HAL
open science

Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique

Emmanuel Cosme

To cite this version:

Emmanuel Cosme. Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique. Milieux et Changements globaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00705168

HAL Id: tel-00705168

https://theses.hal.science/tel-00705168

Submitted on 10 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

THESE

présentée par

Emmanuel COSME

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
(Arrêtés ministériels des 5 juillet et 30 mars 1992)

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique

soutenue le 5 novembre 2002

JURY

M.	François-Xavier Le Dimet	Président
M.	Nikos Mihalopoulos	Rapporteur
M.	Vincent-Henri Peuch	Rapporteur
M.	Frédéric Hourdin	Examinateur
M.	Jean-Pierre Blanchet	Invité
M.	Christophe Genthon	Directeur de thèse
Mlle	Patricia Martinerie	Co-directrice de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement – CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 – Fax (33) 04.76.82.42.01
54, rue Molière – BP 96
38 402 Saint Martin d'Hères Cedex, France
http ://lgge.obs.ujf-grenoble.fr/

Remerciements

C'est au moment de rédiger les remerciements qu'on se rend compte du nombre de personnes qui ont contribué à la réussite de la thèse, de près ou de loin, et de manières diverses.

Ma première pensée va vers mes encadrants. Patricia, Christophe, merci d'avoir été disponibles, confiants, critiques et francs dans vos jugements. Merci de votre soutien moral autant que scientifique. J'espère simplement que vous avez retiré autant de plaisir à m'encadrer que moi d'être encadré par vous.

Je voudrais remercier Maï Pham et Olivier Boucher, qui m'ont généreusement fait profiter de leur outil de travail (le modèle), de leurs compétences et de leur gentillesse.

Michel Legrand et Bruno Jourdain, vous m'avez parlé de fractionnement (du sel de mer, mais peu importe ici) pendant 3 ans. A mon tour de fractionner les remerciements que je vous adresse à 20% pour avoir mis vos données à ma disposition, 30% pour nos discussions scientifiques et 50% pour le fait que... c'était vraiment agréable de travailler avec vous.

Un aspect de mon travail a été rendu possible par Sauveur Belviso, qui a mis ses données à ma disposition et avec qui les interactions ont été riches et constructives. Les discussions critiques que j'ai pu avoir avec Jean Sciare m'ont également été très profitables. Un grand merci à eux deux.

Je souhaite remercier François-Xavier Le Dimet, Nikos Mihalopoulos, Vincent-Henri Peuch, Frédéric Hourdin et Jean-Pierre Blanchet de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, malgré leurs emplois du temps déjà bien chargés.

Mon expérience d'enseignement m'a donné satisfaction. Mais surtout, et j'en suis fier, elle a donné satisfaction à un bon nombre de mes étudiants. Cette expérience n'aurait pas été une réussite sans les conseils avisés de ma tutrice de monitorat, Armelle Philip, et sans l'épaulement de mes collègues enseignants, en particulier Denis Roux, Louis Reynaud, Olivier Gagliardini.

L'accueil et l'accessibilité du tandem de direction du LGGE, Dominique Raynaud et Paul Duval, a été très appréciable. Je les en remercie chaleureusement.

J'ai une pensée pour les personnes du labo qui m'ont aidé lors des petits ou moyens problèmes à deux euros mais qui peuvent faire perdre beaucoup de temps et de sang-froid : Gerhard, Marie, Michel, Jocelyne, Michèle, Sophie, Danièle, Jean-Philippe, Hubert, Jean-Luc, John. Merci pour les petits coups de main qui génèrent de grands gains de temps et d'énergie.

Il y a aussi ceux avec qui je n'ai pas collaboré. Certains fuient à l'entente du mot «chimie», d'autres (plus nombreux encore), à l'entente du mot «modèle». Sans ces incompétents du cycle atmosphérique du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique, pourtant, mon travail n'aurait été ni aussi agréable, ni probablement aussi efficace.

Il y a Steph, dont la simplicité et les sandwiches aux sucres forcent l'admiration. Merci Steph, pour les moments inoubliables que j'ai eu la chance de pouvoir vivre avec toi.

Merci aussi à toi, Maurine, pour ton sourire, ta bonne humeur, ton énergie... qui sèment du bonheur (et fatiguent les oreilles, hi hi hi !) là où tu passes.

Je n'oublierai pas les moments partagés avec Alex, Bruno, Delph, Flo, John, Lolac (tellement maladroit qu'il a même cassé son prénom), Seb, Axel, Estelle (ça y est, elle rougit

d'avoir vu son nom) et l'inébranlable Florent dont l'épaisseur de l'humour égale celle des mollets. Merci pour votre présence et le soutien que vous m'avez apporté sans peut-être vous en rendre compte.

Un grand merci aussi à Christian, qui profite des missions dans les Alpes pour nous faire partager sa passion et sa gentillesse. Je garderai de ces moments un souvenir ineffaçable.

Je tiens à saluer Thierry et Daniel, auxquels je dois beaucoup mais je ne sais pas combien, car eux-mêmes dépensent sans compter quand ils distribuent leurs gestes d'amitié. Merci les gars !

Il y aussi mes compagnons de la petite balle (le ping pong, pour être explicite), Alex, Bébert, Cruchau, Rémi, Vince, Yvon, ainsi qu'Anik et Mimi, qui ont fait partie de ma vie pendant ces trois ans, et j'espère plus, un jour...

Au moins ceux qui m'ont fait le plaisir d'assister ~~à la soutenance~~ au pot de thèse comprendront pourquoi je tiens à remercier les Mamans, puisqu'elles s'y sont impliquées avec beaucoup de cœur et, d'après les amateurs, de réussite.
Et puis merci à Céline, qui embellit ma vie.

Table des matières

Résumé **v**

Abstract **vi**

1 Soufre et Antarctique **1**

1.1 Le soufre, composant actif du système climatique 1

1.1.1 L'Histoire 1

1.1.2 Considérations sur les aérosols 2

1.1.3 Les aérosols soufrés 6

1.2 Le cycle atmosphérique du soufre 7

1.2.1 Les sources de soufre dans l'atmosphère 7

1.2.2 Devenir des espèces soufrées dans l'atmosphère 9

1.3 Le continent Antarctique 11

1.3.1 Un continent peu pollué 11

1.3.2 Les carottes de glace 12

1.4 Objectif et plan de ce travail 13

2 Présentation du modèle LMD-ZT «soufre - Antarctique» **15**

2.1 Introduction sur les modèles 15

2.1.1 Histoire des modèles de climat 15

2.1.2 Différents types de modèles 16

2.2 Partie climatique de LMD-ZT «soufre Antarctique» 19

2.2.1 La grille 19

2.2.2 La dynamique 21

2.2.3 La physique 22

2.2.4 Spécificités polaires de la physique 22

2.3 Traitement du soufre dans LMD-ZT 24

2.3.1 Emissions 24

2.3.2 Mélange de couche limite 26

2.3.3 Advection de grande échelle 27

2.3.4 Chimie 27
2.3.5 Dépôt 29
2.3.6 Le transport par convection 32
2.4 Conclusions 32

3 Le forçage latéral de la circulation atmosphérique antarctique 35
3.1 Introduction 35
3.2 Résumé de l'article 37
3.3 Laterally-nudged Antarctic climate 38
3.3.1 Introduction 38
3.3.2 Experimental setting : Model, nudging and simulations 41
3.3.3 The free and nudged global and Antarctic atmospheric circulation . . 46
3.3.4 Monthly and interannual variability of surface climate in the Wilkes Land sector of the Antarctic ice sheet 54
3.3.5 Summary and conclusions 62

4 Evaluation du modèle 65
4.1 Introduction 65
4.2 Le cycle saisonnier 66
4.2.1 Description des données d'observation 66
4.2.2 Le DMS 68
4.2.3 Le DMSO 71
4.2.4 Le SO_2 77
4.2.5 Les aérosols : sulfate non marin et MSA 78
4.3 Le sulfate et le MSA dans la neige Antarctique 81
4.4 Autres études par des modèles globaux 86
4.5 Représentation de la variabilité temporelle 88
4.6 Conclusions 91

5 Le cycle atmosphérique du soufre en Antarctique 93
5.1 Introduction 93
5.2 Distribution spatiale des espèces 94
5.2.1 Le DMS 94
5.2.2 Les aérosols 96
5.3 Cycles saisonniers à Dôme Concordia 99
5.3.1 Présentation du cycle saisonnier 99
5.3.2 Le DMS 101

5.3.3 Les aérosols 105
5.4 Bilan antarctique 106
5.5 Conclusions 107

6 Considérations sur les émissions de DMS océanique 109
6.1 Introduction 109
6.2 Le transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère 109
6.2.1 Paramétrisation du transfert océan-atmosphère du DMS 110
6.2.2 Une expérience sur l'effet couvercle de la glace de mer 113
6.3 Les concentrations océaniques de DMS 118
6.3.1 Facteurs contrôlant les concentrations océaniques de DMS 119
6.3.2 Les cartes de DMS océanique existantes 121
6.3.3 Une simulation avec les cartes dérivées des données satellitaires 122
6.4 Conclusions 125

7 Rétro-transport des espèces chimiques 127
7.1 Le problème du transport inverse 127
7.2 Fondements de la méthode 129
7.3 Mise en œuvre 131
7.4 Illustration 132
7.5 Prise en compte de la chimie 134
7.6 Illustration avec la chimie 137
7.7 Propriété de superposition des sources 139
7.8 Conclusions 143

8 Rétro-transport des espèces soufrées en Antarctique 145
8.1 Introduction 145
8.2 Présentation des simulations 146
8.3 Contribution de chaque source au sulfate 147
8.3.1 Pour la station côtière Dumont d'Urville 148
8.3.2 Pour la station intérieure Vostok 149
8.3.3 Discussion 151
8.4 Distribution des sources biogéniques de DMS par bandes de latitude 153
8.4.1 Dumont d'Urville 153
8.4.2 Vostok 155
8.4.3 Comparaison des deux sites 158
8.4.4 Liens entre les différentes contributions 158
8.5 Ages moyens des espèces soufrées 160

8.5.1 Le DMS 161
8.5.2 Les aérosols (et le DMSO) 161
8.6 Du rapport MSA/sulfate (noté R) 163
8.6.1 Représentation de R par le modèle 163
8.6.2 Rapport R et température 167
8.6.3 Rapport R, origine du MSA et du sulfate 171
8.7 Conclusions 172

9 Conclusion et perspectives **175**
9.1 Conclusion 175
9.2 Perspectives 177
9.2.1 Vers une meilleure connaissance du cycle du soufre en Antarctique . . 177
9.2.2 Applications du modèle à l'étude de l'interaction climat-chimie du soufre naturel 179

Bibliographie **181**

Résumé

L'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension du cycle atmosphérique du soufre en Antarctique par l'utilisation d'un Modèle de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA).

Les versions «Antarctique» et «soufre» du MCGA LMD-ZT («Laboratoire de Météorologie Dynamique - Zoom Traceurs») ont été fusionnées pour l'étude à haute résolution Antarctique du cycle du soufre dans les moyennes et hautes latitudes Sud. Une méthode de forçage «latéral» de la circulation atmosphérique antarctique par des analyses du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (CEPMMT) a été spécifiquement développée et appliquée.

Le modèle a d'abord été évalué. Il représente correctement le cycle saisonnier des espéces soufrées aux sites d'observation en Antarctique. Plusieurs défauts ont cependant été identifiés, discutés, et certains ont été étudiés par des expériences numériques spécifiques. Ceci nous a permis, dans la suite de ce travail, de décrire de manière critique le cycle du soufre en Antarctique à partir des résultats du modèle.

Le modèle a été utilisé pour trois applications. La première a été une mise en œuvre directe du modèle, tel qu'il a été évalué, dans le but d'estimer les distributions spatiales, le cycle saisonnier dans les régions centrales, et le bilan annuel des espèces soufrées en Antarctique. La deuxième se présente sous forme d'études de sensibilité à la formulation des émissions de sulfure de diméthyle (DMS) océanique, que la phase d'évaluation a révélé comme déterminante pour la modélisation du cycle du soufre. Pour la troisième, l'adjoint du modèle de transport (qui, en première approximation, permet de remonter le temps), complété par l'adjoint du module chimique spécifiquement développé pour ce travail, a été mis en œuvre pour une recherche quantitative de l'origine géographique et de l'âge des espèces soufrées en Antarctique.

Mots clés : Cycle du soufre – Antarctique – DMS (sulfure de diméthyle) – flux océan-atmosphère – transport et chimie troposphériques – sources et puits de composés soufrés – modèle de circulation générale atmosphérique (MCGA) – LMD-ZT – forçage latéral de la circulation – modèle adjoint.

Abstract

This work aims at better understanding the atmospheric sulfur cycle in Antarctica through the use of an Atmospheric General Circulation Model (AGCM).

The "Antarctic" and "sulfur" versions of LMD-ZT ("Laboratoire de Météorologie Dynamique - Zoom Tracers") AGCM have been merged for the study of the sulfur cycle at mid- and high-southern latitudes, with a high resolution in the Antarctic region. A method of "lateral" nudging of the Antarctic atmospheric circulation to analysis from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) has been specifically developed and applied.

First, the model has been evaluated. It correctly represents the seasonal cycle of sulfur species at the observation sites in Antarctica. However, several defects have been identified, discussed, and sometimes addressed through specific numerical experiments. This has enabled us, in the following work, to critically evaluate the sulfur cycle in Antarctica depicted by model results.

The model has been used for three different applications. In the first one, the model, evaluated previously, is run in a direct manner in order to estimate the spatial distribution and the seasonal cycle in central regions, and the annual budget of sulfur species in Antarctica. The second one is a sensitivity study to the formulation of the oceanic dimethylsulfide (DMS) emissions, which appeared to be a key factor for modelling the sulfur cycle. For the third one, the adjoint of the transport model (that enables, in first approach, to go back in time), completed by the adjoint of the chemical module specifically developed for this work, has been used to infer a quantitative assessment of the geographic origin and age of sulfur species in Antarctica.

Key words : Sulfur cycle – Antarctica – DMS (dimethylsulfide) – ocean-atmosphere flux – tropospheric transport and chemistry – sources and sinks of sulfur compounds – atmospheric general circulation model – LMD-ZT – lateral nudging of the circulation – adjoint model.

Chapitre 1

Soufre et Antarctique

1.1 Le soufre, composant actif du système climatique

1.1.1 L'Histoire

La recherche scientifique porte un intérêt croissant pour les sciences de l'atmosphère. Cet intérêt est en grande partie motivé par la confirmation d'un impact de l'activité humaine sur le climat. Dès la fin du 19ème siècle, Arrhenius (1896) avait estimé, à l'aide d'un modèle simple, qu'un doublement du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique, alors à hauteur d'environ 296 parties par million [1] (ppm) provoquerait un réchauffement global d'environ 5°C. En 1957 ont démarré les premières mesures haute précision de CO_2 dans l'atmosphère. Ces mesures, conjointes aux mesures plus récentes dans les archives glaciaires, ont permis de mettre en évidence un accroissement constant de la teneur atmosphérique en CO_2 depuis 1750 : le rapport de mélange est passé de 280 ppm au 18ème siècle à 360 ppm de nos jours (IPCC, 2001). Ce dernier chiffre n'a jamais été atteint au cours des précédents 420 000 ans, d'après les archives glaciaires de Vostok (Antarctique, Petit et al. (1999)).

C'est au cours des années 60 et 70 que la communauté scientifique a véritablement commencé à s'intéresser au système climatique et à l'influence que pourrait avoir l'Homme sur lui, notamment par les abondantes émissions de CO_2 dont il est responsable. C'est alors qu'ont commencé les études des climats du passé. Ainsi, constatant la remarquable stabilité du climat terrestre sur plusieurs millions d'années, Lovelock et Margulis (1974) ont émis l'hypothèse *Gaia* d'un système climatique contrôlé biologiquement. Afin d'étayer cette proposition, Lovelock et Whitfield (1982) ont proposé un mécanisme de contrôle biologique de la teneur atmosphérique de CO_2. Les impacts climatiques potentiels d'autres entités ont également été rapportés, notamment ceux des aérosols. Ceux-ci interagissent avec le rayonnement solaire selon deux modes : l'effet direct, évoqué d'abord par McCormick et Ludwig (1967) et Charlson et Pilat (1969), et l'effet indirect, dont le premier argumentateur a été Twomey

[1] 1 ppm équivaut à 1 molécule pour un million de molécules d'air.

(1974, 1977). De manière raccourcie, l'effet direct est l'interaction entre les aérosols «secs» et le rayonnement, l'effet indirect est l'impact de la population d'aérosols sur les caractéristiques des nuages, ces nuages interagissant ensuite avec le rayonnement solaire. Ces deux effets sont décrits de manière un peu plus détaillée à la section 1.1.2 . Le soufre est révélé comme un composant fréquent de ces aérosols, sous forme de sulfate. Il est abondant dans l'atmosphère, et la biosphère est très impliquée dans son cycle (Lovelock et al., 1972; Nguyen et al., 1978). Nguyen et al. (1983) l'ont alors considéré comme un élément important pour le climat, et Shaw (1983) a proposé un mécanisme impliquant le cycle biologiquement contrôlé du soufre pour répondre à l'hypothèse *Gaia*. Considéré comme insuffisant car il ne tient compte que de l'effet direct (Rodhe, 1986), ce mécanisme a été complété avec l'effet indirect par Charlson et al. (1987) et a donné naissance à l'hypothèse CLAW (des initiales de ses auteurs : Charlson, Lovelock, Andreae et Warren). Ceux-ci ont suggéré la possibilité d'une boucle de rétroaction entre la production biogénique marine de soufre, les propriétés optiques des nuages et le climat. Cette boucle est illustrée figure 1.1.1 . Bien que Charlson et al. (1987) qualifient le système en question de «thermostat planétaire putatif », ils laissent une incertitude sur le signe de la rétroaction induite sur la production biogénique de soufre.

Aujourd'hui, l'hypothèse CLAW reçoit en général bon accueil au sein de la communauté scientifique. Mais la question du sens de la rétroaction sur la production biogénique de soufre n'a toujours pas été résolue clairement. Les modèles de climat global gagnent en complexité pour représenter les rétroactions connues, mais de grandes incertitudes subsistent dans la connaissance de certaines : l'influence des paramètres climatiques sur le développement et l'activité phytoplanctonique par exemple, qui n'est toujours pas considérée dans ces modèles. De plus, l'hypothèse CLAW est certainement caduque dans l'hémisphère Nord, où les émissions anthropiques dominent largement les émissions naturelles (Charlson, 1993) et masquent ainsi les rétroactions attendues. Il est donc difficile d'obtenir des preuves directes de leur existence, et, *a fortiori*, de les quantifier.

1.1.2 Considérations sur les aérosols

Définition et classification des aérosols

Le World Climate Research Program (1980) a donné la définition suivante d'un aérosol : «un aérosol est une particule solide ou liquide suspendue dans l'air, à l'exception des goutelettes d'eau nuageuse». Et une goutelette d'eau nuageuse est définie comme étant un aérosol hydraté ayant été activé au sens de la théorie de Köhler (Köhler, 1921). La taille des aérosols balaie un large spectre de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Les plus petites particules sont produites en général par conversion de la phase gazeuse ou par un processus de combustion. Les plus grosses sont plutôt produites par des processus mécaniques, comme le soulèvement de poussières désertiques, volcaniques, industrielles ou des embruns marins par le vent. La classification des aérosols selon le critère de taille résulte en

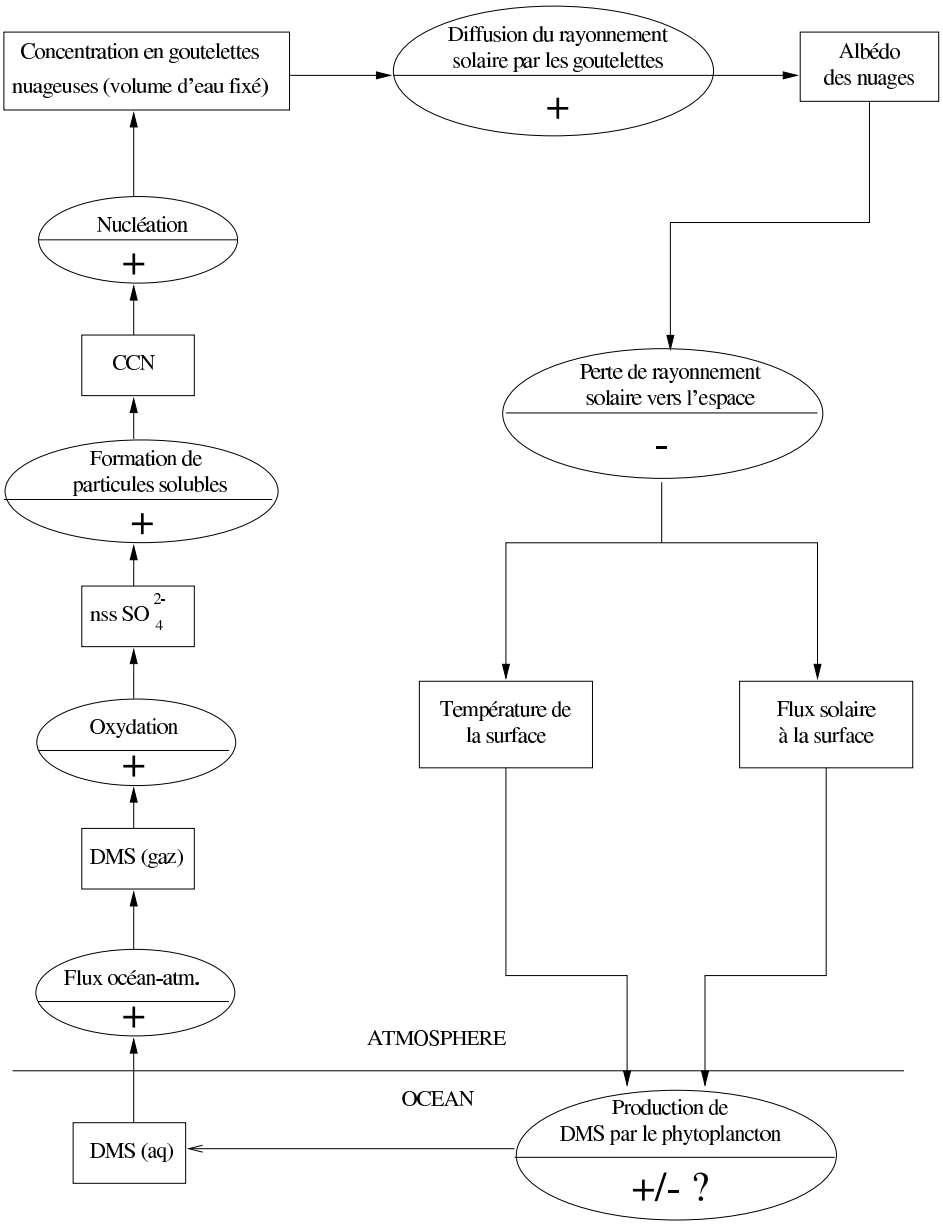

FIG. 1.1 – Diagramme de la boucle de rétroaction suggérée par l'hypothèse CLAW. Les cadres rectangulaires symbolisent des quantités mesurables, les cadres elliptiques des processus. Les signes + ou − indiquent l'effet d'une augmentation de la quantité du cadre de départ sur la quantité du cadre d'arrivée. Par exemple, si le DMS(aq) augmente, le DMS(gaz) augmente également. L'effet d'une augmentation de la température de surface et de flux solaire à la surface sur la concentration de DMS aqueux est incertain. Un effet positif (signe +) signifierait que le cycle serait effectivement régulateur du climat. D'après Charlson et al. (1987).

une distribution où se distinguent trois modes (Whitby, 1978) :

- le mode fin, qui inclut les particules de diamètre moyen compris entre 0.005 et 0.05 μm. C'est le mode qui affiche le plus grand nombre de particules par unité de volume d'air (voir figure 1.1.2). Ces particules sont formées par conversion gaz-particule (nucléation) et ont tendance à coaguler et condenser pour évoluer vers le mode d'accumulation. En effet, avec leur faible masse, elles sont très sujettes à la diffusion Brownienne et au collage sur obstacle. Depuis les années 90 seulement, les progrès technologiques permettent la mesure d'un mode ultrafin (entre 3 et 20 nm environ), ce qui ouvre l'accès à l'étude des processus de nucléation (Covert et al., 1992, 1996) ;
- le mode d'accumulation, qui comprend les particules de diamètre moyen compris entre 0.05 et 1 μm. Ce mode affiche la plus grande surface d'aérosol par unité de volume d'air. Il peut également être bien représenté quant au nombre ou au volume d'aérosols par unité de volume (voir figure 1.1.2). Les particules de ce mode sont formées par condensation et coagulation depuis le mode fin, et disparaissent de l'atmosphère par lessivage et dépôt sec ;
- le mode grossier, qui rassemble les particules de diamètre moyen supérieur à 1 μm. Ce mode domine généralement la distribution en volume d'aérosol par unité de volume d'air. Les aérosols du mode grossier sont des particules primaires, c'est-à-dire qu'elles sont émises dans l'atmosphère telles qu'elles y sont, et y évoluent peu. Elles interagissent très peu avec les particules des autres modes et sont éliminées de l'atmosphère essentiellement par sédimentation.

Interactions aérosol-nuage-rayonnement

La présence d'aérosols dans l'atmosphère perturbe le rayonnement solaire incident, auquel l'air pur est plutôt (mais pas complètement) transparent. Cette perturbation s'opère de deux manières, l'effet direct et l'effet indirect.

L'effet direct est l'interaction directe de l'aérosol avec le rayonnement solaire. Les particules en suspension diffusent et absorbent la lumière. Ces phénomènes se produisent de manière particulièrement efficace lorsque l'aérosol appartient au mode d'accumulation. En effet, ce mode couvre une gamme de tailles qui est de l'ordre des longueurs d'onde du spectre visible, où se concentre l'essentiel du rayonnement solaire (Willeke et Brockmann, 1977; Shaw, 1987). Les aérosols, par effet direct, peuvent aussi interagir avec le rayonnement tellurique, en le diffusant ou bien en l'absorbant, et participer ainsi à l'effet de serre. Compte-tenu de leur taille, ce sont les aérosols du mode grossier qui interviennent essentiellement dans l'effet de serre. Or ce sont aussi les particules les plus lourdes, et dont le poids les maintient dans les basses couches de l'atmosphère. Ainsi, la température à laquelle rayonnent ces particules est proche de la température de surface, et l'effet de serre induit est en général très faible par rapport à l'effet de rétrodiffusion et d'absorption. Enfin, les particules du mode grossier de

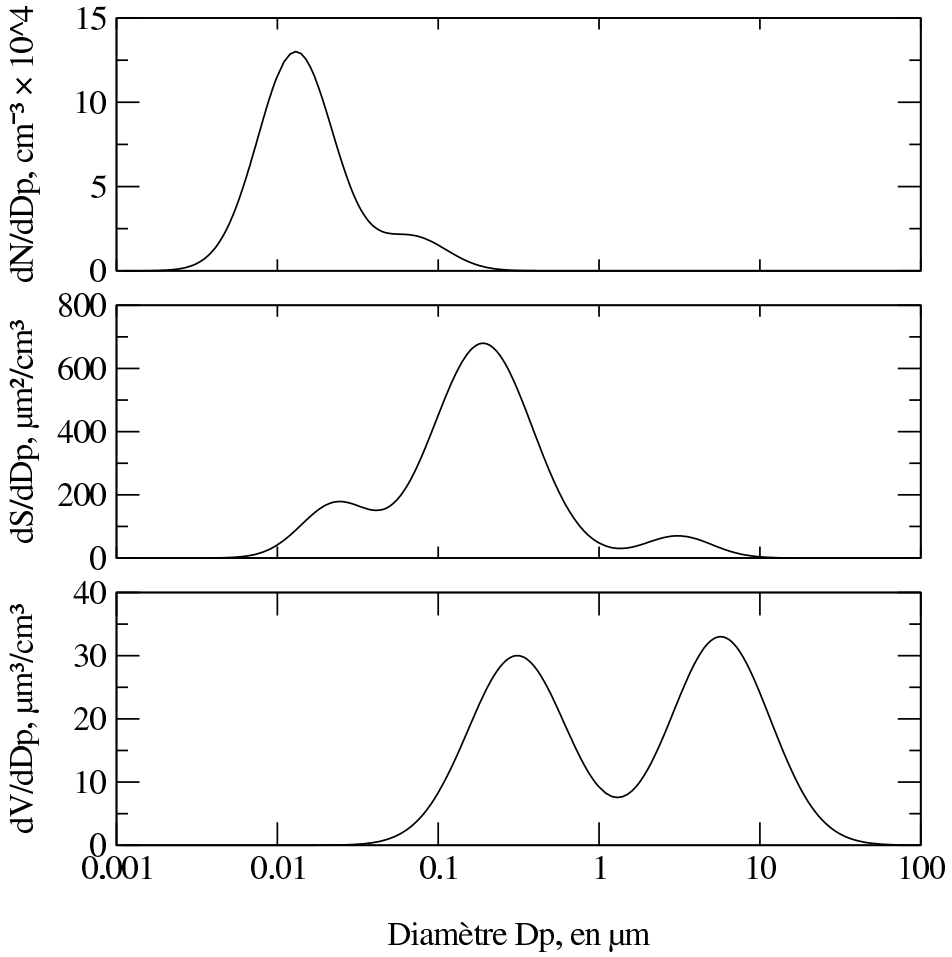

FIG. 1.2 – Exemple de distribution en nombre (graphe supérieur), en surface (graphe central), et en volume (graphe inférieur) d'une population d'aérosols (urbains) en fonction de la taille. Inspiré de Whitby (1978).

couleur sombre (grise ou noire), telles que les particules de carbone suie, peuvent transformer l'énergie absorbée par rayonnement en énergie sensible réémise dans l'air ambiant (Andreae, 2001), ce qui contribue à le réchauffer.

L'effet indirect est l'impact de la population d'aérosols sur les propriétés physiques, et donc optiques, des nuages. Certaines particules peuvent jouer le rôle de noyau de condensation (CCN, pour *Cloud Condensation Nuclei*). C'est-à-dire qu'elles sont susceptibles d'être activée à une certaine sursaturation, au sens de la théorie de Köhler (Köhler, 1921). La présence de CCN est indispensable pour la formation de nuage, car ceux-ci offrent une surface microscopiquement plane qui permet la condensation de la vapeur d'eau ambiante dans des conditions atmosphériques «usuelles». L'efficacité d'un CCN dépend de sa taille et de son caractère hygroscopique ou hydrophobique. Concernant la taille, ce sont les particules du mode d'accumulation qui sont les plus efficaces mais le rôle de CCN ne leur est pas exclusif. Lors de la formation d'un nuage, plus la population d'aérosols sera nombreuse, plus les gouttes d'eau nuageuses le seront aussi. A volume d'eau fixé, elles seront donc plus petites. Deux propriétés en découlent : un accroissement de la surface totale des goutelettes, et donc une augmentation de l'albédo du nuage (premier effet indirect, appelé aussi effet Twomey (Twomey, 1974, 1977)) ; une croissance plus lente des goutelettes d'eau nuageuse qui induit une efficacité moindre à précipiter, donc une augmentation de la quantité d'eau liquide dans le nuage, une augmentation de la surface de couverture nuageuse (Albrecht, 1989), et une augmentation de la durée de vie du nuage (Fouquart et Isaka, 1992) (deuxième effet indirect).

Ces effets ont pour résultat d'augmenter l'albédo terrestre, donc de refroidir la surface. De nombreux travaux ont été réalisés pour quantifier ce phénomène (voir notamment Boucher (1995)).

1.1.3 Les aérosols soufrés

Les aérosols soufrés sont les particules d'acide méthane sulfonique (MSA) et de sulfate. Les aérosols de sel de mer contiennent du sulfate, mais, étant du mode grossier, ont une durée de vie dans l'atmosphère assez courte et donc un faible impact climatique. Dans les études expérimentales du cycle biogéochimique du soufre, cette contribution du sel de mer au sulfate est donc généralement retirée du sulfate total. C'est d'ailleurs une étape difficile du traitement des données de mesure (e.g. Jourdain et Legrand, 2002). Cette différence conduit au «sulfate non marin», i.e. sulfate sans la contribution du sel de mer. Par la suite, hormis quelques rares exceptions où la distinction sera faite clairement, le terme de «sulfate» désignera en réalité le sulfate non marin.

Les aérosols soufrés (donc sans le sulfate du sel de mer) sont produits par condensation sur des particules pré-existantes, ou bien par conversion gaz-particule dans l'atmosphère et se retrouvent assez rapidement dans le mode d'accumulation. Le MSA est produit exclusivement à partir de l'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS), essentiellement émis par la biosphère

marine [2]. Le sulfate est issu de l'oxydation du DMS océanique, mais également du dioxyde de soufre SO_2 abondamment émis par les activités humaine et volcanique. La chimie favorisant la formation du SO_2 au dépend du MSA au cours de l'oxydation du DMS, les particules sulfatées se retrouvent en général plus nombreuses que celles de MSA, même en milieu océanique.

Les aérosols soufrés sont supposés affecter efficacement le climat pour les deux raisons suivantes :

- leur taille optimale, leur solubilité et leurs propriétés hygroscopiques en font des CCN particulièrement efficaces ;
- ils représentent la presque totalité des CCN dans la couche limite marine (Charlson et al., 1987) et dans la stratosphère, ou ils s'accumulent entre 10 et 25 km pour former la couche de Junge (Junge et al., 1961).

1.2 Le cycle atmosphérique du soufre

1.2.1 Les sources de soufre dans l'atmosphère

Le tableau 1.1 répertorie les principales sources de soufre dans l'atmosphère, avec des estimations actuelles des quantités émises par chacune.

Sources anthropiques

Les principales émissions de soufre sont les émissions anthropiques de SO_x (SO_2 principalement, et sulfate). La première source d'émissions anthropiques de SO_x est la combustion des énergies fossiles (Cullis et Hirschler, 1980; Várhelyi, 1985), surtout le charbon dans les centrales électriques, et les essences résiduelles (diesel). La quantité de soufre émise dépend fortement de la teneur en soufre de ces combustibles. Par exemple, cette teneur varie de 1 à 9% dans le charbon. Elle dépend également de la teneur en énergie du charbon (qui peut varier d'un facteur 3 environ), puisque pour obtenir une même quantité d'énergie il faut brûler plus ou moins de combustible. Dans les pays industrialisés, le charbon est de moins en moins utilisé et, de plus en plus, les gaz relargués passent par des filtres désulfurisant qui éliminent les SO_x. Ceci résulte en une tendance à la baisse des émissions anthropiques dues à l'utilisation des énergies fossiles (Gschwandtner et al., 1986; Mylona, 1993).

Une autre source d'émissions anthropiques de soufre est l'industrie qui fabrique ou utilise des composés soufrés. Bien qu'il soit possible de capter le soufre qui s'en échappe, toutes les usines ne le font pas et ce soufre est relargué dans l'atmosphère. Saeger (1989) estime que cette «négligence» est à l'origine d'environ 13% des émissions totales de SO_x des Etats-Unis.

Les estimations d'émissions anthropiques globales (hors bateaux, avions et feux de biomasse) de SO_x varient entre 60 et 90 TgS an^{-1}, d'après les différentes études reportées par

[2] Les sources de soufre font l'objet de la section 1.2.1.

TAB. 1.1 – Principales sources et estimation des flux d'émission de composés soufrés dans l'atmosphère. Les feux de biomasse sont en marge des autres sources car ils peuvent être anthropiques ou naturels.

Type de source	Composés émis	Quantités (TgS an^{-1})	Source
Sources anthropiques			
Energies fossiles et industrie	SO_x	60-90	a
Trafic aérien	SO_x	0.03-1.0	b
Trafic maritime	SO_x	2.3-4.24	c
Sources naturelles			
Océan	DMS	13-36	d
Volcans	SO_2, H_2S	6-20	e
Biosphère terrestre, sols	DMS, H_2S	0.3-1.2	f,g
Feux de biomasse	SO_2	~ 3	h,i,j

a Benkovitz et al. (1996) et références comprises, b IPCC (2001), c Corbett et al. (1999) et références comprises, d Kettle et Andreae (2000), e Andres et Kasgnoc (1998), f Bates et al. (1992a), g Langner et Rodhe (1991), h Andreae et Andreae (1988), i Andreae (1990), j Delmas et Servant (1983).

Benkovitz et al. (1996).

Les moteurs de bateaux fonctionnent aux essences lourdes chargées en soufre. Les bateaux émettent donc du SO_x en abondance et, de plus, en milieu marin normalement peu pollué. Par conséquent, ces émissions pourtant relativement faibles (4.24 TgS an^{-1} selon Corbett et al. (1999)) en comparaison avec les autres émissions anthropiques ont un impact climatique significatif (Capaldo et al., 1999), et réduisent considérablement l'étendue des zones dites «non polluées» de la surface terrestre (Huebert, 1999).

Le trafic aérien est également source d'émissions de composés soufrés. De l'acide sulfurique se forme par l'oxydation du SO_2 dans le moteur (Brown et al., 1996a) ou dans le panache (Reiner et Arnold, 1993; Miake-Lye et al., 1993; Kärcher, 1994; Brown et al., 1996b) et conduit, en jouant le rôle de CCN, à la formation des trainées blanches facilement visibles derrière les avions. La nébulosité peut s'en trouver affectée (Boucher, 1999). Comme les bateaux, les avions peuvent avoir un effet climatique non négligeable car ils émettent du soufre à haute altitude, où il n'y a pas (ou peu) d'autres sources d'émission.

Enfin, les feux de biomasse liés à l'activité agricole (déforestation ou brûlage des déchets) sont également une source d'émission significative de soufre dans l'atmosphère.

Sources naturelles

La première source naturelle de soufre est l'océan, émetteur principalement de DMS. Le DMS est produit par certaines classes de phytoplancton, avant d'être dissous dans l'eau puis émis dans l'atmosphère. Plus de détails sur la production de DMS dans l'océan sont fournis en section 6.3.1 du chapitre 6. Le flux annuel global de DMS océanique généralement appliqué

dans les modèles est de 10 à 40 TgS an^{-1}. L'oxysulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2) peuvent également être relargués par l'océan, mais en quantité très inférieure au DMS. D'autre part, les particules de sel de mer, libérées dans l'atmosphère lorsque des bulles éclatent à la surface de l'eau, comportent du soufre. Toutefois, ces particules sont grosses et lourdes, et se redéposent rapidement à la surface. Elles n'ont donc pas d'impact radiatif important, mais peuvent influencer la chimie dans la couche limite atmosphérique.

La deuxième source naturelle de soufre est l'activité volcanique, qui émet principalement sous forme de SO_2, mais sans exclure la présence de H_2S, CS_2, COS, S atomique et H_2SO_4 (Andres et Kasgnoc, 1998). Selon les estimations respectives de Graf et al. (1997) et Andres et Kasgnoc (1998) – les plus récentes –, le flux total des émissions volcaniques s'élèverait à 14±6 TgS an^{-1} et ∼10.4 TgS an^{-1}. Bien qu'inférieures aux émissions anthropiques et océaniques, les émissions volcaniques peuvent jouer un rôle climatique important puisqu'il n'est pas rare qu'elles aient lieu en altitude. Leur contribution à la charge stratosphérique de soufre peut atteindre 50% selon Schminke (2000). Dans les estimations précédentes se distinguent les émissions continues et celles dues aux éruptions sporadiques. Ces grandes éruptions sporadiques peuvent être à l'origine de l'émission soudaine de grandes quantité de soufre, et donc d'un refroidissement sensible du climat global. L'éruption du Pinatubo en 1991 a été l'une des plus grandes du siècle, et l'instrumentation (satellitaire notamment) moderne a permis de vérifier qu'elle avait effectivement eu un impact sur le climat (e.g. Kinnison et al., 1994; Parker et al., 1996).

Les sols et la biosphère terrestre sont également émetteurs de soufre dans l'atmosphère. Le soufre fait partie des éléments nécessaires à la croissance des végétaux, qui l'absorbent ser les racines ous forme ionisée en sulfate (SO_4^{2-}), ou par les feuilles sous forme gazeuse (SO_2, COS). Dans les cellules des plantes, une partie de ces espèces est réduite en DMS, H_2S, CS_2 ou COS, qui est réémise dans l'atmosphère. Les flux globaux provenant de la biosphère terrestre sont généralement estimés entre 0.3 (Bates et al., 1992b) et 1.2 TgS an^{-1} (Langner et Rodhe, 1991).

Les feux de biomasse, déjà évoqués comme une source d'émissions anthropiques, peuvent être également naturels. Il est d'ailleurs difficile de distinguer le naturel de l'anthropique, et les inventaires font souvent état des deux réunis. L'ensemble de ce flux global est estimé autour de 3 TgS an^{-1} (Andreae et Andreae, 1988; Andreae, 1990; Delmas et Servant, 1983).

1.2.2 Devenir des espèces soufrées dans l'atmosphère

Une fois dans l'atmosphère, les composés soufrés évoluent selon différents processus. Ils peuvent revenir au sol par simple dépôt sec ou par lessivage par les précipitations. C'est le seul puits existant pour les espèces chimiquement stables comme le MSA et le sulfate à l'état particulaire. Les autres espèces soufrées, même si elles peuvent également être déposées au sol, subissent l'attaque de différents oxydants atmosphériques jusqu'à former des composés stables.

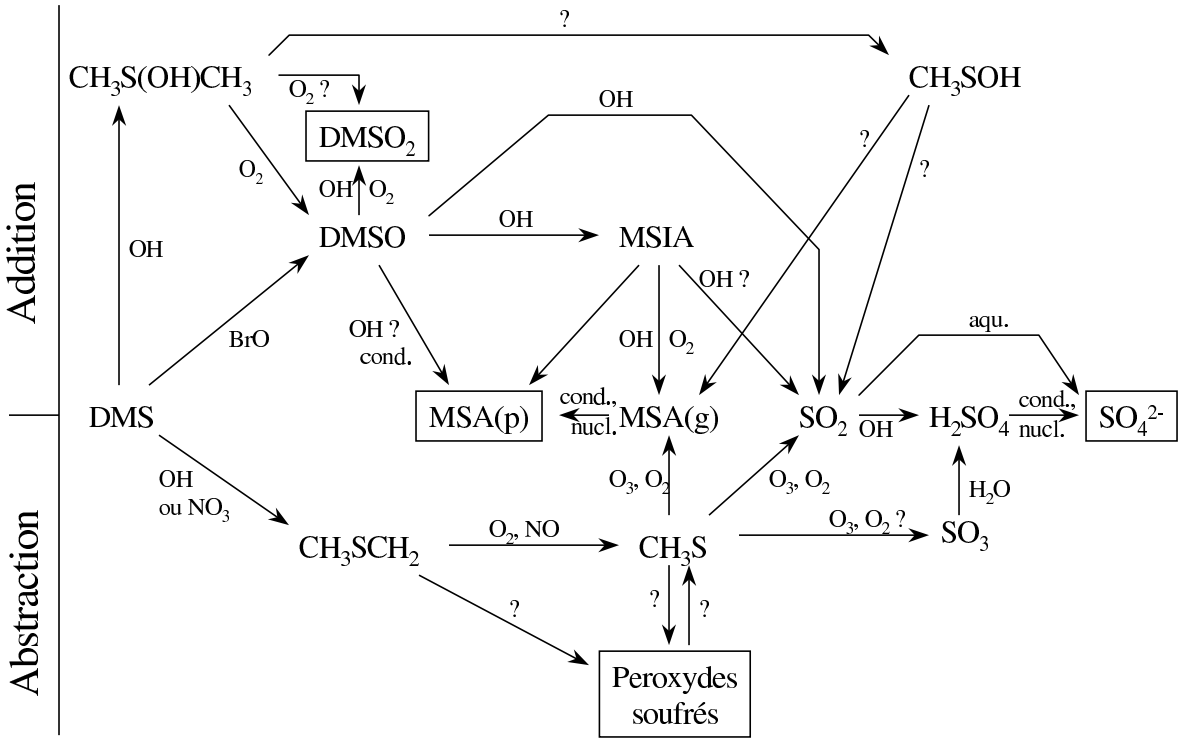

FIG. 1.3 – Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du DMS. Les composés encadrés sont ceux de fin de chaîne de réaction. Un point d'interrogation signifie une incertitude sur l'existence de la réaction ou, si la réaction existe, une incertitude sur son mécanisme et sa cinétique. «cond.», «aqu.» et «nucl.» font référence respectivement à la condensation des gaz sur l'aérosol, la dissolution des gaz en phase aqueuse et la nucléation homogène (conversion gaz-particule).

Les oxydations de H_2S, CS_2 et COS conduisent toutes à la formation de SO_2. L'oxydation du SO_2 conduit exclusivement au sulfate. En revanche, le schéma d'oxydation du DMS est plus complexe. Une version (simplifiée) est représentée sur la figure 1.3, et en voici un guide de lecture :

Les produits stables de fin d'oxydation du DMS sont divers (espèces encadrées sur la figure 1.3), mais le MSA et le sulfate particulaires (MSA(p) et SO_4^{2-}) sont très majoritaires. Le DMS est le seul composé soufré émis dans l'atmosphère dont la chaîne d'oxydation conduit au MSA. Tout ce qui passe par l'étape SO_2 est définitivement perdu pour la formation de MSA. Le SO_2 évolue ensuite exclusivement vers la forme de sulfate particulaire, par plusieurs voies possibles. Il peut être dissous puis oxydé en phase aqueuse («aqu.» sur la figure 1.3). Il peut aussi être oxydé en phase gaz pour former de l'acide sulfurique (H_2SO_4), qui évolue vers la forme particulaire, soit par nucléation homogène («nucl.»), soit par condensation sur un aérosol pré-existant («cond.»).

