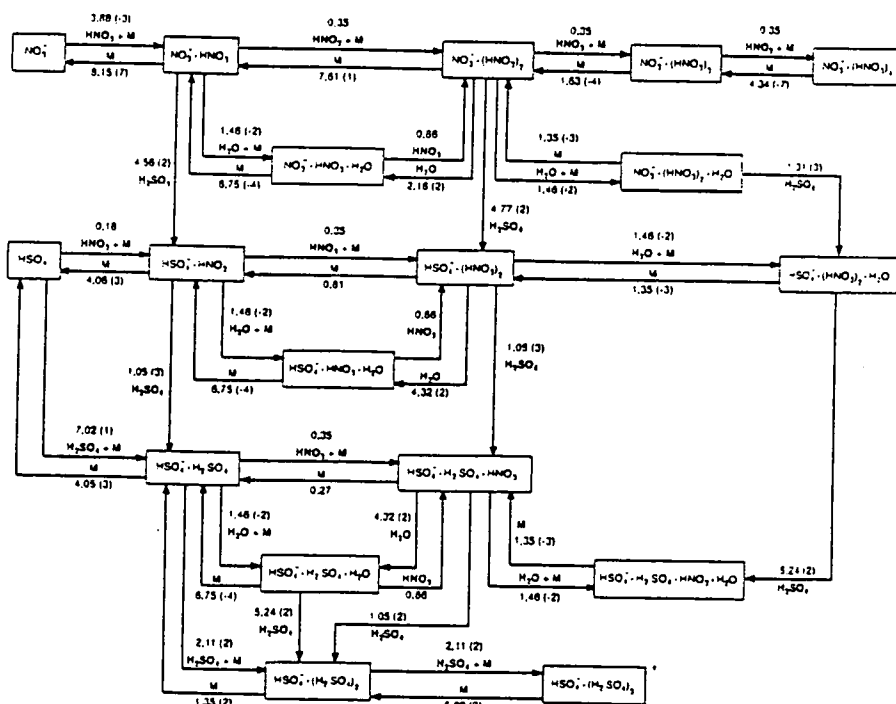


Schéma 4.3b. Durées de vie des principaux ions négatifs (en seconde) à 35 km d'altitude (45°N).

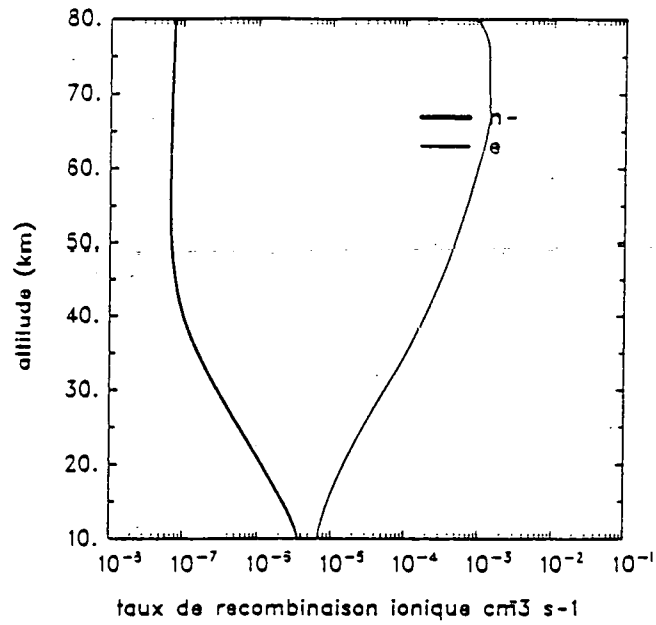


Figure 4.4. Taux de recombinaison ionique (n-) et de recombinaison effective pour l'électron (e).

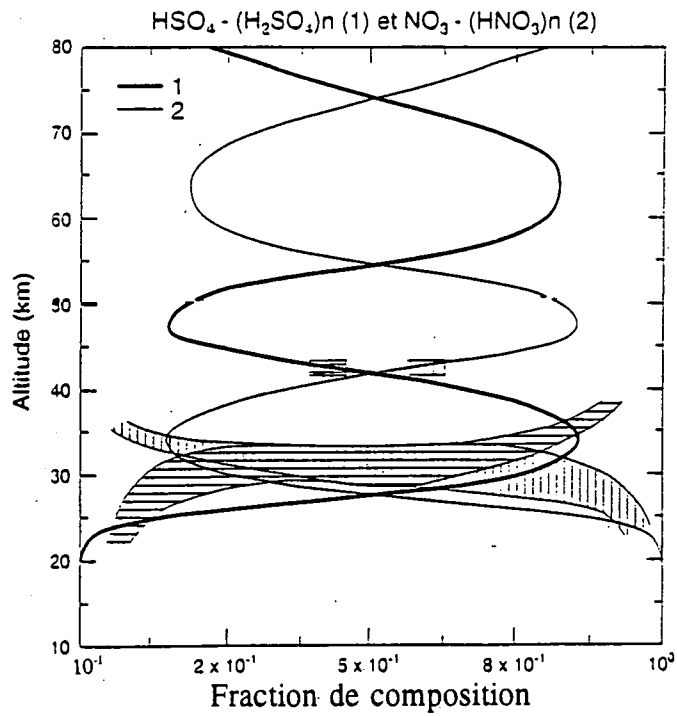


Figure 4.5. Pourcentage de composition de tous les agrégats de  $\text{HSO}_4^-$  et de  $\text{NO}_3^-$ .

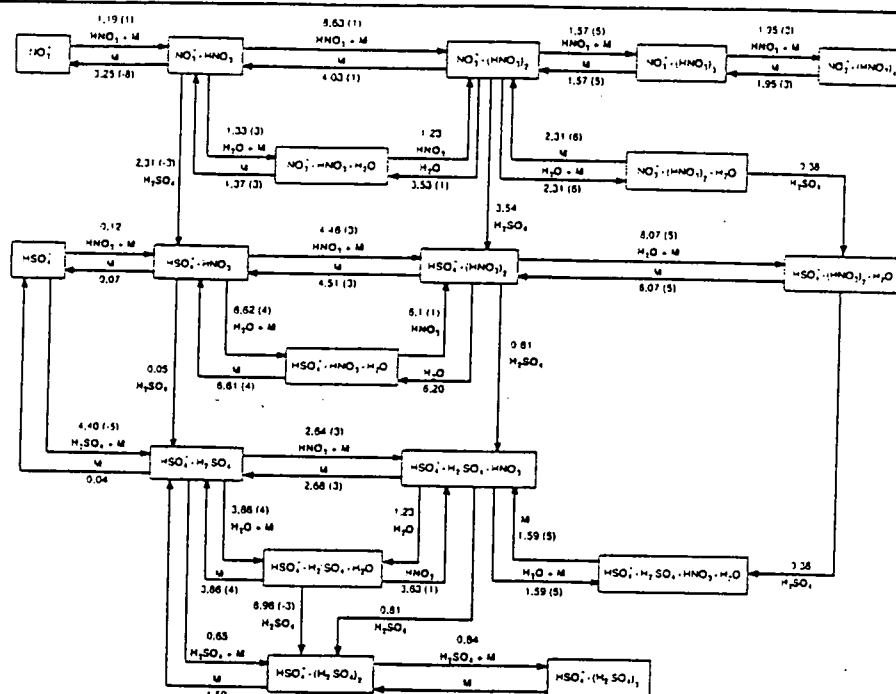


Schéma 4.4a. Taux de production et de perte des principaux ions négatifs (moléc./ $\text{cm}^3/\text{s}$ ) à 25 km d'altitude ( $45^\circ\text{N}$ ).

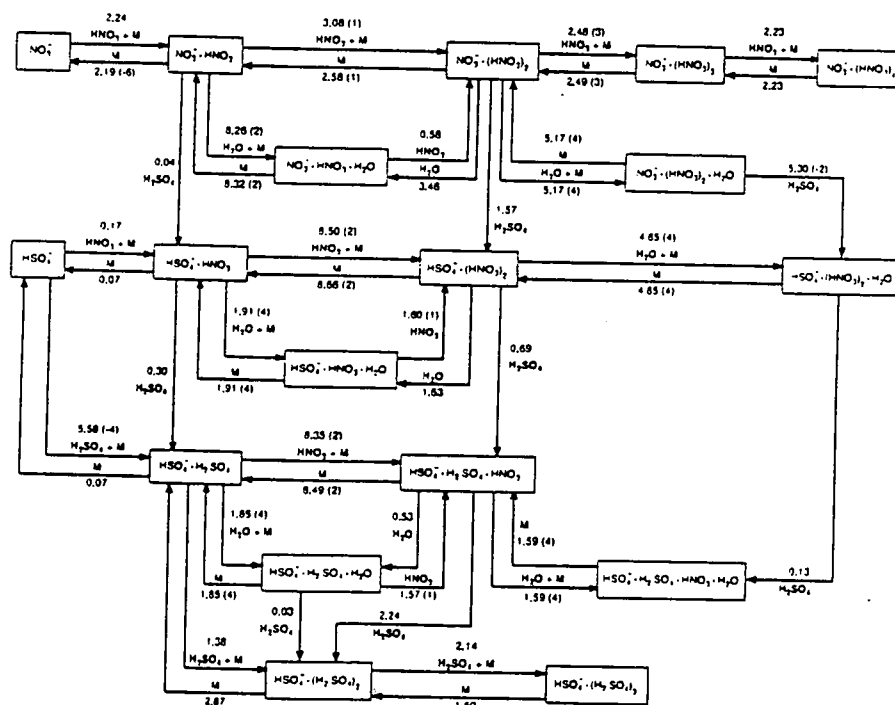


Schéma 4.4b. Taux de production et de perte des principaux ions négatifs (moléc./ $\text{cm}^3/\text{s}$ ) à 35 km d'altitude ( $45^\circ\text{N}$ ).

#### 4.5.2. Les électrons

La concentration des électrons devient importante dans la mésosphère, car aux altitudes où la concentration atmosphérique est faible, l'attachement des électrons est lent. La durée de vie des électrons est suffisante pour maintenir des concentrations suffisamment élevées. La figure 4.6 montre qu'il y a une variation saisonnière dans la concentration des électrons. Cette concentration est très faible dans la stratosphère (voir figure 4.7), cela est dû à l'attachement de l'électron sur les molécules neutres comme nous l'avons expliqué dans la partie chimique de ce chapitre. C'est pourquoi il y a dominance des ions négatifs en défaveur de l'électron, voir figure 4.8.



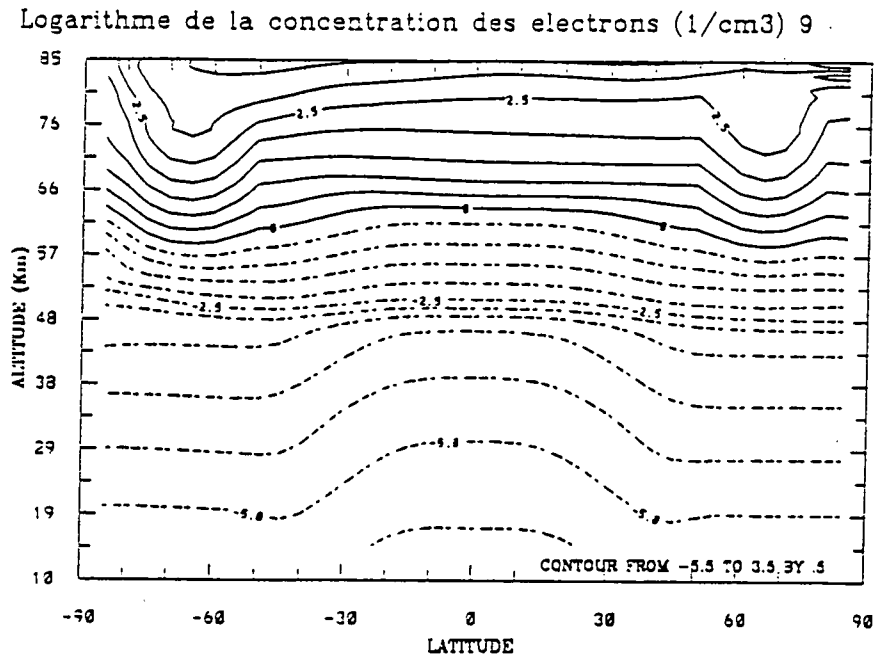


Figure 4.6a. Distribution bidimensionnelle des électrons (septembre).

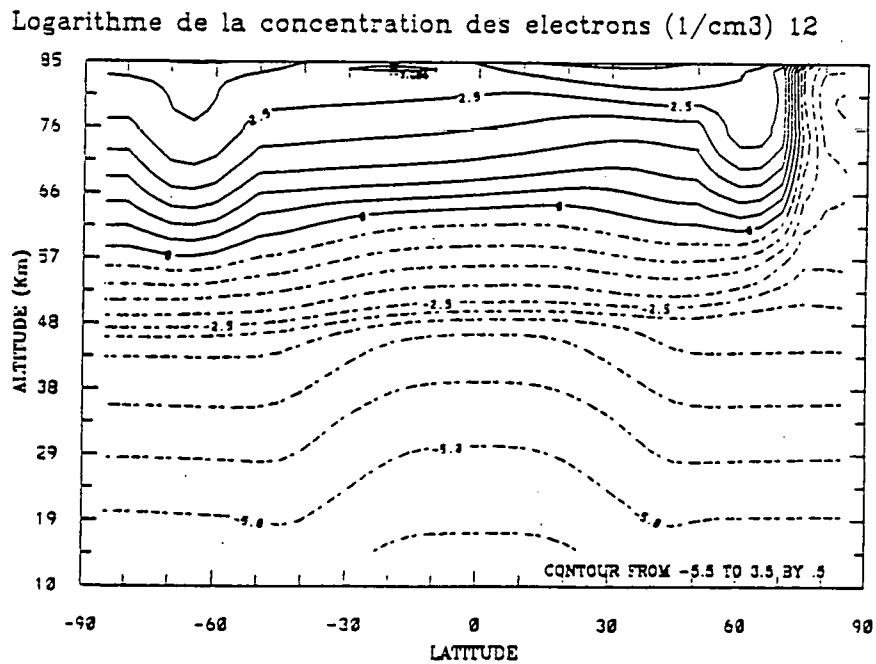


Figure 4.6b. Distribution bidimensionnelle des électrons (décembre).

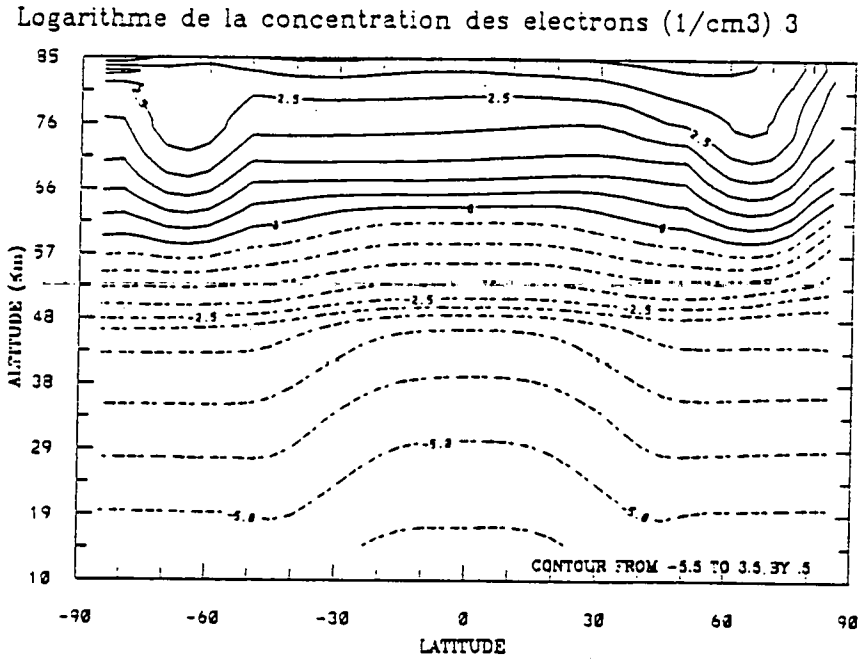


Figure 4.6c. Distribution bidimensionnelle des électrons (mars).

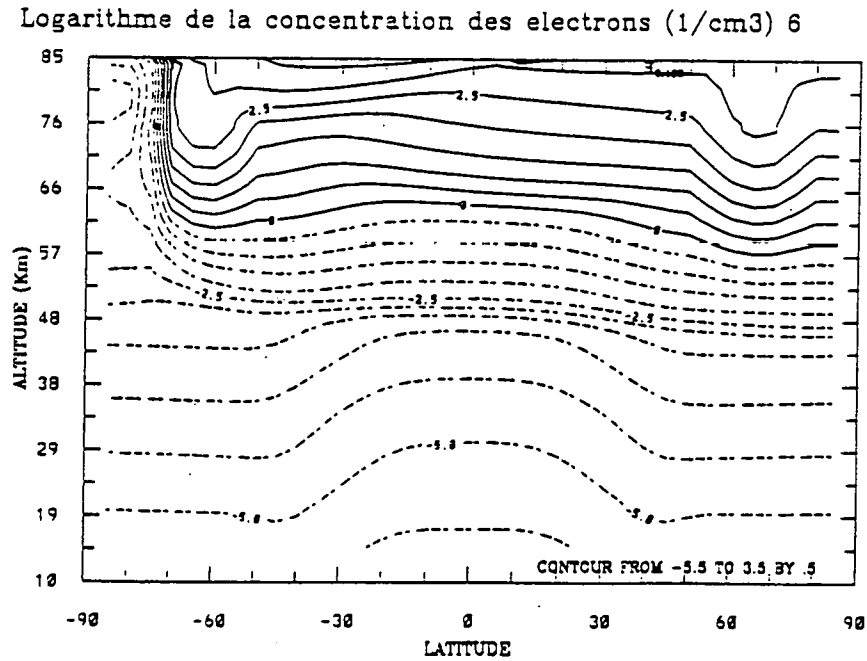


Figure 4.6d. Distribution bidimensionnelle des électrons (juin).

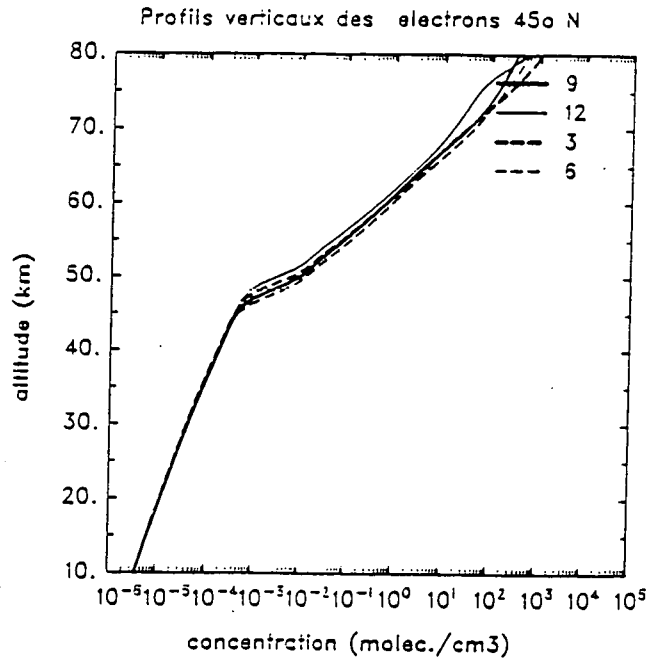


Figure 4.7. Concentration des électrons à 45°N (9: septembre, 12: décembre, 3: mars, 6: juin).

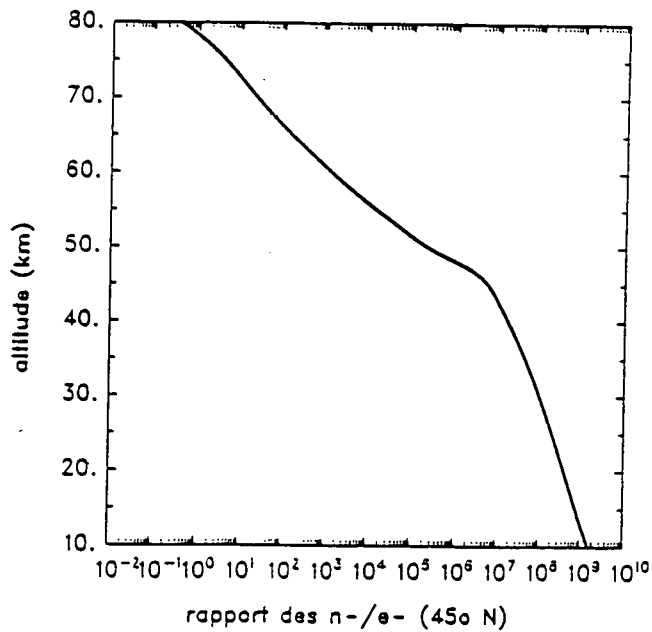


Figure 4.8. Rapport de la concentration des ions négatifs sur la concentration des électrons à 45°N.

### 4.5.3. Les ions négatifs soufrés

Les ions soufrés que nous avons étudiés sont au nombre de 15 [plus 8 qui sont à la fois soufrés et azotés] voir tableau 4.1. les ions soufrés dominants sont ceux qui possèdent le noyau  $\text{HSO}_4^-$ . Ces ions soufrés se présentent généralement sous forme d'agrégats. Ce type d'ions (soufrés) domine les autres ions négatifs dans la haute stratosphère entre 30 et 50 km d'altitude, voir figure 4.9. Cela est dû à l'abondance de l'acide sulfurique entre ces altitudes. Les ions soufrés montrent une variation saisonnière où la concentration maximale apparaît pendant l'automne (septembre) dans l'hémisphère nord, car l'acide sulfurique présente des concentrations élevées pendant cette saison, voir chapitre 3. La concentration maximale dans l'hémisphère sud apparaît pendant le mois de mars. Le profil des ions négatifs soufrés dépend étroitement du profil de la vapeur de l'acide sulfurique dans l'atmosphère. Toute diminution de la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entraîne une diminution de la concentration des ions portant le noyau  $\text{HSO}_4^-$ . D'après Viggiano et Arnold (1983), la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diminue d'un facteur plus que 30 lorsque l'altitude passe de 34 à 30 km. Il faut dire que jusqu'à présent on n'a pas encore réussi à mesurer directement l'acide sulfurique dans son état gazeux. Des mesures indirectes ont été faites par plusieurs groupes notamment le groupe d'Arijs (IASB) de Belgique et le groupe d'Arnold (MPI) d'Allemagne. Ces mesures présentent une grande marge d'incertitude où parfois à une altitude donnée les mesures diffèrent d'un facteur plus de 10 selon les auteurs. Ces incertitudes sont dues aux erreurs systématiques qui sont introduites dans les mesures vu les larges extrapolations dans le calcul des conditions d'équilibre pour les températures stratosphériques (de 297 à 222 °K). D'autres sources d'erreurs sont dues à l'utilisation jadis des températures standards de l'atmosphère des Etats Unis (or la plupart des mesures se sont faites à Aire sur l'Adour (latitude 44 °N) en France. D'après Viggiano et al. (1983), quand la température varie de 4 °K elle peut engendrer un facteur d'erreur d'ordre 2. Comme dernière source d'erreur, citons la fragmentation des ions dans les spectromètres, qui peut contaminer les mesures. Cette dernière erreur ne dépasse pas 50% et dans le pire des cas un facteur 2, voir à ce sujet les travaux de Viggiano et al. (1983). Fussen et al. (1989), d'après leurs études, ont déduit que cette erreur dépend de l'instrument et de l'altitude des mesures et peut dépasser un facteur 2.

La figure 4.10 montre les différents niveaux de la fragmentation des agrégats de  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sub>n</sub>. Nous avons comparé nos résultats aux données mesurées par Schlager et Arnold (1987). Nous constatons que nos résultats sont proches des observations entre 30 et 40 km d'altitude, sauf pour l'ion  $\text{HSO}_4^-$  où le modèle donne des concentrations trop faibles. Malheureusement nous ne disposons pas d'autres résultats de mesure pour pouvoir vérifier les calculs du modèle. D'après la figure 4.10, l'ion dominant entre 10 km et 25 km est  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A 25 km d'altitude, c'est l'ion  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sub>2</sub> qui devient dominant jusqu'à 37 km. Puis à nouveau c'est l'ion  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) qui domine jusqu'à 48 km. Au-delà de 48 km, l'ion  $\text{HSO}_4^-$  devient dominant. Cela est confirmé par les observations de Viggiano et al. (1980) qui considère à ces altitudes  $\text{HSO}_4^-$  comme un ion terminal qui n'est perdu que par recombinaison ionique. Nos résultats confirment la dominance des ions  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sub>2</sub> et  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sub>3</sub> qui, d'après Schlager et Arnold (1987), représentent 70% des ions négatifs mesurés entre 35 et 40 km d'altitude.

En ce qui concerne les ions soufrés minoritaires, nous avons représenté sur la figure 4.11 les profils verticaux de  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^-$ .

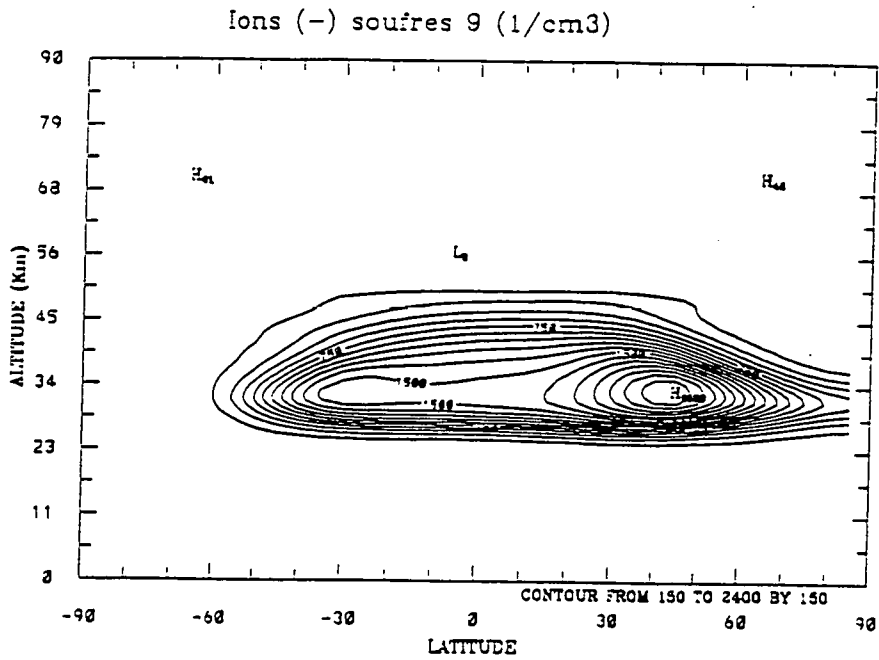


Figure 4.9a. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (septembre).

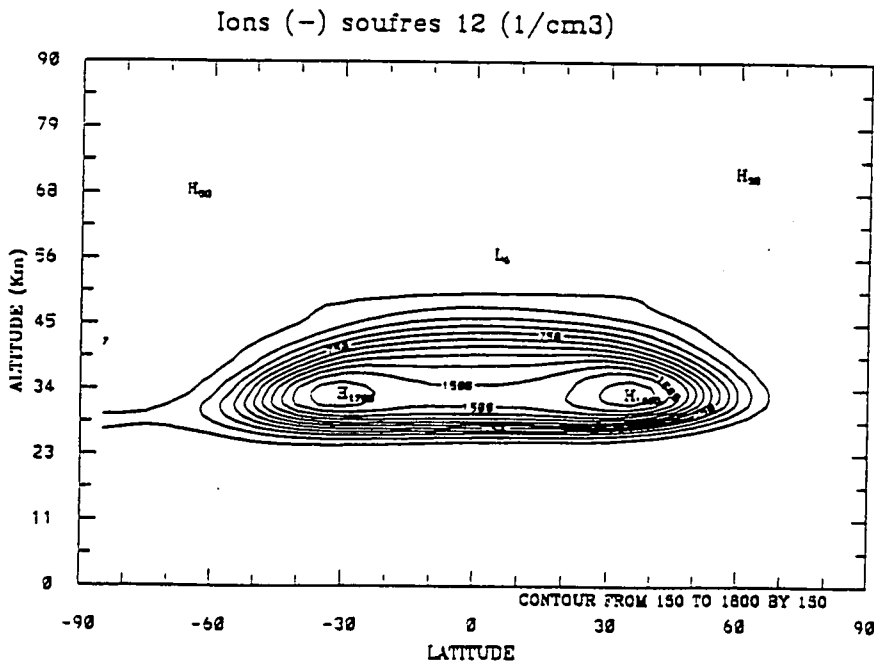


Figure 4.9b. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (décembre).

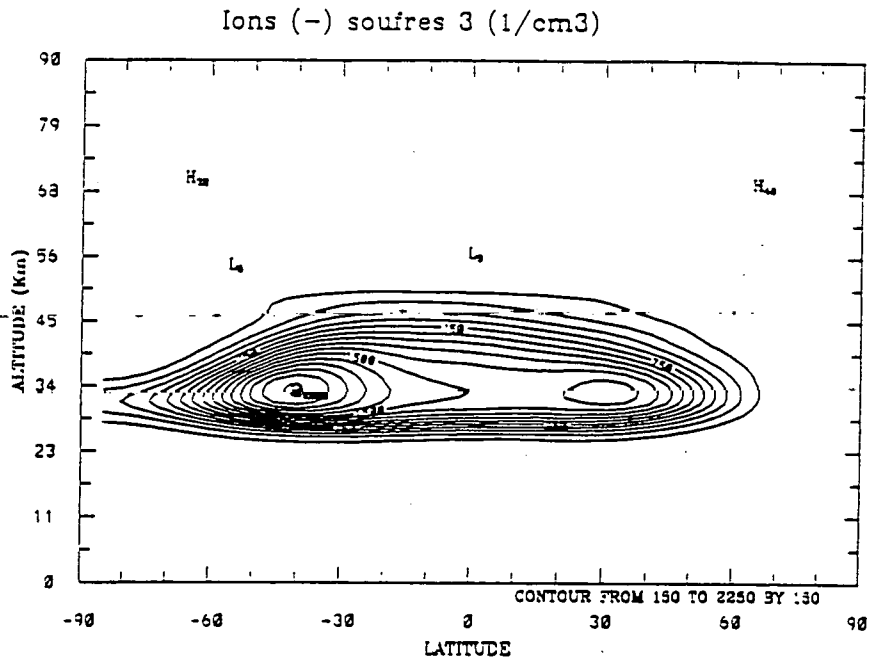


Figure 4.9c. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (mars).

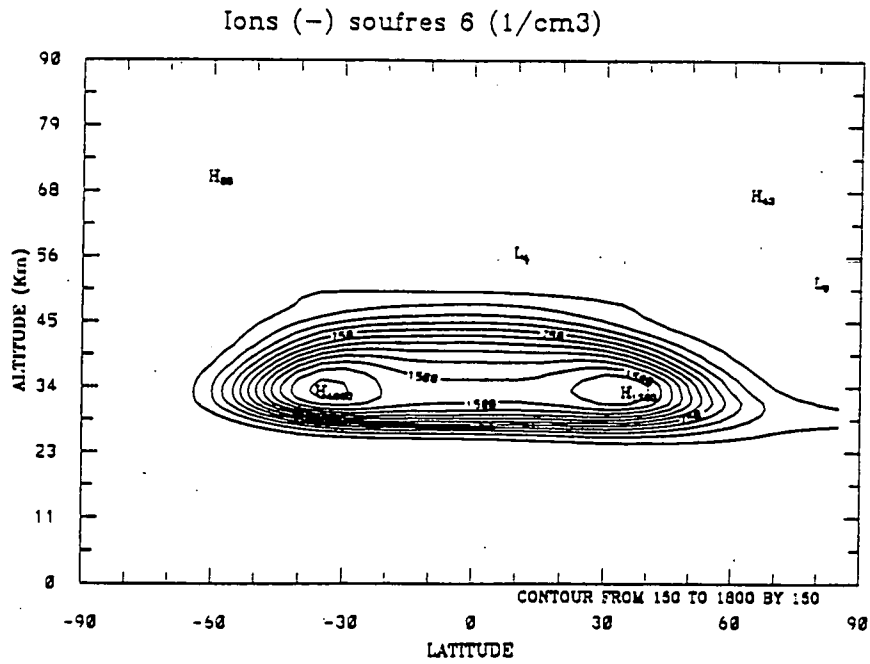


Figure 4.9d. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (juin).

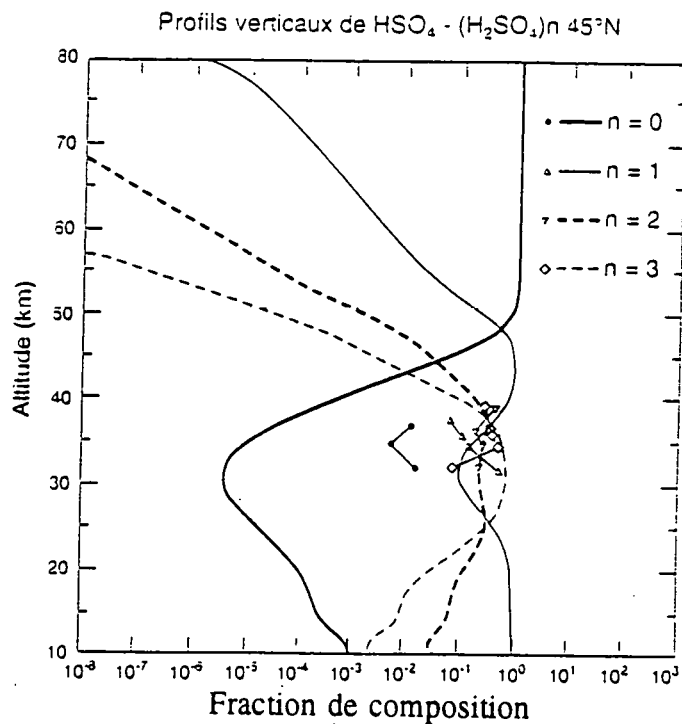


Figure 4.10. Les agrégats de  $\text{HSO}_4^- - (\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ , les données observées sont celles de Schlager et Arnold (1987) (45 °N).

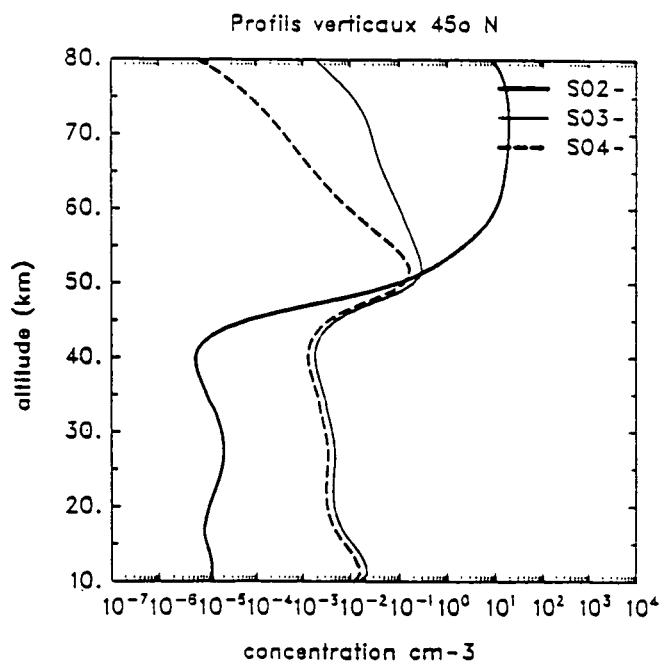


Figure 4.11. Les ions négatifs soufrés minoritaires à 45°N.

Ces profils montrent une augmentation de la concentration de ces ions en question dans la haute stratosphère, vu l'augmentation de la concentration des composés soufrés neutres tels que SO<sub>2</sub>, qui va contribuer dans la formation de ces composés ioniques soufrés (voir réactions 14, 257, 274, 308 et 324 dans l'annexe 2) dans cette région de l'atmosphère.



#### 4.5.4. Les ions négatifs azotés

A l'opposé des ions soufrés, ces ions dominent dans la basse stratosphère (voir figure 4.12). Cela est dû à la faible concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , à cet endroit de l'atmosphère, qui ralentit la réaction 150 (voir annexe 2) qui produit le noyau ionique soufré  $\text{HSO}_4^-$  qui est à la base de la formation des composés ioniques soufrés. La concentration de ces ions montre une variation saisonnière surtout dans les régions polaires. Cette variation saisonnière est due à la variation de la concentration de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  qui favorise la production des ions négatifs azotés. Ces ions azotés sont au nombre de 31 [plus 8 qui sont à la fois azotés et soufrés, voir tableau 4.1]. Ces ions sont dominés par les agrégats portant le noyau  $\text{NO}_3^-$ . Les ions azotés dominants dans la stratosphère sont les ions formant les agrégats  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ . Nous avons calculé pour le rapport  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2/\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$  une valeur de 11,24 à 35 km d'altitude (mois de septembre). L'erreur sur cette valeur ne dépasse pas un facteur 2 si on se réfère aux mesures de Arijs et al. (1981), le 18 septembre 1980 à la latitude 44°N en France qui ont mesuré une valeur de 7,5 pour le rapport de ces mêmes ions azotés. Pour ce même rapport nous avons calculé des valeurs de 0,71 et 0,69 respectivement en septembre et juin à 39 km d'altitude. Ces valeurs présentent un facteur supérieures à 2, en comparaison avec la valeur mesurée par Schlager et Arnold (1987) de 0,25 pour ce même rapport à 39 km d'altitude le 5 octobre 1983 [Aire sur l'Adour, 44°N]. Nous avons représenté ces ions  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$  sur la figure 4.13, nous constatons que nos résultats sont en concordance avec les mesures de Schlager et Arnold (1987), de même qu'avec ceux de Viggiano et al. (1983). Ainsi nous avons une dominance de l'ion  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$  entre 10 km et 40 km. Ensuite, c'est l'ion  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$  qui domine jusqu'à 52 km. Au-dessus de ce niveau, c'est l'ion  $\text{NO}_3^-$  qui domine. La figure 4.14 montre la variation de la concentration d'autres agrégats de  $\text{NO}_3^-$ . Nous constatons la dominance de l'ion  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à 42 km d'altitude. Au-dessus de ce niveau, c'est l'ion  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)\text{H}_2\text{O}$  qui devient le plus abondant parmi les ions azotés. Nous ne possédons pas de données mesurées pour vérifier ces résultats.

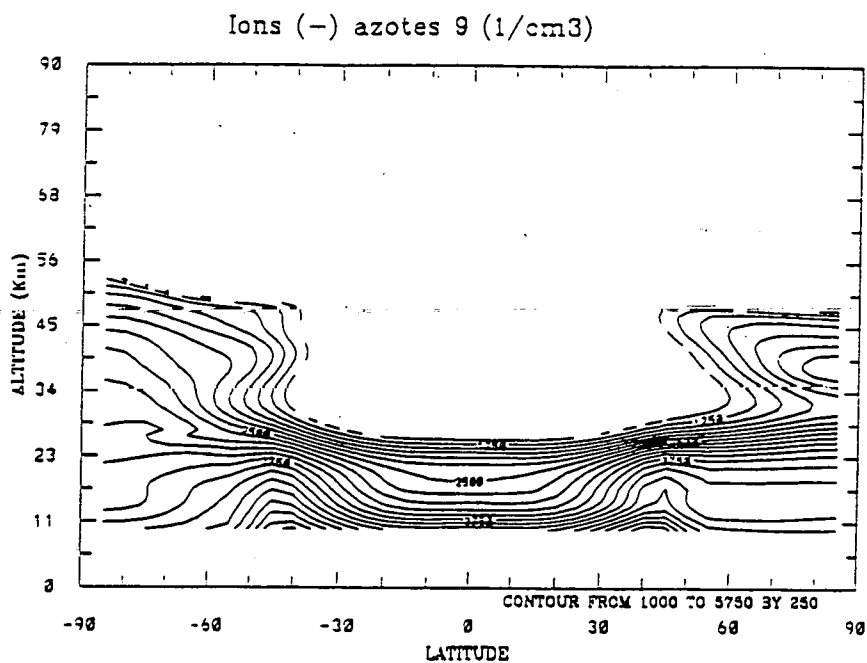


Figure 4.12a. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs azotés (septembre).

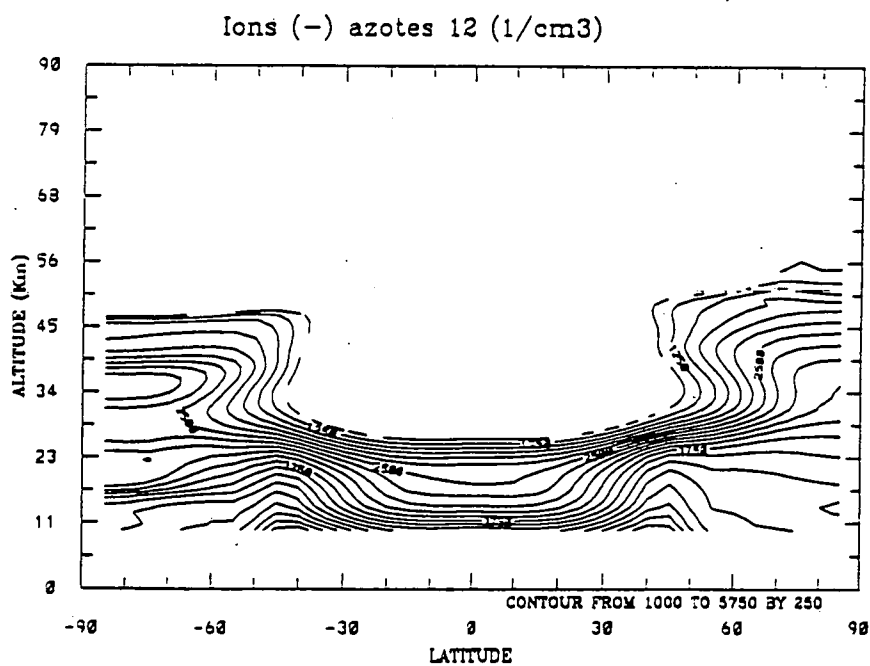


Figure 4.12b. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs azotés (décembre).

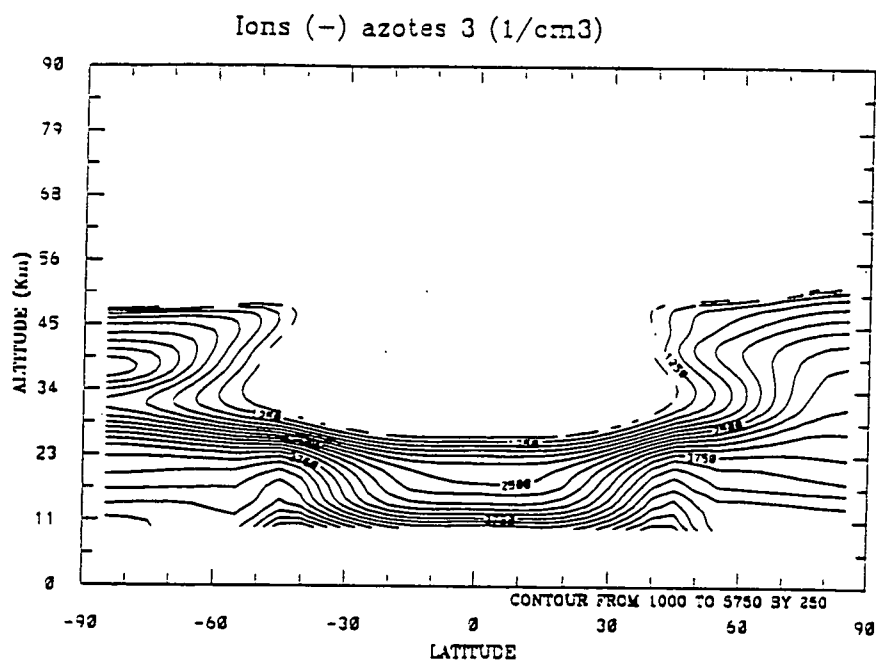


Figure 4.12c. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs azotés (mars).

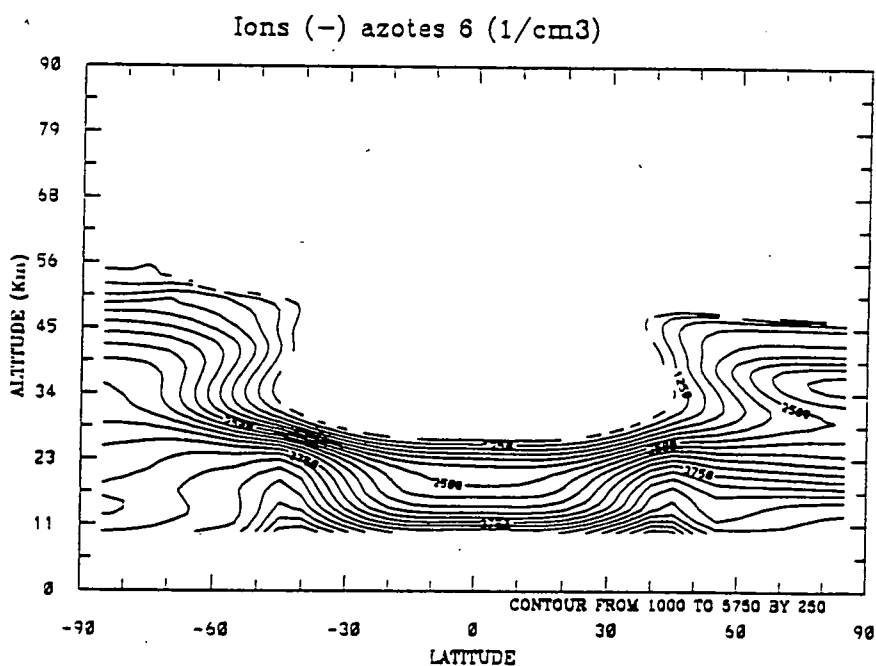


Figure 4.12d. Distribution bidimensionnelle des ions négatifs azotés (juin).

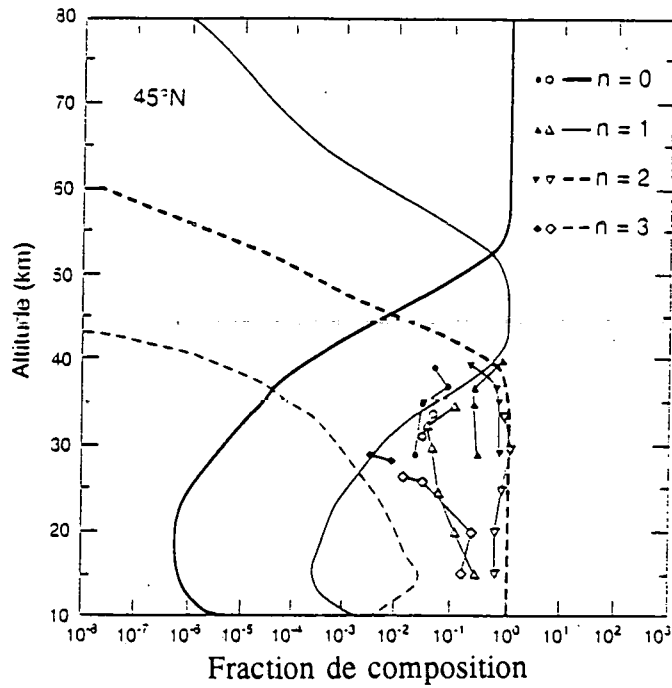


Figure 4.13. Les agrégats de  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ ; figures sombres: données mesurées par Schlager et Arnold (1987); autres figures: celles de Viggiano et al. (1987).

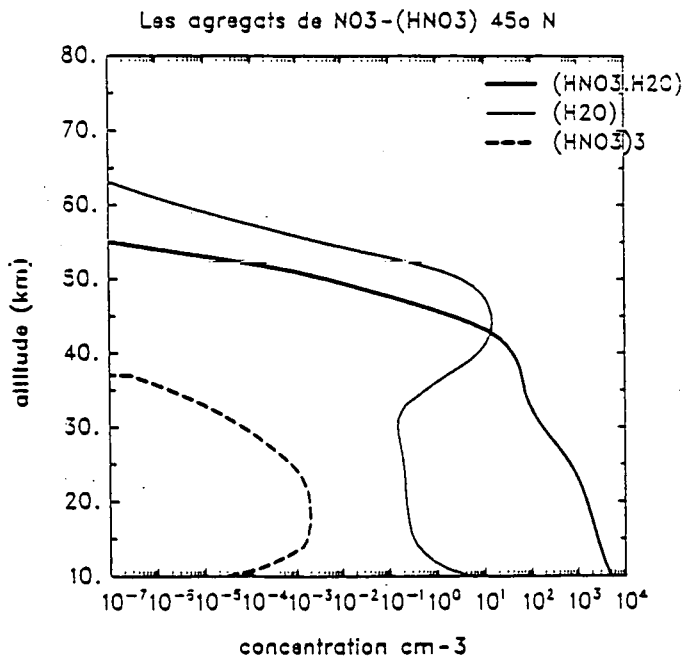


Figure 4.14. Les autres agrégats de  $\text{NO}_3^-$  à 45°N.