L'étape initiale de l'oxydation du DMS par le radical OH se développe selon deux mécanismes, la voie d'abstraction (partie inférieure de la figure 1.3) et la voie d'addition (partie supérieure) (Hynes et Wine, 1989). La première voie consiste en l'abstraction d'un hydrogène pour former le radical CH_3SCH_2, puis CH_3S essentiellement. Une succession de réactions radicalaires conduit alors au MSA(g), au SO_2 (Yin et al., 1990a) ou (peut-être) au H_2SO_4 (e.g. Davis et al., 1998, 1999). D'après Saltzman (1995), cette voie d'abstraction conduit préférentiellement au SO_2. La seconde voie d'oxydation du DMS consiste en l'addition du radical OH pour former le composé intermédiaire $CH_3S(OH)CH_3$. Celui-ci peut se décomposer et donner naissance au radical CH_3SOH qui lui-même conduira au SO_2 et/ou au MSA. Il peut aussi former du diméthylsulfone ($DMSO_2$). Ces 2 voies d'évolution de $CH_3S(OH)CH_3$ sont encore mal connues. Une troisième voie conduit au DMSO. Le DMSO peut être également atteint directement par oxydation du DMS par l'oxyde de brome BrO (Toumi, 1994). Le DMSO peut être oxydé en phase gazeuse par le radical OH pour former de l'acide méthanesulfinique ($CH_3S(O)OH$, MSIA) puis du SO_2 ou du MSA. Selon des études récentes, le DMSO peut également condenser sur un aérosol (Davis et al., 1998; Sciare et al., 2000a), puis s'oxyder en MSA(p) (Legrand et al., 2001). La voie d'addition, via le DMSO, semble être la voie privilégiée pour la formation de MSA.

1.3 Le continent Antarctique, double témoin du passé

1.3.1 Un continent peu pollué

Plusieurs éléments permettent au continent Antarctique d'être relativement peu exposé à la pollution au soufre engendrée par les activités humaines : d'abord, l'isolement de ce continent. Celui-ci se trouve à plusieurs milliers de kilomètres de tout noyau de rassemblement humain «polluant». Ensuite, il y a peu d'émissions anthropiques dans l'hémisphère Sud. D'après l'inventaire de Benkovitz et al. (1996), les émissions de SO_2 anthropique se font à 90% dans l'hémisphère Nord et sont négligeables au Sud de 45°S. Dans cette région, les émissions biogéniques marines les surpassent largement. Enfin, dans la basse troposphère, la conversion du SO_2 en sulfate est très rapide, et le temps de résidence des aérosols se mesure en jours (Cunningham et Zoller, 1981). L'essentiel du soufre anthropique est lessivé ou se dépose au sol avant d'atteindre l'Antarctique.

Mais l'Antarctique est-il le seul endroit véritablement peu exposé à la pollution au soufre ? Les niveaux annuels moyens de SO_2 et de sulfate atmosphériques observés sur la côte Antarctique sont d'environ 30 pptv d'après les données existantes. D'autre part, dans le cadre de programmes de surveillance des concentrations de polluants, en Europe (programme EMEP : *European Monitoring and Evaluation Program*) et en Amérique du Nord (programme EMEFS : *Eulerian Model Evaluation Field Study*), les concentrations atmosphériques du SO_2 et du sulfate ont été mesurées de manière continue à plusieurs dizaines de sites éparpillés dans ces

régions d'intérêt, et exposés à la pollution. En moyenne annuelle et sur les différents sites, les concentrations de SO_2 dépassent les 3000 pptv, et celles de sulfate dépassent les 1200 pptv. Les niveaux atmosphériques observés en Antarctique et en région polluée diffèrent de deux ordres de grandeur, ce qui confère aux niveaux atmosphériques «naturels» une grande sensibilité aux sources d'émissions anthropiques, mêmes si celles-ci sont relativement éloignées. Le site de Mauna Loa, au cœur de l'océan Pacifique, n'est pas directement exposé à la pollution locale, comme le sont les sites d'EMEP et d'EMEFS. En revanche, il est à la même latitude que des régions à fortes activités industrielles (le continent Asiatique). Le niveau de sulfate observé est nettement inférieur à ceux des sites pollués : 53 pptv. Cependant, une part potentiellement importante provient des émissions anthropiques de l'Asie (plus de 50% certains mois) (Huebert et al., 2001). De même, Bürgermeister et Georgii (1991) constatent que les concentrations de sulfate mesurées en plein océan Atlantique au cours d'une croisière sont souvent influencées par des advections depuis des sources continentales. L'influence des sources continentales (et donc anthropiques, dans l'hémisphère Nord) se retrouve dans la neige du Groënland (Neftel et al., 1985; Mayewski et al., 1986; Whitlow et al., 1992), alors que la neige de l'Antarctique en est toujours relativement préservée (Legrand, 1997).

Ainsi, à cause de la forte intensité des émissions anthropiques, les endroits qui semblent les plus reculés dans l'hémisphère Nord et les basses et moyennes latitudes Sud sont affectés par la pollution. L'Antarctique est l'un des rares endroits du globe où la composante naturelle du cycle du soufre domine encore largement la composante anthropique. C'est donc un lieu unique pour l'étude de l'interaction entre le climat et le cycle du soufre telle que celle-ci existait peut-être avant la révolution industrielle.

1.3.2 Les carottes de glace

L'Antarctique offre un autre intérêt que celui d'être peu pollué : il est couvert d'une glace qui renferme de l'information sur les conditions atmosphériques passées. Nous avons vu, dans la section 1.1.1, que le cycle du soufre pouvait être impliqué dans une boucle de rétroaction du système bio-climatique (l'hypothèse CLAW). Il est donc légitime d'espérer que les concentrations atmosphériques des composés soufrés portent en elles une information de type climatique (par exemple, la température de surface de l'océan, SST). Cela serait particulièrement précieux pour l'étude des climats passés à partir des carottes de glace, dans lesquelles sont mesurées le sulfate et le MSA.

Alors que le MSA n'est formé que par oxydation du DMS, émis surtout par l'océan, le sulfate peut être également issu des autres émissions, notamment les émissions volcaniques qui peuvent sensiblement affecter les concentrations de sulfate en Antarctique (Legrand et Wagenbach, 1999). Le MSA a donc été proposé pour déterminer la fraction de sulfate provenant de l'oxydation du DMS (donc la fraction comportant une information climatique) (Saltzman et al., 1986). Le problème est en réalité plus complexe, car le MSA et le sulfate ne suivent pas

les mêmes processus de formation et d'évolution. La formation du MSA est favorisée, devant celle du SO_2 (donc du sulfate), à basse température (Hynes et al., 1986; Yin et al., 1990b). Cette dépendance à la température a été plusieurs fois invoquée pour expliquer les rapport MSA/sulfate (noté R) élevés aux hautes latitudes (e.g. Berresheim, 1987; Pszenny et al., 1989; Bates et al., 1992a). Cependant, c'est en hiver que R atteint son minimum en certains sites à caractère océaniques comme Cape Grim (Ayers et al., 1991) et en plusieurs sites de la côte Antarctique (Savoie et al., 1992; Legrand et Pasteur, 1998) suffisamment dispersés pour que ce fait semble généralisable à l'ensemble des régions Sud polaires. L'explication de la dépendance à la température devient insuffisante pour rendre compte des fluctuations de R. D'autres mécanismes doivent être invoqués, par exemple : un affaiblissement hivernal des émissions de DMS, qui renforcerait l'impact des sources non-marines et diminuerait R, ou encore une chimie atmosphérique différente en hiver et en été. L'utilisation d'un Modèle de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA, qui permet le suivi de la plupart des paramètres en jeu) peut aider à quantifier le degré d'implication de chacun de ces processus dans l'explication du rapport R, et peut ainsi contribuer à l'interprétation des signaux des archives glaciaires.

1.4 Objectif et plan de ce travail

Ce travail a été en partie motivé par la récente aquisition, par le LGGE, de mesures de DMS et DMSO à Dumont d'Urville (Antarctique), qui viennent compléter celles déjà existantes de sulfate et de MSA. C'est la première fois que des gaz soufrées sont mesurés sur une base annuelle en Antarctique. L'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension du cycle atmosphérique du soufre en Antarctique, par l'utilisation d'un MCGA : LMD-ZT soufre. La version utilisée est optimisée pour le climat Antarctique, et contient un module de traitement du cycle du soufre. Globalement, ce travail a consisté en l'évaluation de ce modèle, notamment grâce aux nouvelles données de mesures à Dumont d'Urville, puis en son utilisation dans trois buts :

- décrire le cycle du soufre en Antarctique ;
- réaliser un ensemble d'études de sensibilité aux sources de DMS océanique ;
- distinguer, en lieu et date, parmi les sources existantes dans le modèle, celles qui alimentent deux stations Antarctiques.

C'est la première fois que le cycle atmosphérique du soufre est spécifiquement étudié dans les moyennes et hautes latitudes Sud à l'aide d'un MCGA.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation du modèle LMD-ZT soufre. Un intérêt particulier est donné à sa spécificité «Antarctique», et surtout au traitement du cycle du soufre.

Dans le chapitre 3 est présentée une méthode de forçage «latéral» du modèle dans la région Antarctique. Ce forçage, destiné à imposer au modèle une variabilité temporelle réaliste de la météorologie, est mis en œuvre dans toutes les simulations présentées par la suite.

Une évaluation du modèle est détaillée dans le chapitre 4. Les résultats d'une simulation de 5 années sont confrontés à des données publiées par ailleurs. Le cycle saisonnier des concentrations atmosphériques calculées est comparé à celui observé ou simulé par d'autres modèles 3D dans les moyennes et hautes latitudes Sud ; les concentrations observées dans la neige Antarctique sont comparées aux niveaux calculés dans les précipitations du modèles ; la variabilité temporelle des concentrations atmosphériques des espèces soufrées est analysée.

Le chapitre 5 présente le cycle atmosphérique du soufre en Antarctique tel qu'il est représenté par le modèle.

Le chapitre 6 rassemble différentes expériences de sensibilité sur les émissions océaniques de DMS.

Le chapitre 7 est, comme le chapitre 3, consacré à la présentation (et l'illustration) d'une méthode : le rétro-transport des espèces chimiques, qui consiste (en première approximation) à utiliser le modèle en remontant le temps. Elle est mise véritablement en application dans le chapitre 8 pour étudier (localiser, dater, en été et en hiver) les sources de soufre qui alimentent les stations antarctique de Dumont d'Urville et de Vostok.

Enfin, le chapitre 9 rassemble la conclusion et les perspectives possibles de l'ensemble de ce travail.

Chapitre 2

Présentation du modèle LMD-ZT «soufre - Antarctique»

Le modèle mis en œuvre pour ce travail est le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA) LMD-ZT (version 3) développé par le Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD). Ce modèle a la particularité de proposer une grille variable qui permet un Zoom («Z» de l'acronyme) sur une région d'intérêt, et il contient un schéma de transport de Traceurs («T»). La version utilisée est améliorée pour la représentation du climat Antarctique (Krinner et al., 1997) et est complétée par un schéma de traitement des espèces soufrées (Boucher et al., 2002).

Dans ce chapitre, après quelques éléments d'introduction sur l'Histoire des modèles de climat, nous énumérons différents types de modèle de climat et de chimie atmosphérique et nous justifions notre choix parmi ces types de modèles (section 2.1). Nous décrivons ensuite le modèle LMD-ZT «soufre - Antarctique». La section 2.2 présente la partie climatique de LMD-ZT. Les spécificités «Antarctique», qui concernent la grille et la physique du modèle, font l'objet d'une attention particulière. Le traitement du soufre est décrit en détail dans la section 2.3. Les conclusions en fin de chapitre sont essentiellement consacrées à faire le point sur le développement que nous avons apporté au modèle.

2.1 Introduction sur les modèles

2.1.1 Histoire des modèles de climat

Le premier modèle que l'on peut considérer comme «climatique» était un modèle sans dimension du bilan d'énergie à la surface, utilisé par Arrhenius (1896) pour prévoir qu'un doublement de CO_2 atmosphérique engendrerait un réchauffement global de 5°C. Quelques années plus tard, Bjerknes (1904) a décrit les processus et équations physiques dont la prise en compte est nécessaire pour la modélisation de l'atmosphère. Le pionnier de la formulation

et de la résolution numérique des équations de la météorologie a été Lewis F. Richardson (Richardson, 1922). Richardson a imaginé la première discrétisation numérique des équations. Et pour en permettre la résolution, il a eu l'idée d'une disposition de stations météorologiques sur une grille régulière en longitude et en latitude. Avec une armée de comptables – un par «point de grille» – transmettant en rythme leurs résultats de calcul au voisin, la prévision météorologique était possible. Le premier essai s'est soldé par un échec : le champ de pression de l'état initial n'était pas équilibré et le développement d'ondes sonores et de gravité (par erreur non filtrées) a fait diverger le calcul. La première prédiction du temps a été réussie en 1948 par Charney, von Neuman, Smagorinsky, Fjörtoft et Phillips avec un modèle barotrope. C'était une prévision sur 24 heures, mais qui a demandé 48 heures de simulation sur un calculateur des plus performants de l'époque (l'ENIAC-4).
La première mise en œuvre d'un modèle de circulation atmosphérique pour l'étude de la circulation générale a été réalisé par Phillips (1956). Le domaine se limitait à une portion d'hémisphère Nord de 6000 km en longitude. La résolution était de 375 km en longitude, 625 km en latitude, de 2 niveaux verticaux et de 1 jour en temps. Le modèle était quasi-géostrophique. Norman Phillips a simulé 31 jours de circulation atmosphérique.
La modélisation résolvant les équations primitives de la circulation atmosphérique n'a pris véritablement son essor qu'au début des années 60, au Geophysical Fluid Dynamics Laboratory à Washington D.C., au National Center for Atmospheric Research à Boulder, Colorado, et à l'University of California à Los Angeles. Elle a donné naissance aux MCGA, qui ont depuis évolué en complexité avec le développement des connaissances et des calculateurs. Notamment, l'introduction de schémas chimiques interactifs dans les MCGA a été réalisée dans les années 1990.

2.1.2 Différents types de modèles

Un modèle de climat a pour objectif de représenter le système climatique réel. Les processus mis en jeu dans ce système sont complexes. Un modèle prend en compte un certain nombre de processus et les fait interagir. Intuitivement, il est donc normal de s'attendre à ce qu'un modèle gagne en complexité avec le nombre de processus qu'il prend en compte. Cette considération a conduit à présenter traditionnellement les modèles de climat sous forme hiérarchique, avec les Modèles de Circulation Générale (MCG [1]) au sommet de la pyramide. Cette présentation a bien sûr été renforcée par l'Histoire de la modélisation du climat, durant laquelle les MCGA, toujours limités par la puissance des calculateurs, incarnaient la complexité du système climatique. Mais cette classification devient de plus en plus difficile à justifier. Par exemple, il est maintenant admis que la chimie atmosphérique interagit avec le climat. Or, en terme de représentation de la chimie atmosphérique, les MCG sont peu complexes et leur position de «rois des modèles de climat» s'en trouve fragilisée. Il semble alors qu'un

[1] un MCG peut être Atmosphérique (MCGA) ou Océanique (MCGO).

nouveau point de vue s'impose de lui-même. Pour la représentation du système climatique, le choix d'un modèle représente un compromis entre la puissance de calcul disponible (ou voulue), le nombre de processus climatiques pris en compte, et la complexité de la représentation de certains de ces processus. Les MCGA actuels privilégient la représentation des processus dynamiques et physiques de l'atmosphère. D'autres modèles privilégient la représentation de la chimie. Pour illustrer cela, nous pouvons dresser des listes (non exhaustives) des autres principaux modèles de climat et de chimie atmosphérique existant :

Modèles de climat

- Les modèles de bilan d'énergie : fondés sur une approche thermodynamique, ils sont uni- (en latitude) ou bi-dimensionnels (latitude–altitude ou longitude–latitude) et ne décrivent pas explicitement la dynamique atmosphérique ;
- Les modèles de rayonnement/convection : ils résolvent les équations du transfert radiatif dans l'atmosphère parfois complétées par un ajustement convectif. Leur dimension unique est la verticale, et ils peuvent donc être utilisés pour développer des paramétrisations des processus verticaux pour des modèles plus complexes ;
- Les modèles de circulation axisymétriques : ils prennent en compte les processus de surface et la dynamique dans une hémisphère terrestre moyennée selon la longitude. Ils sont donc bidimensionnels.

Ces modèles (dits «simplifiés») ne peuvent concurrencer les MCG pour la représentation de la circulation générale atmosphérique ou océanique, mais ils possèdent d'autres qualités et, surtout, d'autres missions : les modèles simplifiés sont souvent plus économes en temps de calcul et permettent ainsi des études du climat sur des intervalles de temps plus grands que ceux qu'autorisent les MCGA. Compte-tenu de leur relative simplicité, les modèles simplifiés sont également utilisés pour des études spécifiques de processus, afin d'interpréter des résultats de modèles plus complexes ou bien de développer des paramétrisations pour ces mêmes modèles.

Modèles de chimie atmosphérique

Parmi les modèles de chimie atmosphérique, nous trouvons :

- Les modèles de boîtes : le temps est la seule dimension de ces modèles appelés aussi modèles «0D», c'est-à-dire sans dimension spatiale. Mais il n'est pas rare de concevoir plusieurs boîtes en parallèle, avec des connexions (des flux) entre elles (par exemple : une boîte pour la couche limite, une autre pour la troposphère libre). Ils ne prennent pas en compte le transport explicite des espèces qui réagissent, ce qui leur permet de décrire une chimie complexe tout en conservant des besoins raisonnables en temps de calcul ;

- Les modèles de Chimie-Transport 1D : la dimension généralement prise en compte est la verticale, ce qui permet en particulier une meilleure appréhension de la photochimie ;
- Les modèles de Chimie-Transport 2D : à la verticale du 1D s'ajoute la latitude et le transport méridien ;
- Les modèles de Chimie-Transport 3D : toutes les dimensions spatiales sont prises en compte. Naturellement, ces modèles ont un schéma chimique plus simple que les modèles à moindre nombre de dimensions, notamment pour la chimie en phase aqueuse. Le transport des espèces est effectué en utilisant des champs météorologiques généralement issus d'une climatologie, qui ne sont donc pas calculés par le modèle. Ainsi, un modèle de Chimie-Transport ne peut pas rendre compte par lui-même de la rétroaction de la chimie atmosphérique sur le climat ;
- Les modèles inverses : de structure radicalement différentes des précédents, ces modèles sont une application des techniques inverses, dont le but est, par exemple, d'estimer les sources d'un constituant à partir d'informations sur sa distribution spatiale (fournie par un réseau d'instruments de mesure...).

Il existe encore d'autres types de modèles (modèles lagrangien, modèles de dispersion de particules). Tous ces modèles ont pour mission de décrire l'activité chimique qui se produit dans l'atmosphère. En complément des schémas chimiques représentés, peuvent venir s'ajouter différents processus impliqués dans le destin des espèces, tels que les émissions, le dépôt sec, le lessivage par les précipitations et bien sûr le transport, ce qui fait intervenir, comme pour les modèles de climat, différents niveaux de complexité.

Notre choix

Notre choix s'est porté sur LMD-ZT «soufre», qui est un MCGA complété par un schéma de chimie atmosphérique. Pourquoi avoir choisi un modèle 3D ? Parce que nous souhaitions obtenir une description explicite tridimensionnelle du cycle du soufre en Antarctique. Pourquoi avoir choisi un MCGA, et non un modèle de Chimie-Transport 3D ? D'abord, parce qu'il a été envisagé (mais pas dans le cadre de ce travail, encore trop préliminaire) d'étudier la rétroaction du cycle du soufre simulé sur le climat des hautes latitudes Sud. Il fallait donc que le modèle calcule explicitement les paramètres climatiques. Ensuite, parce que nous nous attendions à ce que le cycle du soufre au-dessus du continent antarctique soit sensible à la circulation atmosphérique. Or, les modèles de Chimie-Transport 3D utilisent des analyses météorologiques calculées avec des MCGA en «version standard», dont la représentation de la circulation atmosphérique en Antarctique peut se montrer approximative. Nous préférions utiliser les champs météorologiques issus du modèle LMDZ [2] «Antarctique» (décrit dans la section 2.2). Enfin, le modèle LMDZ «Antarctique» était opérationnel (Krinner, 1997) et le

[2] «LMD-ZT» sans le schéma de traceurs («T»)

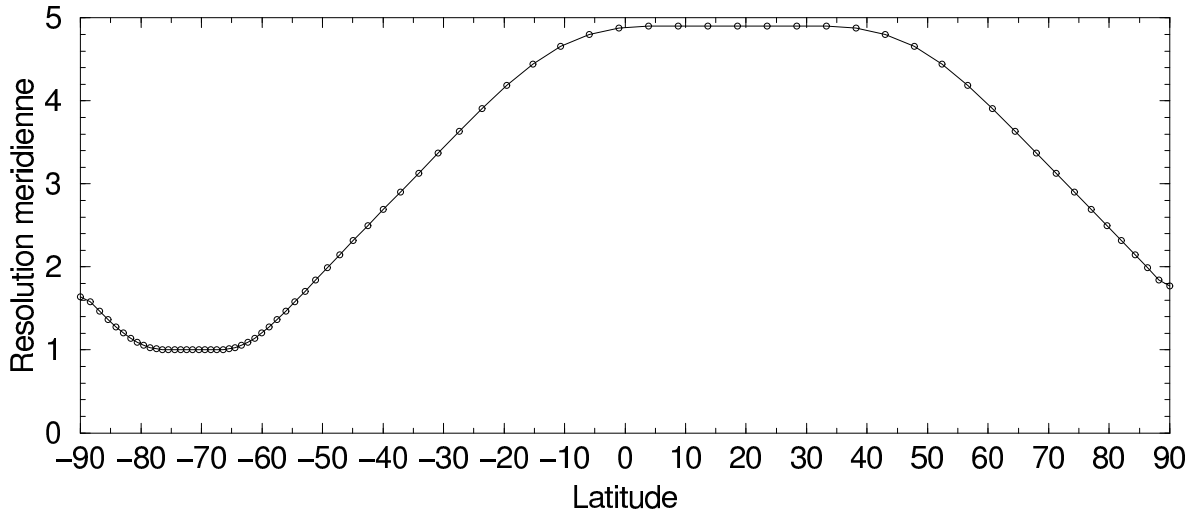

FIG. 2.1 – Résolution méridienne en fonction de la latitude, en degrés. Les latitudes négatives représentent l'hémisphère Sud.

cycle du soufre était implémenté depuis peu dans LMD-ZT, par Olivier Boucher [3] et Maï Pham [4]. C'était un modèle d'état de l'art bien adapté aux régions polaires, utilisé et développé au LGGE.

2.2 Partie climatique de LMD-ZT «soufre Antarctique»

2.2.1 La grille

Une particularité importante du GCM LMD-ZT est de proposer l'utilisation d'une grille à résolution variable, qui permet de faire un zoom sur une région d'intérêt. La première version du zoom Antarctique a été développée par Gerhard Krinner au LGGE à la résolution de 64 (longitude) × 72 (latitude) (Krinner et al., 1997; Krinner, 1997). Il y avait 15 niveaux verticaux, particulièrement resserrés près du sol pour améliorer la représentation de la couche limite au-dessus de la calotte polaire. Dans ce travail nous utilisons une résolution de 96 × 72 × 19, avec le maintien du zoom Antarctique et des niveaux verticaux particulièrement resserrés dans les basses couches. Le lecteur pourra trouver une description détaillée de la formulation de l'étirement des coordonnées (zoom) à l'adresse *http ://www.lmd.ens.fr/~levan/sad4.html* . Pour une raison évidente de position géographique de l'Antarctique, la grille n'est pas étirée dans la direction zonale, mais seulement méridienne. La figure 2.1 montre la résolution méridienne de la grille en fonction de la latitude. Alors qu'elle est d'environ 5° dans une bonne partie de l'hémisphère Nord, cette résolution atteint 1° entre 65 et 75°S. Ainsi, malgré une résolution zonale relativement modeste de 3.75°, la combinaison du zoom et de la convergence

[3] Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Lille.
[4] Service d'Aéronomie, Paris

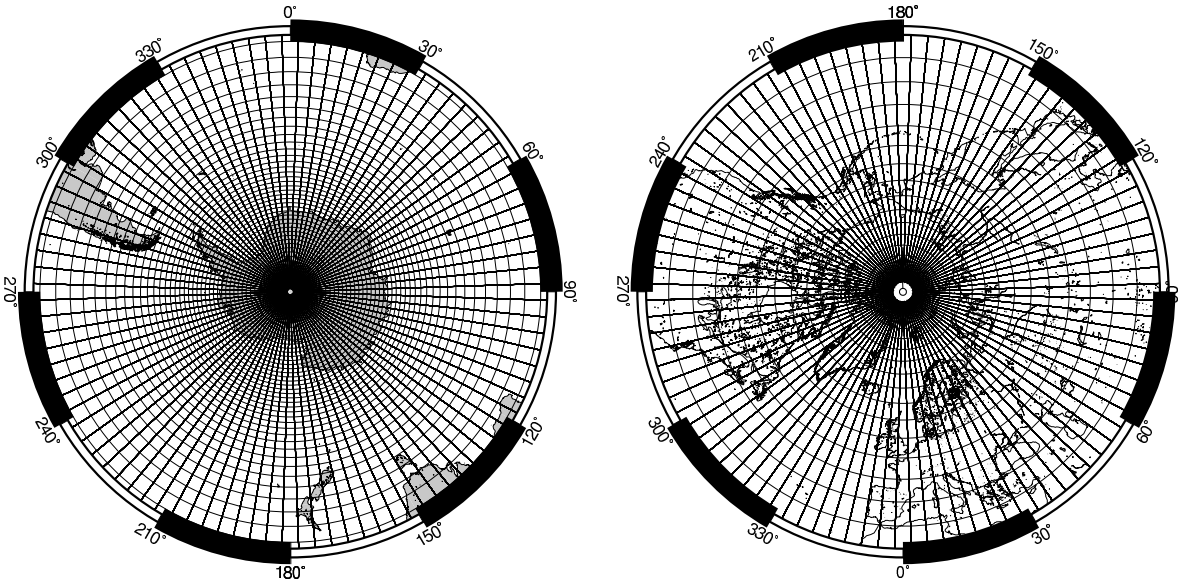

FIG. 2.2 – Projections polaires Sud et Nord de la grille du modèle optimisé pour le climat Antarctique.

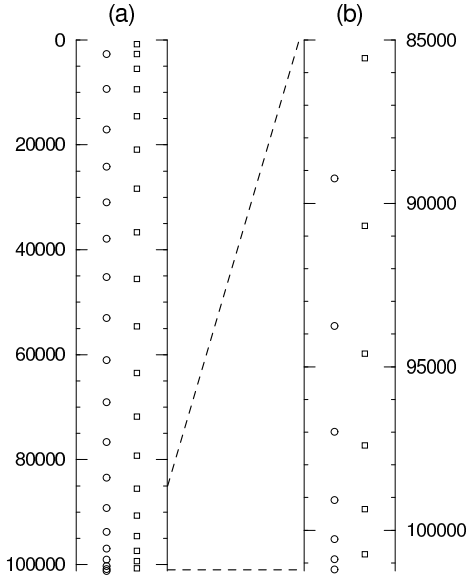

FIG. 2.3 – Niveaux verticaux (en Pascal) dans la version polaire de LMD-ZT (cercles) et dans la version standard (carrés), (a) dans toute l'atmosphère, et (b) dans la basse atmosphère.

des méridiens vers le pôle Sud résulte en une résolution avoisinant 200 km à 60°S, 140 km à 70°S, 100 km à 75°S et 70 km à 80°S. En pratique, une telle résolution requiert un pas de temps petit pour assurer la stabilité numérique. Le moyen usuel de limiter la diminution du pas de temps est d'appliquer un filtre zonal de Fourier dans les hautes latitudes pour atténuer les instabilités. Cependant, cette procédure dégrade la résolution zonale. Un bon compromis a été identifié en choisissant un pas de temps de 90 s, ce qui permet d'accéder à la véritable résolution zonale jusqu'au-delà de 75°S. La figure 2.2, qui montre la grille du modèle en projections polaires, illustre le fort gradient de résolution entre le Nord et le Sud. La résolution au pôle Nord est meilleure qu'aux moyennes latitudes car la formulation de l'étirement de la grille impose la continuité de la résolution entre les deux pôles.

La coordonnée verticale est hybride «σ-pression». Les niveaux de pression équivalents sont représentés sur la figure 2.3, à coté des niveaux de pression de la version non-polaire de LMD-ZT. Si l'on prend 101325 Pa comme référence de la pression de surface, le milieu du premier niveau de LMD-ZT non-polaire est en moyenne à 100730 Pa, ce qui correspond à une altitude d'environ 45 m, alors que celui de la version polaire se situe en moyenne à 101205 Pa, soit une altitude d'environ 12 m en milieu marin et 7 m au-dessus du continent Antarctique. Cette haute résolution verticale est indispensable pour décrire correctement les profils verticaux de température, humidité et vent en Antarctique (King, 1990).

2.2.2 La dynamique

Pour la description détaillée de la partie dynamique, le lecteur pourra se reporter avantageusement à la documentation fournie à l'adresse :
http ://www.lmd.jussieu.fr/˜chourdin/doc/terre/main/main.html .
Nous nous contentons ici de rappeler sa fonction.

La dynamique résout les équations primitives de la circulation atmosphérique, issues de :
- la conservation du moment cinétique ;
- la conservation de la chaleur ;
- la conservation de l'humidité ;
- la conservation de la masse ;
- l'équation d'état de l'air.

Il est d'usage, pour ne pas dire de rigueur, de mettre à profit les spécificités de l'atmosphère et de la circulation atmosphérique pour simplifier ces équations. Le rapport d'aspect entre l'épaisseur de l'atmosphère ($\sim$ 10 km) et le rayon de la Terre (6370 km), très faible, suggère l'approximation de la couche mince qui élimine la dépendance de certains paramètres à la dimension verticale. Le faible rapport d'aspect entre les accélérations verticale et horizontale autorise l'approximation hydrostatique, en tout cas dans la gamme de résolution horizontale dans laquelle nous travaillons ($\sim$ 100 km au minimum). Enfin, l'équation d'état est représentée par la loi des gaz parfaits.

Ce système d'équations fondamentales est générique et peut aussi bien décrire l'écoulement atmosphérique sur une autre planète, telle que Mars (Hourdin et al., 1993) ou Titan, satellite de Jupiter (Hourdin et al., 1995b). La dynamique opère sur une grille tridimensionnelle avec un pas de temps de 90 s, en grille zoomée sur l'Antarctique.

2.2.3 La physique

Comme pour la partie précédente, une description de la physique du modèle est accessible à l'adresse *http ://www.lmd.jussieu.fr/~li/* . Ici, nous n'en rappelons que les grands principes. Par ailleurs, les paramétrisations spécifiquement polaires sont détaillées dans les travaux de Gerhard Krinner (Krinner et al., 1997; Krinner, 1997). Nous en rappelons les grandes lignes dans la section suivante.

La physique du modèle traite des processus qui ne sont pas résolus dans la dynamique, et qui sont caractéristiques de la planète considérée. En général, leurs échelles spatiales étant petites devant la taille de la maille du modèle, ces processus ne sont pas résolus explicitement mais paramétrisés. Pour la Terre ces processus sont :

- le transfert radiatif. Il implique les rayonnements solaire et terrestre, avec les effets de l'albédo du sol, des nuages, de la vapeur d'eau, du CO_2, la diffusion et l'absorption par les molécules d'air et les aérosols.
- les processus de surface et de couche limite. Ils décrivent les interactions entre le sol et l'atmosphère : le type de surface du sol, sa rugosité, son humidité vont influencer les échanges de chaleur sensible et latente, de quantité de mouvement entre le sol et l'atmosphère.
- la convection. C'est un phénomène non-hydrostatique et de faible dimension horizontale, donc qui ne peut être résolu par la dynamique. La convection peut être sèche ou humide. Dans le deuxième cas, elle peut former des nuages et générer des précipitations.
- la condensation à grande échelle. Sous ce titre se rassemblent la formation des nuages et la génération des précipitations non convectives.

Ces processus ont surtout un impact sur les distributions verticales (de vent, d'humidité, de température, de traceurs...). Sur la grille du modèle, ceci est renforcé par le rapport d'aspect entre les dimensions horizontales (au minimum 70 km) et verticales (l'épaisseur de la troposphère est proche de 10 km là où la résolution horizontale atteint 70 km). La physique opère donc sur la dimension verticale uniquement. Dans notre cas elle est appelée selon un pas de temps de 30 min.

2.2.4 Spécificités polaires de la physique

Les modifications apportées à LMD-ZT par Gerhard Krinner en vue d'améliorer le climat polaire concernent principalement la couche limite atmosphérique et les processus de surface (Krinner et al., 1997; Krinner, 1997).

1. L'intégration temporelle.

L'objet est de modifier le couplage entre les effets dynamiques et physiques pour améliorer le comportement des variables pronostiques. Pour le vent de surface par exemple, ces effets sont l'accélération due à la pente et à la force de Coriolis (effet dynamique) et le ralentissement par friction avec la surface (effet physique). Cette modification améliore très sensiblement la représentation de la moyenne de la vitesse du vent de surface, dans le cas des vents de gravité (catabatiques) sur les pentes des calottes de glace.

2. Les flux turbulents dans une couche limite stable.

Le climat des calottes de glace est caractérisé par la fréquence, la persistance et l'amplitude des inversions thermiques de surface, liées au bilan radiatif déficitaire de la surface (Phillpot et Zillman, 1970). Ces inversions, qui se développent surtout pendant la nuit, stabilisent la couche limite et réduisent, sans toutefois les annuler, les flux turbulents de surface et dans la couche limite atmosphérique. Les modifications apportées dans LMD-ZT visent à prendre en compte ces effets, qui ne sont pas correctement pris en compte dans les MCG.

3. La rugosité orographique.

Celle-ci est définie pour paramétriser l'effet de ralentissement de l'écoulement atmosphérique, dû aux forces de pression, au passage d'un relief. La formulation de la rugosité orographique dans la version originale de LMD-ZT fournit des valeurs parfois aberrantes sur les calottes polaires, notamment près des côtes, ce qui nuit à la représentation des vents de surface. Dans la version polaire de LMD-ZT, la rugosité orographique a été corrigée et la représentation de la circulation atmosphérique s'en trouve améliorée.

4. La glace de mer.

De nombreux travaux (Murray et Simmonds, 1995; Grötzner et al., 1996, e.g.) ont montré l'importance de la prise en compte des chenaux d'eau libre dans la banquise pour le climat local. La glace de mer dans la version originale de LMD-ZT est décrite de manière binaire : une maille de modèle est vide ou entièrement couverte de glace de mer. Dans la version polaire de LMD-ZT, la description de la couverture de glace de mer se fait sous forme fractionnaire, avec le calcul séparé des flux sur les fractions d'eau libre et de glace de mer.
Dans la version originale de LMD-ZT, l'épaisseur de glace de mer est prescrite uniformément à 3 m. Dans la version polaire, elle est écrite comme fonction de la fraction de glace de mer, elle-même issue de l'observation satellitaire. Le climat, affecté par l'épaisseur de glace de mer via les flux de chaleur entre l'eau et l'air au travers de la glace, est cependant peu sensible à cette nouveauté.
L'effet isolant de la neige sur la glace de mer, dont le rôle est d'autant plus important que

TAB. 2.1 – Flux globaux d'émission des espèces soufrées (en TgS an^{-1}) dans LMD-ZT. Entre parenthèses figure le pourcentage émis au Sud de 60°S.

Sources	DMS	SO_2	Sulfate	H_2S	Total
Océan	19.12 (5.0)				19.12 (5.0)
Anthropog.		62.52 (0)	3.29 (0)	2.80 (0)	68.61 (0)
Volcans		4.78 (0.3)			4.78 (0.3)
Feu de biom.		2.97 (0)			2.97 (0)
Biosphère	0.31 (0)			0.50 (0)	0.81 (0)
Total	19.43 (5.0)	70.27 (0.02)	3.29 (0)	3.3 (0)	96.29 (1.0)

l'épaisseur de glace est faible (Worby et Allison, 1994), est pris en compte dans la version polaire.

5. L'albédo des surfaces enneigées.

L'albédo d'une surface enneigée est généralement écrit comme fonction de l'âge de la neige de surface (Chalita et Le Treut, 1994). Or la formulation originale n'est pas adaptée à la neige des calottes de glace, dont le métamorphisme est plus lent que celui de la neige des régions tempérées (Marbouty, 1980). Cette formulation a donc été modifiée dans la version polaire du modèle.

2.3 Traitement du soufre dans LMD-ZT

L'introduction du traitement du soufre dans LMD-ZT est due à Boucher et al. (2002). Dans cette section sont décrits les processus impliqués : les émissions, le mélange de couche limite, l'advection de grande échelle, la chimie, le dépôt et le transport convectif.

2.3.1 Emissions

A part les émissions volcaniques qui se font aux altitudes réelles de chacun des volcans, toutes les émissions ont lieu à la surface. Les flux d'émission sont introduits au cours du mélange de couche limite, et n'affectent donc pas exclusivement le premier niveau. Les flux globaux d'émission dans LMD-ZT sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Le DMS océanique :

Nous avons principalement utilisé l'inventaire dressé par Kettle et al. (1999). C'est une climatologie de concentrations de DMS dans l'eau de surface, établie avec un pas de temps de un mois sur une grille de 1° × 1°. Elle est fondée sur une base d'environ 16000 mesures de concentration de DMS en surface, traitée par un algoritme pour fournir des données en des régions peu couvertes par les mesures (l'océan Antarctique, par exemple). Dans certaines

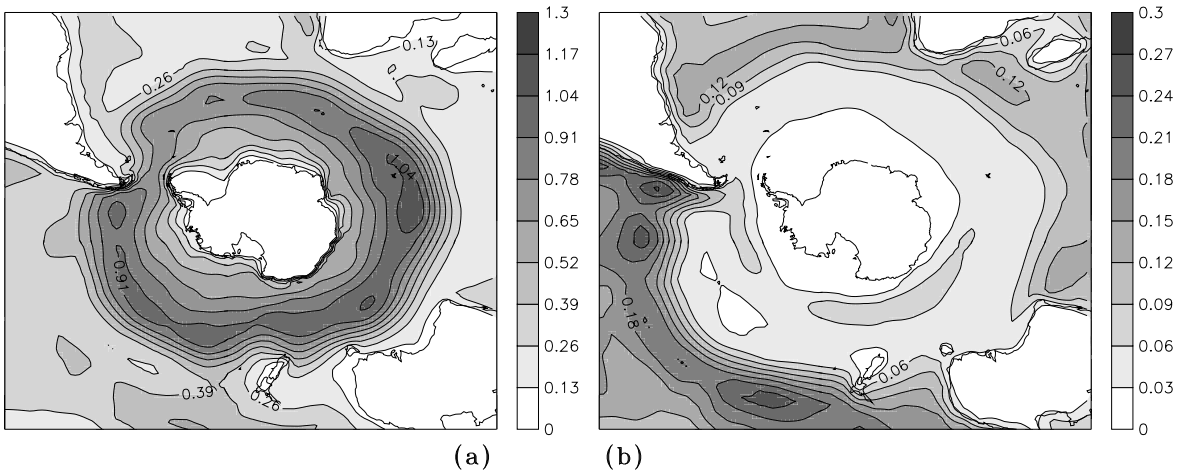

FIG. 2.4 – Flux de DMS océanique (en mgS m^{-2} $jour^{-1}$) de la climatologie de Kettle et al. (1999) en janvier (a) et juillet (b).

simulations, comme la simulation de référence qui est présentée dans le chapitre 4, les flux sont précalculés à l'aide de la paramétrisation du flux eau-air de Liss et Merlivat (1986) (décrite dans le chapitre 6) et en utilisant des champs de vent et de SST climatologiques (Kettle et al., 1999). D'autres simulations prennent directement en compte les vents de surface du modèle pour le calcul des flux de DMS.

La figure 2.4 montre les flux de DMS océanique produits par Kettle et al. (1999) dans les moyennes et hautes latitudes Sud, en janvier et en juillet. Les émissions présentent un cycle saisonnier assez marqué. Elles sont plus intenses en janvier (maximum vers 1.3 mgS m^{-2} $jour^{-1}$) qu'en juillet (maximum vers 0.3 mgS m^{-2} $jour^{-1}$). De plus, les maxima d'été se situent plus au Sud (vers 50°S) que ceux d'hiver (vers 35°S).

Les émissions océaniques de DMS (Table 2.1) représentent seulement 19.9% des émissions actuelles, à l'échelle globale. Cependant, elles représentent aussi :

- 69.1% des émissions non-anthropiques (pré-industrielles) ;
- 83.3% des émissions des moyennes et hautes latitudes Sud (>30°S) ;
- 98.5% des émissions des hautes latitudes Sud (>60°S).

D'autres inventaires existent par ailleurs. Celui de Kettle et Andreae (2000) est celui de Kettle et al. (1999) remis à jour en particulier avec des nouvelles données de concentrations de DMS océanique dans l'océan Indien (Sciare et al., 1999). Malgré l'apparente profusion de données (16000) utilisées par Kettle et al. (1999), ces nouvelles données modifient sensiblement les cartes de Kettle et al. (1999), car elles concernent une région où peu (ou pas) de données existaient auparavant. Récemment, des inventaires de concentrations océaniques de DMS ont été dressés, fondés non sur des observations mais sur la modélisation (Aumont et al., 2002) ou l'imagerie satellitaire (Belviso et Moulin, 2002). Ces derniers inventaires ont fait l'objet d'études (Belviso et al., 2003; Boucher et al., 2003) présentées dans le chapitre 6.

Les émissions anthropiques :

Les émissions anthropiques de SO_x imposées à LMD-ZT sont celles de Benkovitz et al. (1996), développées dans le cadre de la *Global Emissions Inventory Activity* (GEIA). Les émissions sont représentatives de l'année 1985, à hauteur de 65.81 TgS an^{-1} (Table 2.1). Une fraction de 5% (3.29 TgS an^{-1}) est émise directement sous forme de sulfate, le reste (62.52 TgS an^{-1}) sous forme de SO_2 . Une source additionnelle de H_2S, proportionnelle à celle de SO_x (d'un facteur 0.0426) est considérée, comme le suggère Watts (2000). Dans la région Antarctique, les émissions anthropiques sont inexistantes. Elles s'élèvent à seulement 1.32 TgS an^{-1} dans les moyennes et hautes latitudes Sud. Depuis 1985, les émissions de SO_x diminuent, mais cela a peu d'impact dans les moyennes et hautes latitudes Sud.

Le SO_2 volcanique :

L'inventaire des sources volcaniques est celui de Andres et Kasgnoc (1998), et ne considère que les émissions de SO_2 des volcans à éruption continue. Le flux d'émission, à hauteur de 4.78 TgS an^{-1} (Table 2.1), est assez faible comparé aux autres. Mais les émissions volcaniques se font parfois en altitude. Ainsi, l'impact des volcans sur la charge atmosphérique, et particulièrement dans la stratosphère, est plus important que ne le suggère ce faible taux d'émissions (Schminke, 2000). Le flux dans la région antarctique est faible, avec 0.015 TgS an^{-1}, et est dû au Mont Erebus.

Les autres sources :

L'inventaire des émissions de SO_2 par la biosphère continentale est celui de Guenther et al. (1989), initialement développé pour les Etats-Unis mais étendu ici à tout le globe selon un algoritme tenant compte de divers paramètres (biomasse, température, ...) (Pham et al., 1995). Pour les régions tropicales, les estimations de Andreae et Andreae (1988) et Andreae et al. (1990) ont été appliquées. Les émissions de SO_2 par les feux de biomasse ont été évaluées à partir des cartes d'émissions de CO_2 de Müller (1992), en supposant un rapport molaire SO_2/CO_2 lors de l'émission de 3 10^{-4} (Delmas et Servant, 1983). L'ensemble de ces émissions a un impact très faible dans les moyennes et hautes latitudes Sud.

2.3.2 Mélange de couche limite

Le mélange turbulent des traceurs dans la couche limite est pris en compte par un opérateur de diffusion verticale, de forme

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho k \frac{\partial c}{\partial z}\right)$$

où ρ est la densité de l'air en kg m^{-3}, c est la concentration de traceur en molécules kg^{-1}, k est le coefficient de diffusion en m^2 s^{-1} . k est calculé dans la physique du modèle, en fonction

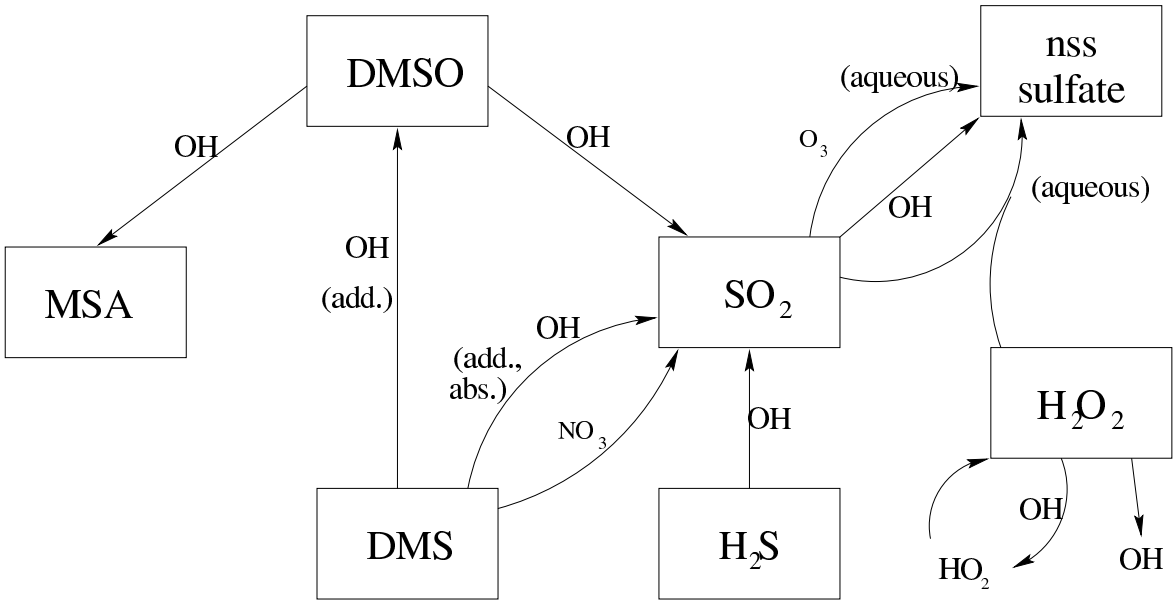

FIG. 2.5 – Schéma d'oxydation du soufre dans LMD-ZT.

de l'altitude, du cisaillement de vent et de la stabilité thermique de la couche limite.