#### 4.5.5. Les ions négatifs à la fois soufrés et azotés

Les ions appartenant à cette famille (voir tableau 4.1) sont localisés dans la haute stratosphère, avec des concentrations maximales aux latitudes moyennes, voir figure 4.15. La répartition atmosphérique de ces ions négatifs soufrés et azotés dépend de la répartition de la concentration des composés soufrés neutres tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ces ions présentent aussi une variation saisonnière surtout visible en partant des latitudes moyennes vers les pôles. La figure 4.16 montre les principaux agrégats de  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$ . Nous remarquons la dominance de l'ion  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$  au-dessous de 38 km d'altitude, ce qui confirme les observations de Viggiano et al. (1983). A plus haute altitude, c'est l'ion  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  qui devient dominant. Nos calculs montrent que la concentration de l'ion  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$  devient égale à celle de  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  aux alentours de 38 km d'altitude. Les observations montrent que l'altitude à laquelle les deux concentrations deviennent égales se situe à 32 km. A nouveau nous avons besoin d'autres données de mesures et dans plusieurs endroits de la Terre afin de cerner ce problème.

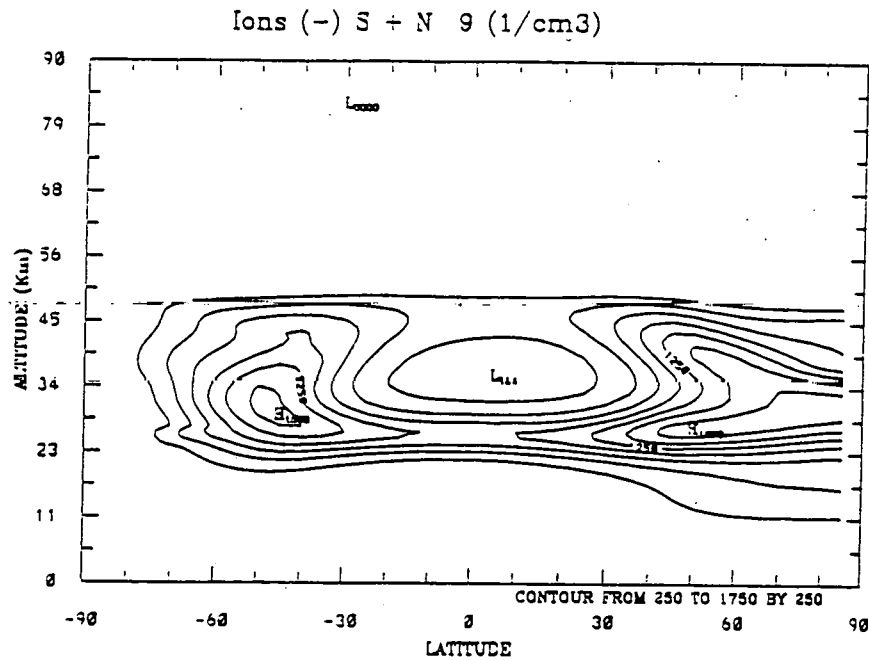


Figure 4.15a. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (septembre).

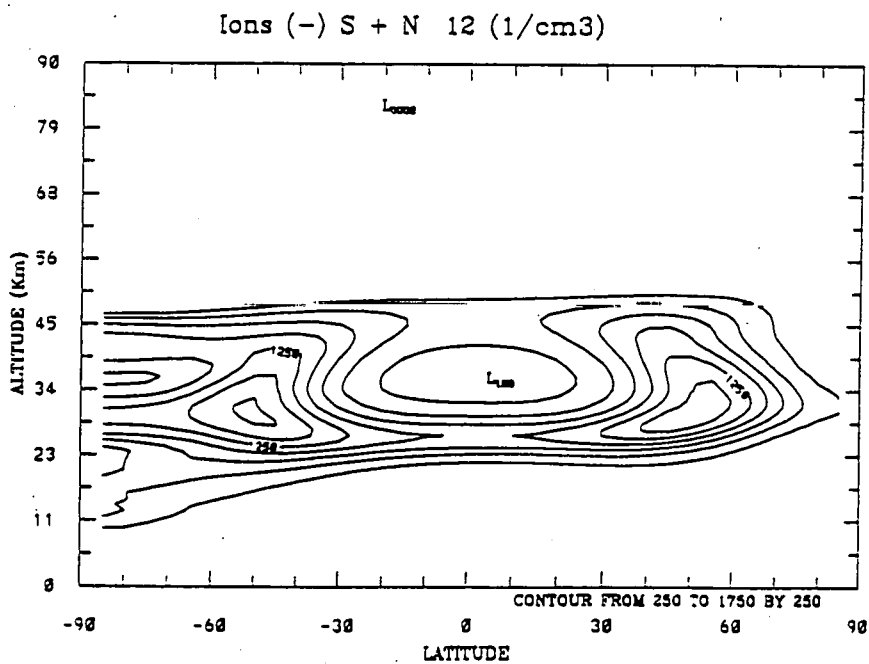


Figure 4.15b. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (décembre).

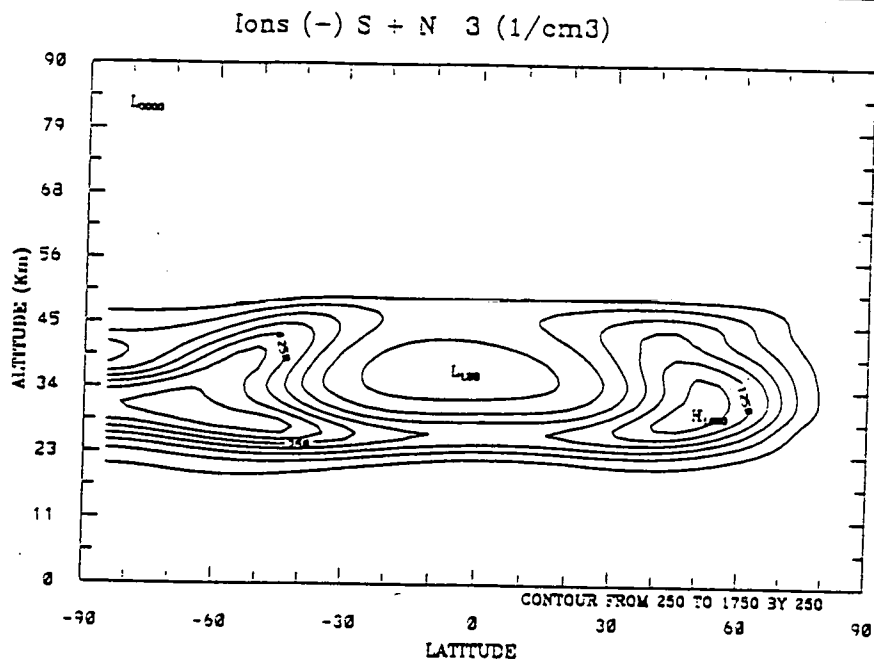


Figure 4.15c. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (mars).

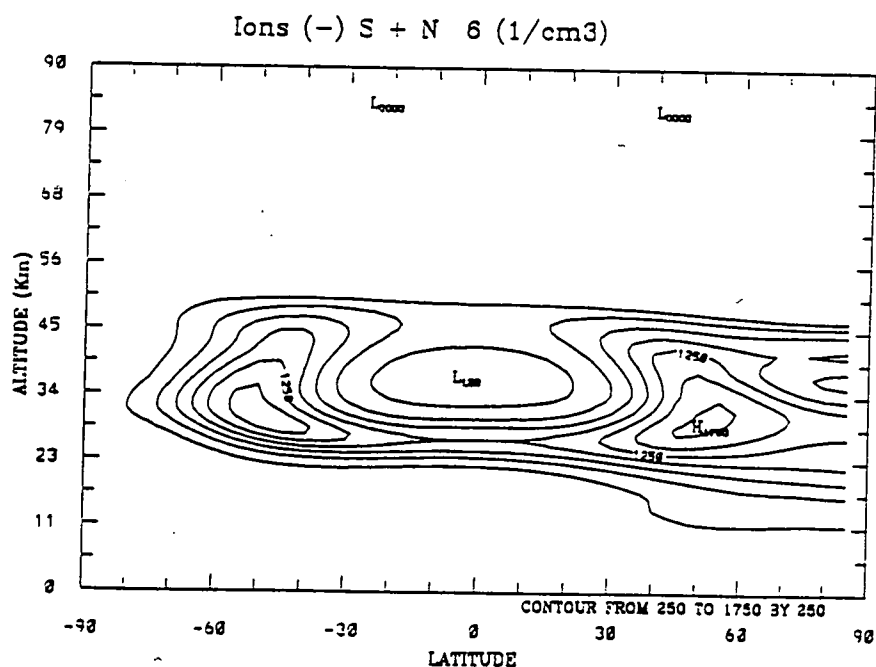


Figure 4.15d. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (juin).

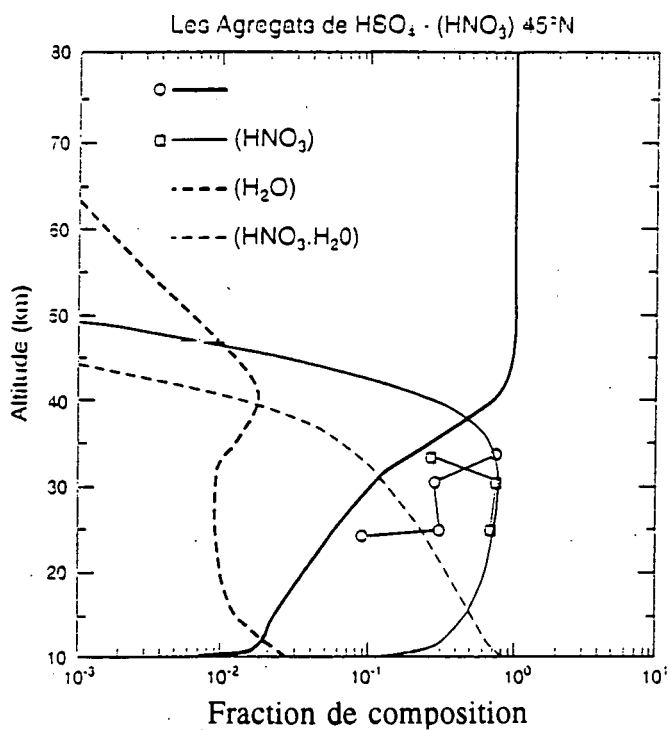


Figure 4.16. Les agrégats de  $\text{HSO}_4^- \cdot (\text{HNO}_3)$  à 45°N, les mesures sont celles de Viggiano et al. (1983).



#### 4.5.6. Les autres ions négatifs

Ces ions regroupent tous les ions qui ne possèdent ni atome de soufre ni atome d'azote, voir tableau 4.1. Ces ions dominent à partir de la stratopause, voir figure 4.17. L'augmentation de la concentration de ces ions vers les 80 km est due à l'abondance, dans ces altitudes, des électrons que nous avons inclus dans cette catégorie d'ion. Comme les ions précédents, ces ions montrent une variation saisonnière. Les principaux ions qui dominent cette catégorie sont représentés dans la figure 4.18. Nous constatons l'alternance de la dominance entre l'ion chloré  $\text{ClHO}_2^-$  et l'ion  $\text{CO}_3^-$  jusqu'à 65 km d'altitude. Après, c'est l'ion  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{OH} \cdot \text{CO}_2$ ) qui devient important. Vers 80 km, c'est l'ion  $\text{O}_2^-$  qui devient dominant.

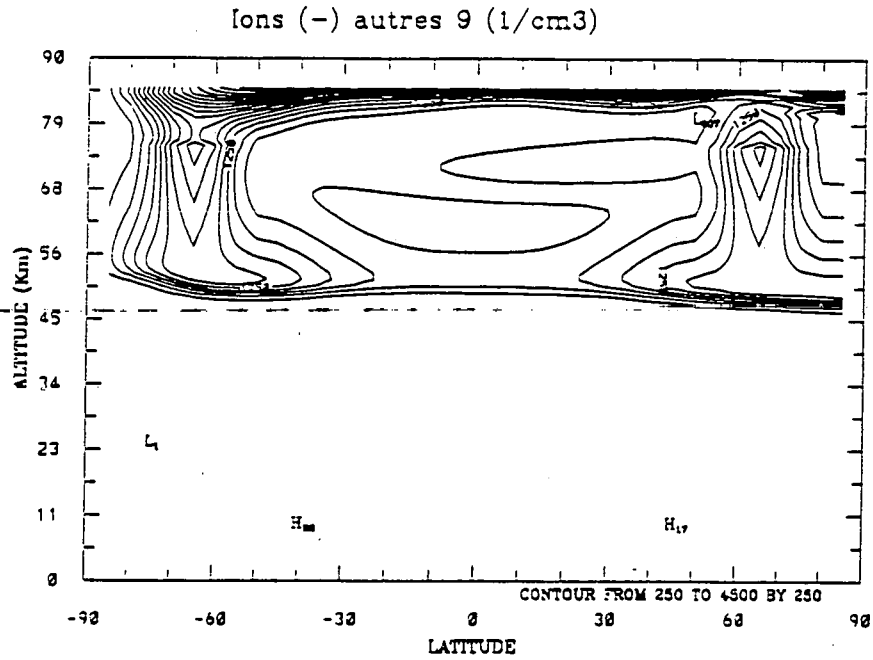


Figure 4.17a. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs non soufrés ni azotés (septembre).

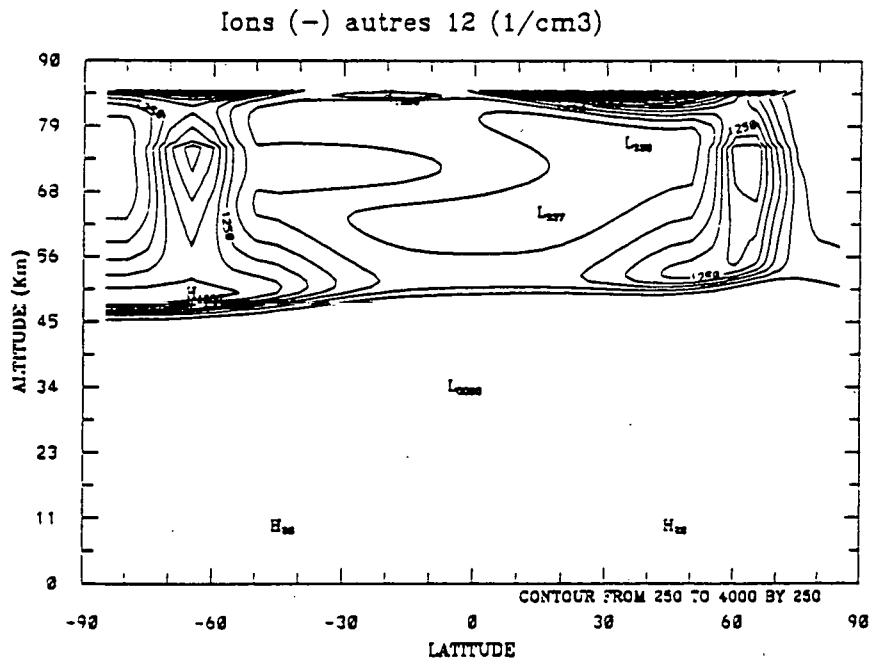


Figure 4.17b. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs non soufrés ni azotés (décembre).

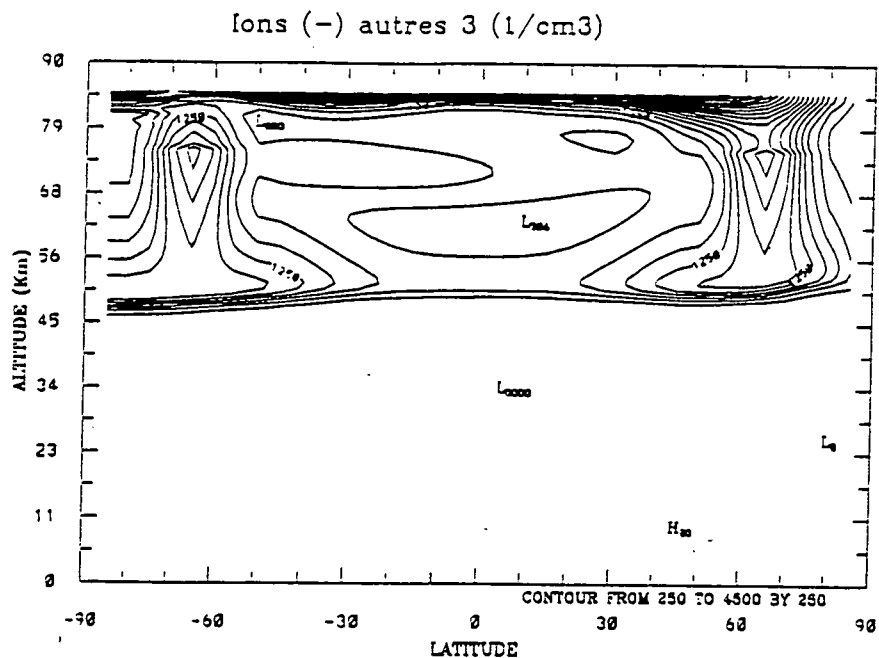


Figure 4.17c. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs non soufrés ni azotés (mars).

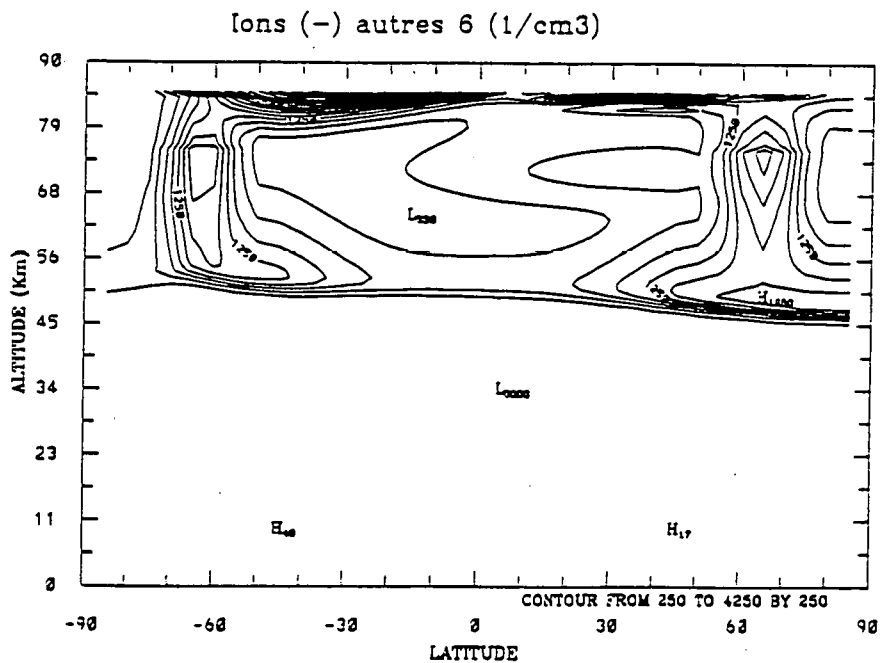


Figure 4.17d. Distribution bidimensionnelle de la concentration des ions négatifs non soufrés ni azotés (juin).

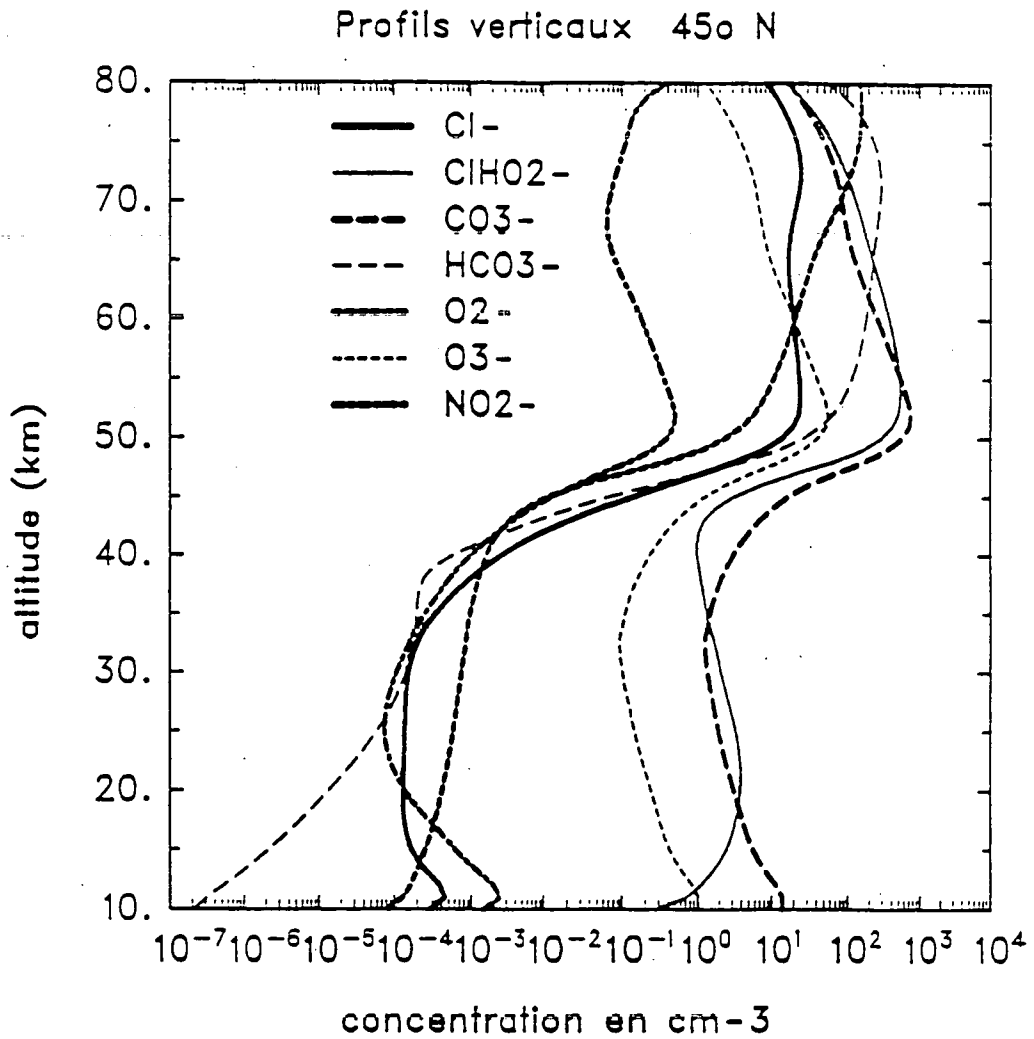


Figure 4.18. Concentrations des principaux ions négatifs non soufrés ni azotés à 45°N, le profil de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est cité à titre de comparaison.

*Remarque*

L'étude des ions stratosphériques est devenue inévitable du fait de l'implication probable de ces ions dans la formation des agrégats polyioniques. Ces derniers pourraient représenter les noyaux de condensation pour les futurs aérosols stratosphériques [Arnold 1980; Arijs et Brasseur 1986]. En effet ces polyions représentent un site d'attraction des espèces ioniques de charge négative et d'autres de charge positive. Ces amas d'ions de charges opposées pourraient emprisonner des espèces chimiques neutres comme l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), et représenter des puits pour ces espèces chimiques.

#### 4.6. Conclusions

La chimie des ions négatifs est très dépendante de la chimie atmosphérique du soufre et de l'azote. Nous avons vu que la stratosphère est partagée en deux parties (du point de vue ionique). La basse stratosphère est dominée par les ions qui possèdent le noyau  $\text{NO}_3^-$ . Par contre, la haute stratosphère abrite les ions négatifs ayant le noyau  $\text{HSO}_4^-$ . Dans le schéma 4.4 nous avons calculé les taux de production et de perte des principaux ions négatifs de la stratosphère (aux niveaux 25 km et 35 km); cela permettra de connaître quelles sont les principales réactions chimiques faisant interagir les ions négatifs et les composés chimiques neutres. Le profil de la vapeur de l'acide sulfurique dans l'atmosphère qui détermine la concentration des ions à noyau  $\text{HSO}_4^-$  reste mal connu. Nous avons vu que les mesures indirectes ont essayé de résoudre ce problème. Malheureusement, les résultats sont parfois contradictoires selon les auteurs. Des mesures directes sont nécessaires afin de ne pas laisser de place au doute. Il faut aussi que les mesures soient diversifiées pour pouvoir bénéficier d'un échantillon large des données. Cela va beaucoup aider la validation des résultats des différents modèles qui traitent la chimie du soufre et ses conséquences dans l'atmosphère.

## **Chapitre 5**

# **Aérosols sulfatés dans la stratosphère**

## 5.1. Introduction

Les observations ont montré qu'il y a eu des anomalies dans la concentration de l'ozone ( $O_3$ ), après de récentes éruptions volcaniques. Par exemple durant décembre 1982 et les premiers mois de 1983, après l'éruption d'El chichon (Mexique) en avril 1982, la concentration totale de  $O_3$  aux latitudes moyennes a diminué de quelques pourcentages par rapport à la moyenne climatique [Hofmann et Solomon, 1989]. Après l'éruption du volcan Pinatubo (Les Philippines) en juin 1991, la densité de la colonne d'ozone tropicale a été réduite de près de 20%, dans la basse stratosphère (16-29 km d'altitude), voir Grant et al.(1992). Deux théories ont été avancées pour expliquer cette diminution de l'ozone. D'une part, il a été indiqué que cette anomalie de l'ozone pourrait résulter de processus dynamiques (transport inhabituel des masses d'air) [Bojkov, 1987; Schoeberl et al., 1993]. D'autre part, il a été suggéré [Hofmann et Solomon, 1989] que la chimie hétérogène se produisant à la surface des aérosols sulfatés d'origine volcanique dans la stratosphère pourrait être responsable de la destruction observée d'une quantité importante d'ozone. Plusieurs modèles ont tenté d'expliquer cette anomalie, et d'approfondir davantage les connaissances sur les aérosols sulfatés. Ainsi Capone et al.(1983) ont utilisé un modèle bidimensionnel pour étudier la dispersion des aérosols sulfatés émis par l'éruption d'El Chichon. Leur étude a permis de déterminer la durée de résidence de ces aérosols sulfatés qui peut dépasser les 2 ans. Quant à Visconti et al.(1988), ils ont simulé les aérosols sulfatés formés lors de l'éruption d'El chichon et leur étude a montré qu'on ne peut pas considérer ces aérosols sulfatés comme des traceurs passifs, mais qu'il faut tenir compte des processus microphysiques qui peuvent affecter ces aérosols.

La réduction de la concentration d'ozone à la suite des éruptions de El chichon et Pinatubo est le résultat de processus chimiques dans la stratosphère. A titre d'exemple, des observations faites 7 mois après l'éruption de Mt Pinatubo (Philippines) ont montré une diminution de 70% dans la concentration des  $NO_x$  [Coffey et Mankin, 1993] dans la basse stratosphère. De même, une diminution dans la colonne de  $NO_2$  de 40% a été mesurée en Nouvelle Zélande dans la basse stratosphère [Johnson et al., 1992] en même temps qu'une augmentation dans la colonne de  $HNO_3$  (10-30%) entre septembre 1991 et mai 1993 à Lauder (Nouvelle Zélande) [Koike et al., 1994].

Les aérosols sulfatés peuvent avoir aussi un effet sur la rétrodiffusion de la radiation solaire dans l'atmosphère. De ce fait, ils peuvent faire varier les taux de photodissociation de plusieurs espèces chimiques stratosphériques [Pitari et Rizi, 1993]. En outre l'absorption des radiations terrestres de grande longueur d'onde peut provoquer un réchauffement local surtout dans la basse stratosphère au niveau des tropiques [Labitzke et McCormick, 1992; Kinne et al., 1992], avec un impact probable sur la circulation atmosphérique [Brasseur et Granier, 1992; Schoeberl et al., 1993].

Ces perturbations montrent que la présence de sulfates à l'état d'aérosol dans la stratosphère affecte profondément la chimie, le transfert radiatif et probablement la dynamique dans cette région de l'atmosphère. Ces effets sont les plus marqués à la suite des éruptions volcaniques lorsque la teneur en aérosols est anormalement élevée. Mais, ils jouent vraisemblablement un rôle significatif pendant les périodes non volcaniques, lorsque la présence des aérosols sulfatés provenant essentiellement de la photolyse du COS.

L'objectif de ce chapitre est donc d'examiner l'ensemble des processus physico-chimiques qui font intervenir les aérosols sulfatés et qui affectent d'autres espèces, notamment l'ozone stratosphérique.

## **5.2. Mécanismes de formation des aérosols dans la stratosphère**

Les particules d'aérosols sulfatés sont généralement considérées comme étant des gouttelettes liquides sphériques formées d'eau ( $H_2O$ ) et d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Les processus microphysiques permettant la formation et la croissance des aérosols sulfatés se fondent sur la nucléation hétérogène, la nucléation homogène, la condensation, l'évaporation, la coagulation, la sédimentation gravitationnelle et le lessivage humide, voir Turco et al.(1979), Turco et al.(1982), Hamill (1975), Hoppel (1976) et Hamill et al.(1977). La nucléation hétérogène consiste en une rencontre entre une molécule d'acide sulfurique et une molécule d'eau qui sont toutes à l'état de vapeur en présence d'un noyau de condensation ('CN' = une petite sphère souvent liquide). Cette nucléation hétérogène est à distinguer de la nucléation homogène qui se produit lors de la réaction de  $H_2SO_4$  vapeur et de  $H_2O$  vapeur avec des ions (surtout négatifs). La condensation vient après la nucléation, elle permet l'incorporation d'autres molécules  $H_2SO_4$  et  $H_2O$  à l'état gazeux dans l'aérosol primitif formé par la nucléation hétérogène. L'évaporation consiste en une perte d'eau et d'acide sulfurique de l'aérosol. La coagulation se fait lors de la rencontre de deux aérosols qui vont fusionner pour donner un nouvel aérosol de taille relativement grande. La sédimentation gravitationnelle est un dépôt sec qui dépend du volume et donc de la masse de chaque aérosol. Le lessivage humide est la perte de ces aérosols par les gouttes de pluie ou le brouillard.

Les particules d'aérosols et les noyaux de condensation sont transportés de la même façon que les autres gaz chimiques. Quand les noyaux de condensation sont transportés dans la stratosphère, la nucléation hétérogène débute en présence des molécules de  $H_2SO_4$  et de  $H_2O$ . La



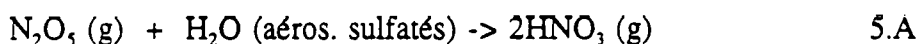
constante de temps associée à cette nucléation hétérogène est de l'ordre de  $10^6$  secondes [Turco et al., 1979]. Après la nucléation, les particules d'aérosols commencent à grossir par un processus de condensation hétérogène et par des processus de coagulation. La coagulation des aérosols est surtout diffuse (coagulation due au transport) car la coagulation gravitationnelle (coagulation lors du dépôt de ces aérosols) est relativement peu importante [Turco et al., 1979]. Cet accroissement de volume des particules d'aérosols dépend de l'incorporation de  $H_2SO_4$  dans ces particules. Il semble que, si la pression partielle de  $H_2SO_4$ , à une température donnée  $T$ , est plus élevée (dans le milieu environnant) que la pression de vapeur saturante à la surface de la particule, cette dernière absorbe les molécules de  $H_2SO_4$  de son environnement. Dans le cas contraire, la masse de  $H_2SO_4$  incluse à l'intérieur de la particule reste constante ou décroît si les molécules de  $H_2SO_4$  s'évaporent de la particule, mais souvent l'absorption ou l'évaporation de  $H_2O$  sont considérées instantanées et donc un pourcentage en poids de  $H_2SO_4$  est maintenu constant dans chaque particule voir Hamill (1975) et Yue et Hamill (1979). Quand la taille des aérosols atteint quelques microns, la sédimentation gravitationnelle devient importante et les particules d'aérosols retournent dans la troposphère. Ainsi, les aérosols qui ont un diamètre de  $1 \mu m$  possèdent une constante du temps de sédimentation supérieure à 1 an [Kasten, 1968]. Une fois dans la troposphère les aérosols sulfatés sont lessivés par la pluie ou évaporés pour donner des noyaux de condensation (CN).

### 5.3. Processus physico-chimiques des aérosols sulfatés dans la stratosphère

Ces aérosols sulfatés possèdent un impact important sur la chimie de la basse atmosphère. Ils peuvent influencer la composition chimique de l'atmosphère, c'est ce que nous allons expliquer dans ce qui suit.

#### 5.3.1. Effet chimique des aérosols sulfatés

Cet effet est lié à la chimie hétérogène [Tolbert et al., 1988; Hanson et Ravishankara, 1991], via les réactions suivantes (g = gaz):



Le taux de réaction (du premier ordre) entre une molécule et une particule d'aérosols est donné par Cadle et al. (1975):

$$k = \gamma \cdot v \cdot \frac{A}{4}$$

avec  $\gamma$  : la probabilité de réaction, c'est-à-dire la probabilité que la molécule gazeuse

rencontre la particule d'aérosol.

$v$  : est la vitesse de la molécule (cm/s) qui dépend de la température et de la masse de la molécule.

A : la densité totale de la surface de l'aérosol ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ).

Tolbert et al. (1988) ainsi que Hanson et Ravishankara (1991) qui ont étudié au laboratoire la réaction hétérogène 5.B, ont constaté que la probabilité de cette réaction hétérogène dépend fortement de la température et de la vapeur d'eau. Le taux de réaction 5.B augmente d'une manière exponentielle avec la diminution de la température et devient égale à celui de la réaction 5.A à des températures au-dessous de 200 °K [JPL, 1992]. La réaction 5.B est donc importante dans les régions stratosphériques polaires surtout dans l'hémisphère sud pendant l'hiver lorsque la température devient suffisamment basse [Hofmann et Solomon, 1989; Rodriguez et al., 1991]. Quant à la réaction 5.A, sa probabilité ne dépend pas de la température [Mozurkewich et Calvert, 1988; Fried et al., 1991] et est de l'ordre de 0,10-0,14 [Hanson et Ravishankara, 1991]. Puisque la réaction 5.A ne dépend pas de la température, elle convertira rapidement les oxydes d'azote en acide nitrique à toutes les latitudes de la basse stratosphère, même en période de faible activité volcanique [Hofmann et Solomon, 1989; Prather, 1992; Granier et Brasseur, 1992]. Dans une atmosphère en dehors des périodes de grande activité volcanique les constantes de réaction sont de l'ordre de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  respectivement pour les réactions 5.B et 5.A [Granier et Brasseur, 1992]. Ces réactions conduisent à une activation de chlore qui contribue à la destruction de l'ozone stratosphérique. De même, elles produisent une réduction de la teneur en oxydes d'azote, ce qui a pour conséquence d'accroître la concentration d'ozone dans la stratosphère. Ces réactions hétérogènes conduisent également à l'augmentation de la teneur en OH, avec un effet sur l'ozone dans la stratosphère inférieure. L'effet final sur l'ozone résulte donc d'interactions non linéaires entre familles chimiques et devra donc être déterminé grâce à un modèle mathématique élaboré.

### **5.3.2. Effet des aérosols sulfatés sur la composition chimique de la stratosphère pendant les périodes de faible activité volcanique**

Dans ce paragraphe, nous allons tenter d'estimer quantitativement l'effet chimique des aérosols sulfatés en fonction de la latitude, l'altitude et la saison. Dans un but de simplification, nous ignorerons la présence possible de nuages stratosphériques dans les régions polaires qui, d'une part contribuent très efficacement à la chimie hétérogène, et d'autre part sont soumis aux effets microphysiques causés par les aérosols eux-mêmes. En conséquence, l'impact des aérosols que nous présentons ci-dessous est probablement une limite supérieure, proche cependant de la valeur recherchée surtout aux latitudes basses et moyennes où les nuages stratosphériques sont inexistantes. Pour tenir compte de l'effet des aérosols sulfatés sur la composition et le comportement chimique de l'atmosphère, nous avons adopté une distribution spatiale idéalisée de la densité de surface des aérosols sulfatés donnée par la NASA en nous basant sur des observations [SAGE II, McCormick et Veiga, 1992], comme le montre la figure 5.1.

Les figures, relatives à cette simulation, montrent la différence (en pourcentage) entre les concentrations des constituants chimiques calculées, dans une atmosphère en période de faible activité volcanique, et celles calculées dans une atmosphère sans aérosols sulfatés.

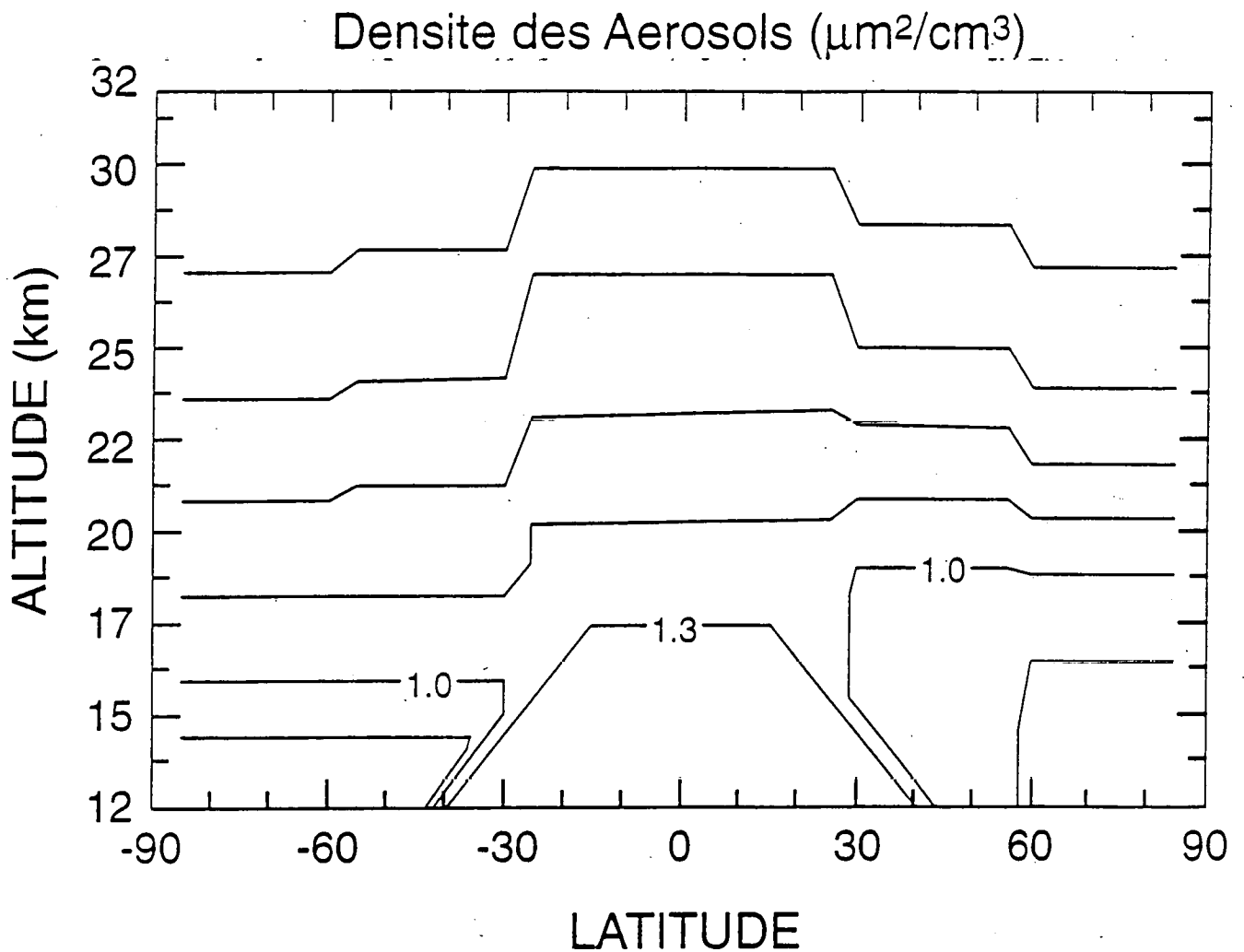


Figure 5.1. Distribution bidimensionnelle des aérosols sulfatés en période de faible activité volcanique (réserve normale).

5.3.2.1. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

En présence des aérosols sulfatés dans la basse stratosphère, les principales réactions chimiques hétérogènes qui conduisent à la perte des NO<sub>x</sub> sont donc les réactions 5.A et 5.B. Cet effet est bien visible sur les figures 5.2a et 5.2b. Nous constatons que cette diminution peut atteindre jusqu'à 90% pendant l'hiver de chaque hémisphère. Dans les régions froides, la réaction 5.B devient efficace puisque sa constante de réaction augmente avec la diminution de la température, et donc agit en synergie avec 5.A pour détruire NO<sub>x</sub>. De même, la faible photodissociation dans ces régions polaires, pendant l'hiver, empêche la reformation des NO<sub>x</sub> (à partir de la destruction par photodissociation de HNO<sub>3</sub>).

5.3.2.2. L'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)

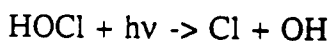
La perte de NO<sub>x</sub> selon les réactions 5.A et 5.B, produit une augmentation de la concentration d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) dans la basse stratosphère. Les figures 5.3a et 5.3b montrent une augmentation de la concentration qui peut atteindre 140% pendant l'hiver de l'hémisphère sud et 160% pendant l'hiver de l'hémisphère nord. Pendant cette période de l'année, les coefficients de photodissociation sont faibles et donc il n'y aura pas de perte par photodissociation de HNO<sub>3</sub>. Ces augmentations de la concentration de HNO<sub>3</sub> sont compatibles avec les valeurs calculées précédemment par Granier et Brasseur (1992).

5.3.2.3. Le monoxyde de chlore (ClO)

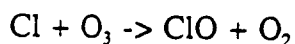
Suite à cette diminution de NO<sub>x</sub> par les réactions 5.A et 5.B, les réactions suivantes vont être ralenties.



Cela a pour conséquence une augmentation de la concentration de ClO (voir figures 5.4a et 5.4b), avec un maximum d'augmentation (400%) pendant la saison froide aux hautes latitudes. De même, la production de HOCl par la réaction hétérogène 5.B va contribuer à la production de ClO à la suite de la photolyse de HOCl:



suivi de



surtout dans les régions subpolaires pendant l'hiver et dans les régions polaires et subpolaires durant les autres saisons.

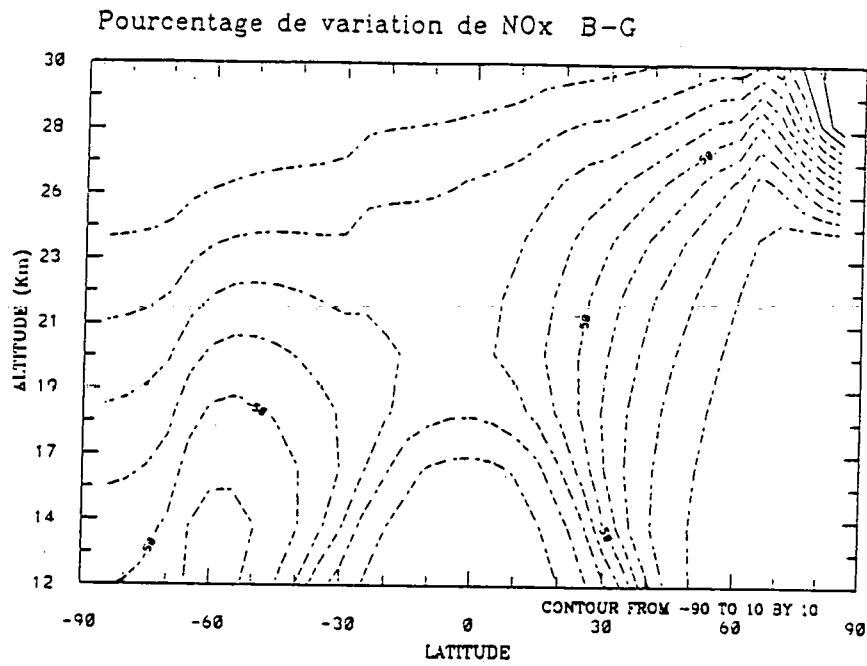


Figure 5.2a. Distribution bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> en période de faible activité volcanique (décembre).

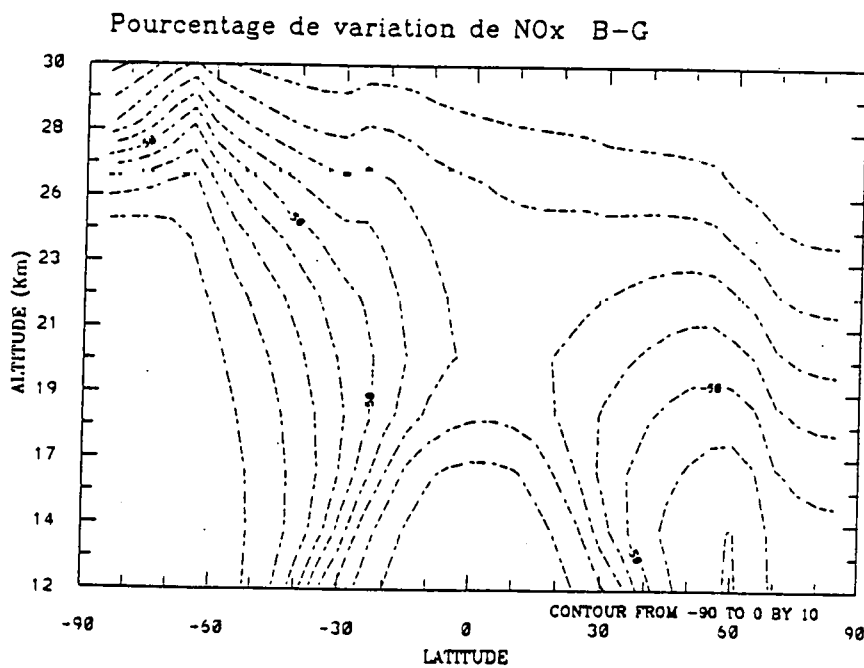


Figure 5.2b. Distribution bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> en période de faible activité volcanique (juin).

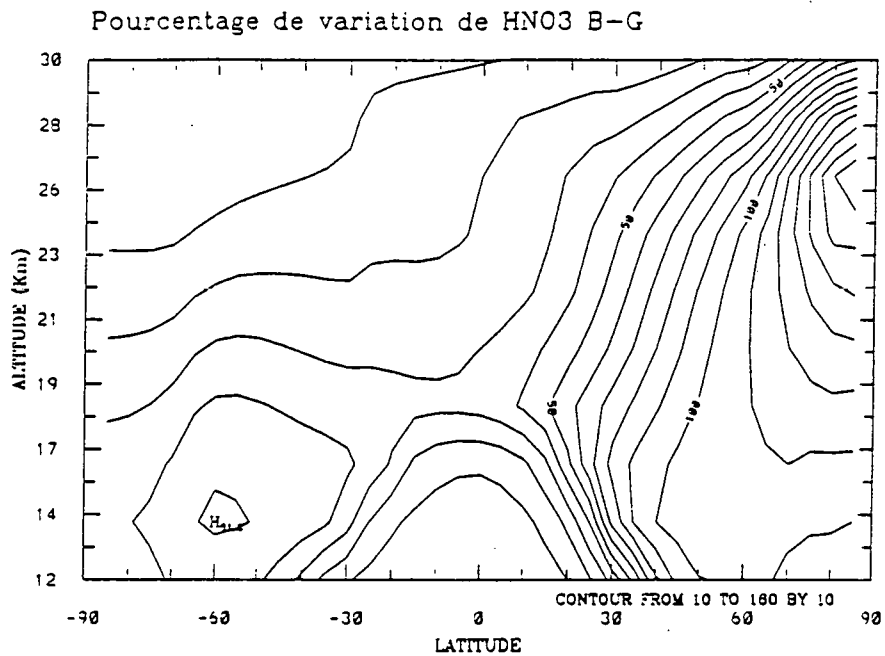


Figure 5.3a. Distribution bidimensionnelle de HNO<sub>3</sub> en période de faible activité volcanique (décembre).

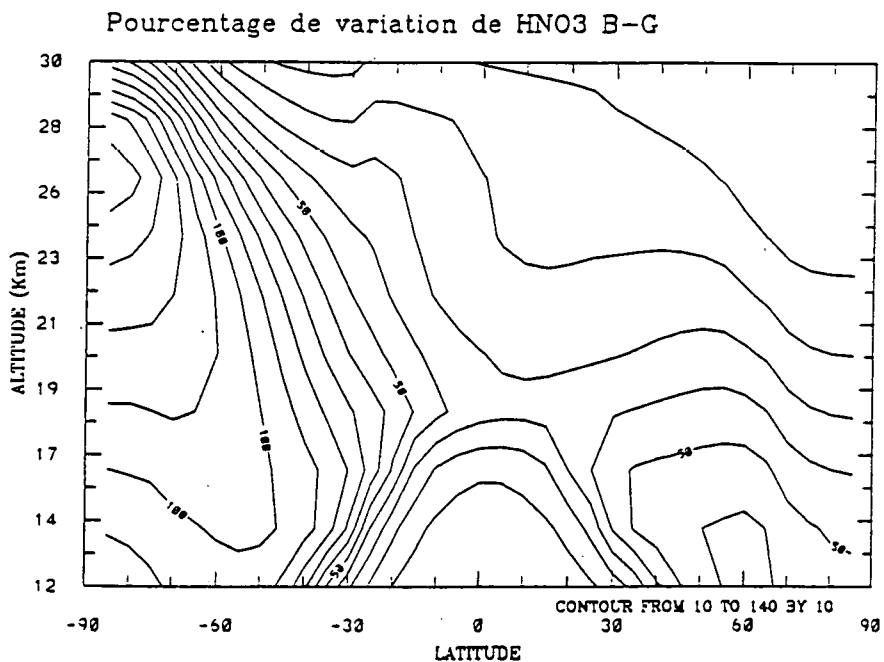


Figure 5.3b. Distribution bidimensionnelle de HNO<sub>3</sub> en période de faible activité volcanique (juin).