2.3.3 Advection de grande échelle

L'advection de grande échelle est traitée par un schéma de transport en volume fini (Van Leer, 1977). Ce schéma possède les qualité suivantes (Hourdin et Armengaud, 1999) :

- il est conservatif ;
- il est monotone et peut être légèrement modifié pour éviter de créer des valeurs négatives ;
- il ne modifie pas un champ de traceurs constant, ceci quelque soit le champ de vent.

Le pas de temps de l'advection de grande échelle est de 7.5 min.

2.3.4 Chimie

Le modèle prend en compte six espèces soufrées : le sulfure de diméthyle (DMS), le dioxyde de soufre (SO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), l'oxysulfure de diméthyle (DMSO), l'acide méthanesulfonique (MSA) et le sulfate non marin (SO_4^{2-}). Ces deux dernières espèces sont considérées dans la phase particulaire, les autres dans la phase gazeuse. Les espèces intermédiaires non prises en compte sont admises comme ayant un temps de vie court devant celui des six espèces considérées. Le schéma chimique est illustré à la Figure 2.5 et l'ensemble des réactions, avec leurs constantes cinétiques, est répertorié dans la Table 2.2 . La chimie est traitée avec un pas de temps de 30 min, c'est-à-dire le pas de temps de la physique.

Les taux de photodissociation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les concentrations des

oxydants (radicaux hydroxyle OH, hydroperoxyle HO_2, nitrate NO_3, et l'ozone O_3) sont prescrits, avec de la variabilité saisonnière. Ils proviennent des résultats d'une simulation du modèle de chimie 3D IMAGES (Müller et Brasseur, 1995). La concentration de H_2O_2 peut être affectée par sa réaction en phase aqueuse avec SO_2, ce qui affecte en retour le cycle du soufre. Aussi, H_2O_2 n'est pas prescrit mais est une variable pronostique au même titre que les composés soufrés. Ses production et destruction chimiques par des composés non soufrés sont controlées par trois réactions (Table 2.2) en phase gazeuse.

La chimie en phase gazeuse suit un schéma simplifié fondée sur celui de Pham et al. (1995) (Table 2.2). Elle comprend les réactions DMS+NO_3 conduisant au SO_2, DMS+OH (voies d'addition et d'abstraction) conduisant au DMSO et au SO_2, DMSO+OH conduisant au SO_2 et au MSA, SO_2+OH conduisant au sulfate, et H_2S+OH conduisant au SO_2. Pour conserver une cohérence avec la version initiale du modèle (Boucher et al., 2002) lorsqu'il n'était pas encore validé, nous n'avons pas modifié le schéma chimique au début de ce travail, même si certains aspects (en particulier, les coefficients de branchements, x dans la table 2.2) sont encore controversés.

La chimie en phase aqueuse concerne l'oxydation de SO_2 par O_3 et H_2O_2. Le pas de temps original de 30 min est découpé en 15 pas de temps de 2 min pour rendre compte des processus rapides que sont la dissolution du SO_2 gazeux ($SO_{2(g)}$) en phase aqueuse, la dissociation du SO_2 aqueux ($SO_{2(aq)}$), et les variations de pH, dont dépend l'oxydation de $SO_{2(aq)}$ par O_3. Il est donc supposé que le transfert de masse interphasique n'est pas un facteur limitant de l'oxydation de SO_2 en phase aqueuse (Venkataraman et al., 2001). Celle-ci dépend presque exclusivement des concentrations de SO_2 en phase gazeuse.

Le pH des goutelettes nuageuses est calculé par l'équation d'électroneutralité dans laquelle NH_4^+ et H^+ sont les seuls cations et l'ion NO_3^- est négligé :

$$[H^+] = 2\,[SO_4^{2-}] + 2\,[SO_3^{2-}] + [HSO_3^-] + [OH^-] - [NH_4^+]$$

Le rapport molaire $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ dans l'eau de nuage est fixé à 1.0 dans les environnements éloignés des sources de pollution et 1.5 en environnement pollué. Le critère de l'environnement pollué est une concentration de sulfate dans l'eau de nuage supérieure à 15 μM. Cette formulation est établie à partir des mesures de Covert (1988) et des concentrations globales de sulfate reportées par Seinfeld et Pandis (1998).

Les concentrations aqueuses des oxydants O_3 et H_2O_2 sont calculées selon la loi de Henry en connaissance des concentrations en phase gaz. Les concentrations de $SO_{2(aq)}$ et de ses produits de dissociation (HSO_3^- et SO_3^{2-}) sont calculées selon la loi de Henry et des équations de dissociation. Les constantes de solubilité et de dissociation sont répertoriées en Table 2.2.

Le soufre de nombre d'oxydation IV, S_{IV} ($SO_{2(aq)}$+HSO_3^-+SO_3^{2-}) est oxydé par $H_2O_{2(aq)}$ et $O_{3(aq)}$ selon les cinétiques détaillées dans la Table 2.2. Ces réactions forment exclusivement du sulfate (soufre de nombre d'oxydation VI).

La chimie en phase aqueuse n'est pas opérationnelle dans la fraction de nuage qui se trouve sous forme de glace. La transition solide-liquide dans le nuage est linéaire entre -20°C (nuage entièrement de glace) et -10°C (nuage de goutelettes entièrement liquides). Ainsi, la chimie aqueuse est coupée en-deça de -20°C. Durant tout le pas physique (30 min), les parcelles d'air des parties claire et nuageuse ne sont pas mélangées au sein d'une maille. Ainsi, si une espèce réactive est entièrement consommée par la chimie aqueuse, elle ne peut pas être renouvelée par un apport de la partie en ciel clair de la maille.

Le schéma numérique adopté pour intégrer la chimie est un schéma eulérien implicite, dont nous rappelons ici la formulation et sa différence avec celle du schéma eulérien explicite : l'évolution chimique de la concentration $[A]$ d'une espèce A est contrôlée par sa production, P, et sa destruction, proportionnelle à $[A]$, $L[A]$:

$$\frac{d[A]}{dt} = P - L[A] \tag{2.1}$$

Discrétisée temporellement avec un pas Δt, les formulations explicite et implicite de l'équation 2.1 s'écrivent respectivement

$$\frac{[A](t+\Delta t) - [A](t)}{\Delta t} = P - L[A](t)$$

et

$$\frac{[A](t+\Delta t) - [A](t)}{\Delta t} = P - L[A](t+\Delta t)$$

et conduisent au calcul de $[A]$ au pas de temps $t + \Delta t$ suivantes :

$$[A](t+\Delta t) = P\Delta t + (1 - L\Delta t)[A](t) \qquad \text{(explicite)} \tag{2.2}$$

$$[A](t+\Delta t) = \frac{P\Delta t + [A](t)}{1 + L\Delta t} \qquad \text{(implicite)} \tag{2.3}$$

L'avantage principal du schéma eulérien implicite sur l'explicite réside dans l'assurance de la positivité du terme $[A](t + \Delta t)$. C'est à la fois une nécessité physique, puisque $[A]$ est une concentration donc doit être positive, et un gage de stabilité pour le modèle. Notons que des schémas récents, plus précis et plus efficaces (e.g. Verwer et Simpson, 1995) se développent et commencent à supplanter les schémas implicites pour l'intégration des systèmes chimiques.

2.3.5 Dépôt

LMD-ZT «soufre» est de développement récent. Les processus de dépôt sont encore décrits de façon relativement rustique, en attendant des développements ultérieurs.

Dépôt sec

Le dépôt sec est paramétrisé avec une vitesse de dépôt pour chaque espèce et pour chaque type de surface (océan, continent ou glace). Ces vitesses de dépôt sont présentées dans la Table

TAB. 2.2 – Constantes cinétiques et physiques du schéma de traitement du soufre dans LMD-ZT

Réaction	Vitesse	Référence
Chimie en phase gazeuse		
$DMS + OH \longrightarrow SO_2 + ...$	$K_1 = 9.6\ 10^{-12}\ e^{-234./T}$ (addition)	a
$DMS + OH \longrightarrow xSO_2 + (1-x)DMSO + ...$	$\begin{cases} K_2 = 3.04\ 10^{-12}\ e^{350./T}\alpha/(1+\alpha) \\ \alpha = 1.15\ 10^{-31}\ e^{7460./T}[M] \quad x = 0.6 \end{cases}$ (abstraction)	b
$DMS + NO_3 \longrightarrow SO_2 + ...$	$K_3 = 1.9\ 10^{-13}\ e^{500./T}$	c
$SO_2 + OH \longrightarrow$ sulfate + ...	$\begin{cases} K_4 = \alpha[M]/(1+\alpha[M])/1.5\ 10^{-12}.0.6^{\beta} \\ \alpha = 3.0\ 10^{-31}\ (300./T)^{3.3} \\ \beta = 1./(1+\log_{10}(\alpha[M]/1.5\ 10^{-12}))^2 \end{cases}$	c
$DMSO + OH \longrightarrow xSO_2 + (1-x)MSA + ...$	$K_5 = 5.8\ 10^{-11} \quad x = 0.6$	b
$H_2S + OH \longrightarrow SO_2 + ...$	$K_6 = 6.0\ 10^{-12}\ e^{-75./T}$	c
$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + ...$	$\begin{cases} K_7 = 2.3\ 10^{-13}\ e^{600./T} + 1.7\ 10^{-33}\ [M]\ e^{1000./T} \\ \text{corrected for the effect of water vapour} \end{cases}$	c
$H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$	$K_8 = 2.9\ 10^{-12}\ e^{-160./T}$	c
$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ OH$	Prescrits depuis IMAGES	
Chimie en phase aqueuse		
$S(IV) + H_2O_2 \longrightarrow$ sulfate	$K_{11}^{aq} = 7.5\ 10^7\ e^{-4430(1/T-1/298.)}\ [H^+]_{aq}/(1+13[H^+]_{aq})$	d
$S(IV) + O_3 \longrightarrow$ sulfate	$\begin{cases} K_{21}^{aq} = 2.4\ 10^4 \\ K_{22}^{aq} = 3.7\ 10^5\ e^{-5530(1/T-1/298.)} \\ K_{23}^{aq} = 1.5\ 10^9\ e^{-5280(1/T-1/298.)} \end{cases}$	d
Constantes de solubilité		
DMS	$4.8\ 10^{-1}\ e^{3100(1/T-1/298.)}$	e
H_2S	$8.7\ 10^{-2}\ e^{2100(1/T-1/298.)}$	e
DMSO	$5.\ 10^4$	e
SO_2	$1.4\ e^{2900(1/T-1/298.)}$	f
H_2O_2	$8.3\ 10^4\ e^{7400(1/T-1/298.)}$	g
O_3	$1.15\ 10^{-2}\ e^{2560(1/T-1/298.)}$	h
Constantes de dissociation		
$SO_2\ /SO_3^-$	$1.3\ 10^{-2}\ e^{1960(1/T-1/298.)}$	d
SO_3^-/SO_3^{2-}	$6.6\ 10^{-8}\ e^{1500(1/T-1/298.)}$	d
Chimie en phase hétérogène (pour une expérience de sensibilité)		
$DMSO \longrightarrow MSA$	$1 : (0.5\ 10^{-10}\ [OH] + 5.5\ 10^{-5})S/3.3$	i
	$2 : 2.\ 10^{-4}S/10.5$	j
	$3 : 2.4\ 10^{-10}[OH]$ (et rendement en DMSO divisé par 2 pour K_2)	k
	$4 : (0.5\ 10^{-10}\ [OH] + 5.5\ 10^{-5})S/60$	(dérivée de) i

Unités : cm^3 moléc^{-1} s^{-1} pour les réactions en phase gazeuse, (K_i), l mol^{-1} s^{-1} pour les vitesses de réaction en phase aqueuse,
(K_{ij}^{aq}), mol l^{-1} atm^{-1} pour les constantes de solubilité, et mol l^{-1} pour les constantes de dissociation.
S est la surface d'aérosol sec en μm^2 cm^{-3}.
a Atkinson et al. (1989), b Chatfield et Crutzen (1990), c DeMore et al. (1997), d Seinfeld et Pandis (1998), e Sander (1999), f Lide et Frederikse (1995), g O'Sullivan et al. (1996), h National Bureau of Standards (1965), i Legrand et al. (2001), j Davis et al. (1998), k Sciare et al. (2000a).
$\frac{\partial[S_{iv}]_{aq}}{\partial t} = -K_{11}^{aq}\ [H_2O_2]_{aq}\ [HSO_3^-]_{aq}$
$\frac{\partial[S_{iv}]_{aq}}{\partial t} = -(K_{21}^{aq}\ [SO_2 \cdot H_2O]_{aq} + K_{22}^{aq}\ [HSO_3^-]_{aq} + K_{23}^{aq}\ [SO_3^{2-}]_{aq})\ [O_3]_{aq}$

TAB. 2.3 – Vitesses de dépôt (cm s^{-1})

	DMS	SO_2	H_2S	DMSO[c]	MSA[d]	Sulfate[d]	H_2O_2
Océan	0.0	0.7[a]	0.0	1.0	0.05	0.05	1.0
Continent	0.0	0.2[b]	0.0	0.0	0.25	0.25	1.5
Glace	0.0	0.2	0.0	0.0	0.25	0.25	0.04

a Garland (1977), b Clarke et al. (1997), c Chatfield et Crutzen (1990), d Wesely et al. (1985).

2.3. Le dépôt sec est traité comme un flux de l'atmosphère vers le sol de manière analogue aux émissions (section 2.3.1). La seule différence est que les flux de dépôt sec ne sont pas prescrits, mais dépendent des concentrations.

Lessivage dans le nuage

Le taux de lessivage (s^{-1}) dans le nuage dans une maille du modèle s'écrit (Giorgi et Chameides, 1986) :

$$W = \beta \; f \; r \tag{2.4}$$

où f est la fraction nuageuse dans la maille, r est la fraction de la quantité d'espèce en phase aqueuse, et β est le taux de conversion de l'eau liquide en eau précipitante à l'intérieur du nuage (kg kg^{-1} s^{-1}). Pour les gaz, r est obtenu par la loi de Henry en supposant l'équilibre thermodynamique des phases gaseuse et liquide. Les coefficients de la loi de Henry utilisés sont ceux compilés par Sander (1999) (Table 2.2). Pour les aérosols MSA et sulfate, r est fixé à 0.7 . Le paramètre β est calculé avec le flux de précipitation (P_r, en kg m^{-2} s^{-1}), la densité de l'air (ρ_{air}, kg m^{-3}), f, la hauteur Δz de la maille (en m) et un contenu en eau liquide q_l prescrit à 0.5 g kg^{-1} pour les nuages stratiformes et 1.0 pour les nuages convectifs. Ainsi, au niveau vertical k,

$$\beta_k = \frac{P_{r,k} - P_{r,k+1}}{\rho_{\text{air},k} \; \Delta z_k \; f_k \; q_l} \tag{2.5}$$

Dans le calcul de β, il n'y a pas pour l'instant pas de distinction entre la pluie et la neige.

Lessivage sous le nuage

Seuls les aérosols subissent le lessivage sous le nuage. Le taux de lessivage (en s^{-1}) s'exprime par

$$K = \frac{3 \; P_r \; \alpha}{4 \; R_r \; \rho_{\text{eau}}} \tag{2.6}$$

où α est un coefficient mesurant l'efficacité d'impaction des aérosols par les gouttes de précipitation, R_r est un rayon moyen de goutelette d'eau, ρ_{eau} est la densité de l'eau (kg m^{-3}). α

est fixé à 0.001 pour les goutelettes d'eau et 0.01 pour les flocons de neige, d'après des mesures compilées par Pruppacher et Klett (1997). R_r est prescrit à 1 mm.

Evaporation des goutelettes de pluie

Au cours de l'évaporation des gouttelettes, les gaz et aérosols sont relargués dans l'air, proportionnellement à la quantité lessivée dans les niveaux supérieurs et à la fraction de précipitation évaporée. Pour les aérosols, un facteur multiplicatif de 0.5 est appliqué pour prendre en considération leur caractère hydrophile qui favorise leur maintien dans la phase aqueuse, lorsque les gouttelettes s'évaporent sans totalement disparaitre.

2.3.6 Le transport par convection

Le transport convectif des gaz et des aérosols est paramétrisé par le schéma de flux de masse de Tiedtke (1989). Dans le schéma numérique, il intervient après le lessivage afin d'éviter une accumulation irréaliste de traceurs dans la haute troposphère. Une fraction des traceurs transportés par convection est lessivée (0% pour le DMS, 20% pour les autres gaz, 50% pour les aérosols) (Balkanski et al., 1993; Mari et al., 2000; Crutzen et Lawrence, 2000), en plus du lessivage dans et sous le nuage.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons d'abord situé le modèle LMD-ZT «soufre - Antarctique» dans l'environnement des modèles de climat et de chimie atmosphérique. LMD-ZT «soufre - Antarctique» est un MCGA optimisé pour la description de la circulation atmosphérique en Antarctique, complété par un schéma de traitement de six espèces soufrés. Nous avons justifié le choix de ce modèle pour le travail que nous nous sommes fixé pour la suite. Nous l'avons ensuite décrit en insistant sur sa spécificité polaire et surtout sur la description du cycle du soufre.

La version «soufre» de LMD-ZT dont nous avons hérité au début de ce travail était récemment développée et non encore validée. Ses défauts n'étaient pas encore bien cernés. L'évaluation détaillée du modèle (chapitre 4), y compris l'identification et la correction d'un certains nombre de «bugs», a donc mobilisé d'importants efforts. En amont de cette évaluation, et pour étendre le domaine d'application du modèle, de nombreux développements théoriques et pratiques spécifiques à notre projet ont été nécessaires, impliquant :

- une participation importante à la formulation et à l'évaluation de la méthode de forçage latéral, présentée au chapitre 3 ;
- la fusion des versions «soufre» et «Antarctique» du modèle LMD-ZT, et l'installation de ce modèle sur un calculateur Fujitsu VPP-5000 du CEA ;

- le codage du calcul des flux d'émission océanique de DMS en fonction des concentrations océaniques de DMS et des paramètres météorologiques de surface du modèle, par le schéma de Liss et Merlivat (1986) et (avec l'assistance d'Elaine Chapman [5]) de Nightingale et al. (2000). Cela fait en partie l'objet du chapitre 6 ;
- le codage d'une nouvelle réaction chimique, hétérogène, du DMSO avec OH. Cette réaction, encore trop mal connue, n'a été prise en compte que pour des tests de sensibilité (chapitre 4) ;
- l'adaptation d'un modèle de transport adjoint pour la prise en compte du cycle du soufre. Ceci concerne d'une part les formulations de dépôt humide, différentes dans la version «soufre» de la version standard «traceurs», puis, surtout, la formulation et le codage de l'adjoint du schéma chimique (chapitre 7).

[5] Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Etats-Unis

Chapitre 3

Le forçage latéral de la circulation atmosphérique antarctique

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de forçage (forçage latéral) de la circulation atmosphérique antarctique, et son impact sur la représentation du climat antarctique. L'idée du forçage latéral a été initialement proposée au cours de mon stage de DEA (Cosme, 1999). Ce chapitre est essentiellement la reprise de l'article *«Free and laterally-nudged Antarctic climate of an Atmospheric General Circulation Model»* (Genthon, Krinner, et Cosme, 2002) paru dans *Monthly Weather Review* (section 3.3). Auparavant, nous proposons une introduction sur le forçage, en évoquant notamment ses faiblesses et ses intérêts (section 3.1), ainsi qu'un résumé de l'article (section 3.2). Le forçage latéral a été appliqué à toutes les simulations présentées dans les chapitres suivants.

3.1 Introduction

Parmi les principales techniques récentes (post- 1980) d'assimilation de données quadridimensionnelle (4D), le forçage (parfois appelé «guidage», «*nudging*» en Anglais) est la technique la plus rudimentaire, souvent appelée «assimilation de données du pauvre». Elle consiste à rappeler certaines variables pronostiques d'un modèle vers des variables observées ou analysées. Cette «traction» est formulée comme un rappel élastique newtonien (qui est décrit dans la section 3.3.2) dont l'intensité est caractérisée par un coefficient de rappel (C_N dans l'équation 3.1, page 42), et est traditionnellement appliquée en chaque point de grille du modèle, et à chaque pas de temps. Compte-tenu de sa rusticité, la technique du forçage n'a guère pu beaucoup évoluer depuis ses premières mises en œuvre dans les années 70 (Anthes, 1974; Hoke et Anthes, 1976; Davies et Turner, 1977).

La technique du forçage possède les faiblesses suivantes :

- contrairement aux autres techniques d'assimilation, le forçage n'a pas de fondement théorique solide ;
- surtout (et c'est d'ailleurs à relier au premier point), le choix des coefficients de rappel est empirique mais décisif : des coefficients de rappel trop petits sont inefficaces. Trop grands, ils peuvent induire des déséquilibres dynamiques, ou perturber la physique. Par exemple, le processus de convection, qui se déclenche uniquement lorsqu'un seuil est dépassé (comme une valeur maximale de gradient de température potentielle), peut être inhibé ou bien excessivement déclenché par le forçage si sa formulation est incompatible avec les formulations du modèle dont sont issues les analyses.

Ce deuxième point est surtout vrai lorsque des variables physiques sont forcées. Dans la plupart des études précédentes utilisant le forçage (e.g. Hoke et Anthes, 1976; Davies et Turner, 1977; Jeuken et al., 1996; Feichter et Lohmann, 1999), les auteurs forçaient, entre autres, la température. Dans notre étude nous ne forçons pas la température, et le problème d'incompatibilité est évité. D'autres auteurs ont testé une approche variationnelle pour un calcul optimal, à chaque pas de temps et d'espace, des coefficients de rappel (Zou et al., 1992; Stauffer et Bao, 1993). Cela est bien sûr plus cher en temps de travail (humain et machine) que le forçage avec des coefficients fixes.

L'un des principaux intérêts de la technique du forçage est que c'est une technique d'assimilation 4D économique, autant en terme de temps et de puissance de calcul qu'en terme de mise en œuvre. Cette technique a connu ou connait diverses utilisations :

- elle permet d'extraire des variables qui ne sont pas fournies par les analyses, sur une chronologie équivalente. Par exemple, afin d'initialiser des processus physiques pour une future prédiction météorologique (e.g. Hoke et Anthes, 1976; Davies et Turner, 1977; Krishnamurti et al., 1991). Ou encore, pour produire un jeu d'analyses consistant, utilisable par la communauté de la recherche (e.g. Lyne et al., 1982). Plus récemment, nous avons proposé que le forçage puisse être utilisé pour corriger d'éventuelles défaillances des analyses, par exemple dans les régions polaires mal couvertes par les observations (Genthon et al. (2002), voir dans la suite de ce chapitre) ;
- elle permet des études de sensibilité (et des validations) des modules physique et/ou chimique des modèles climatiques. En effet, les variables nécessaires à ces études ou ces validations sont rarement mesurées sur une base annuelle, mais plutôt lors de courtes campagnes de mesures. Le forçage permet d'introduire dans le modèle climatique une chronologie réaliste sur ces courtes durées, et de rendre pertinente la comparaison des mesures aux résultats de modèles. Cette utilisation, proposée par Jeuken et al. (1996), a été reprise par Feichter et Lohmann (1999) pour tenter la validation des schémas de nuage et de soufre dans le MCGA ECHAM4.
- le forçage a été mis en œuvre dans un modèle régional (von Storch et al., 2000), sous le

nom de «forçage spectral» (Waldron et al., 1996). Le principe est d'ajouter, au traditionnel forçage sur les bords du domaine du modèle, un forçage grande échelle à l'intérieur du domaine. Celui-ci permet de corriger un défaut récurrent dans les modèles régionaux, celui de générer des états atmosphériques peu cohérents avec les champs forçant seulement aux limites du domaine (Rinke et Dethloff, 2000).

Ainsi, malgré une formulation simple, le forçage présente des avantages indéniables et connait d'ailleurs un certain succès, illustré par la diversification de son emploi. Nous (Genthon, Krinner, et Cosme, 2002) avons nous-même contribué à cette diversification avec l'idée du forçage latéral, i.e. le long d'un parallèle qui encercle le continent antarctique, mais pas dans le domaine antarctique lui-même. Cette approche a un double intérêt : d'une part, elle minimise la sensibilité du modèle au choix des coefficients de rappel (car cette sensibilité est une des faiblesses majeures de la technique de forçage), d'autre part elle laisse le modèle libre dans la région d'intérêt (ici : l'Antarctique), où de toute façon les observations sont éparses et où LMD-ZT est potentiellement plus performant que le modèle dont sont issues les analyses.

Nous forçons le modèle à trois latitudes, au lieu d'une seule. Il est précisé dans la suite que ce n'est pas déterminant pour les résultats discutés dans ce chapitre. En revanche, cela peut jouer un rôle plus décisif dans le cycle du soufre, puisque le forçage aux moyennes latitudes permet de mieux contraindre les flux d'émission et le transport dans ces régions.

3.2 Résumé de l'article «Free and laterally-nudged Antarctic climate of an Atmospheric General Circulation Model»

La plupart des dépressions rencontrées au Sud du parallèle 60°S proviennent du Nord de ce parallèle. Ainsi, nous pouvons nous attendre à ce que forcer un modèle de circulation générale atmosphérique (MCGA) avec des analyses météorologiques à la périphérie de la région antarctique exerce un fort contrôle de la circulation atmosphérique dans cette région. Dans ce travail, les réanalyses du CEPMMT sont utilisées pour forcer la circulation atmosphérique du MCGA à grille étirée du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDZ, «Z» pour «Zoom») dans une simulation de 15 ans couvrant la période 1979-93. La résolution horizontale du modèle atteint ~100 km au Sud de 60°S. Le forçage est effectué le long du parallèle 60°S, et signifie un forçage latéral pour la région antarctique. Un forçage est également effectué plus au Nord, près de 50° et 40°S, mais ce n'est pas déterminant pour les résultats discutés ici.

La pression de surface et les vents sur toute la colonne atmosphérique sont forcés sans relaxation pour maximiser le contrôle par les analyses météorologiques, au dépens de quelque «bruit» qui reste cependant confiné au latitude où le forçage est effectué. Les performances du forçage latéral sont évaluées par des comparaisons à des observations à des stations, aux résultats du model libre (non forcé), aux réanalyses du CEPMMT, et ponctuellement aux résultats du modèle dont seule la pression de surface est forcée. Nous montrons que le modèle

libre a des défauts, limités mais persistants, dans la pression de surface et le géopotentiel dans la région antarctique, ce que le forçage latéral corrige efficacement. Les simulations forcées latéralement confirment, et, dans une certaine mesure, corrigent une déficience du géopotentiel des réanalyses du CEPMMT dans l'Antarctique de l'Est, déficience identifiée antérieurement par d'autres auteurs. La variabilité moyenne mensuelle du climat de surface est analysée en plusieurs stations le long d'un transect côte-pôle. Une fraction significative de la variabilité observée de la pression de surface et de la température est reproduite. Cette fraction est souvent inférieure à celle obtenue avec les réanalyses. Cependant, les différences ne sont pas grandes si l'on considère que le modèle est forcé à des distances de plusieurs centaines de kilomètres des stations, alors que les réanalyses sont forcées à des distances bien plus faibles, et en principe aux stations-mêmes, par les données correspondantes. La variabilité du vent de surface est nettement moins bien reproduite que la pression de surface et la température, aussi bien par le modèle forcé que par les réanalyses.

La physique optimisée pour les régions polaires du modèle LMDZ semble compenser la distance de la contrainte observationnelle, dans les cas où les résultats du modèle forcé apparaissent semblables voire supérieurs aux réanalyses. Le forçage latéral est moins coûteux en calcul que le forçage global, et il induit une chronologie et une variabilité réalistes tout en laissant la physique du modèle en libre expression dans la région d'intérêt. Le forçage latéral d'un MCGA avec des analyses météorologiques peut également apporter une valeur ajoutée aux analyses elles-mêmes, non seulement en produisant de l'information atmosphérique supplémentaire non disponible dans les analyses, mais aussi en corrigeant des défauts possibles dans ces analyses.

3.3 Free and laterally-nudged Antarctic climate of an Atmospheric General Circulation Model

3.3.1 Introduction

An Atmospheric General Circulation Model (AGCM) run over periods longer than a few days produces meteorological information in the climate sense, that is, information that may (and should) statistically but not chronologically resemble the real atmospheric circulation. Here and throughout the paper, chronology refers to variability at various time scales, which sequentially coincides and thus correlates with actual observations. Exploiting statistics, rather than chronological information, requires that data series are long enough to adequately sample means, variability and trends of interest. As a consequence, the verification and exploitation of AGCM climate results often require long and/or ensemble runs. In addition, the validation and utility of even long runs may be limited if the available series of observation are short or incomplete. Chronology, on the other hand, would allows direct event by event comparison and validation.

Also, although they are global models, AGCMs are often used for regional studies of the atmospheric circulation and climate. This is the case in particular, but certainly not exclusively, when evaluating the regional signature and impact of global climate change. Regional climate is determined by regional processes and boundary conditions as well as by atmospheric circulation features outside the region of interest itself. For instance, regional precipitation is determined both by local thermodynamical processes (e.g., radiative cooling, convective instability, topographic uplift, etc. within the region) and by external circulation characteristics (e.g., dynamic convergence at the periphery). Sorting out internal and external contributions to analyze regional climate, or even to simply diagnose the sources of a regional deficiency in an AGCM, is generally not an easy task.

The two points made above about AGCMs, the lack of chronological information to compare with observation on the one hand, and the difficulty of sorting out local and external forcing of regional climate features on the other hand, may be both addressed by assimilation of observational data. Generally speaking, assimilation is a combination of observations and of mathematical formulations of physical laws to build an optimal picture of the real world (Talagrand, 1997). In the context of climate modeling, data assimilation is a generic term for the many methods used to force a model towards realizations which are compatible, not only with the model physics and boundary conditions, but also with the observations when and where they are available. In particular, continuous assimilation of observation through time can force a realistic chronology in a model, to an extent which varies with the strength of the observational constraint. This is clearly relevant to the first point raised above. Probably the simplest method of data assimilation in an AGCM is the so-called "nudging", or Newtonian relaxation of model variables towards observed variables of the atmospheric circulation (e.g. Jeuken et al., 1996). If data assimilation, e.g. nudging, is performed at the periphery of a region of particular interest, then the atmospheric circulation is constrained at the periphery and for the nudged variables. The constraint can be expected to decrease progressively in the interior of the region as distance from the periphery increases, and in principle the model is free for the variables which are not nudged. Therefore, some processes in the interior of the region may be entirely determined by the model whereas others at the periphery and to some extent in the interior are constrained by nudging. This is relevant to the second point raised above.

Meteorological analyses are built using complex and computationaly intensive four- dimensional data assimilation methods which, in practice, are only remotely related to the simple nudging technique. The meteorological analyses produced by large weather forecasting centers like the European Centre for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF) are global with fine spatial (currently less than 100 km) and temporal (6-hour) resolution. Thus, because full spatial and temporal coverage is available, meteorological analyses rather than direct observations can be preferred for nudging the atmospheric circulation of AGCMs (Jeuken et al.,

1996), keeping in mind that analyses are not observations and may have biases. Nudging with observations or meteorological analyses, and thus tentatively correcting atmospheric circulation errors and forcing realistic chronology in an AGCM, has also been used to analyze the distributions and history of tracers and chemical species in models (Feichter et Lohmann, 1999; Hourdin et Issartel, 2000).

We present here the results of an AGCM simulation in which meteorological analyses are used to nudge the peripheral circulation of the Antarctic region. The Antarctic circumpolar atmospheric circulation is characterized by successions of low pressure systems revolving eastward around the Antarctic ice sheet. From the accumulation of low pressure systems results the well known Antarctic trough, the band of lowest zonal mean pressure on Earth at about 65-68°S, with monthly mean values reaching 980 hPa in austral spring (King et Turner, 1997). Many of the depressions actually develop at lower latitude, near 60°S or further north (King et Turner, 1997), then spiral towards the Antarctic continent. Therefore, one may expect that by forcing the atmospheric circulation near 60°S, one largely impacts on the atmospheric circulation at higher latitudes even if the model is kept entirely free of forcing inside the Antarctic region itself. Here, the Antarctic region is defined as the region south of 60°S.

The LMDZ [1] (Laboratoire de Météorologie Dynamique Zoom) AGCM is used in the present study. The LMDZ model is designed in a way which allows stretching the global grid in order to refine horizontal resolution (grid-spacing) over a region of particular interest. An Antarctic "zoom" is used here (Krinner et al., 1997), which is further described along with the model itself in Section 3.3.2. The meridional resolution over the Antarctic region reaches 100 km. Fifteen-year AMIP simulations are preformed with and without nudging by the ECMWF reanalyses (Gibson et al., 1996). Nudging is performed near 60°S, as well as a two lower latitudes. This is referred to as lateral nudging for the Antarctic region. Only winds and surface pressure are nudged. The simulations and the nudging method are detailed in Section 3.3.2. Several aspects of the mean global and Antarctic atmospheric circulation in the free (not nudged) and in the laterally-nudged simulation are analyzed in Section 3.3.3. In Section 3.3.4, the monthly mean variability of surface climate at several stations along a coast to pole transect is analyzed. To assess the performance in reproducing the monthly chronology, the fraction of the observed variability which is reconstructed by the laterally-nudged model is evaluated through correlations with the observations. The amplitude of this variability is also evaluated. For comparison, the same evaluations are performed on ECMWF meteorological analyses which are in principle, but in practice not necessarily, forced right at each station site by the very station data. Results from Section 3.3.3 and 3.3.4 are summarized and concluded in Section 3.3.5.

[1] LMDZ est la version purement climatique du modèle, LMD-ZT est le même modèle complété par un schéma de traitement des traceurs.

3.3.2 Experimental setting : Model, nudging and simulations

The LMDZ AGCM and Antarctic zoom

The LMDZ AGCM is a model developed by the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD, Paris), inherited from a series of models dating back from the original work of Sadourny et Laval (1984). In the model, a dynamic framework resolves the atmo spheric primitive equations on an Arakawa C-grid, and a complete physical package describes subgrid dynamics including turbulence and convection, atmospheric and soil hydrology including clouds and precipitation, and radiation transfer. The model took the name LMDZ when a provision for stretching the grid and thus "zooming" (refining) the horizontal resolu tion over regions of particular interest was implemented. A first version of the LMDZ model was validated and used with particular interest and zoom over the Antarctic region by Krinner et al. (1997). Differences with the Krinner et al. (1997) version include the following : a mixed sigma-pressure vertical discretization, whereby the lower levels are described in sigma coordinate and the higher levels in pressure coordinate with a smooth transition in between ; a mass flux parameterization for moist convection ; a larger number of grid points in longitude (96 instead of 72) and latitude (72 instead of 64) and a larger number of vertical layers (19 instead of 15) ; a different distribution of grid points in latitude (see next).

The improvements developed in Krinner et al. (1997) for polar climate modeling (boundary layer fluxes, sea-ice fraction, Antarctic topography and orography, snow albedo) in a previous version of the model are also implemented in the current version. Vertical discretization is chosen to favor resolution in the boundary layer and thus, hopefully, the simulation of turbulent fluxes and katabatic winds which are essential features of the climate of the Antarctic ice sheet. At sea-level, the mean elevation of the first 6 layers above the surface is approximately 12, 50, 125, 270, 540 and 980 m. The 10th layer is in the mid-troposphere ($\sim$5600 m), the 15th layer is in the higher troposphere or lower stratosphere ($\sim$15000 m), the top layer at about 30000 m.

Because the Antarctic continent is roughly axially symmetrical around the south pole, grid stretching in the zonal direction is not justified for our study. In addition, because the meridians converge at the poles, even a modest nominal grid spacing of 3.75° in longitude results in quite high geographical resolution at high latitudes : 200 km at 60°S, 140 km at 70°S, 100 km at 75°S and 70 km at 80°S. In practice, such resolution can only be reached with a time step small enough to ensure numerical stability. This is not realized in regular grid AGCMs when a time step is selected to ensure stability in the low and mid latitudes. A zonal Fourier (or an other kind of) filter is applied at high latitudes to smooth out instabilities, a procedure which in practice degrades zonal resolution. With such a filter, the LMDZ model with 96×72 regularly distributed grid points can be run with a 4-minute time step for the dynamics (a 30 mn time step is customarily used for the physics). Here we use a 90 s time step which provides access to the true geographical zonal resolution up to 75°S. Meridional

resolution is increased accordingly over the Antarctic region by stretching the grid along the latitudes as shown on Figure 2.1 (page 19). Resolution is almost regular and slightly less than 1° in the 65-75°S region which, except for mountains, is the region where the mean coastal slope is largest and where high resolution is thus particularly important. Meridional grid spacing increases almost linearly from 60°S to the equator and remains at about 6° in much of the low and mid latitudes of the northern hemisphere. Grid spacing decreases again near the north pole to limit grid anisotropy in the north polar region.

In spite of a small time step, and because the number of grid points is low compared to a model that would be uniformly fine with a 1° resolution over the Antarctic region and else where, computing cost is moderate. Results presented here are from 15-year (AMIP II bound ary conditions for 1979-93) simulations with the free and the nudged models.

Nudging and simulations

Traditionally, nudging a model is relaxing the model results towards observations (or analyses) at given intervals (Jeuken et al., 1996). For a nudged variable X :

$$X_n = X_m + C_N(X_o - X_m), \tag{3.1}$$

where X_m is the value of X produced by the free model between 2 nudging steps, X_o is the observation value at nudging time step, and X_n is the value of X after the nudging step. C_N is a nudging factor of value between 0 (no nudging, free model) and 1 (absolute nudging).

Here, we use the ECMWF reanalyses (ERA : Gibson et al. (1996)) to nudge near 60°S (exactly at 60.03°S, the nearest model latitude) the atmospheric circulation of the LMDZ model with an Antarctic zoom as described in Section 3.3.2. The analyses of zonal and meridional wind and of surface pressure are used. The analyses are interpolated to each of the 96 zonal grid points along the 60°S parallel. Because a staggered C-grid is used, the zonal wind and the pressure are interpolated on staggered longitudes. For the same reason, the meridional wind is interpolated on the same zonal grid points as pressure, but along the 60.62°S parallel. Because the ECMWF AGCM is a spectral model, horizontal interpolation is spectral. Winds are extracted on the 1000, 925, 850, 700, 500, 400, 300, 250, 200, 150 and 100 hPa levels. Vertical linear interpolation is performed at each time step and at each nudged model grid point to provide wind at each of the model levels. In principle, because the 60°S parallel runs over the ocean at all longitudes, no topographic correction is necessary for surface pressure. However, the ECMWF model is spectral and the elevation of the surface of the ocean is thus not consistently 0. Surface pressure is corrected accordingly using the hydrostatic equation. In fact, in the results presented here, the LMDZ atmospheric circulation is also nudged near the 50°S (at 51.13°S) and the 40°S (at 39.92°S) parallels. Along these parallels, which partially run over continents and mountain ranges, corrections for surface topography differences between the model and the analyses are more important and may be sources of errors. Experiments have

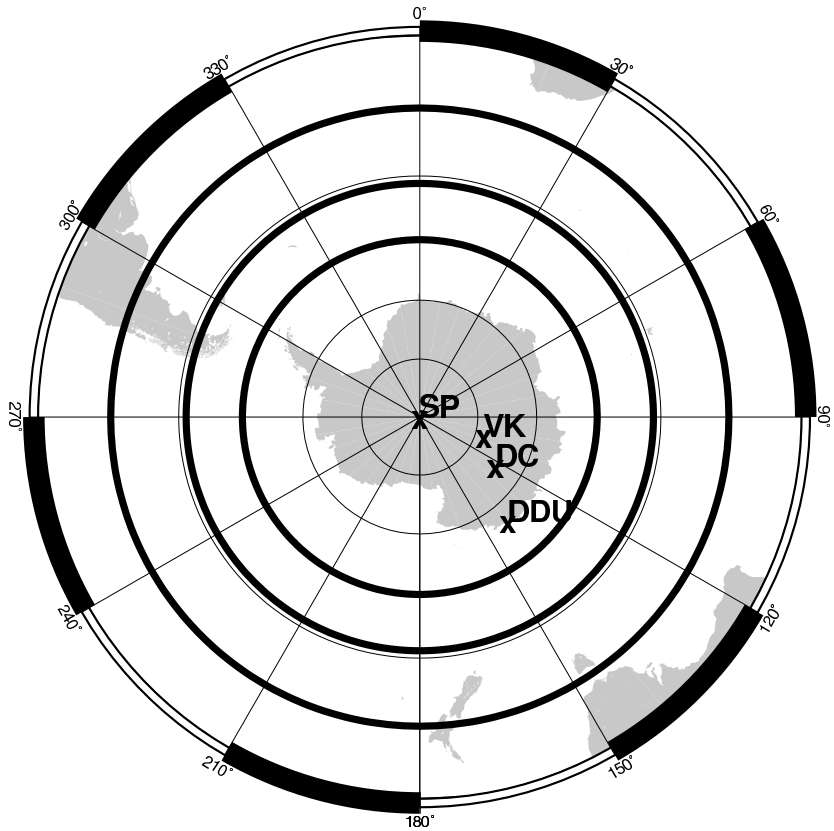

FIG. 3.1 – The nudged parallels at 60.02, 51.13 and 39.92°S (bold circles). Surface pressure and zonal winds are nudged along these parallels. Meridional winds are nudged slightly south of these parallels due to the staggered model grid. The location of stations DDU, DC, VK and SP (see text) is also shown. Latitude circles (thin circles) are every 10°.

shown that forcing at latitudes other than 60°S is not essential for Antarctic studies although it slightly improves the rendering of the atmospheric circulation. In fact, we anticipate (but we do not further discuss here) to use the lateral nudging approach for Antarctic studies of tracers and chemicals (Genthon et Armengaud, 1995; Cosme et al., 2002) with sources in the mid-latitudes. Atmospheric transport in and from the mid-latitudes should benefit from nudging in the mid-latitudes. It should be noted that nudging in the mid-latitudes does not prevent two-way communication (exchange of mass or energy) between the high southern latitudes and the rest of the globe. The map shown on Figure 3.1 illustrates where nudging is performed.

Reanalyses are available every 6 hours over the 1979-1993 period. Winds and pressure are linearly interpolated in time in order to nudge the model at each dynamic time step, that is every 90 s. Continuous forcing contributes to insuring stability of the nudged model by keeping the nudged model close to a dynamic balance and thus avoiding shocks and the development of spurious gravity waves. The additional computing time due to nudging is

negligible compared to the CPU resources used by the AGCM itself. In addition, compared to global nudging as done, for instance, in Jeuken et al. (1996), the volume of analysis data to be extracted, stored, read and interpolated is considerably reduced in the case of lateral nudging. Several preliminary experiments have been carried out to determine a nudging constant CN. The best control by the nudged variables is clearly obtained when the constant is 1, that is with absolute nudging. Absolute forcing is generally avoided in the case of global nudging in order to leave the model some degrees of freedom (Jeuken et al., 1996). Lateral nudging leaves the model all its degrees of freedom within the region of interest. Experiments have shown that the model can sustain absolute lateral forcing without developing large amounts of noise or instabilities. The variance of vertical wind is a sensitive measure of numerical noise in models. In particular, excessive variance may be the signature of spurious gravity waves triggered by adjustment shocks, e.g. in response to brutal nudging as done here. Figure 3.2 shows that in austral spring, at a time of the year when the stochastic synoptic activity around the Antarctic region is high (King et Turner, 1997), and thus corrections by nudging may be particularly strong, the standard deviation of vertical wind is broadly similar in a nudged and in a free simulation. The largest differences are confined near the nudging latitudes in the mid-troposphere. There is no sign that this noise propagates significantly to either the Antarctic region or to the lower latitudes and the northern hemisphere. Absolute lateral forcing is thus used here to maximize lateral control by the analyses. Trades-off between control and noise may be searched for and preferred if applications request a smooth circulation even at the nudging latitudes.

It must be stressed that only the dynamics of the circumpolar circulation are nudged. In particular, temperature and moisture remain entirely free and fully consistent with the internal physics (radiation, convection, evaporation, condensation, etc.) of the model, even at the nudging latitudes. Lateral thermodynamic and/or hydrodynamic nudging is technically possible and it may be tested in a later work. However, preliminary experiments have shown that absolute nudging is not recommended for temperature. This is due to slight inconsistencies between the physics in the nudged model and in the ECMWF model producing the nudging (analyzed) variables. Because convective instability is a threshold process, these inconsistencies result in permanent convection near the nudged latitudes (see also Jeuken et al. (1996) for a similar problem with global nudging). It remains to be verified that a nudging factor insuring a fair trade-off between control by nudging and acceptable behavior of the nudged model exists, considering in particular that purely dynamic lateral nudging already exerts a strong control on temperature in the Antarctic region (Section 3.3.4).

Two main simulations have been made, each preceded by a discarded 6-month spin-up run, then run over the full 1979-93 period using the AMIP sea-surface temperature and sea-ice coverage as boundary conditions. Lateral nudging is the only difference between the two simulations. The free model simulation provides a validation over the Antarctic region as well

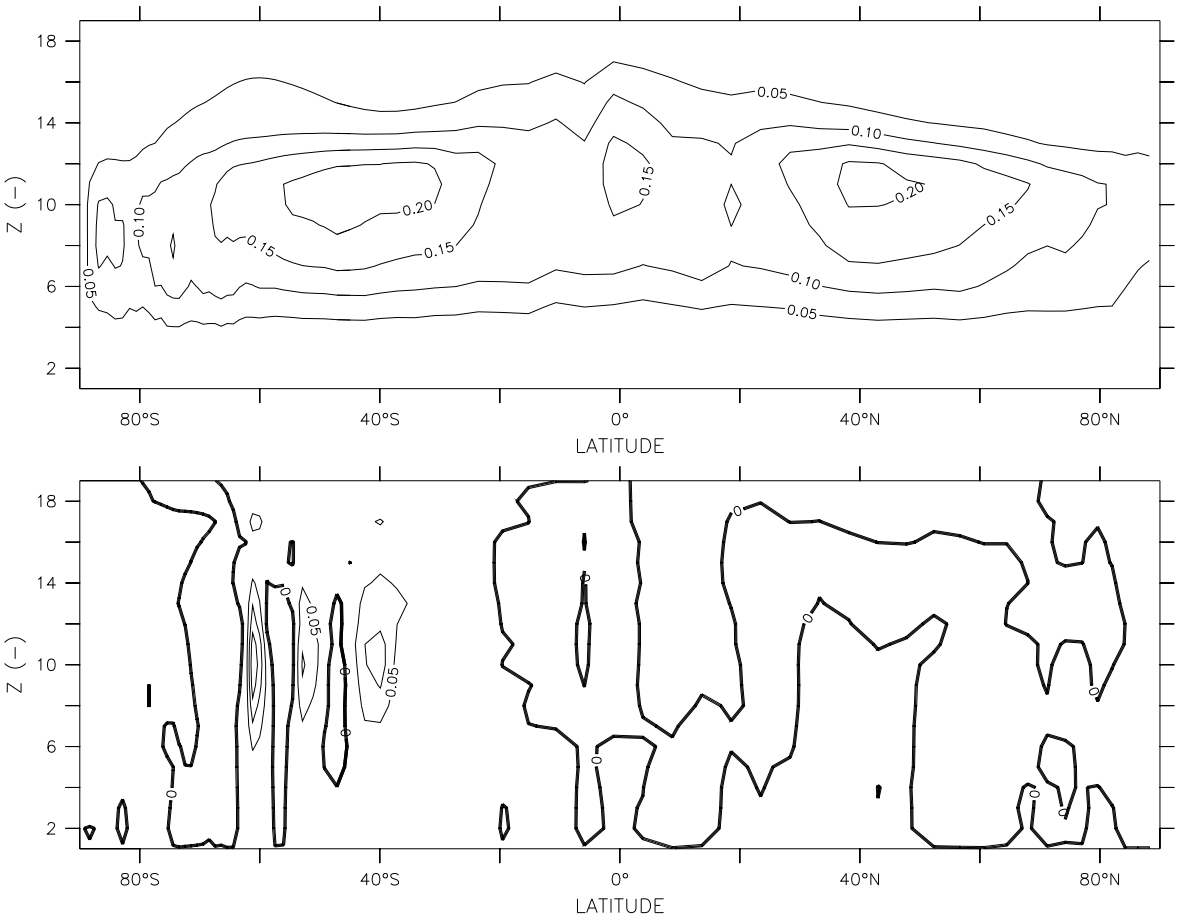

FIG. 3.2 – Standard deviation of vertical wind simulated for October 1993. Upper plot : Simulation with the model free of nudging (free model). Lower plot : Difference between a nudged and a free model simulation. Vertical scale : Model σ levels (see Section 3.3.2 for an approximate conversion in altitude). Unit : Pa s^{-1}. Isoline every 0.05 Pa s^{-1}. The zero isoline is in bold.

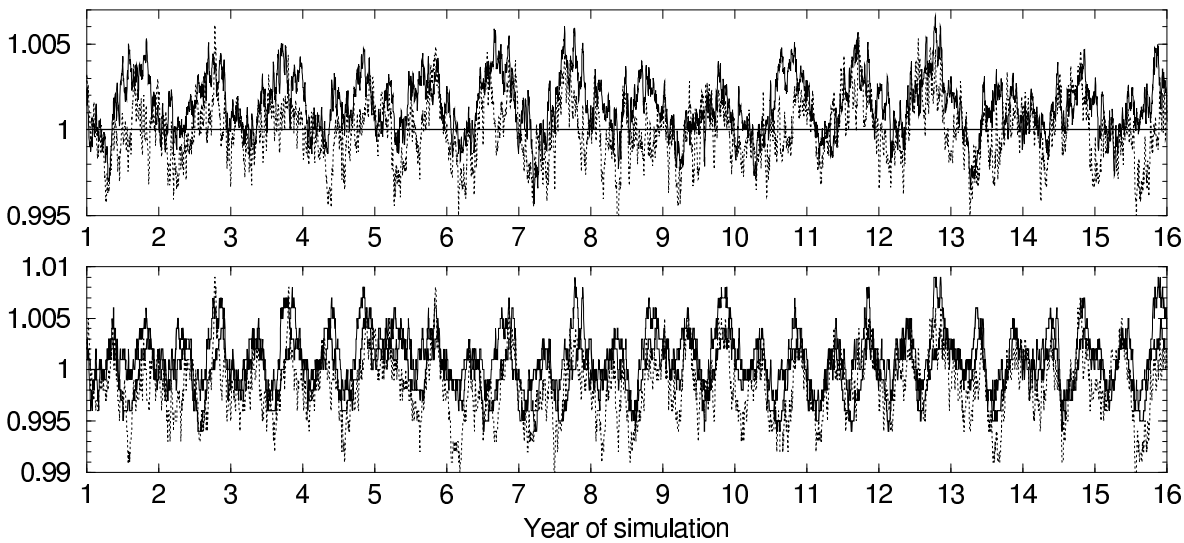

FIG. 3.3 – Daily normalized (no unit) globally integrated atmospheric mass (upper plot) and angular momentum (lower plot) in the free model (thick continuous line), the fully (surface pressure and winds) nudged model (thin continuous line), and the partially (pressure only) nudged model (dotted line).

as a control against which the laterally-nudged model simulation can be compared. A third simulation in which nudging is limited to surface pressure (but propagates into the atmosphere due to the mixed sigma-pressure vertical coordinate) has also been carried out and is only briefly referred to.

3.3.3 The free and nudged global and Antarctic atmospheric circulation

The mean sea-level pressure (SLP), with some particular interest for the Antarctic trough, and the mean 500 hPa geopotential height are used to characterize the impact of nudging on the tropospheric circulation. Although in this paper, lateral nudging is mainly advocated and analyzed for applications in the Antarctic region, it is important that global aspects are also assessed. In particular, it is important to illustrate that nudging limited to the southern mid and high latitudes does not perturb the global state and balance of the atmosphere.

The global atmospheric circulation

Climate models are expected to verify basic global conservation laws. Obviously, nudging the surface pressure and the winds affects the conservation of total atmospheric mass and the global conservation of momentum in the model. When the model is not nudged, atmospheric mass is strictly conserved, and atmospheric momentum is conserved to a good approximation (Figure 3.3), consistent with momentum exchange with the surface. In the nudged models, the total mass fluctuates within ~0.2% (standard deviation, translating into ~2 hPa on the

mean surface pressure) of the mean (Figure 3.3). In particular, a seasonal cycle of amplitude of 0.3 to 0.4% (3 to 4 hPa) suggests some disagreement between the model and the analyses on how to seasonally distribute atmospheric mass on the globe. The global-mean mass adjusts slightly, and very quickly at the beginning of the 6-month spin-up period. On average over the 15 years of simulation, the mean mass is only 0.14% larger (0.08% lower) in the fully (pressure-only, respectively) nudged model than in the free model. This must be kept in mind when comparing pressure or geopotential with the free model or with the reanalyses. More importantly, there is no long term trend in either of the nudged simulations (Figure 3.3). No attempt is thus made to artificially correct the fluctuations and enforce mass conservation. Global momentum is not significantly affected, nor are the conserved thermodynamic quantities (energy, enstrophy, entropy). Global quasi-conservation does not imply that nudging does not affect the distribution of mass or momentum within the global atmosphere. SLP is the variable that best illustrates mass distribution on the globe.

Maps of the annual mean SLP in the nudged and free models (Figure 3.4) show a clear impact of nudging in the mid and high-southern latitudes. It may also suggest that the atmospheric circulation is slightly affected north of the nudged latitudes. This is to some extent confirmed by Figure 3.5 comparing the differences in the free and forced models with the mean interannual standard deviation of the SLP. The interannual standard deviation is computed as

$$s_y(\mathrm{SLP}) = \sqrt{\frac{\sum_{y=1979}^{1993}(\mathrm{msl}(y) - \overline{\mathrm{msl}})^2}{15}}, \tag{3.2}$$

where $\mathrm{msl}(y)$ is the annual mean SLP of year y, and $\overline{\mathrm{msl}}$ is the SLP averaged over the 15 years of simulation. The absolute value of the (nudged minus free) model difference is much larger than $s_y(\mathrm{SLP})$ and thus highly significant in much of the mid and high-southern latitudes. It is less so elsewhere. The model difference is only slightly larger than $s_y(\mathrm{SLP})$ in the tropics, and mostly smaller or of similar magnitude in the extratropics and at higher latitudes in the northern hemisphere. However, $s_y(\mathrm{SLP})$ itself is affected by nudging. Figure 3.6 compares $s_y(\mathrm{SLP})$ in the free and nudged models and shows, in particular, that interannual variability in the north Atlantic and in the high northern latitudes is affected by nudging in the southern mid and high latitudes, probably by a global adjustment of the large scale atmospheric circulation in response to forcing in the south. One cannot fully rule out that this is an artifact of the nudging method which was shown to introduce some variability of the global atmospheric mass in the model. However, this is not likely because Sy(SLP) is locally affected in the northern hemisphere rather than uniformly increased on the globe. In any case, the Antarctic zoom makes the simulations analyzed here less than ideal to study such interhemispheric teleconnection. In particular, it would be appropriate to verify that a similar teleconnection can be found in a regular-grid version of the model, and it would be even more convincing if it can be obtained in other, similarly nudged AGCMs. If so, then the importance of the

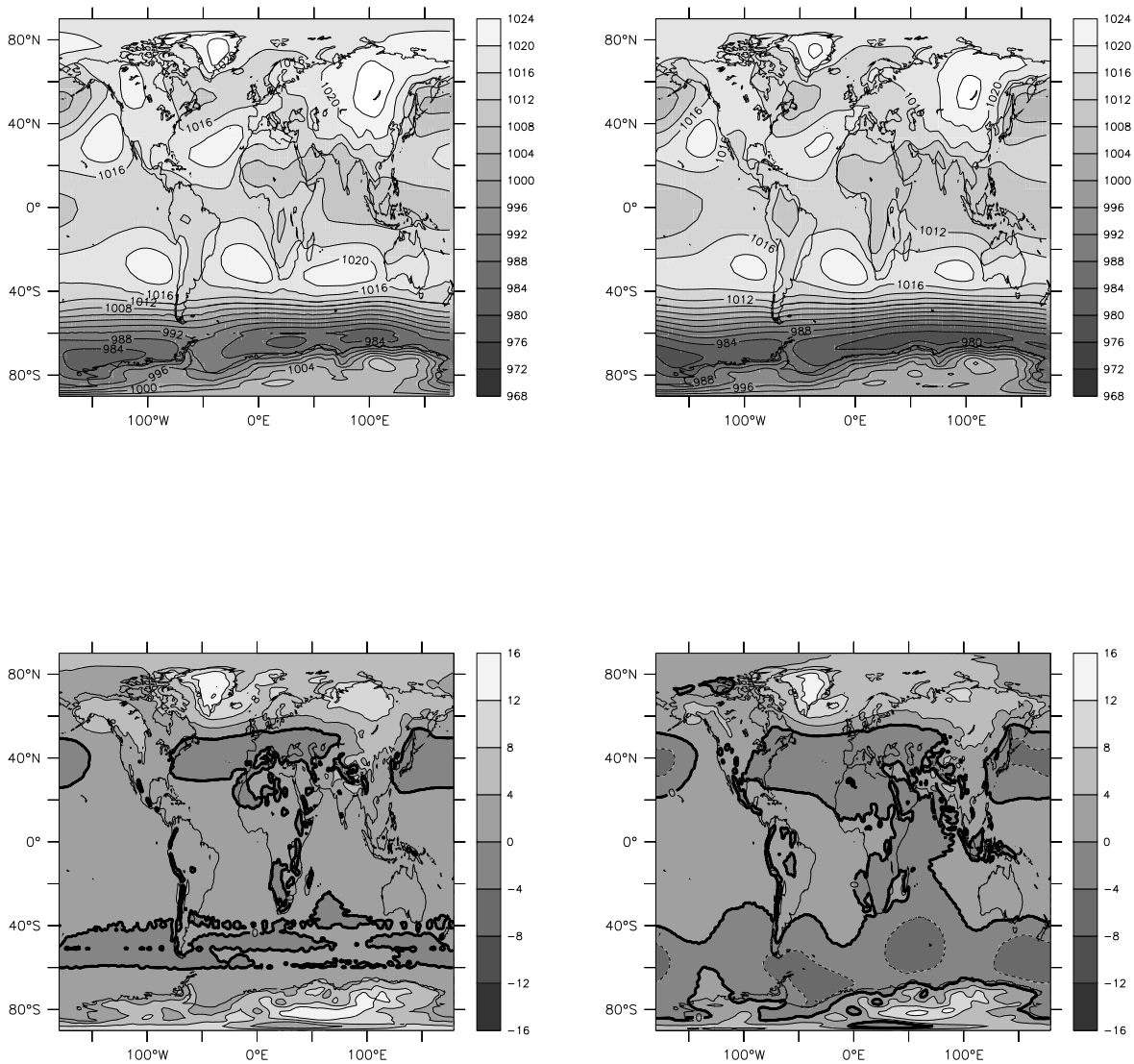

FIG. 3.4 – Global annual mean (1979-93) sea-level pressure in the nudged model (left) and the free model (right). Upper panels in hPa. Lower panel : difference model minus reanalyses, in hPa. Isolines every 4 hPa, dashed isolines for negative values, the 0 isoline is bold.

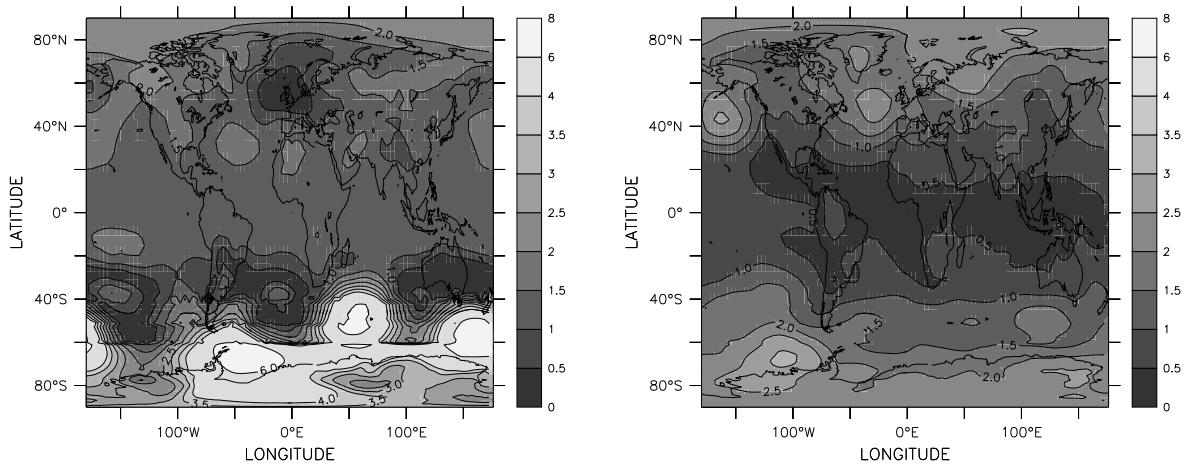

FIG. 3.5 – Module of the difference in mean sea-level pressure between the nudged and the free models (left) and interannual standard deviation of sea-level pressure averaged in the free and nudged models (right). Unit : hPa.

southern atmospheric circulation in the global climate may be emphasized. This aspect, which might be a valuable application of regionally limited nudging of an global climate model, is not further discussed here.

The free model has biases in the northern (low resolution) hemisphere. The surface pressure is too high in the Atlantic and Eurasian Arctic regions and too low in the mid-Pacific region (Figure 3.4). The northern hemisphere biases are not corrected in the nudged model. On the other hand, the biases of the southern mid and high latitudes are very efficiently corrected. This is an expected result in the latitude band where nudging is implemented (40-60°S). This is also not a surprising result at higher latitudes due to the importance for the Antarctic circulation of the synoptic activity at the periphery as discussed in the introduction.

The Antarctic atmospheric circulation

Figure 3.4 shows that the mean SLP in the high southern latitudes is too low in the free model, a bias found in other high resolution models (e.g. Météo-France, 1998) although here it extends to relatively low latitudes. In addition, the zonal, broadly ternary structure of the trough is not sufficiently marked in the free model. The pattern of anomaly with respect to the reanalyses (Figure 3.4) is reminiscent of cases of weak Semi-Annual Oscillation (SAO). In particular, similar anomalies are reported by van den Broeke (2000) during years of weak SAO in long series of meteorological analyses. The anomalies are interpreted as the result of a failure of the circumpolar pressure belt to move north- and westward during the SAO expansion phases. The figure 3.6 shows a maximum of interannual variability reaching more than 3 hPa near the Amundsen Sea sector (90-140°W) of the Antarctic region in both the nudged and the free models, confirmed in the reanalyses. Elsewhere in the Antarctic region,

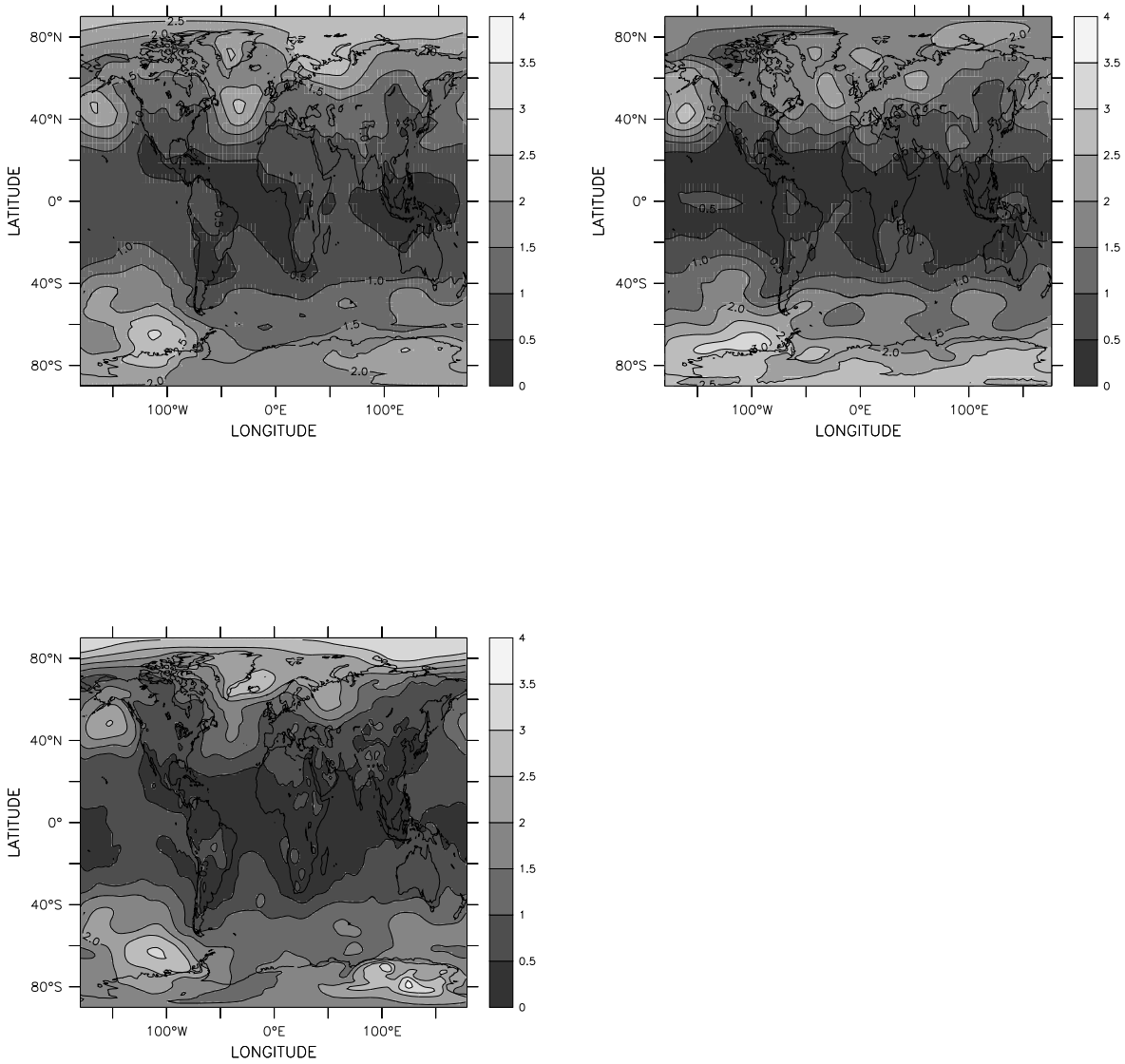

FIG. 3.6 – Interannual standard deviation of sea-level pressure in the nudged and free models and in the reanalyses. Unit : hPa.

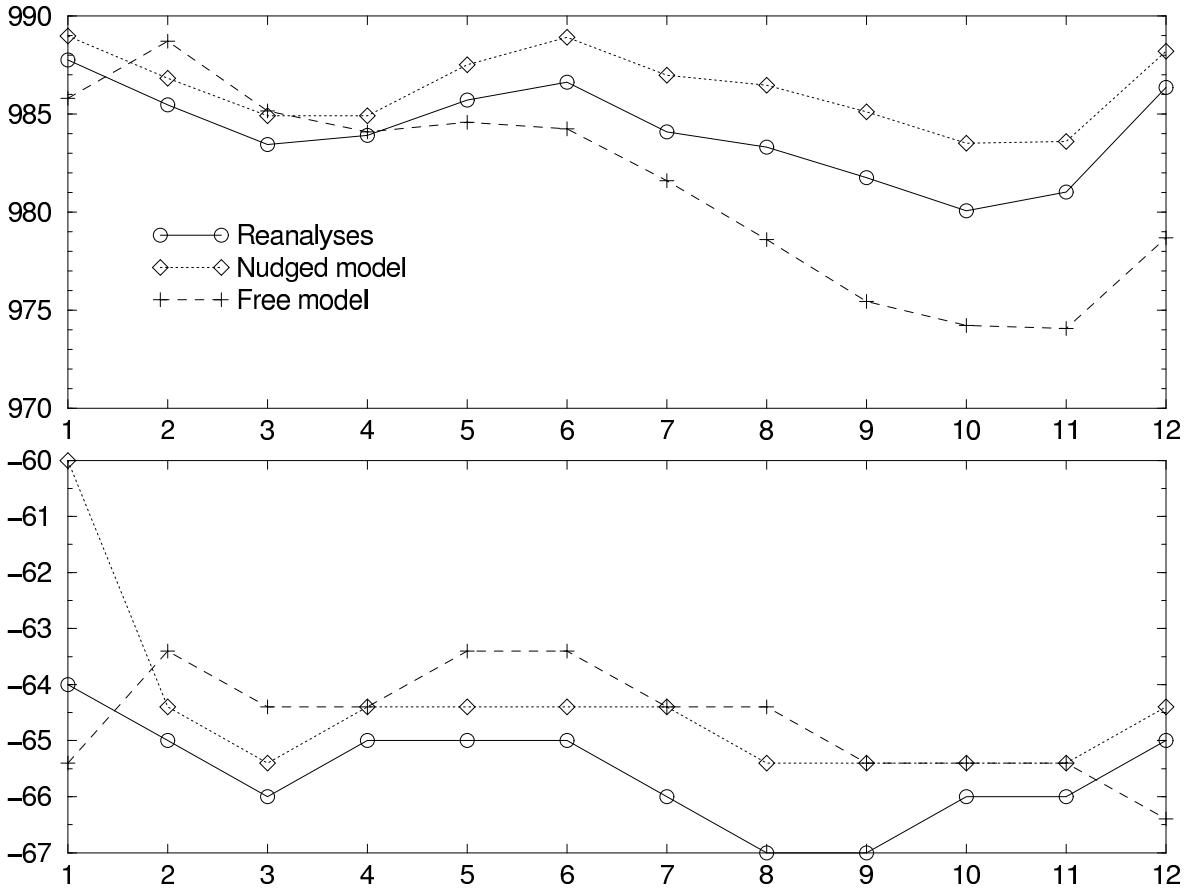

FIG. 3.7 – Annual march of the Antarctic circumpolar through, defined as the minimum of zonally averaged mean sea-level pressure. Upper plot : The pressure in the trough, in hPa. Lower plot : The latitude of the trough, in degree (negative for south).

nudging slightly reduces the interannual variability compared to the free model. This is a direct consequence of the variability being smaller in the reanalyses than in the free model (Figure 3.6). Variability of the Antarctic pressure in the free and nudged models and in the reanalyses is further analyzed in Section 3.3.4.

Figure 3.7, which shows the seasonal march of the Antarctic trough, indicates that much of the zonal-mean pressure bias in the free model (Figure 3.4) is an austral winter and spring bias. This is consistent with a stronger adjustment of the global-mean mass, in response to nudging, in the second half of the calendar year (Figure 3.3). The Antarctic trough and its seasonality are features of the Antarctic climate which AGCMs often fail to reproduce well. For instance, Briegleb et Bromwich (1998) report the results of 2 versions of the NCAR-CCM AGCM. In the older version, the depth of the trough in austral winter and spring is overestimated, very much like in the free model here and in a previous version of the LMDZ model described by Krinner et al. (1997). In the newer version of the NCAR-CCM model, the winter and spring bias is largely corrected but the summer and fall pressure is too low.

The annual march of pressure in the trough in the nudged model is quite reasonable (Figure 3.7). Although the trough is largely too low in the free model, it remains all year long slightly larger in the nudged model than in the reanalyses. This is most probably partially related to a global-mean mass adjustment reported in Section 3.3.3. Also, lateral nudging has a weak impact on the seasonal march of the latitude of the trough (Figure 3.7) which remains on average almost 2 degrees (i.e., 2 grid points) north of the reanalyses results. A similar problem is found in other AGCMs (e.g. Briegleb et Bromwich, 1998). In addition, the spring component of the SAO, the October-December northward migration of the trough after reaching its southernmost position in late winter, is missing in the free model. In this respect, nudging reinforces the SAO.

The pressure extrapolated to sea-level has little significance over the Antarctic ice sheet where the mean surface altitude is about 2000 m. In particular, apparent biases with respect to the reanalyses in the SLP over the East Antarctic continent (Figure 3.4) largely reflect differences in the extrapolation probably related to differences in the surface climate (e.g. temperature). This is confirmed by the 500 hPa geopotential height (Figure 3.8) which is not affected by such extrapolation problems. In the free model, there is no geographical correlation between the geopotential and the SLP biases with respect to the reanalyses above the ice sheet. On the other hand, the circum-Antarctic geopotential biases correlate with the circum-Antarctic SLP biases, together reflecting the barotropic nature of the insufficiently marked ternary structure. This problem is, again, very efficiently corrected in the nudged model.

A relatively large (~20 m, reducing to ~15 m if global mass adjustment is taken into account) geopotential difference with the reanalyses is found on the East Antarctic plateau in the vicinity of the Vostok station (78°27S, 106°52E, 3844 masl). In fact, Bromwich et al. (2000) report that an incorrect station elevation for Vostok has adversely affected the production of the ECMWF reanalyses throughout the reanalysis period. The elevation error is of the order of 60 m. This is more than the apparent geopotential bias mentioned above for the model laterally nudged with the reanalyzed winds and surface pressure, but just about the value reached in the simulation in which the model is laterally-nudged with the surface pressure only (Figure 3.8). This result suggests that the station data at Vostok, and any error therein, can affect the analyzed general circulation as far as the 60°S parallel, except for the surface pressure. Surface pressure may remain unaffected because it is constrained by more numerous observations (from automatic weather stations, buoys, ships, etc.) than the free atmospheric circulation. Bromwich et al. (2000) also report that the 500 hPa geopotential in the reanalyses is too low over much of the Antarctic region. They show that operational analyses (less affected by the altitude error at Vostok) are consistently higher than the reanalyses over the circumpolar ocean, and that at a number of circumpolar stations for which radiosonde data are available, the reanalyses are of the order of 20 m too low at 500 hPa. This is again about the value by which they are lower in the reanalyses than in model nudged with the surface pressure

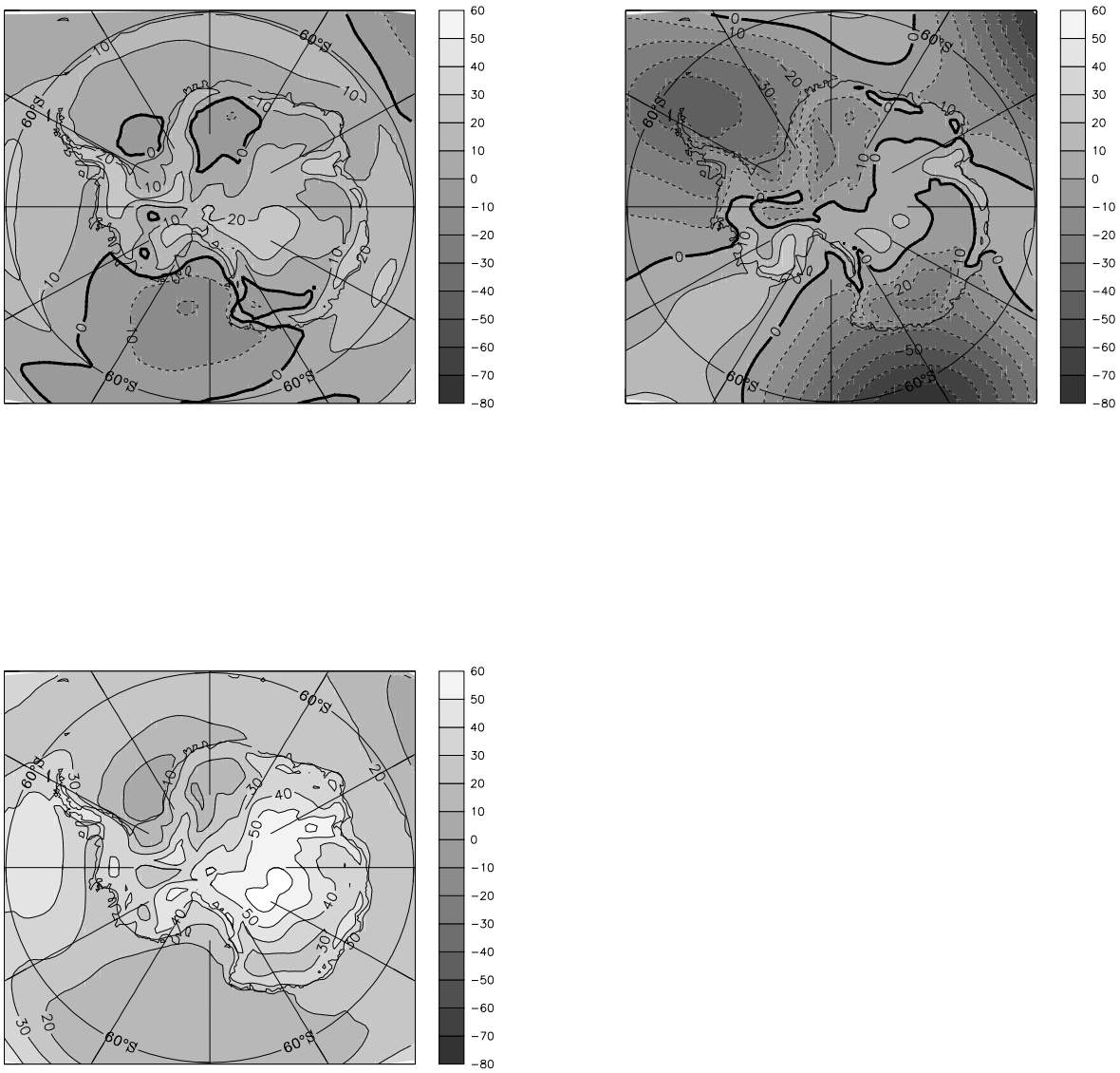

FIG. 3.8 – Difference model minus analyses of annual mean (1979-93) geopotential height at the 500 hPa level in the nudged (upper left), free (upper right) and partially nudged (surface pressure only, lower plot) model. Units : m.

TAB. 3.1 – Monthly surface pressure correlation (undetrended / seasonally detrended) between observations and models or reanalyses.

Station	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
DDU	0.90/0.87	0.97/0.96	0.26/-0.02
D10	0.88/0.85	0.94/0.93	0.34/0.04
DC	0.90/0.82	0.92/0.86	0.35/-0.09
VK	0.88/0.73	0.97/0.91	0.48/0.10
SP	0.84/0.75	0.95/0.90	0.50/0.11
CA	0.89/0.74	0.98/0.89	0.51/0.05

only (Figure 3.8). In the main (pressure and wind) laterally-nudged simulation, the mean difference with the reanalyses has the same sign but is lower. It thus appears that a picture of the Antarctic atmospheric circulation which is to some extent, depending on how nudging is done, corrected for biases which affect the very analyses used for nudging, is provided by the nudged AGCM. Obviously, a globally-nudged model would not bring any correction.

So far, laterally-nudging the Antarctic circulation of an AGCM has proved to bring strong control by the observations in the mid and high southern latitudes. Some added value over the reanalyses used for nudging is also suggested. This is further illustrated when considering monthly and interannual variability of the surface climate at a selection of sites on the Antarctic ice sheet.

3.3.4 Monthly and interannual variability of surface climate in the Wilkes Land sector of the Antarctic ice sheet

Surface meteorological observations are available along a transect in Wilkes Land running from Dumont d'Urville (DDU, 66°40'S, 140o01'E, 30 m above sea-level) at the coast, through D10 (66°40'S, 139°48'E, 240 m), Dome C (DC, 74°30'S, 123°E, 3280 m) and Vostok (VK, 78°27'S, 106°52'E, 3488 m), to South Pole Amundsen Scott (SP, 90°S, 2835 m) (Figure 3.1). Conventional (at manual weather stations, MWS) observations are or have been performed at DDU, VK and SP. Automatic weather stations (AWS) are or have been running at D10, DC, and Clean Air (CA) at the South Pole. The South Pole site will be designated by SP or CA depending on whether MWS or AWS data are used. The DDU station is on a small island near (4 km from) the Antarctic coast. All other stations are on the ice sheet. The records are not complete over the time period 1979-93, either because the stations have not been continuously operational (DC, D10 and CA AWSs, VK MWS) or because the compiled data are not all available to us. Monthly mean MWS data are obtained from the British Antarctic Survey (BAS) data server (http ://www.nerc-bas.ac.uk/icd/metlog). The core of the data base is that of Jones et Limbert (1987), further updated by BAS. The 3-hourly AWS data are obtained from the University of Wisconsin AWS station data server

(http ://uwamrc.ssec.wisc.edu/aws/awsproj.html). They are averaged to produce monthly means when a sufficient number (more than 50%) of 3-hourly data is available. At least 8 years of reasonably sampled monthly mean data, not necessarily the same years everywhere, are available at each site within the 1979-93 period. Correlations computed from these series are thus based on $\sim 10^2$ samples. If monthly-mean data are independent from each other, correlations above $\sim$0.25 and $\sim$0.20 have a chance of less than 5 and 1% (respectively) of being insignificant. Consecutive monthly-mean climate data are not necessarily fully independent. However, autocorrelations on the time series (of either the observations, the analyses or the model results, after the seasonal cycle is removed) suggest that monthly mean climate data are largely independent and that full decorrelation occurs within a two months lag. In fact, a 0.50 correlation with 15 independent samples only would still be significant at the 5% error level. Of the correlations reported here, only the very lowest, below 0.25, may be insignificant. This is confirmed by the fact that correlations between the observations and the mostly stochastic seasonally-detrended variability in the free model are systematically below 0.14 (Tables 3.1, 3.3 and 3.5).

Results from the main (surface pressure and winds) laterally-nudged simulation are presented and discussed, with only some hints from the alternate (surface pressure only) laterally-nudged simulation. The major statements and conclusions would apply to the simulation with nudging limited to surface pressure, although correlations are then generally slightly lower except for surface wind as discussed in Section 3.3.4. Variability and correlations in the reanalyses are also reported for comparison. The reanalyses are in principle forced by the very observations to which they are correlated with. However, observations may be rejected by the assimilation for various reasons, or even simply not available in the archives for assimilation. Yet, in all cases, the observational constraint is very unlikely to be more distant in the reanalyses than in the nudged model.

Surface pressure

Table 3.1 shows the correlations of the monthly mean surface pressure between the observations and the nudged model, the reanalyses and the free model. Figure 3.9 shows the corresponding monthly time series for South Pole. Model and reanalyses grid points close to the location of each site are selected for the calculations. Closeness is not the only criterion of selection. A grid point nearby having a mean elevation closer to the real station elevation may be preferred to the nearest grid point. Differences of elevation of a few tens of meters are nonetheless possible. At D10, on the costal slope of the ice sheet, the difference can reach several hundreds of meters and must be taken into account when comparing mean surface pressure and temperature. However, variances rather than mean values are discussed here, so no correction is applied. A grid point for which the prescribed surface is oceanic is selected for comparison with DDU data, whereas a nearby continental grid point is selected for com-

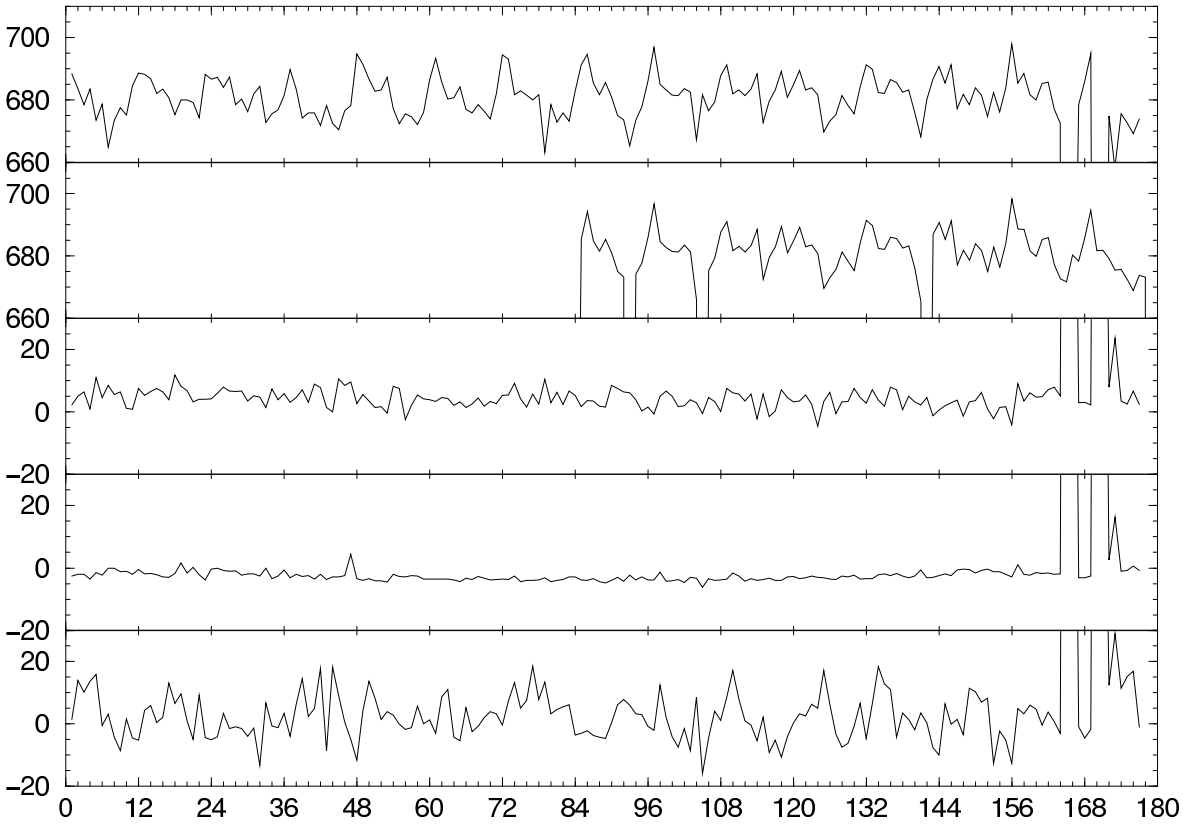

FIG. 3.9 – Time series of surface pressure at South Pole, in hPa. From top to bottom : MWS (Amundsen Scott, SP) observations ; AWS (Clean Air, CA) observations ; Nudged model minus MWS ; Reanalyses minus MWS ; Free model minus MWS. Values outside scale reveal missing observations.

TAB. 3.2 – Observed and ratio of modeled or reanalyzed to observed standard deviation of monthly surface pressure (undetrended / seasonally detrended).

Station (observed std dev in hPa)	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
DDU (5.5/4.7)	1.08/1.03	1.00/0.96	1.53/1.31
D10 (5.5/4.6)	1.10/1.06	0.96/0.98	1.51/1.25
DC (7.2/5.2)	1.03/1.00	1.03/1.10	1.14/1.15
VK (6.8/4.8)	1.06 / 1.03	1.02 / 1.05	1.23 / 1.26
SP (6.7/4.6)	0.95 / 0.91	0.94 / 0.90	1.17 / 1.11

parison with D10 data. In practice, the variability in the observations reported at DDU and at D10 is rather similar, so that different diagnostics at DDU and D10 generally reflect the ocean / continent contrast in the models and in the reanalyses.

Correlations are separately calculated for the MWS (SP) and the AWS (CA) observations at South Pole, in order to show that shorter samples and missing data (Figure 3.9) do not significantly affect the results. On average, the correlations of the observations with the nudged model are high and they do not decrease as distance from nudging increases (Table 3.1). However, the correlations for the free model increase with distance from the coast. This is interpreted as a better ability of the free model to reproduce the mean seasonal cycle of surface pressure as its contribution to the total variance becomes stronger further inland. Correlations between the series detrended for the seasonal cycle are thus also computed and shown in Table 3.1. The detrended correlations mostly reflect the ability to reproduce the chronology of the intraseasonal monthly variability. The detrended correlations, which are consistently insignificant for the free model, are slightly lower than the raw correlations for the nudged model. They appear to somewhat decrease with distance from 60°S, but they remain relatively high even at the South Pole. The detrended correlations are consistently lower for the model than for the reanalyses though.

Table 3.2 compares the model and reanalyses monthly standard deviation of surface pressure

$$s_m(\mathrm{SP}) = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^{M}(\mathrm{SP}(m) - \overline{\mathrm{SP}})^2}{M}}, \tag{3.3}$$

where $\mathrm{SP}(m)$ is the monthly mean surface pressure of month m, M is the number of months in the observations, and $\overline{\mathrm{SP}}$ is the surface pressure averaged over the M months. In Table 3.2, $s_m(\mathrm{SP})$ for the model and reanalyses is normalized by the corresponding standard deviation in the observations, also given in the table. The free model systematically overestimates both the seasonal and the intraseasonal variability. Seasonal and intraseasonal variability, just like interannual variability (Section 3.3.3, Figure 3.6), are very efficiently reduced to reasonable values by lateral nudging. The impact of nudging is larger at the coast but this is also where

TAB. 3.3 – Monthly surface temperature correlation (undetrended / seasonally detrended) between observations and models or reanalyses.

Station	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
DDU	0.96 / 0.76	0.95 / 0.82	0.88 / -0.07
D10	0.94 / 0.74	0.96 / 0.76	0.85 / 0.09
DC	0.94 / 0.62	0.97 / 0.62	0.91 / -0.09
VK	0.97 / 0.54	0.98 / 0.67	0.95 / 0.06
SP	0.96 / 0.37	0.98 / 0.65	0.94 / 0.06

the free model bias is strongest.

Surface temperature

Table 3.3 shows the correlations for surface temperatures. It is reminded that there is no assimilation of analyzed atmospheric temperature in the nudged (and, of course, in the free) model. Surface temperature is observed at elevations of 2 to 3 meters at the stations. This is compared with the 2-meter temperature from the reanalyses and with the temperature in the first layer in the model at approximately 10 meters. In case of strong inversion, the vertical temperature gradient near the surface may reach one or several tenths of degrees per meter. Therefore, the model results may slightly underestimate the variability of temperature in winter on the Antarctic plateau. However, no attempt is made to extrapolate the temperature to 2 meters because uncertainties on the temperature profile may result in just about the same level of error. On the other hand, the 2-meter (extrapolated, as available in the ECMWF archives), rather than the 1st level, reanalyses data are used because this is the level at which surface observations are assimilated. In addition, the 1st level in the ECMWF model used to produce the reanalyses is more than 20 meters above the surface. Series of surface temperature at SP are shown on Figure 3.10.