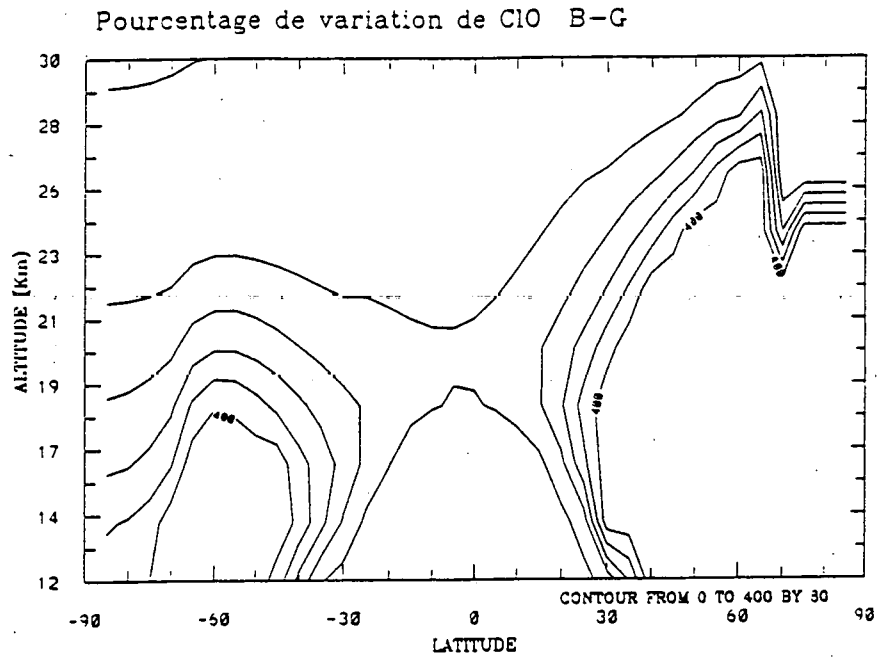


Figure 5.4a. Distribution bidimensionnelle de ClO en période de faible activité volcanique (décembre).

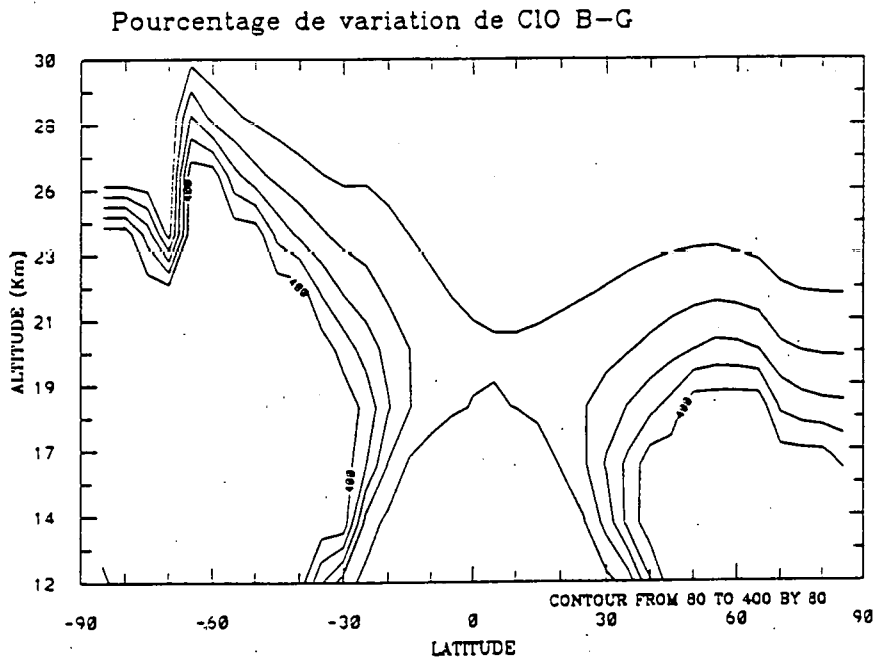
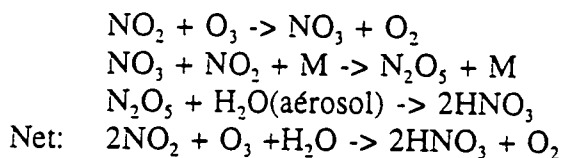


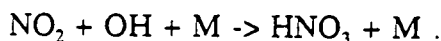
Figure 5.4b. Distribution bidimensionnelle de ClO en période de faible activité volcanique (juin).

5.3.2.4. Le radical hydroxyle (OH)

Comme conséquence de la conversion hétérogène des oxydes d'azote en acide nitrique, la concentration des radicaux OH augmente. En effet, la conversion hétérogène de NO<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> qui peut être résumée par la chaîne suivante:



ne consomme pas de OH; contrairement à la conversion homogène:



Si la conversion hétérogène devient plus importante que la conversion homogène, il y aura nécessairement une augmentation de la concentration de OH. Les figures 5.5a et 5.5b montrent cette augmentation de la concentration des radicaux OH qui peut atteindre un facteur 5 pendant l'hiver de chaque hémisphère, aux hautes latitudes. La réaction hétérogène 5.B contribue aussi indirectement dans l'augmentation de la concentration de OH surtout dans les régions subpolaires, comme le montrent les figures 5.5a et 5.5b, pendant l'hiver de chaque hémisphère. En effet HOCl formé par cette réaction 5.B est photodissocié (surtout dans les régions subpolaires pendant l'hiver de chaque hémisphère) pour produire du OH et Cl. Dans les régions où règne la nuit polaire (l'hiver de chaque hémisphère), il n'y a pas de production de OH.

5.3.2.5. L'ozone (O<sub>3</sub>)

La chimie hétérogène conduit à une augmentation de la concentration de O<sub>3</sub>, comme le montrent les figures 5.6a et 5.6b. Cela est dû surtout à la diminution de la concentration des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Donc, les réactions chimiques qui détruisent O<sub>3</sub> en présence des NO<sub>x</sub> seront ralenties, ce qui conduit à une augmentation de la concentration de O<sub>3</sub> dans la stratosphère (réactions 25 et 28, voir annexe 1). Cette augmentation est surtout localisée aux hautes latitudes pendant la saison d'été. C'est, en effet, lorsque l'ensoleillement est maximal que l'ozone est le plus sensible à la présence des oxydes d'azote. Dans les tropiques, où il est produit, l'ozone est stable et est moins sensible à l'action directe des NO<sub>x</sub>. D'autre part, l'effet du chlore actif se manifeste surtout durant la saison d'hiver et conduit à une réduction de la concentration d'ozone. Cet effet, bien que significatif n'est pas suffisant pour contrebalancer totalement l'effet positif des NO<sub>x</sub>. Nous avons représenté l'augmentation de la colonne de O<sub>3</sub> dans les figures 5.7a et 5.7b. Nous constatons que l'ozone augmente d'une manière sensible aux hautes latitudes pendant la saison d'été. Cette augmentation atteint plus de 9% dans l'hémisphère sud près du pôle et plus de 11% dans l'hémisphère nord près du pôle. Par contre près de l'équateur l'augmentation de O<sub>3</sub> ne dépasse pas 2%.



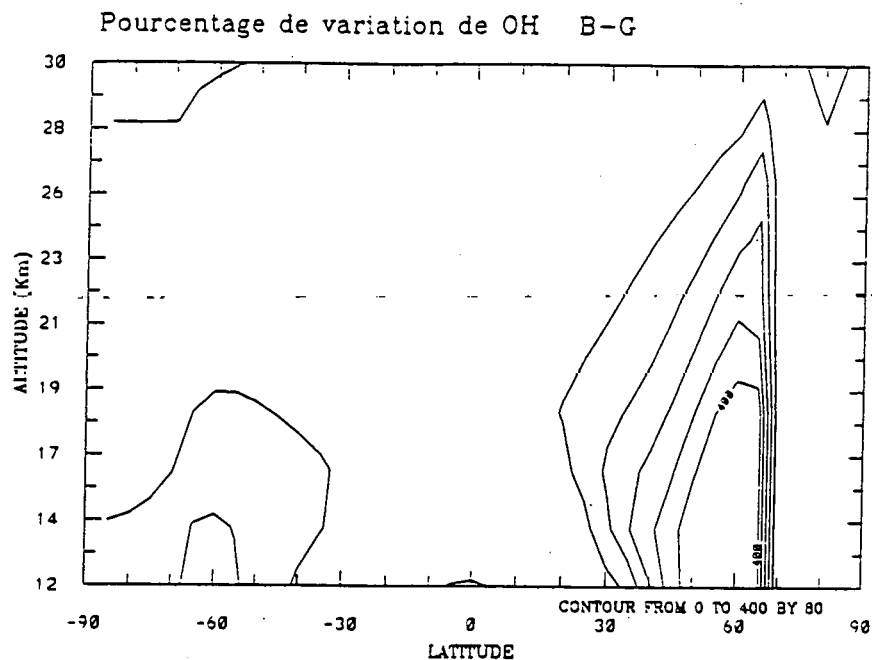


Figure 5.5a. Distribution bidimensionnelle de OH en période de faible activité volcanique (décembre).

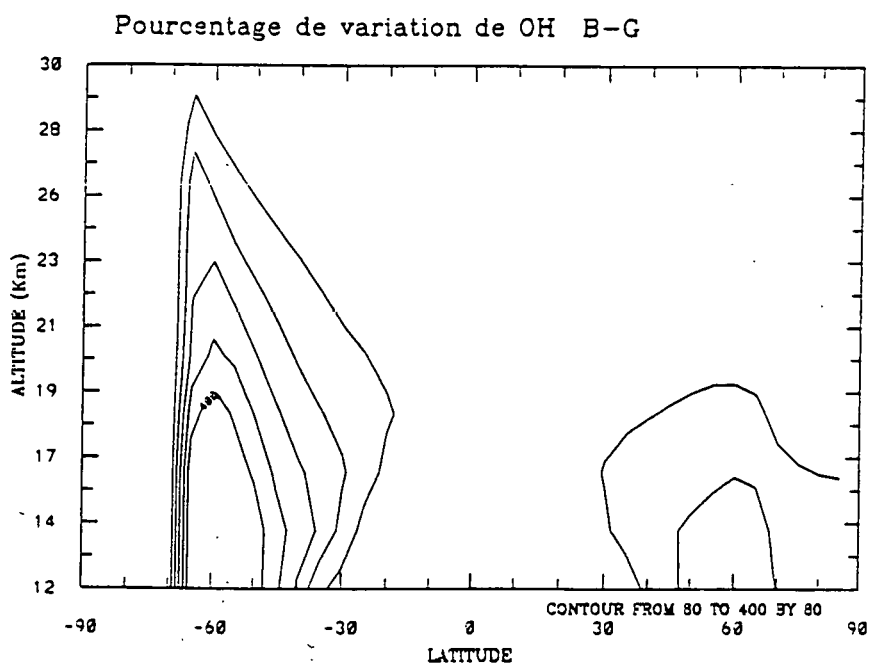


Figure 5.5b. Distribution bidimensionnelle de OH en période de faible activité volcanique (juin).

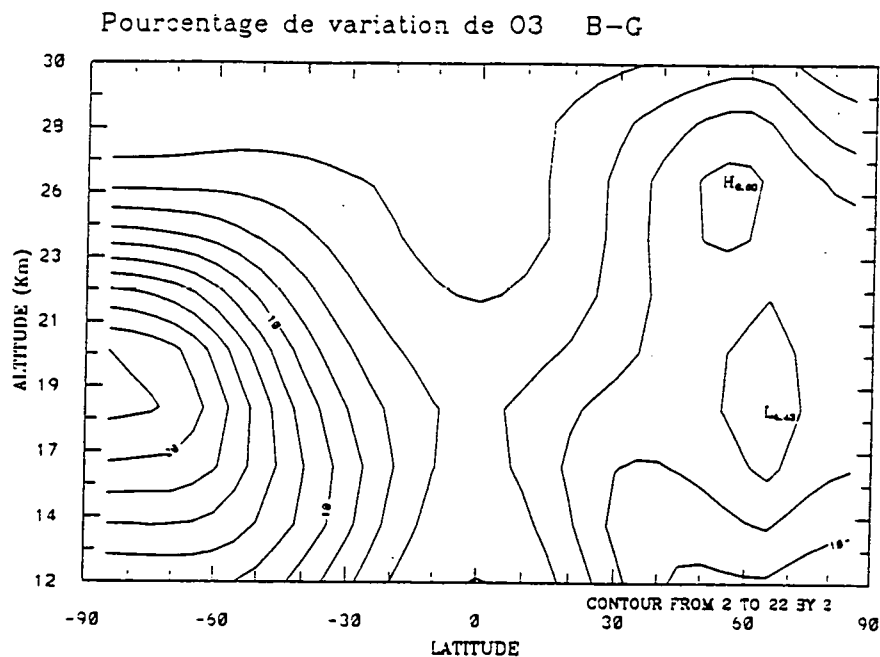


Figure 5.6a. Distribution bidimensionnelle de O<sub>3</sub>, en période de faible activité volcanique (décembre).

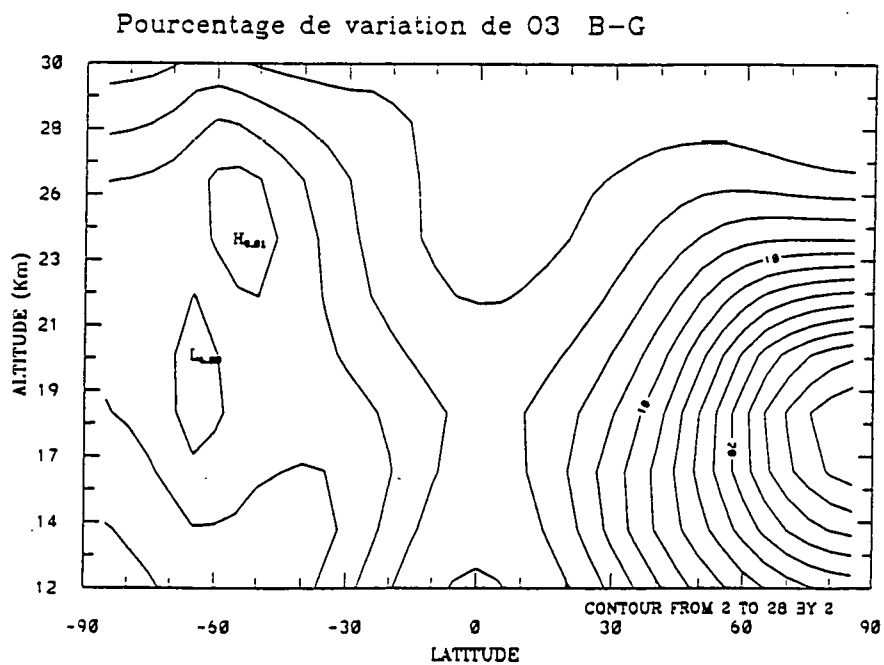


Figure 5.6b. Distribution bidimensionnelle de O<sub>3</sub>, en période de faible activité volcanique (juin).

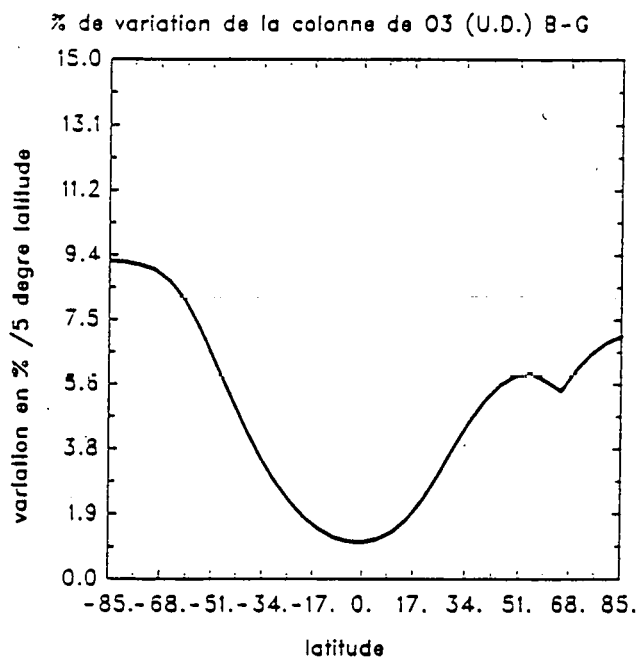


Figure 5.7a. Variation de la colonne de O<sub>3</sub> en fonction de la latitude en période de faible activité volcanique (décembre).

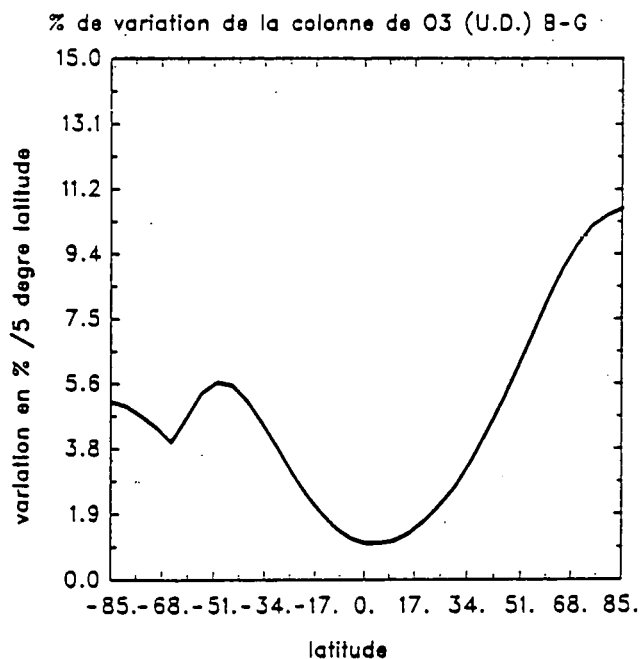


Figure 5.7b. Variation de la colonne de O<sub>3</sub> en fonction de la latitude en période de faible activité volcanique (juillet).

## 5.4. Perturbations volcaniques

### 5.4.1. Réchauffement de la stratosphère et effet dynamique

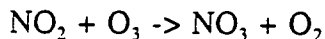
Cet effet est surtout lié à une grande éruption volcanique qui injecte une grande quantité de soufre dans la basse stratosphère. Une fois que le nuage volcanique a atteint la basse stratosphère, il va permettre l'absorption des radiations solaires de courte longueur d'onde, surtout par le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub> lors de la photodissociation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), voir Okabe (1978) et par l'absorption des radiations infra-rouges terrestres par les aérosols sulfatés. De ce fait, il y aura une augmentation de la température (0,06-0,22 °K/jour, comme le montre par leur modèle Tie et al., 1994). En se fondant sur des données de mesures des satellites, qui ont suivi l'évolution du nuage volcanique émis lors de l'éruption de Mount Pinatubo, Labitzke et McCormick (1992) ont constaté une augmentation de la température de 2-3 °K dans la couche stratosphérique qui contenait les aérosols sulfatés volcaniques; ces observations ont été confirmées par des mesures par ballon à Natal en Brésil (6°S, 35°W). Ce réchauffement produit une circulation méridionale ascendante qui part des tropiques vers les régions polaires et qui dure quelques mois (3-4 mois selon Labitzke et McCormick, 1992; 1 an d'après Tie et al., 1994) après la formation des aérosols sulfatés dans le nuage volcanique [Michelangeli et al., 1989; Schoeberl et al., 1993; Brasseur et Granier, 1992].

### 5.4.2. Effets radiatifs sur la photolyse

Lors d'une éruption volcanique intense, le nuage volcanique injecté dans la basse stratosphère est constitué essentiellement de SO<sub>2</sub> durant les premiers mois qui suivent l'éruption. Ce nuage va modifier les processus de photodissociation surtout pour les composés chimiques se trouvant au-dessous de ce nuage volcanique [Bekki et al., 1993]. Après la conversion de SO<sub>2</sub> en aérosols sulfatés qui se dispersent dans l'ensemble du globe (la couche de Junge), ces derniers rétrodiffusent le rayonnement solaire et donc modifient les taux de photodissociation moléculaire des constituants chimiques résidant dans la basse stratosphère [Michelangeli et al., 1989; Pitari et Rizi, 1993].

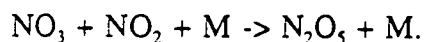
### 5.4.3. Effets chimiques

A la suite d'une éruption volcanique intense, il y a toujours un apport en aérosols sulfatés. Ces derniers favorisent d'avantage le déroulement des réactions chimiques hétérogènes 5.A et 5.B. Ainsi, nous devons nous attendre, d'une part, à un accroissement de la production de HNO<sub>3</sub>, de ClOH et de OH et d'autre part à une diminution de la concentration de O<sub>3</sub>. Ces variations des principaux composés chimiques de l'atmosphère seront expliquées en détail dans le chapitre 6. La perte de O<sub>3</sub>, suite à une éruption volcanique intense, ne va pas s'amplifier indéfiniment avec le temps. Mais, les processus chimiques de saturation deviendront dominants et constitueront le facteur limitant de la destruction de O<sub>3</sub>. En effet, il y aura une inhibition de la réaction



vu la diminution de la concentration de O<sub>3</sub>. Ce qui empêchera la production de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> selon la

réaction



Ainsi, la réaction chimique hétérogène 5.A responsable de la conversion des  $\text{NO}_x$  en  $\text{HNO}_3$  devient inefficace, ceci est une conséquence immédiate de cette saturation chimique.

## 5.5. Conclusions

La présence des aérosols sulfatés dans la stratosphère, pendant les périodes de faible activité volcanique, provoque une diminution de la concentration stratosphérique des  $\text{NO}_x$ . Les réactions chimiques hétérogènes induisent, en effet, une conversion des  $\text{NO}_x$  en acide nitrique. Cette diminution des  $\text{NO}_x$  provoque également une augmentation de la concentration de ClO ainsi que celle de OH. La perte des  $\text{NO}_x$  dans la basse stratosphère engendre une augmentation de la concentration de l'ozone ( $\text{O}_3$ ), surtout aux hautes latitudes pendant l'été.

## **Chapitre 6**

# **Perturbations atmosphériques par les composés soufrés**

## 6.1. Introduction

L'atmosphère est sujette à des perturbations de différentes natures et de différentes origines. Parmi ces perturbations, citons celles liées aux activités humaines (telles que les émissions de polluants atmosphériques par les activités industrielles et par le trafic aérien), et les perturbations d'origine naturelle (telles que les nuages de constituants chimiques émis lors de grandes éruptions volcaniques). Il faut noter que ces perturbations atmosphériques n'influencent pas les espèces chimiques quasi-inertes, comme  $N_2$ ,  $O_2$  et Ar, (voir Crutzen et Zimmermann, 1991). Par contre, elles peuvent avoir un effet sur les espèces chimiques en trace dans l'atmosphère, comme nous le constaterons dans ce qui suit.

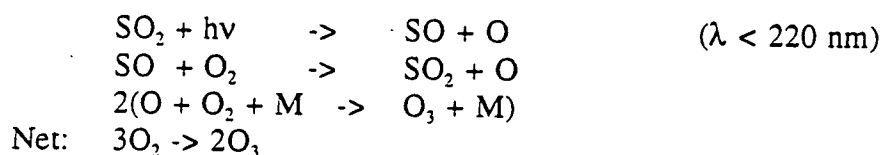
Dans ce chapitre, nous allons examiner, à l'aide de notre modèle bidimensionnel, l'impact du soufre atmosphérique (d'origine humaine et d'origine volcanique) sur la composition chimique de la stratosphère (et éventuellement de la troposphère), en envisageant aussi le rôle des ions négatifs qui présentent plus d'affinité chimique avec les composés soufrés que les ions positifs. La première question qui sera abordée est celle de l'impact d'une injection d'un nuage volcanique formé principalement de  $SO_2$  sur la concentration de l'ozone. La deuxième question qui sera étudiée dans ce chapitre concerne l'effet des processus chimiques hétérogènes se produisant à la surface des aérosols sulfatés d'origine volcanique sur le comportement des principaux composés chimiques de l'atmosphère. Un troisième problème qui sera envisagé est l'effet des émissions du soufre anthropique sur la composition chimique des constituants soufrés de l'atmosphère actuelle. Dans la quatrième application, nous essaierons de reconstituer l'atmosphère de la terre pendant la période préindustrielle lorsque les sources anthropiques étaient négligeables. Cela permettra d'estimer l'évolution des constituants soufrés et des principaux composés chimiques de l'atmosphère tels que l'ozone ( $O_3$ ). De même, nous déterminerons comment la teneur en composés soufrés a influencé la composition des ions négatifs, depuis cette période passée. La cinquième et dernière application consiste à prendre en considération l'effet du trafic aérien, et plus particulièrement des émissions de gaz polluants (notamment  $SO_2$ ) de l'atmosphère par les moteurs des avions. Dans les parties qui suivent, nous ferons référence à certaines réactions chimiques, uniquement par leurs numéros, afin d'interpréter nos résultats: l'identification de ces réactions chimiques est immédiate à partir de l'annexe 1.

## 6.2. Perturbations volcaniques

Deux types de simulations ont été effectuées dans le but d'évaluer les perturbations dues, premièrement, aux processus chimiques en phase homogène qui se déroulent pendant les 3 premiers mois qui suivent une éruption volcanique; la deuxième perturbation considérée tient compte de l'effet des processus chimiques hétérogènes se déroulant sur les surfaces des particules des aérosols sulfatés d'origine volcanique présents dans la stratosphère.

### 6.2.1. Perturbation de la chimie homogène

La production de l'ozone en phase gazeuse est possible selon un cycle catalytique faisant intervenir le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Ce cycle catalytique a été décrit pour la première fois par Crutzen et Schmailzl (1983):



Pour que ce cycle puisse favoriser la production de O<sub>3</sub>, il faut que la concentration de SO<sub>2</sub> soit très élevée et localisée à des altitudes où la photodissociation de ce gaz soit efficace. Ces conditions peuvent être remplies lors d'une grande éruption volcanique, puisque dans ces conditions, des quantités importantes de SO<sub>2</sub> sont introduites dans la basse stratosphère.

Dans cette simulation, nous allons montrer que les composés soufrés à l'état gazeux, et en particulier SO<sub>2</sub>, peuvent avoir un effet sur la concentration de O<sub>3</sub> dans la basse stratosphère. Dans ce but, nous avons simulé dans notre modèle l'impact d'une injection volcanique (de type Pinatubo, aux Philippines). Ce nuage contient 15 Tg de SO<sub>2</sub> [Brasseur et Granier, 1992; Bluth et al., 1992; MacCormick et Veiga, 1992], et est localisé, dans notre modèle entre les latitudes 5 °S à 15 °N et entre les altitudes 18 km et 25 km. L'éruption volcanique du volcan Pinatubo s'est produite entre les 12 et 15 juin 1991, voir Bekki et al. (1993). Certaines simplifications ont été considérées dans cette simulation, comme par exemple une homogénéisation instantanée des émissions de SO<sub>2</sub> dans la grille abritant le nuage volcanique. Les processus chimiques hétérogènes ont été négligés dans cette première simulation, mais seront pris en compte ultérieurement. En effet, il semble que pendant les 3 mois qui suivent l'éruption, l'effet de la chimie homogène sur la variation de la concentration de O<sub>3</sub> soit important vis-à-vis de celui des aérosols [Bekki et al., 1993]. De même, nous avons négligé le réchauffement radiatif par les aérosols puisque nous supposons que le SO<sub>2</sub> ne se transforme que lentement en aérosols sulfatés durant les premiers mois qui suivent l'éruption volcanique.

Le dioxyde de soufre absorbe la radiation fortement entre 180 et 235 nm, faiblement entre 260 et 340 nm et très faiblement entre 340 et 390 nm [Okabe, 1978]. Une des conséquences de cette absorption radiative par le SO<sub>2</sub> est une réduction de la photodissociation de O<sub>2</sub> au-dessous de ce nuage volcanique qui, selon Bekki et al. (1993) et Tie et al. (1994), pourrait atteindre 50%. Ceci conduit à une diminution de la production d'ozone (et donc de sa concentration) qui doit



être prise en compte dans le calcul.

Le terme de production de l'oxygène atomique P(O) dans le cycle catalytique que nous avons vu ci-dessus est:

$$P(O) = J(\text{SO}_2) [\text{SO}_2] + k [\text{SO}] [\text{O}_2]$$

avec,  $J(\text{SO}_2)$  coefficients de photodissociation de  $\text{SO}_2$  ( $\text{s}^{-1}$ ), et  $[\text{X}]$  concentration de X (moléc.  $\text{cm}^{-3}$ ).

Or, le composé chimique SO est en équilibre photochimique avec  $\text{SO}_2$ , de sorte que la production de  $\text{SO}_2$  est égale à la perte de SO:

$$J(\text{SO}_2) [\text{SO}_2] = k [\text{SO}] [\text{O}_2]$$

d'où 
$$P(O) = 2 J(\text{SO}_2) [\text{SO}_2]$$

De plus, puisque l'oxygène atomique est en équilibre photochimique immédiat avec l'ozone, la production d'oxygène (O) conduit à une production supplémentaire d'ozone:

$$P(\text{O}_3) = 2 J(\text{SO}_2) [\text{SO}_2]$$

Les sections efficaces d'absorption de  $\text{SO}_2$  utilisées dans cette simulation sont celles de Warneck et al. (1964).

#### 6.2.1.1. Résultats et discussions

La variation de la concentration de l'ozone lors de cette perturbation atmosphérique est représentée sur la figure 6.1a. Nous notons une augmentation de la concentration de  $\text{O}_3$  qui peut atteindre une valeur maximale de 7% vers 24-25 km d'altitude près de l'équateur pendant le mois de juillet. Cette augmentation de la concentration de  $\text{O}_3$  est due à l'augmentation de la concentration de  $\text{SO}_2$  dans ces régions étudiées. Quant à la diminution de la concentration de  $\text{O}_3$  au-dessous de 20 km d'altitude, elle ne dépasse pas 5% et est due à la diminution des coefficients de photodissociation de  $\text{O}_2$  au-dessous du nuage volcanique (due à l'absorption radiative de  $\text{SO}_2$ ). Les observations (TOMS) qui ont suivi cette éruption volcanique du Mount Pinatubo ont montré que la colonne d'ozone a augmenté de 2% en juillet dans les tropiques, voir Schoeberl et al. (1993). Ces mesures valident les résultats de notre modèle, voir figure 6.1b. En effet nous avons calculé une augmentation de la colonne d'ozone qui va de 1,6% (1,61%) à 2,0% (2,03%) entre 15 °S et 15 °N, voir tableau 6.1. Ces observations par TOMS [Schoeberl et al., 1993; Kinne et al., 1992] ont montré une augmentation dans la colonne de  $\text{O}_3$  de 5 UD (unité dobson) dans les tropiques. Cette valeur est proche de la notre qui est égale à 4,8 UD. Quant à Bekki et al. (1993), ils ont calculé une augmentation de 5,4 UD. Il faut dire que les observations ont aussi montré des diminutions de la colonne d'ozone dans les tropiques de 1% pendant le mois de août (1991 c'est à dire 2 mois après l'éruption de Mt Pinatubo) et de 3% à 4% durant le mois suivant (septembre 1991) [Schoeberl et al., 1993 et Bekki et al., 1993]. Dans cette première simulation volcanique, notre modèle ne montre pas de telles diminutions de la colonne d'ozone puisque,

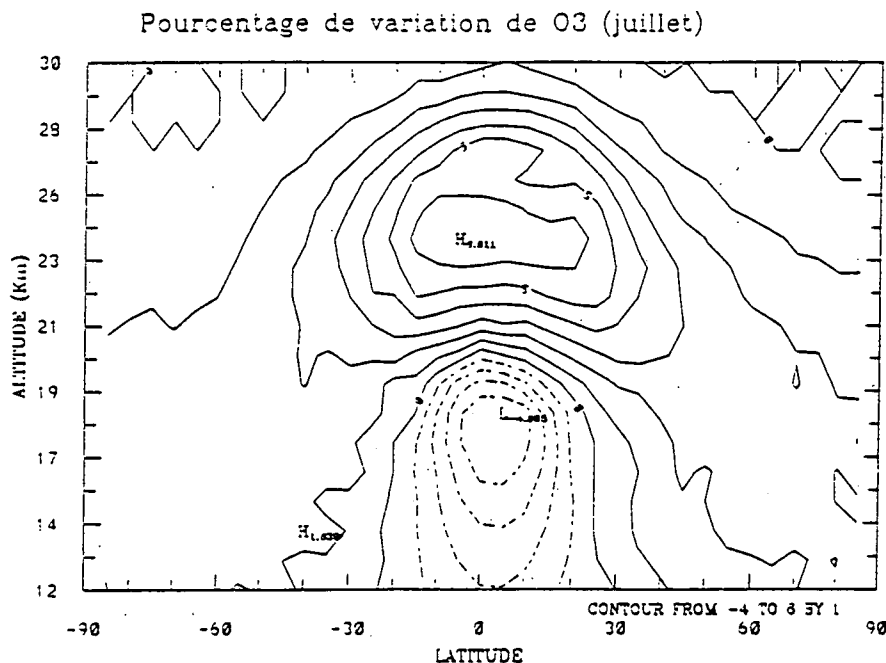


Figure 6.1a. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> en réponse à une injection atmosphérique de SO<sub>2</sub> liée à l'éruption volcanique du Mt Pinatubo (effets dûs à la chimie en phase homogène).

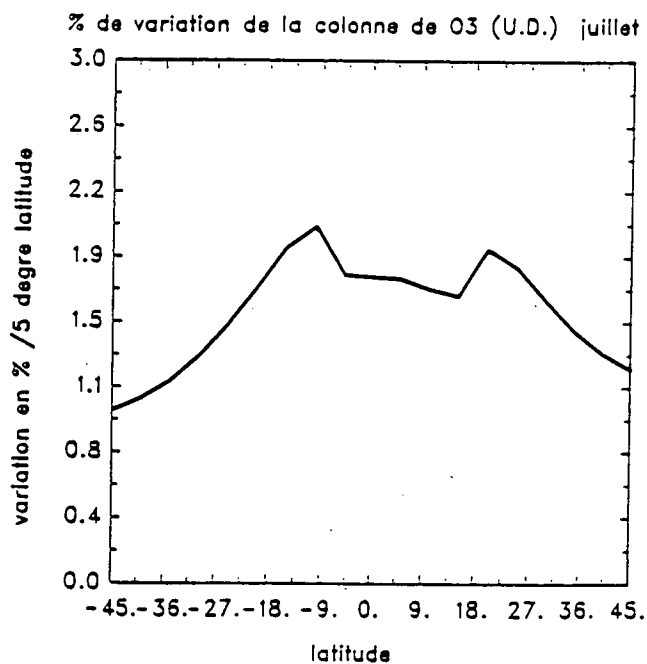


Figure 6.1b. Variation de la colonne de O<sub>3</sub> en réponse à une injection atmosphérique de SO<sub>2</sub> liée à l'éruption volcanique du Mt Pinatubo (effets dûs à la chimie en phase homogène).

## 6.2 Perturbations volcaniques: phase homogène

comme nous l'avons dit auparavant, nous avons négligé les impacts radiatifs et dynamiques du nuage et nous nous sommes limités aux processus chimiques en phase homogène au sein du nuage volcanique. Cependant, des études théoriques ont montré que l'ozone a diminué sous l'effet d'une circulation de Hadley renforcée par le réchauffement produit par le nuage volcanique [Brasseur et Granier, 1992 et Tie et al., 1994].

Tableau 6.1. Variations de la colonne d'ozone dans les tropiques (unité dobson)

Latitude	Témoin, données sans nuage volcanique	Simulation présence de nuage volcanique	Différence en UD (unité dobson)	Variation de la colonne de O <sub>3</sub> en %
15 °S	263,3	268,3	5,0	1,9 (1,86)
10 °S	261,3	266,7	5,4	2,0 (2,03)
5 °S	261,3	266,0	4,7	1,8 (1,77)
0	263,5	268,1	4,6	1,7 (1,72)
5 °N	268,1	272,8	4,7	1,7 (1,72)
10 °N	274,3	279,0	4,7	1,7 (1,69)
15 °N	281,8	286,4	4,6	1,6 (1,61)
Moyenne	267,7	272,5	4,8	1,8 (1,76)

La durée de vie de SO<sub>2</sub> que nous avons calculée, lors de cette perturbation, est de 36 jours, ce qui est proche de la valeur déduite à partir des observations [Bluth et al., 1992] de 35 jours. Quant à Bekki et al.(1993), ils ont calculé une durée de vie pour le SO<sub>2</sub> de 45 jours. Sur la figure 6.2a, nous avons porté la variation de la concentration de O<sub>3</sub>, lorsqu'on ne tient pas compte de la réduction des coefficients de photodissociation de O<sub>2</sub> au-dessous du nuage volcanique. Nous constatons que dans ce cas, il n'y a pas de diminution de la concentration de O<sub>3</sub> au-dessous du nuage volcanique. Ce test va nous permettre de suivre le degré de variation atmosphérique de la concentration de O<sub>3</sub> à cette injection de SO<sub>2</sub>. Nous constatons que les variations de la concentration de O<sub>3</sub> sont plus importantes dans la stratosphère moyenne que dans la basse stratosphère. Cela s'explique par le fait que le temps de remplacement photochimique de O<sub>3</sub> (durée de vie) est de l'ordre de plusieurs mois dans la basse stratosphère tropicale, contre une semaine seulement dans la stratosphère moyenne. Il en résulte que les variations de la concentration de O<sub>3</sub> sont plus importantes dans la stratosphère moyenne que dans la basse stratosphère. L'augmentation maximale de O<sub>3</sub> est de 21% (un facteur 3 plus élevé que pour les résultats précédents). Comme conséquence de cette augmentation de la concentration de O<sub>3</sub>, la colonne de O<sub>3</sub> augmente dans les tropiques, voir figure 6.2b.

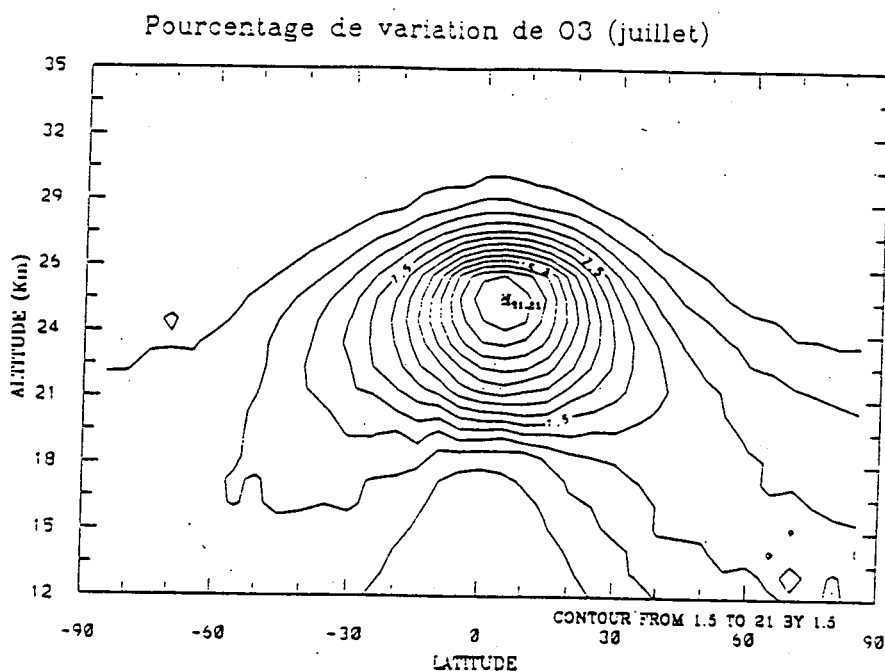


Figure 6.2a. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> (même condition que la figure 6.1a, mais sans tenir compte de la diminution des coefficients de photodissociation de O<sub>3</sub>).

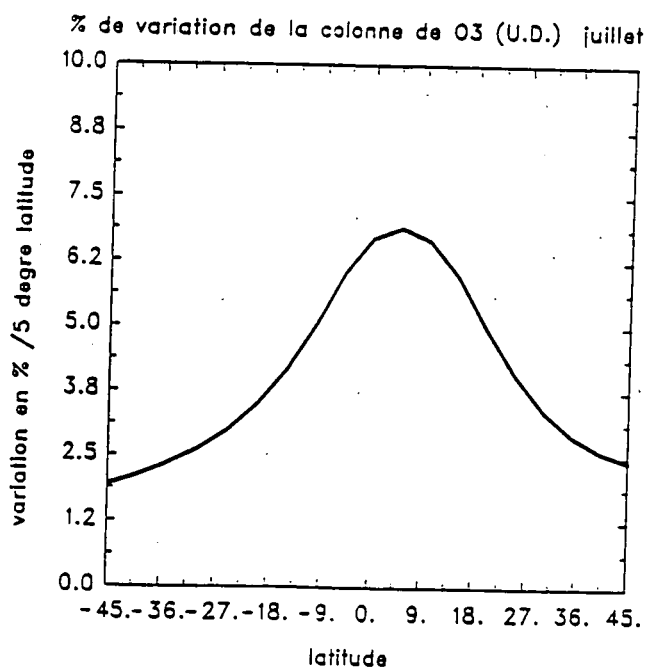


Figure 6.2b. Variation de la colonne de O<sub>3</sub> (même condition que la figure 6.1b, mais sans tenir compte de la diminution des coefficients de photodissociation de O<sub>3</sub>).

## 6.2 Perturbations volcaniques: phase homogène

Cette simulation nous a permis de démontrer que le dioxyde de soufre peut entraîner une production ou une perte (locale) de  $O_3$ , en phase gazeuse lorsque sa concentration ( $SO_2$ ) est très élevée. Cette variation de la concentration de  $O_3$  se fait en dehors de tous processus hétérogènes qui sont considérés comme les destructeurs principaux de l'ozone stratosphérique lorsque les aérosols sulfatés sont abondants.

### 6.2.2. Effet d'une éruption volcanique intense

Les constituants soufrés gazeux émis dans la basse stratosphère lors des éruptions volcaniques sont convertis en aérosols sulfatés. Ces aérosols sulfatés ont un impact important sur la chimie de la basse atmosphère. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la présence des aérosols sulfatés (d'origine volcanique) sur les principaux composés chimiques de la stratosphère. Nous allons limiter notre étude à l'hémisphère nord puisque, dans l'hémisphère sud, le rôle des aérosols pourrait être masqué par celui des nuages stratosphériques polaires qui dominent les processus chimiques hétérogènes dans cette partie de l'atmosphère. Nous avons vu au chapitre 5 que les aérosols sulfatés peuvent influencer la composition chimique de l'atmosphère par plusieurs processus physico-chimiques. Pour cette perturbation atmosphérique, nous avons adopté la distribution spatiale de la densité de surface des aérosols sulfatés (figure 6.3) donnée par la NASA pour des conditions volcaniques [Tie et al., 1994]: ces données se fondent sur des observations et représentent l'évolution de l'atmosphère après l'éruption de Mt Pinatubo. Il est généralement admis qu'à la suite de cette éruption 15 Tg de  $\text{SO}_2$  ont été injectés entre  $5^\circ\text{S}$  et  $15^\circ\text{N}$  et entre 18 km et 25 km d'altitude. Cela eut pour conséquence l'augmentation de la concentration des aérosols sulfatés surtout dans la basse stratosphère. L'éruption de Mt Pinatubo a eu lieu vers la mi-juin 1991, et les valeurs que nous avons calculées représentent les variations des concentrations des composés chimiques 24 mois et 30 mois après l'éruption de Mt Pinatubo pour la saison d'été (15 juin 1993) et la saison d'hiver (15 décembre 1993) respectivement.

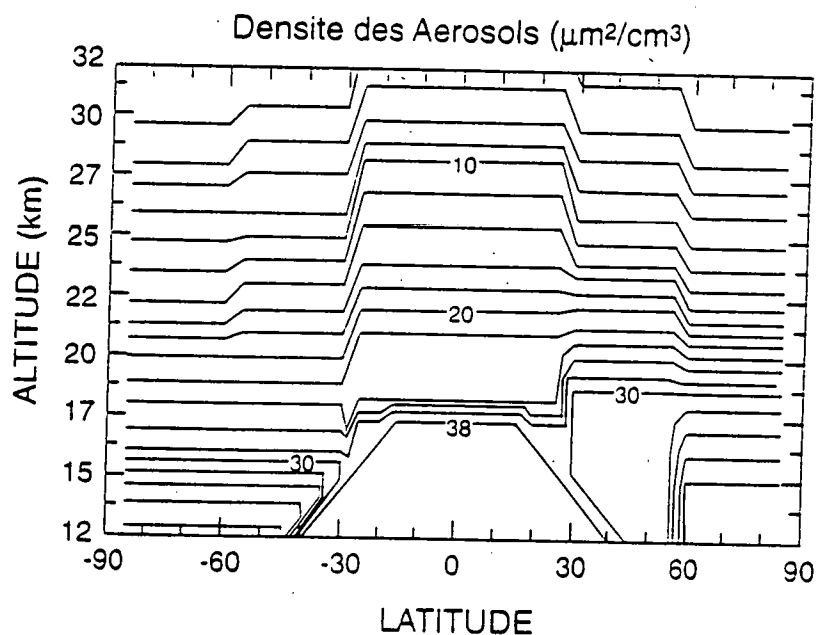
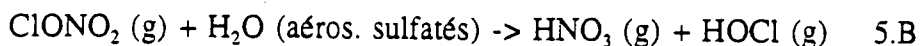
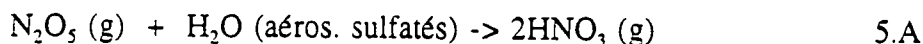


Figure 6.3. Distribution bidimensionnelle des aérosols sulfatés lors d'une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo.

6.2.2.1. Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ )

L'augmentation de la concentration des aérosols va accélérer la perte des  $\text{NO}_x$ : les réactions 5.A et 5.B (voir chapitre 5) vont être favorisées:



Dans cette partie (phase chimique hétérogène), les figures montrent les écarts en pourcentage entre les valeurs des constituants chimiques calculées dans une atmosphère ayant connu une grande éruption volcanique et les valeurs calculées au chapitre 5 (atmosphère en période de faible activité volcanique). Comme le montrent les figures 6.4a et 6.4b, cette diminution de la concentration des  $\text{NO}_x$  peut atteindre 90% dans les hautes latitudes en décembre (hémisphère nord). Ce résultat est cohérent avec les constatations de Coffey et Mankin (1993) qui ont trouvé une réduction de la concentration des  $\text{NO}_x$  de l'ordre de 70% dans la basse stratosphère aux latitudes moyennes plusieurs mois (7 mois) après l'apparition des aérosols volcaniques provenant de l'éruption de Mt Pinatubo.

6.2.2.2. L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )

En raison de la diminution de la concentration des  $\text{NO}_x$  via les processus hétérogènes, une augmentation de la concentration de l'acide nitrique est obtenue comme le montre les figures 6.5a et 6.5b. Cette production de  $\text{HNO}_3$  est maximale en décembre dans l'hémisphère nord car la perte par photodissociation de  $\text{HNO}_3$  est faible durant cette période. Cette augmentation peut atteindre 50% (par rapport à une atmosphère en période de faible activité volcanique) aux hautes latitudes. Ce pourcentage est proche du résultat obtenu par Koike et al. (1994): une augmentation de 40% de  $\text{HNO}_3$  à partir des observations faites à la surface (Lauder, New Zealand). De même Fahey et al. (1993) ont observé, à partir de l'avion ER-2 de la NASA (jusqu'à 20 km d'altitude), une réduction considérable dans le rapport  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ , avec  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$  et  $\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{N} + \text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5$ , aux niveaux des latitudes moyennes stratosphériques lors de l'expérience AASE II (Airborne Arctic Stratospheric Expedition II) pendant la période s'étalant entre septembre 1991 et mars 1992.

## 6.2.2.3. Monoxyde de chlore (ClO)

Nous avons vu au chapitre 5 que la perte des  $\text{NO}_x$  favorise une production du radical ClO. Les figures 6.6a et 6.6b montrent cette augmentation de la concentration de ClO surtout dans les régions polaires et subpolaires pendant la saison d'hiver où la photodissociation de  $\text{HNO}_3$ , qui représente une source chimique pour les  $\text{NO}_x$ , est faible. Cette augmentation de la concentration de ClO peut atteindre 400% (par rapport à une atmosphère en période de faible activité volcanique) dans les régions polaires en décembre dans l'hémisphère nord. Ce résultat est en accord avec les observations de Fahey et al. (1993) qui ont observé une augmentation dans le rapport  $\text{ClO}/\text{Cl}_y$  en présence d'aérosols volcaniques, avec  $\text{Cl}_y = \text{Cl} + \text{ClO} + \text{HOCl} + \text{HCl} +$

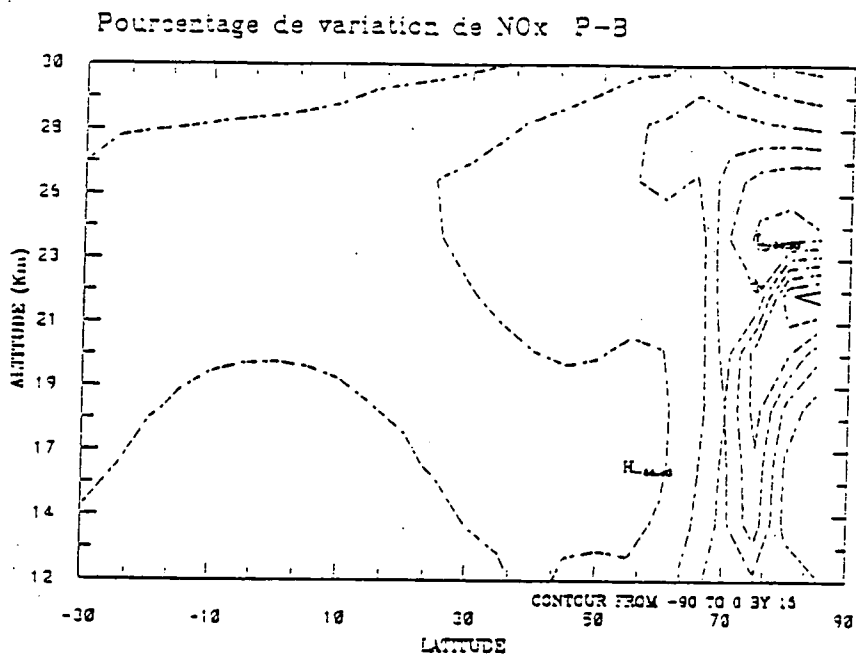


Figure 6.4a. Variation bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (décembre).