Undetrended (raw) correlations are higher for surface temperature than for surface pressure. This result mainly indicates that the seasonal cycle is a stronger component of total variance for temperature than for surface pressure, and that the shape (but not necessarily the amplitude) of the seasonal component is relatively well reproduced by even the free model. The raw correlations in the free model are higher inland than at the coast, again reflecting a stronger and well predicted seasonality inland. The raw correlations are consistently high on the ice sheet, and they are not significantly lower for the nudged model than for the reanalyses. On the other hand, the detrended correlations, both for the model and for the reanalyses, are lower with temperature than with surface pressure. The detrended correlations are consistently insignificant for the free model. For the nudged model, they decrease as distance from the coast increases, to finally reach weakly significant values at SP. Figure 3.10 illustrates that at such low correlation level, the amount of reconstructed variability is only weakly larger than

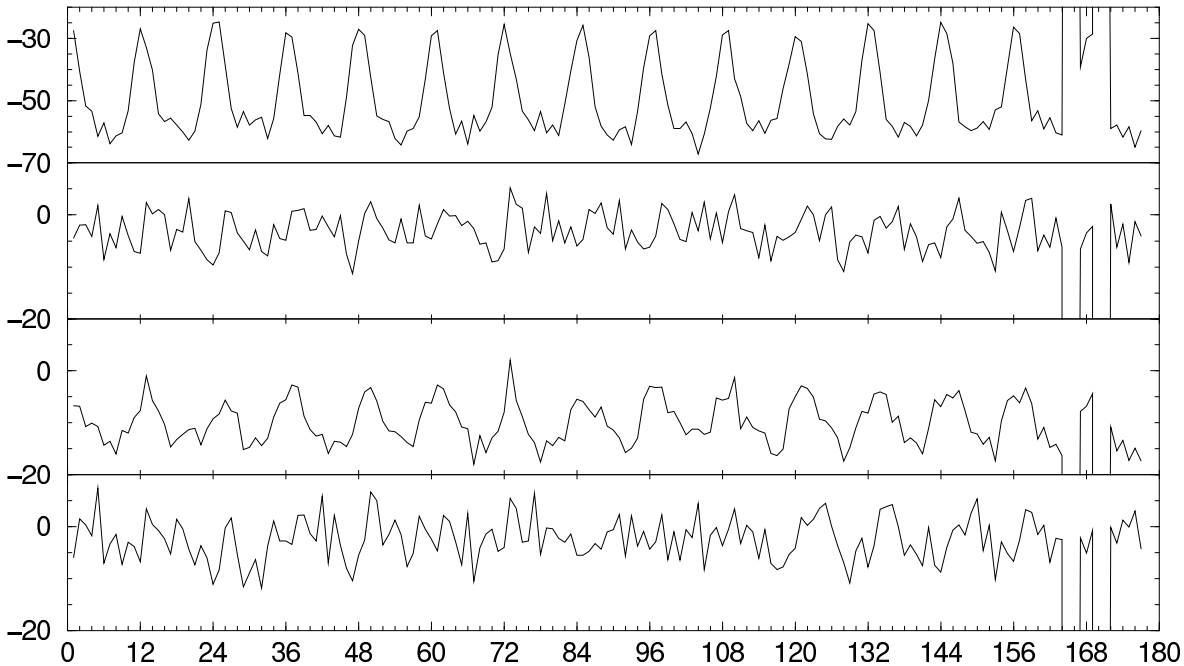

FIG. 3.10 – Time series of surface temperature at South Pole, in °C. From top to bottom : MWS (Amundsen Scott, SP) observations; Nudged model minus MWS; Reanalyses minus MWS; Free model minus MWS. Values outside scale reveal missing observations.

in the free model. The detrended correlations for the reanalyses are also larger at the coast than inland, but scores are similar at all 3 sites on the plateau.

Surface pressure largely reflects the large scale atmospheric dynamics. Surface temperature reflects, in addition, local boundary layer dynamics, atmospheric thermodynamics, radiation, and more generally the components of AGCMs collectively referred to as the physical parameterizations. Therefore, lower correlation scores for temperature than for pressure may indicate that some of the physical parameterizations do not work very well over the Antarctic ice sheet. In fact, it is remarkable that, although dynamic variables are nudged several hundreds of km away and no thermodynamic variable (e.g., temperature) is nudged, the nudged model reproduces the variability of surface temperature at the coast and even on the plateau (at DC, more than 1500 km away from the 60°S parallel) just as well as the reanalyses. This result may be related to the observation of a winter cold bias on the plateau affecting the reanalyses (e.g. Genthon et Krinner, 1998); Figure 3.10 shows that the winter cold bias reaches more than 15°C at SP), which is the signature of an inappropriate treatment of very stable boundary layers in the ECMWF AGCM. Better accounting of the boundary layer in the LMDZ AGCM due to specific tuning work (Krinner et al., 1997) probably compensates for a lesser constraint by the observations. However, this does not appear to be sufficient to compensate for distance so far as SP. Lower scores for SP and to some extent for VK than for DC might also be related to a larger exposure to air masses from the west (e.g. Hogan et al., 1982) inducing a different

TAB. 3.4 – Observed and ratio of modeled or reanalyzed to observed monthly surface temperature standard deviation (undetrended / seasonally detrended).

Station (observed std dev in °C)	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
DDU (5.9 / 2.0)	1.12 / 1.11	1.05 / 1.09	1.03 / 0.97
D10 (5.9 / 2.1)	1.04 / 1.25	1.33 / 1.52	0.91 / 1.10
DC (12.5 / 2.8)	0.80 / 1.11	0.97 / 0.93	0.80 / 1.10
VK (13.4 / 2.7)	0.86 / 0.84	1.02 / 0.79	0.82 / 0.89
SP (12.1 / 2.5)	1.00 / 0.93	1.17 / 0.76	0.98 / 1.00

sensitivity to lateral nudging.

Nudging tends to slightly increase both the raw and detrended standard deviation everywhere (Table 3.4). It generally but not systematically brings the model in better agreement with the observation. In addition, the reanalyses do not perform better than the nudged model, or even than the free model, in reproducing the observed amplitude of variability.

Surface wind

Observed surface winds are available to us at AWS, that is at D10, DC and CA (SP AWS). Surface wind over the Antarctic ice sheet is determined both by the synoptic activity and by the surface temperature inversion which, combined with topography, induces katabatic flows. The katabatic contribution is largest in those coastal regions where not only gravity forcing is large (slopes) but also the flow is channelled and concentrated (valleys). DDU and D10 are well known sites of strong katabatic winds. Winds are weaker and show less directional constancy on the plateau (King et Turner, 1997). Observations of surface winds are reported at an elevation of about 3 meters at AWS. This is compared with the 10-meter wind from the reanalyses (as available in the ECMWF archives) and wind in the lowest layer in the models, also at about 10 meters. In a neutral surface layer with a surface roughness length of 0.1 mm (typical of polar snows according to King et Turner (1997), wind is about 10% larger at 10 m than at 3 m. Model and reanalysis winds are thus expected to be slightly larger than observed. Variability could also be somewhat stronger but correlations should not be significantly affected. Like for surface temperature, scores for surface wind reconstruction should be sensitive to the quality of the physical parameterizations.

Both the reanalyses and the nudged model reproduce the wind much less well than the other surface climate variables (Table 3.5). The correlations are barely or not significant anywhere for the seasonally detrended variability, except at CA in the reanalyses. The correlations remain moderate when the seasonal cycle is included. The scores are consistently and surprisingly low at DC. In fact, the cross correlation of the reanalyses and the nudged model over the period for which the observations are available at DC reaches 0.36. This is weakly

TAB. 3.5 – Monthly surface wind correlation (undetrended / seasonally detrended) between observations and models or reanalyses.

Station	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
D10	0.61 / 0.31	0.39 / 0.16	0.49 / 0.01
DC	0.16 / 0.15	0.10 / 0.19	0.15 / 0.10
CA	0.50 / 0.15	0.71 / 0.55	0.35 / -0.14

TAB. 3.6 – Observed and ratio of modeled or reanalyzed to observed monthly surface wind standard deviation (undetrended / seasonally detrended).

Station (observed std dev in m s^{-1})	LMDZ nudged	Reanalyses	LMDZ free
D10 (1.61 / 1.20)	0.78 / 0.41	0.59 / 0.68	0.81 / 0.39
DC (0.64 / 0.59)	1.44 / 1.40	1.47 / 1.09	1.38 / 1.29
CA (0.77 / 0.65)	1.09 / 0.70	1.02 / 0.75	1.32 / 0.79

significant but much higher than the respective correlations with the observations, suggesting that a common cause may be contributing to limit the performance of the nudged model and the reanalyses at DC. For the model nudged with surface pressure only, both the raw and undetrended correlations with the observations rise to 0.25. They also significantly increase at CA (0.62 / 0.37. The impact at D10 is much less). One should not draw strong conclusions here but there is a hint that, in addition to a basic difficulty to reconstruct surface wind compared to surface pressure or temperature, the nudged model may be adversely affected by biases in the nudging variables. The problem is reduced when the winds are not used, and this is reminiscent of consequences on nudged model results of the Vostok bias in the reanalyses discussed in Section 3.3.3.

The nudged model, and even the free model for the undetrended variability, perform better than the reanalyses at D10. When nudging is limited to surface pressure, the nudged model does better at DC and slightly less well at CA. These results may again support that more care fully adjusted surface physics in the LMDZ AGCM than in the reanalyses to some extent compensate for distant constraint by observations.

The amplitude of variability of the surface wind (Table 3.6), like the mean wind itself (not shown), is lower on the plateau than at the coast. The observed raw monthly standard deviation (s_m(SW)) is underestimated by the models and the reanalyses at the coast and overestimated at DC. At CA, the raw variability is also overestimated in the free model but this is corrected by nudging. The detrended standard deviation is underestimated at the coast and at CA but over estimated at DC. Nudging does not improve the detrended model results.

The general picture emerging for surface wind is that the reanalyses are not superior to the nudged model. However, and unfortunately, no one should really be encouraged to use either the reanalyses or the results of the nudged model to reconstruct monthly variability as

observed in the real world. The variability of surface wind appears to be a stringent test for climate models, most probably of the physical parameterizations in these models.

3.3.5 Summary and conclusions

A simple and inexpensive method to limit Antarctic atmospheric circulation biases related to lower latitude circulation deficiencies and to force realistic chronological variability in AGCMs has been described and tested in the LMDZ model. The method consists in nudging analyzed dynamical variables, here the surface pressure and the wind in the atmospheric column from the ECMWF reanalyses, along the periphery of the Antarctic region. This method is termed lateral nudging. Here, nudging is done at 3 parallels near 60, 50 and 40°S, although experiments (not reported here) indicate that the constraint on the two lower latitudes is not essential for the Antarctic circulation itself. Nudging is performed without relaxation. The cost of the method in terms of manpower for implementation, of additional computing cost and of volume of manipulated data is very reasonable. The method should be straightforwardly applicable to other AGCMs. It may also be applicable to other regions of interest although the broadly circular symmetry of the Antarctic ice sheet and the lack of continent along the 60°S parallel make it particularly appropriate and easy to implement for the Antarctic region. To a large extent, lateral nudging may be regarded as a method to apply a same tool, an AGCM, to climate studies for which AGCMS are generally designed, as well as to regional studies more traditionally dedicated to limited area models.

The free (without nudging) model performs relatively well in the Antarctic region, yet a number of biases are noted. The Antarctic trough is too deep in austral spring and summer, and its ternary zonal structure is not sufficiently marked. This is very efficiently corrected by lateral nudging. In addition, the trough is placed 2° north of its position in the reanalyses, and this is not corrected by nudging. The 500 hPa geopotential in the free model shows biases consistent with the surface pressure biases. A 500 hPa geopotential discrepancy between the reanalyses and the nudged model is located over the East Antarctic plateau near the Vostok station. In fact, this difference reflects a bias in the reanalyses rather than in the model. In this respect, the nudged model may be viewed as providing, in response to lateral nudging, a corrected version of the reanalyzed Antarctic circulation. The correction brought by the nudged model is only partial when full (surface pressure and winds) nudging is performed. The magnitude of the correction is just about the estimated error in the reanalyses when nudging is limited to surface pressure. More generally, the Antarctic 500 hPa geopotential is a few decameters higher in the nudged model than in the reanalyses, a result which is also interpreted as a bias of the reanalyses corrected in the nudged model.

Nudging in the mid- and high southern latitudes affects the atmospheric circulation in the northern hemisphere, although as expected much less than in the Antarctic region. The nudged simulation gives hints of interhemispheric teleconnection through atmospheric bridge.

However, the model configuration, with a stretched grid to increase resolution over the Antarctic region at the expense of, particularly, the northern mid-latitudes, is not appropriate to further address such a topic here. Nudging tends to decrease variability in the mid and high southern latitudes, including over the Antarctic continent.

Comparison of model results with observed monthly times series of surface climate variables shows that nudging does bring significant monthly chronological control even in the interior of the ice sheet more than 3000 km away from the nudged latitudes. The amplitude of the mean monthly variability is also generally improved. As expected, the chronology and variability are generally better reproduced by the reanalyses, which are constrained by the very data they are compared to, or by other observations nearby. Yet, the nudged model performances are not much lower than the reanalyses, even in the interior of the ice sheet far away from nudging. There are cases in which the nudged model does just as well (e.g. surface temperature on the high plateau) or even better (surface wind at the coast) than the reanalyses. This is possible in spite of a lesser control by the observations, if aspects of the physics which determine the surface variables are more accurately reproduced in the LMDZ than in the ECMWF model. Indeed, the LMDZ model was relatively finely tuned for surface polar climate (Krinner et al., 1997) and, in particular, stable boundary layer physics were significantly adjusted.

Why would someone want a reconstruction of the Antarctic atmospheric circulation which is not consistently better than the reanalyses, when the reanalyses are available? Obviously, one may be interested by the aspects which can be better reproduced, or "corrected", in a nudged model, but the prospect goes beyond that. Sensitivity experiments and tentative improvements of an AGCM may be realized at a lesser cost since shorter simulations may be sufficient to characterize variability when chronological time series rather than statistics need to be verified. Realistically constraining the peripheral atmospheric circulation may simplify the search and correction of deficiencies in the interior of the domain of interest. It may also reveal and allow the study of teleconnections between the nudged regions and the rest of the world, not limited to the Antarctic region. Variability and trends in the analyses used to nudge a model may tentatively be confirmed in the nudged model, and the causes (e.g. local changes in the boundary conditions versus changes of the lateral circulation) may be searched for. In the Antarctic region, variability and trends of interest include, e.g., the Antarctic Circumpolar Wave, or the mass balance of the ice sheet in relation to sea-level.

Finally, the data bases which have been archived and made available from analyses and reanalyses, which include not only the analyzed (pressure, wind, temperature, etc.) but also the predicted (precipitation, evaporation, etc.) variables, are large but they do not cover all possible needs. In particular, no information on the chemical composition of the atmosphere is provided. Atmospheric tracers and chemistry modules are increasingly coupled to AGCMs, including to the AGCM used here (Cosme et al., 2002). Nudging may be used to force a realistic

circulation and chronology in order to better compare the simulated and observed time series of species. This has been done with global nudging (Feichter et Lohmann, 1999; Hourdin et Issartel, 2000). Because it is inexpensive and leaves freedom to the model physics in the region of interest, lateral nudging should also be considered. These are possible applications for which we have developed the method and which we intend to approach in the future.

Chapitre 4

Evaluation du modèle

4.1 Introduction

La version «soufre» de LMD-ZT que nous avons mise en œuvre n'était pas encore validée au début de ce travail de thèse. La première étape a donc été d'évaluer ses performances, en profitant notamment de ce qui a motivé cette étude : l'obtention récente, par le LGGE, de mesures de DMS et de DMSO à Dumont d'Urville, qui viennent compléter celles déjà existantes de sulfate et de MSA. Une simulation de 7 ans, couvrant les années 1993 à 1999, a été réalisée. Seuls les résultats des 5 dernières années (1995-1999) sont considérés par la suite. Les 2 premières années servent à initialiser les concentrations atmosphériques des espèces, à partir d'une atmosphère vide de traceurs. Les flux océaniques de DMS sont ceux fournis par Kettle et al. (1999), et sont prescrits. Les conditions aux limites utilisées pour les températures de surface de la mer et l'extension de la glace de mer proviennent des données GISST (Global sea-Ice and Sea Surface Temperature), version 2.3b (Rayner et al., 1996), du Met Office. Le modèle est forcé latéralement comme il est décrit au chapitre 3.

Ce chapitre présente la confrontation des résultats de cette simulation à des observations et à des résultats d'autres modèles. Dans un premier temps (section 4.2), les cycles saisonniers simulés par le modèle sont comparés aux observations de DMS (4.2.2), de DMSO (4.2.3), de SO_2 (4.2.4), et d'aérosols : sulfate non marin et MSA (section 4.2.5). Dans la section 4.3, les concentrations du sulfate et du MSA dans la neige, simulées par le modèle, sont confrontées à celles mesurées en différentes régions Antarctiques. Les flux de dépôt sont également discutés. Dans la section 4.4, les cycles saisonniers simulés par le modèle sont comparés à ceux simulés par d'autres modèles dont des résultats à moyenne et haute latitude Sud ont été publiés. Enfin, dans la section 4.5, la variabilité temporelle produite par le modèle est comparée à celle observée. Dans ce chapitre ne figurent pas de considérations sur le rapport MSA/sulfate, celles-ci étant intégralement présentées dans le chapitre 8 consacré aux origines des espèces soufrées en Antarctique.

TAB. 4.1 – Ensemble des mesures existantes d'espèces soufrées, qui couvrent au moins une période d'environ une année de manière continue.

Stations	Espèces	Périodes	Références
Hautes latitudes			
Dumont d'Urville	DMS	Dec. 1998 -	a,c
(140°01'E, 66°40'S)	DMSO	Dec. 1998 -	a,c
	SO_2	Dec. 1998 -	a,c
	sulfates(p)	Mar. 1991 -	b,c
	MSA(p)	Mar. 1991 -	b,c
Halley	sulfates(p)	Jan. 1991 - Jan. 1993	b
(26°19'W, 75°35'S)	MSA(p)	Jan. 1991 - Jan. 1993	b
Mawson	sulfates(p)	Feb. 1987 - Jan. 1992	d
(62°30'E, 67°36'S)	MSA(p)	Feb. 1987 - Jan. 1992	d
Neumayer	sulfates(p)	Mar. 1983 - Dec. 1994	b
(8°15'W, 70°39'S)	MSA(p)	Mar. 1983 - Dec. 1994	b
Palmer	sulfates(p)	Apr. 1990 - Jun. 1991	d
(64°03'W, 64°46'S)	MSA(p)	Apr. 1990 - Jun. 1991	d
Moyennes latitudes			
Iles d'Amsterdam	DMS	Nov. 1996 - Oct. 1999	e
(77°30'E, 37°50'S)	DMSO	Jan. 1997 - Oct. 1999	e
	SO_2	Mar. 1989 - Jan. 1991	f
Cape Grim	DMS	Nov. 1988 - Mar. 1993	g
(144°41'E, 40°41'S)	SO_2	Oct. 1990 - Mar. 1993	h

A Neumayer et Dumont d'Urville, la période Nov. 1991 - Oct. 1992 a été exclue des calculs à cause d'une contamination significative due à l'éruption volcanique du Pinatubo (Legrand et Pasteur, 1998). A Cape Grim, les prélèvements sont sélectionnés selon des critères particuliers (voir texte).
Références : a : Jourdain et Legrand (2001), b : Minikin et al. (1998), c : Jourdain (2001), d : Savoie et al. (1993), e : Sciare et al. (2000a), f : Putaud et al. (1992), g : Ayers et al. (1995), h : Ayers et al. (1997).

4.2 Le cycle saisonnier

4.2.1 Description des données d'observation

Jusqu'à très récemment, seules les espèces soufrées sous forme aérosol (sulfate et MSA) avaient été mesurées de manière continue à l'échelle de l'année en Antarctique. Et ces mesures ne sont pas très répandues, puisque seulement 5 stations Antarctiques fournissent un jeu de données couvrant au moins une année. Il s'agit de Dumont-d'Urville, Halley, Neumayer (Minikin et al., 1998), Mawson, et Palmer (Savoie et al., 1993). Les mesures continues de composés soufrés gazeux en Antarctique sont encore plus rares puisqu'elles n'existent qu'à Dumont d'Urville (Jourdain et Legrand, 2001; Jourdain, 2001). A plus basse latitude, 2 stations fournissent un tel jeu de données : l'Ile d'Amsterdam (Sciare et al., 2000a; Putaud et al., 1992) et Cape Grim (Ayers et al., 1995, 1997). Les coordonnées géographiques de ces stations, les informations sur les espèces mesurées et périodes couvertes, et les références associées sont détaillées dans la table 4.1. A la station de Pôle Sud, des données pour le sulfate (Tuncel et al., 1989;

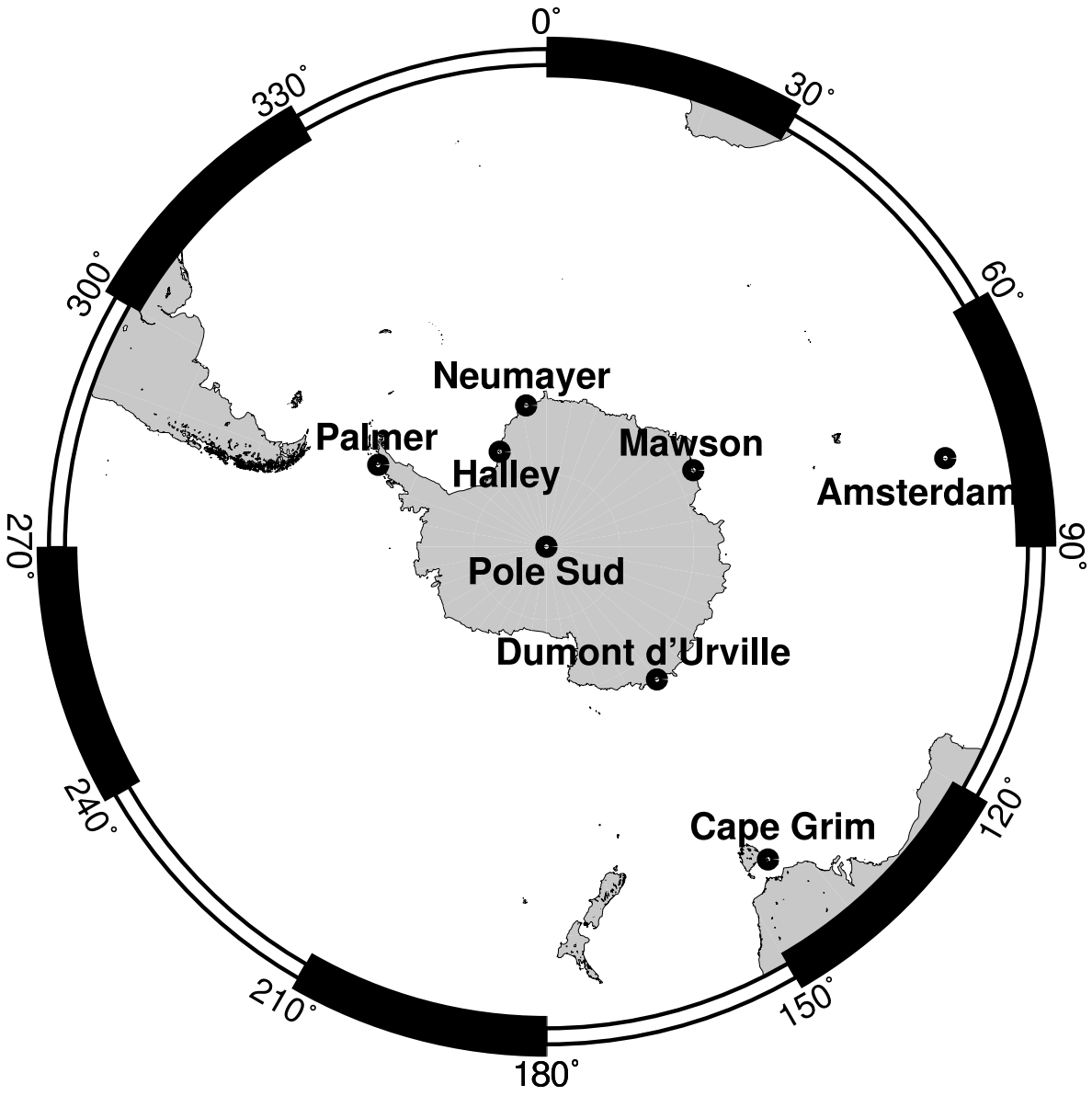

FIG. 4.1 – Stations des moyennes et hautes latitudes Sud auxquelles le cycle saisonnier d'espèces soufrées a été observé.

Cunningham et Zoller, 1981; Harder et al., 2000; Arimoto et al., 2001) et le MSA (Arimoto et al., 2001) existent pour les saisons d'été et d'hiver, mais sans continuité des données. La localisation de l'ensemble de ces stations est présentée sur la figure 4.1.

Les auteurs des mesures déconvoluent les composantes «non marine» et «sel de mer» du sulfate selon une méthode propre à chaque site : cela est d'ailleurs parfois complexe (e.g. Jourdain et Legrand, 2002) et constitue un facteur d'incertitude supplémentaire dans l'estimation du sulfate non marin. Les périodes de trop forte contamination, par exemple la période entre novembre 1991 et octobre 1992 à Dumont d'Urville et Neumayer, perturbée par l'éruption du Pinatubo (Legrand et Pasteur, 1998), sont retirées de la série. D'autre part, à Cape Grim, seuls les prélèvements d'air marin sont pris en compte, sélectionnés selon la direction du vent (entre 190 et 280°) et la concentration de CCN ($<$600 cm^{-3}).

4.2.2 Le DMS

La comparaison des rapports de mélange du DMS observé et simulé à Dumont d'Urville est présentée sur la figure 4.2. Le cycle saisonnier bien marqué est bien reproduit par le modèle, et les rapports de mélange sont correctement simulés : pour 11 mois de l'année, l'erreur entre le résultat du modèle et la plus proche observation (i.e. le bon coté de la barre d'erreur des mesures, qui représente ici la variabilité interannuelle) est en-deçà d'un facteur 2. Les concentrations sont surestimées en été et sous-estimées en hiver. La figure 4.2 montre que l'amplitude des variations été/hiver des concentrations de DMS simulées est liée à celle des flux de DMS océanique au point de grille du modèle qui correspond à la station, ce qui suggère que la déficience (toute relative) du modèle est due aux émissions prescrites. Rappelons que ces émissions proviennent du travail de Kettle et al. (1999), qui ont réuni toutes les mesures de concentrations de DMS océanique existantes (et considérées comme valides) pour dresser des cartes globales de concentrations océaniques de DMS mois par mois. Ces auteurs soulignent le petit nombre de mesures réalisées dans l'océan circum-Antarctique. La conséquence est une grande incertitude dans les flux de DMS autour de l'Antarctique. A plus basse latitude, où les concentrations de DMS dans l'eau ont été mesurées plus fréquemment, les flux sont mieux contraints et le modèle reproduit mieux les cycles saisonniers du DMS atmosphérique. Ceci est illustré sur la figure 4.3 qui montre les comparaisons entre les observations et la simulation à l'Ile d'Amsterdam et à Cape Grim.

En outre, les mesures de Dumont d'Urville présentent une variabilité interannuelle très significative, comme le montrent les barres d'écarts-types sur la figure 4.2. Le modèle reproduit mieux les observations de l'hiver 2001 (représentées en première approche par l'extrémité inférieure des barres d'erreur) que celles de l'hiver 1999 (extrémité supérieure des barres d'erreur). La charge élevée de DMS pendant l'hiver 1999 pourrait être liée à des conditions de glace de mer relativement exceptionnelles au large de Dumont d'Urville à cette période (Jourdain et Legrand, 2001). En effet, des émissions intenses de DMS ont déjà été observées

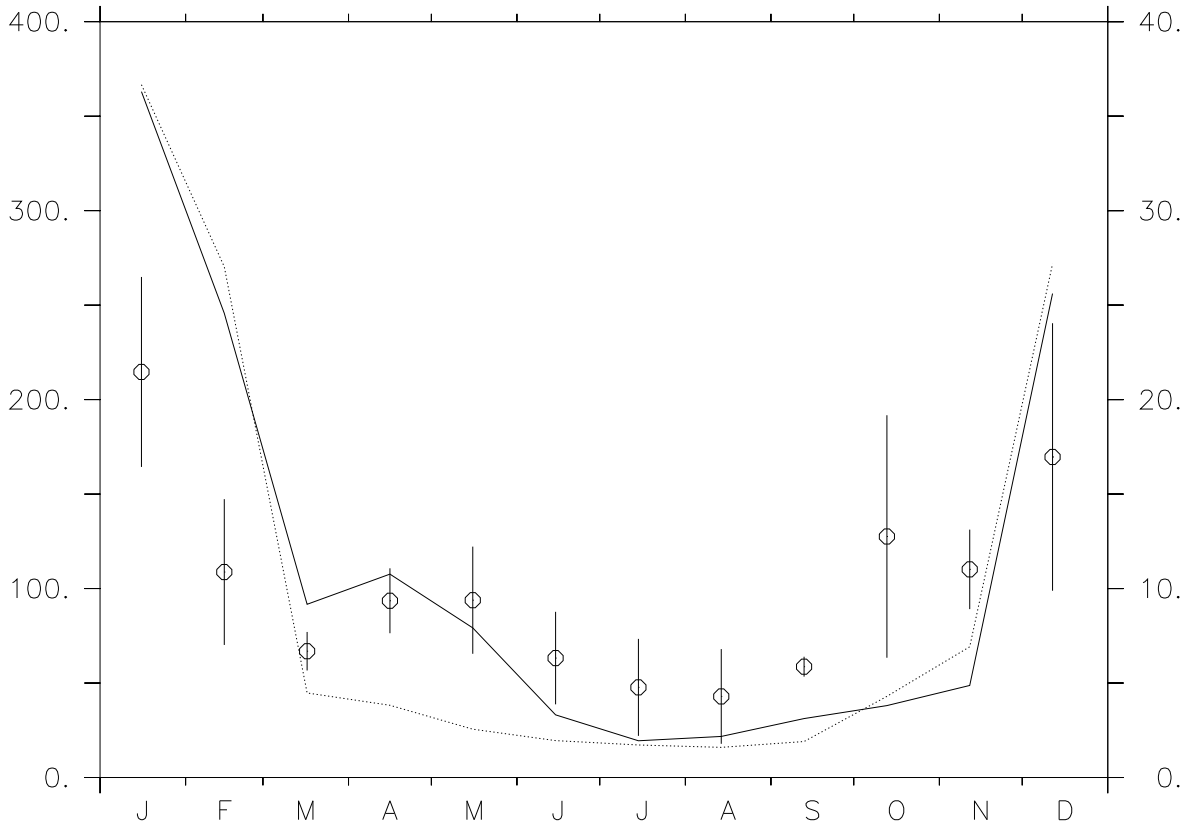

FIG. 4.2 – Variations saisonnières du DMS (pptv, axe de gauche) à Dumont d'Urville. Les cercles ouverts représentent les observations (Jourdain et Legrand, 2001; Jourdain, 2001). Les barres d'erreur symbolisent les écarts-types interannuels, témoins de la variabilité interannuelle. Le résultat de simulation est en ligne continue. La ligne discontinue represente le flux océanique de DMS local dans le modèle (mgS m^{-2} $jour^{-1}$, axe de droite).

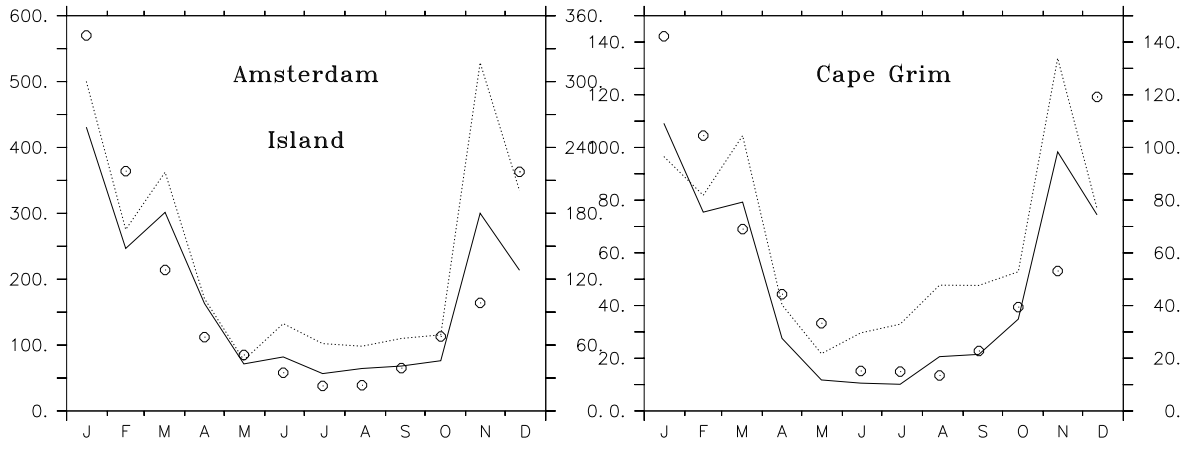

FIG. 4.3 – Comme la figure 4.2 pour l'île d'Amsterdam (observations de Nguyen et al. (1990); Sciare et al. (2000a)) et Cape Grim (Ayers et al., 1995).

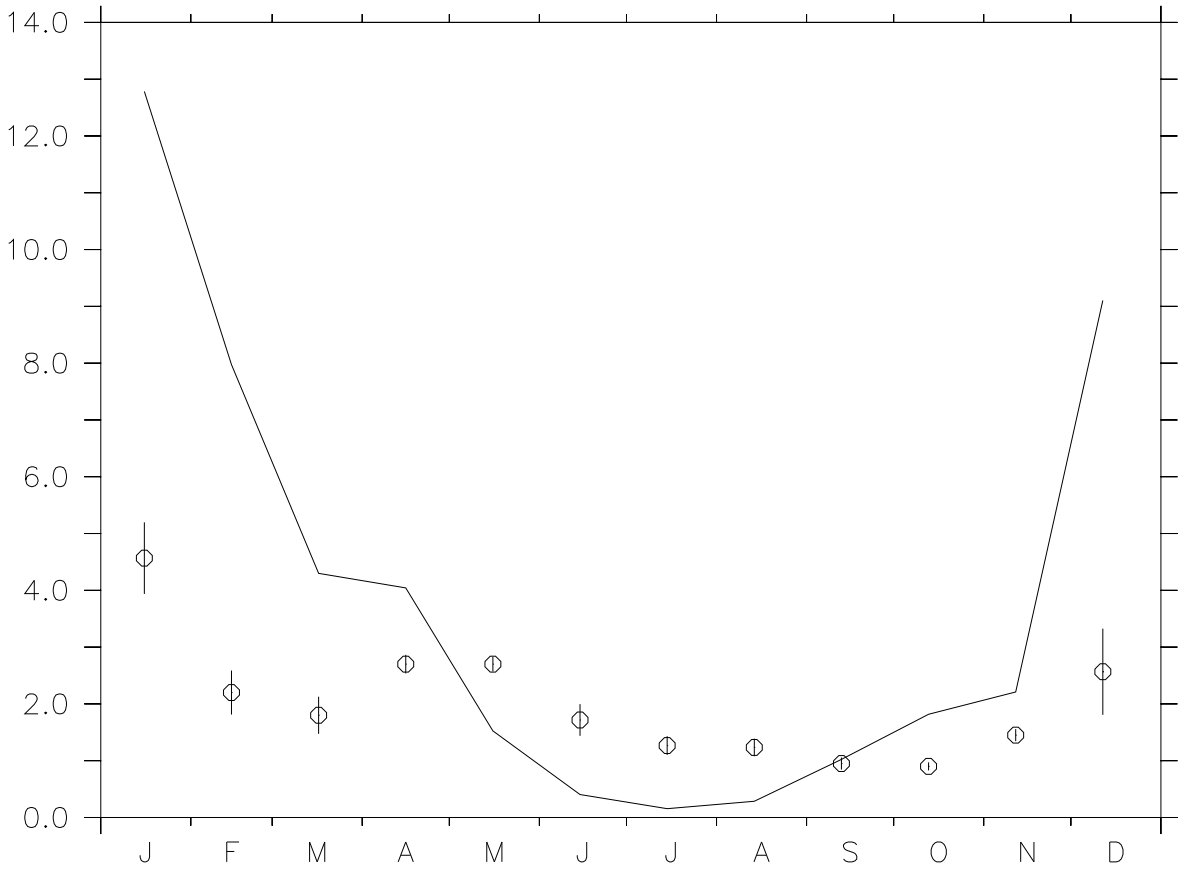

FIG. 4.4 – Variations saisonnières du DMSO (pptv) à Dumont d'Urville. Les cercles ouverts représentent les observations (Jourdain et Legrand, 2001; Jourdain, 2001). Le résultat de simulation est en ligne continue.

en présence de glace de mer (Kleefeld, 1998; Curran et al., 1998a; Inomata et al., 1997, e.g.). Un test de sensibilité sur les sources de DMS, présenté au chapitre 6, révèle que les concentrations atmosphériques de DMS dans les régions côtières Antarctiques sont extrêmement sensibles aux conditions de glace de mer.

Les flux de DMS n'ont cependant pas le monopole du contrôle du cycle saisonnier du DMS à Dumont d'Urville : au cours des mois d'avril-mai, les concentrations simulées présentent un épaulement caractéristique, absent dans le cycle du flux local, mais présent dans les observations (figure 4.2). Clairement, cet épaulement est dû aux processus physico-chimiques du cycle du soufre autres que les émissions, qui prennent ainsi leur part de responsabilité dans le cycle annuel du DMS.

4.2.3 Le DMSO

Dumont d'Urville

Comme le DMS, le DMSO (gaz) n'a été mesuré de manière continue sur une année au moins qu'à Dumont d'Urville (Jourdain, 2001). Rappelons que le DMSO est (dans le modèle) exclusivement produit par la voie d'addition de la réaction du DMS avec OH, et que les champs d'OH sont prescrits. La comparaison des mesures moyennées mensuellement sur 3 ans avec le résultat du modèle fait l'objet de la figure 4.4. Le modèle sous-estime les valeurs d'hiver, ce qui est cohérent avec les résultats analogues pour le DMS ; *a priori*, cet écart pourrait être mis sur le compte des émissions de DMS. Il semble cependant que le modèle sous-estime plus radicalement les concentrations de DMSO que celles de DMS, notamment parce que la variabilité interannuelle observée est moindre pour le DMSO. Ceci suggère que les émissions de DMS ne sont pas la seule raison du désaccord. Une explication possible pourrait invoquer l'absence dans le modèle d'une réaction d'oxydation du DMS par l'oxyde de brome (BrO) (Toumi, 1994). Le rôle de cette réaction dans l'atmosphère est actuellement mal quantifié, car l'abondance du BrO dans l'atmosphère reste un paramètre incertain. Les concentrations de BrO sont faibles et fréquemment situées sous la limite de détection des appareils de mesure. Cependant, prescrire un rapport de mélange de BrO de seulement 1 pptv dans la couche limite du modèle modifie sensiblement le taux d'oxydation du DMS à l'échelle globale, et particulièrement au niveau des pôles (Boucher et al., 2003).

Le modèle surestime les valeurs d'été d'un facteur 3 environ alors que les concentrations de son précurseur, le DMS, sont mieux simulées. Grâce à Davis et al. (1998) et Sciare et al. (2000a), auteurs de campagnes de terrain pour l'étude de la chimie du DMS respectivement à Palmer (Antarctique) et l'île d'Amsterdam (océan Indien), nous savons qu'il est très probable que le DMSO soit efficacement capté par les particules environnantes pour être détruit, et que c'est un puits significatif de DMSO (gaz). Ce DMSO est ensuite en grande partie oxydé pour former du MSA (Legrand et al., 2001). Sciare et al. (2000a) suggèrent qu'à l'île d'Amsterdam, ce processus est d'une efficacité similaire à l'oxydation du DMSO par le radical OH en phase gaz. Si cette estimation est valable à Dumont d'Urville, les concentrations de DMSO simulées seraient à diviser par 2, ce qui conduirait à un meilleur accord avec les mesures. Ce processus n'est pas pris en compte "en routine" dans le modèle, car sa cinétique est encore mal connue à l'échelle globale. Mais pour explorer son impact potentiel sur la concentration de DMSO (et de MSA, voir la section 4.2.5) à Dumont d'Urville, 4 expériences ont été réalisées en considérant une perte hétérogène de DMSO, en plus des puits déjà considérées dans le modèle. Les 4 simulations diffèrent par la paramétrisation de ce puits de DMSO, proposée respectivement par (1) Legrand et al. (2001), (2) Davis et al. (1998), (3) Sciare et al. (2000a), (4) Legrand et al. (2001) modifiée (le détail de la modification est donnée et justifiée plus loin dans le texte). L'ensemble de ces formulations est reporté dans le tableau 2.2 du chapitre 2, page 30 . Les formulations (1) et (3) ont une dépendance à la concentration d'OH. Les formulations

TAB. 4.2 – Rapports de mélange du DMSO et du MSA (pptv) à Dumont d'Urville en Janvier 1995, dans les observations (colonne Obs.), la simulation de référence (Ref.), avec une réaction additionnelle (voir texte) paramétrisée selon Legrand et al. (2001) (1), Davis et al. (1998) (2), Sciare et al. (2000a) (3), et Legrand et al. (2001) modifiée (4, voir texte).

	Obs.	Ref.	(1)	(2)	(3)	(4)
DMSO	3.5	10.4	0.2	0.2	1.0	2.8
MSA	13.4	10.3	22.0	20.4	11.3	14.8
DMSO/MSA	0.25	1.0	0.05	0.06	0.17	0.19

(1), (2) et (4) dépendent de la surface d'aérosol sec. Dans la formulation (3), la production de DMSO par la voie d'addition de la réaction du DMS avec OH est divisée par 2 . Dans toutes les formulations, la perte de DMSO conduit intégralement à la formation de MSA. La surface d'aérosol sec, nécessaire pour les paramétrisations (1), (2) et (4), est la surface d'aérosol marin simulée par le modèle de transport de traceurs TM3 (Guelle et al., 2001). Le mois de Janvier 1995 est simulé. Les résultats pour le DMSO et le MSA à Dumont d'Urville sont présentés dans la table 4.2. Les paramétrisations de Legrand et al. (2001) et de Davis et al. (1998) provoquent une perte de DMSO (et une formation de MSA) trop forte. Celle de Sciare et al. (2000a) conduit à un meilleur accord pour les concentrations de DMSO et MSA, mais elles sont toutes deux sous-estimées. Cependant, nous avons remarqué que la surface d'aérosol marin simulée par le modèle TM3 en Janvier à Dumont d'Urville est de 60 μm^2 cm^{-3}, alors que l'estimation expérimentale de Legrand et al. (2001) est de 3.3 seulement. Dans l'expérience (4), nous avons imposé arbitrairement un facteur 3.3/60 à la paramétrisation de Legrand et al. (2001), et les concentrations de DMSO et MSA sont alors en bon accord avec les observations.

Ces résultats montrent que la prise en compte d'un puits additionnel de DMSO, qui conduit à la formation de MSA, peut améliorer significativement la représentation de ces deux espèces à Dumont d'Urville. Cependant, de grosses incertitudes subsistent sur la connaissance de ce puits, tant sur le plan de la cinétique que sur le paramètre clé qu'est la surface d'aérosols disponible pour la réaction. Une formulation *ad-hoc* a donné un résultat satisfaisant à Dumont d'Urville. En est-il de même en d'autres sites ?

L'île d'Amsterdam

La comparaison entre les rapports de mélange du DMSO observés et simulés à l'île d'Amsterdam est présentée à la figure 4.5. Le modèle reproduit bien les concentrations observées tout au long de l'année. Ceci est surprenant, compte-tenu des résultats de la section précédente, qui suggéraient clairement l'importance des réactions de production de DMSO (DMS+BrO) et de perte de DMSO (le puits hétérogène) à Dumont d'Urville. L'impact de ce dernier puits a été trouvé important à l'île d'Amsterdam (Sciare et al., 2000a). Devant ce paradoxe, nous

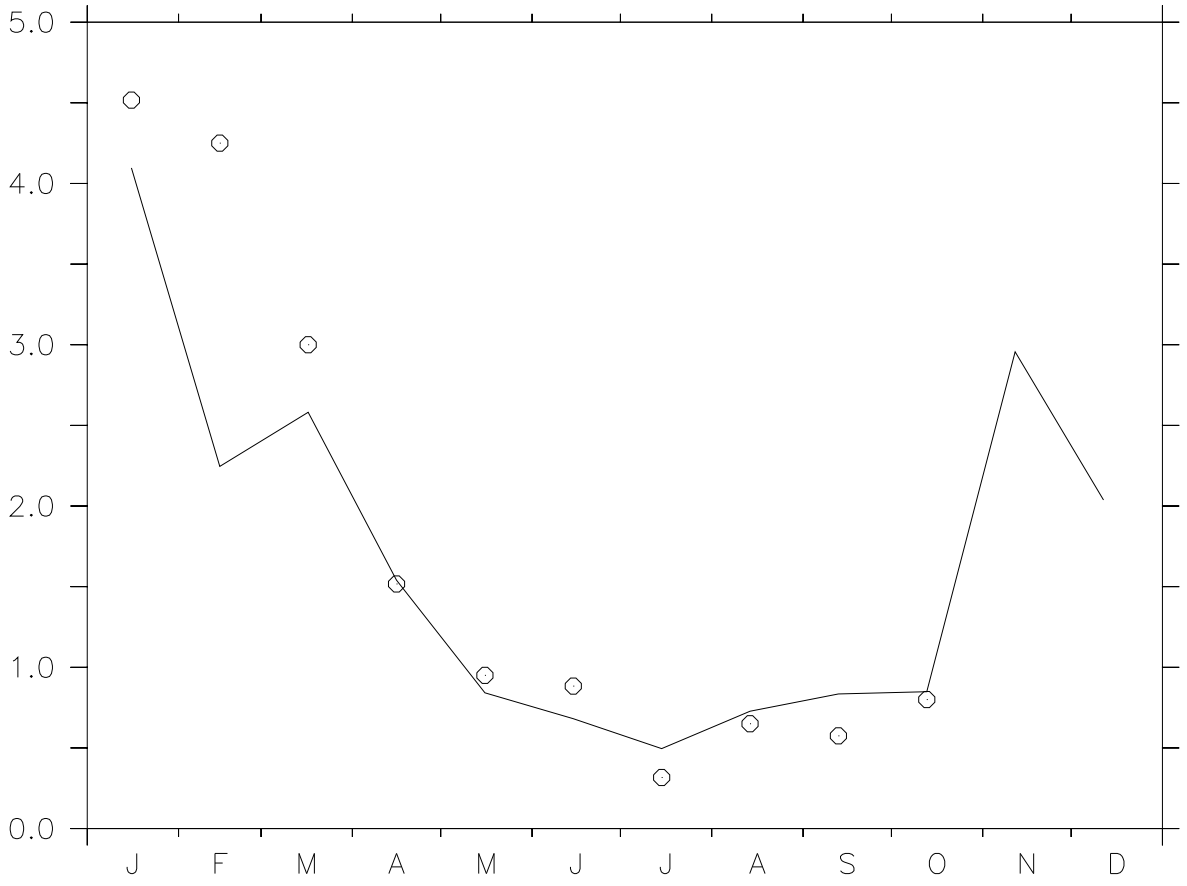

FIG. 4.5 – Variations saisonnières du DMSO (pptv) à l'île d'Amsterdam. Les cercles ouverts représentent les observations (Sciare et al., 2000a). Le résultat de simulation est en ligne continue.