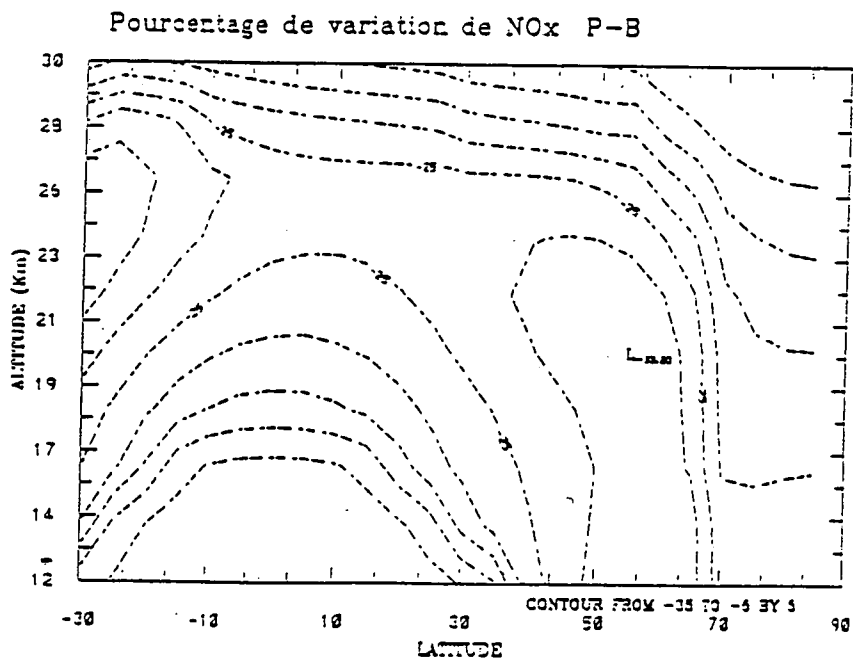


Figure 6.4b. Variation bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).



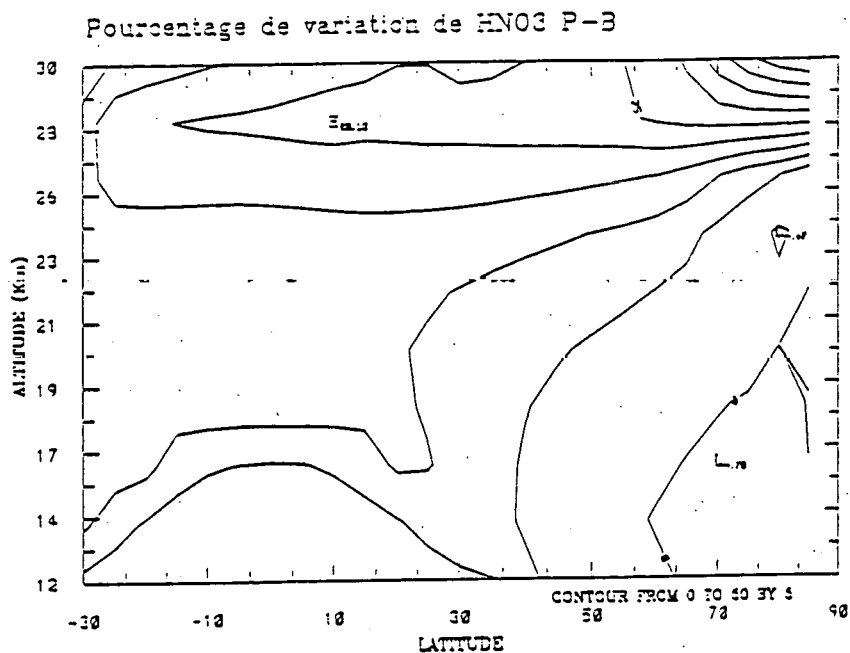


Figure 6.5a. Variation bidimensionnelle de HNO<sub>3</sub>, suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (décembre).

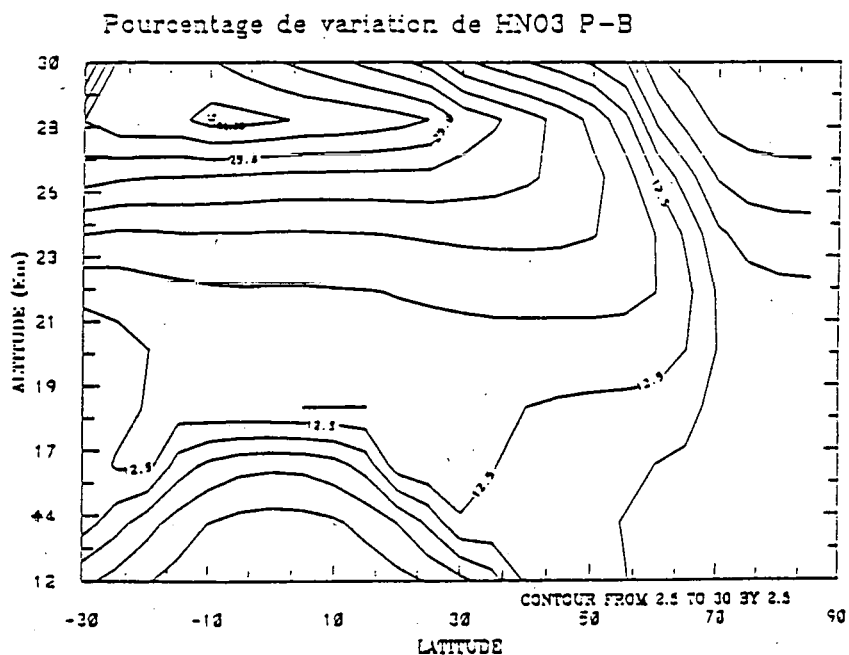


Figure 6.5b. Variation bidimensionnelle de HNO<sub>3</sub>, suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).

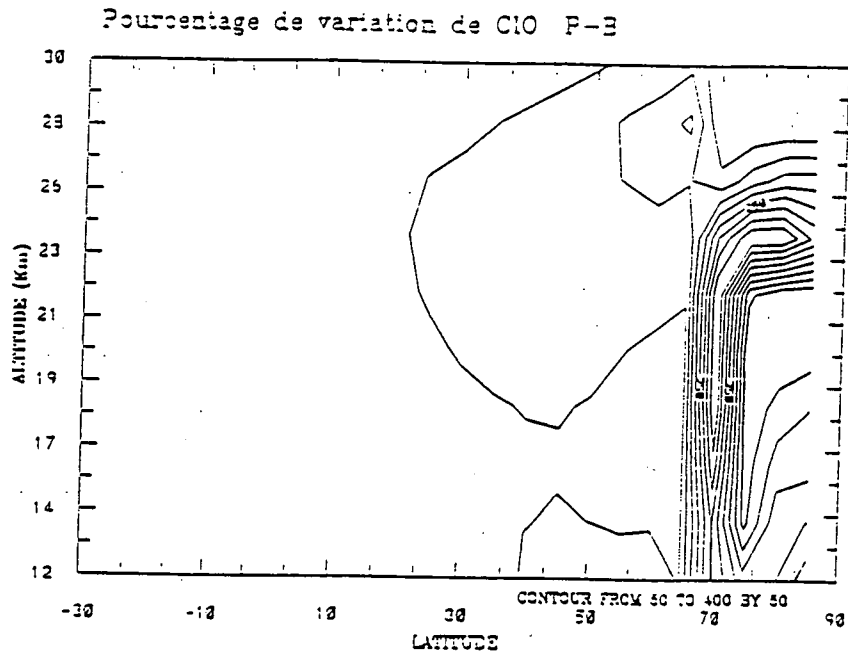


Figure 6.6a. Variation bidimensionnelle de ClO suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (décembre).

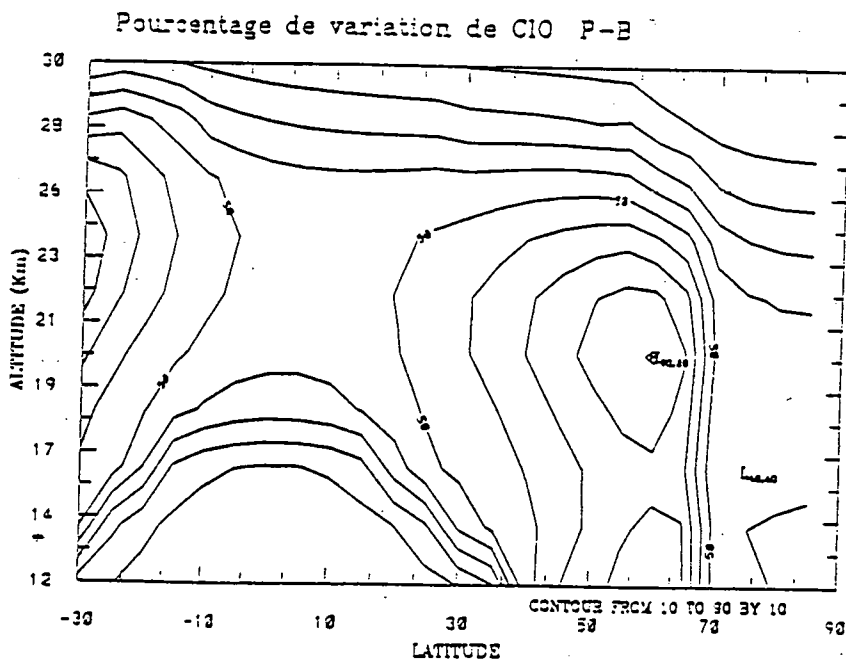


Figure 6.6b. Variation bidimensionnelle de ClO suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).

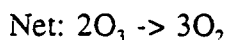
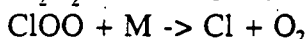
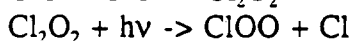
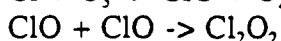
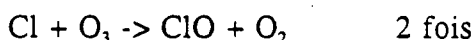
$\text{ClONO}_2 + \text{OCIO} + 2\text{Cl}_2\text{O}_2$  aux moyennes latitudes stratosphériques durant l'expérience AASE II (entre septembre 1991 et mars 1992).

#### 6.2.2.4. Le radical hydroxyle (OH)

La chimie hétérogène a aussi pour conséquence une augmentation de la concentration des radicaux OH, comme nous l'avons montré au chapitre 5. Cette augmentation est visible aux figures 6.7a et 6.7b. L'accroissement de la concentration de OH atteint 40% (par rapport à une atmosphère en période de faible activité volcanique) pendant l'hiver surtout dans les régions subpolaires.

#### 6.2.2.5. L'ozone ( $\text{O}_3$ )

Les figures 6.8a et 6.8b montrent une diminution de la concentration de  $\text{O}_3$  au-dessous de 23 km d'altitude. Ce résultat est différent de ceux qui ont été obtenus au chapitre 5 où la concentration de l'ozone augmentait avec la diminution de la concentration des  $\text{NO}_x$ . Cependant, dans le cas présent, il faut tenir compte du fait que la perte élevée des  $\text{NO}_x$  (jusqu'à 180% par rapport à une atmosphère sans aérosols) a pour conséquence une production significative des composés chlorés comme HOCl et ClO. Une fois HOCl photodissocié selon la réaction 91, les radicaux Cl et ClO détruisent une quantité appréciable d'ozone ( $\text{O}_3$ ) suivant un cycle catalytique:



Cette diminution de la concentration de  $\text{O}_3$  peut atteindre jusqu'à 7% en juin vers les 12-13 km d'altitude. Une telle diminution a été constatée par Grant et al. (1992), quelques mois (3-6 mois) après l'éruption de Mt Pinatubo, à Brazzaville en Congo (4°S, 15°E) et à 'Ascension Island' (6°N, 14°W). Au-dessus de 23 km d'altitude la concentration de l'ozone augmente, car l'effet du Cl et ClO n'est plus dominant et puisqu'une quantité appréciable de  $\text{NO}_x$ , qui détruit l'ozone ( $\text{O}_3$ ), a été convertie en acide nitrique. L'accroissement de la concentration d'ozone peut atteindre 6% (par rapport à une atmosphère en période de faible activité volcanique) dans les régions polaires et subpolaires en juin dans l'hémisphère nord. Nous avons résumé aux figures 6.9a et 6.9b les variations en pourcentage de la colonne d'ozone (par rapport à une atmosphère en période de faible activité volcanique). Nous constatons que la colonne d'ozone a diminué de presque 3,5% dans l'hémisphère nord à proximité des régions polaires en janvier et moins de 1% en juin dans ces mêmes régions près du pôle nord. Ceci est en accord avec les observations: une diminution de 2 à 4% de la colonne d'ozone dans l'hémisphère nord a été observée quelques mois après l'éruption du volcan Mt Pinatubo [Chandra, 1993]. En outre, nos résultats sont proches des données observées par le satellite (TOMS) et des mesures par ozonosondes (avant l'éruption et 2 mois après l'éruption) à Natal (Brasil). Chandra et Stolarski (1991) ont montré, à partir des observations (TOMS), que la colonne d'ozone a diminué de 5 à 6% pendant l'hiver 1982-1983 à la suite de l'éruption du volcan El Chichon en mars et avril 1982.

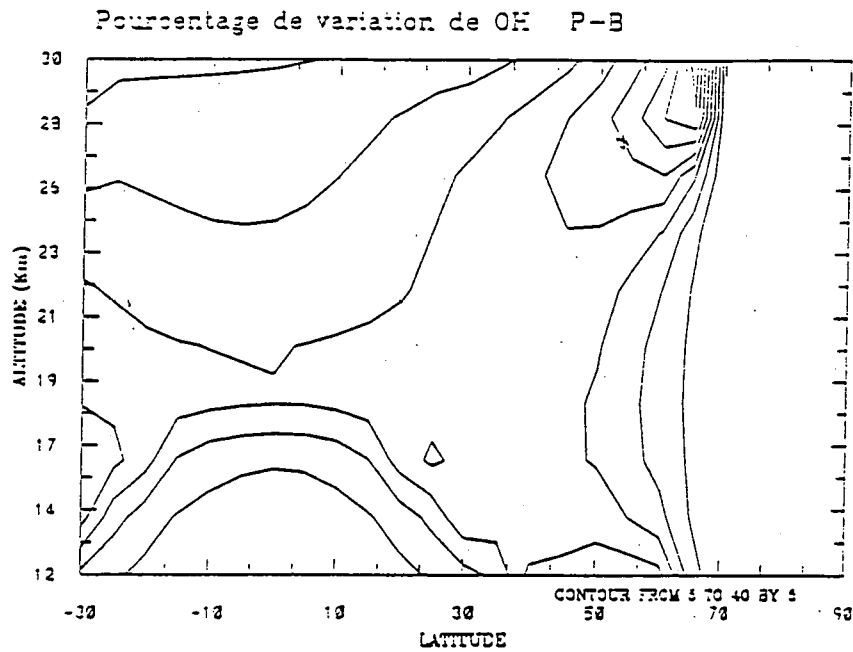


Figure 6.7a. Variation bidimensionnelle de OH suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (décembre).

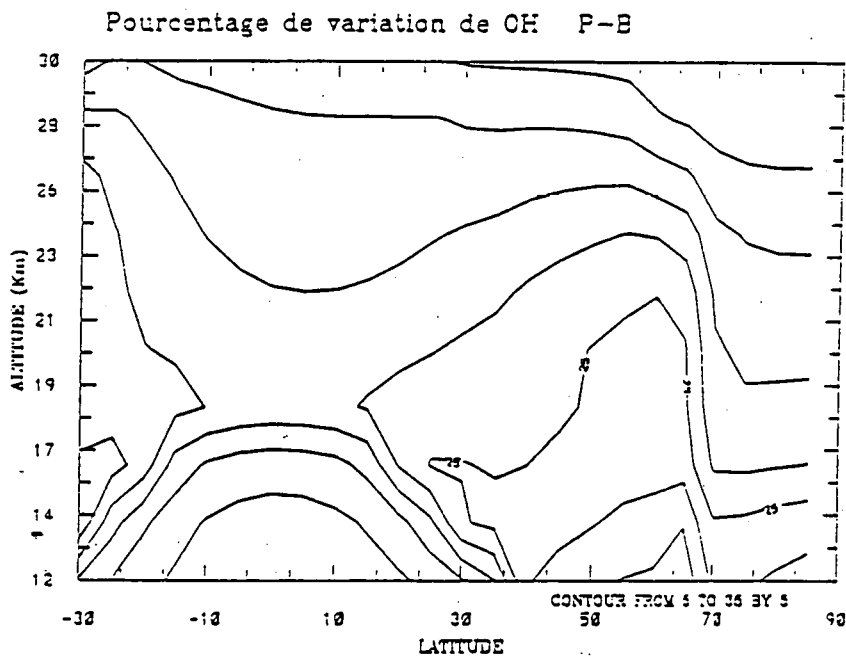


Figure 6.7b. Variation bidimensionnelle de OH suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).

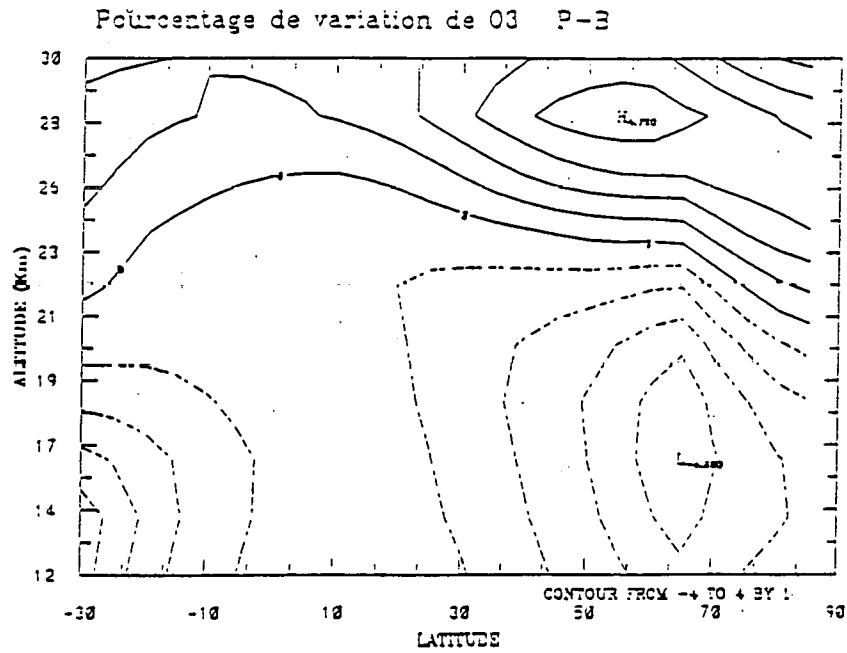


Figure 6.8a. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (décembre).

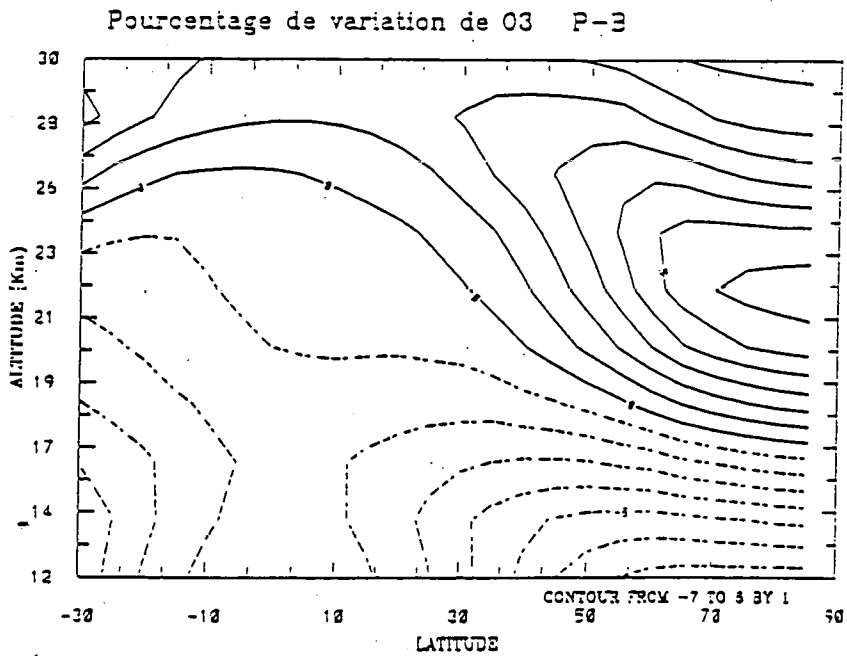


Figure 6.8b. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).

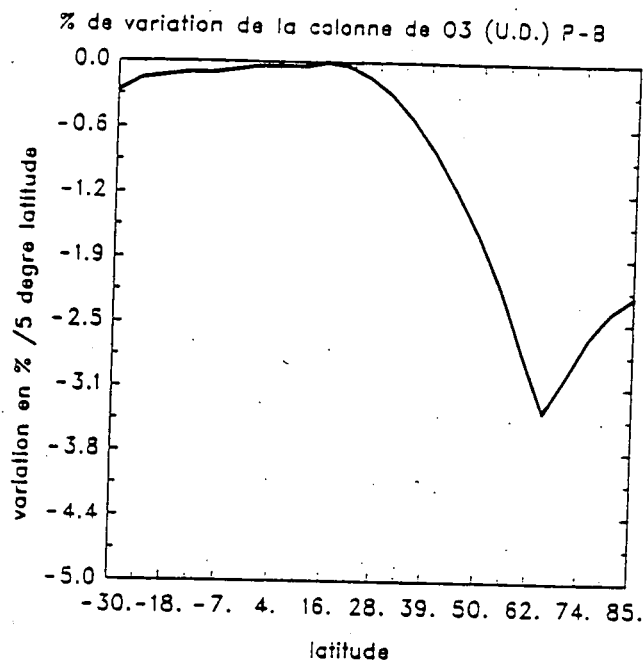


Figure 6.9a. Variation de la colonne de  $O_3$  suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (janvier).

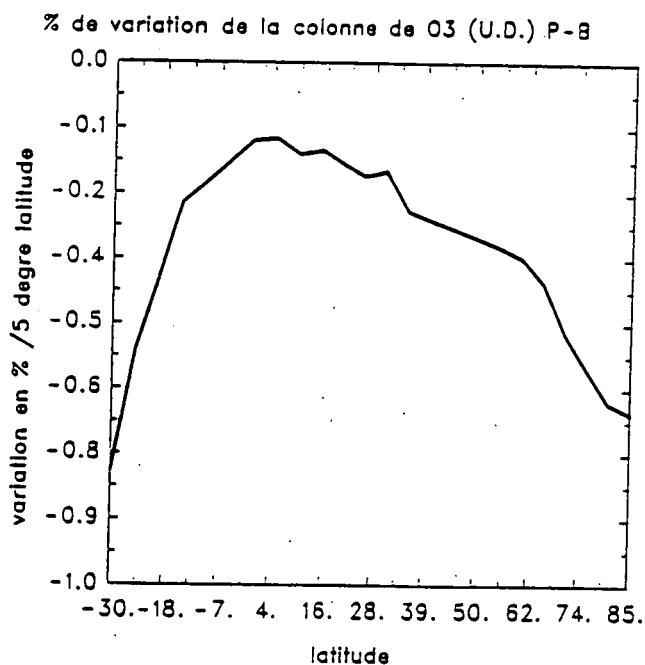


Figure 6.9b. Variation de la colonne de  $O_3$  suite à une éruption volcanique similaire à celle du volcan Mt Pinatubo (juin).

## 6.3. Perturbations liées à l'activité humaine

### 6.3.1. Impact des émissions industrielles

6.3.1.1. Effet de la suppression du soufre d'origine anthropique sur les composés soufrés dans une atmosphère actuelle

Dans cette simulation, nous avons supprimé les contributions anthropiques dans les émissions du soufre à la surface de la Terre. Ceci nous permettra d'estimer les concentrations des composés soufrés dans l'atmosphère pour des conditions naturelles.

6.3.1.2. Effet sur les composés soufrés neutres

6.3.1.2.1. *Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)*

Comme nous pouvons le constater sur la figure 6.10a, qui montre la variation de la concentration de SO<sub>2</sub> lorsqu'on supprime les flux anthropiques du soufre, la concentration du SO<sub>2</sub> a diminué de manière importante lors de cette simulation. En effet, ce sont les activités anthropiques qui émettent la plus grande quantité de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Cette diminution peut atteindre 90% surtout dans l'hémisphère nord, où le maximum d'émission anthropique se produit. La diminution de la concentration de SO<sub>2</sub> dans l'hémisphère sud est de l'ordre de 10% à 20%

6.3.1.2.2. *L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*

L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est formé, en phase gazeuse, à partir de l'oxydation de SO<sub>2</sub> par les radicaux OH. Comme la concentration de SO<sub>2</sub> a diminué, celle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diminue aussi, voir figure 6.10b qui présente presque la même allure que la figure 6.10a (diminution de 10% à 90%).

6.3.1.2.3. *Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)*

La concentration de CS<sub>2</sub> a diminué dans l'atmosphère comme le montre la figure 6.11. Cette diminution est due à la suppression des émissions anthropiques de soufre (CS<sub>2</sub>) qui sont plus abondants dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Au-delà de 20°N la diminution de CS<sub>2</sub> atteint 90% et au sud de 45°S la diminution de CS<sub>2</sub> ne dépasse pas 10%.

6.3.1.2.4. *L'oxysulfure de carbone (COS)*

Le COS est émis en grande partie par les activités industrielles. Sa concentration a donc diminué suite à la suppression des sources anthropiques du soufre dans l'atmosphère. La diminution de la concentration de COS est plus importante dans l'hémisphère nord (jusqu'à 85% dans la troposphère) que dans l'hémisphère sud (30% au sud de 50°S dans la troposphère), comme le montre la figure 6.12.

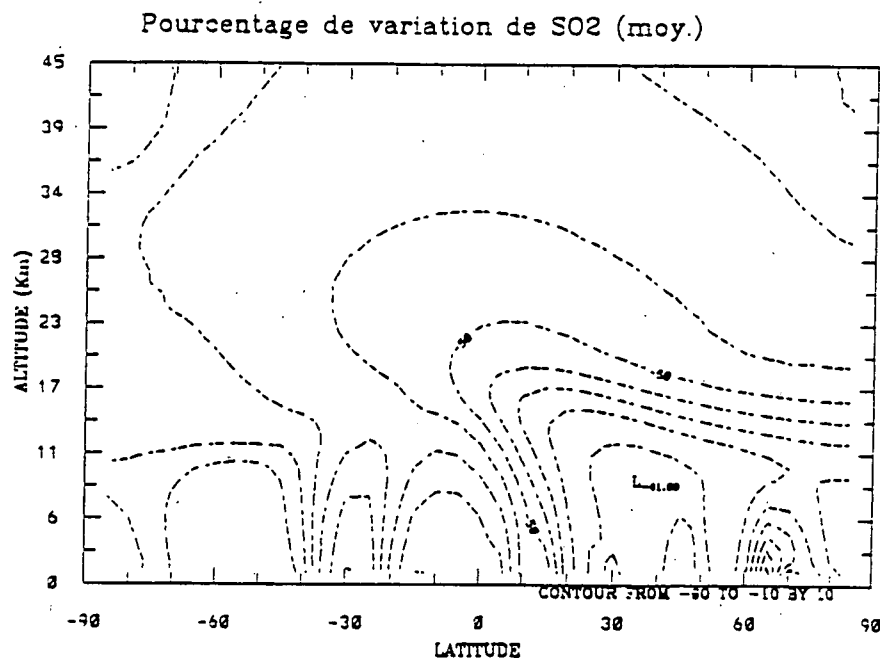


Figure 6.10a. Variation bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

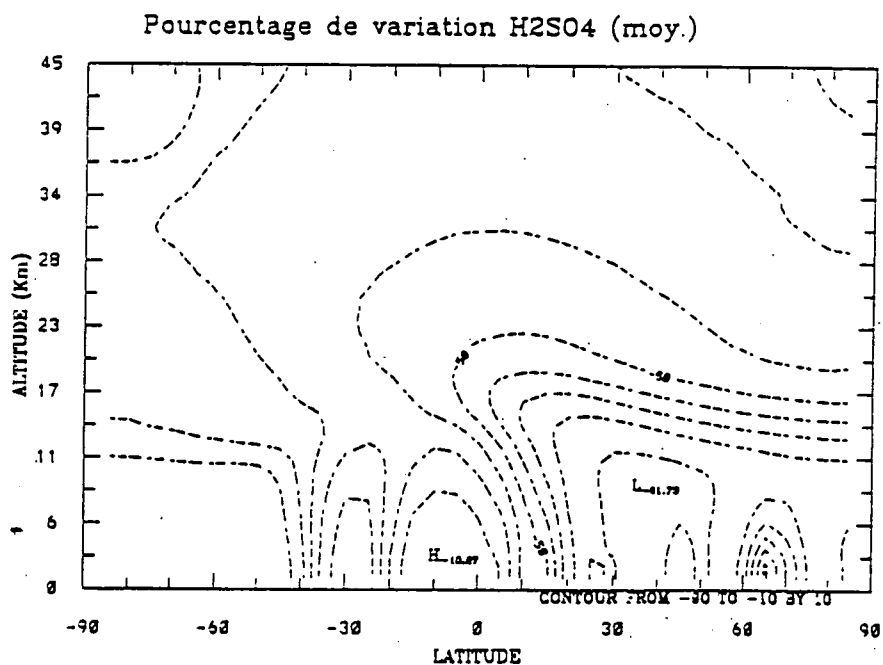


Figure 6.10b. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).



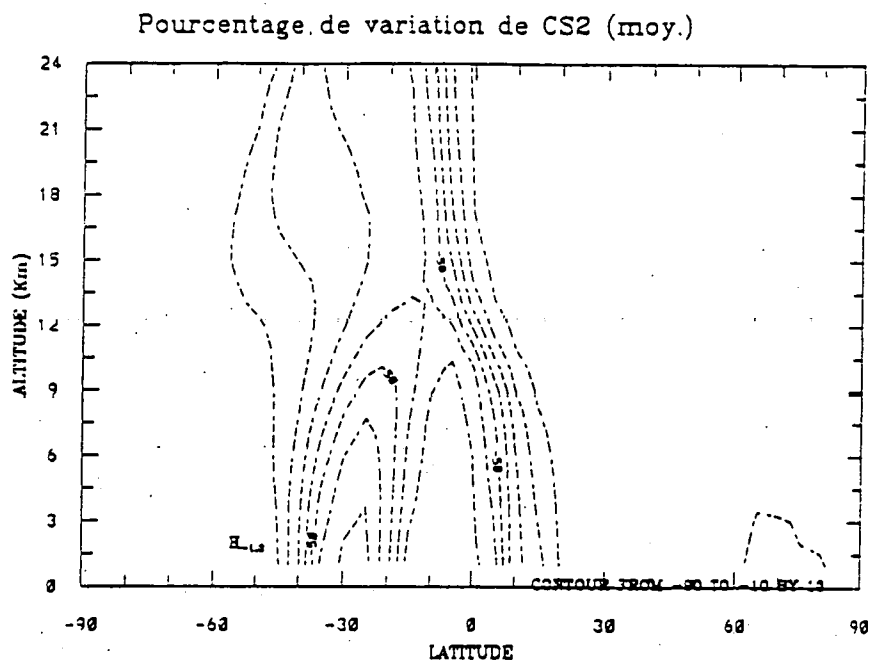


Figure 6.11. Variation bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

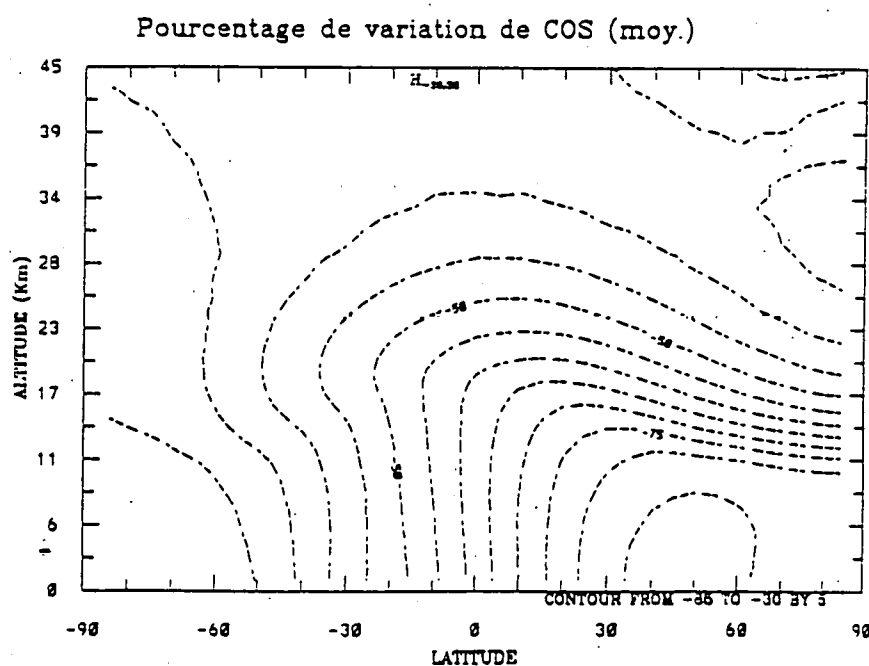


Figure 6.12. Variation bidimensionnelle de COS suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

### 6.3.1.3. Effet sur les composés soufrés ionisés

Les ions négatifs sont dépendants de la chimie du soufre dans la stratosphère comme nous l'avons indiqué au chapitre 4. La variation de la concentration des composés soufrés due à la suppression des sources anthropiques du soufre va donc influencer la concentration de différentes familles d'ions négatifs.

#### 6.3.1.3.1. Ions négatifs soufrés

La diminution de la concentration des composés soufrés (neutres) dans l'atmosphère a produit une diminution de la concentration des ions négatifs soufrés, comme le montre la figure 6.13a. Cette diminution est surtout localisée dans l'hémisphère nord dans la basse stratosphère (entre 75% et 95%). Quant à l'hémisphère sud, la diminution des ions négatifs soufrés est comprise entre 45% et 57%.

#### 6.3.1.3.2. Ions négatifs azotés

La production totale des ions négatifs dépend de facteurs externes tels que le rayonnement cosmique et la radiation solaire à Lyman alpha comme nous l'avons vu au chapitre 4. La destruction des ions négatifs résulte de processus de recombinaison avec les ions positifs et donc la concentration totale des ions est indépendante des processus chimiques avec les espèces neutres. Si la concentration des ions négatifs soufrés diminue ce ne peut être qu'en faveur des autres ions négatifs. Selon le modèle, la concentration des ions négatifs azotés a augmenté de 5 à 55%. La variation maximale se trouve dans la stratosphère moyenne, à proximité de l'équateur, comme le montre la figure 6.13b.

#### 6.3.1.3.3. Ions négatifs à la fois azotés et soufrés

Ces ions montrent les deux tendances de la variation: d'une part une augmentation de leur concentration dans la moyenne et haute stratosphère [régions équatoriales (60%) et subéquatoriales (entre 30% et 50%)], à la suite de la diminution des ions soufrés dans cette zone de l'atmosphère. D'autre part, une diminution de la concentration de ces ions (entre 5% et 70%) ailleurs dans l'atmosphère, comme le montre la figure 6.14a.

#### 6.3.1.3.4. Ions négatifs non soufrés ni azotés

La concentration de ces ions n'a pas changé (figure 6.14b) de manière significative en réponse à la diminution des flux anthropiques des constituants soufrés. L'augmentation de la concentration de ces ions vers 45-50 km est due à l'augmentation des électrons que nous avons inclus dans cette famille d'ion. Nous constatons que les électrons présentent une affinité chimique vis-à-vis des composés soufrés neutres et que, lorsque la concentration de ces composés soufrés diminue, celle des électrons augmente.

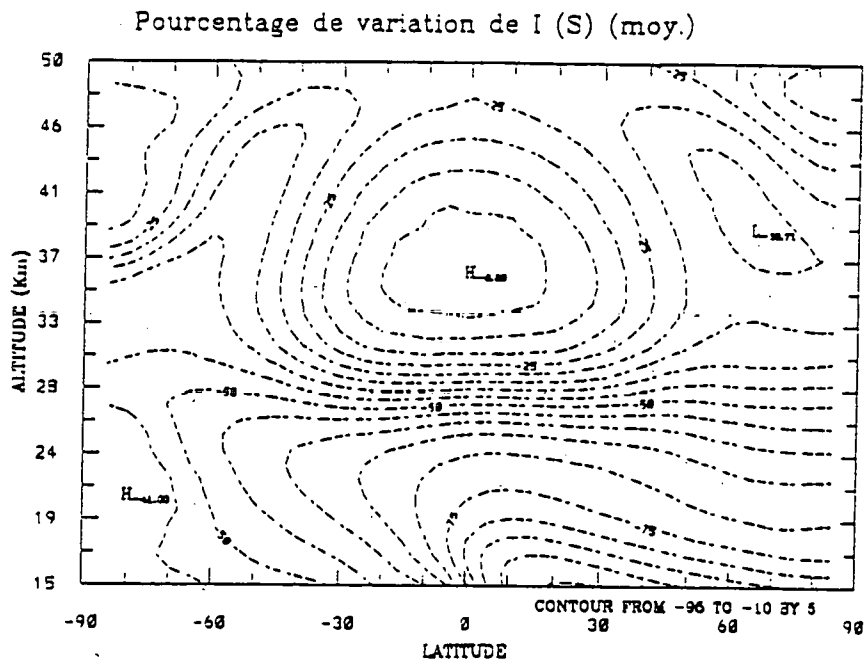


Figure 6.13a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs soufrés suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

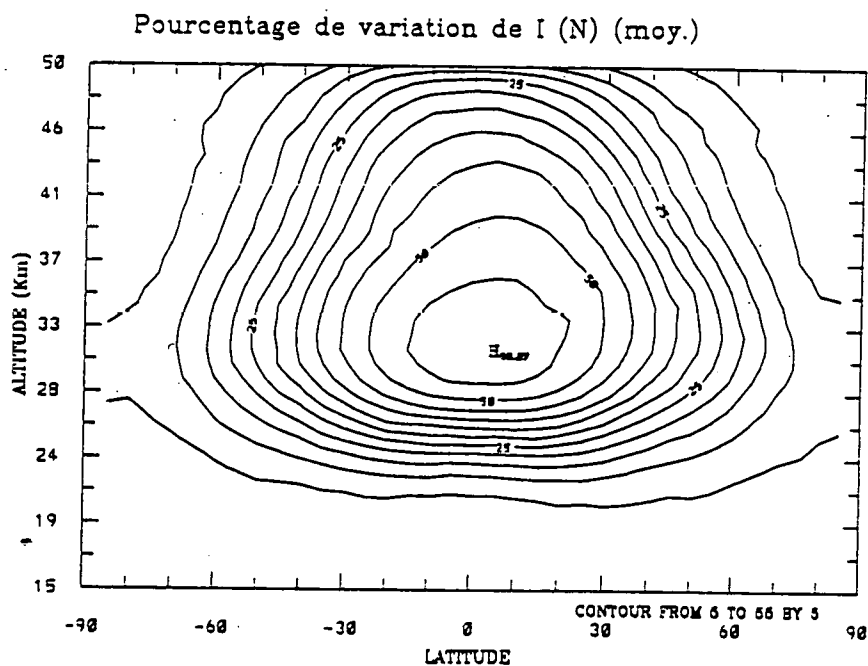


Figure 6.13b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs azotés suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

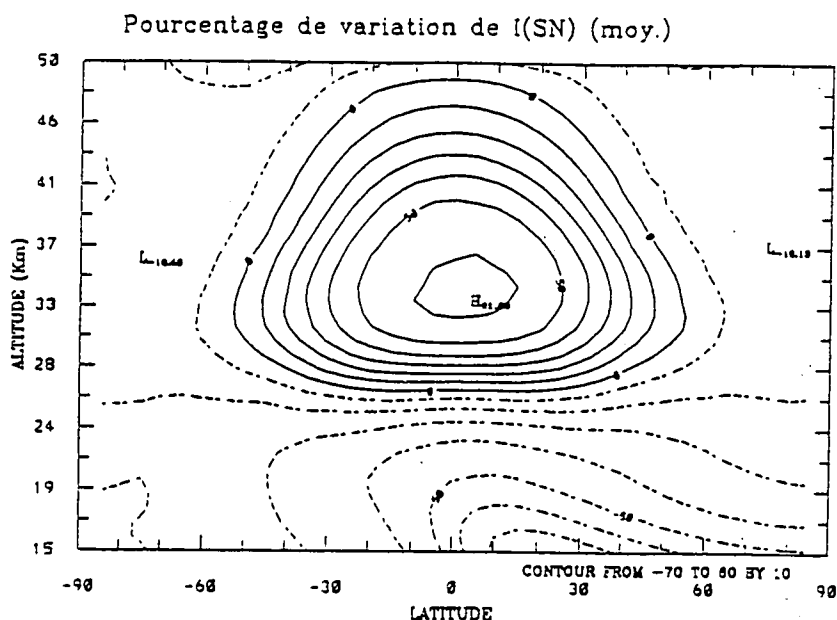


Figure 6.14a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs à la fois soufrés et azotés suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

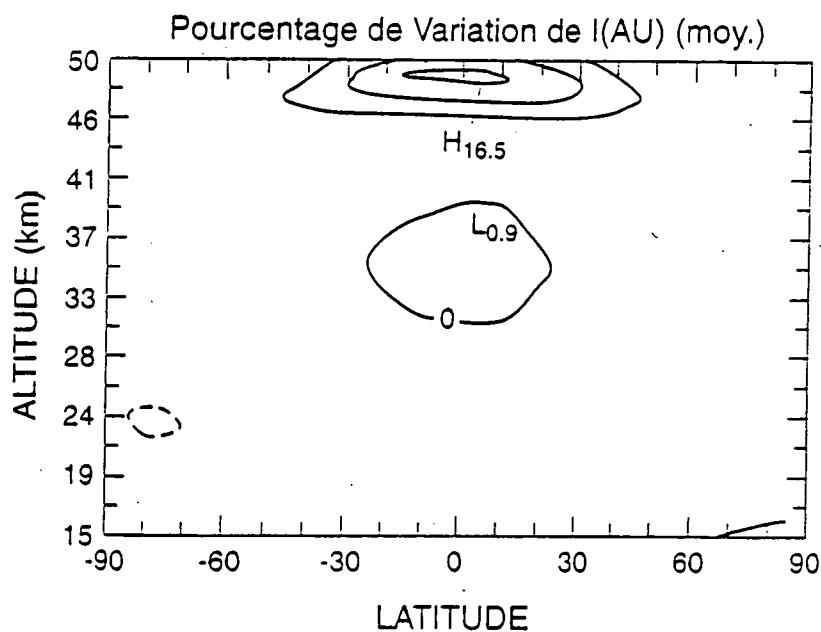


Figure 6.14b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs non soufrés ni azotés suite à une suppression des émissions anthropiques des composés soufrés (valeurs en moyennes annuelles).

### 6.3.2. Période préindustrielle

Cette période, qui se situe avant 1800-1850 [IPCC, 1990], se caractérise par de très faibles émissions anthropiques. Avant l'ère industrielle, les seules activités humaines se limitaient à l'exploitation du charbon, à l'agriculture et à l'élevage; la densité de la population, à cette époque, était faible. Pendant cette période, le problème de pollution atmosphérique à grande échelle ne se posait pas, puisque les rares activités industrielles étaient rudimentaires et artisanales. Cependant à Londres, on s'est préoccupé de la pollution urbaine dès le 16<sup>ème</sup> siècle.

Pour simuler cette période préindustrielle, nous avons respecté les conditions caractéristiques de cette époque, en nous fondant sur les données fournies par l'analyse de carottes glaciaires, voir Craig et Chou (1982), Rasmussen et Khalil (1984) et Wuebbles et Edmonds (1991). La mesure des concentrations de gaz dans les bulles insérées dans les carottes glaciaires ont fourni des informations sur la composition chimique de l'atmosphère à différentes époques. Les conditions utilisées pour les époques préindustrielle et actuelle sont résumées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2. Conditions limites des principaux composés chimiques

Espèce chimique	P. préindustrielle	P. actuelle
N <sub>2</sub> O	288 ppbv (1)	310 ppbv (1)
CO <sub>2</sub>	280 ppmv (1)	353 ppmv (1)
CH <sub>4</sub>	0,670 ppmv (2)	1,675 ppmv (3)
CO	74 ppbv (4)	117 ppbv (5)

p : période.

1 : IPCC (1990).

2 : Stauffer et Neftel (1988).

3 : WMO (1990).

4 : Golistyn et al. (1991).

5 : Brasseur et al. (1990).

La concentration du méthane (CH<sub>4</sub>), il y a 2 siècles, était 60% plus faible qu'aujourd'hui [Stauffer et Neftel, 1988], voir tableau 6.2. En ce qui concerne N<sub>2</sub>O, nous avons utilisé la valeur de 288 pptv proposée à la fois par Wuebbles et al. (1983) et par IPCC (1990), en se basant sur des études de carottes glaciaires. De même, pour le rapport de mélange de CO<sub>2</sub>, nous avons utilisé la valeur de 280 ppm proposée par IPCC (1990). Pour la concentration de CO, nous nous sommes fondés sur les toutes premières mesures de CO faites en Russie [Golistyn et al., 1991] pendant les années 1950, qui ont montré que la concentration de CO était de 52 ppb (en été) et 96 ppb (en hiver) dans des endroits éloignés des zones de pollution. Nous avons adopté, pour le rapport de mélange de CO, la valeur de 74 ppb comme une moyenne annuelle. Les mesures des

carottes glaciaires n'ont, en effet, pas permis de détecter la concentration préindustrielle de ce composé chimique (CO) de courte durée de vie (2-3 mois) IPCC (1990). Une distribution des rapports de mélange de CO, à la surface en fonction de la latitude, est donnée dans le tableau 1 de l'annexe 3; cette distribution se fonde sur les résultats du modèle tridimensionnel de Müller (1993) à l'époque préindustrielle. D'autres études [Law et Pyle, 1991] qui ont considéré l'époque préindustrielle ont pris la valeur de 50 ppb, en adoptant la valeur mesurée dans l'hémisphère sud, voir Fraser et al. (1986). Pour la distribution, selon la latitude, des rapports de mélange de composés chimiques (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O), nous avons utilisé des coefficients d'ajustement spécifiques pour chaque latitude en tenant compte de la répartition géographique des sources, afin de favoriser la présence de ces composés chimiques dans l'hémisphère nord, voir IPCC (1990), où ces sources sont les plus élevées.

Pour les composés soufrés à l'époque préindustrielle, nous avons utilisé uniquement les flux surfaciques d'origine biologique et naturelle (émissions non-biologiques comme les émissions volcaniques). Quant aux émissions de soufre liées à la combustion de la biomasse, elles ont été réduites de 90% par rapport aux valeurs actuelles, pour se conformer aux résultats de Langner et al.(1992). Les concentrations initiales des composés soufrés étudiés ont été divisées par deux, puisque des études faites par Neftel et al.(1985) dans les régions polaires [sud du Groenland] ont montré que la concentration des sulfates dans l'atmosphère aurait doublé pendant la période d'industrialisation.

Certains composés comme les composés chlorés (CFC: chloro-fluoro-carbone) et bromés étaient inexistant à l'époque préindustrielle. Ces composés chlorés et bromés ne sont devenus importants qu'à partir des années 1970, même si certains d'entre eux comme les CFC ont été mis en fabrication depuis les années 1930 [IPCC, 1990]. La concentration de la vapeur d'eau, les nuages et la température (dans la troposphère) ont été supposés identiques à ce qu'ils sont à l'époque actuelle. L'effet direct d'un réchauffement global de l'atmosphère depuis 1850 est négligeable pour la chimie atmosphérique, et donc n'est pas pris en compte.

#### 6.3.2.1. Effets sur les principaux composés chimiques de l'atmosphère

Pour comprendre les variations chimiques qu'ont connues les composés soufrés depuis l'époque préindustrielle, il faut d'abord s'intéresser à l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère obtenue par le modèle 2-D en adoptant comme conditions les valeurs décrites ci-dessus. Notre modèle 2-D traite, en plus de la phase gazeuse, la chimie hétérogène polaire des nuages stratosphériques polaires ('PSC'), voir réactions chimiques 114-118 dans l'annexe 1. Il faut signaler que, dans le modèle 2-D qui est avant tout un modèle stratosphérique, les calculs de la concentration de OH sont ajustés dans la troposphère de façon à ce que la durée de vie du méthylchloroforme (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) soit égale à 6 ans, valeur mesurée par Prinn et al. (1987). De ce fait, le modèle ne peut pas rendre compte d'une manière précise des variations des principaux composés chimiques dans la troposphère depuis la période préindustrielle.

6.3.2.1.1. *Le monoxyde de carbone (CO)*

La figure 6.15a montre la variation de CO depuis la période préindustrielle jusqu'à notre époque actuelle. Le CO a augmenté depuis la période préindustrielle. Cette augmentation est surtout importante dans l'hémisphère nord (jusqu'à 160 ppb dans la troposphère). En effet, le CO est un gaz émis pendant les combustions incomplètes. Ces combustions sont liées aux processus d'industrialisation qui sont concentrés surtout dans l'hémisphère nord. Dans l'hémisphère sud, l'augmentation de la concentration de CO va de 30 ppb à 80 ppb.

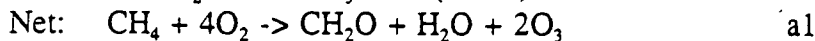
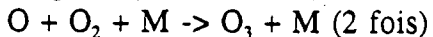
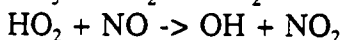
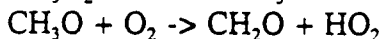
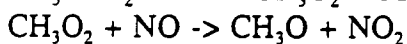
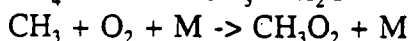
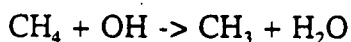
6.3.2.1.2. *Le méthane CH<sub>4</sub>*

Le CH<sub>4</sub> est un hydrocarbure qui est produit à la fois par des processus biologiques et les activités anthropiques. La majeure partie du CH<sub>4</sub> est émise par les terres humides et la culture de riz, mais les activités anthropiques émettent aussi une partie non négligeable de méthane. Donc, le CH<sub>4</sub> devrait normalement avoir augmenté depuis l'époque préindustrielle. Cette augmentation est visible sur la figure 6.15b. Durant une période de 205 ans (de 1775 à 1980) la concentration de CH<sub>4</sub> a augmenté de 150% ce qui fait approximativement une augmentation de CH<sub>4</sub> de 0,7% (0,73%) par an tout le long de cette période d'industrialisation. Cette valeur est dans l'intervalle de valeurs (0,7-1%) calculée par Steele et al.(1987) et Zander et al. (1989 a,b).

6.3.2.1.3. *La vapeur d'eau H<sub>2</sub>O*

Comme le montre la figure 6.16a, il n'y a pas de grandes variations de la concentration de H<sub>2</sub>O dans la troposphère, puisque nous avons supposé que la vapeur d'eau n'a pas changé entre les deux époques dans la troposphère. Par contre, cette figure montre qu'il y a une augmentation de H<sub>2</sub>O (qui peut atteindre 20%) dans la stratosphère. Cette augmentation est due à l'augmentation du méthane (CH<sub>4</sub>). A titre de comparaison, des études qui ont doublé la concentration du méthane dans l'atmosphère [IPCC, 1990] ont obtenu une augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O de 30%. En effet, CH<sub>4</sub> subit plusieurs chaînes de réactions (voir Crutzen et Zimmermann, 1991) initiées par la présence du radical OH:

a) dans une atmosphère riche en NO<sub>x</sub>



Ce cycle catalytique permet la formation d'une molécule de H<sub>2</sub>O et de deux molécules de O<sub>3</sub>. Les composés OH, HO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>2</sub> restent intacts et donc jouent le rôle de catalyseurs chimiques.

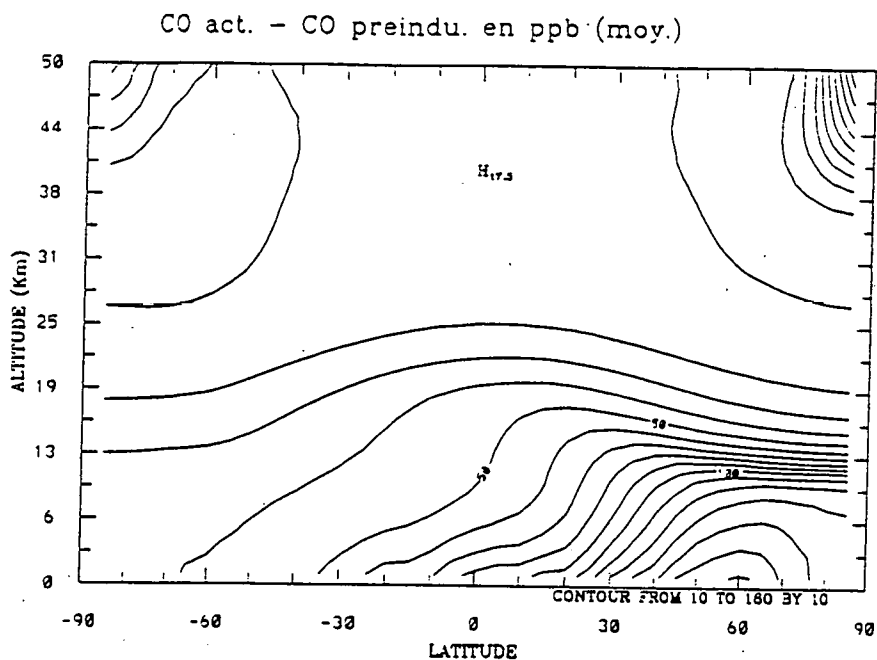


Figure 6.15a. Variation bidimensionnelle de CO (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

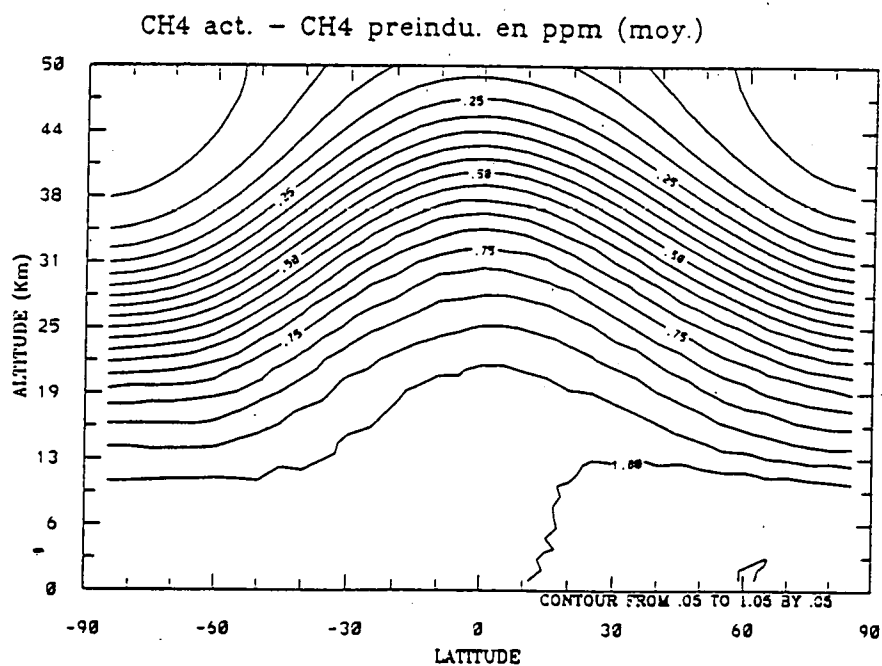


Figure 6.15b. Variation bidimensionnelle de CH<sub>4</sub> (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).



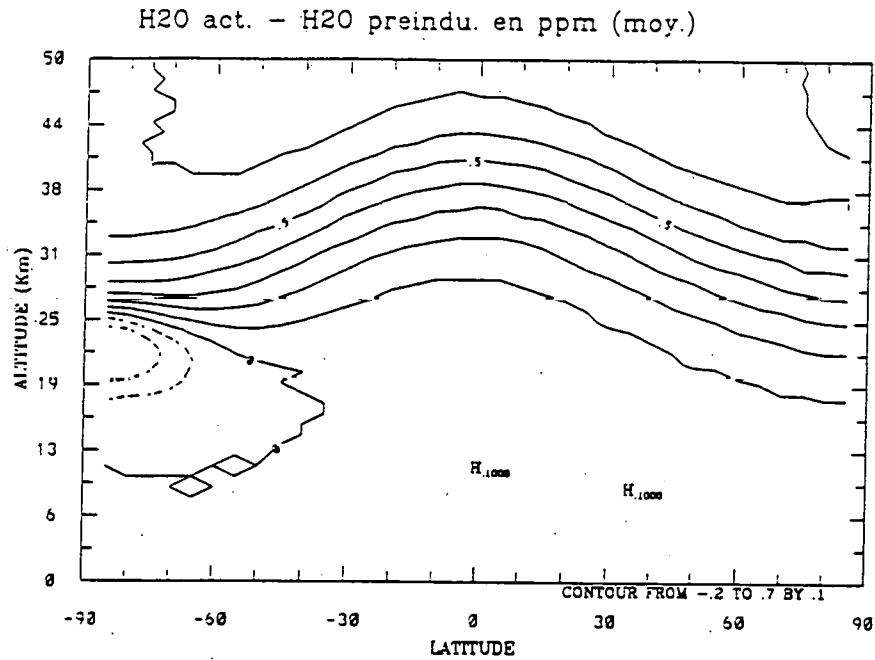


Figure 6.16a. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>O (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

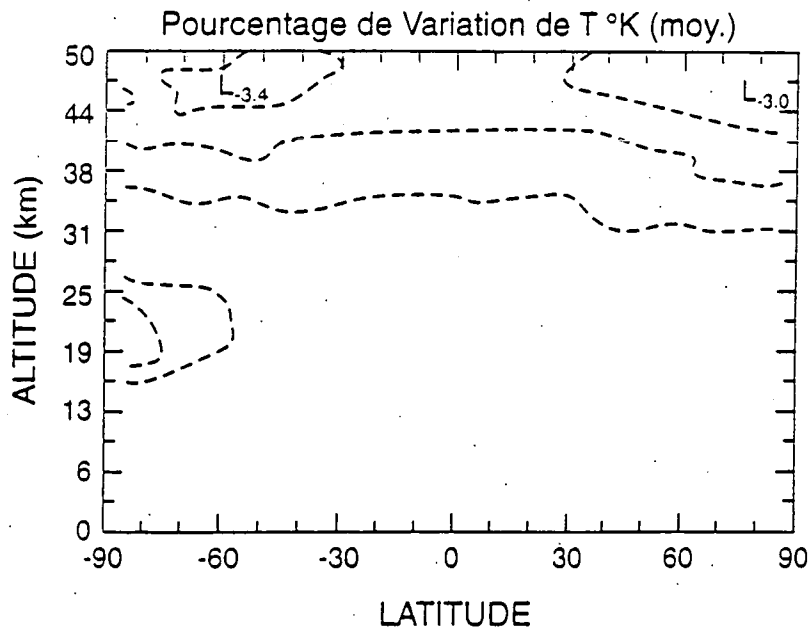
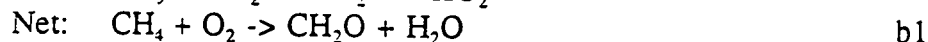
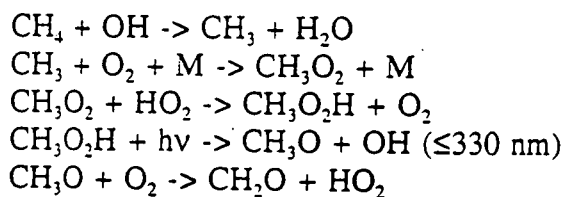
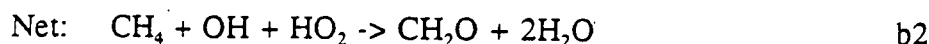
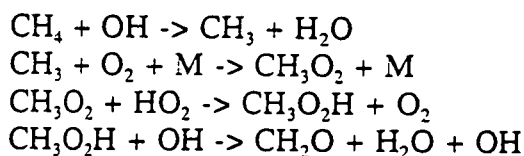


Figure 6.16b. Variation bidimensionnelle de la température T (% de variation entre la température actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

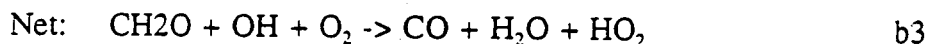
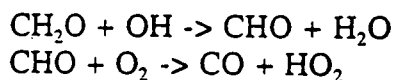
b) dans une atmosphère pauvre en  $\text{NO}_x$



ou



Ensuite, dans les cas a et b, le formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$  peut être oxydé pour former à son tour une molécule d'eau.



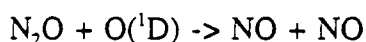
En négligeant la perte possible des éléments solubles (exemple  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) dans les gouttes de nuages, on en déduit que l'oxydation d'une molécule de méthane conduit à la formation de 2 molécules d'eau. Le modèle montre également qu'il existe une légère perte de  $\text{H}_2\text{O}$  depuis l'époque préindustrielle localisée au niveau du pôle sud entre 17 et 25 km d'altitude. Cette perte est une conséquence indirecte de l'augmentation des émissions des halocarbures dans l'atmosphère. Une fois détruits (voir réactions 108-111 et 87-89), ces composés libèrent des radicaux chlorés et bromés qui détruisent l'ozone et, par conséquent, produisent un refroidissement de la stratosphère inférieure et l'apparition supplémentaire de nuages stratosphériques (PSC: 'Polar Stratospheric Clouds') dans les régions polaires. La figure 6.16b montre une diminution de la température qui peut atteindre 3% dans cette région (17 et 25 km d'altitude) dans l'hémisphère sud. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  diminue au pôle sud (17-25 km d'altitude), suite à l'augmentation des nuages stratosphériques polaires: PSC ('Polar Stratospheric Clouds') qui sont formés essentiellement de cristaux de glace, et la sédimentation qui en résultent.

6.3.2.1.4. Les oxydes d'azote ( $NO_x$ )

Dans la troposphère, entre 60 °S et 85 °N, nous constatons que la concentration des  $NO_x$  ( $NO$  et  $NO_2$ ) augmente sous l'effet de l'accroissement des sources de ces composés, comme le montre la figure 6.17. Cette augmentation est due principalement aux processus de combustion qui sont devenus plus nombreux tout au long de la période d'industrialisation. Cette augmentation de la concentration des  $NO_x$  est surtout accentuée dans l'hémisphère nord, vu l'abondance des installations industrielles dans cette région du monde.

Notons que  $N_2O$  représente la source chimique majeure des  $NO_x$  dans la stratosphère. Par conséquent, si la concentration de  $N_2O$  augmente dans l'atmosphère, celle des  $NO_x$  augmente elle aussi dans la stratosphère, comme le montre Crutzen (1974).

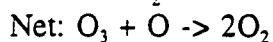
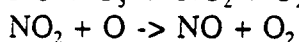
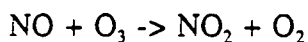
La réaction à prendre en compte est



Les variations de la concentration d'ozone (voir ci-dessous) peuvent influencer la production de  $NO_x$  dans la stratosphère, puisque l'atome d'oxygène  $O(^1D)$  est produit par la photolyse de l'ozone.

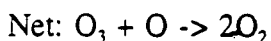
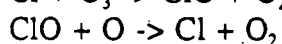
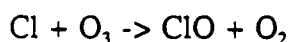
6.3.2.1.5. L'ozone ( $O_3$ )

Comme le suggère la figure 6.18, l'ozone a augmenté à la fois dans la troposphère et dans la stratosphère inférieure depuis la période préindustrielle. Cette augmentation de l'ozone est due principalement à l'augmentation du méthane ( $CH_4$ ) et des oxydes d'azote ( $NO_x$ ) (voir figures 6.15b, 6.17). L'augmentation de la concentration des  $NO_x$  a contribué à la diminution d'ozone dans la stratosphère, à la suite du cycle de réactions suivant:



b4

et à l'augmentation d'ozone dans la troposphère. La diminution de  $O_3$  au-dessus de 30 km est due principalement au chlore produit par les CFCs.



Quant à la diminution importante de  $O_3$  dans la région du pôle sud (17-27 km), elle est due à la chimie hétérogène faisant intervenir les nuages stratosphériques polaires qui activent le Chlore ( $HCl$ ,  $ClONO_2$ ) en  $Cl$  et  $ClO$  selon les réactions 114-118 (voir annexe 1). L'ozone est alors détruit par le cycle catalytique suivant:

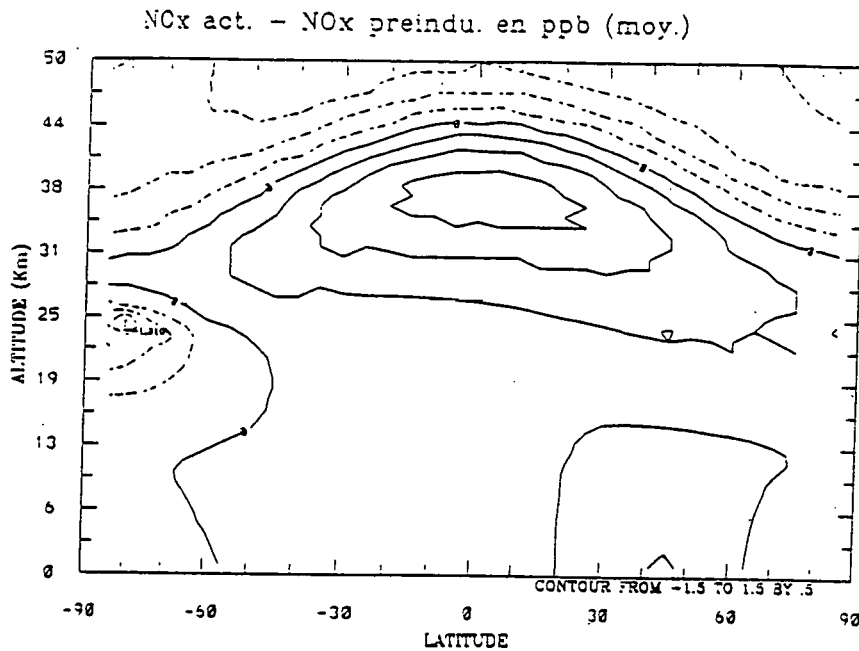


Figure 6.17. Variation bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

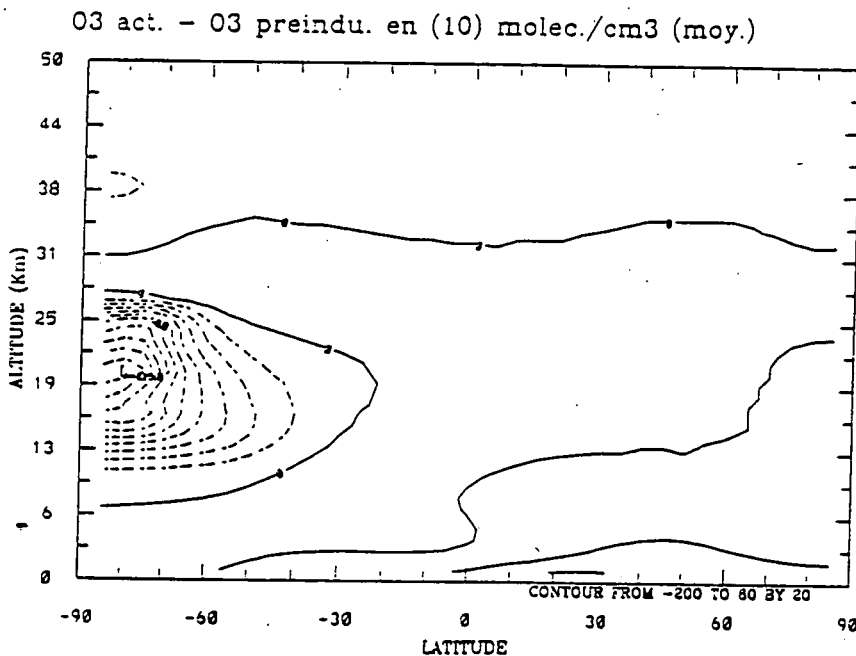
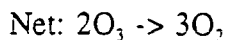
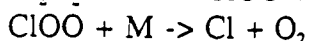
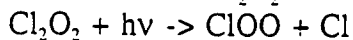
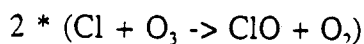


Figure 6.18. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).



### 6.3.2.2. Effet sur les composés soufrés neutres

#### 6.3.2.2.1. Le dioxyde de soufre ( $SO_2$ )

Comme nous pouvons le constater sur la figure 6.19a, la concentration du  $SO_2$  a augmenté depuis la période préindustrielle. Cette augmentation, qui peut atteindre jusqu'à 1070 ppt, est surtout concentrée dans l'hémisphère nord, où le maximum d'émission anthropique de soufre se situe. La figure 6.19b représente cette même variation de  $SO_2$  depuis la période préindustrielle; les valeurs sont données en pourcentage.

#### 6.3.2.2.2. L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )

$H_2SO_4$  est formé, en phase gazeuse, à partir de l'oxydation de  $SO_2$  selon sa réaction avec OH. Comme la concentration de  $SO_2$  a augmenté, la concentration de  $H_2SO_4$  a augmenté elle aussi (jusqu'à 24 ppt surtout dans la stratosphère aux niveaux des régions équatoriales), comme le montre la figure 6.19c. Nous avons représenté cette même variation de l'acide sulfurique en pourcentage à la figure 6.19d afin de souligner la dépendance de  $H_2SO_4$  en  $SO_2$  [figures 6.19b et 6.19d].

#### 6.3.2.2.3. Le disulfure de carbone ( $CS_2$ )

Le  $CS_2$  a augmenté dans l'atmosphère comme le montrent les figures 6.20a,b. Cette augmentation est due aux émissions anthropiques de soufre ( $CS_2$ ) qui n'ont pas cessé d'augmenter depuis la période préindustrielle, d'avantage dans l'hémisphère nord (de 10 à 180 ppt) que dans l'hémisphère sud (de 0 à 3,6 ppt). Entre 65 °S et 85 °S le disulfure de carbone n'a pas varié. En effet, dans ces régions ce sont les émissions d'origine biologique qui dominent.

#### 6.3.2.2.4. L'oxysulfure de carbone (COS)

Le COS est émis en grande partie par les activités industrielles. Sa concentration a donc augmenté surtout dans l'hémisphère nord, comme le montre la figure 6.21. Cette augmentation peut atteindre 1300 ppt dans l'hémisphère nord et varie entre 50 ppt et 500 ppt dans l'hémisphère sud.

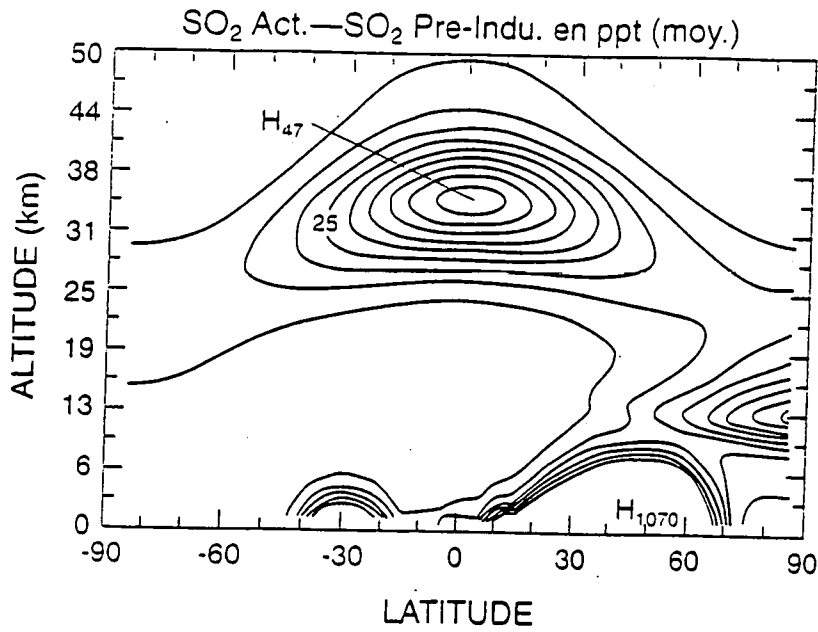


Figure 6.19a. Variation bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

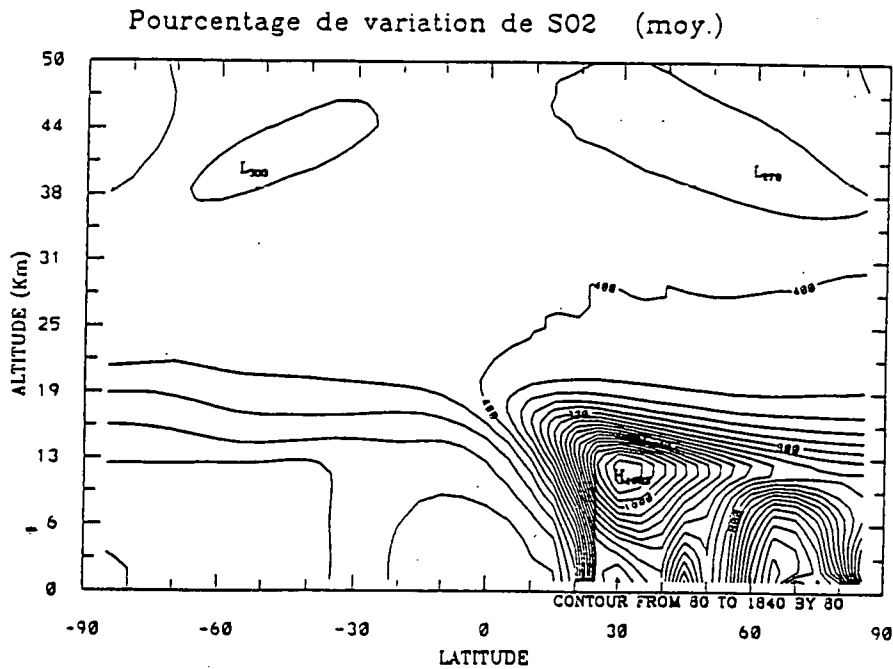


Figure 6.19b. Variation bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (% de variation entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

6.3 Perturbations liées à l'activité humaine: période préindustrielle

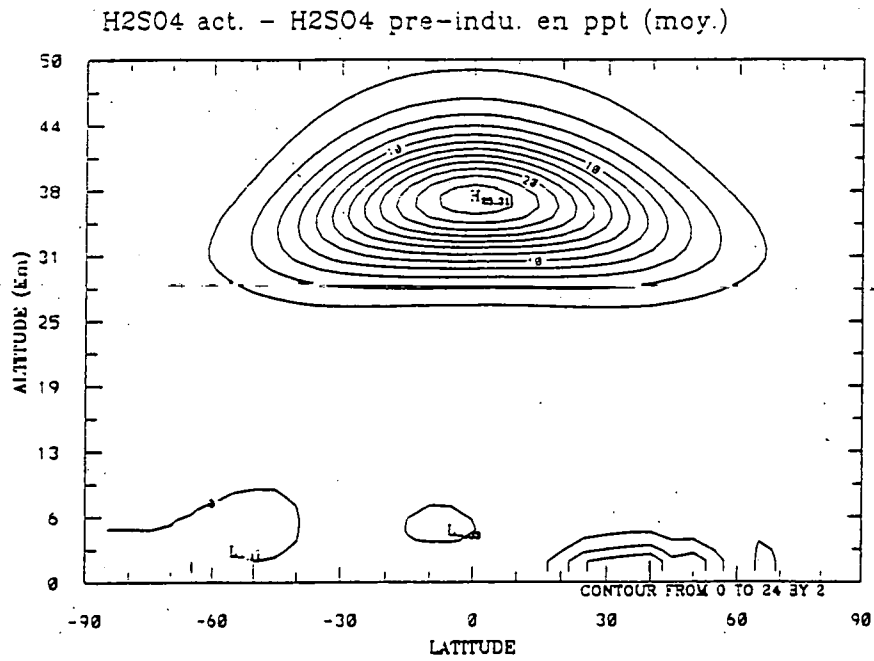


Figure 6.19c. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

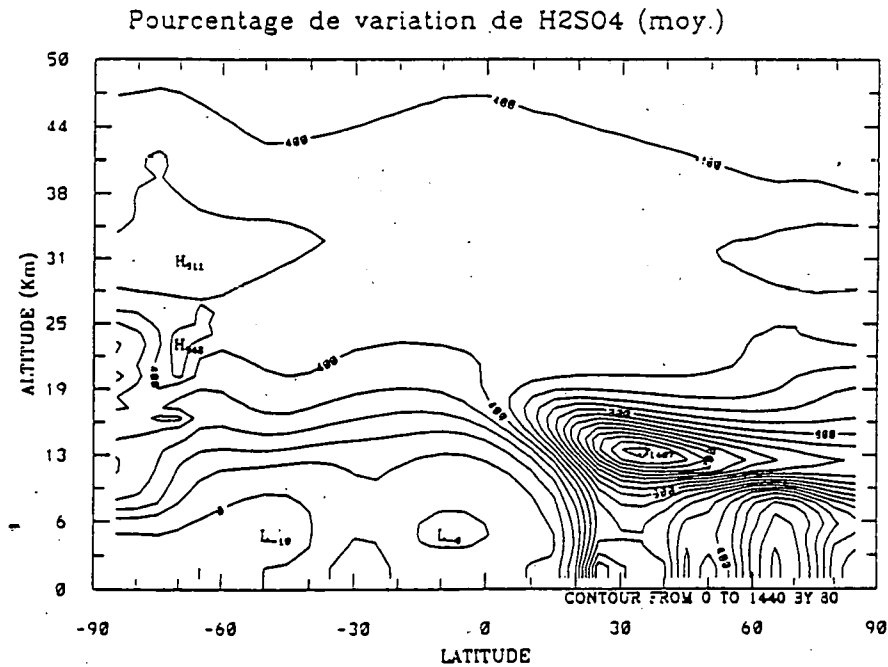


Figure 6.19d. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% de variation entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

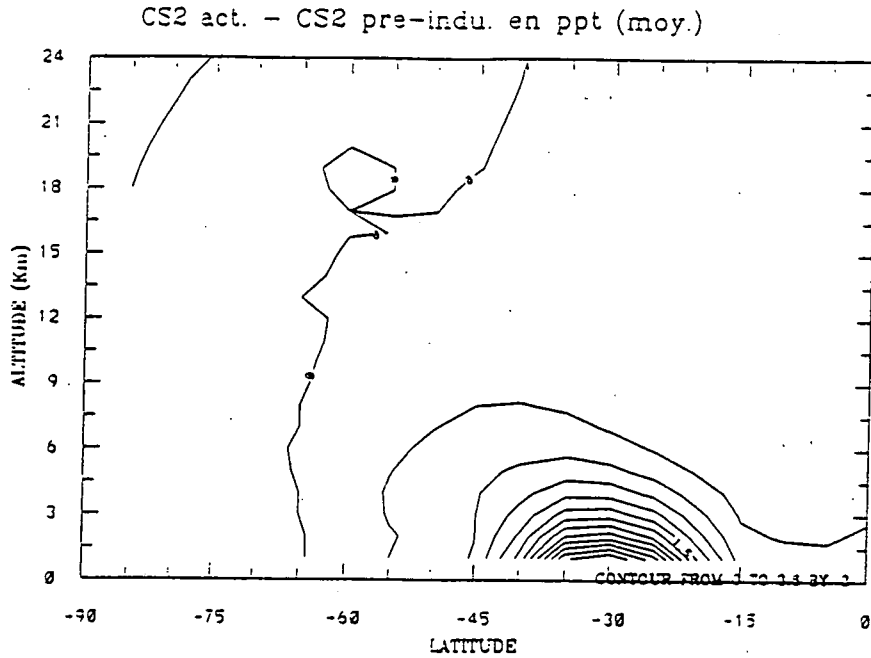


Figure 6.20a. Variation bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> dans l'hémisphère sud (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

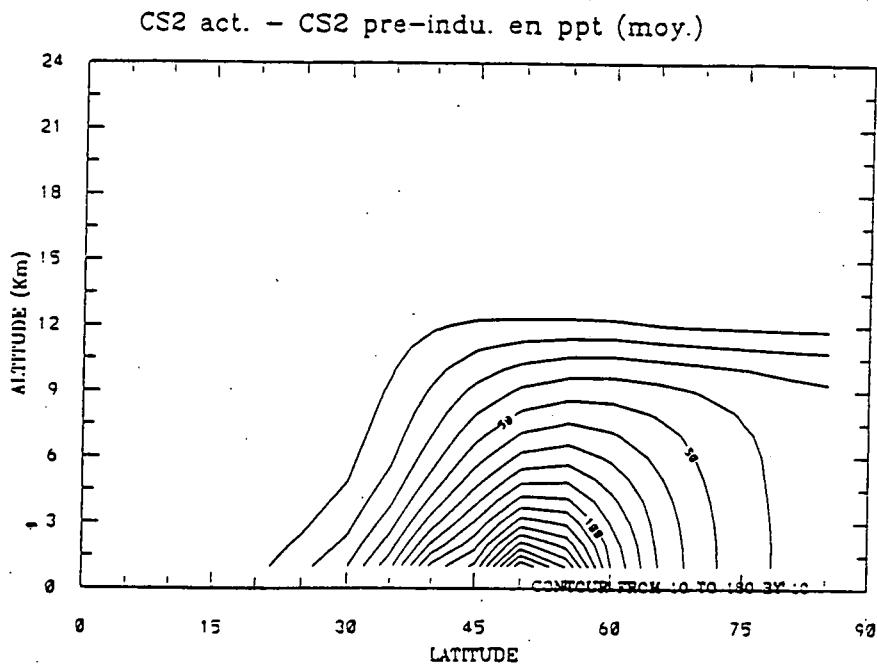


Figure 6.20b. Variation bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> dans l'hémisphère nord (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).



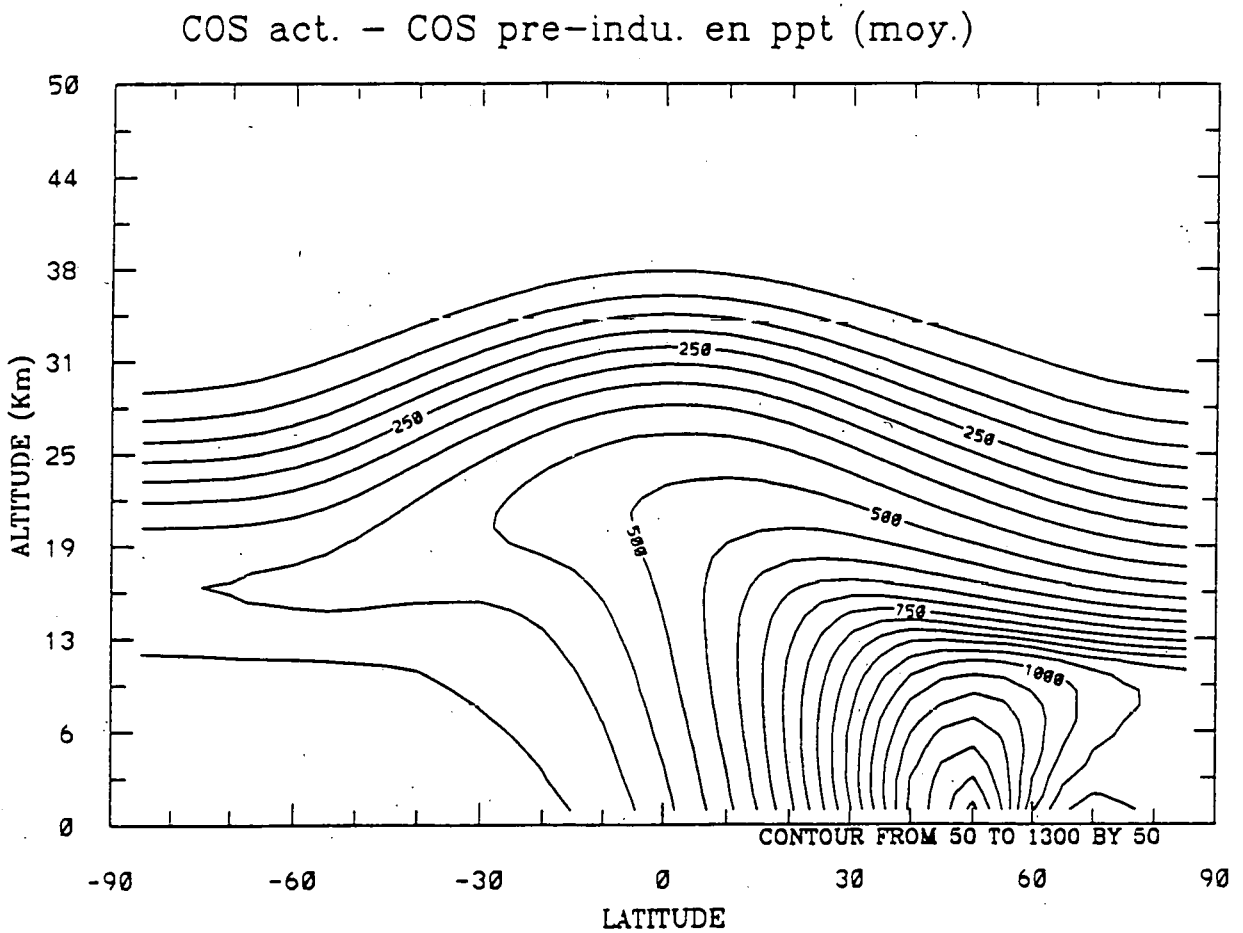


Figure 6.21. Variation bidimensionnelle de COS (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

### 6.3.2.3. Effet sur les composés soufrés ionisés

Les ions négatifs sont dépendants de la chimie du soufre dans la stratosphère comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 4. La variation de la concentration des composés soufrés depuis la période préindustrielle va donc influencer la concentration de différentes familles d'ions négatifs.

#### 6.3.2.3.1. Ions négatifs soufrés

L'augmentation de la concentration des composés soufrés (neutres) dans l'atmosphère a produit une perturbation dans les réactions chimiques ioniques faisant intervenir les composés chimiques soufrés, et comme le montre la figure 6.22a, un accroissement de la concentration des ions négatifs soufrés (de 100 à 1500 ions/cm<sup>3</sup>). La figure 6.22a présente une symétrie par rapport à l'équateur. Cela est dû, d'une part, à la distribution de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui présente cette même symétrie équatoriale (figure 6.19b) puisque le soufre pénètre dans la stratosphère par la cellule de Hadley, et d'autre part à la production des ions en général qui croit en partant de l'équateur vers les pôles comme cela est expliqué au chapitre 4.

#### 6.3.2.3.2. Ions négatifs azotés

Etant donné que la concentration ionique totale dépend de facteurs externes comme le rayonnement cosmique et la radiation solaire Lyman alpha et le taux de recombinaison n'a pas changé sensiblement depuis l'ère préindustrielle, la concentration des ions négatifs soufrés a augmenté au détriment des autres ions négatifs. La concentration des ions négatifs azotés est réduite de manière importante (jusqu'à 75%) par l'effet de l'augmentation du soufre dans l'atmosphère depuis l'ère préindustrielle, comme le montre la figure 6.22b.

#### 6.3.2.3.3. Ions négatifs à la fois azotés et soufrés

Ces ions augmentent dans l'atmosphère comme le montre la figure 6.23a, sauf dans la stratosphère moyenne dans les régions équatoriales et subéquatoriales. Cette diminution est due à la fois à l'augmentation des ions négatifs soufrés, comme nous venons de le voir, et aussi, dans une moindre mesure, à l'augmentation de la concentration des autres ions qui ne sont ni soufrés ni azotés, comme le montre la figure 6.23b.

#### 6.3.2.3.4. Ions négatifs non soufrés ni azotés

La concentration de ces ions augmente (figure 6.23b), en raison de l'augmentation de la concentration des composés chlorés et bromés depuis l'époque préindustrielle. Il existe, cependant, une diminution dans la concentration de ces ions d'une part dans la troposphère près de l'équateur et, d'autre part, dans la haute stratosphère. Ces diminutions dans la concentration de cette catégorie d'ion négatif sont dues à l'augmentation des ions négatifs soufrés ainsi qu'à l'augmentation des ions négatifs qui sont à la fois azotés et soufrés dans ces mêmes régions.

6.3 Perturbations liées à l'activité humaine: période préindustrielle

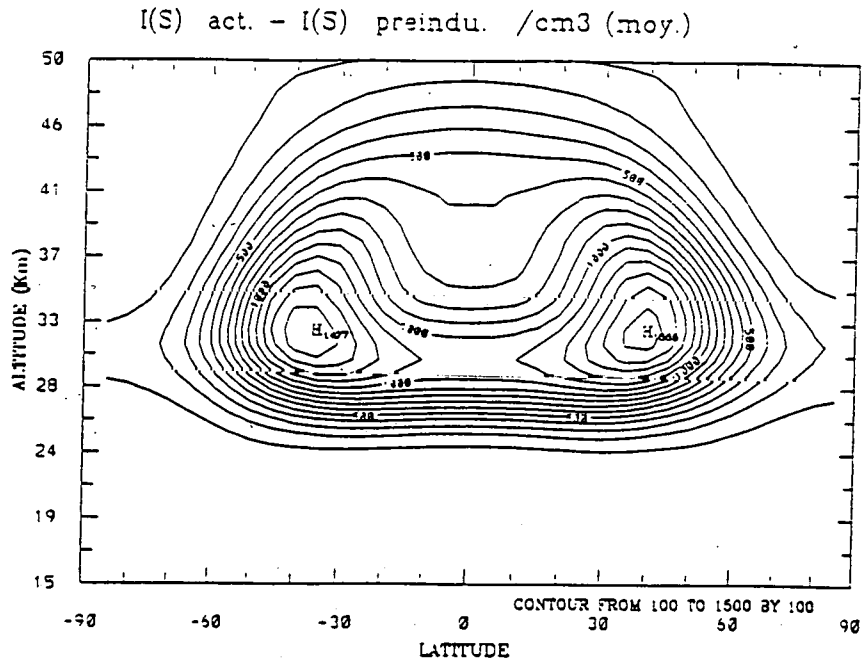


Figure 6.22a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

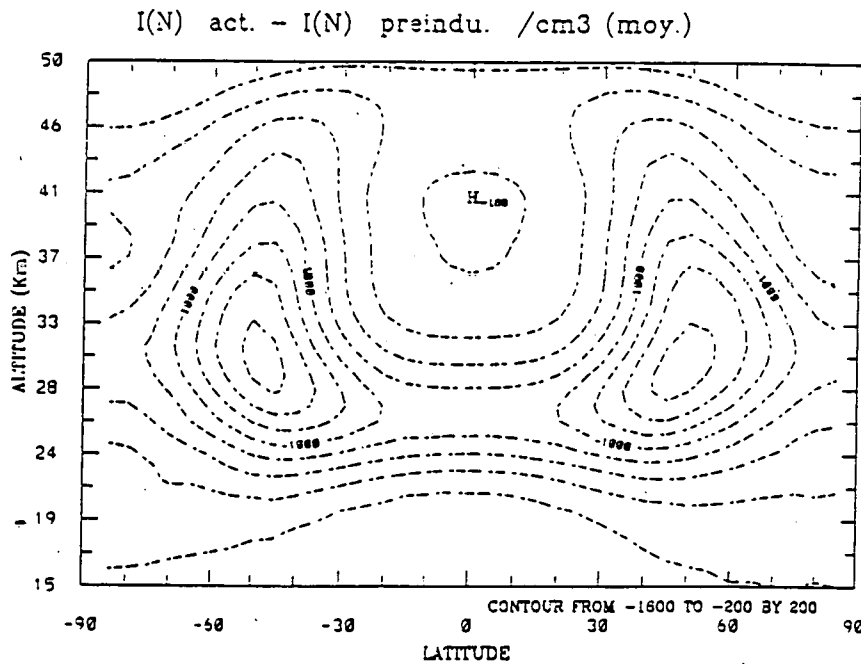


Figure 6.22b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs azotés (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

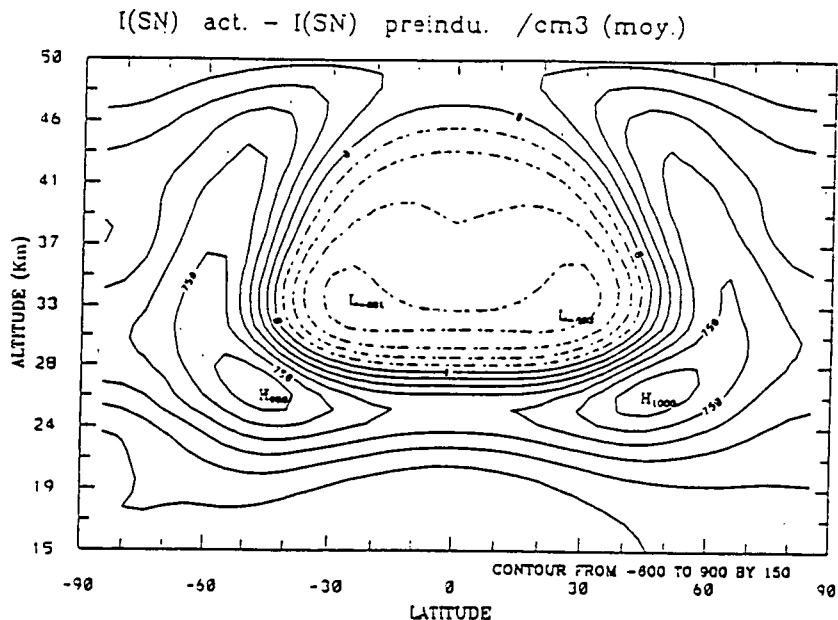


Figure 6.23a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

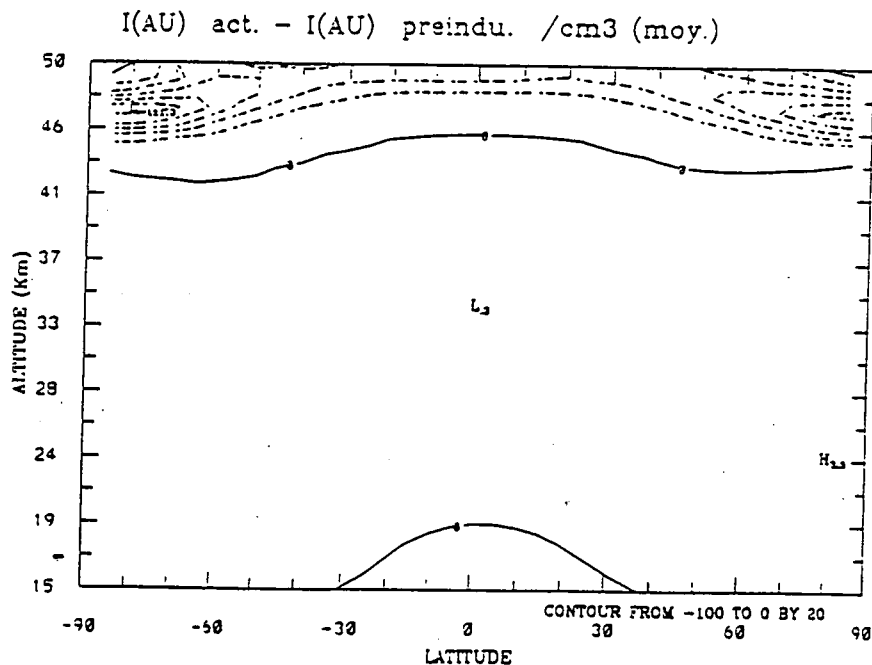


Figure 6.23b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs non soufrés ni azotés (différence entre la concentration actuelle et celle de l'époque préindustrielle, valeurs en moyennes annuelles).

### 6.3.3. Impact du trafic aérien

Le transport aérien à la fois des personnes et des marchandises n'a cessé d'augmenter depuis le début du siècle. Ces circulations d'avions constituent des sources d'émission anthropique des principaux polluants atmosphériques tels que  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ . Ces émissions anthropiques peuvent perturber la composition chimique de l'atmosphère surtout dans les régions qui se trouvent à proximité des sources. Dès lors, des simulations de ce type de perturbations par des modèles atmosphériques deviennent nécessaires pour rendre compte à la fois des conséquences de ce phénomène sur l'atmosphère et de la réponse probable de cette dernière.

Pour étudier cette perturbation nous allons utiliser, en plus des vols d'avion subsonique que connaît le monde actuel, le scénario A de la NASA [Prather et al., 1992; WMO, 1992]. Ce scénario est fondé sur une répartition possible des vols d'avion, dans le futur, entre les altitudes 16,8 et 19,8 km, avec une vitesse de mach 2,4 et avec un indice d'émission (IE) de  $\text{NO}_x$  de 15 g/kg de fuel consommé [IE est le taux de gaz émis par les moteurs des avions (g/s) par la quantité de fuel consommée (kg/s)]. Ce scénario adopte les émissions annuelles (en tonnes/an) suivantes:  $1,4 \times 10^4$  de  $\text{CH}_4$ ,  $8,6 \times 10^7$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,05 \times 10^5$  de  $\text{CO}$ ,  $1,05 \times 10^6$  de  $\text{NO}_2$ ,  $7,0 \times 10^4$  de  $\text{SO}_2$  et  $2,2 \times 10^8$  de  $\text{CO}_2$ . Les émissions de  $\text{NO}_x$  sont données en fonction de l'émission de  $\text{NO}_2$ , avec  $\text{NO}_x = 90\% \text{NO} + 10\% \text{NO}_2$ , voir Prather et al.(1992).

Les régions abritant ces émissions aériennes ont été répertoriées par la NASA, selon les données des compagnies aériennes Boeing et Douglas. Ces émissions sont réparties en fonction des altitudes (vols subsoniques: entre 6,1-9,1 km et 9,1-12,2 km), latitudes ( $50^\circ\text{S}$  et  $80^\circ\text{N}$ ). Ces émissions sont surtout concentrées dans l'hémisphère nord (ou la surface des continents domine). Elles sont susceptibles de varier selon les conditions de chaque vol (altitude de vol, conditions météorologiques, vitesse de décollage et d'atterrissage, etc ..).