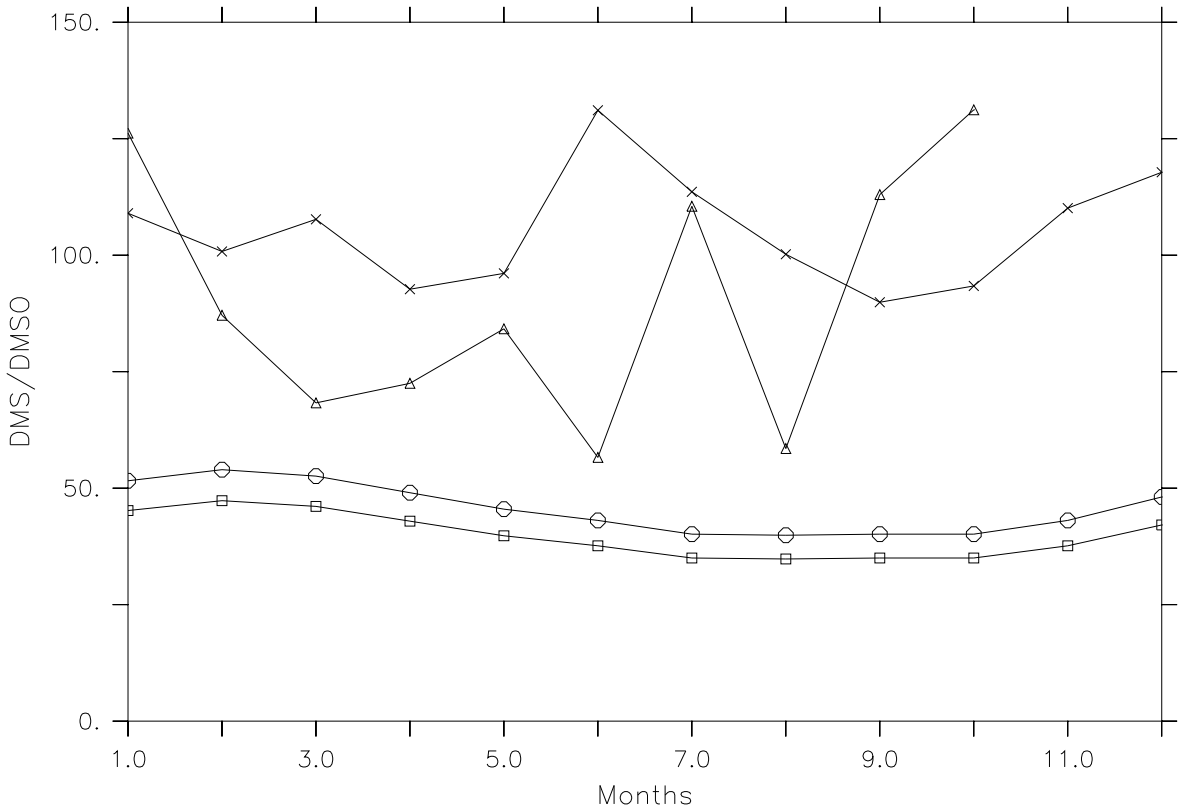

FIG. 4.6 – Rapport des concentrations moyennes mensuelles de DMS et de DMSO à l'île d'Amsterdam, (a) mesuré (1997-99) (triangles), (b) simulé par LMD-ZT (croix), calculé avec les constantes cinétiques utilisées par Sciare et al. (2000a) (cercles) et dans LMD-ZT (carrés), sous l'hypothèse de l'état chimique stationnaire du DMSO (en considérant les oxydations du DMS et du DMSO par OH seulement).

avons repris la démarche de Sciare et al. (2000a) visant à quantifier cet effet.

En supposant que le DMSO n'est formé que par l'oxydation du DMS par OH et détruit seulement en étant oxydé par ces mêmes radicaux OH, Sciare et al. (2000a) ont comparé leur rapport [DMS]/[DMSO] expérimental au rapport théorique, en faisant l'hypothèse de l'état stationnaire du DMSO :

$$\frac{[DMS]}{[DMSO]} = \frac{K_{OH-DMSO}}{\alpha K_{OH-DMS}} \tag{4.1}$$

K_{OH-DMS} et $K_{OH-DMSO}$ sont respectivement les constantes cinétiques des réactions du DMS (voie d'addition seulement) et du DMSO avec OH. α est le rendement en DMSO de la voie d'addition de la réaction d'oxydation du DMS par OH ($\alpha = 0.5$ dans Sciare et al. (2000a), 0.4 dans LMD-ZT). Dans une approche analogue à celle de Sciare et al. (2000a), nous comparons sur la figure 4.6 le rapport [DMS]/[DMSO] calculé de 4 manières différentes : (a) avec

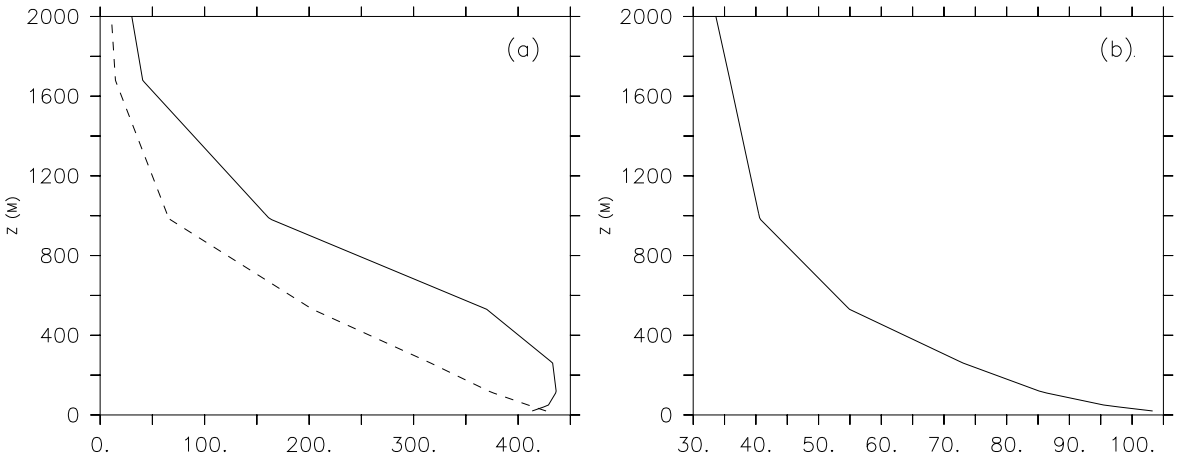

FIG. 4.7 – Profils verticaux (pptv) de (a) 100 × DMSO (ligne continue), et DMS (ligne tiretée), (b) [DMS]/[DMSO], dans l'atmosphère de la région de l'île d'Amsterdam, simulés par LMD-ZT.

les données expérimentales de Sciare et al. (2000a) (triangles) ; (b) avec les concentrations de DMS et de DMSO simulées par LMD-ZT (croix) ; par l'équation 4.1 en utilisant les constantes cinétiques utilisées par (c) Sciare et al. (2000a) (cercles), et (d) dans LMD-ZT (carrés). En comparant les courbes obtenues avec les mesures (triangles) et la théorie (cercles), Sciare et al. (2000a) concluent au manque d'un puits de DMSO. Or les rapports [DMS]/[DMSO] calculés avec les résultats de LMD-ZT (croix) sont plus proches des valeurs issues de l'observation (triangles) que des valeurs théoriques (carrés). Nous concluons que l'hypothèse de l'état stationnaire du DMSO n'est pas valable à l'île d'Amsterdam dans le premier niveau du modèle. D'autres processus tels que le mélange vertical et le dépôt sec influencent fortement le sort du DMSO près du sol. Par conséquent, le rapport [DMS]/[DMSO] au premier niveau du modèle n'est pas représentatif de la couche limite, et ceci est confirmé par la figure 4.7a, qui montre que la concentration de DMS n'est pas homogène dans la couche limite de la région de l'île d'Amsterdam. Les formes des profils verticaux de DMS et de DMSO sont différentes à cause du dépôt du DMSO sur l'océan (le DMSO est plus soluble dans l'eau que le DMS), ce qui affecte la concentration du DMSO dans les niveaux les plus proches du sol. Ainsi, comme le montre la figure 4.7b, le rapport [DMS]/[DMSO] présente un gradient vertical significatif, avec un facteur d'environ 3 entre le niveau du sol et le sommet de la couche limite ($\sim$ 1000 m).

Dans le but de simuler le cycle diurne du DMSO et de quantifier le puits hétérogène potentiel, Sciare et al. (2000a) réalisent des simulations 0-D du cycle atmosphérique du DMSO, en tenant compte des émissions et de l'oxydation du DMS, de l'oxydation et du dépôt sec du DMSO. Le flux de DMS est ajusté de manière à ce que les concentrations de DMS s'accordent avec les observations au niveau du sol. La hauteur de la boîte du modèle est fixée à 1150 m,

hauteur de la couche limite estimée pendant l'expérience de terrain. Une hypothèse implicite est que les concentrations de DMS et DMSO sont homogènes dans la couche limite. Cependant, si la distribution verticale du DMS simulée par LMD-ZT (figure 4.7) est quelque peu réaliste, le DMS est surestimé dans la simulation 0-D, et le DMSO également. Par conséquent, l'effet du puits additionnel de DMSO devrait être surestimé par Sciare et al. (2000a).

Notons qu'à Dumont d'Urville, le DMS et le DMSO ont une distribution verticale plus homogène dans les premiers niveaux du modèle, ainsi les concentrations au niveau du sol doivent être plus représentatives de la couche limite. Une approche 0-D, telle que celle de Legrand et al. (2001), semble donc légitime pour l'étude de l'oxydation du DMSO. Le puits hétérogène de DMSO reste une explication valide de la surestimation du DMSO par le modèle à Dumont d'Urville.

Pour résumer, la raison de cet accord inattendu entre les observations et le modèle à l'île d'Amsterdam se trouve probablement parmi les trois suggestions suivantes :
(1) Les processus de production de DMSO via l'oxydation du DMS par BrO et de puits de DMSO via le puits hétérogène discuté ci-dessus se compensent ;
(2) Sciare et al. (2000a) surestiment le taux du puits hétérogène de DMSO. Ce serait dû à leur hypothèse selon laquelle les concentrations de DMS sont homogènes dans la couche limite, ce que contredit LMD-ZT ;
(3) LMD-ZT sous-estime le mélange du DMS dans la couche limite. En effet, à cause de la relativement petite dimension de l'île ($\sim$ 10 km), le modèle ne résout pas l'effet de ce relief très local.
Comme un mélange plus intense du DMS dans la couche limite conduirait à des concentrations de DMS à la surface plus faibles, le cas (3) signifierait que les flux océaniques de DMS du modèle sont trop faibles dans la région de l'île d'Amsterdam. Cependant, des flux de DMS plus intenses provoqueraient des concentrations de DMSO plus élevées, ce qui serait en accord avec le manque du puits hétérogène de DMSO. Mais le raisonnement inverse est tout aussi légitime dans le cas (2). Des observations de la distribution verticale du DMS à l'île d'Amsterdam aideraient fortement à résoudre cette question.

Les test (1 à 4) réalisés dans la section 4.2.3 conduisent, à l'île d'Amsterdam, respectivement à des rapports de mélange de DMSO, en janvier 1995, de 0.4, 0.5, 0.45 et 1.9 pptv, au lieu de 4.1 pour la simulation de référence. La valeur observée est de 4.5 pptv. Le test 4, qui fournissait le meilleur résultat à Dumont d'Urville, reste le meilleur à l'île d'Amsterdam. Mais il conduit quand même à une sous-estimation du DMSO.

Ainsi, les résultats conflictuels obtenus à Dumont d'Urville et à l'île d'Amsterdam confirment que les informations disponibles sont actuellement insuffisantes pour permettre la prise en compte en routine et la validation des réactions d'oxydation manquantes dans les modèles 3D

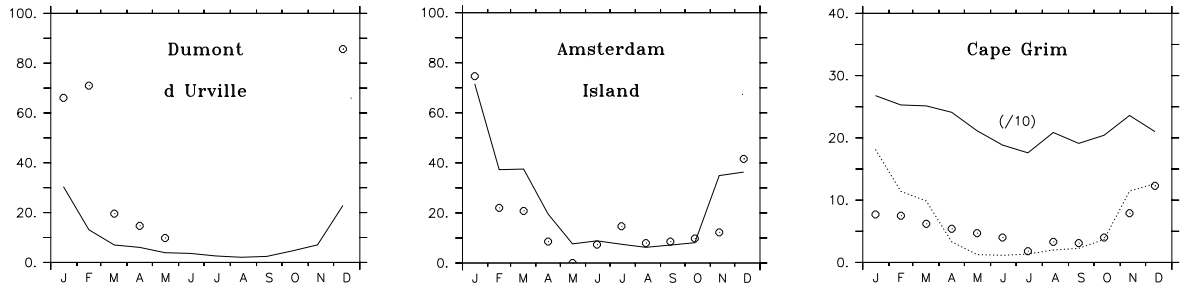

FIG. 4.8 – Variations saisonnières du SO_2 (pptv) à Dumont d'Urville, l'île d'Amsterdam et Cape Grim. Les cercles ouverts représentent les observations (Jourdain et Legrand, 2001; Putaud et al., 1992; Ayers et al., 1997). Les résultats de simulation sont en ligne continue. Ceux de Cape Grim sont divisés par 10. Pour Cape Grim, la ligne pointillée représente $\frac{SO_{2,Amsterdam}}{DMS_{Amsterdam}} \times DMS_{CapeGrim}$.

globaux.

4.2.4 Le SO_2

Alors que le cycle saisonnier du SO_2 est bien reproduit par le modèle à l'île d'Amsterdam, les rapports de mélange sont sous-estimés d'un facteur 2 à Dumont d'Urville et surestimés d'un facteur 40 à Cape Grim (Figure 4.8). Cependant, les mesures de SO_2 à Dumont d'Urville sont plutôt éparses, surtout effectuées en été et durant la journée. Plus récemment, un échantillonnage plus continu et effectué par tube dénudeur plutôt que par chambre à nébuliser a conduit à des concentrations de SO_2 deux fois inférieures à celles observées auparavant (Jourdain et Legrand, 2001). De plus, la contamination en SO_2 par la base de Dumont d'Urville rend difficilement exploitables les mesures (Jourdain, 2001). La comparaison des observations aux résultats de modèle est donc difficilement discutable.

A Cape Grim, l'écart n'est pas dû à un excès d'oxydation de DMS ; en effet, le DMS et le SO_2 sont tous deux correctement reproduits à l'île d'Amsterdam, ce qui suggère le bon comportement de cette partie du schéma chimique aux moyennes latitudes. En fait, le point de grille du modèle représentant Cape Grim s'étend vers le Nord jusqu'à la côte Australienne, et contient une source anthropique de SO_2 qui noie le signal océanique. Ceci explique les valeurs élevées de SO_2, mais également l'absence d'une forte saisonnalité. Sur le même graphe, nous avons superposé la quantité $(SO_{2,Amsterdam}/DMS_{Amsterdam}) \times DMS_{CapeGrim}$, en guise d'approximation de la fraction de SO_2 provenant de l'oxydation du DMS à Cape Grim, en supposant une oxydation similaire aux deux sites. Les valeurs obtenues sont plus proches des observations (qui, nous le rappelons, ne sont retenues que pour les masses d'air marines), et la saisonnalité est réaliste.

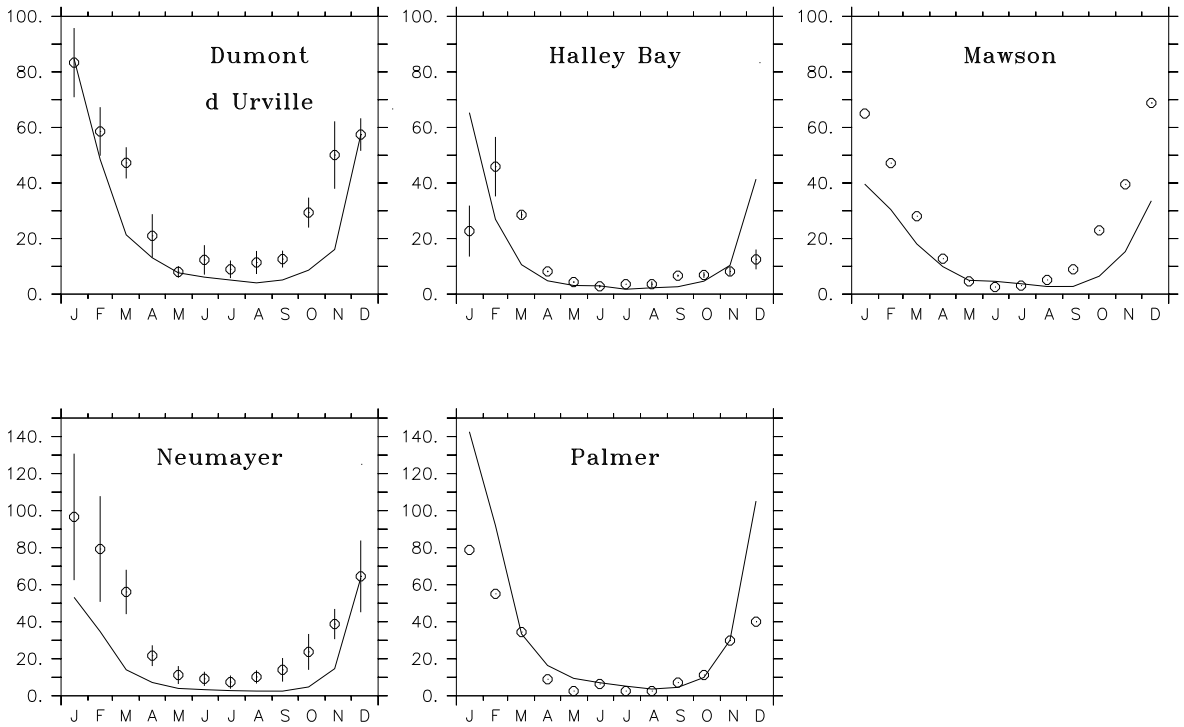

FIG. 4.9 – Variations saisonnières du sulfate non marin (pptv) à Dumont d'Urville, Halley, Neumayer, Palmer et Mawson. Les cercles ouverts représentent les observations (Minikin et al., 1998; Savoie et al., 1993). Les barres d'erreur symbolisent les écarts-types interannuels, illustrant la variabilité interannuelle. Les résultats de simulation sont en ligne continue.

4.2.5 Les aérosols : sulfate non marin et MSA

Aux sites côtiers

Les figures 4.9 et 4.10 montrent les moyennes mensuelles des rapports de mélange du sulfate non marin et du MSA sous forme d'aérosols aux 5 stations Antarctiques où ils ont été mesurés au cours d'une année complète au moins. Pour les deux composés, et à toutes les stations, le fort cycle saisonnier marqué par un maximum en été et un minimum en hiver est bien représenté par le modèle. Les concentrations de sulfate peuvent être sous-estimées (Neumayer) ou surestimées (Palmer en été), mais restent globalement cohérentes avec les observations (moins d'un facteur 2 d'erreur dans la plupart des cas). A tous les sites, le MSA est systématiquement sous-estimé. Cela pourrait être dû à une représentation incorrecte des sources de DMS, en terme d'intensité et/ou de localisation, ou bien à une production chimique de MSA insuffisante. Deux éléments viennent appuyer la deuxième supposition. D'abord, le sulfate est mieux simulé à toutes les stations, et parfois surestimé (à Palmer). Ensuite, le DMSO est surestimé à Dumont d'Urville (section 4.2.3), or le puits de DMSO qui manque dans le modèle conduit essentiellement à la formation de MSA. A Dumont d'Urville (Table

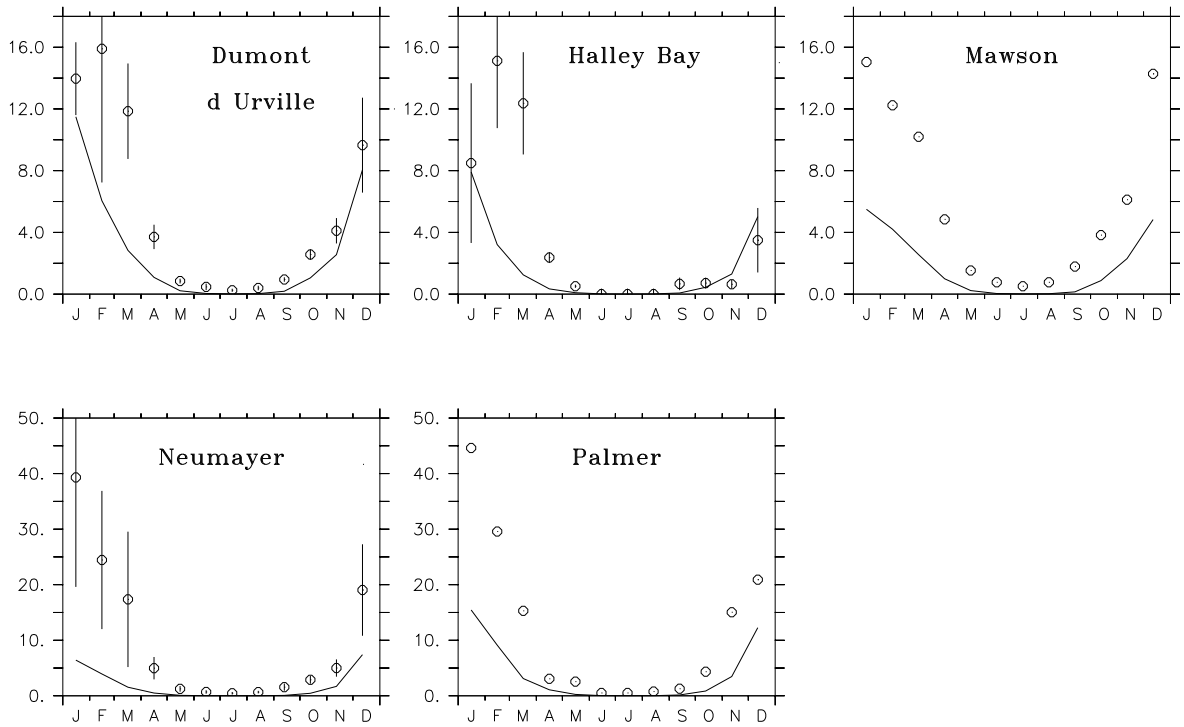

FIG. 4.10 – Analogue de la figure 4.9 pour le MSA.

4.2), le désaccord entre MSA simulé et observé peut être réduit lorsque une réaction hétérogène *ad-hoc* est implémentée dans le modèle (Table 4.2, page 72).

Au Pôle Sud

Les aérosols sulfate et MSA n'ont jamais été mesurés continûment sur une année en un site de l'intérieur du continent. Cependant, au Pôle Sud, quelques mesures de concentrations atmosphériques de ces composés ont été réalisées en été et même, pour le sulfate, en hiver (Tuncel et al., 1989; Cunningham et Waddington, 1993; Harder et al., 2000; Arimoto et al., 2001). Les concentrations observées et simulées sont présentées dans la table 4.3 . La table présente également des résultats qui seront discutés dans la section 4.3 . Le sulfate et le MSA sont substantiellement sous-estimés par le modèle près de la surface. Pour le sulfate, les différentes séries de mesures suggèrent des niveaux hivernaux de l'ordre de 5 à 20 ng m^{-3}, cohérents avec les valeurs modélisées. Le biais du modèle est essentiellement lié aux valeurs d'été (environ 40 ng m^{-3}) beaucoup plus faibles que celles observées : 125-250 ng m^{-3}. Une explication possible pour un tel biais a été suggérée par Mauldin et al. (2001), qui ont mesuré, au cours de la campagne ISCAT (*Investigation of Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere*, Pôle Sud, 1998-99), des niveaux inattendus de concentration en radicaux OH au Pôle Sud en été. Ces concentrations élevées sont dues à des niveaux élevés de NO, eux-mêmes dûs à des émissions de NO_x de la neige (Honrath et al., 1999). Le modèle IMAGES ne prend pas

TAB. 4.3 – Concentrations atmosphériques moyennes, taux d'accumulation, flux de dépôt et concentrations dans la neige du sulfate non marin et du MSA au Pôle Sud. Les concentrations atmosphériques sont des estimations de la valeur moyenne annuelle pour le sulfate (sauf e) et des valeurs d'été pour le MSA. "LMD-ZT" fait référence aux résultats de notre travail.

Source	Atm. $ng.m^{-3}$	Taux d'acc. $g.cm^{-2}.a^{-1}$	Flux dep. $\mu mol.m^{-2}.d^{-1}$	Conc. neige $ng.g^{-1}$
Nss sulfate				
LMD-ZT	22	5.4	0.17	98
a	~100	7.2	0.2	92
b	83			
c	~140			
d		8.5	0.15	70
e	212 (été)			
MSA				
LMD-ZT	7 (été)	5.4	0.02	13
d		8.5	0.02	8
e	12 (été)			

a : Harder et al. (2000), b : Tuncel et al. (1989),
c : Cunningham et Waddington (1993),
d : d'après la compilation de Minikin et al. (1998), e : Arimoto et al. (2001).

TAB. 4.4 – Rapports de dépôt observés (Wolff et al., 1998) et simulés, puis rapport des deux, pour le MSA à Dumont d'Urville, Neumayer et Halley, et pour le sulfate à Neumayer et Halley.

	Observé	Simulé	Simul./Obs.
MSA Dumont d'Urville	1600	2300	1.44
MSA Neumayer	800	3300	4.13
Sulfate Neumayer	950	3000	3.16
MSA Halley	3100	4100	1.32
Sulfate Halley	3300	4000	1.21

en compte l'impact de la chimie du manteau neigeux sur les concentrations atmosphériques en OH. Ainsi, malgré une représentation correcte de OH près de la côte (la concentration en OH prescrite à Palmer en février, $\sim 1.6\ 10^5$ molec cm^{-3}, est plutôt en bon accord avec les résultats de SCATE (*Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment*, Palmer, 1994, Berresheim et Eisele (1998)), 1.1 10^5 molec cm^{-3} (Jefferson et al., 1998)), les concentrations d'OH prescrites dans LMD-ZT sont environ 10 fois inférieures à celles trouvées au cours d'ISCAT en été. Cela conduit à une sous-estimation des concentrations de sulfate et de MSA, et une surestimation probable de la concentration de leur précurseur primaire : le DMS. Mais même cumulés, le DMS, le SO_2, le DMSO et le sulfate ne font que 22 ng m^{-3} de soufre, ce qui, converti en sulfate, n'équivaut qu'à 66 ng m^{-3} près du sol. Il semble donc que la sous-estimation de OH ne soit pas la seule raison de la sous-estimation des concentrations d'aérosols. A titre d'expérience élémentaire, nous avons simulé le mois de janvier 1995 avec les concentrations d'OH multipliées par 10 au premier niveau du modèle, en terrain couvert de glace continentale. Par rapport à la simulation de référence, aucun changement significatif n'a été observé dans les concentrations de sulfate et de MSA, en partie parce que leur précurseurs gazeux sont eux-mêmes en très faible concentration. Comme les concentrations de sulfate et de MSA révèlent de fort gradients verticaux dans les premiers niveaux du modèle (les concentrations sont entre 5 et 8 fois plus élevées vers le haut de la couche limite qu'en surface), nous pensons que d'autres processus, tels que la dynamique et le dépôt, sont également impliqués dans ce biais. Des observations de la distribution verticale des aérosols seraient d'un grand intérêt pour mieux évaluer les modèles. A ce stade, une discussion plus poussée serait quelque peu spéculative. Cependant, les mesures de sulfate et MSA réalisées dans la neige antarctique présentées ci-dessous permettent d'émettre une hypothèse sur l'origine du biais du modèle.

4.3 Le sulfate et le MSA dans la neige Antarctique

Les enregistrements de sulfate et de MSA dans les carottes de glace fournissent un moyen de reconstruire les signaux de l'atmosphère passée. Pour établir la fonction de transfert air-neige, les processus de dépôt doivent être bien compris. Dans cette section, les flux de dépôt simulés

et les concentrations dans la neige qui en dérivent sont comparés aux données d'observation, pour le sulfate non marin et le MSA. Au Pôle Sud, en plus des taux d'accumulation et des concentrations dans la neige, quelques mesures de concentrations atmosphériques au niveau du sol ont été effectuées (Tuncel et al., 1989; Cunningham et Waddington, 1993; Harder et al., 2000; Arimoto et al., 2001) (Table 4.3). Les concentrations atmosphériques sont sous-estimées par le modèle, comme nous l'avons vu dans la section 4.2.5. Mais malgré cela, et malgré une légère sous-estimation du taux d'accumulation, la simulation offre un très bon flux de dépôt et des concentrations dans la neige raisonnables, bien qu'assez élevées, pour les deux espèces. A trois stations côtières Antarctiques (Wolff et al., 1998), des mesures atmosphériques de surface ont été réalisées, simultanément à des mesures dans la neige fraîche. Les rapports de dépôt («*Scavenging ratios*») ont été calculés suivant la formulation :

$$W = \rho_{air} \frac{C_s}{C_{air}}$$

où W est le rapport de dépôt (sans dimension), ρ_{air} est la densité de l'air (en g m−3), C_s (en ng g−1) et C_{air} (en ng m^{-3}) sont les concentrations de l'espèce dans la neige et l'air respectivement. Bien qu'ayant peu de signification physique, le rapport de dépôt est le meilleur des concepts disponibles pour caractériser le taux de dépôt à partir de données de surface seulement. La table 4.4 montre que le modèle surestime systématiquement les rapports de dépôt. Cette surestimation relativement faible à Dumont d'Urville et Halley (facteurs 1.2 à 1.45) est forte à Neumayer (facteurs 3-4). Ainsi, les résultats du modèle au Pôle Sud et aux stations côtières suggèrent clairement un excès de dépôt dans le modèle.

Ce biais systématique est confirmé par les données à 30 sites Antarctiques (Figure 4.11) où les taux d'accumulation de neige, les concentrations de MSA et de sulfate dans le névé et les carottes de glace ont été mesurés (Minikin et al., 1998). Les taux d'accumulation de neige, Figure 4.12, sont plutôt bien simulés, avec un coefficient de corrélation de 0.89 entre les données de terrain et les résultats de modèle. Ceci confirme la bonne capacité du modèle à capter les principales caractéristiques de la précipitation Antarctique (Krinner et al., 1997; Genthon et Krinner, 2001). A la Figure 4.13, les concentrations dans la neige et les flux de dépôt, issus du modèle, sont comparés aux concentrations mesurées et aux flux déduits des observations des concentrations dans la neige et des taux d'accumulation (Minikin et al., 1998). Les sites 16 à 19 ne fournissent pas de données pour le MSA. Un site (Dolleman Island, 70°35'S, 60°55'O) n'est pas pris en compte pour le MSA car sa concentration étonnamment élevée (81 ng.g^{-1}) serait hors-échelle sur la Figure 4.13.

Les concentrations dans la neige simulées sont presque systématiquement plus élevées que celles mesurées, et les corrélations sont plutôt faibles (0.37 et 0.65 pour le MSA et le sulfate, respectivement), malgré les meilleures corrélations obtenues pour les flux de dépôt (0.76 et 0.84). En effet, les concentrations dans la neige cumulent les erreurs présentes dans les accumulations et les dépôts simulés.

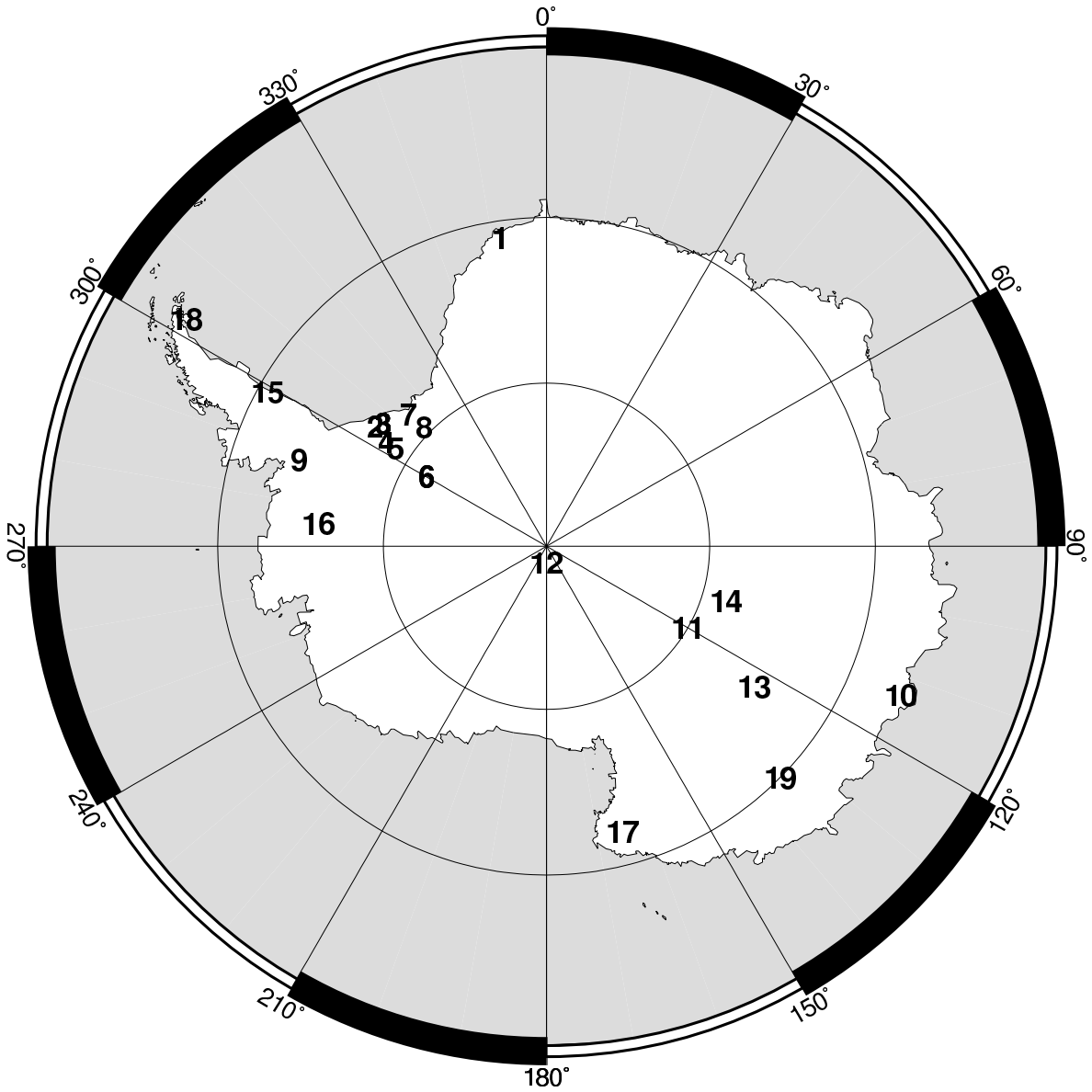

FIG. 4.11 – Sites Antarctiques considérés dans cette étude, d'après les données compilées par Minikin et al. (1998). Les sites appartenant à la même maille du modèle sont réunis et leurs données (concentrations dans la neige, flux de dépôt) sont moyennées.

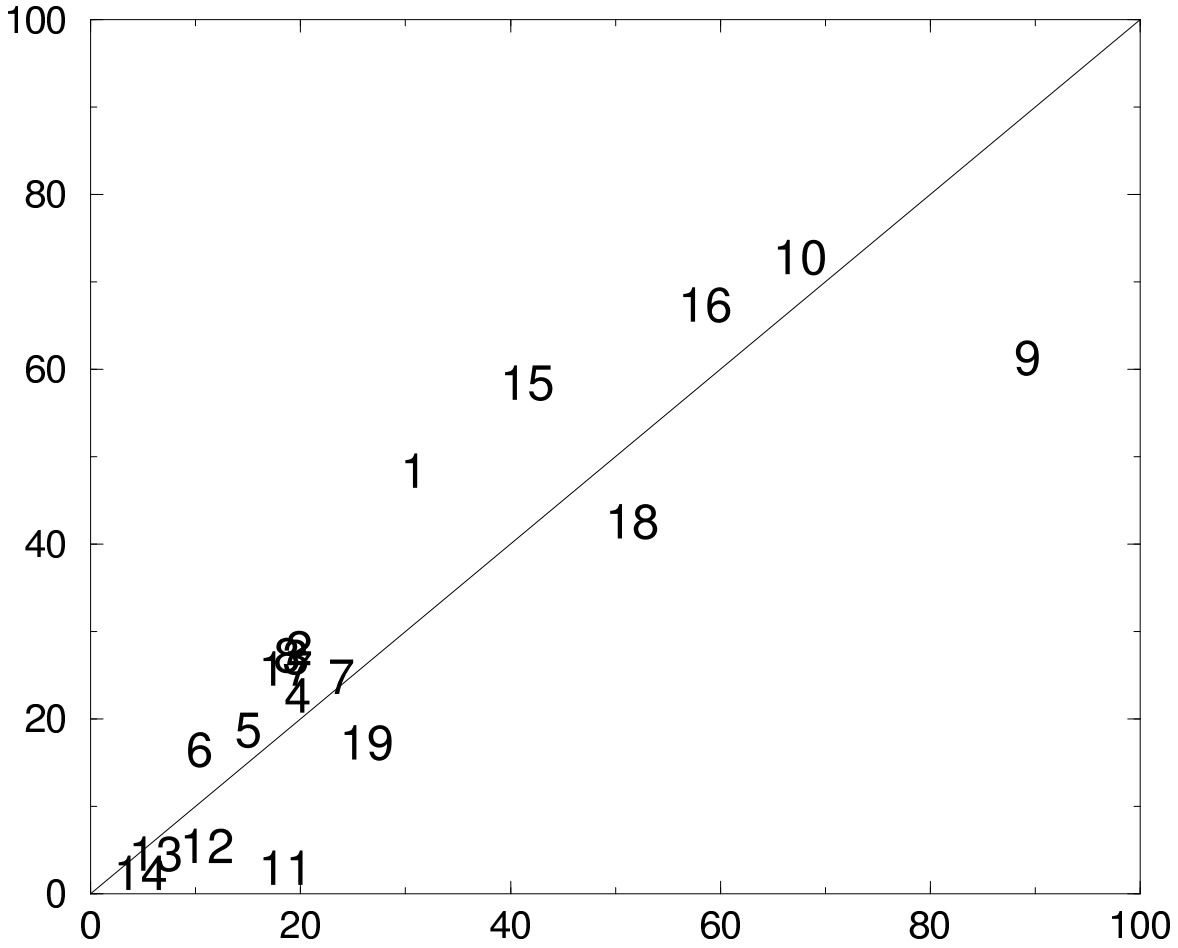

FIG. 4.12 – Comparaison des données de mesure (en abscisse) et des résultats du modèle (en ordonnée) : taux d'accumulation (g.cm^{-2}.a^{-1}) aux sites Antarctiques de la Figure 4.11. Les données de mesure sont extraites de la compilation de Minikin et al. (1998).

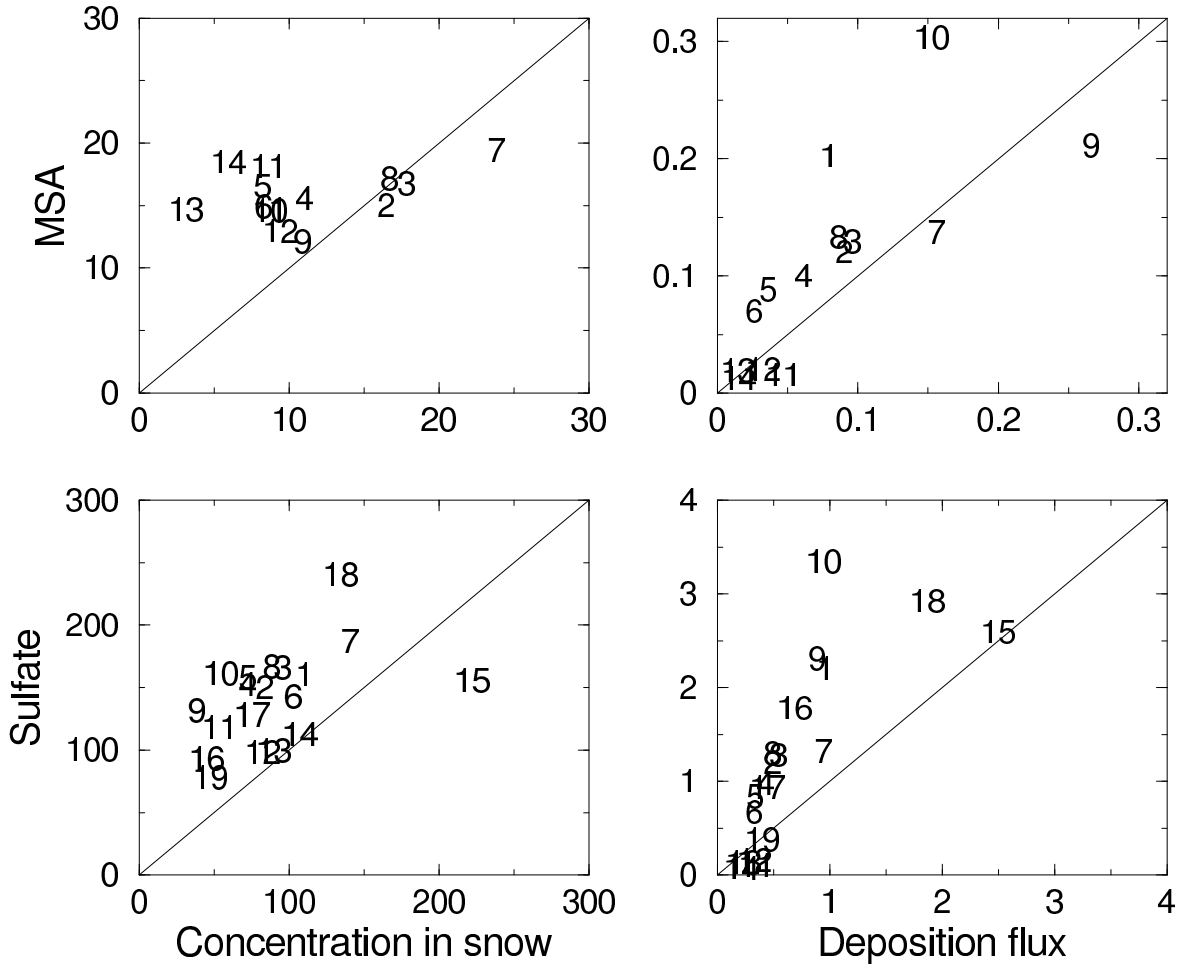

FIG. 4.13 – Comparaison des données de mesure (en abscisse) et des résultats du modèle (en ordonnée) : concentrations dans le névé et les carottes de glace (ng.g^{-1}, gauche) et flux de dépôt ((μmol.m^{-2}.d^{-1}), droite) du MSA (rangée du haut) et du sulfate non marin (rangée du bas), aux sites Antarctiques de la Figure 4.11. Les données de mesure sont extraites de la compilation de Minikin et al. (1998).

Les flux de dépôt de MSA et de sulfate simulés sont relativement bien corrélés aux flux de dépôt dérivés des observations. Cependant, la plupart des flux de dépôt du MSA et du sulfate sont surestimés. En particulier, les flux de sulfate simulés sont souvent 2 fois supérieurs à ceux observés. Ces surestimations sont dues à un excès de dépôt humide. En effet, le rapport des flux de dépôt sec/humide ne dépasse jamais 0.15, sauf pour les sites intérieurs (11 à 14 et 19), et les flux de dépôt humide seuls restent plus élevés dans la simulation que les flux de dépôt total des observations de la plupart des sites. En outre, dans notre simulation, le dépôt humide dû au lessivage *dans* le nuage est au moins 20 fois plus important que le dépôt humide dû au lessivage *sous* le nuage. Boucher et al. (2002) soulignent que le schéma de lessivage dans le nuage de notre modèle est le même pour les précipitations liquides et solides (cf chapitre 2, section 2.3, sur la description du modèle), et le résultat présent illustre la limite d'une telle approximation.