Le but de cette simulation est de quantifier l'impact du futur trafic aérien sur les principaux composés chimiques de l'atmosphère et de savoir quelle est son influence sur les composés soufrés et les ions négatifs.

#### 6.3.3.1. Effet sur les principaux composés de l'atmosphère

Avant d'estimer l'impact de cette perturbation sur les composés soufrés atmosphériques, nous allons nous intéresser aux variations de la concentration des principaux composés chimiques de l'atmosphère afin de rendre compte de la composition chimique de l'atmosphère après cette perturbation.

##### 6.3.3.1.1. Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ )

La concentration de  $\text{NO}_x$  augmente dans l'atmosphère sous l'effet des avions. La figure 6.24a montre que cette augmentation atteint 33% et qu'elle est surtout localisée dans l'hémisphère nord.

##### 6.3.3.1.2. La vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )

La concentration de la vapeur d'eau dans l'atmosphère augmente de 0 à 24%, comme le montre la figure 6.24b.

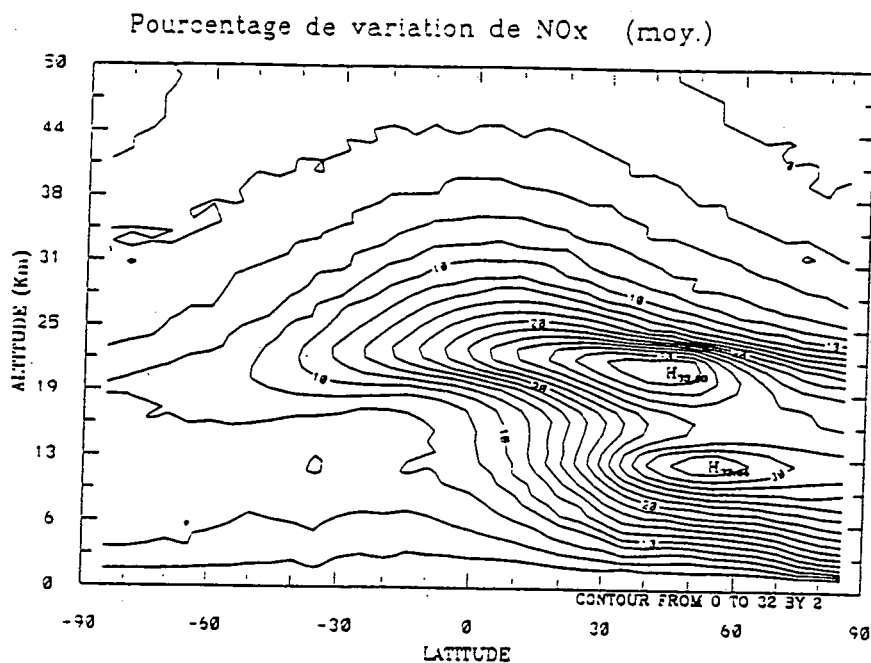


Figure 6.24a. Variation bidimensionnelle de NO<sub>x</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

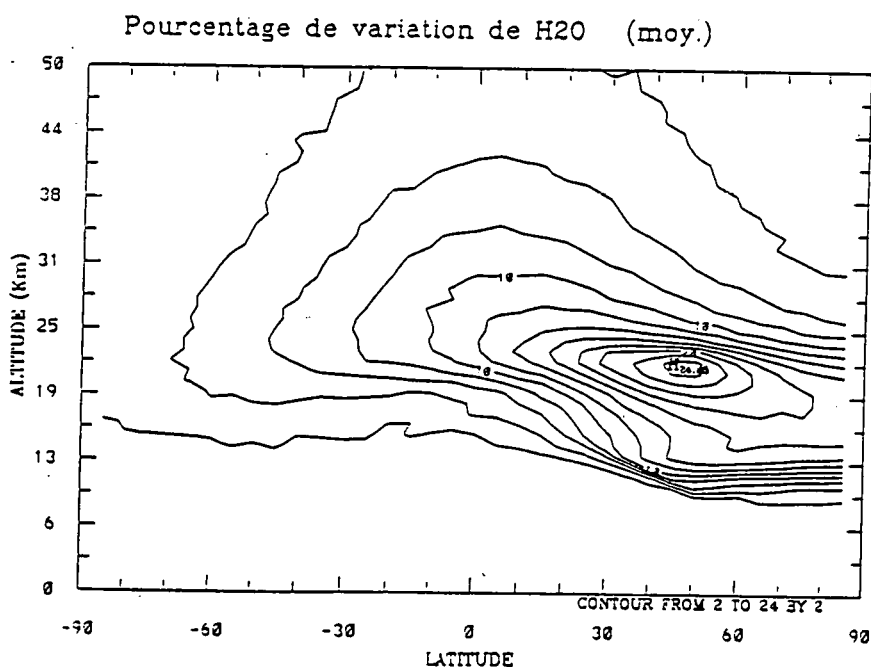


Figure 6.24b. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>O (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

#### 6.3.3.1.3. Le radical hydroxyle (OH)

La figure 6.25a montre qu'il y a une augmentation de OH dans la troposphère qui peut atteindre un maximum de 12,5%, elle est due à la présence de  $O_3$  dans la basse troposphère, surtout aux niveaux des tropiques. En effet, après photodissociation de  $O_3$ ,  $O(^1D)$  réagit avec  $H_2O$  pour produire les radicaux OH. Mais nous constatons sur cette même figure qu'il y a aussi des régions qui montrent une diminution de la concentration de OH. Cette diminution atteint un maximum de 22,5% à proximité du pôle sud (entre 19 et 27 km d'altitude) et s'explique par le fait que les composés chlorés activés (HOCl) par les PSC réagissent avec OH selon la réaction 54 (voir annexe 1). La perte des radicaux OH dans la région qui abrite le trafic aérien est due à l'augmentation de la concentration des oxydes d'azote (comme le montre la figure 6.24a) qui détruisent OH selon la réaction à 3 corps 70 (voir annexe 1). La concentration de OH augmente au-delà de 25 km d'altitude en conséquence de la diminution du méthane ( $CH_4$ ) dans cette région (voir figure 6.26a). En effet, les radicaux OH sont considérés comme les principaux oxydants de  $CH_4$ .

De même, la diminution de la concentration de  $O_3$  dans la troposphère (comme le montre la figure 6.26b) contribue dans la diminution de la concentration de OH, puisque ce dernier radical est produit par la présence de  $O(^1D)$ , lui-même résultant de la photodissociation de  $O_3$ .

#### 6.3.3.1.4. Le monoxyde de carbone (CO)

Le CO est un gaz émis par les moteurs des avions, donc sa concentration devrait augmenter dans les zones qui connaissent le trafic aérien. En effet cette augmentation est visible sur la figure 6.25b. Elle ne dépasse pas 7%. Par contre, nous constatons qu'il y a une diminution de CO dans la haute stratosphère. Cette diminution est due surtout à l'augmentation des radicaux OH, dans cette région, qui réagissent avec CO selon la réaction 23 (voir annexe 1). Dans la haute stratosphère, la diminution de CO ne dépasse pas 5%. Nous constatons aussi sur la même figure 6.25b qu'il y a une diminution de CO de l'ordre de 1% à 6 km d'altitude au niveau de 30 °N, cette diminution est due aussi à l'augmentation des radicaux OH dans cette région. L'augmentation de la concentration du CO dans la région abritant le trou d'ozone, dans le pôle sud, est due à la diminution de la concentration des radicaux OH à cet endroit de l'atmosphère, comme le montre la figure 6.25a.

#### 6.3.3.1.5. Le méthane ( $CH_4$ )

Nous constatons sur la figure 6.26a que l'augmentation de  $CH_4$  dans ces régions concernées par le trafic aérien est minime (1%). Par contre nous constatons qu'il y a une diminution dans la concentration de  $CH_4$  qui peut atteindre jusqu'à 4% dans la haute stratosphère. A nouveau cette diminution est due à l'augmentation des radicaux OH qui réagissent avec le méthane selon la réaction 33.

#### 6.3.3.1.6. L'ozone ( $O_3$ )

Généralement, l'oxydation du méthane ( $CH_4$ ) en présence des oxydes d'azote ( $NO_x$ ) favorise la production de l'ozone ( $O_3$ ). Et donc, l'oxydation d'une molécule de  $CH_4$  produit 3

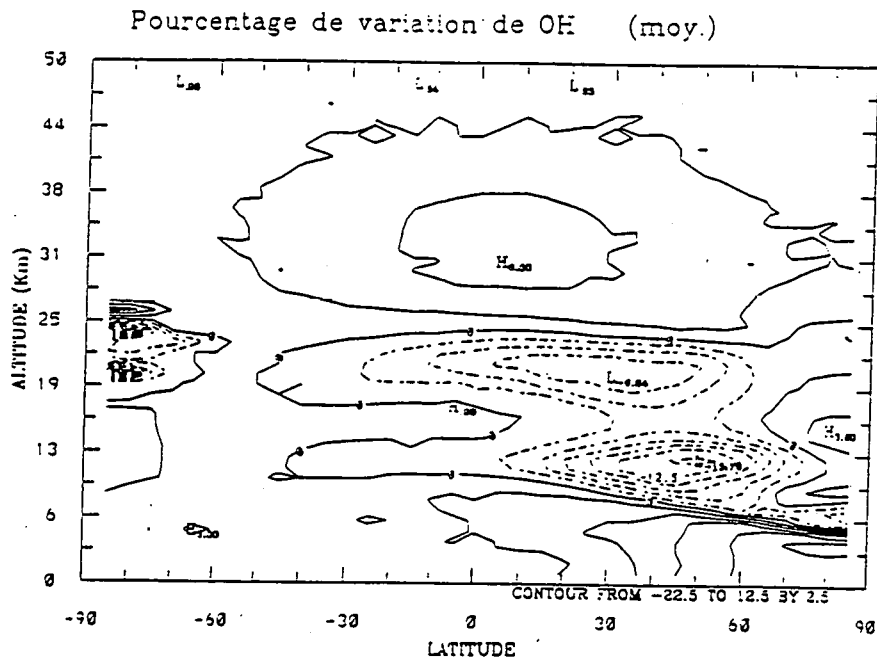


Figure 6.25a. Variation bidimensionnelle de OH (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

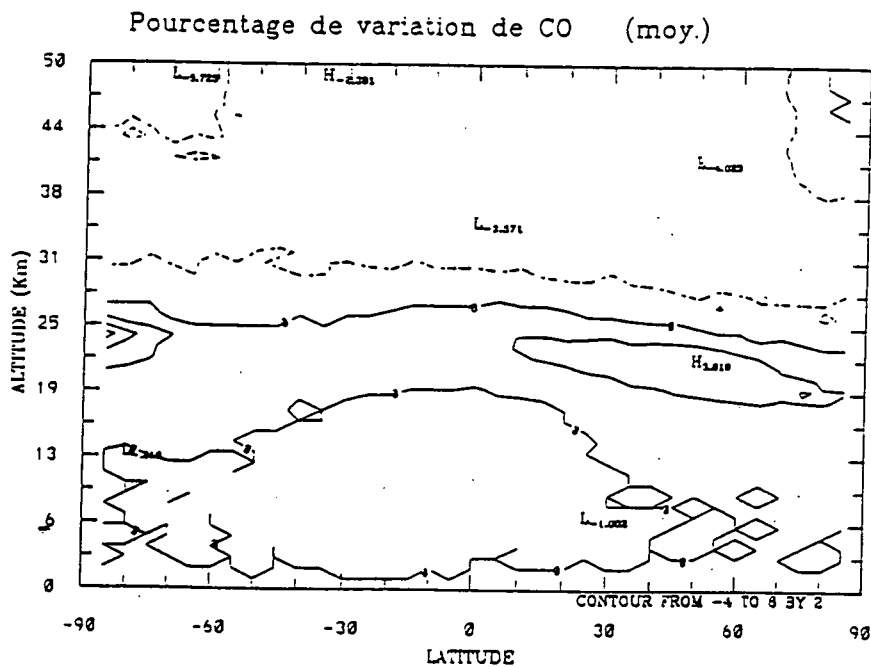


Figure 6.25b. Variation bidimensionnelle de CO (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).



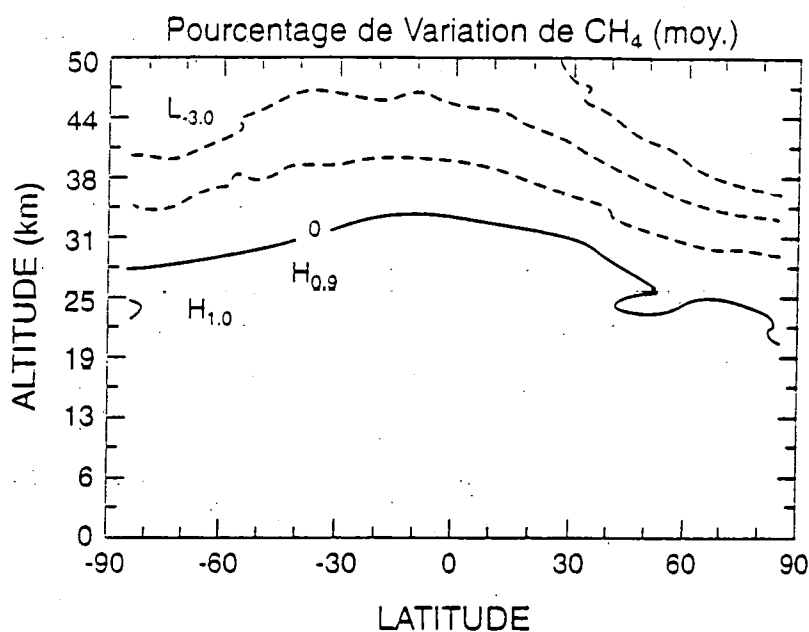


Figure 6.26a. Variation bidimensionnelle de CH<sub>4</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

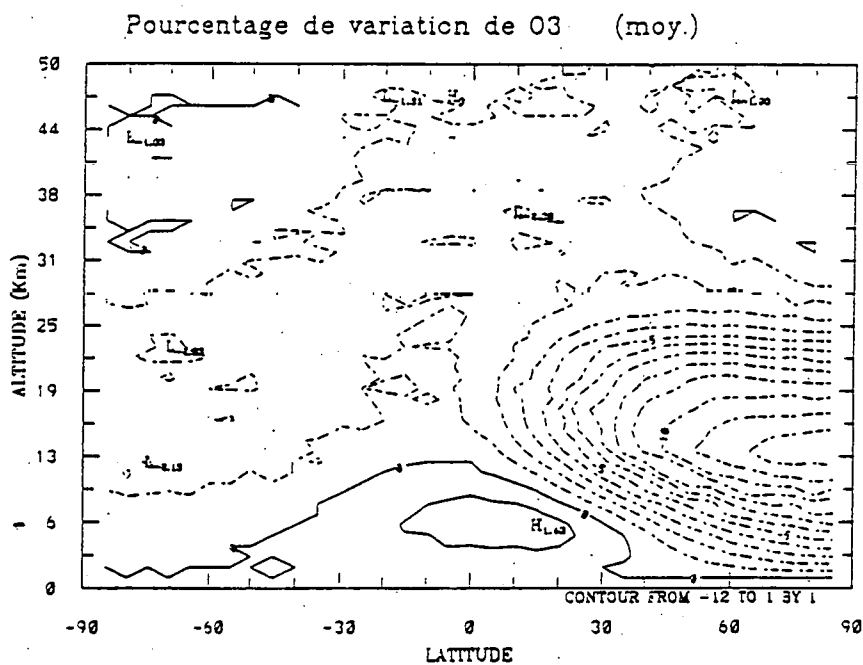
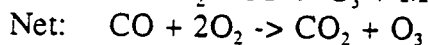
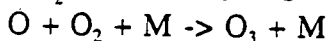
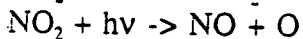
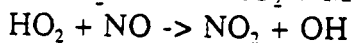
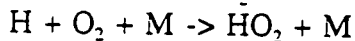
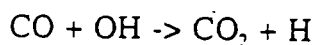


Figure 6.26b. Variation bidimensionnelle de O<sub>3</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

molécules de O<sub>3</sub>, voir le cycle catalytique a1 qui génère 2 molécules de O<sub>3</sub>. L'autre molécule de O<sub>3</sub> est formée lors de la photodissociation du formaldéhyde (HCOH), produit de l'oxydation de CH<sub>4</sub>, qui forme CO qui est, à son tour, oxydé selon le cycle suivant:



b5

Effectivement, la figure 6.26b montre qu'il y a une augmentation de O<sub>3</sub> de l'ordre de 1% dans les régions équatoriales et subéquatoriales dans la basse troposphère. Par contre, lorsque la concentration des NO<sub>x</sub> augmente d'une manière importante, l'oxydation de CH<sub>4</sub> engendre une perte de O<sub>3</sub> (voir Warneck, 1988). En effet, lorsque la concentration des NO<sub>x</sub> est importante, les radicaux HO<sub>2</sub> intervenant lors de l'oxydation de CH<sub>4</sub> (voir a1) et CO (voir b5) réagissent avec NO<sub>2</sub> et donc empêchent la production de O<sub>3</sub> par NO<sub>2</sub> qui subit la photodissociation pour former NO et O. L'oxygène atomique, qui résulte de cette photodissociation, réagit avec O<sub>2</sub> selon la réaction (à 3 corps) 2 (voir annexe 1) pour produire O<sub>3</sub>. Donc, les sources de polluants atmosphériques d'origine anthropique (trafic aérien) provoquent une diminution de O<sub>3</sub> surtout dans l'hémisphère nord dans la troposphère et la basse stratosphère avec une diminution maximale de 12% (comme le montre la figure 6.26b) à 13 km d'altitude dans les hautes latitudes. En outre, cette diminution de l'ozone dans ces régions est aussi due au cycle catalytique b4 responsable de la perte de O<sub>3</sub> par les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Dans cette application nous avons focalisé notre étude sur la phase chimique homogène afin d'évaluer le maximum de variation de la concentration des principaux composés chimiques de l'atmosphère. D'autres études, ont traité l'effet du trafic aérien sur la composition chimique de l'atmosphère en tenant compte des processus chimiques hétérogènes à la surface des aérosols sulfatés. Ces études (Tie et al., 1994) ont montré qu'il y a une diminution de O<sub>3</sub> à la fois dans la troposphère et la basse stratosphère, avec une diminution maximale de O<sub>3</sub> de l'ordre de 5% dans les hautes latitudes dans l'hémisphère nord. En effet, les réactions hétérogènes 5.A et 5.B convertissent les oxydes d'azote en acide nitrique, ceci réduit la destruction de O<sub>3</sub> par les composés NO<sub>x</sub>. En outre, ces réactions (5.A et 5.B) augmentent indirectement la concentration de OH et ClO, comme nous avons vu au chapitre 5. Mais, l'injection des NO<sub>x</sub> par les moteurs d'avion convertit ces radicaux en une forme moins active (réservoir) ClONO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>, et donc protège la destruction de O<sub>3</sub> par les composés chlorés et les radicaux OH (voir tie et al., 1994).

### 6.3.3.2. Effet sur les composés soufrés neutres

#### 6.3.3.2.1. Le dioxyde de soufre ( $SO_2$ )

Les émissions du soufre par les moteurs des avions ont provoqué une augmentation de la concentration atmosphérique du  $SO_2$ , comme nous pouvons le voir sur la figure 6.27a. Cette augmentation varie entre 0 et 70%. Nous constatons que l'augmentation maximale de la concentration de  $SO_2$  se situe aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord. Nous constatons aussi qu'il y a une diminution dans la concentration de  $SO_2$  qui peut atteindre 9% dans la haute stratosphère et de 2% dans la troposphère. Cette diminution est due à l'augmentation des radicaux OH (comme le montre la figure 6.25a).

#### 6.3.3.2.2. L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )

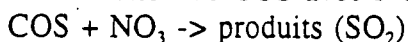
Comme nous l'avons indiqué dans notre schéma chimique,  $H_2SO_4$  est produit lors de l'oxydation de  $SO_2$  par les radicaux OH et il est perdu par la nucléation hétérogène et le lessivage humide (voir chapitre 2). En conséquence, la concentration de  $H_2SO_4$  augmente dans l'atmosphère quand celle de  $SO_2$  s'accroît. Cette augmentation est bien visible sur la figure 6.27b. Elle atteint un maximum de 70% dans l'hémisphère nord et est significative aux basses latitudes dans l'hémisphère sud. Nous constatons une diminution de la concentration de  $H_2SO_4$  dans la haute stratosphère aux alentours de 38 km d'altitude. Ceci s'explique par la perte de  $SO_2$  dans cette région par les radicaux OH qui y augmentent. En effet, la perte de  $SO_2$  produit  $H_2SO_4$  qui, à son tour, subit immédiatement la perte par nucléation hétérogène et donc si la concentration de  $SO_2$  diminue celle de  $H_2SO_4$  diminue aussi. Nous constatons aussi qu'il y a une diminution de la concentration de  $H_2SO_4$  dans la troposphère à 1 km d'altitude. Cette diminution est de l'ordre de 5% et elle est due à la diminution de la concentration de  $SO_2$ , voir ci-dessus.

#### 6.3.3.2.3. Le disulfure de carbone ( $CS_2$ )

Lors de cette perturbation, la concentration de  $CS_2$  a diminué dans l'hémisphère sud jusqu'à 24 km d'altitude et dans l'hémisphère nord jusqu'à 10 km d'altitude, en raison de l'augmentation de la concentration des radicaux OH dans ces régions. Ainsi, la diminution de la concentration des radicaux OH dans les zones abritant le trafic aérien (comme le montre la figure 6.25a) provoque une augmentation de la concentration de  $CS_2$  par le fait que l'oxydation de  $CS_2$  dans ces régions se trouve ralentie par la diminution des radicaux OH, comme le montre la figure 6.28a.

#### 6.3.3.2.4. L'oxysulfure de carbone (COS)

La seule source chimique de COS dans l'atmosphère est l'oxydation chimique de  $CS_2$  dans l'atmosphère. Cependant, cette source n'influence guère la concentration de COS dont la durée de vie est supérieure à 1 an. La figure 6.28b ne montre d'ailleurs pas de variation notable de la concentration de COS dans l'atmosphère. Au-delà de 26 km d'altitude dans l'hémisphère sud, nous constatons une faible augmentation de la concentration de COS qui peut atteindre jusqu'à 6%. Dans l'hémisphère nord nous avons une diminution de la concentration de COS. Cela est due à la réaction de COS avec  $NO_3$  dans la saison d'hiver (voir chapitre 2):



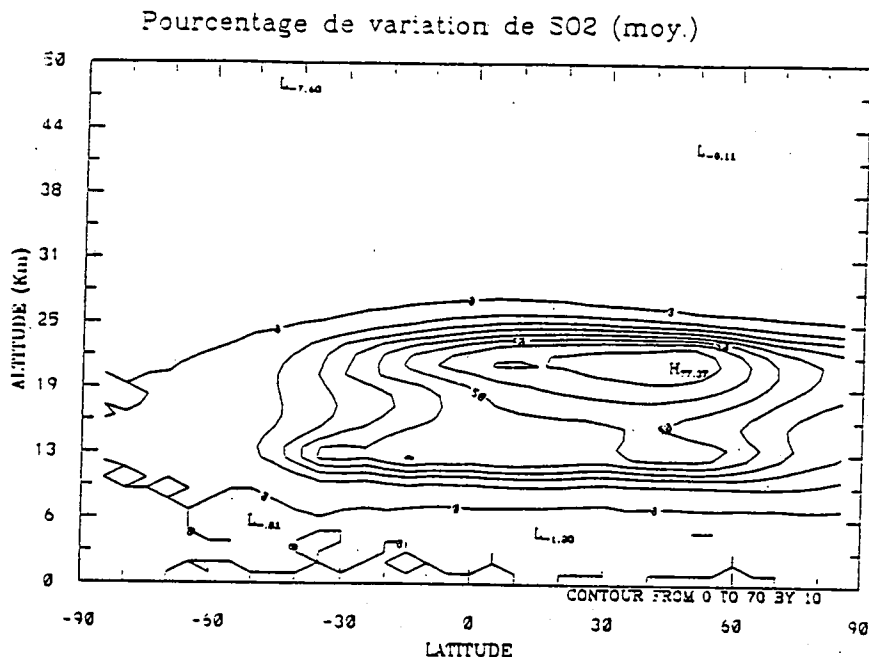


Figure 6.27a. Variation bidimensionnelle de SO<sub>2</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

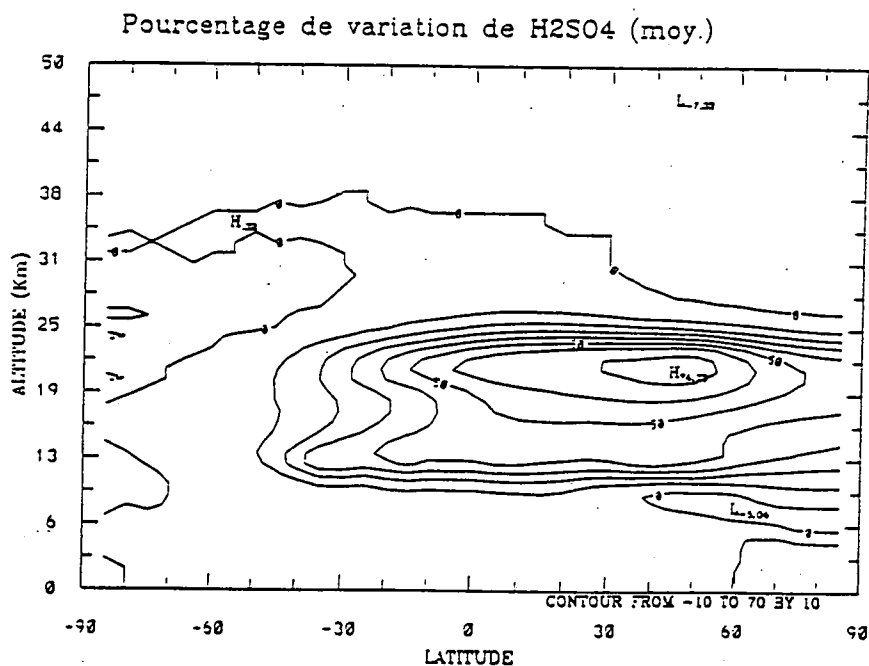


Figure 6.27b. Variation bidimensionnelle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

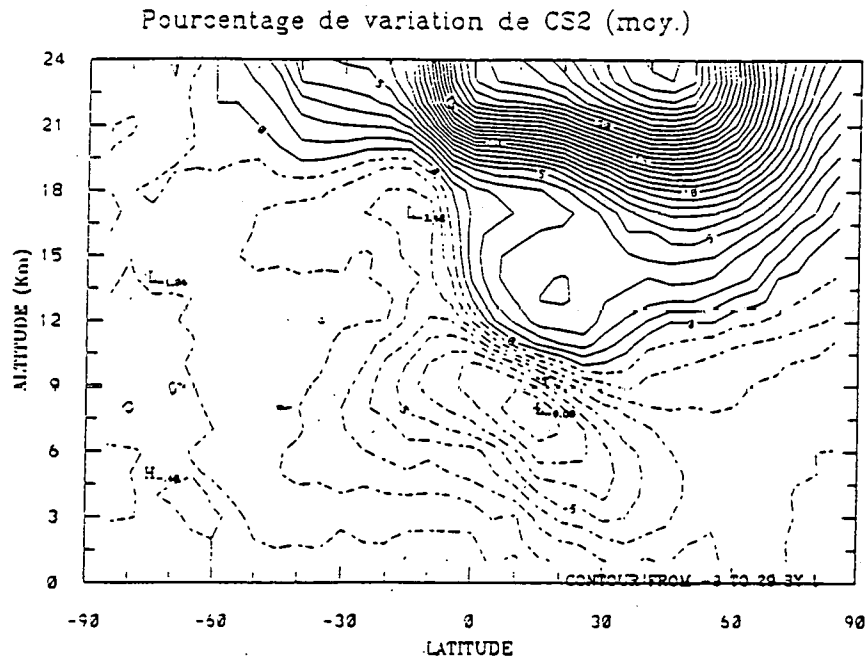


Figure 6.28a. Variation bidimensionnelle de CS<sub>2</sub> (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

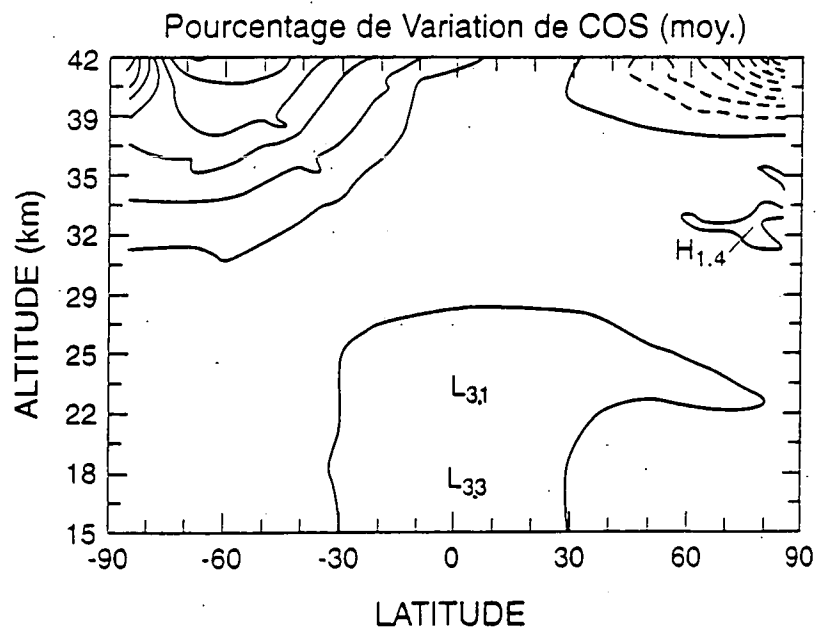


Figure 6.28b. Variation bidimensionnelle de COS (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

### 6.3.3.3. Effet sur les composés soufrés ionisés

#### 6.3.3.3.1. Ions négatifs soufrés

Une injection de  $\text{SO}_2$  par les avions est de nature à entraîner une augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (comme nous venons de le voir sur la figure 6.27b) et donc des taux de réactions chimiques ioniques faisant intervenir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (voir annexe 2). La figure 6.29a montre cette augmentation de la concentration des ions négatifs soufrés. Cette production est surtout localisée dans la haute troposphère et la basse stratosphère. Cette augmentation de la concentration de cette catégorie d'ions négatifs peut atteindre plus de 90%. Dans la haute stratosphère, nous constatons une légère diminution des ions négatifs soufrés qui peut aller jusqu'à 10%. Cela s'explique par le fait que la concentration de  $\text{SO}_2$  diminue dans cette région par le fait de l'augmentation de la concentration des radicaux OH (comme le montre la figure 6.25a) et en conséquence la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diminue puisque la perte par nucléation hétérogène de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est importante.

#### 6.3.3.3.2. Ions négatifs azotés

Nous constatons qu'il y a une diminution de ces ions dans la basse stratosphère (jusqu'à 27%), comme le montre la figure 6.29b. Cela est dû à l'augmentation de la concentration des ions négatifs soufrés au détriment des autres catégories d'ions négatifs (dont les ions négatifs azotés). Nous constatons qu'il y a une augmentation de la concentration de ces ions négatifs azotés au-delà de 33 km d'altitude (<5%). Cela est dû à la diminution de la concentration des ions négatifs soufrés dans cette région. De même, l'augmentation des composés chimiques azotés vont favoriser les réactions chimiques ioniques incluant les composés azotés. Par contre, la concentration de  $\text{SO}_2$  et celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diminuent, comme le montrent les figures 6.27a et 6.27b.

#### 6.3.3.3.3. Ions négatifs à la fois azotés et soufrés

La concentration atmosphérique de ce type d'ions négatifs a augmenté (jusqu'à 55%), lors de cette simulation, comme le montre la figure 6.30a. Cela s'explique par le fait que dans la basse stratosphère les composés soufrés neutres augmentent et dans la moyenne et haute stratosphère ce sont les composés azotés qui augmentent. Par contre, nous constatons une faible diminution de la concentration de ces ions (jusqu'à 5%) aux hautes latitudes au-delà de 19 km d'altitude dans l'hémisphère sud et au-delà de 26 km d'altitude dans l'hémisphère nord. Cette diminution s'explique par le fait que les composés soufrés neutres, impliqués dans les réactions chimiques ioniques formant ce type d'ions négatifs, diminuent (voir figures 6.27a et 6.27b).

#### 6.3.3.3.4. Ions négatifs non azotés ni soufrés

La concentration de ces ions diminue jusqu'à 21% (voir figure 6.30b). Cette diminution est presque généralisée dans toute la stratosphère sauf vers les hautes latitudes au-delà de 43 km d'altitude. Elle est due à l'augmentation de la concentration des autres catégories d'ions négatifs, à savoir les ions négatifs soufrés, azotés et les ions négatifs à la fois azotés et soufrés. Sur la même figure, nous constatons une légère augmentation de la concentration de ces ions négatifs (2,5%). Cela est dû à la diminution des autres catégories d'ions négatifs, voir figures 6.29 et 6.30a

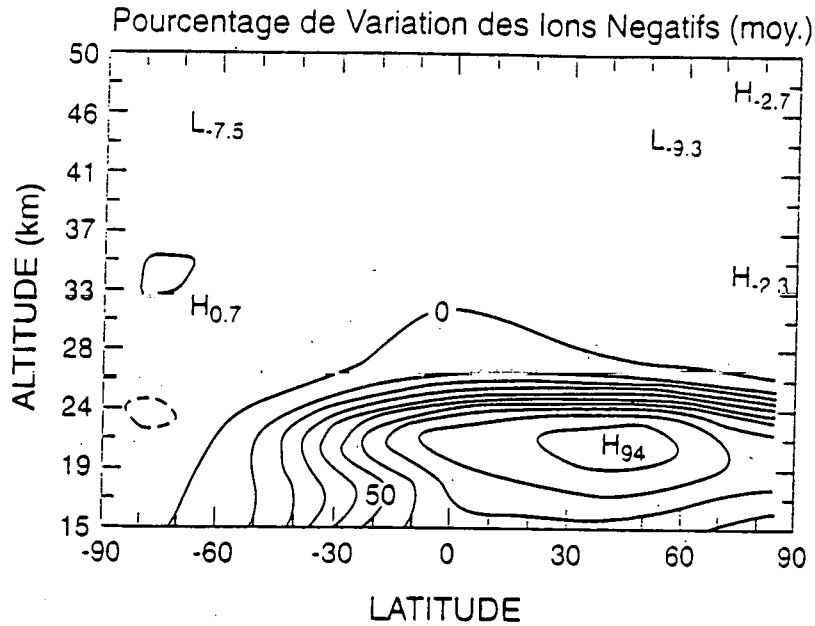


Figure 6.29a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs soufrés (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

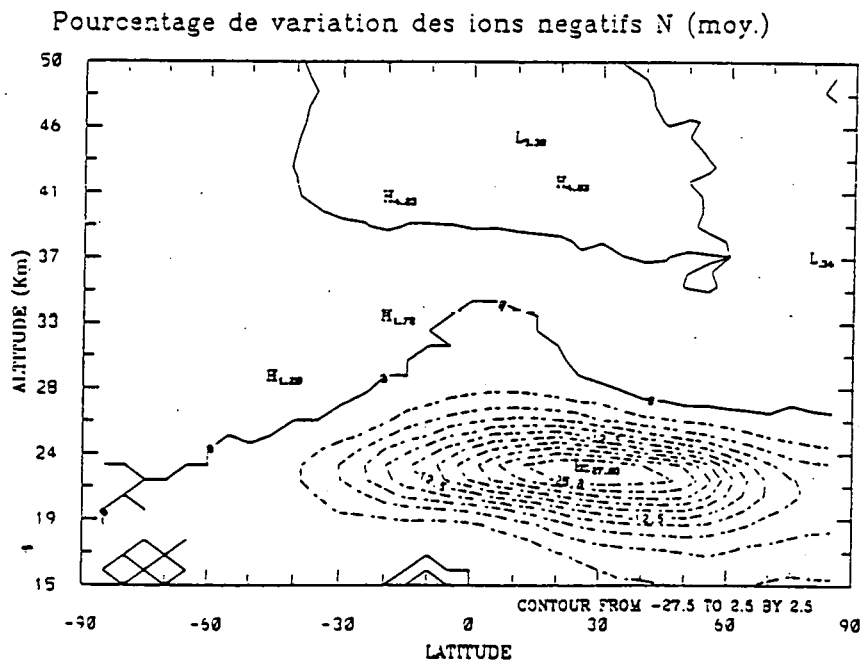


Figure 6.29b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs azotés (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

Chapitre 6 : Perturbations atmosphériques par les composés soufrés

Pourcentage de variation des ions négatifs S-N (moy.)

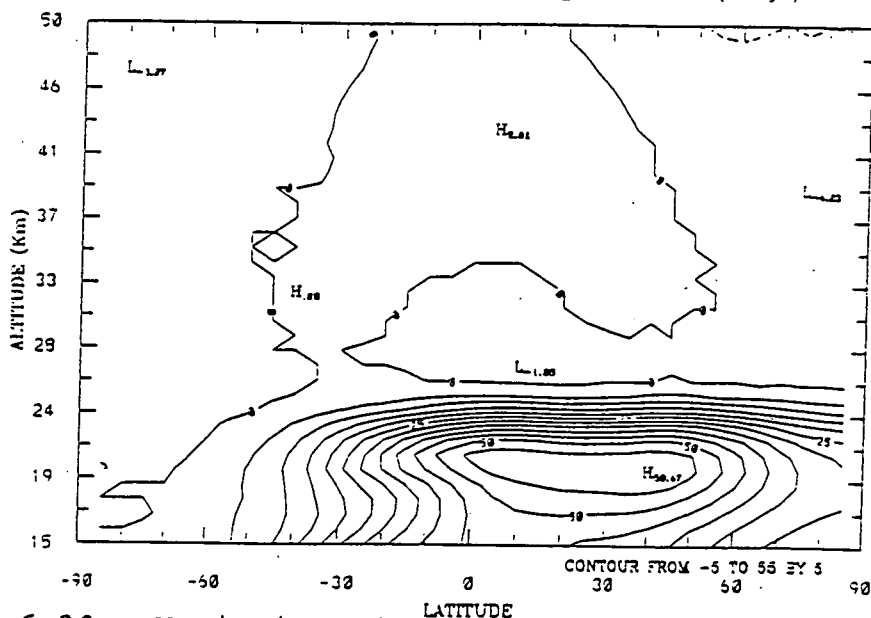


Figure 6.30a. Variation bidimensionnelle des ions négatifs à la fois soufrés et azotés (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).

Pourcentage de variation des ions négatifs autres (moy.)

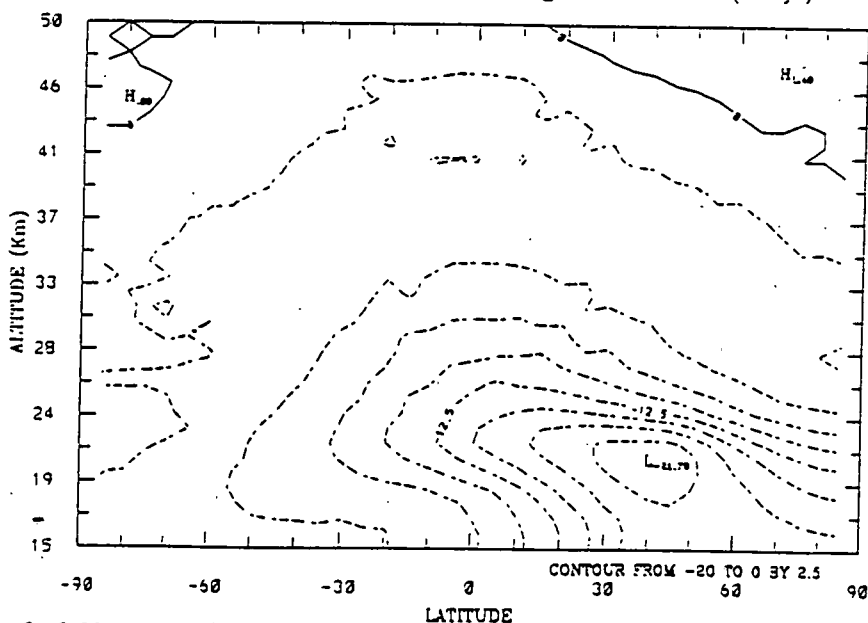


Figure 6.30b. Variation bidimensionnelle des ions négatifs non soufrés ni azotés (% de variation entre la concentration due aux futurs vols d'avion et celle de l'époque actuelle, valeurs en moyennes annuelles).



## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Cette étude avait comme objectif principal la modélisation du cycle du soufre principalement dans la stratosphère, en partant de l'estimation des émissions à la surface des composés soufrés, leur transport dans l'atmosphère, leur évolution photochimique et de la quantification de leurs pertes par dépôts sec et humide à la surface.

Dans ce but, nous avons développé un modèle qui nous a permis de constituer un inventaire des différentes émissions de composés soufrés à la surface de la Terre et d'estimer les flux de ces composés tout en faisant la distinction notamment entre les émissions végétales du soufre et les émissions provenant des sols. Pour les émissions volcaniques, nous avons fondé notre étude principalement sur les émissions en phase post-éruptive (fumerolles) alors que les études précédentes mettaient l'accent sur la phase éruptive (qui est aléatoire), en estimant les émissions du soufre à partir des coulées de lave injectées par le volcan, ou à partir de l'analyse spectrométrique des nuages volcaniques.

Dans notre modèle, nous avons estimé les flux à la surface d'un grand nombre de composés soufrés, à savoir le DMS, le DMDS, le  $\text{SO}_2$ , le COS, le  $\text{CS}_2$  et le  $\text{H}_2\text{S}$ . L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ne possède pas de flux à la surface, sa seule source chimique est l'oxydation atmosphérique de  $\text{SO}_2$ . Les études précédentes ont, dans la plupart des cas, négligé les émissions biologiques des composés tels que le DMDS, le COS et le  $\text{CS}_2$ . D'autre part, elles ont généralement regroupé les émissions anthropiques sous forme de  $\text{SO}_x$  ( $\sim\text{SO}_2$ ) sans tenir compte du COS et  $\text{CS}_2$ . La détermination de ces flux de surface nous a permis de dresser des cartes géographiques des émissions du soufre à l'échelle globale ou à l'échelle régionale (par continent, par océan, ..). Ces émissions ont été utilisées comme conditions limites au niveau de la surface dans nos modèles atmosphériques. Les émissions totales des composés soufrés sont dominées par les flux de  $\text{SO}_2$  (76,1%), suivis des flux de DMS (20,3%), COS (1,5%),  $\text{H}_2\text{S}$  (1,2%) et enfin des flux de  $\text{CS}_2$  (0,9%) et de DMDS (0,01%). Cette étude des émissions nous a permis de déterminer le flux global annuel du soufre qui est 110 Tg S ( $1 \text{ Tg} = 1 \times 10^{12} \text{ g}$ ), avec 88 Tg S/an provenant de l'hémisphère nord et 22 Tg S/an de l'hémisphère sud. Parmi ces émissions, 69% proviennent des activités industrielles, 20% sont dues aux émissions océaniques; les émissions volcaniques contribuent pour 8%, la combustion de la biomasse pour 2%. Les émissions provenant de la végétation et des sols sont inférieures à 1%. Les continents européen et asiatique émettent près des 3/4 de la totalité des émissions anthropiques. Dans l'hémisphère nord, les constituants soufrés sont principalement d'origine anthropique, tandis que dans l'hémisphère sud, ils sont majoritairement d'origine naturelle (biologique).

## Conclusion générale

---

Pour suivre le devenir chimique des composés soufrés, nous avons développé un modèle qui établit les termes de production et de perte chimiques de ces composés et qui permet le calcul de leurs concentrations dans l'atmosphère. Notre modèle présente une étude détaillée du bilan global de chaque composé soufré dans l'atmosphère: il établit ainsi de manière quantitative la production chimique, la perte chimique, le flux à la surface, le flux stratosphérique ascendant, la réserve atmosphérique, le dépôt sec, le lessivage humide, la durée de vie chimique, la durée de vie due aux dépôts (sec et humide) ou le temps de résidence de chacune des espèces. Cette étude nous a permis, d'autre part, de distinguer les composés soufrés à caractère troposphérique (DMS et  $\text{H}_2\text{S}$ ) ceux qui sont importants à la fois dans la troposphère et la stratosphère ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le carbonyle de soufre ( $\text{COS}$ ) représente la plus grande réserve du soufre (à l'état gazeux) à la fois dans la troposphère et la stratosphère: 77% du soufre à l'état gazeux se trouve sous forme de  $\text{COS}$ , suivi de  $\text{SO}_2$ , puis de  $\text{CS}_2$  et enfin de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Notre étude a permis la mise en évidence d'une réserve du soufre, sous forme gazeuse, de l'ordre de 3 Tg S, alors que le flux total annuel du soufre représente 110 Tg S. La quantité de soufre atmosphérique que nous avons calculée dans l'hémisphère nord est considérablement plus élevée que dans l'hémisphère sud.

Nous avons également calculé des profils verticaux des constituants soufrés. Nos résultats sont proches des mesures, elles confirment, par exemple, qu'il n'existe pas de variation saisonnière de  $\text{COS}$  près de la surface dans l'hémisphère sud. De même, nos profils verticaux de la concentration de  $\text{COS}$  sont proches des mesures existantes. Si nos résultats dans l'hémisphère sud sont concordants avec les données de mesures, par contre, dans l'hémisphère nord, notre modèle surestime d'un facteur 2 les concentrations de  $\text{COS}$  (par rapports aux rares mesures des années 1970). Nous avons calculé pour  $\text{COS}$  une durée de vie de 1,4 an, en bon accord avec la durée de vie calculée par Mihalopoulos et al.(1991) d'après des mesures faites dans l'océan Indien pendant 2 ans. Cette étude montre que les principales pertes de  $\text{COS}$  sont le dépôt sec à la surface et la photodissociation dans la stratosphère.

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) présente des concentrations élevées dans la stratosphère (35 km d'altitude) dans les régions tropicales et subtropicales, même si les principales sources de soufre sont situées dans l'hémisphère nord. Ceci montre l'effet de la circulation et du transport vertical liés à la cellule de Hadley qui favorisent le transport ascendant du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{COS}$  (qui, par photodissociation produit  $\text{SO}_2$ ). Notre étude a également montré que  $\text{SO}_2$  subit une très faible variation saisonnière près de la surface, car les pertes par dépôts (qui, dans notre modèle ne font pas l'objet de variation saisonnière) sont plus importantes que les pertes chimiques.

Les durées de vie de la plupart des composés soufrés sont plus élevées dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord à l'exception de  $\text{CS}_2$  dont la durée de vie est la plus élevée dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Ceci est dû à l'absence de dépôts (sec et humide) pour  $\text{CS}_2$ .

Notre étude a traité aussi les formes ioniques du soufre. Dans ce but, nous avons d'abord estimé les sources d'ionisation des composés chimiques dans l'atmosphère par le rayonnement cosmique galactique, par le rayonnement solaire de courte longueur d'onde (par exemple le rayonnement à Lyman  $\alpha$  dans la région D (60-90 km)) et par la précipitation des électrons

énergétiques au-delà de 50 km d'altitude aux hautes latitudes. Les études précédentes sous-estimaient certaines sources d'ionisation comme, par exemple, l'ionisation par la précipitation des électrons énergétiques. Nous avons développé un modèle chimique ionique simulant le comportement des ions négatifs dans la stratosphère. Ce schéma chimique nous a permis d'analyser l'importance relative des différentes réactions ioniques. Notre modèle montre que, du point de vue ionique, la stratosphère est partagée en deux zones: la première s'étend de la troposphère jusqu'à 28-30 km d'altitude et est caractérisée par la présence majoritaire d'ions négatifs à noyau azoté  $\text{NO}_3^-$ , la deuxième s'élève de 30 à 42 km et elle se distingue par la présence majoritaire d'ions négatifs à noyau soufré  $\text{HSO}_4^-$ .

Notre étude montre aussi l'existence probable de deux intersections mésosphériques entre la concentration des ions négatifs à noyau  $\text{NO}_3^-$  et ceux à noyau  $\text{HSO}_4^-$ : la première se situe à 55 km d'altitude et la seconde à 74 km. Malheureusement, nous ne disposons pas de données de mesures pour valider ces résultats, ni de résultats d'autres modèles. Nos calculs de concentration des ions négatifs sont proches des quelques rares mesures (44°N Aire sur l'Adour, France) effectuées par les groupes de IASB (Belgique) et du MPIH (Allemagne). Notre modèle confirme, en outre, les courtes durées de vie des ions négatifs, et la dépendance de la concentration de ces ions négatifs vis-à-vis des composés soufrés (surtout  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans la stratosphère.