Si nous revenons au site de Pôle Sud, les données de la table 4.3 permettent de comparer grossièrement les charges de l'atmosphère et de la neige en sulfate et MSA. Nous calculons que les concentrations mesurées dans la neige correspondent à des flux de dépôt de 14.5 10^3 et 1.92 10^3 ng m^{-2} $jour^{-1}$ pour le sulfate et le MSA respectivement. En divisant ces chiffres par les concentrations calculées dans la première couche atmosphérique du modèle, nous obtenons une estimation grossière de la hauteur atmosphérique lessivée en 1 jour : 660 m pour le sulfate et 274 m pour le MSA. Ces valeurs élevées suggèrent que la quantité d'aérosols stockés dans la neige n'est pas négligeable par rapport à leur charge atmosphérique. Ainsi, une surestimation du dépôt humide de sulfate et MSA durant leur trajet au-dessus de l'Antarctique est susceptible d'expliquer les concentrations atmosphériques trop faibles obtenues au Pôle Sud. A l'avenir, une étude de sensibilité sur le taux de lessivage des aérosols, réalisée pendant les mois d'été, pourrait permettre de tester cette hypothèse.

4.4 Autres études par des modèles globaux

Quelques études tri-dimensionnelles du cycle du soufre (Langner et Rodhe, 1991; Pham et al., 1995; Chin et al., 1996; Roelofs et al., 1998; Barth et al., 2000; Chin et al., 2000) ou du DMS atmosphérique (Sciare et al., 2000b) font référence à des observations aux moyennes et hautes latitudes Sud afin d'évaluer le comportement des modèles dans les régions marines non polluées. Comparer nos résultats avec ceux d'autres études peut aider à évaluer notre modèle, ainsi qu'à identifier les biais systématiques et leurs origines. La plupart des études 3D citées ci-dessus utilisent des émissions de DMS dérivées des résultats de Bates et al. (1987b) ou de Bates et al. (1992b). La distribution globale, dans ces 2 jeux de données, est une extrapolation d'études réalisées dans le Pacifique Nord. Les concentrations océaniques de DMS et les flux mer-air dérivés sont des moyennes méridiennes – bien que Bates et al. (1987b) considèrent une variation zonale dans la région équatoriale et qu'ils traitent les régions côtières séparément.

Deux saisons sont considérées pour la distribution temporelle. Langner et Rodhe (1991) utilisent directement les données de flux d'émission de Bates et al. (1987b). Chin et al. (1996) appliquent la paramétrisation du flux mer-air de Tans et al. (1990) aux concentrations océaniques de DMS de Bates et al. (1987b). Roelofs et al. (1998) et Barth et al. (2000) post-traitent les données de Bates et al. (1992b) : ils distribuent les émissions de DMS le long des bandes de latitude, en utilisant les concentrations de pigment obtenues par mesures satellitaires de la couleur de l'océan (instrument Coastal Zone Color Scanner), selon la méthode de Benkovitz et al. (1994). Pham et al. (1995) calculent les flux mer-air de DMS en distribuant un flux global de 19.2 TgS yr^{-1} selon l'intensité du flux solaire à la surface de l'océan. Dans toutes ces études, le cycle saisonnier du DMS à l'île d'Amsterdam et à Cape Grim est moins marqué que celui observé (Figure 4.3). C'est également le cas pour le sulfate aux stations Antarctiques Mawson et Palmer, où les concentrations en automne, en hiver et au printemps sont régulièrement surestimées, sauf pour Chin et al. (1996). D'une manière générale, les auteurs lient ce biais systématique à des variations saisonnières insuffisantes dans les flux d'émission de DMS océanique. Chin et al. (1996) surestiment les concentrations de sulfate toute l'année à Palmer et en été et à l'automne à Mawson. Il se peut que ce soit lié à la paramétrisation du transfer mer-air de Tans et al. (1990), qui donne des flux plus élevés que le schéma de Liss et Merlivat (1986) (Erickson, 1993). En effet, Chin et al. (1996) obtiennent le flux de DMS océanique global le plus élevé de toutes ces études, avec 22 TgS yr^{-1}. Bates et al. (1987b) and Pham et al. (1995) mentionnent des flux d'émission de DMS potentiellement élevés dans les régions où les «blooms» phytoplanctoniques sont fréquents et où les vents sont souvent forts, telles que la région Antarctique, mais leurs émissions ne tiennent pas compte de ce facteur «biologique».

Par ailleurs, Chin et al. (2000) et Sciare et al. (2000b) utilisent la base de données de concentrations océaniques de DMS, plus récente, de Kettle et al. (1999), qui prend en compte des mesures éparses dans les moyennes et hautes latitudes Sud. Comme dans notre étude, les émissions de DMS sont issues de ces données, avec des flux mer-air calculés en appliquant la paramétrisation de Liss et Merlivat (1986). Cependant, des champs de vent différents sont utilisés dans ces trois études. Sciare et al. (2000b) reproduit un cycle saisonnier bien marqué pour le DMS à l'île d'Amsterdam, bien que le modèle TM3, utilisé dans cette étude, tende à surestimer légèrement les concentrations de DMS. Le modèle GOCART (Chin et al., 2000) capture la saisonnalité du DMS à Cape Grim, mais simule des valeurs d'été faibles à l'île d'Amsterdam. Le modèle GOCART surestime les concentrations de sulfate en été à Palmer, sous-estime celles de Mawson, et reproduit de bonnes concentrations en automne et en hiver, comme LMD-ZT (section 4.2.5). Parce que les modèles qui utilisent d'autres sources que celles de Kettle et al. (1999) ne représentent pas ces caractéristiques particulières, nous pouvons penser que celles-ci sont dues aux sources elles-mêmes. Les concentrations océaniques de DMS

de Kettle et al. (1999) doivent être un peu surestimées en été dans la région de Palmer, et sous-estimées dans la région de Mawson.

Le modèle GOCART reproduit également les variations saisonnières du MSA à ces stations Antarctiques, alors que LMD-ZT les sous-estime presque systématiquement. Dans la section 4.2.5, nous avons suggéré que cela était lié à une oxydation insuffisante du DMSO. Or le DMSO n'est pas pris en compte dans le modèle GOCART. Ainsi, le MSA est directement formé par l'oxydation du DMS. Il n'y a pas de formation de DMSO qui, en l'absence d'un schéma d'oxydation adéquat, pourrait s'accumuler aux dépens du MSA, comme il le fait dans LMD-ZT. Le résultat de Chin et al. (2000) appuie donc l'hypothèse du puits de DMSO manquant dans LMD-ZT, évoqué dans la section 4.2.3.

Ces brèves comparaisons montrent que LMD-ZT se situe parmi les meilleurs modèles pour la représentation du cycle du soufre aux moyennes et hautes latitudes Sud. En outre, nos résultats suggèrent fortement que les flux d'émission de DMS, par leur variabilité spatiale et temporelle, jouent un rôle majeur dans les concentrations (simulées) des composés soufrés dans ces régions.

4.5 Représentation de la variabilité temporelle

Pour toutes les espèces soufrées, un cycle saisonnier moyen, essentiellement contrôlé par la source de DMS, est reproduit par le modèle. Dans cette section, nous évaluons la capacité du modèle à reproduire une variabilité réaliste aux échelles mensuelle et interannuelle. La figure 4.14 montre une série temporelle de sulfate atmosphérique observé et simulé à Dumont d'Urville pour la période 1995-99. Le sulfate est, avec le MSA, la seule espèce soufrée qui a été mesurée continûment pendant toute la période couverte par la simulation. La variabilité interannuelle des concentrations du pic d'été est grande, dans les observations comme dans le modèle. Cependant, malgré un fort contrôle de la circulation atmosphérique circumpolaire par le forçage avec des analyses météorologiques, le modèle montre peu de variabilité commune (corrélée) avec les observations. Ainsi, d'après le modèle, la variabilité interannuelle du sulfate ne peut pas être interprétée en terme de variabilité de la circulation atmosphérique et du transport seulement. Il a été vérifié que c'est également le cas à d'autres sites en Antarctique (Neumayer et Halley).

La figure 4.14 suggère que cette variabilité est à peu près un ordre de grandeur inférieure en hiver qu'en été. Cependant, les concentrations moyennes sont également environ un ordre de grandeur inférieures en hiver qu'en été. Ainsi, bien que petite en absolu, la variabilité hivernale est très significative relativement aux concentrations. Afin de fournir une vision synthétique de la variabilité relative en chaque mois et pour chaque saison, des séries d'«anomalies mensuelles relatives» ΔC sont établies. Dans un premier temps, chaque concentration moyenne mensuelle est corrigée par la suppression du cycle saisonnier moyen ; dans un second temps, elle est

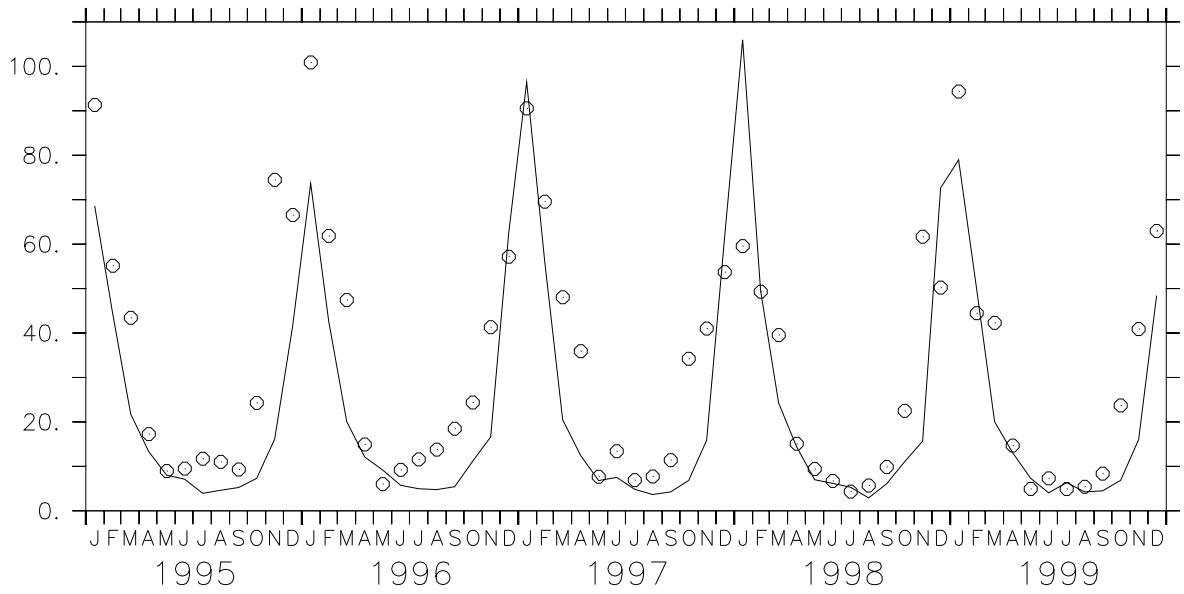

FIG. 4.14 – Rapport de mélange du sulfate (pptv) à Dumont d'Urville sur la période 1995-1999. Les observations sont symbolisées par des cercles et les valeurs simulées par la ligne continue.

normalisée par ce même cycle saisonnier moyen :

$$\Delta C(m,y) = 100.\frac{C(m,y) - \overline{C}(m)}{\overline{C}(m)} \tag{4.2}$$

où $C(m,y)$ est la concentration moyenne pour le mois m de l'année y, et $\overline{C}(m) = \sum_{y=95}^{99} C(m,y)/5$ est la concentration moyenne interannuelle pour le mois m. Un facteur 100 est utilisé pour obtenir les anomalies en %.

La figure 4.15 compare ΔC pour le sulfate observé et simulé à Dumont d'Urville. Il n'y a presque aucune corrélation entre les deux séries, malgré, nous le rappelons, le forçage de la circulation grande échelle du modèle vers celle du monde réel. De plus, l'écart-type de l'anomalie relative est presque deux fois plus élevé dans les observations que dans le modèle, suggérant encore le manque d'une source de variabilité dans le modèle.

Puisque les niveaux moyens et la saisonnalité sont relativement bien reproduits, cet échec ne s'explique probablement pas par une déficience majeure des modules de physique et de chimie atmosphérique du modèle. Il y a d'autres raisons possibles. Par exemple, l'absence de variabilité des oxydants peut être en partie responsable, mais cela est, à ce stade, très difficile à appréhender. Ou encore, malgré l'utilisation d'une grille à haute résolution sur l'Antarctique, les caractéristiques météorologiques et chimiques simulées ne sont significatives que considérées comme des moyennes sur des surfaces de $\sim 10^4$ km^2. Les observations ont vraisemblablement une signification bien plus locale, en particulier à cause du contraste océan/continent très marqué qui affecte l'homogénéité horizontale aux stations côtières. Les observations à l'inté-

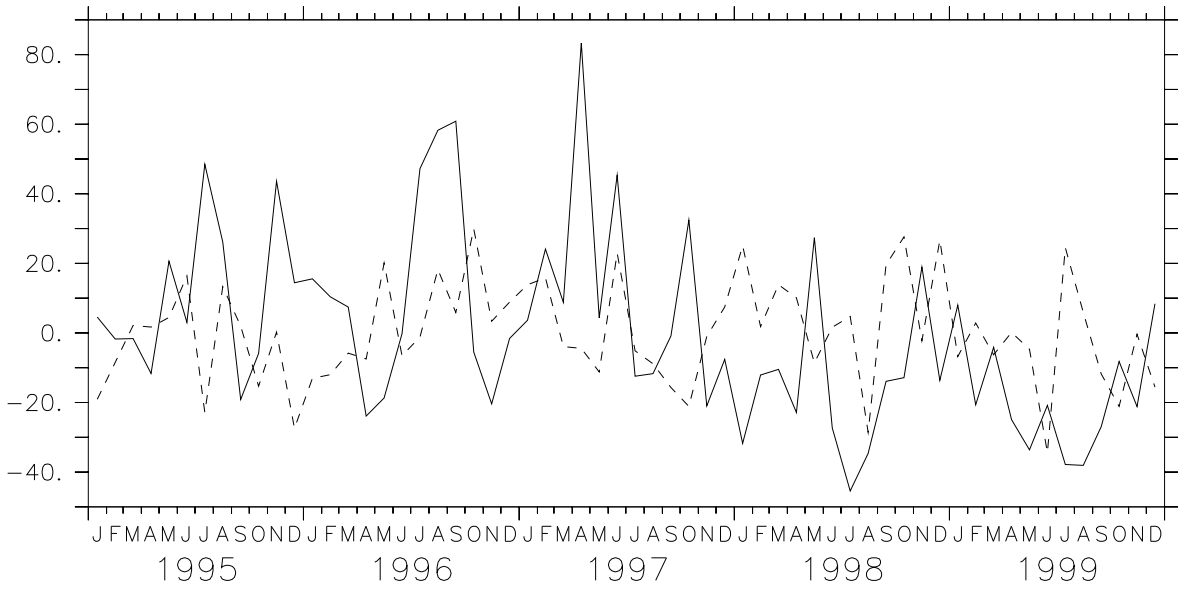

FIG. 4.15 – Anomalie mensuelle relative (définie dans le texte) du sulfate à Dumont d'Urville, en %. Les observations sont symbolisées par la ligne continue et les valeurs simulées par la ligne pointillée.

rieur de l'Antarctique sont trop rares pour permettre une évaluation de la variabilité et une comparaison avec des résultats de modèle. En revanche, à plus basse latitude, l'île d'Amsterdam peut offrir un environnement plus homogène que celui de Dumont d'Urville. De plus, des séries relativement longues du précurseur soufré principal, le DMS, sont disponibles à cette station. La figure 4.16 compare, sur leur période de disponibilité commune, l'observation et la simulation du rapport de mélange du DMS en surface à l'île d'Amsterdam, et montre que, encore une fois, la variabilité diffèrent nettement. Ceci est confirmé par la comparaison des anomalies mensuelles relatives, et une conclusion similaire avait déjà été atteinte par Sciare et al. (2000b) en utilisant le modèle de chimie-transport TM3. Notre modèle affiche systématiquement un triple pic en été, qui n'est pas confirmé par les observations. La figure 4.3 indique que c'est une conséquence du flux local de DMS. La variabilité est donc faussement introduite dans le modèle par la prescription d'un flux de DMS (Kettle et al., 1999) qui n'est clairement pas approprié pour cette période.

En revanche, le DMS simulé à Dumont d'Urville possède un épaulement en avril-mai, qui montre quelque similitude avec un pic secondaire d'automne dans les observations (figure 4.2). L'examen de la source de DMS, à Dumont d'Urville ou bien dans sa région à plus grande échelle, exclut que cette particularité soit due au flux de DMS océanique prescrit. Par conséquent, malgré les limitations dues à la résolution, la physique et/ou la chimie du modèle sont capables de reproduire certaines caractéristiques de premier ordre de la variabilité observée du DMS dans les régions côtières.

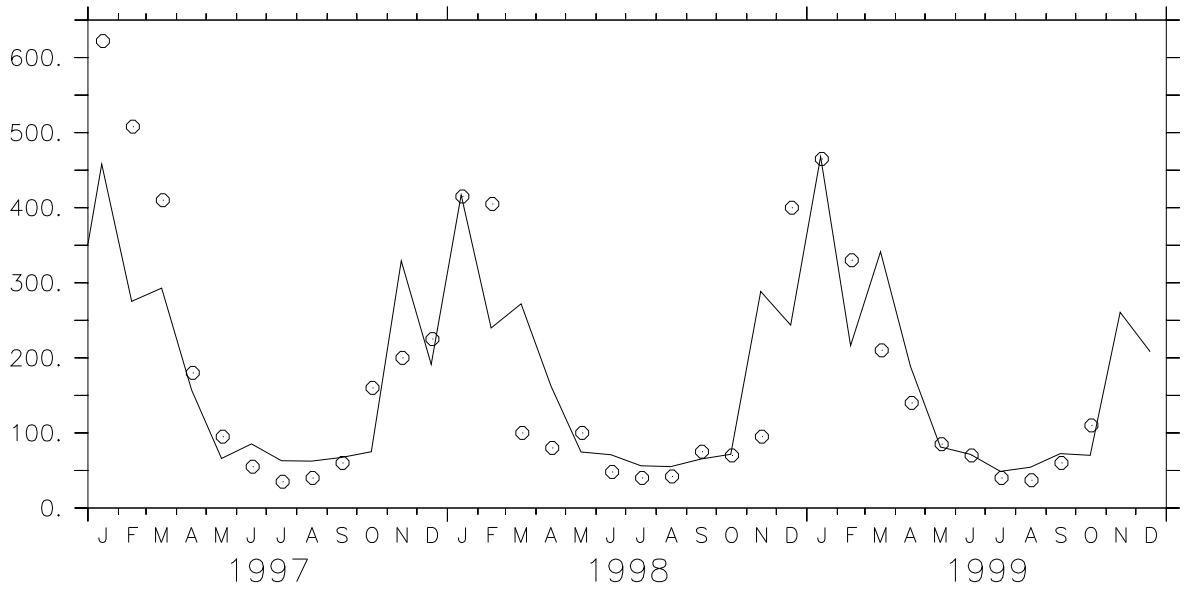

FIG. 4.16 – Rapport de mélange (pptv) du DMS à l'île d'Amsterdam durant la période 1997-1999. Les observations sont symbolisées par des cercles et les valeurs simulées par la ligne continue.

Ainsi, une grande partie de la variabilité observée, intra- ou extra-saisonnière, a très probablement pour origine la variabilité de la source de DMS, et une source prescrite sans variabilité interannuelle est évidemment une forte limitation. De plus, il y a très peu d'observation directe du DMS à haute latitude Sud, et même la variance saisonnière moyenne reste discutable. En utilisant le modèle TM3, Sciare et al. (2000b) ont déjà trouvé que la variabilité des paramètres météorologiques était insuffisante pour expliquer la variabilité des concentrations atmosphériques de DMS à l'île d'Amsterdam. Cependant, l'Antarctique présente, avec la glace de mer, un paramètre climatologique supplémentaire susceptible d'affecter les émissions de DMS. Des expériences visant à étudier la sensibilité du modèle à des variations de la fraction de glace de mer, et des essais d'améliorer la formulation de la source de DMS près des côtes (en incluant la variabilité interannuelle) sont présentés au chapitre 6.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons procédé à une évaluation du modèle LMD-ZT, quant à la représentation du cycle du soufre en Antarctique. Les résultats du modèle ont été confrontés à de nombreuses données de terrain en Antarctique ou aux moyennes latitudes Sud : concentrations atmosphériques (cycles saisonniers, variabilité temporelle), concentrations dans la neige, la glace, et les flux de dépôt. Une comparaison avec des résultats publiés d'autres modèles a également été présentée. Cette évaluation du modèle permet de tirer les conclusions suivantes :

1. Le modèle capture la plupart des signaux saisonniers observés sur la côte Antarctique et aux stations sub-Antarctiques. Beaucoup d'autres modèles sous-estiment ces cycles saisonniers. Nos résultats sont en partie dûs à des sources océaniques de DMS prescrites de meilleure qualité.

2. Les variations saisonnières du DMS apparaissent donc fortement liées aux flux d'émission locaux de DMS.

3. Le DMSO est surestimé à Dumont d'Urville en été, alors que le MSA est, lui, sous-estimé. Ceci est compatible avec l'existence d'un puits hétérogène du DMSO conduisant au MSA, tel que suggéré par Legrand et al. (2001), et ignoré dans le modèle. Cependant, malgré ce puits manquant, le DMSO est bien simulé à l'île d'Amsterdam. Pour le moment, la compréhension et la quantification de cette oxydation hétérogène du DMSO sont encore insuffisantes pour être prises en compte en routine dans les modèles 3D globaux.

4. Le DMSO est sous-estimé à Dumont d'Urville en hiver, plus que ne l'est le DMS. Une réaction manquante d'oxydation du DMS par BrO est suggérée. Les niveaux atmosphériques de BrO sont mal connus à l'heure actuelle, et bien que sa cinétique soit connue, cette réaction ne peut pas être considérée en routine dans les modèles.

5. Le modèle sous-estime les concentrations atmosphériques du sulfate et du MSA au Pôle Sud. Il se pourrait que cela soit dû à un manque de radicaux OH près du sol. Les processus de mélange vertical et de dépôt des aérosols pourraient tout aussi bien être en cause. Des observations de la distribution verticale des concentrations du sulfate et du MSA sont nécessaires pour appréhender le rôle de chaque processus.

6. Le dépôt humide du sulfate est exagéré au-dessus du continent. Le schéma de lessivage utilisé pourrait ne pas être adapté aux régions polaires. Les effets de la précipitation solide devraient être différenciés de ceux de la précipitation liquide dans le schéma de lessivage dans le nuage. Ce processus est susceptible d'expliquer le déficit d'aérosols obtenu dans les régions centrales antarctiques, c'est pourquoi des expériences de sensibilité le concernant devront être réalisés à l'avenir.

7. Le modèle ne parvient pas à capter la variabilité interannuelle et les anomalies mensuelles relatives des espèces soufrées, malgré le forçage par des changements réalistes de la météorologie. La variabilité des concentrations océaniques de DMS doit être prise en compte, par exemple via des mesures satellitaires à long-terme de l'activité phytoplanctonique, afin de simuler les variations intra et interannuelles de manière adéquate.

Chapitre 5

Le cycle atmosphérique du soufre en Antarctique

5.1 Introduction

Dans le chapitre 4, nous avons évalué le modèle en comparant les résultats d'une simulation de 5 ans, plus quelques études de sensibilité, à des données de mesure dans l'air, dans la neige, ou à des résultats de simulations disponibles dans la littérature. Désormais, en gardant en mémoire les défauts identifiés du modèle, nous présentons dans ce chapitre des résultats qui ne peuvent pas être vérifiés ou comparés aux résultats publiés d'autres modèles. Nous nous concentrons sur trois points particuliers :

Les distributions spatiales du DMS et des aérosols en Antarctique : très peu de mesures ont été réalisées à l'intérieur du continent antarctique. De plus, les études du cycle global du soufre sont en général motivées par l'effet des aérosols soufrés sur le climat (Langner et Rodhe, 1991; Taylor et Penner, 1994; Pham et al., 1995; Feichter et al., 1996; Chin et al., 1996; Kasibhatla et al., 1997; Roelofs et al., 1998; Kiehl et al., 2000; Koch et al., 1999; Boucher et al., 2002). Les régions polaires, où les concentrations sont nettement plus faibles qu'à plus basse latitude, attirent peu d'attention. Ainsi, de manière pragmatique, les échelles de couleurs ou de contours utilisées pour montrer les distributions spatiales des espèces soufrées sont généralement peu appropriées aux régions polaires. Il est donc difficile de comparer nos résultats à ceux d'autres études de modélisation globale.

Le cycle saisonnier des espèces soufrées à Dôme Concordia : la station européenne de Dôme C sera bientôt ouverte à l'hivernage, et un programme (DC17) de suivi des concentrations des espèces soufrées principales (aérosols, DMS) est prévu. Nous anticipons cette étude en proposant une présentation du cycle saisonnier des espéces soufrées à cette station, tels qu'il est simulé par LMD-ZT.

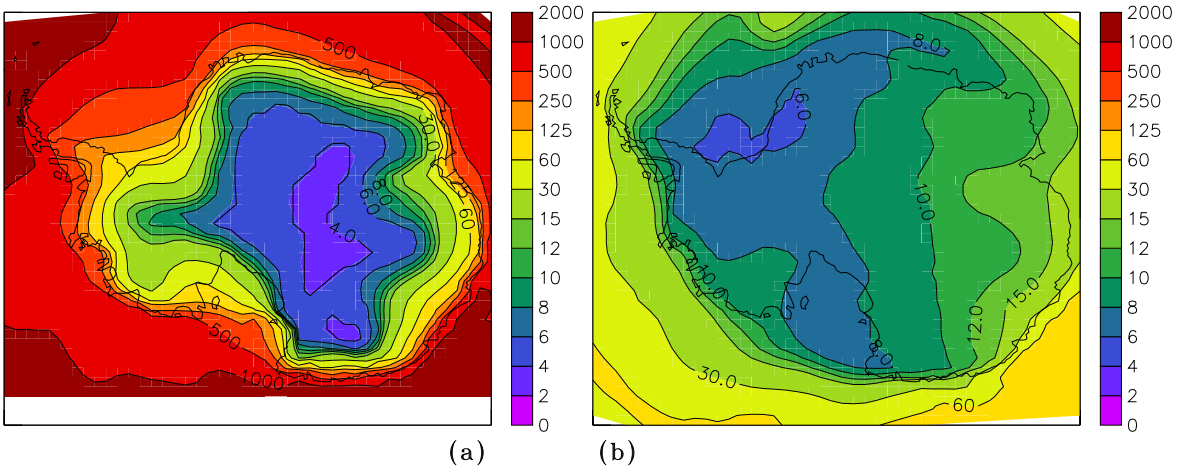

FIG. 5.1 – Rapports de mélange du DMS (pptv) simulés à la surface de l'Antarctique en (a) janvier et (b) juillet. Les échelles de couleurs ne sont pas linéaires.

Le bilan annuel du cycle du soufre en Antarctique : ce bilan est comparé au bilan global simulé, ce qui permet de mettre en valeur les principales caractéristiques du cycle du soufre dans l'observatoire polaire Sud.

5.2 Distribution spatiale des espèces

5.2.1 Le DMS

Les rapports de mélange du DMS à la surface de l'Antarctique sont présentés sur la Figure 5.1. Dans les régions côtières en été, le motif des isocontours affiche un fort gradient perpendiculaire à la côte. Dans le centre, le minimum atteint 4 pptv environ, contre 30 à 500 pptv sur la côte. Le gradient est beaucoup moins marqué en hiver qu'en été. La valeur minimale d'hiver est simulée dans la région d'Halley, entre 4 et 6 pptv, et les valeurs sur la côte varient entre 4-6 et 30 pptv. Contrairement aux régions côtières, les rapports de mélange à l'intérieur du continent en hiver et en été sont de même ordre de grandeur, voire même plus plus élevés en hiver qu'en été. Ce phénomène surprenant est dû à la chimie. Le DMS n'est oxydé que par les radicaux OH et NO_3. L'oxydation par OH domine largement en été (elle représente environ 99.5% de l'oxydation totale du DMS dans la couche limite antarctique), mais l'oxydation par NO_3 domine en hiver (environ 98.5%). Cela est dû à la nuit polaire qui empêche la formation des radicaux OH et préserve les radicaux NO_3 contre la photolyse. Cependant, comme la perte de DMS par l'oxydation par NO_3 (en hiver) est 100 fois plus lente que la perte de DMS par OH (en été), la durée de vie du DMS est accrue considérablement en hiver. A Dôme Concordia (124°04'E, 74°42'S, intérieur du continent) par exemple, la durée de vie est de 2 jours en janvier contre 70 en juillet. Une durée de vie plus longue produit une

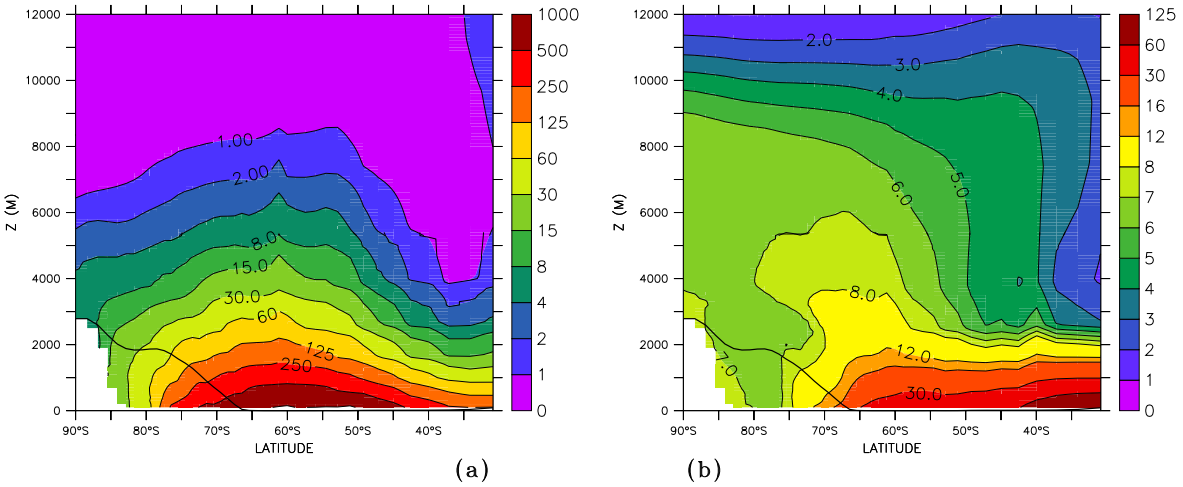

FIG. 5.2 – Moyennes zonales du rapport de mélange du DMS (pptv) simulé aux moyennes et hautes latitudes Sud en (a) janvier et (b) juillet. Le trait gras représente l'élévation moyenne de la calotte Antarctique. Les échelles de couleurs ne sont pas linéaires.

distribution spatiale plus homogène.

Cette meilleure homogénéité de la distribution spatiale du DMS se retrouve également dans la distribution verticale moyennée zonalement (Figure 5.2). A cause de l'oxydation rapide du DMS après son émission à la surface de l'océan, la situation d'été montre un gradient vertical très fort (de 500 pptv au niveau de la mer à 1 pptv à 8000 m à 60°S), en comparaison avec la situation en hiver (de 30 pptv au niveau de la mer à 6 pptv à 8000 m à 60°S). Relativement à la quantité émise, le DMS est plus abondamment transporté vers le haut en hiver, ce qui affecte fortement la charge de DMS atmosphérique au-dessus du continent.

Ces résultats de simulation de la distribution spatiale du DMS montrent que les mesures de surface effectuées aux sites côtiers pourraient ne pas refléter la saisonnalité du DMS à altitude plus élevée et à l'intérieur du continent. Bien que ce résultat ne puisse être vérifié expérimentalement à l'heure actuelle, nous sommes relativement confiants à son sujet : il ne semble pas que les défauts du modèle identifiés durant son évaluation (chapitre 4) puissent grandement affecter ce résultat. L'expérience réalisée en multipliant les concentrations de radicaux OH par 10 en janvier dans le premier niveau du modèle (section 4.2.5) suggère que le biais sur OH en été, dû à la chimie du manteau neigeux, conduirait à surestimer les concentrations de DMS en janvier au-dessus du continent par un facteur compris entre 1 et 4 dans la version présente du modèle. Autrement dit, les rapports de mélange simulés à la surface de l'Antarctique (figure 5.1a) devraient être divisés par 1-4, ce qui renforce la validité (qualitative) de notre résultat sur la saisonnalité du DMS à l'intérieur du continent.

5.2.2 Les aérosols

Les rapports de mélange du sulfate et du MSA à la surface de l'Antarctique, en janvier et en juillet, sont présentés à la Figure 5.3.

Les distributions pour le mois de janvier sont relativement analogues à celle du DMS, avec un gradient négatif entre l'environnement marin et l'intérieur du continent. Les gradients sont toutefois moins forts pour les aérosols que pour le DMS : il y a un facteur 5 entre la côte et l'intérieur pour les aérosols, et un facteur compris entre 10 et 100 pour le DMS. Cette répartition plus homogène des aérosols s'explique simplement en considérant les processus de formation et de destruction respectifs du DMS et des aérosols : le DMS est émis au-dessus de l'océan, puis est fortement oxydé lors de son éventuel transport vers l'intérieur du continent, créant ce gradient océan/continent dans ses concentrations. Les aérosols sont formés chimiquement à partir de précurseurs ayant pu être transportés au-dessus du continent avant d'être oxydés, ce qui génère un gradient océan/continent moins fort que pour le DMS. Le rapport MSA/sulfate varie assez peu, entre 12% près des côtes à 19% au centre du continent. Ce rapport MSA/sulfate est plus amplement discuté dans le chapitre 8.

En juillet, les distributions de sulfate et de MSA sont différentes entre elles et de celle du DMS. Les concentrations de sulfate conservent leur structure pseudo-circulaire de l'été, les iso-contours étant en première approche parallèles à la limite de la couverture de glace de mer. Ce n'est pas le cas du MSA qui montre quelques maxima locaux sur le continent (région de l'Antarctique de l'Est et terre de la Reine-Maud). Néanmoins, les variations spatiales du MSA restent faibles et le rapport MSA/sulfate, entre 0% en mer de Ross à 0.8% à l'intérieur du continent, est nettement inférieur à celui de l'été. Cela résulte, comme il l'a été évoqué à la section 5.2.1 de la quasi absence d'oxydation du DMS par OH aux hautes latitudes en hiver. Le MSA n'y est donc presque pas formé. En revanche, la présence de NO_3 permet la formation de sulfate.

La figure 5.4 montre les moyennes zonales des rapports de mélange du sulfate et du MSA simulés aux moyennes et hautes latitudes Sud en janvier et juillet.

En janvier, les maxima se trouvent au niveau de la mer et sont dûs à l'oxydation du DMS par OH. Cela explique la similarité de ces distributions entre elles et avec celle du DMS, dans les premiers niveaux. En altitude, la charge d'aérosols est tributaire des apports des moyennes latitudes, notamment grâce à la convection en zone tropicale qui transporte les aérosols dans la haute troposphère et la stratosphère, où leur durée de vie est prolongée. L'apport des émissions volcaniques en altitude joue également un rôle crucial pour la charge de sulfate dans ces niveaux de l'atmosphère.

En juillet, les distributions diffèrent de celle du DMS, comme à la surface de l'Antarctique. Il n'apparaît pas, au-dessus de l'océan, de noyau de formation d'aérosols par oxydation du DMS, comme en été. De plus, la source de sulfate par l'oxydation du DMS par NO_3, qui ne

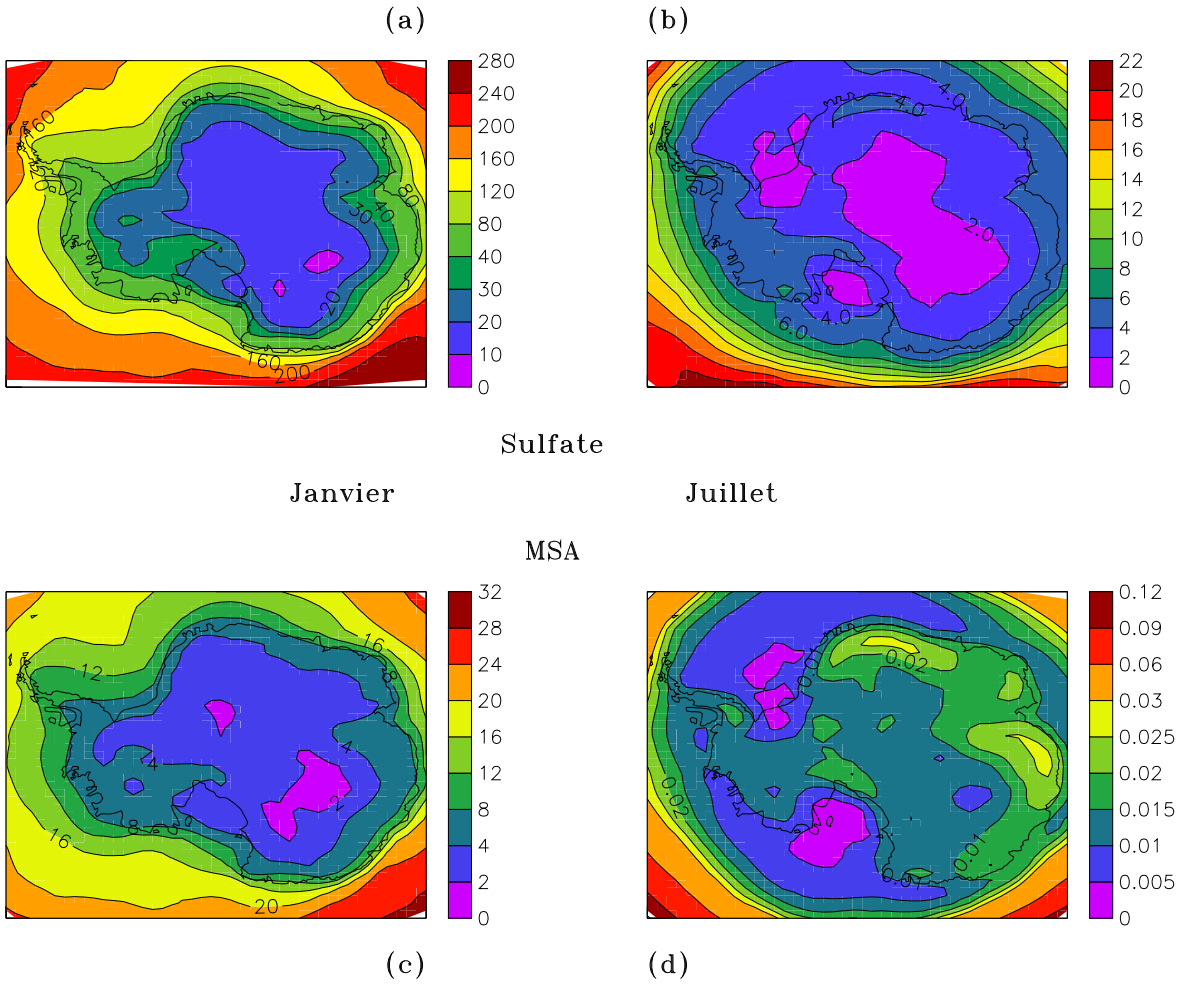

FIG. 5.3 – Rapports de mélange du sulfate (a,b) et du MSA (c,d), en pptv, simulés à la surface de l'Antarctique en (a,c) janvier et (b,d) juillet. Les échelles de couleurs ne sont pas linéaires.

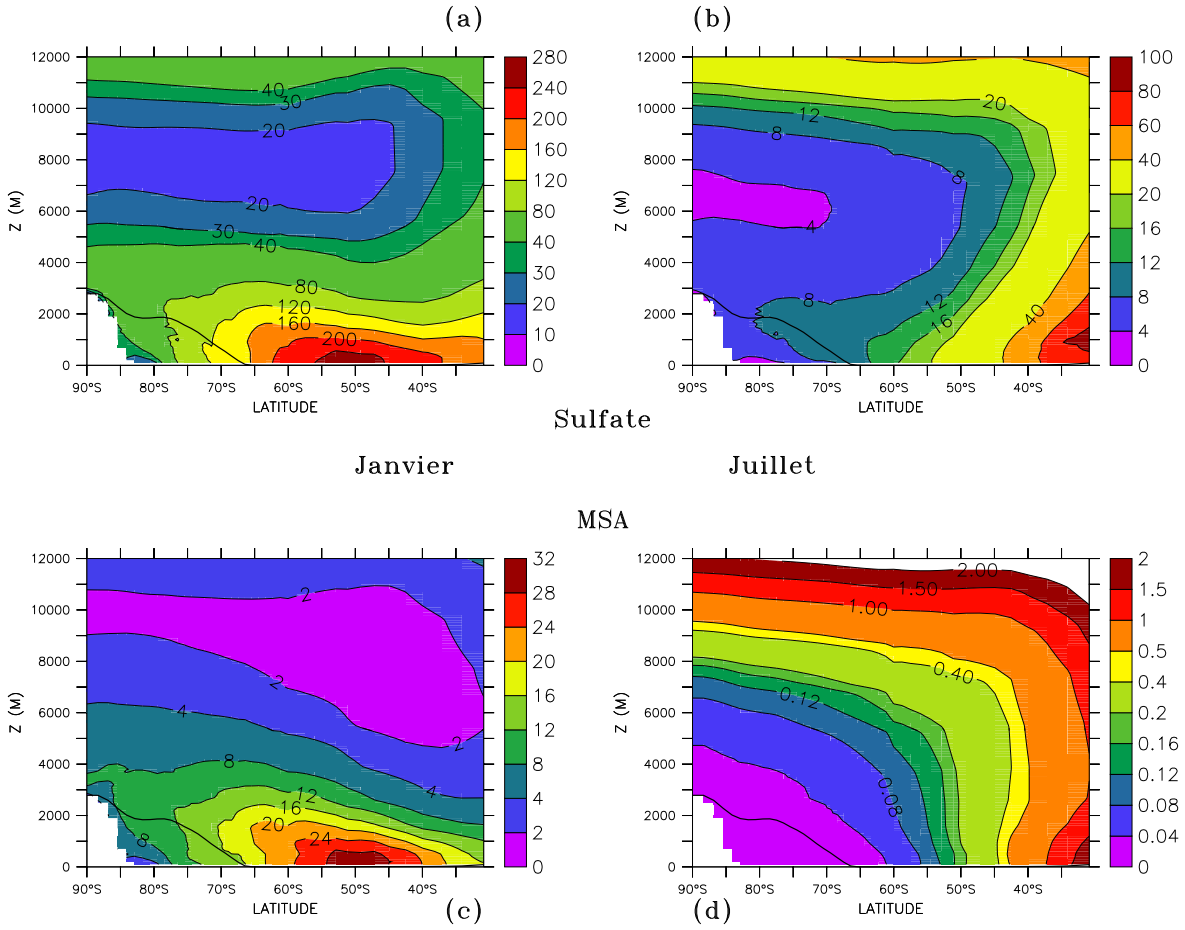

FIG. 5.4 – Moyennes zonales des rapports de mélange du sulfate (a,b) et du MSA (c,d), en pptv, simulés aux moyennes et hautes latitudes Sud en (a,c) janvier et (b,d) juillet. Le trait gras représente l'élévation moyenne de la calotte Antarctique. Les échelles de couleurs ne sont pas linéaires.

forme pas de MSA, est clairement suggérée par les figures (b) et (d) : en milieu marin (de 30 à 60°S), et entre 0 et 4000 m d'altitude, alors que les concentrations de DMS semblent ne dépendre que de l'altitude (Figure 5.2), les concentrations de MSA ne semblent dépendre que de la latitude, et donc faiblement du DMS local ; à l'opposé, les concentrations de sulfate affichent une dépendance à la latitude et à l'altitude, donc *a priori* au DMS local.

Ces distributions spatiales d'aérosols ne sont pas validées et il convient de garder une certaine réserve quant à leur réalisme. On se souviendra en particulier du fait qu'au Pôle Sud, la charge atmosphérique en aérosols du modèle est insuffisante, ce qui pourrait être dû à une surestimation du dépôt humide. Des mesures récentes de profondeur optique atmosphérique (AOD pour Atmospheric Optical Depth) à Neumayer révèlent très peu de variabilité saisonnière (Herber et al., 2002). Les valeurs d'AOD seraient à attribuer essentiellement à la charge de sel de mer dans la couche limite en été, et à la charge d'aérosol biogénique au-dessus de la couche limite en hiver. Autrement dit, de grandes incertitudes subsistent encore dans la charge et la répartition spatiale des aérosols en Antarctique.

5.3 Cycles saisonniers à Dôme Concordia

La station antarctique européenne Dôme Concordia (Dôme «C», 124°04'E, 74°42'S) sera bientôt ouverte toute l'année de manière continue et des mesures d'espèces soufrées dans l'atmosphère sont d'ores et déjà envisagées. Par anticipation, nous proposons dans cette section une présentation de ce que simule le modèle à cette station, et une comparaison avec le cycle saisonnier à Dumont d'Urville. Le cas du DMS est particulièrement discuté.

Aucune considération sur la variabilité interannuelle n'est présentée dans cette section. Cette variabilité est rapidement évoquée dans la section 8.4.3 du chapitre 8, page 158.