Notre travail constitue la première étude théorique bidimensionnelle qui, à notre connaissance, a modélisé la fragmentation des agrégats ioniques  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ . Nos résultats sont en général proches des mesures d'ions entre 30 et 40 km d'altitude. Le modèle montre qu'entre 10 et 25 km il existe une dominance de l'ion  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ; entre 25 et 37 km c'est l'ion  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$  qui domine; entre 37 et 48 km il s'agit à nouveau de  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$  et au-delà de 48 km: il s'agit de  $\text{HSO}_4^-$ . De même c'est la première étude bidimensionnelle, à notre connaissance, qui a modélisé la fragmentation des agrégats ioniques  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ . Notre modèle présente des résultats qui sont concordants avec les mesures existantes, entre 10 et 40 km ainsi dominance de  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ , entre 40 et 52 km dominance de  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$  et au-dessus de 52 km dominance de  $\text{NO}_3^-$ . De même, nous avons pu déterminer la concentration relative des agrégats ioniques  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$  hydratés: depuis la troposphère jusqu'à 42 km d'altitude c'est  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  qui domine et au-dessus de 42 km, il s'agit de  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, en ce qui concerne les agrégats ioniques de type  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$ :  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$  domine au-dessous de 38 km; au-dessus de 38 km d'altitude c'est  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  qui devient dominant. D'après notre modèle, la concentration de  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$  devient égale à celle de  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  aux alentours de 38 km d'altitude; les observations montrent que ce croisement se situe vers 32 km à 44°N de latitude.

Notre modèle reproduit bien la réponse de l'atmosphère à des perturbations atmosphériques, en phase hétérogène, liées aux aérosols sulfatés durant la période de faibles activités volcaniques. En effet nous avons constaté une diminution (par rapport à une atmosphère sans aérosols) de la concentration des  $\text{NO}_x$  qui peut atteindre 90% dans les hautes latitudes pendant l'hiver. Quant à  $\text{O}_3$ , sa colonne subit une augmentation de l'ordre de 9% et de 10,5% respectivement dans l'hémisphère sud et dans l'hémisphère nord près des pôles, alors que près de l'équateur l'augmentation de la colonne de  $\text{O}_3$  ne dépasse pas 2% pendant l'été de chaque

hémisphère.

Notre étude confirme la production d'ozone en phase homogène durant les trois mois après l'éruption volcanique intense responsable de l'injection d'un nuage volcanique (formé que de  $\text{SO}_2$ ) dans la stratosphère telle que proposée par Bekki et al (1993). Cette production d'ozone se manifeste par une augmentation de la colonne de  $\text{O}_3$  qui va de 1,6% jusqu'à 2,0% entre 15°S et 15°N. Or les mesures TOMS suggèrent une augmentation de 2% [Schoeberl et al., 1993]. Nous avons calculé une augmentation moyenne de  $\text{O}_3$  dans les tropiques de 4,8 Dobson, ce qui est proche des mesures TOMS de 5 Dobson [Schoeberl et al, 1993; Kinne et al., 1992]. La durée de vie globale de  $\text{SO}_2$  que nous avons calculée est de 36 jours, cette valeur est très proche des observations de Bluth et al. (1992) qui déterminent une durée de vie de  $\text{SO}_2$  de 35 jours en se fondant sur des données mesurées. Quant à Bekki et al.(1993), ils ont calculé une durée de vie de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de 45 jours.

Notre modèle simule également avec succès le comportement chimique de l'atmosphère à la suite d'une éruption volcanique intense (de type Pinatubo aux Philippines) qui renforce les processus hétérogènes des aérosols sulfatés. En effet cette perturbation a provoqué une diminution de la colonne de  $\text{O}_3$  de 3.5% et moins de 1% respectivement pendant l'hiver et l'été de l'hémisphère nord.

Enfin, nous avons tenté de simuler l'évolution de l'atmosphère depuis la période préindustrielle. Notre modèle détermine les variations suivantes depuis cette époque: une augmentation de CO de 80 à 160 ppb dans la troposphère de l'hémisphère nord et entre 30 et 80 ppb dans la troposphère de l'hémisphère sud; une augmentation du  $\text{CH}_4$  à raison de 0,7%/an, ce qui est dans l'intervalle des valeurs déterminées par Steele et al.(1987) et Zander et al.(1989a,b); une augmentation générale de l'ozone troposphérique accompagnée d'un trou d'ozone au pôle sud entre 17 et 25 km d'altitude dû à la chimie hétérogène sur les nuages stratosphériques polaires; enfin, une augmentation très sensible des composés soufrés. Le modèle montre, en particulier, que la concentration des ions négatifs soufrés dans la stratosphère a augmenté depuis la période préindustrielle au détriment de la concentration des ions négatifs azotés.

Nous avons pu, pour la première fois, estimer la variation de la concentration des ions négatifs à la suite des perturbations d'origine anthropique, par exemple les émissions de substances chimiques dues au trafic aérien. Cet impact va dans le sens d'une augmentation de la concentration des ions négatifs soufrés, par rapports aux autres familles d'ions négatifs, à la suite des émissions de gaz polluants ( $\text{SO}_2$ ) émis par le trafic aérien. Ces émissions de substances chimiques dues au trafic aérien provoquent une diminution dans la concentration d'ozone dans la haute troposphère et la basse stratosphère qui peut atteindre 12% à 13 km d'altitude dans l'hémisphère nord. Le trafic aérien est aussi à l'origine de l'augmentation de la concentration des principaux constituants soufrés dans l'atmosphère en période non volcanique.

Dans cette étude, nous avons rencontrés certains problèmes tels que l'inexistence de mesures des sections efficaces de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en phase gazeuse, ou le manque de précision pour certaines constantes cinétiques des réactions (ainsi que les produits formés). Une fois ces données

disponibles il sera possible d'améliorer les résultats produits par les modèles. Des mesures de laboratoire sont donc nécessaires pour combler ces lacunes. De même la rareté des données observées sur le terrain, pour certains composés soufrés, pose un problème pour les modélistes qui cherchent constamment à valider leurs résultats. Il n'existe, par exemple, aucune mesure directe pour  $H_2SO_4$  et pour certains ions négatifs, particulièrement les ions soufrés. Ainsi, des mesures atmosphériques devraient être effectuées en plusieurs endroits afin de produire des informations sur la variation spatiale de ces espèces atmosphériques.

Une suite logique de ce travail serait le développement d'un modèle chimique d'ions positifs et de son couplage avec les deux modèles chimiques que nous avons développés (chimie des composés soufrés et chimie des ions négatifs). Il serait alors possible d'évaluer l'implication probable des ions stratosphériques sulfatés dans la formation des aérosols stratosphériques.

# **Annexe 1**

## Annexe 1

\*Réactions chimiques incluses dans le modèle 2D et les constantes de réaction en  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

N°	Réaction chimique	constante de réaction
1	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	4,3 (-28) $(\text{T})^{-2}$ [M]
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	6,0 (-34) $(300/\text{T})^{2,3}$ [M]
3	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	8,0 (-12) $\exp(-2060/\text{T})$
4	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	1,8 (-11) $\exp(110/\text{T})$
5	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	3,2 (-11) $\exp(70/\text{T})$
6	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2,2 (-10)
7	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	1,4 (-10) $\exp(-470/\text{T})$
8	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1,4 (-10)
9	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1,0 (-10)
10	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	2,2 (-11) $\exp(120/\text{T})$
11	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1,6 (-12) $\exp(-940/\text{T})$
12	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	1,1 (-14) $\exp(-500/\text{T})$
13	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	3,0 (-11) $\exp(200/\text{T})$
14	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4,8 (-11) $\exp(250/\text{T})$
15	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	5,5 (-12) $\exp(-2000/\text{T})$
16	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	7,3 (-11)
17	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	6,5 (-12)
18	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1,6 (-12)
19	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	8,8 (-12) $\exp(-4200/\text{T})$
20	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2,3 (-13) $\exp(600/\text{T})$
21	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2,9 (-12) $\exp(-160/\text{T})$
22	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	3,7 (-12) $\exp(240/\text{T})$
23	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	1,35 (-13) $(1+0,6P_{\text{atm}})$
24	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	6,5 (-12) $\exp(120/\text{T})$
25	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2,0 (-12) $\exp(-1400/\text{T})$
26	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	3,4 (-11)
27	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	1,5 (-11) $\exp(-3600/\text{T})$
28	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	1,2 (-13) $\exp(-2450/\text{T})$
29	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	9,4 (-15) $\exp(778/\text{T})$
30	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1,3 (-12) $\exp(-380/\text{T})$
31	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	4,9 (-11)
32	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	6,7 (-11)
33	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,9 (-12) $\exp(-1815/\text{T})$
34	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	4,2 (-12) $\exp(180/\text{T})$
35	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1,1 (-11)
36	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	3,4 (-11) $\exp(-1600/\text{T})$
37	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{produits}$	2,2 (-13) $\exp(220/\text{T})$
38	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{produits}$	5,9 (-13) $\exp(-750/\text{T})$
39	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$	8,0 (-11) $\exp(-3000/\text{T})$
40	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{produits}$	1,0 (-10)



Annexe 1 : Réactions chimiques des composés neutres et des aérosols

41	O( <sup>1</sup> D) + HCN -> produits	1,0 (-10)
42	CH <sub>3</sub> Cl + OH -> CH <sub>2</sub> Cl + H <sub>2</sub> O	2,1 (-12) exp(-1150/T)
43	Cl + O <sub>3</sub> -> ClO + O <sub>2</sub>	2,9 (-11) exp(-260/T)
44	ClO + O -> Cl + O <sub>2</sub>	3,0 (-11) exp(70/T)
45	ClO + NO -> Cl + NO <sub>2</sub>	6,4 (-12) exp(290/T)
46	Cl + CH <sub>4</sub> -> HCl + CH <sub>3</sub>	1,1 (-11) exp(-2300/T)
47	Cl + HO <sub>2</sub> -> HCl + O <sub>2</sub>	1,8 (-11) exp(170/T)
48	Cl + H <sub>2</sub> -> HCl + H	3,7 (-11) exp(-2300/T)
49	Cl + CH <sub>2</sub> O -> HCl + HCO	8,1 (-11) exp(-30/T)
50	OH + HCl -> H <sub>2</sub> O + Cl	2,6 (-12) exp(-350/T)
51	ClONO <sub>2</sub> + O -> ClO + NO <sub>3</sub>	2,9 (-12) exp(-800/T)
52	ClO + HO <sub>2</sub> -> HOCl + O <sub>2</sub>	4,8 (-13) exp(700/T)
53	HOCl + O -> ClO + OH	1,0 (-11) exp(-2200/T)
54	HOCl + OH -> H <sub>2</sub> O + ClO	3,0 (-12) exp(-500/T)
55	OClo + OH -> HOCl + O <sub>2</sub>	4,5 (-13) exp(800/T)
56	OClo + Cl -> ClO + ClO	3,4 (-11) exp(160/T)
57	OClo + O -> ClO + O <sub>2</sub>	2,8 (-11) exp(-1200/T)
58	OClo + NO -> ClO + NO <sub>2</sub>	2,5 (-12) exp(-600/T)
59	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> + OH -> CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	5,0 (-12) exp(-1800/T)
60	HCFC-22 + OH -> Cl + produits	1,2 (-12) exp(-1650/T)
61	Br + O <sub>3</sub> -> BrO + O <sub>2</sub>	1,7 (-11) exp(-850/T)
62	BrO + O -> Br + O <sub>2</sub>	3,0 (-11)
63	BrO + NO -> Br + NO <sub>2</sub>	8,8 (-12) exp(260/T)
64	BrO + ClO -> Br + OClo	6,7 (-12)
65	BrO + ClO -> Br + Cl + O <sub>2</sub>	2,9 (-12) exp(220/T) + 5,8 (-13) exp(170/T)
66	BrO + BrO -> Br + Br + O <sub>2</sub>	1,4 (-12) exp(150/T)
67	Br + HO <sub>2</sub> -> HBr + O <sub>2</sub>	1,5 (-11) exp(-600/T)
68	Br + OClo -> BrO + ClO	2,6 (-11) exp(-1300/T)

2,8 (-11) correspond à  $2,8 \times 10^{-11}$ , T est la température en °K, M est la densité de l'atmosphère en cm<sup>-3</sup> et P<sub>atm</sub> est la pression en atmosphère.

\*Réactions chimiques à 3 corps

N°	Réaction chimique	constante de réaction	
69	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> + M -> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M	K <sub>0</sub> <sup>300</sup> = 2,2 (-30)	n = 4,3
		k <sub>inf</sub> <sup>300</sup> = 1,5 (-12)	m = 0,5
		k <sub>eq</sub> = 4,0 (-27) exp(10930/T)	
70	NO <sub>2</sub> + OH + M -> HNO <sub>3</sub> + M	K <sub>0</sub> <sup>300</sup> = 2,6 (-30)	n = 3,2
		k <sub>inf</sub> <sup>300</sup> = 2,4 (-11)	m = 1,3
71	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + M -> HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + M	k <sub>0</sub> <sup>300</sup> = 1,8 (-31)	n = 3,2
		k <sub>inf</sub> <sup>300</sup> = 4,7 (-12)	m = 1,4

72	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$	$k_{\text{eq}} = 2,1 (-27) \exp(10900/T)$ $k_0^{300} = 1,8 (-31) \quad n = 3,4$ $k_{\text{inf}}^{300} = 1,5 (-11) \quad m = 1,9$
73	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_0^{300} = 5,7 (-32) \quad n = 1,6$ $k_{\text{inf}}^{300} = 7,5 (-11) \quad m = 0,0$
74	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_0^{300} = 1,8 (-32) \quad n = 3,6$ $k_{\text{inf}}^{300} = 6,0 (-12) \quad m = 0,0$
75	$\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$k_{\text{eq}} = 3,0 (-27) \exp(8450/T)$ $k_0^{300} = 5,2 (-31) \quad n = 3,8$ $k_{\text{inf}}^{300} = 9,0 (-12) \quad m = 2,3$

avec,

$$k_0(T) = k_0^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} \quad \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = k_{\infty}^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-m} \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(z) = k(M, T) = \frac{(k_0(T) [M])}{1 + \frac{k_0(T) [M]}{k_{\infty}(T)}} \cdot 0,6^{(1 + (\log_{10} \frac{k_0(T) [M]}{k_{\infty}(T)})^2)^{-1}}$$

avec  $k(z)$  en  $\text{cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

N° \*Réactions photochimiques

76	$\text{J}(\text{O}_2)$	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$
77	$\text{J}^*(\text{O}_2)$	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})$
78	$\text{J}(\text{O}_3)$	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$
79	$\text{J}^*(\text{O}_3)$	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$
80	$\text{J}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$
81	$\text{J}(\text{N}_2\text{O})$	$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$
82	$\text{J}(\text{CO}_2)$	$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}$
83	$\text{J}(\text{CH}_4)$	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{produits}$
84	$\text{J}(\text{NO})$	$\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{N} + \text{O}$
85	$\text{J}(\text{NO}_2)$	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$
86	$\text{J}(\text{HNO}_3)$	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$
87	$\text{J}(\text{CF}_2\text{Cl}_2)$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$

Annexe 1 : Réactions chimiques des composés neutres et des aérosols

88	J(CFCl <sub>3</sub> )	CFCl <sub>3</sub> + hv -> CFCl <sub>2</sub> + Cl
89	J(CCl <sub>4</sub> )	CCl <sub>4</sub> + hv -> CCl <sub>3</sub> + Cl
90	J(HCl)	HCl + hv -> H + Cl
91	J(HOCl)	HOCl + hv -> OH + Cl
92	J(CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> + hv -> CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> + Cl
93	J(HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + hv -> NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
94	J(CH <sub>3</sub> Cl)	CH <sub>3</sub> Cl + hv -> CH <sub>3</sub> + Cl
95	J(ClONO <sub>2</sub> )	ClONO <sub>2</sub> + hv -> NO <sub>3</sub> + Cl
96	J(OClo)	OClo + hv -> O + Clo
97	J(Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv -> Cl + ClOO
98	J(CCl <sub>2</sub> O)	CCl <sub>2</sub> O + hv -> produits
99	J(CClFO)	CClFO + hv -> produits
100	J(CF <sub>2</sub> O)	CF <sub>2</sub> O + hv -> produits
101	J(N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + hv -> NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>
102	J(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv -> OH + OH
103	J(H <sub>2</sub> CO)	H <sub>2</sub> CO + hv -> HCO + H
104	J(BrONO <sub>2</sub> )	BrONO <sub>2</sub> + hv -> BrO + NO <sub>2</sub>
105	J*(BrONO <sub>2</sub> )	BrONO <sub>2</sub> + hv -> Br + NO <sub>3</sub>
106	J(HOBr)	HOBr + hv -> Br + OH
107	J(CH <sub>3</sub> Br)	CH <sub>3</sub> Br + hv -> Br + produits
108	J(CFC-113)	CFC-113 + hv -> 3Cl + produits
109	J(CFC-114)	CFC-114 + hv -> 2Cl + produits
110	J(CFC-115)	CFC-115 + hv -> Cl + produits
111	J(CFC-22)	CFC-22 + hv -> Cl + produits
112	J(H-1211)	H-1211 + hv -> Cl + Br + produits
113	J(H-1301)	H-1301 + hv -> Br + produits

Les coefficients de photodissociation sont calculés par le modèle et ils sont en s<sup>-1</sup>.

\*Réactions chimiques hétérogènes (aérosols dans les nuages stratosphériques polaires)

N° Réaction chimique

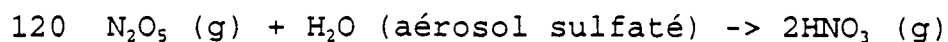
114	ClONO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (s) -> HOCl (g) + HNO <sub>3</sub> (s)
115	HOCl (g) + HCl (s) -> Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (s)
116	ClONO <sub>2</sub> (g) + HCl (s) -> Cl <sub>2</sub> (g) + HNO <sub>3</sub> (s)
117	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (s) -> 2HNO <sub>3</sub> (s)
118	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g) + HCl (s) -> ClNO <sub>2</sub> (g) + HNO <sub>3</sub> (s)

\*Réactions chimiques hétérogènes (aérosols sulfatés)

N° Réaction chimique

119	ClONO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (aérosol sulfaté) -> HOCl (g) + HNO <sub>3</sub> (g)
-----	--

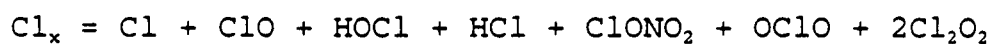
*Annexe 1 : Réactions chimiques des composés neutres et des aérosols*



Pour les constantes des réactions chimiques hétérogènes voir Granier et Brasseur (1992).

Conditions limites des principaux gaz en traces utilisées dans le modèle 2-D.

Constituant chimique	Concentration [WMO, 1990]
$\text{CO}_2$ (ppmv)	352
$\text{N}_2\text{O}$ (ppbv)	310
$\text{CH}_4$ (ppbv)	1675
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (pptv)	600
$\text{CCl}_4$ (pptv)	105
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (pptv)	150
CFC-11 (pptv)	275
CFC-12 (pptv)	468
CFC-113 (pptv)	51
CFC-114 (pptv)	7
CFC-115 (pptv)	5
CFC-22 (pptv)	111
Halon-1211 (pptv)	1,8
Halon-1301 (pptv)	3,2
$\text{Cl}_x$ (ppbv)	3,52



## **Annexe 2**

## Annexe 2

### Réactions chimiques homogènes incluant les ions négatifs

Réaction chimique	Taux de réaction	N°
$\text{Br}^- + \text{HNO}_3^b \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HBr}$	7,0 (-10) <sup>c</sup>	(1)
$\text{Br}^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{BrNO}_2$	5,9 (-10)	(2)
$\text{CN}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HCN}$	3,0 (-9)	(3)
$\text{CN}^- + \text{H} \rightarrow \text{e}^- + \text{HCN}$	1,3 (-9)	(4)
$\text{CN}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HCN}$	2,0 (-9)	(5)
$\text{CO}_3^- + \text{CO} \rightarrow \text{e}^- + 2\text{CO}_2$	< 1 (-13)	(6)
$\text{CO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$	1,7 (-10)	(7)
$\text{CO}_3^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{products (NO}_3^- + \text{HCO}_3^-)$	8,0 (-10)	(8)
$\text{CO}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{CO}_2$	1,1 (-11)	(9)
$\text{CO}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_2$	2,0 (-10)	(10)
$\text{CO}_3^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{NO}_3$	2,8 (-10)	(11)
$\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$	1,1 (-10)	(12)
$\text{CO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{CO}_2$	< 7,0 (-14)	(13)
$\text{CO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{CO}_2$	4,0 (-10)	(14)
$\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,0 (-28)	(15)
$\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1,5 (-10)	(16)
$\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3,3 (-14)	(17)
$\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{CO}_2$	1,0 (-9)	(18)
$\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + \text{CO}_2$	1,0 (-9)	(19)
$\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{M}$	5,0 (-28)	(20)
$\text{CO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	5,0 (-28)/6,0 (-17)	(21)
$\text{CO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{CO}_2$	1,0 (-9)	(22)
$\text{CO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + \text{CO}_2$	1,9 (-9)	(23)
$\text{CO}_4^- + \text{HCl} \rightarrow \text{ClHO}_2^- + \text{CO}_2$	1,2 (-9)	(24)
$\text{CO}_4^- + \text{H} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{OH}^- \text{ (main)} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^-$	2,2 (-10)	(25)
$\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2 \text{ (main)}$		
$\rightarrow \text{O}^- + \text{CO}_2^- + \text{O}_2$		
$\rightarrow \text{O}_3^- + \text{CO}_2$	1,4 (-10)	(26)
$\text{CO}_4^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	1,3 (-10)	(27)
$\text{CO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^- + \text{CO}_2$	2,0 (-13)	(28)
$\text{CO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1,3 (-9)	(29)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	2,9 (-10)	(30)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1,3 (-12)	(31)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + \text{H} \rightarrow \text{e}^- + \text{CH}_3\text{CN}$	1,9 (-9)	(32)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{CN}$	1,4 (-9)	(33)

Annexe 2 : Réactions chimiques ioniques

$C_2H_2N \cdot H_2O + CH_3CN \rightarrow C_2H_2N \cdot CH_3CN + H_2O$	> 5,0 (-10)	(34)
$C_2H_2N \cdot + NO_2 \rightarrow NO_2 \cdot + CH_2CN$	1,0 (-9)	(35)
$Cl^- + CH_3Br \rightarrow Br^- + CH_3Cl$	2,1 (-11)	(36)
$Cl^- + H \rightarrow e + HCl$	9,6 (-10)	(37)
$Cl^- + HNO_3 \rightarrow NO_3^- + HCl$	1,6 (-9)	(38)
$Cl^- + H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + HCl$	2,7 (-9)	(39)
$Cl^- + N \rightarrow e + CIN$	< 1,0 (-11)	(40)
$Cl^- + NO_2 \rightarrow NO_2 \cdot + Cl$	< 6,0 (-12)	(41)
$Cl^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + ClNO_2$	9,4 (-10)	(42)
$Cl^- + O \rightarrow e + ClO$	< 1,0 (-11)	(43)
$Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^- + O_2$	< 5,0 (-13)	(44)
$Cl^- + H_2O + NO \rightarrow Cl^- \cdot H_2O + NO$	3,4 (-29)	(45)
$Cl^- + SO_2 + O_2 \rightarrow Cl^- \cdot SO_2 + O_2$	1,0 (-28)	(45a)
$Cl^- \cdot H_2O + N_2O_5 \rightarrow products$	8,2 (-10)	(46)
$Cl^- \cdot H_2O + O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$	4,1 (-16)	(47)
$Cl^- \cdot H_2O + SO_2 \rightarrow Cl^- \cdot SO_2 + H_2O$	1,6 (-9)	(48)
$Cl^- \cdot SO_2 + HCl \rightarrow Cl_2H \cdot + SO_2$	1,6 (-10)	(49)
$Cl^- \cdot SO_2 + H_2O \rightarrow Cl^- \cdot H_2O + SO_2$	5,5 (-14)	(50)
$ClO^- + NO \rightarrow NO_2 \cdot + Cl$	2,9 (-11)	(51)
$ClO^- + NO_2 \rightarrow NO_2 \cdot + ClO$	3,2 (-10)	(52)
$ClO^- + SO_2 \rightarrow Cl^- + SO_3$	1,3 (-9)	(53)
$ClO^- + O_3 \rightarrow Cl^- + 2O_2$ (85%)		
$\rightarrow O_3^- + ClO$ (15%)	7,0 (-11)	(54)
$F^- + CH_3Br \rightarrow Br^- + CH_3F$	1,2 (-9)	(55)
$F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$	1,9 (-9)	(56)
$F^- + HCl \rightarrow Cl^- + HF$	1,5 (-9)	(57)
$F^- + H \rightarrow e + HF$	1,6 (-9)	(58)
$F^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + FNO_2$	1,1 (-9)	(59)
$F^- + O_3 \rightarrow O_3^- + F$	2,0 (-14)	(60)
$H^- + CH_3Br \rightarrow Br^- + CH_4$	3,7 (-9)	(61)
$H^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_4$	3,0 (-9)	(62)
$H^- + CH_3F \rightarrow F^- + CH_4$	1,5 (-11)	(63)
$H^- + HCN \rightarrow CN^- + H_2$	1,5 (-8)	(64)
$H^- + CO \rightarrow e + CHO$	5,0 (-11)	(65)
$H^- + CH_3CN \rightarrow C_2H_2N \cdot + H_2$	1,3 (-8)	(66)
$H^- + H \rightarrow e + H_2$	1,8 (-9)	(67)
$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$	3,7 (-9)	(68)
$H^- + NO_2 \rightarrow NO_2 \cdot + H$	2,9 (-9)	(69)
$H^- + N_2O \rightarrow OH^- + N_2$	1,1 (-9)	(70)
$H^- + O_2 \rightarrow e + HO_2$	1,2 (-9)	(71)
$OH^- + CH_3Br \rightarrow Br^-$	2,2 (-9)	(72)
$OH^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^-$	1,7 (-9)	(73)
$OH^- + HCN \rightarrow CN^- + H_2O$	4,1 (-9)	(74)
$OH^- + CH_3CN \rightarrow C_2H_2N \cdot + H_2O$	4,4 (-9)	(75)
$OH^- + H \rightarrow e + H_2O$	1,4 (-9)	(76)
$OH^- + H_2 \rightarrow H^- + H_2O$	< 5,0 (-12)	(77)
$OH^- + N \rightarrow e + HNO$	< 1,0 (-11)	(78)
$OH^- + NO_2 \rightarrow NO_2 \cdot + OH$	1,1 (-9)	(79)

$\text{OH}^- + \text{O} \rightarrow \text{e} + \text{HO}_2$	2,0 (-10)	(80)
$\text{OH}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{OH}$	9,0 (-10)	(81)
$\text{OH}^- + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- \cdot \text{CO}_2 + \text{O}_2$	7,6 (-28)	(82)
$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,5 (-28)	(83)
$\text{OH}^- + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- \cdot \text{SO}_2 + \text{O}_2$	1,0 (-26)	(84)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^-$ (93,5%)		
$\rightarrow \text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6,5%)	1,1 (-9)	(85)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3,0 (-9)	(86)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3,1 (-9)	(87)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,6 (-9)	(88)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	< 2,0 (-12)	(89)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	< 2,0 (-12)	(90)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(91)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)	(92)
$\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3,5 (-28)	(93)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^-$ (70%)	1,2 (-11)	(94)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3,0 (-9)	(95)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{e} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,0 (-10)	(96)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	< 1,5 (-11)	(97)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,0 (-9)	(98)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3,5 (-28)/ 1,0 (-14)	(99)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(100)
$\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)	(101)
$\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3,0 (-9)	(102)
$\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{e} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,0 (-10)	(105)
$\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,0 (-9)	(106)
$\text{OH}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,0 (-9)	(107)
$\text{NO}^- + \text{CO} \rightarrow \text{e} + \text{CO} + \text{NO}$	5,0 (-13)	(108)
$\text{NO}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{NO} + \text{CO}_2$	1,0 (-11)	(109)
$\text{NO}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HNO}$	1,6 (-9)	(110)
$\text{NO}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{e} + \text{H}_2 + \text{HNO}$	2,3 (-13)	(111)
$\text{NO}^- + \text{NO} \rightarrow \text{e} + 2\text{NO}$	5,0 (-12)	(112)
$\text{NO}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}$	7,4 (-10)	(113)
$\text{NO}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{N}_2$	2,8 (-14)	(114)
$\text{NO}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{e} + \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$	6,0 (-12)	(115)
$\text{NO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{NO}$	5,0 (-10)	(116)
$\text{NO}^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{NO}^- \cdot \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	7,5 (-29)	(117)
$\text{NO}^- + \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{N}_2 + \text{NO}$ (83%)		
$\rightarrow \text{NO}^- \cdot \text{N}_2\text{O}$ ou $\text{NO}^- \cdot \text{CO}_2$ (17%)	1,2 (-27)	(118)
$\text{NO}^- + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_3\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O}$	8,5 (-30)	(119)
$\text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{NO}_2$	< 1,0 (-12)	(120)
$\text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{NO}_2$	< 1,0 (-12)	(121)
$\text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	8,5 (-12)	(122)
$\text{NO}_2^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HNO}_2$	1,4 (-9)	(123)
$\text{NO}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{e} + \text{HNO}_2$		
$\rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$ (> 50%)	3,7 (-10)	(124)
$\text{NO}_2^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HNO}_2$	1,6 (-9)	(125)
$\text{NO}_2^- + \text{N} \rightarrow \text{products}$	< 1,0 (-11)	(126)
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}$	< 2,0 (-13)	(127)



Annexe 2 : Réactions chimiques ioniques

$\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{N}_2$	< 1,0 (-12)	(128)
$\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{NO}_2$	7,0 (-10)	(129)
$\text{NO}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{products}$	< 1,0 (-11)	(130)
$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{NO}_2$	9,0 (-11)	(131)
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	1,3 (-28)	(132)
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,6 (-28)	(133)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{products}$	1,0 (-9)	(134)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	5,0 (-15)	(135)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,5 (-9)	(136)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,0 (-10)	(137)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3,8 (-29)	(138)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	1,0 (-9)	(139)
$\text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	5,8 (-14)	(140)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HCl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,9 (-26)	(141)
$\text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	1,0 (-9)	(142)
$\text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$	1,0 (-9)	(143)
$\text{NO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,0 (-10)	(144)
$\text{NO}_2^- \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	< 1,2 (-14)	(145)
$\text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	7,8 (-12)	(146)
$\text{NO}_3^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HNO}_3$	< 1 (-12)	(147)
$\text{NO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{products}$	< 5,0 (-11)	(148)
$\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$	3,1 (-10)	(149)
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HNO}_3$	2,6 (-9)	(150)
$\text{NO}_3^- + \text{N} \rightarrow \text{products}$	< 1,0 (-11)	(151)
$\text{NO}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_2$	< 1,0 (-12)	(152)
$\text{NO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{e} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$		
$\rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$		
$\rightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{NO}_2$		
$\rightarrow \text{O}_3^- + \text{NO}$	< 1,0 (-11)	(153)
$\text{NO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{O}_2$	< 1,0 (-13)	(154)
$\text{NO}_3^- + \text{HCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{H}_2$	9,3 (-28). $(300/\text{T})^{2,06}$	(155)
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	7,5 (-29)	(156)
$\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{M}$	9,0 (-25)	(157)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1,6 (-28)	(158)
$\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1,6 (-28)/1,9 (-16)	(159)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3,0 (-9)	(160)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1,6 (-28)/4,4 (-15)	(161)
$\text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(162)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	2,3 (-9)	(163)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + 2\text{HNO}_3$ (< 15%)		
$\rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HNO}_3$ (> 85%)	2,4 (-9)	(164)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$	2,6 (-27). $(300/\text{T})^{4,17}$	(165)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(166)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	3,0 (-9)/6,0 (5)	(167)
$\text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	1,1 (-9)	(168)
$\text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$	5,3 (-28). $(300/\text{T})^{5,59}$	(169)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HNO}_3 + \text{M}$	9,0 (-25)/5,6 (-27).T.	
	EXP(13130/T)	(170)
$\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)/2,0 (-5)	(171)

$\text{NO}_3\text{-HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(172)
$\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	6,0 (-15)	(173)
$\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)	(174)
$\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(175)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-3HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(176)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-15)	(177)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	4,0 (-10)	(178)
$\text{NO}_3\text{-3HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)/6,3 (-29).T.	
	EXP(7070/T)	(179)
$\text{NO}_3\text{-3HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-4HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(180)
$\text{NO}_3\text{-4HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-3HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)/5,9 (-27).T.	
	EXP(4696/T)	(181)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(182)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M}$	5,0 (-18)	(183)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	5,0 (-10)	(184)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(185)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	6,0 (-15)	(186)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)	(187)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(188)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-15)	(189)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{HNO}_3$	5,0 (-10)	(190)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3\text{.H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(191)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(192)
$\text{HSO}_4\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	2,5 (-15)	(193)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(194)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{M}$	1,5 (-17)	(195)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	1,0 (-26)	(196)
$\text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	3,0 (-20)	(197)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(198)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	6,0 (-15)	(199)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow$		
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(200)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3$		
$+ \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-15)	(201)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	5,0 (-9)	(202)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(203)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	2,5 (-15)	(204)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-9)	(205)
$\text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-3H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,0 (-26)	(206)
$\text{HSO}_4\text{-3H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-2H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	7,0 (-21)	(207)
$\text{HSO}_4\text{-} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	3,0 (-26)	(208)
$\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	1,0 (-21)	(209)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{M}$	2,0 (-26)	(210)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_4\text{-} + \text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-21)	(211)
$\text{HSO}_4\text{-HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSO}_4\text{-HNO}_3\text{.HCl} + \text{H}_2$	8,6 (-28).(300/T) <sup>4,61</sup>	(211a)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)/1,9 (-27).T.	
	EXP(9240/T)	(212)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	1,0 (-9)/2,0 (5)	(213)
$\text{NO}_3\text{-2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3\text{-2HNO}_3\text{.H}_2\text{O} + \text{M}$	3,0 (-28)	(214)

Annexe 2 : Réactions chimiques ioniques

$\text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot 3\text{HNO}_3 + \text{M}$	1,0 (-26)	(215)
$\text{O}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{O}$		
$\rightarrow \text{Br}^- \cdot \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$		
$\rightarrow \text{OH}^- + \text{CH}_2\text{Br}$	1,1 (-9)	(216)
$\text{O}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CClH}^- + \text{H}_2\text{O}$ (10%)		
$\rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{O}$ (50%)		
$\rightarrow \text{OH}^- + \text{CH}_2\text{Cl}$ (40%)	1,7 (-9)	(217)
$\text{O}^- + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{ClO}^- + \text{CCl}_3$ (main)	1,4 (-9)	(218)
$\text{O}^- + \text{HCN} \rightarrow \text{CN}^- + \text{OH}$	3,7 (-9)	(219)
$\text{O}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH}^- + \text{CH}_3$	1,1 (-10)	(220)
$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2$	7,3 (-10)	(221)
$\text{O}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_3$	< 1,0 (-13)	(222)
$\text{O}^- + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^- + \text{OH}$	3,5 (-9)	(223)
$\text{O}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}$	2,0 (-9)	(224)
$\text{O}^- + \text{HF} \rightarrow \text{F}^- + \text{OH}$	5,0 (-10)	(225)
$\text{HSO}_4^- + \text{HCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSO}_4^- \cdot \text{HCl} + \text{H}_2$	1,6 (-27) $\cdot (300/T)^{2,95}$	(226)
$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{e} + \text{H}_2\text{O}$ (96%)		
$\rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$ (4%)	7,3 (-10)	(227)
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e} + \text{H}_2\text{O}_2$	< 6,0 (-13)	(228)
$\text{O}^- + \text{N} \rightarrow \text{e} + \text{NO}$	2,2 (-10)	(229)
$\text{O}^- + \text{NO} \rightarrow \text{e} + \text{NO}_2$	3,1 (-10) $\cdot (300/T)^{0,83}$	(230)
$\text{O}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}$	1,2 (-9)	(231)
$\text{O}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^- + \text{NO}$	2,5 (-10)	(232)
$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{e} + \text{O}_2$	1,9 (-10)	(233)
$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	2,0 (-12)	(234)
$\text{O}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{SO}_3$	2,1 (-9)	(235)
$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	8,0 (-10)	(236)
$\text{O}^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{CO}_2$	1,1 (-27)	(237)
$\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	3,1 (-28)	(238)
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,3 (-28)	(239)
$\text{O}^- + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O}$	4,2 (-29)	(240)
$\text{O}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	1,4 (-30)	(241)
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{OH}$	1,5 (-9)	(242)
$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	> 1,0 (-11)	(243)
$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	> 1,0 (-11)	(244)
$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,0 (-9)	(245)
$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	1,0 (-9)	(246)
$\text{O}_2^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{O}_2$	1,3 (-9)	(247)
$\text{O}_2^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{O}_2$	7,4 (-10)	(248)
$\text{O}_2^- + \text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}^- + \text{O}_2$		
$\rightarrow \text{Cl}^- + \text{CCl}_2\text{FO} + \text{ClO}$		
$\rightarrow \text{Cl}^- + \text{CCl}_2\text{F} + \text{O}_2$	7,6 (-10)	(249)
$\text{O}_2^- + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	3,7 (-11)	(250)
$\text{O}_2^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}_2$	1,6 (-9)	(251)
$\text{O}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{e} + \text{HO}_2$		
$\rightarrow \text{H}^- + \text{O}_2$	1,4 (-9)	(252)
$\text{O}_2^- + \text{N} \rightarrow \text{e} + \text{NO}_2$	4,0 (-10)	(253)
$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	7,0 (-10)	(254)
$\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{N}_2$	< 1,0 (-12)	(255)

O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O -> e + O <sub>3</sub> (50%)		
-> O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> (50%)	3,0 (-10)	(256)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + SO <sub>2</sub> -> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	1,9 (-9)	(257)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>3</sub> -> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	7,8 (-10)	(258)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + CO + CO <sub>2</sub> -> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub>	< 1,0 (-30)	(259)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2CO <sub>2</sub> -> CO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub>	1,2 (-28)	(261)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> -> CO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	4,7 (-29)	(262)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> -> O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	3,0 (-28)	(263)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2O <sub>2</sub> -> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	5,1 (-31)	(264)
CO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + CO -> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub>	< 1,0 (-16)	(265)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -> Cl <sup>-</sup> + CF <sub>2</sub> O + ClO + H <sub>2</sub> O	< 1,0 (-11)	(266)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + CCl <sub>3</sub> F -> Cl <sup>-</sup> + CClFO + ClO + H <sub>2</sub> O		
-> Cl <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + CCl <sub>2</sub> F + O <sub>2</sub>	< 1,0 (-11)	(267)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> -> CO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	5,8 (-10)	(268)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + H -> e + HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O		
-> OH <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + O	8,0 (-10)	(269)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + NO -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	3,1 (-10)	(270)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> -> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	9,0 (-10)	(271)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -> products	1,0 (-9)	(272)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> -> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	2,5 (-15)	(273)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub> -> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1,8 (-9)	(274)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + O <sub>3</sub> -> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	8,0 (-10)	(275)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> -> O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	6,0 (-28)	(276)
O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + HNO <sub>3</sub> -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1,0 (-9)	(277)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -> Cl <sup>-</sup> + CF <sub>2</sub> O + ClO	< 1,0 (-13)	(278)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + CCl <sub>3</sub> F -> Cl <sup>-</sup> + CClFO + ClO	< 1,0 (-13)	(279)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + H -> e + HO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	3,0 (-10)	(280)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O -> O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2,2 (-11)	(281)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NO -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O		
-> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	3,0 (-10)	(282)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> -> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	9,0 (-10)	(283)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -> products	1,0 (-9)	(284)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> -> O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1,1 (-14)	(285)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub> -> products	1,7 (-9)	(286)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + O <sub>3</sub> -> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	7,8 (-10)	(287)
O <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + HNO <sub>3</sub> -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·2H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1,0 (-9)	(288)
O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -> Cl <sup>-</sup> + CF <sub>2</sub> O + ClO + 3H <sub>2</sub> O	< 1,0 (-13)	(289)
O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + CCl <sub>3</sub> F -> Cl <sup>-</sup> + CClFO + ClO + 3H <sub>2</sub> O	< 1,0 (-13)	(290)
O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + NO -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·2H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	1,5 (-10)	(291)
O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub> -> products	1,7 (-9)	(292)
O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + O <sub>3</sub> -> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> ·2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6,4 (-10)	(293)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + CO -> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	< 2,0 (-11)	(294)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> -> CO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	4,3 (-10)	(295)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O -> O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1,5 (-9)	(296)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + NO -> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	2,5 (-10)	(297)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + N <sub>2</sub> O -> O <sub>2</sub> ·N <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	< 1,0 (-12)	(298)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + O -> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	4,0 (-10)	(299)
O <sub>4</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> -> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2O <sub>2</sub>	2,7 (-14)	(300)
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> -> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + SO <sub>2</sub>	4,3 (-10)	(301)

Annexe 2 : Réactions chimiques ioniques

$O_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2$	5,5 (-12)	(302)
$O_3^- + H \rightarrow OH^- + O_2$	8,4 (-10)	(303)
$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	2,6 (-12)	(304)
$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	2,8 (-10)	(305)
$O_3^- + O \rightarrow O_2^- + O_2$	2,5 (-10)	(307)
$O_3^- + SO_2 \rightarrow SO_3^- + O_2$	1,7 (-9)	(308)
$O_3^- + H_2O + O_2 \rightarrow O_3^- \cdot H_2O + O_2$	2,7 (-28)	(309)
$e + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	9,1 (-12).(T/300) <sup>1,46</sup>	(310)
$O_3^- \cdot H_2O + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2 + H_2O$ $\rightarrow CO_3^- \cdot H_2O + O_2$	3,5 (-10)	(311)
$O_3^- \cdot H_2O + M \rightarrow O_3^- + H_2O + M$	2,7 (-28)/1,0 (-14)	(312)
$O_3^- \cdot H_2O + H_2O + M \rightarrow O_3^- \cdot 2H_2O + M$	5,0 (-28)	(313)
$O_3^- \cdot H_2O + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot H_2O + OH + O_2$	1,0 (-9)	(314)
$O_3^- \cdot H_2O + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- \cdot H_2O + NO_3 + O_2$	1,0 (-9)	(315)
$O_3^- \cdot 2H_2O + CO_2 \rightarrow CO_3^- \cdot H_2O + H_2O + O_2$	< 1,0 (-10)	(316)
$O_3^- \cdot 2H_2O + M \rightarrow O_3^- \cdot H_2O + H_2O + M$	5,0 (-28)/1,0 (-14)	(317)
$O_3^- \cdot 2H_2O + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot 2H_2O + OH + O_2$	1,0 (-9)	(318)
$O_3^- \cdot 2H_2O + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- \cdot 2H_2O + NO_3 + O_2$	1,0 (-9)	(319)
$SO_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + SO_2$	< 4,9 (-16)	(320)
$SO_3^- + H \rightarrow e + HSO_3$	3,4 (-10)	(321)
$SO_3^- + H_2O \rightarrow e + H_2SO_4$	< 1,0 (-12)	(322)
$SO_3^- + NO_2 \rightarrow SO_4^- + NO$	7,0 (-11)	(323)
$SO_4^- + H \rightarrow HO_2^- + SO_2$ $\rightarrow SO_2^- + HO_2$ (main)	1,6 (-10)	(324)
$SO_4^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + SO_4$ (60%) $\rightarrow NO_3^- + SO_3$ (40%)	1,0 (-10)	(325)
$e + O_2 + M \rightarrow O_2^- + M$	2,0 (-30)	(326)
$e + NO_2 \rightarrow NO_2^-$	5,0 (-8)	(327)
$e + HNO_3 \rightarrow NO_2^- + OH$	5,0 (-8)	(328)
$e + N_2O_5 \rightarrow NO_2^- + NO_3$	5,0 (-8)	(329)
$HSO_4^- \cdot H_2SO_4 + HCl + H_2 \rightarrow HSO_4^- \cdot H_2SO_4 \cdot HCl + H_2$	8,8 (-29).(300/T) <sup>6,93</sup>	(330)
$HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4 + HCl + H_2 \rightarrow HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4 \cdot HCl$ $+ H_2$	3,5 (-28)	(331)
$HSO_4^- \cdot 3H_2SO_4 + HCl + H_2 \rightarrow HSO_4^- \cdot 3H_2SO_4 \cdot HCl$ $+ H_2$	< 1,0 (-28)	(332)

a: à lire Br<sup>-</sup>

b: à lire HNO<sub>3</sub>

c: à lire 7,0 x 10<sup>-10</sup>

d: représente l'électron

Coefficients de recombinaison effective des électrons (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

$$\alpha_{\text{eff}}(\text{électrons}) = \frac{\alpha_D + f^+ \cdot \alpha_C}{1 + f^+} + \lambda \cdot \alpha_i$$

avec,

- $\alpha_D$  : coefficient de recombinaison de  $\text{NO}^+$  ou de  $\text{O}_2^+$  avec les ions négatifs.  
 $= 2,3 \times 10^{-7} \cdot (300/T)^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  lorsqu'il s'agit de  $\text{NO}^+$ , T: température en °K.  
 $= 1,9 \times 10^{-7} \cdot (300/T)^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  lorsqu'il s'agit de  $\text{O}_2^+$ , T: température en °K.
- $f^+$  : rapport de la concentration des ions positifs sur la concentration de  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}_2^+$ .  
calculé par le modèle.
- $\alpha_C$  : coefficient de recombinaison entre ions positifs et électrons.  
 $= 4,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .
- $\lambda$  : rapport de la concentration des ions négatifs sur la concentration des électrons.  
calculé par le modèle.
- $\alpha_i$  : coefficient de recombinaison ions positifs - ions négatifs.  
 $= 6,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

## **Annexe 3**

## Annexe 3

Tableau 1. Conditions limites de CO dans la période préindustrielle [la concentration moyenne (c) de CO pour l'époque préindustrielle est 74 ppbv]

Latitude	Coefficient <sup>a</sup> (k)	CO ppbv [c x k]
85°S	0,297	22
80°S	0,297	22
75°S	0,310	23
70°S	0,324	24
65°S	0,337	25
60°S	0,351	26
55°S	0,351	26
50°S	0,364	27
45°S	0,364	27
40°S	0,378	28
35°S	0,390	29
30°S	0,390	29
25°S	0,418	31
20°S	0,446	33
15°S	0,568	42
10°S	0,608	45
5°S	0,621	46
0	0,621	46
5°N	0,621	46
10°N	0,608	45
15°N	0,540	40
20°N	0,486	36



Annexe 3 : Conditions limites de CO dans la période préindustrielle

25°N	0,418	31
30°N	0,364	27
35°N	0,310	23
40°N	0,297	22
45°N	0,270	20
50°N	0,256	19
55°N	0,243	18
60°N	0,229	17
65°N	0,229	17
70°N	0,216	16
75°N	0,202	15
80°N	0,189	14
85°N	0,176	13

a: pour approcher les valeurs de CO, prises à différentes latitudes, avec les résultats du modèle 3-D à l'époque préindustrielle [Müller, 1993].

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- Adams D.F., S.O. Farwell, M.R. Pack, and E. Robinson, Biogenic gas emissions from soils of eastern and southeastern United States. *J.A.P. CA.* 31, 1083, 1981.
- Andreae M.O., and T.W. Andreae, The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin in the dry season. *J. Geophys. Res.*, **93**, 1487-1497, 1988.
- Andreae M.O., Sulfur cycle: a review in trace gases and the earth system, edited by B. Moore and D.S. Schimel, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colo, 1992.
- Andreae M.O., R.J. Ferek, F. Bermond, K.P. Byrd, R.T. Engstrom, S. Hardin, P.D. Houmère, F. Le-Marrec, H. Raemdonck, and R.B. Chatfield, Dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 12891-12900, 1985.
- Andreae M.O., The ocean as source of atmospheric sulfur compounds, in the role of air-sea exchange in geochemical cycling, eds P. Buat Meanard, D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, pp 331-362, 1986.
- Andreae M.O. H. Berresheim, T.W. Andreae, M.A. Kritz, T.S. Bates, and J.T. Merrill, Vertical distribution of dimethyl sulfide, sulfur dioxide, formic acid, aerosols ions, and radon over the Northeast Pacific ocean, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 149-173, 1988.
- Andreae M.O., The emission of sulfur in the remote atmosphere: back-ground paper, in the biogeochemical cycling of sulfur and nitrogen in the remote atmosphere, eds J. N. Galloway and al., D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, pp5-26, 1985.
- Andreae M.O., and H. Raemdonck, Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view, *Science*, **221**, 744-747, 1983.
- Andrews D.G., and M.E. McIntyre, Planetary waves in horizontal and vertical shear: The generalized Eliassen-Palm relation and mean zonal acceleration, *J. Atmos. Sci.*, **33**, 2031-2048, 1976.
- Arijs E., D. Nevejans, P. Frederick, and J. Ingels, Negative ion composition measurements in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 121-124, 1981.
- Arijs E., D. Nevejans, J. Ingels, and P. Frederick, Negative ion composition and sulfuric acid vapor in the upper stratosphere, *Plant. Space Sci.*, **31**, 1459-1464, 1983.
- Arijs E., and G. Brasseur, Acetonitrile in the stratosphere and implications for positive ion composition, *J. Geophys. Res.*, **91**, 4003-4016, 1986.
- Arijs E., D. Nevejans, J. Ingels, and P. Frederick, Recent stratospheric negative ion composition measurements between 22 and 45 km altitude, *J. Geophys. Res.*, **90**, 5891-5896, 1985.
- Arijs E., D. Nevejans, P. Frederick, and J. Ingels, Stratospheric negative ion composition measurements, ion abundances and related trace gas detection, *J. Atmos. Terr. Phys.*, **44**,

- 681-694, 1982.
- Arnold F.**, Multi-ion complexes in the stratosphere; Implication for trace gases and aerosols, *Nature*, **284**, 610-611, 1980.
- Arnold F.**, and **S. Qiu**, Upper stratosphere negative ion composition measurements and inferred trace gas abundances, *Planet. Space Sci.*, **32**, 169-177, 1984.
- Arnold F.**, **G. Henschen**, and **E. Ferguson**, Mass spectrometric measurements of fractional ion abundances in stratosphere: I, Positive ions, *Planet. Space Sci.*, **29**, 185-193, 1981b.
- Arnold F.**, **A.A. Viggiano**, and **H. Schlager**, Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere, *Nature*, **297**, 371-376, 1982.
- Arnold F.**, and **G. Henschen**, Mass spectrometric detection of precondensation nuclei in the stratosphere; Evidence for a stratospheric gas to particle conversion mechanism, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 83-86, 1981.
- Arnold F.**, and **R. Fabian**, First measurements of gas phase sulphuric acid in the stratosphere, *Nature*, **283**, 55-57, 1980.
- Arnold F.**, and **G. Henschen**, First mass analysis of stratospheric negative ions, *Nature*, **275**, 521-522, 1978.
- Arnold F.**, **R. Fabian**, **E.E. Ferguson**, and **W. Joos**, Mass spectrometric measurements of fractions ion abundances in the stratosphere, 2. Negative ions, *Planet. Space Sci.*, **29**, 195-203, 1981.
- Arnold F.**, **R. Fabian**, and **W. Joos**, Measurement of the height variation of sulfuric acid vapor concentrations in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 293-296, 1981a.
- Atkinson R.**, **R.A. Perry**, and **J.N. Pitts**, Rate constants for the reaction of OH radicals with COS, CS<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 14-18, 1978.
- Atkinson R.**, **J.N. Pitts**, and **S.M. Aschmann**, Tropospheric reactions of dimethyl sulfide with NO<sub>3</sub> and OH radicals, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1584-1587, 1984.
- Atkinson R.**, **D.L. Baulch**, **R.A. Cox**, **R.F. Hampson**, **J.A. Kerr**, and **J. Troe**, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III, *J. Phys. Chem.*, **18**, 881-1097, 1989.
- Ayers G.P.**, **R.W. Gillet**, and **J.L. Gras**, On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 433-436, 1980.
- Bais A.F.**, **C.S. Zerefos**, **I.C. Ziomas**, **N. Zoumakis**, **H.T. Mantis**, **D.J. Hofmann**, and **G. Fiocco**, Decrease in the ozone and SO<sub>2</sub> columns following the appearance of the El Chichon aerosol cloud at mid-latitude, in *Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium*, Halkidiki, Greece, D. Reidel, Dordrecht, pp. 353-356, 1985.
- Banwart W.L.**, and **J.M. Bremmer**, Formation of volatile sulfur compounds by microbial decomposition of sulfur containing amino acids in soil, *Soil Biol. Biochem.*, **4**, 359-364, 1975.
- Barnes I.**, **K.H. Becker**, **E.H. Fink**, **A. Reimer**, **F. Zabel**, and **H. Niki**, Rate constant and products of the reaction CS<sub>2</sub> + OH in the presence of O<sub>2</sub>, *Int. J. Chem. Kin.*, **15**, 631-639, 1983.
- Barnes I.**, **V. Bastian**, and **K.H. Becker**, Kinetics and mechanisms of OH radicals with

- dimethylsulfide, *Int. J. Chem. Kin.*, **20**, 415, 1988.
- Bates T.S., J.E. Johnson, P.K. Quinn, P.D. Goldan, W.C. Kuster, D.C. Covert, and C.J. Hahn**, The biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over Northeast Pacific ocean, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 59-81, 1990.
- Bates T.S., R.J. Charlson and R.H. Gammon**, Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur, *Nature*, **329**, 319-321, 1987.
- Bates D.R.**, Recombination of small ions in the troposphere and lower stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **30**, 101-108, 1982.
- Bates T.S., B.K. Lamb, A. Gunther, J. Dignon, and R.E. Stoiber**, Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, special issue of the Journal of Atmospheric Chemistry, 1992.
- Beig G., S. Walters, and G. Brasseur**, A two-dimensional model of ion composition in the stratosphere: 2. Negative ions, *J. Geophys. Res.*, **98**, 12775-12781, 1993.
- Bekki S., R. Toumi, and J.A. Pyle**, Role of sulphur photochemistry in tropical ozone changes after the eruption of Mount Pinatubo, *Nature*, **362**, 331-333, 1993.
- Belviso S.**, Apports volcaniques et océaniques d'oxysulfure de carbone à l'atmosphère, *Ph. D. Thesis*, University Paris 7, 1986.
- Berresheim H., and W. Jaeschke**, The contribution of volcanoes to global atmospheric sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, **88**, 3732-3740, 1983.
- Berresheim H., M.O. Andreae, G.P. Ayers, R.W. Gillet, J.T. Merrill, V.J. Harris, and W.L. Chameides**, Airborne measurements of dimethyl sulfide, sulfur dioxide, and aerosols ions over the southern ocean south of Australia, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 342-370, 1990.
- Bingemer H.G., S. Bürgermeister, R.L. Zimmermann, and H.N. Georgii**, Atmospheric OCS: Evidence for contribution of anthropogenic sources?, *J. Geophys. Res.*, **95**, 20617-20622, 1990.
- Bingemer H.G., S. Bürgermeister, R.L. Zimmermann, and H.W. Georgii**, Atmospheric COS: Evidence for a contribution of anthropogenic sources?, *J. Geophys. Res.*, **95**, 20617-20622, 1991.
- Bingemer H.G., M.O. Andreae, T.W. Andreae, P. Artaxo, G. Helas, D.J. Jacob, N. Mihalopoulos, and B.C. Nguyen**, Sulfur gases and aerosols in and above the Equatorial African Rain Forest, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6207-6217, 1992.
- Black G.**, Reactions of HS with NO and NO<sub>2</sub> at 298 K, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1103, 1984.
- Bluth G.J.S., S.D. Doirson, C.C. Schnetzler, A.J. Krueger, and L.S. Walter**, Global tracking of the SO<sub>2</sub> clouds from the June, 1991 Mount Pinatubo eruptions, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 151, 1992.
- Boatman J.F., D.L. Wellman, C.C. Van Valin, R.L. Gunter, J.D. Ray, H. Sievering, Y. Kim, S.W. Wilkinson, and M. Iuria**, Airborne sampling of selected trace chemicals above the central United States, *J. Geophys. Res.*, **94**, 5081-5093, 1989.
- Bojkov R.D.**, The 1983 and 1985 anomalies in the ozone distribution in perspective, *Month. Weather Rev.*, **115**, 2187-2201, 1987.
- Bonsang B., B.C. Nguyen, A. Gaudry, and G. Lambert**, Sulfate enrichment in marine aerosols owing to biogenic gaseous sulfur compounds, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7410-7416, 1980.

- Boucham A.**, Distribution géographique des émissions volcaniques du soufre, *Aéronomica Acta*, Serie B, **52**, 1990.
- Boucham A.**, Les émissions de sulfates salés provenant des embruns de mer, *Ciel et Terre*, **108**, 65-68, 1992.
- Brasseur G.**, and **P. De Baets**, Ions in the mesosphere and lower thermosphere: Two-dimensional model, *J. Geophys. Res.*, **91**, 4025-4046, 1986.
- Brasseur G.**, **M.H. Hitchman**, **S. Walters**, **M. Dymeck**, **E. Falise**, and **M. Pirre**, An interactive chemical dynamical radiative two-dimensional model of the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 5639-5655, 1990.
- Brasseur G.**, and **A. Chatel**, Modelling of stratospheric ions: a first attempt, *Annales Geophysicae*, **1**, 173, 1983.
- Brasseur G.**, and **M.H. Hitchman**, The effect of breaking gravity waves on the distribution of trace species in the middle atmosphere, in transport processes in the middle atmosphere, edited by G. Visconti and R. Garcia, pp. 215-227, D. Reidel, Hingham, Mass, 1987.
- Brasseur G.**, and **C. Granier**, Mount Pinatubo aerosols, chlorofluorocarbons, and ozone depletion, *Sciences*, **257**, 1239-1242, 1992.
- Brasseur G.**, and **A. De Rudder**, The potential impact on atmospheric ozone and temperature of increasing trace gas concentrations, *J. Geophys. Res.*, **92**, 10903-10920, 1987.
- 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*, **40 B**, 358-379, 1988.
- Brown K.A.**, **S.M. Kluczewski**, and **J.N. Belle**, Metabolism of [<sup>35</sup>S]-carbonyl sulphide in perennial rye-grass and radish, *Exp. Envir. Botany.*, 1986.
- Bulatov V.P.**, **O.M. Sarkisov**, **M.Z. Kozliner**, and **V.G. Egorov**, *Khim. Fiz.*, **5**, 1031, 1986.
- Bürgermeister S.**, **R.L. Zimmermann**, **H.G. Bingemer**, **G.O. Kirst**, **M. Janssen**, and **W. Ernst**, On the biogenic origin of dimethyl sulfide, relation between chlorophyll, ATP, organic DMSP, phytoplankton species, and DMS distribution in Atlantic surface water and Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 20607-20615, 1990.
- Cadle R.D.**, **P. Crutzen**, and **D. Ehhalt**, Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **80**, 3381-3385, 1975.
- Cadle R.D.**, **F.G. Fernald**, and **C.L. Frush**, Combined use of lidar and numerical diffusion models to estimate the quantity and dispersion of volcanic eruption clouds in the stratosphere: Volcano Fuego, 1974, and Augustine, 1976, *J. Geophys. Res.*, **82**, 1783-1786, 1977.
- Cadle R.D.**, Volcanic emissions of halide and sulfur compounds to the troposphere and stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **80**, 1650-1652, 1975.
- Capone L.A.**, **O.B. Toon**, **R.C. Whitten**, **R.P. Turco**, **C.A. Riegel**, and **K. Santhanam**, A two-dimensional model simulation of the El Chichon volcanic eruption cloud, *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1053-1056, 1983.
- Challenger F.** and **M.I. Simpson**, Studies on biological methylation Part XII, A precursor of dimethyl sulfide evolved by polysiphonia fastigiata, Dimethyl-2-carboxyethyl sulphonium hydroxide and its salts, *J. Chem. Soc.*, 1591-1597, 1948.

- Chandra S., and R.S. Stolarski, Recent trends in stratospheric total ozone: Implications of dynamical and El Chichon perturbations, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 2277-2280, 1991.
- Chandra S., Changes in stratospheric ozone and temperature due to the eruption of Mt Pinatubo, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 33-36, 1993.
- Charlson R., J. Langner, H. Rodhe, C. Levoy, and C. Warren, Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, **43AB**, 152-163, 1991.
- Charlson R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, **326**, 655-661, 1987.
- Clavert J.G., A. Lazrus, G.L. Kok, B.G. Heikes, J.G. Walega, J. Lind, and C.A. Cantrell, Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere, *Nature*, **317**, 27-35, 1985.
- Coal Research, Review in Coal Science, The problems of sulphur, Coal chemical properties, I. IE A., Coal Research, 1989.
- 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., and W.G. Mankin, Observation of the loss of stratospheric NO<sub>2</sub> following volcanic eruptions, *Geophys. Res. Lett.*, 1993.
- Craig H., and C.C. Chou, Methane: the record in polar ice cores, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1221-1224, 1982.
- Crutzen P.J., and P.H. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, **43**, 136-151, 1991.
- Crutzen P.J., and U. Schmailzl, Chemical budgets of the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **31**, 1009-1032, 1983.
- Crutzen P.J., Atmospheric interactions-homogeneous gas reactions of C, N and S, containing compounds, The major biochemical cycles and their interactions (B. Bolin and R.B. Cook, eds.), SCOPE 21, 67-114, 1983.
- Crutzen P.J., Photochemical reactions initiated by an influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, **26**, 47-57, 1974.
- Crutzen P.J., A.C. Delany, J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollack, W. Seiler, A. Wartburg, and P. Zimmermann, Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season, *J. Atmos. Chem.*, **2**, 233-256, 1985.
- Crutzen P.J., Upper limits on atmospheric ozone reductions following increased applications of fixed nitrogen to the soil, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 169-172, 1976.
- Cullis C.F., and M.M. Hirschler, Atmospheric sulfur: Natural and Man-made sources, *Atmos. Environ.*, **14**, 1263-1278, 1980.
- Dacey J.W.H., and N.V. Blough, Hydroxide decomposition of dimethyl sulfoniopropionate to form dimethyl sulfide, *Geophys. Res. Lett.*, **14**, 1246-1249, 1987.
- Dickinson R.E., Method of parameterization for infrared cooling between the altitudes of 30 and 70 km, *J. Geophys. Res.*, **78**, 4451, 1973.
- Dlugokencky E.J., and C.J. Howard, Laboratory studies of NO<sub>3</sub> radical reactions with some atmospheric sulfur compounds, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1188-1193, 1988.

- Dominé F., T.P. Murrells, and C.J. Howard, Kinetics of the reactions of NO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>S, CH<sub>3</sub>SO, CH<sub>3</sub>SS, and CH<sub>3</sub>SSO at 297 K and 1 Torr, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5839, 1990.
- Dütsch H.U., Total ozone trend in the light of ozone soundings, the impact of El Chichon, in atmospheric ozone, proceedings of the quadrennial ozone symposium, Halkidiki, Greece, pp. 263-268, D. Reidel, Hingham, Mass, 1985.
- Eisel F.L., and D.J. Tanner, Measurement of the gas phase concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and methane sulfonic acid and estimates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production and loss in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **98**, 9001-9010, 1993.
- Eliassen A., The OECD study of long transport of air pollutants: Long range transport modelling, *Atmos. Environ.*, **12**, 479-487, 1978.
- Engel A., and U. Schmidt, Vertical profile measurements of Carbonylsulfide in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2219-2222, 1994.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air, Noise and Radiation, Office of Air Quality Planing and Standards Research, Triangle Park, North Carolina, August 1982.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air, Noise and Radiation, Office of Air Quality Planing and Standards Research, Triangle Park, North Carolina, July 1982.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air, Noise and Radiation, Office of Air Quality Planing and Standards Research, Triangle Park, North Carolina, February 1980.
- 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.
- Eriksson E., The yearly circulate of chloride and sulfur in nature: meteorological geochemical and pedological implications, Part II, *Tellus*, **12**, 63-109, 1960.
- Fahey D.W., S.R. Kowa, E.L. Woodbrige, P. Tine, J.C. Wilson, H.H. Jonsson, J.E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D.W. Toohey, L.M. Avallone, M.H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J.R. Pedolske, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, M.K.W. Ko, D.E. Anderson, M.R. Schoeberl, and K.R. Chan, In situ measurements constraining the role of sulfate aerosols in mid-latitude ozone depletion, *Nature*, **363**, 509-514, 1993.
- Fall R., D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld, W.C. Kuster, and P.D. Goldan, Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 341-362, 1988.
- Fasham M., *J. Oceanogr. Mar. Biol. A. Rev.*, **16**, 43, 1978.
- Fehsenfeld F.C., C.J. Howard, and A.L. Schmeltekopf, Gas phase ion chemistry of HNO<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2835-2841, 1975.
- Ferek R.J., and M.O. Andreae, The supersaturation of carbonyl sulfide in surface waters of the Pacific ocean of Peru, *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 393-396, 1984.
- Ferguson E.E., Stratospheric ion chemistry related to neutral trace gas composition, Proc. of NATO advanced study institute on atmospheric ozone, Portugal, 517-527, 1979.
- Fisk G.A., B.M. Mahan, and E.K. Parks, Gaseous ion recombination rates IV, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2649-2658, 1967.
- Fraser P.J., P. Hyson, R.A. Rasmussen, A.J. Crawford, and M.A.K. Khalil, Methane, Carbon monoxide and methyl chloroform in the southern hemisphere, *J. Atmos. Chem.*, **4**, 3-42, 1986.



- Fried A., B. Henry, J.G. Calvert, and M. Mozurkewich, Reaction probabilities of  $N_2O_5$  on submicrometer  $H_2SO_4$  aerosols under stratospheric conditions, AGU Spring Meeting, Invited paper number A42B-F, May 28-31, Baltimore, Maryland, 1991.
- Fussen D., E. Arijs and D. Nevejans, The effect of collisionally induced dissociation in balloon-borne stratospheric mass spectrometry of positive ions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **91**, 301-317, 1989.
- Galloway J.N., G.E. Likens, W.C. Keene, and J.M. Miller, The composition of precipitation in remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, **87**, 8771-8776, 1982.
- Gaudry A., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, B. Bonsang, G. Monfray, G. Tymen, and B.C. Nguyen, Atmospheric trace compounds at a European coastal site - Application to  $CO_2$ ,  $CH_4$  and COS flux determinations, *Atmos. Environ.*, **26**, 145-157, 1992.
- Geoffrey S., G. Tyndall, and A.R. Ravishankara, Atmospheric oxidation of reduced sulfur species, *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 483-527, 1991.
- Giauque W.F., E.W. Hornung, J.E. Kunzler, and T.R. Rubin, The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300°K, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 62-70, 1960.
- Goldan P., R. Fall, W. Kuster, and F. Fehsenfeld, The uptake of COS by growing vegetation: a major tropospheric sink, *J. Geophys. Res.*, **93**, 14186-14192, 1988.
- Golitsyn G.S., E.I. Grechko, N.F. Elansky, and N.S. Pugachev, Some Soviet measurements of trace gases, *Tellus*, **43AB**, 164-175, 1991.
- Golombek A., and R.G. Prinn, A global three-dimensional model of the stratospheric sulfuric acid layer, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 179-199, 1993.
- Graham R.A., and D.J. Gutman, Temperature dependence of rate constants and branching ratios for the reaction of oxygen atoms with carbon disulfide, *J. Phys. Chem.*, **81**, 207, 1977.
- Granat L., H. Rodhe, and R.O. Hallberg, The global sulphur cycle, in Nitrogen, Phosphorus and Sulfur, Global Cycles B.H. Svenson and R. Söderlund (eds), SCOPE Report 7, Ecol. Bull. (Stockholm), **22**, pp. 89-134, 1976.
- Granier C., and G. Brasseur, Impact of heterogeneous chemistry on model predictions of ozone changes, *J. Geophys. Res.*, **97**, 18015-18033, 1992.
- Grant W.B., J. Fishman, E.V. Browell, V.G. Brackett, D. Nganga, A. Minga, B. Cros, R.E. Veiga, C.F. Bulter, M.A. Fen, and G.D. Nowicki, Observations of reduced ozone concentrations in the tropical stratosphere after the eruption of Mt Pinatubo, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1109-1112, 1992.
- Grosjean D., World wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and implications for plant injury, *Atmos. Environ.*, **18**, 1489-1491, 1984.
- Gruner P., and H. Kleinert, Die dämmer ringerschernen, *Probl. Kosm. Phys.*, **10**, 1-113, 1927.
- Hamill P., O.B. Toon, and R.P. Turco, Aerosol nucleation in the winter Arctic and Antarctic stratospheres, *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 417, 1990.
- Hamill P., O.B. Toon, and C.S. Kiang, Microphysical processes affecting stratospheric aerosol particles, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 1104-1119, 1977.

- Hamill P.**, The time dependent growth of H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerosols by hetero molecular condensation, *J. Aerosol Sci.*, **6**, 475-484, 1975.
- Hanson D.H., and A.R. Ravishankara**, The reaction probability of ClONO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on 40 to 75% sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, **96**, 17307-17314, 1991.
- Hanst P.L., L.L. Speller, D.M. Watts, J.W. Spence, and M.F. Miller**, Infrared measurements of fluorocarbons, carbon tetrachloride, carbonyl sulfide, and other atmospheric trace gases, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1220-1226, 1975.
- Hass P.**, The liberation of methyl sulphide by sea-weed, *Biochem. J.*, **29**, 1297-1299, 1935.
- Heaps M.G.**, Parameterization of cosmic ray ion-pair production rate above 18 km, *Planet. Space Sci.*, **26**, 513-517, 1978.
- Hegg D.A.**, The importance of liquid phase oxidation of SO<sub>2</sub> in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 3773-3779, 1985.
- Hermann J., and W. Jaechke**, Measurements of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> over the Atlantic ocean, *J. Atmos. Chem.*, **1**, 111-123, 1984.
- Hicks B.B.**, Transfer of SO<sub>2</sub> and other reactive gases across the air-sea interface, *Tellus*, **28**, 348-354, 1976.
- Hines M.E., and M.C. Morrison**, Emissions of biogenic sulfur compounds from Alaskan tundra, *EOS*, **70**, 284, 1989.
- Hitchman M.H., and G. Brasseur**, Rossby wave activity in a two dimensional model: closure for wave driving and meridional eddy diffusivity, *J. Geophys. Res.*, **93**, 9405-9417, 1988.
- Hobbs P.V., J.P. Tuell, D.A. Hegg, L.F. Radke, and M.W. Eltgroth**, Particles and gases in the emission from the 1980-81 volcanic eruption of Mt St Helens, *J. Geophys. Res.*, **87**, 11062-11086, 1982.
- Hoffmann M.R., and D.J. Jacob**, Kinetics and mechanisms of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application to nighttime fog water chemistry, chapter 3 in "SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> oxidation mechanisms: atmospheric considerations", J.G. Calvert ed., pp. 101-172, Acid precipitation series, vol 3, Butterworth, Boston, 1984.
- Hofmann D.J.**, Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years, *Science*, **241**, 996-1000, 1990.
- Hofmann D.J., and J.M. Rosen**, Stratospheric sulfuric acid layer: Evidence for an anthropogenic component, *Science*, **208**, 1368-1370, 1980.
- Hofmann D.J.**, Aircraft sulfur emissions, *Nature*, **349**, 659-660, 1991.
- Hofmann D.J., and S. Solomon**, Ozone destruction through heterogeneous chemistry following the eruption of El Chichon, *J. Geophys. Res.*, **94**, 5029-5041, 1989.
- Hoppel W.A.**, Growth of condensation nuclei by hetero molecular condensation, *J. Res. Atmos.*, **9**, 167-180, 1976.
- Hoyt S.D.**, The air sea exchange of carbonyl sulfide (OCS) and halocarbons, Ph.D. Thesis Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon, 1982.
- Hynes A.J., P.H. Wine, and D.H. Semmes**, Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4148, 1986.
- Hynes A.J., P.H. Wine, and J.M. Nicovitch**, Kinetics and mechanism of the reaction of OH

- with CS<sub>2</sub> under atmospheric conditions, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3846, 1988.
- Ikezoe Y., S. Matsuoka, M. Takebe, and A. Viggiano, Gas phase ion-molecule reaction rate constants through 1986, Ion Reaction Research, Group of the Mass Spectroscopy Society of Japan, Tokyo, 112 Japan, 1987.
- Ingels J., D. Nevejans, P. Frederick, and E. Arijs, Acetonitrile and sulfuric acid concentrations derived from ion composition measurements during the MAP/Globus 1983 campaign, *Planet. Space Sci.*, **35**, 685-691, 1987.
- Inn E.C.Y., J.F. Vedder, B.J. Tyson, and D. O'Hara, COS in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 191-193, 1979b.
- Inn E.C.Y., J.F. Vedder, and D. O'Hara, Mixing ratios of stratospheric sulfur constituents, *EOS*, **60**, 839, 1979a.
- Inn E.C.Y., Absorption coefficients for HCl in the region 1400-2200 Å, *J. Atmos. Sci.*, **32**, 2375-2377, 1975.
- Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC), Houghton, J.T., G.J. Jenkins, and J.J. Ephraums, ed., Cambridge Univ. Press, 1990.
- Ivanov M.V., and J.R. Freney, The global biogeochemical sulfur cycle, eds John Wiley and sons, New York, 1983.
- Jaeschke W., H. Berresheim, and H.W. Georgii, Sulfur emissions from Mount Etna, *J. Geophys. Res.*, **87**, 7253-7261, 1982.
- Jensen N.R., J. Hjorth, C. Lohse, Products and mechanism of the reaction between NO<sub>3</sub> and dimethylsulphide in air, *Atmos. Environ.*, **9**, 1897, 1991.
- Jet Propulsion Laboratory (JPL), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 9, Publ 90-1, Natl. Aeronaut. and Space Admin. Washington D.C., 1992.
- Jet Propulsion Laboratory (JPL), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Publ 90-1, Natl. Aeronaut. and Space Admin. Washington D.C., 1990.
- Johnson J.E., The lifetime of carbonyl sulfide in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 938-940, 1981.
- Johnson C., J. Henshaw, and G. McInnes, Impact of aircraft and surface emissions of nitrogen oxides on tropospheric ozone and global warming, *Nature*, **355**, 69-71, 1992.
- Johnson J.E., and H. Harrison, Carbonyl sulfide concentration in the surface waters and above the Pacific ocean, *J. Geophys. Res.*, **91**, 7883-7888, 1986.
- Jones B.M.R., J.P. Burrows, R.A. Cox, and S.A. Penkett, OCS formation in the reaction of OH with CS<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 372-376, 1982.
- Jorgensen B.B., and B.O. Hansen, Emissions of biogenic sulfur gases from a Danish estuary, *Atmos. Environ.*, **11**, 1737-1749, 1985.
- Junge C.E., Residence time and variability of tropospheric trace gases, *Tellus*, **26**, 477-488, 1974.
- Junge C.E., C.W. Chagnon, and J.E. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, **18**, 81-108, 1961.
- Kasten F., Falling speed of aerosol particles, *J. Appl. Meteor.*, **7**, 944-947, 1968.
- Khalil M.A.K., and R.A. Rasmussen, Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl

- sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) in the earth's atmosphere, *Atmos. Environ.*, **18**, 1805-1813, 1984.
- Kiehl J.T., R.J. Wolski, B.P. Briegleb, and V. Ramanathan, Documentation of radiation and clouds routines in the NCAR community climate model (CCM1), NCAR Tech. Note, NCAR/TN-288 + IA, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder colo, 1987.
- Kinne S., O.B. Toon, and M.J. Prather, Buffering of stratospheric circulation by changing amounts of tropical ozone: A Pinatubo case study, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1927-1930, 1992.
- Kluczewski S.M., K.A. Brown, and J.N. Bell, Deposition of carbonyl sulphide to soils, *Atmos. Environ.*, **19**, 1295-1299, 1985b.
- Kluczewski S.M., K.A. Brown, and J.N. Bell, Deposition of (<sup>35</sup>S)-carbonyl sulphide to vegetable crops, *Radiat. Prot. Dosim.*, **11**, 173-177, 1985a.
- Koike M., Y.N.B. Jones, W.A. Matthews, P.V. Johnston, R.L. Mc Kenzie, D. Kinnison, and J. Rodriguez, Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 597-600, 1994.
- Kritz M.A., Formation mechanism of the stratospheric aerosols, Ph.D. dissertation, Yale University, 165pp., 1975.
- Labitzke K., and M.P. McCormick, Stratospheric temperature increase due to Pinatubo aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 207, 1992.
- Lamb B., A. Bunther, D. Gay, and H. Westberg, A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, *Atmos. Environ.*, **21**, 1695-1705, 1987.
- Langner J., and H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 225-263, 1991.
- Langner J., H. Rodhe, P.J. Crutzen and P. Zimmermann, Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulfate aerosol, *Nature*, **359**, 712, 1992.
- Law K.S., and J.A. Pyle, Modelling the response of tropospheric trace species to changing source gas concentrations, *Atmos. Environ.*, **25**, 1863-1871, 1991.
- Lein A. Yu., The sulfur cycle in the lithosphere, part III, Cycling, in "The global biogeochemical sulfur cycle", M.V. Ivanov and J.R. Freney eds, SCOPE 19, 95-127, 1983.
- Lelieveld J., and J. Heintzenberg, Sulfate cooling effect on climate through in cloud oxidation of anthropogenic SO<sub>2</sub>, *Science*, **258**, 117, 1992.
- Lieth H., Primary production of the major vegetation unit of the world in "Primary productivity of biosphere", H. Lieth and R.H. Whittaker, eds, ecol. stud., **14**, 203-215, Springer-Verlag, Berlin and New York, 1975.
- Lieth H., R.H. Whittaker, 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.
- Lovelock J.E., Atmospheric halocarbons and stratospheric ozone, *Nature*, **252**, 292-294, 1974a.
- Lovelock J.E., CS<sub>2</sub> and the natural sulfur cycle, *Nature*, **248**, 625-626, 1974b.
- Lovelock J.E., R.J. Maggs, and R.A. Rasmussen, Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulfur cycle, *Nature*, **237**, 452-453, 1972.
- Mac Taggart D.L., D.F. Adams, and S.O. Farwell, Measurement of biogenic sulfur emission

- from soils and vegetation using dynamic enclosure methods: total sulfur gas emissions via MFC/FD/FPD determination, *J. Atmos. Chem.*, **5**, 417-437, 1987.
- Mahan G.**, Recombination of gaseous ions, *Adv. in Chem. Phys.*, **23**, 1-41, 1973.
- Mai Pham**, Modélisation du cycle des composés soufrés atmosphériques, processus physico-chimiques et bilans à l'échelle globale, *Thèse de doctorat de l'université Paris 6*, 1993.
- Mankin W.G., M.T. Coffey, D.W.T. Griffith, and S.R. Drayson**, Spectroscopic measurement of carbonyl sulfide in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 853-856, 1979.
- Mantis H.T., C.S. Zerefos, A. Bais, I. Ziomas, and A. Kelessis**, The northern hemisphere ozone minimum in 1982-1983, *Arch. Meteorol. Geophys. Bioclimatol.*, ser. B, **36**, 135-145, 1986.
- Maroulis P.J., and A.R. Bandy**, Estimate of the contribution of biologically produced dimethyl sulfide to the global sulfur cycle, *Science*, **196**, 647-648, 1977.
- Maroulis R.J., and A.R. Bandy**, Measurements of atmospheric concentrations of CS<sub>2</sub> in the eastern United States, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 681-684, 1980.
- Maroulis P.J., A.L. Torres, A.B. Goldberg, and A.R. Bandy**, Atmospheric SO<sub>2</sub> measurements on project Gametag, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7345-7349, 1980.
- Maroulis P.J., A.L. Torres, and A.R. Bandy**, Atmospheric concentrations of carbonyl sulfide in the south western and eastern United States, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 510-512, 1977.
- Mc Elroy M.B., S.C. Wofsy, and N.D. Sze**, Photochemical sources for atmospheric H<sub>2</sub>S, *Atmos. Environ.*, **14**, 159-163, 1980.
- McCormick M.P., H.M. Steele, P. Hamill, W.P. Chu, and T.J. Swissler**, Polar stratospheric sighting by SAM II, *J. Atmos. Sci.*, **39**, 1387-1397, 1982.
- McCormick M.P., and R.E. Veiga**, SAGE II measurement of early Pinatubo aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 155-158, 1992.
- Meixner F.X.**, The vertical sulfur dioxide distribution at the tropopause level; *J. Atmos. Chem.*, **2**, 175-189, 1984.
- Mészáros E.**, On the atmospheric input of sulfur into the ocean, *Tellus*, **34**, 277-282, 1982.
- Mészáros E.**, Concentration of sulphur compounds in remote continental and oceanic areas, *Atmos. Environ.*, **12**, 699-705, 1978.
- Michelangeli D.V., M. Allen, and Y. Yung**, El Chichon volcanic aerosols: Impact of radiative, thermal, and chemical perturbation, *J. Geophys. Res.*, **94**, 18429-18443, 1989.
- Mihalopoulos N., B. Bonsang, B.C. Nguyen, M. Kanakidou, and S. Belviso**, Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground: possible implications of vegetation, *Atmos. Environ.*, **23**, 2159-2166, 1989.
- Mihalopoulos N., B. Bonsang, B.C. Nguyen, M. Kanakidou, and S. Belviso**, Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground: Possible implication of vegetation, *Atmos. Environ.*, **23**, 2159-2166, 1989a.
- Mihalopoulos N., J.P. Putaud, B.C. Nguyen, and S. Belviso**, Annual variation of atmospheric carbonyl sulfide in the marine atmosphere in the southern Indian ocean, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 73-82, 1991.
- Mihalopoulos N., B.C. Nguyen, and S. Belviso**, Carbonyl sulfide concentrations in the surface waters and above the Indian ocean, Proc. 28<sup>th</sup> Liège, Astrophys. Colloq., 1990a.

- Möhler O., and F. Arnold, Gaseous sulfuric acid and sulfur dioxide measurements in the arctic troposphere and lower stratosphere: Implications for hydroxyl radical abundances, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1763-1766, 1992.
- Molina L.T., J.J. Lamb, and M.J. Molina, Temperature dependent UV absorption cross sections for carbonyl sulfide, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1008-1011, 1981.
- Mozurkewich M., and J.G. Calvert, Reaction probabilities of N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on aqueous aerosols, *J. Geophys. Res.*, **93**, 15889-15896, 1988.
- 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.
- Müller J.F., Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gas en traces dans la troposphère, *Aeronomica Acta*, A, n° **370**, 1993.
- Neftel A., J. Beer, H. Oeschger, F. Zürcher, and R.C. Finkel, Sulphate and nitrate concentrations in snow from south Greenland 1895-1978, *Nature*, **314**, 1985.
- Neher H.V., Cosmic ray particles that changed from 1954 to 1965, *J. Geophys. Res.*, **72**, 1527-1539, 1967.
- Nguyen B.C., B. Bonsang, and A. Gaudry, The role of ocean in the global atmospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10903-10914, 1983.
- Nicolet M., and A.C. Aikins, The formation of the D region of the ionosphere, *J. Geophys. Res.*, **65**, 1469, 1960.
- Nriagu J.O., R.D. Coker, and L.A. Barrie, Origin of sulphur in Canadian Arctic haze from isotope measurements, *Nature*, **349**, 142-145, 1991.
- Ockelmann C., S. Burgermeister, R. Ciompa, and H.W. Georgii, Aircraft measurements of various sulfur compounds in marine and continental environment, Proc 4<sup>th</sup> Europe Symp, edited by Angeletti G. and G. Reslelli, pp. 596-603, 1989.
- Okabe H., "Photochemistry of small molecules", Wiley New York, 1978.
- Olson J.S., and J.A. Watts, Major ecosystem complexes, Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 1982.
- 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.
- Paulsen D.E., R.E. Huffman, and J.C. Larrabee, Improved photoionisation rates of O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δg) in the D region, *Radio Sci.*, **7**, 51, 1972.
- Penzhorn R.D., and C.E. Canosa, Ber Bunsenges, *Phys. Chem.*, **87**, 648-654, 1983.
- Pitari G., and V. Rizzi, An estimate of the chemical and radiative perturbation of stratospheric ozone following the eruption of Mt Pinatubo, *J. Atmos. Sci.*, **50**, 3260-3276, 1993.
- Pommerantz M.A., and S.P. Duggal, The sun and cosmic rays, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **12**, 343-361, 1974.
- Prather M., Catastrophic loss of stratospheric ozone in dense volcanic clouds, *J. Geophys. Res.*, **97**, 10187-10191, 1992.
- Prather M.J., H.L. Wesoky, R.C. Miake-Lye, A.R. Douglass, R.P. Turco, D.J. Wuebbles, M.K.W. Ko, and A.L. Schmeltekopf, The atmospheric effect of stratospheric aircraft: a first program report, NASA, Reference Publication 1272, 1992.

- Prinn R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser, and R. Rosen, Atmospheric trends in methylchloroform and the global average for the hydroxyl radical, *Science*, **238**, 945-950, 1987.
- 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**, 11599-11605, 1984.
- Rasmussen R.A., Emission of biogenic hydrogen sulfide, *Tellus*, **26**, 254-260, 1974.
- Rennenberg H., The fate of excess sulfur in higher plants, *Ann. Rev. Plant Physical*, **35**, 121-153, 1984.
- Rodhe H., and I. Isaksen, Global distribution of sulfur compounds in the troposphere estimated in a height/latitude transport model, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7401-7409, 1980.
- Rodriguez J.M., M.K.W. Ko, and N.D. Sze, Role of heterogeneous conversion of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on sulfate aerosols in global ozone losses, *Nature*, **352**, 134-137, 1991.
- Roedel W., Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure: Implication for aerosol formation by heteromolecular nucleation, *J. Aerosol Sci.*, **10**, 375, 1979.
- Ryaboshapko A.G., The atmospheric sulfur cycle, in the global biogeochemical sulfur cycle, eds M.V. Ivanov and J.R. Freney, SCOPE report 19, John Wiley and sons, Chichester, England, pp. 203-296, 1983.
- Sandalls F.J., S.A. Penkett, Measurements of carbonyl sulfide and carbon disulfide in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **11**, 197-199, 1977.
- Sandström A.E., Cosmic ray physics, North Holland, Publi. Co. Amsterdam, 1965.
- Schlager H., and F. Arnold, Balloon-borne composition measurements of stratospheric negative ions and inferred sulfuric acid vapor abundances during the MAP/GLOBUS 1983 Campaign, *Planet. Space Sci.*, **35**, 693-701, 1987.
- Schlager H., and F. Arnold, Implications for atmospheric negative ion composition measurements of laboratory ECA studies of sulfuric acid cluster ions, *Planet. Space Sci.*, **34**, 245, 1986.
- Schoeberl M.R., P.K. Bhartia, E. Hilsenrath, and O. Torres, Tropical ozone loss following the eruption of Mt Pinatubo, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 29-32, 1993.
- Schwartz S.E., Are global cloud albedo and climate controlled by marine phytoplankton?, *Nature*, **336**, 441-445, 1988.
- Schwartz S.E., In SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> oxidation mechanisms: Atmospheric considerations, ed. Calvert J.G., 173-208, Butter Worth, Boston, 1984.
- Sears R.D., M.G. Heaps, and F.E. Niles, Modeling the ion chemistry of the D region: A case study based upon 1966 total solar eclipse, *J. Geophys. Res.*, **86**, 10073-10086, 1981.
- Servant J., The burden of the sulfate layer of the stratosphere during volcanic "quiescent" periods, *Tellus*, **38B**, 74-79, 1986.
- Shea D.J., Climatological Atlas: 1950-1979, NCAR, Tech. Note, NCAR/TN-269+STR, Natl. Center for Atmos. Res. Colo., 1986.
- Slatt B.J., D.F.S. Natush, J.M. Prospero, and D.L. Savoie, Hydrogen sulfide in the atmosphere of the northern equatorial Atlantic ocean and its relation to the global sulfur cycle, *Atmos. Environ.*, **12**, 981-991, 1978.

- Slinn W.G.N., Hints of another gremlin in the greenhouse: anthropogenic sulfur, *Atmos. Environ.*, **25A**, 2473-2489, 1991.
- SMIC, Report of the study of Man's impact on climate, "Inadvertent Climate Modification", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1971.
- Smith D., and N.G. Adams, Ionic recombination in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1085-1087, 1982.
- Smith D., N.G. Adams, and E. Alge, Ion-ion mutual neutralization and ion-neutral switching reactions of some stratosphere ions, *Planet. Space Sci.*, **29**, 449-454, 1981.
- Smith D., and M.J. Church, Ion-ion recombination rates in the earth's atmosphere, *Planet. Space Sci.*, **25**, 433-439, 1977.
- Smith D., and M.J. Church, Binary ion-ion recombination coefficient determined in a following after glow plasma, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **19**, 185, 1976.
- Smith D., N.G. Adams, and M.J. Church, Mutual neutralization rates of ionospheric important ions, *Planet. Space Sci.*, **24**, 697, 1976.
- Spiro P.A., D.J. Jacob, and J.A. Logan, Global inventory of sulfur emissions with 1° x 1° resolution, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6023-6036, 1992.
- Staubes A.B., H.W. Georgii, and G. Ockelmann, Flux of OCS, DMS and CS<sub>2</sub> from various soils in Germany, *Tellus*, **41B**, 305-313, 1989.
- Stauffer B.R., and A. Neftel, What have we learned from the ice cores about the atmospheric changes in the concentrations of nitrous oxides, hydrogen peroxides and other trace species?, In the changing atmosphere, ed F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen, John Wiley and sons, 63-77, 1988.
- Steel 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.
- Stuedler P.A., and B.J. Peterson, Contribution of gaseous sulphur from salt marshes to the global sulphur cycle, *Nature*, **311**, 455-457, 1984.
- Stewart A.I., Photoionisation coefficients and photoelectron impact excitation efficiencies in the daytime ionosphere, *J. Geophys. Res.*, **75**, 6333, 1970.
- Stith J.C., P.V. Hobbs, and L.F. Radke, Airborne particle and gas measurements in the emissions from six volcanoes, *J. Geophys. Res.*, **83**, 4009-4017, 1978.
- Stoiber R.E. and A. Jepsen, Sulfur dioxide contribution to the atmosphere by volcanoes, *Science*, **182**, 577-578, 1973.
- Sze N.D., and M.K.W. Ko, CS<sub>2</sub> and COS in the stratospheric sulphur budget, *Nature*, **280**, 308-310, 1979.
- Sze N.D., and M.F.W. Ko, Photochemistry of COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S: Implications for the atmospheric sulfur cycle, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223-1239, 1980.
- 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 Times Atlas of the World, Comprehensive edition, produced and published by The Times in collaboration with John Bartholomew and son LTD, Edinburgh, House square London,



1972.

- Thornton D.C., A.R. Bandy, and A.R. Drieger, Sulfur dioxide over the western Atlantic ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, **1**, 317-328, 1987.
- Tie X.X., G. Brasseur, X. Lin, P. Friedlingstein, C. Granier, and P. Rasch, The impact of high altitude aircraft on the ozone layer in the stratosphere, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 103-128, 1994.
- Tie X. X., G.P. Brasseur, B. Briegleb, and C. Granier, Two-dimensional simulation of Pinatubo aerosols and its effect on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20,545-20,562, 1994.
- Tolbert M.A., M.J. Rossi, and D.M. Goldan, Heterogeneous interactions of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and nitric acid with sulfuric acid surface at stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 847-850, 1988.
- Toon O.B., R.P. Turco, J. Jordan, J. Goodman, and G. Ferry, Physical processes in polar stratospheric ice clouds, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11359-11380, 1989.
- Toon O.B., J.F. Kasting, P. Turco, and M.S. Liu, The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 943-963, 1987.
- Torres A.L., P.J. Maroulis, A.B. Goldberg, and A.R. Bandy, Atmospheric OCS measurements on project Gametag, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7357-7360, 1980.
- Torres A.L., P.J. Maroulis, A.B. Goldberg, and A.R. Bandy, Measurements of tropospheric OCS on the 1978 Gametag flights, *Trans. Amer. Geophys. Union*, **59**, 1082, 1978.
- Tucker B.J., P.J. Maroulis, and A.R. Bandy, Free tropospheric measurements of CS<sub>2</sub> over a 45 °N to 45 °S latitude range, *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 9-11, 1985.
- Turco R.P., O.B. Toon, P. Hamill, and R.C. Whitten, Effect of meteoritic debris on stratospheric aerosols and gases, *J. Geophys. Res.*, **86**, 1113, 1981a.
- Turco R.P., R.J. Cicerone, E.C.Y. Inn, and L.A. Capone, Long wavelength carbonyl sulfide photodissociation, *J. Geophys. Res.*, **86**, 5373-5377, 1981a.
- Turco R.P., R.C. Whitten, O.B. Toon, J.B. Pollack, and P. Hamill, OCS, stratospheric aerosols and climate, *Nature*, **283**, 283-286, 1980.
- Turco R.P., R.C. Whitten, O.B. Toon, J.B. Pollack, and P. Hamill, OCS, stratospheric aerosols and climate, *Nature*, **283**, 283-286, 1980a.
- Turco R.P., O.B. Toon, and P. Hamill, Heterogeneous physico chemistry of the polar ozone hole, *J. Geophys. Res.*, **94**, 16493-16510, 1989.
- Turco R.P., R.C. Whitten, and O.B. Toon, Stratospheric aerosols: observation and theory, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **20**, 233-279, 1982.
- Turco R.P., R.C. Whitten, O.B. Toon, E.C.Y., and P. Gamill, Stratospheric hydroxyl radical concentrations: new limitations suggested by observations of gaseous and particulate sulfur, *J. Geophys. Res.*, **86**, 1129-1139, 1981.
- Turco R.P., R.C. Whitten, O.B. Toon, E.C.Y. Inn, and P. Hamill, Stratospheric hydroxyl radical concentrations: new limitations suggested by observations of gaseous and particulate sulfur, *J. Geophys. Res.*, **86**, 1129-1139, 1981b.
- Turco R.P., P. Hamill, O.B. Toon, R.C. Whitten, and C.S. Kiang, A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere: I. Physical Processes and

- Mathematical Analogs, *J. Atmos. Sci.*, **36**, 699-711, 1979.
- Tyndall G.S., J.P. Burrows, W.Schneider, H. Bingemer, and G.K. Moortgat, Cost 611, working party of the European Commission, workshop on chemistry related to tropospheric ozone, November 1985.
- Tyndall G.S., J.P. Burrows, W. Schneider, and G.K. Moortgat, Rate coefficient for the reaction between NO<sub>3</sub> radicals and dimethyl sulphide, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 463-466, 1986.
- Vairavamurthy A., M.O. Andreae, and R.L. Iverson, Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations, *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 59-70, 1985.
- Varhélyi G., and G. Gravenhorst, An attempt to estimate biogenic sulfur emission into the atmosphere, *Idöjars*, **85**, 126-133, 1981.
- Viggiano A.A., and F. Arnold, Stratospheric sulfuric acid vapor: new and updated measurements, *J. Geophys. Res.*, **88**, 1457-1462, 1983.
- Viggiano A.A., Three-body ion molecule association rate coefficients as a function of temperature and cluster size: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> + HCl + M -> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(HCl), *J. Chem. Phys.*, **81**, 2639-2645, 1984.
- Viggiano A.A., and F. Arnold, Extended sulfuric acid vapor concentration measurements in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 583-586, 1981a.
- Viggiano A.A., H. Schlager, and F. Arnold, Stratospheric negative ions-Detailed height profiles, *Planet. Space Sci.*, **31**, 813-820, 1983.
- Viggiano A.A., R.A. Perry, D.L. Albritton, E.E. Fergusson, and F.C. Fehsenfeld, The role of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in stratospheric negative ion chemistry, *J. Geophys. Res.*, **85**, 4551, 1980.
- Viggiano A.A., and F. Arnold, The first height measurement of the negative ion composition of the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **29**, 895, 1981b.
- Viggiano A.A., F. Dale, and J.F. Paulson, Measurements of some stratospheric ion-molecule association rates: Implications for ion chemistry and derived HNO<sub>3</sub> concentrations in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 7977-7984, 1985.
- Visconti G., M. Verdecchia, and G. Pitari, A comparison of lidar data and two-dimensional simulation of dust transport from the eruption of El Chichon, *J. Atmos. Sci.*, **45**, 1097-1109, 1988.
- Wahner A., and A.R. Ravishankara, The kinetics of the reaction of OH with COS, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2189-2194, 1987.
- Wallington T.J., R. Atkinson, A.M. Winer, and J.N. Pitts, Absolute rate constants for the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> over the temperature range 280-350 K, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5393, 1986.
- Warneck P., Chemistry of the natural atmosphere, 757p, International Geophysics Series, Academic Press, San Diego, 1988.
- Warneck P., F.F. Marmo, and J.O. Sullivan, Ultraviolet absorption of SO<sub>2</sub>: dissociation energies of SO<sub>2</sub> and SO, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1132-1136, 1964.
- Wei C.N., and R.B. Timmons, ESR study of kinetics of the reactions of O(<sup>3</sup>P) atoms with CS<sub>2</sub> and OCS, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3240, 1975.

- Whitten R.C., W.J. Borucki, L.A. Capone, C.A. Riegel, and R.P. Turco, Nitrogen fertilizer and stratospheric ozone, latitudinal effects, *Nature*, **283**, 191-193, 1980.
- Wine P.H., N.M. Kreutter, C.A. Gump, and A.R. Ravishankara, Kinetics of OH reactions with the atmospheric sulfur compounds  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $CH_3SCH_3$  and  $CH_3SSCH_3$ , *J. Phys. Chem.*, **85**, 2660, 1981.
- Winner W.E., C.L. Smith, G.W. Koch, H.A. Mooney, J.D. Bewley, and H.R. Krouse, Rates of emissions of  $H_2S$  from plants and patterns of stable sulphur isotope fractionations, *Nature*, **289**, 672-673, 1981.
- WMO, World Meteorological Organization, Scientific Assessment of ozone Depletion: 1991, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No 25, Geneva, 1992.
- WMO, World Meteorological Organization, Scientific Assessment of stratospheric ozone: 1989, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No 20, Geneva, 1990.
- Worsnop D.M., M. Zahniser, C. Kolb, L. Watson, J. Van Doren, J. Jayne, and P. Davidovits, Mass accommodation coefficient measurement for  $HNO_3$ ,  $HCl$ , and  $N_2O_5$  on water ice and aqueous sulfuric acid droplet surfaces, Polar Ozone Workshop, National Aeronautics and Space Administration, Snowmass, Colo, May, 1988.
- Wuebbles D.J., F.M. Luther, and J.E. Penner, Effect of coupled anthropogenic perturbations on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **88**, 1444, 1983.
- Wuebbles D.J. and J. Edmons, Primer on greenhouse gases, Lewis Pub., Chelsea, USA, 1991.
- Yue G.K., and P. Hamill, The homogeneous nucleation rates of  $H_2SO_4$ - $H_2O$  aerosol particles in air, *J. Aerosol. Sci.*, **10**, 609-614, 1979.
- 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 Jungfrauoch station, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11029-11039, 1989b.
- 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**, 11021-11028, 1989a.
- Zaugg S.D., A.U. Blackham, P.O. Hedman, and L.D. Smoot, Sulphur pollutant formation during coal combustion, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, Utah 84602, USA, *Fuel*, **68**, 1989.