5.3.1 Présentation du cycle saisonnier

Le cycle saisonnier des espèces soufrées à Dôme C est présenté sur la Figure 5.5, en trait continu. Afin d'étudier le contraste entre station côtière et station intérieure, les résultats pour Dumont d'Urville (déjà vus au chapitre 4) sont également reportés en pointillés. Auparavant, ils ont été divisés par 4 pour apparaître avec la même échelle que les résultats de Dôme C. Ces graphes suggèrent plusieurs remarques :

- les concentrations simulées à Dôme C sont en moyenne 4 fois plus faibles que celles simulées à Dumont d'Urville. En soufre total, les concentrations moyennes sont respectivement de 39.6 pptv et 153.5 pptv à la station intérieure et la station côtière.
- à Dôme C, comme à Dumont d'Urville, le DMS domine le cycle du soufre, avec une concentration en moyenne annuelle de 27.3 pptv. Cependant, les concentrations de sulfate égalent ou dépassent les concentrations de DMS en été, de décembre à février, ce qui n'est pas le cas à

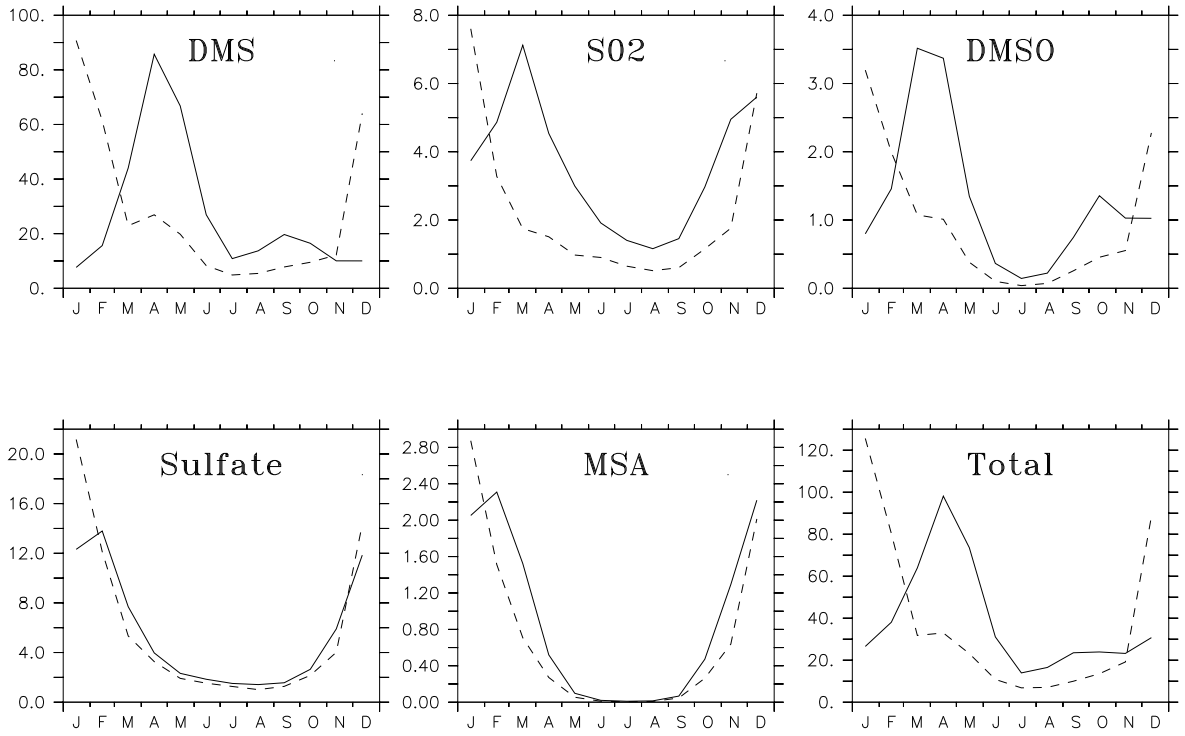

FIG. 5.5 – Rapports de mélange (pptv) du DMS, SO_2, DMSO, sulfate, MSA et leur somme à Dôme C (traits continus). Les analogues à Dumont d'Urville, divisés par 4, sont présentés en traits pointillés pour comparer l'allure des différentes courbes.

la station côtière. Cette domination du sulfate en été serait probablement encore renforcée si certains biais du modèle étaient corrigés, en particulier dans le dépôt humide (qui génère une perte excessive de sulfate) et dans l'impact de la chimie du manteau neigeux sur les concentrations de radicaux OH (dont l'absence actuelle conduit à sous-estimer vraisemblablement la perte de DMS d'un facteur 1-4, ainsi que la production de sulfate).
- alors qu'à Dumont d'Urville les cycles saisonniers de toutes les espèces sont en phase, ces cycles sont déphasés à Dôme C. Les aérosols sulfate et MSA ne sont déphasés que d'un mois par rapport à la station côtière, puisqu'ils ont leurs pics en février. Leurs précurseurs gazeux directs, SO_2 et DMSO, sont déphasés de 2 mois par rapport à Dumont d'Urville, en ayant leurs pics principaux en mars. Enfin, le DMS, précurseur du SO_2 et du DMSO, a son pic principal en avril et est donc déphasé de 3 mois.
- le pic principal de DMS en avril à Dôme C est en phase avec le pic secondaire de DMS à Dumont d'Urville.

La cause des concentrations en général plus faibles à Dôme C qu'à Dumont d'Urville est intuitivement facile à saisir : Dôme C est plus éloignée des sources que la station côtière. Durant le transport des lieux de source vers la station intérieure, les processus de perte (le dépôt, le mélange turbulent dans la couche limite qui est le plus souvent un processus de perte pour le premier niveau du modèle) affaiblissent les concentrations de composés soufrés. Ce qui est en revanche plus difficile à cerner, c'est la raison des déphasages dans les cycles saisonniers. C'est sur ce point que se porte notre attention dans la suite, avec un intérêt particulier pour le DMS.

5.3.2 Le DMS

Dans le chapitre 4, section 4.2.2, nous avons vu qu'à Dumont d'Urville les concentrations de DMS sont étroitement liées aux émissions océaniques locales de DMS. Le maximum de DMS atmosphérique en janvier est dû à un maximum de flux de DMS au cours de ce même mois. Nous avons également remarqué la présence d'un maximum secondaire de DMS atmosphérique en avril, réaliste, non dû cette fois à un pic de flux de DMS, mais à un effet combiné des flux de DMS, de la physique et de la chimie du modèle. Secondaire à Dumont d'Urville, ce pic d'avril devient principal à Dôme C dans la simulation. Le pic de janvier à Dumont d'Urville disparaît à Dôme C, par l'effet combiné de l'absence de flux locaux de DMS et de la forte oxydation du DMS. Ainsi, le déphasage apparent du pic de DMS à Dôme C par rapport à Dumont d'Urville ne s'explique pas en terme de simple «retard» temporel, mais par la différence, entre Dumont d'Urville et Dôme C, des niveaux d'importance des processus jouant sur le cycle saisonnier du DMS. Le déphasage du cycle saisonnier du DMS à Dôme C révèle donc une caractéristique de ce site : les facteurs autres que la source océanique de DMS (capacité oxydante, circulation atmosphérique) ont un rôle plus déterminant qu'à Dumont d'Urville, puisqu'ils parviennent à modifier le cycle saisonnier imposé par la source marine.

Nous avons exploré plus en avant cette caractéristique en tentant de quantifier par une approche simple les degrés d'implication relative des sources et de la capacité oxydante de l'atmosphère antarctique dans les concentrations de DMS à Dumont d'Urville et Dôme C. L'approche est limitée et discutable. Mais elle a le mérite d'être simple et, nous l'espérons, parlante pour les expérimentateurs qui auront à interpréter les mesures réalisées à Dôme C dans les prochaines années. Nous avons considéré quatre séries de 12 valeurs (une par mois) : $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$, $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$, F, et C_{ox}, qui représentent respectivement les concentrations normalisées de DMS à Dumont d'Urville (DDU) et Dôme C (DC), le flux de DMS en Antarctique, et la capacité oxydante de la couche limite antarctique. $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ et $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$ sont les concentrations de DMS à Dumont d'Urville et Dôme C, divisées par leur propre moyenne annuelle respective. F est calculé comme le flux total de DMS entre 60 et 90°S, et C_{ox} comme $[\mathrm{OH}]+0.1\times[\mathrm{NO_3}]$, sommé également sur la surface entre 60 et 90°S, dans le premier niveau du modèle. Pour le mois i (i allant de 1 à 12) :

$$c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}(i) = \frac{[\mathrm{DMS}](i,\mathrm{DDU})}{\sum_{i=1}^{12}[\mathrm{DMS}](i,\mathrm{DDU})/12},$$

$$c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}(i) = \frac{[\mathrm{DMS}](i,\mathrm{DC})}{\sum_{i=1}^{12}[\mathrm{DMS}](i,\mathrm{DC})/12},$$

$$F(i) = \int\int_{60^\circ S}^{90^\circ S} \mathrm{flux}(\mathrm{DMS},i)dS,$$

$$C_{\mathrm{ox}}(i) = \int\int_{60^\circ S}^{90^\circ S} [\mathrm{OH}](i)+0.1\times[\mathrm{NO_3}](i)dS.$$

Le facteur 0.1 devant le terme $[\mathrm{NO_3}]$ reflète le fait que l'oxydation du DMS par $\mathrm{NO_3}$ est environ 10 fois plus lente que celle par OH, toute l'année.

Si l'atmosphère antarctique est une «boîte» isolée dans laquelle les concentrations sont homogènes et contrôlées seulement par les flux et la chimie, $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ et $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$ sont régies par l'équation

$$\frac{dc_{\mathrm{DMS}}^{*}}{dt} = F - C_{\mathrm{ox}}c_{\mathrm{DMS}}^{*}, \qquad * = \mathrm{DDU, DC}.$$

Dans l'hypothèse des concentrations quasi-stationnaires, nous avons :

$$c_{\mathrm{DMS}}^{*} = \frac{F}{C_{\mathrm{ox}}}, \tag{5.1}$$

ceci tout au long de l'année. Les variations mensuelles relatives, $\frac{\Delta c_{\mathrm{DMS}}^{*}}{c_{\mathrm{DMS}}^{*}}$, variations mensuelles $\Delta c_{\mathrm{DMS}}^{*}$ divisées par c_{DMS}^{*} pour donner le même poids à chaque mois (comme pour l'«anomalie mensuelle relative» de la section 4.5, page 88), représentent une mesure du cycle saisonnier, et résultent alors simplement de la compétition entre les variations mensuelles relatives de F et de C_{ox} :

$$\frac{\Delta c_{\mathrm{DMS}}^{*}}{c_{\mathrm{DMS}}^{*}} = \frac{\Delta F}{F} - \frac{\Delta C_{ox}}{C_{ox}} \tag{5.2}$$

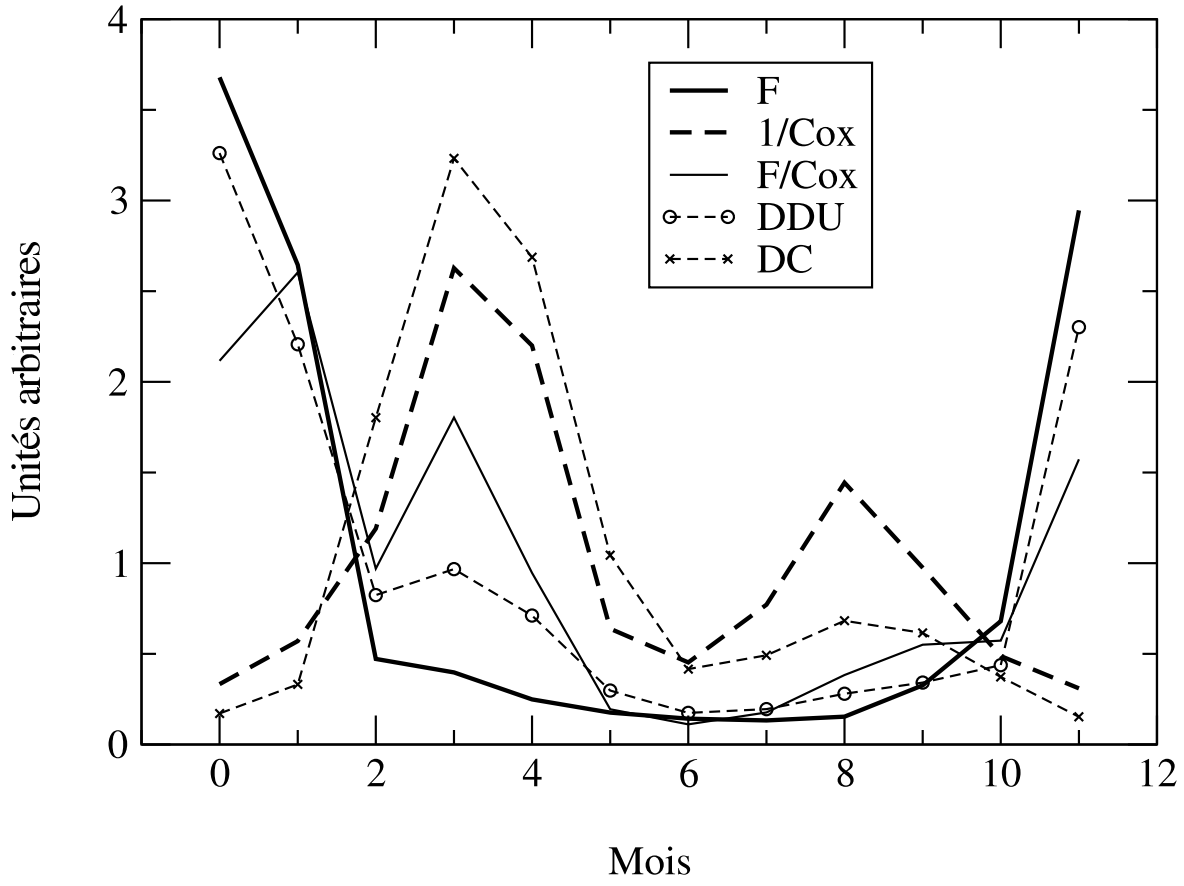

FIG. 5.6 – Cycles saisonniers (0 = janvier, 11 = décembre) de F, $1/C_{ox}$, F/C_{ox}, $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$, $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$. Toutes ces quantités ont été normalisées pour apparaître sur la même échelle.

Mais les concentrations dans l'atmosphère antarctique sont en réalité loin d'être homogènes, parce que les flux de DMS et les concentrations d'oxydants n'y sont pas distribués uniformément. Les autres processus, notamment le transport, jouent un rôle important dans la distribution des concentrations de DMS et font que la relation 5.1 n'est pas vérifiée. Ceci est illustré sur la figure 5.6, qui montre les cycles saisonniers (normalisés) de F, $1/C_{ox}$, F/C_{ox}, $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ et $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$. Nous constatons sur cette figure que le rapport F/C_{ox} ne reproduit pas très bien le cycle saisonnier de $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ et reproduit mal celui de $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$. Cependant, il exhibe certaines de leurs caractéristiques : le pic d'été à Dumont d'Urville, le pic d'avril à Dôme C, le creux de juin aux deux stations en sont des signes. La figure 5.6 suggère également que le cycle saisonnier de $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ est contrôlé par celui de F plutôt que par celui de $1/C_{ox}$, tandis que le cycle saisonnier de $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$ est, lui, plutôt contrôlé par celui de $1/C_{ox}$.

Nous avons alors imaginé une description simple du cycle saisonnier du DMS, qui rend un peu mieux compte de l'inhomogénéité de l'atmosphère antarctique :

$$\frac{\Delta c_{\mathrm{DMS}}^{*}}{c_{\mathrm{DMS}}^{*}} = m\frac{\Delta F}{F} - n\frac{\Delta C_{ox}}{C_{ox}} \tag{5.3}$$

Dans cette formulation, m et n peuvent être vus comme des mesures du degré d'implication du flux de DMS Antarctique et de la capacité oxydante de la couche limite antarctique respectivement. Si $m > n > 0$, la concentration atmosphérique est plutôt contrôlée par le flux. Si $n > m > 0$, la concentration atmosphérique de DMS est surtout contrôlée par la capacité oxydante. Si $m = n$ (=1 dans le cas du modèle de boîte quasi-stationnaire, sans processus de dépôt), il y a équilibre entre le flux d'émission et la perte chimique, donc implication identique des deux processus dans le cycle saisonnier du DMS. m et n varient bien sûr d'un site à un autre.

Nous avons cherché les valeurs de m et n pour lesquelles les cycles saisonniers de $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DDU}}$ et $c_{\mathrm{DMS}}^{\mathrm{DC}}$ étaient les mieux approchés par $m\frac{\Delta F}{F} - n\frac{\Delta C_{ox}}{C_{ox}}$. Cela revient à chercher m et n pour minimiser les écarts entre c_{DMS}^{*} ($*$=DDU et DC) et le rapport $F^m/{C_{\mathrm{ox}}}^n$, auparavant normalisé. Nous avons calculé les meilleurs m et n en minimisant la distance euclidienne entre les deux jeux de données. Nous avons obtenu $m = 0.88$, $n = 0.3$ pour Dumont d'Urville, et $m = 0.15$, $n = 1.32$ pour Dôme C. Les cycles saisonniers obtenus avec ces valeurs sont représentés sur la figure 5.7. La correspondance entre les courbes n'est pas parfaite, bien sûr, surtout pour le site de Dôme C, pour lequel les processus de transport jouent un rôle important. Les rapports $F^m/{C_{\mathrm{ox}}}^n$ reproduisent néanmoins les grandes caractéristiques des cycles saisonniers des concentrations normalisées de DMS. Notamment, le pic de janvier et le pic secondaire d'avril à Dumont d'Urville, les pics d'avril et de septembre à Dôme C sont reproduits par ce rapport. Les résultats de m et n suggèrent que le cycle saisonnier du flux de DMS antarctique domine dans le contrôle du cycle saisonnier des concentrations de DMS à Dumont d'Urville ($m \sim 3n$). C'est cohérent avec le fait que le DMS de Dumont d'Urville soit essentiellement de source locale. A Dôme C au contraire, le contrôle du cycle saisonnier des

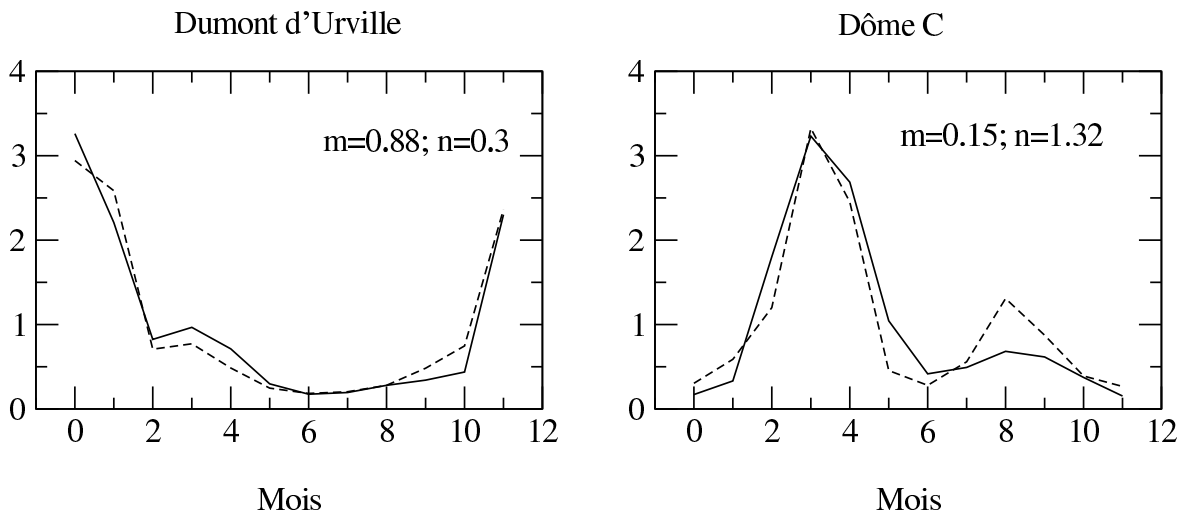

FIG. 5.7 – A Dumont d'Urville (gauche) et Dôme C (droite) : cycles saisonniers (0 = janvier, 11 = décembre) des concentrations normalisées de DMS (trait continu) et des rapports normalisés $F^m/{C_{\text{ox}}}^n$ (trait pointillé).

concentrations de DMS par la capacité oxydante est près de neuf fois plus importante que le contrôle par le flux de DMS ($n \sim 9m$).

Les résultats de ce calcul révèlent que la différence entre les cycles saisonniers moyens du DMS à Dumont d'Urville et Dôme C dans le modèle semble pouvoir s'interpréter en terme de degré d'implication des processus impliqués dans la vie du DMS. Des mesures simultanées de DMS à Dumont d'Urville et Dôme C seraient donc vraisemblablement très instructives au sujet de la capacité oxydante de l'atmosphère antarctique.

5.3.3 Les aérosols

Les cycles saisonniers des aérosols à Dôme C sont bien plus en phase avec ceux de Dumont d'Urville que pour le DMS. Les valeurs d'été sont supérieures aux valeurs d'hiver, ce qui est en accord avec les observations au pôle Sud de Tuncel et al. (1989). D'aucuns pourraient conclure, hâtivement, que contrairement à la situation rencontrée pour le DMS, les poids relatifs des processus jouant sur le cycle saisonnier des aérosols semblent similaires pour les deux stations. Ce serait oublier que pour les aérosols, la capacité oxydante n'est pas un facteur de perte, mais de production ; en d'autres termes, le flux d'émissions de soufre et la capacité oxydante de l'atmosphère ne sont pas en compétition, comme dans le cas du DMS, mais la seconde complète le premier. Et même plus : une grande production d'aérosols requiert *et* un flux *et* une capacité oxydante significatifs. Or, c'est en été que les flux d'émissions de DMS et la capacité oxydante de l'atmosphère sont les plus importants. Il est donc tout à fait normal de trouver le maximum de sulfate et de MSA en été, à Dumont d'Urville comme à

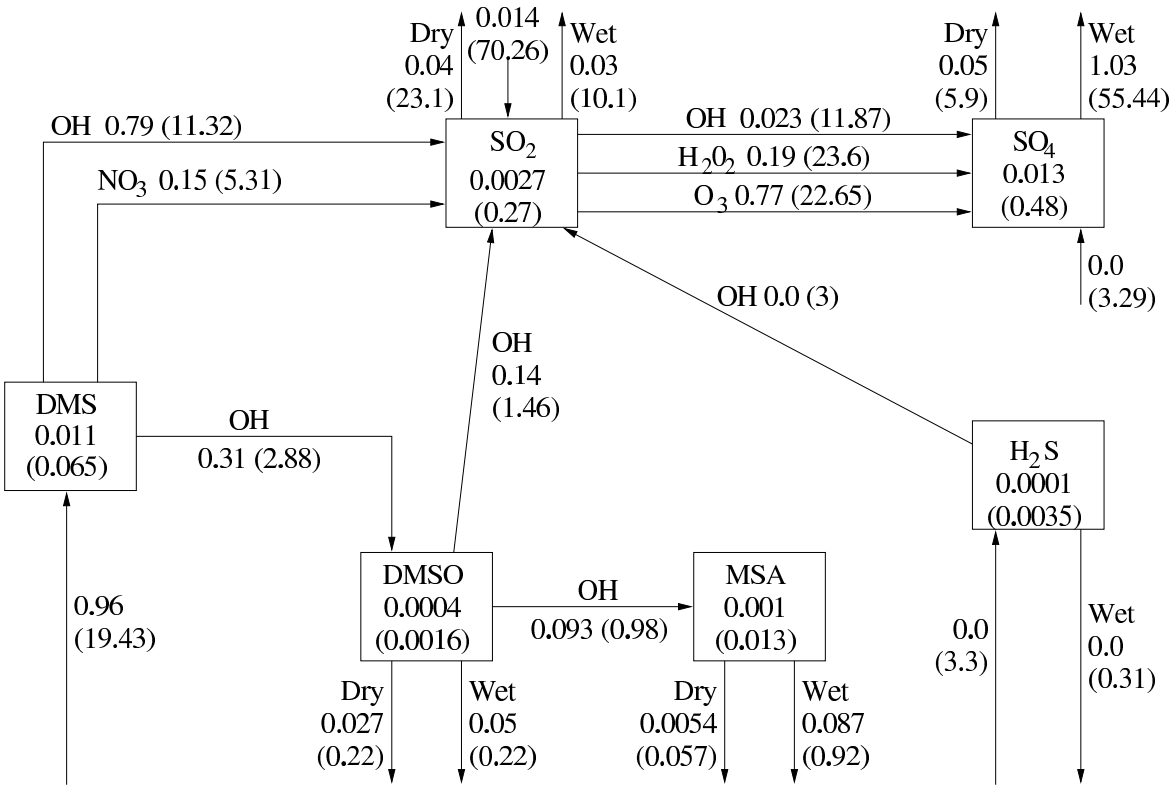

FIG. 5.8 – Bilan annuel moyen du cycle du soufre en Antarctique (> 60°S). Les quantités sont en TgS, les flux et les taux de dépôt et de réaction sont en TgS an^{-1}. «Dry» et «Wet» font référence aux dépôts sec et humide. Les nombres entre parenthèses se rapportent aux moyennes globales.

Dôme C. Remarquons enfin que, même à Dôme C, les processus de perte (dépôt) ne sont pas suffisamment importants pour contrecarrer le cycle saisonnier imposé par les flux et la capacité oxydante.

5.4 Bilan antarctique

La Figure 5.8 présente le bilan annuel moyen des espèces soufrées dans la région antarctique, définie comme la région située au Sud de 60°S. Le bilan global est également reporté entre parenthèses. Les valeurs globales sont proches de celles de Boucher et al. (2002), qui utilisent le même modèle mais sans les spécifications «Antarctique».

Bien que sa surface représente 7% de la surface totale du globe, la région antarctique compte pour seulement 1% de la masse totale de SO_2 et 2.6% du sulfate, mais pour 18%, 27% et 7.8% de la masse totale de DMS, de DMSO et de MSA respectivement. D'après les expériences de sensibilité effectuées au cours de l'évaluation du modèle, ces chiffres seraient

peu affectés par la prise en compte de la production de OH par la chimie dans le manteau neigeux. Le puits hétérogène de DMSO pourrait, lui, modifier les chiffres du DMSO (à la hausse, car ce puits serait plus important hors de la région antarctique) et du MSA (à la baisse) d'environ 3% . Ce n'est bien sûr qu'une première approximation.

Le DMS étant en particulièrement grande quantité, son oxydation par OH est une composante majeure de la chimie du soufre. La grande quantité de DMSO dans la région antarctique est en partie due à la mise en valeur de la voie d'addition de la réaction d'oxydation du DMS par OH à basse température, et aux niveaux de radicaux NO_3 peu élevés dans cette région. Ainsi, la production de DMSO par l'oxydation du DMS par OH représente 25% du puits de DMS en Antarctique, contre seulement 15% à l'échelle globale. Il se peut que la quantité de DMSO en Antarctique soit surestimée, à cause du manque d'un puits hétérogène de DMSO dans le modèle (voir section 4.2.3, chapitre 4). D'autre part, l'oxydation du DMS par BrO, qui pourrait avoir un impact significatif sur les concentrations du DMS et du DMSO (Toumi, 1994; Boucher et al., 2003), n'est pas pris en compte dans le modèle. Enfin, aucun compte n'est tenu de la chimie au sein du manteau neigeux, susceptible de produire des radicaux OH dans les premières couches de l'atmosphère (Mauldin et al., 2001). Ainsi, de grandes incertitudes subsistent dans les quantités de DMS et de DMSO simulées en Antarctique. Comme conséquence de la surestimation de la quantité de DMSO, les 7.8% du MSA global qui se trouvent dans la région antarctique seraient une sous-estimation.

Le principal puits chimique de SO_2 dans la région antarctique est l'oxydation par O_3 en phase aqueuse, alors que c'est l'oxydation par H_2O_2 qui domine à l'échelle globale. L'oxydation par O_3 se produit tout au long de l'année, tandis qu'en hiver l'oxydation par H_2O_2 est réduite voire arrêtée pendant plusieurs mois.

En une année, 0.98 TgS (1% des émissions globales de soufre) sont émis à l'intérieur de la région Antarctique, alors que 1.33 TgS (1.5%) y sont perdus par dépôt humide et sec. Par conséquent, l'émission locale et la convergence depuis les latitudes plus basses contribuent toutes deux au bilan du soufre antarctique de manière importante.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques caractéristiques du cycle du soufre en Antarctique, tels que simulées par LMD-ZT. La fiabilité de ces résultats est restreinte du fait qu'ils ne sont ni validables par comparaison avec des mesures de terrain, ni comparables aux résultats d'autres modèles. Nous nous sommes d'abord intéressés aux distributions spatiales du DMS et des aérosols sulfate et MSA. Ensuite, nous avons présenté et tenté d'interpréter le cycle saisonnier des composés soufrés à la station européenne Dôme Concordia (124°04'E, 74°42'S), qui verra prochainement le démarrage de mesures régulières de certaines espèces soufrées. Enfin, nous avons dressé un bilan annuel du cycle du soufre en Antarctique. Ces

considérations nous ont conduit aux grandes conclusions suivantes :

1. Le modèle suggère des comportement très différents pour le cycle saisonnier des concentrations de surface du DMS en régions antarctiques côtière et intérieure. Ainsi, les mesures effectuées sur la côte ne sont probablement pas représentative du cycle du soufre de toute l'Antarctique. Des mesures de DMS à l'intérieur du continent, ainsi que des profils verticaux, seraient d'un grand intérêt pour confirmer les résultats du modèle.

2. Le modèle suggère qu'à Dôme C, le cycle saisonnier des aérosols sulfate et MSA est qualitativement proche de celui observé sur la côte, à Dumont d'Urville. Pour les espèces gazeuses en revanche, le cycle saisonnier serait déphasé, avec un maximum en mars pour le SO_2 et le DMSO, et en avril pour le DMS.

3. Alors qu'à Dumont d'Urville c'est la source marine qui sembler contrôler le cycle saisonnier du DMS, à Dôme C il semble plutôt que ce soit la capacité oxydante de l'atmosphère antarctique. Des mesures simultanées de DMS à ces deux stations seraient utiles pour mieux connaître la capacité oxydante et le cycle du soufre dans l'atmosphère antarctique.

4. Le cycle du soufre à hautes latitudes est caractérisé par une forte abondance de DMS, DMSO et de MSA, ce qui reflète l'importance de la voie d'addition de la réaction DMS+OH à basse température.

5. Le puits principal de SO_2 dans les hautes latitudes Sud est l'oxydation par O_3 en phase aqueuse, alors qu'à l'échelle globale c'est l'oxydation par H_2O_2 qui domine.

Chapitre 6

Considérations sur les émissions de DMS océanique

6.1 Introduction

Les résultats présentés dans les chapitres 4 et 5 montrent que la modélisation du cycle du soufre atmosphérique austral, et l'interprétation des observations relatives à ce cycle, sont largement conditionnées par la définition d'une source océanique de DMS pour l'atmosphère. Dans ce chapitre, l'état actuel (limité) de connaissance sur cette source est présenté, et le potentiel d'exploitation de cette connaissance pour l'amélioration des résultats du modèle est évalué. Quelques expériences de sensibilité ont ainsi été réalisées, afin de tester la dépendance de la source de DMS à des paramètres accessibles dans le modèle (Cosme et al., 2002; Boucher et al., 2003), ou bien de tirer partie des derniers développements de la télédetection spatiale (Belviso et al., 2003). Dans le premier cas, il s'agit surtout de tenter d'améliorer la formulation du transfert du DMS océanique vers l'atmosphère (section 6.2). Dans le second, il s'agit de mieux prescrire, en amont même de ce transfert, la distribution spatiale et temporelle du DMS dans l'océan (section 6.3).

6.2 Le transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère

Nous présentons tout d'abord la formulation du transfert de DMS de l'océan vers l'atmosphère la plus couramment utilisée : la formulation «k_w», qui peut faire intervenir plusieurs (sous-)paramétrisations possibles. Deux d'entre elles sont décrites et comparées (6.2.1). Une étude de l'impact d'un effet de couvercle de la glace de mer dans le processus de flux océan-atmosphère (6.2.2) est ensuite présentée. Ce travail a été motivé par l'idée que la glace de mer peut jouer un rôle particulièrement important dans le flux de DMS autour de l'Antarctique.

6.2.1 Paramétrisation du transfert océan-atmosphère du DMS

La formulation «k_w»

Le transfert de DMS depuis l'océan vers l'atmosphère est gouverné par des paramètres qui affectent les processus d'échange entre l'océan et l'atmosphère. Dans l'approche simple et conceptuelle du modèle de film (Whitman, 1923), l'interface entre l'eau et l'air est représentée par deux films minces et stagnants, l'un d'air, l'autre d'eau, et le flux de DMS entre ces deux films est gouverné par le gradient de concentration de DMS et par une «résistance» aux échanges entre les deux phases (Frost et Upstill-Goddard, 1999). Les équations classiques du transfert de masse conduisent à une expression du flux F (en mol m^{-2} s^{-1} par exemple) de la mer vers l'atmosphère comme :

$$F = K\ (C_w - \frac{C_{air}}{H}) \tag{6.1}$$

où K est la vitesse de piston (L m^{-2} s^{-1}), paramètre cinétique symbolisant la résistance de l'interface eau-air (somme des résistances à la diffusion dans l'eau et dans l'air) au transfert de masse. Il est exprimé en unité de longueur par unité de temps. C_w (en mol L^{-1}) et C_{air} sont respectivement les concentrations dans l'eau et l'air, et H est la constante de Henry (rapport entre concentrations gazeuse et aqueuse de l'espèce à l'équilibre thermodynamique, exprimé dans l'unité adaptée à C_{air} pour obtenir des mol L^{-1}). Les concentrations de DMS observées dans la réalité sont telles que C_{air}/H est généralement négligeable devant C_w. De plus, les vitesses de diffusion du DMS dans l'air sont nettement plus élevées que dans l'eau, ce qui signifie que la vitesse de transfert à l'interface K est assimilable à la vitesse de transfert dans l'eau, notée k_w (e.g. Liss et Merlivat, 1986). L'équation 6.1 devient alors

$$F = k_w\ C_w \tag{6.2}$$

En utilisant la théorie du transfert de masse, k_w peut être relié au rapport des coefficients de transfert de moment et de masse (Liss et Merlivat, 1986). Ce rapport, appelé nombre de Schmidt, Sc, sans dimension, s'exprime par

$$Sc = \frac{\nu}{D} \tag{6.3}$$

où ν est la viscosité cinématique de l'eau (en m^2 s^{-1}) et D la diffusivité moléculaire du DMS dans l'eau (en m^2 s^{-1} également). Sc dépend de la température et de la salinité de l'eau. Si k_w peut être déterminé pour un gaz, il peut l'être pour un autre par la relation

$$\frac{k_{w,1}}{k_{w,2}} = \left(\frac{Sc_1}{Sc_2}\right)^n, \tag{6.4}$$

où n est fonction de l'épaisseur du film d'interface des échanges de gaz (Frost et Upstill-Goddard, 1999) et peut varier selon les conditions. Pour le nombre de Schmidt du DMS, nous

avons utilisé l'expression fournie par Saltzman et al. (1993) :

$$Sc = 2674.0 - 147.12\ T + 3.726\ T^2 - 0.038\ T^3\ , \tag{6.5}$$

où T est la température de surface de l'océan.

Deux paramétrisations de k_w

Diverses formulations empiriques de k_w ont été développées grâce aux expériences de laboratoire et de terrain (e.g. Liss et Merlivat, 1986; Smethie et al., 1985; Tans et al., 1990; Wanninkhof, 1992; Nightingale et al., 2000). Dans les modèles atmosphériques 3D, les paramétrisations les plus couramment utilisées sont celles de Liss et Merlivat (1986) et de Nightingale et al. (2000).

Liss et Merlivat (1986) ont proposé une paramétrisation linéaire par morceaux de k_w (en cm h^{-1}) selon trois régimes dépendant de la vitesse du vent à 10 m au-dessus de la surface (notée u_{10}, en m s^{-1}) et du nombre de Schmidt :

$$\begin{array}{lll} k_w = (Sc/600)^{-2/3}\ 0.17\ u_{10} & \text{si} & u_{10} \leq 3.6 \\ k_w = (Sc/600)^{-1/2}\ (2.85\ u_{10} - 9.65) & \text{si} & 3.6 < u_{10} \leq 13 \\ k_w = (Sc/600)^{-1/2}\ (5.9\ u_{10} - 49.3) & \text{si} & u_{10} > 13 \end{array} \tag{6.6}$$

Nightingale et al. (2000) ont proposé une paramétrisation de k_w prenant en considération la possibilité d'effets de stabilité thermique, liés aux gradients de température entre l'air et l'eau, sur le champ de vent. Cet effet peut être illustré de la manière qui suit : considérons une première situation où une masse d'air de température T_a est advectée au-dessus d'une eau à la température T_w, avec $T_a > T_w$. Les transferts de chaleur entre l'air et l'eau vont tendre à abaisser T_a et augmenter T_w, et donc à stabiliser et la masse d'air et la masse d'eau, réduisant les turbulences qui sont un moteur des échanges de gaz entre l'air et l'eau. Ainsi, cette situation n'est pas favorable à un bon transfert. A l'opposé, si $T_a < T_w$, la couche d'air au contact de l'eau va se réchauffer par le bas et se déstabiliser. La couche d'eau supérieure va également se déstabiliser en se refroidissant par le haut. Ces déstabilisations dans l'air et l'eau peuvent engendrer de la turbulence qui favorise les transfert de gaz entre les deux phases. La paramétrisation de k_w de Liss et Merlivat (1986), parce qu'elle a été obtenue d'après des expériences en laboratoire, ne peut pas rendre compte de l'effet de stabilité thermique. La paramétrisation de k_w de Nightingale et al. (2000) fait intervenir le vent *neutre* à 10 m, u_{10n}, au lieu du vent à 10 m u_{10}. u_{10n} est dérivé de u_{10} en éliminant les effets de stabilité thermique potentiels (Geernaert, 1990) :

$$u_{10n} = u_{10} + u^\star \frac{\Psi}{\kappa} \tag{6.7}$$

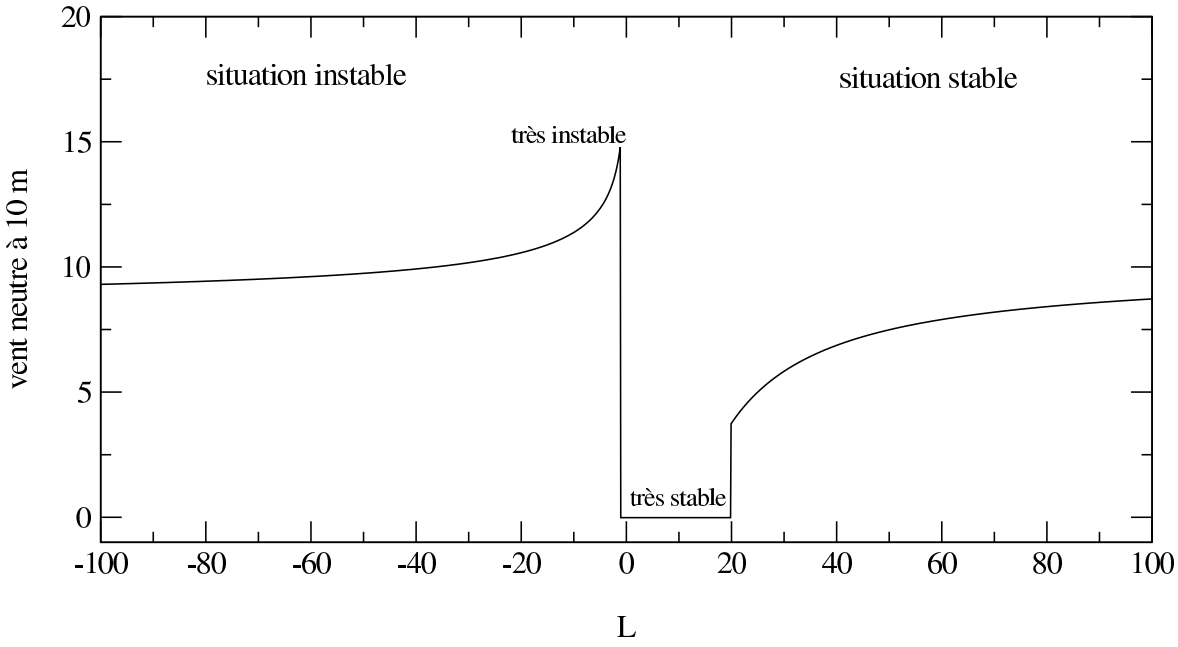

FIG. 6.1 – Vent neutre à 10 m en fonction de la longueur de Monin-Obukhov (L), pour un vent réel (u_{10}) de 10 m $^{-1}$ et une vitesse de friction au sol ($u^\star$) de 1 m $^{-1}$.

où $u^\star$ est la vitesse de friction au sol, κ la constante de von Karman, et Ψ une fonction de la longueur de Monin-Obukhov L :

$$\begin{aligned} &\text{Si } L < 0, \\ &\qquad \Psi = 2\log\left(\tfrac{1}{2}\left(1+\tfrac{1}{\phi}\right)\right) + \log\left(\tfrac{1}{2}\left(1+\tfrac{1}{\phi^2}\right)\right) - 2\text{atan}\left(\tfrac{1}{\phi}\right) + \tfrac{\pi}{2}, \\ &\qquad \text{avec } \phi = \left(1-\tfrac{160}{L}\right)^{-1/4}; \\ &\text{Si } L > 0, \\ &\qquad \Psi = -\tfrac{50}{L} \end{aligned} \tag{6.8}$$

Pour des valeurs de u_{10} et $u^\star$ identiques, u_{10n} est plus grand dans le cas d'une situation instable ($T_a < T_w$, $L < 0$) que dans le cas d'une situation stable ($T_a > T_w$, $L > 0$). C'est ce qu'illustre la figure 6.1, qui montre u_{10n} en fonction de L, pour des valeurs de u_{10} et $u^\star$ fixées. ψ présente une discontinuité en 0 (équation 6.8), ce qui peut conduire à des valeurs irréalistes de u_{10n} et du flux océanique de DMS. Pour éviter cela, u_{10n} est fixé à 0 (solution de facilité suggérée par E. Chapman) lorsque L se situe dans l'intervalle [-1,20] (situation rare en principe). L'expression de k_w que proposent Nightingale et al. (2000) est :

$$k_w = (Sc/600)^{-1/2}\ (0.222\ {u_{10n}}^2 + 0.333\ u_{10n}) \tag{6.9}$$

où k_w est en cm h^{-1} et u_{10n} en m s^{-1}. Cette formule explique plus de 80% de la variance dans les jeux de données d'observation qui ont été utilisés pour l'obtenir (Nightingale et al., 2000).

Comparaison des deux paramétrisations

Dans le cadre d'une étude de la sensibilité des concentrations atmosphériques de DMS, et du forçage radiatif indirect par les aérosols sulfatés anthropiques, à la représentation de la source et à l'oxydation du DMS (Boucher et al., 2003), les impacts des deux paramétrisations de k_w présentées ci-dessus ont été comparées. Deux simulations de 18 mois, dont seulement les 12 derniers sont retenus pour la comparaison, ont été réalisées. Elles ne diffèrent que par la paramétrisation de k_w : celle de Liss et Merlivat (1986) est utilisée dans la première simulation, celle de Nightingale et al. (2000) est utilisée dans la seconde. Les cartes de concentrations océaniques de DMS sont celles de Kettle et Andreae (2000), qui sont en fait celles de Kettle et al. (1999) actualisées par la prise en compte de nouvelles mesures de DMS dans l'eau. Les flux sont calculés en ligne, selon le pas de temps de la chimie (30 min). Le codage du schéma de Liss et Merlivat (1986) et l'adaptation de celui de Nightingale et al. (2000) à LMD-ZT ont été réalisés par nos soins, puis les simulations ont été réalisées avec une grille régulière (de résolution $96 \times 72 \times 19$), et sans optimisation polaire, par Olivier Boucher.

Les flux globaux calculés sont de 18.21 TgS an^{-1} (dont 10.56 dans l'hémisphère Sud seul) avec la paramétrisation de Liss et Merlivat (1986), et de 26.75 TgS an^{-1} (dont 15.39 dans l'hémisphère Sud) avec la paramétrisation de Nightingale et al. (2000). Ces deux valeurs sont dans l'intervalle des valeurs généralement acceptées pour les flux annuels globaux de DMS depuis l'océan, de 10 à 40 TgS an^{-1}. Néanmoins, la seconde paramétrisation conduit à un flux sensiblement plus important (+47%). Ce flux plus intense d'émissions naturelles conduit à augmenter la charge d'aérosols sulfatés d'origine naturelle, donc à diminuer la charge, relative à la charge totale, d'aérosols sulfatés d'origine anthropique. Le forçage radiatif indirect par les aérosols sulfatés d'origine anthropique est donc plus faible (en valeur absolue) avec la paramétrisation de Nightingale et al. (2000) qu'avec celle de Liss et Merlivat (1986) pour les flux océaniques de DMS : -0.99 au lieu de -1.15 W m^{-2}. La paramétrisation du k_w est donc un facteur d'incertitude non négligeable dans le calcul des flux de DMS océanique, et donc de l'évaluation du forçage radiatif indirect par le sulfate d'origine anthropique (Boucher et al., 2003).

6.2.2 Une expérience sur l'effet couvercle de la glace de mer

A titre d'expérience de sensibilité sur l'impact des conditions de glace mer autour de la côte Antarctique, deux simulations ont été réalisées. Les flux de DMS sont calculés en ligne en utilisant les cartes de concentration de DMS dans l'eau de mer de Kettle et al. (1999), et la paramétrisation de Liss et Merlivat (1986) avec les champs de vent et de SST (température de surface de l'océan) du modèle. Dans la première simulation (appelée dans la suite «NO-ICE»), les conditions de glace de mer ne sont pas du tout prises en compte, si bien que les régions couvertes de glace de mer peuvent présenter des flux non nuls. Dans la seconde simulation (baptisée «WI-ICE»), le flux mer-air dans une maille du modèle est proportionnel à la fraction

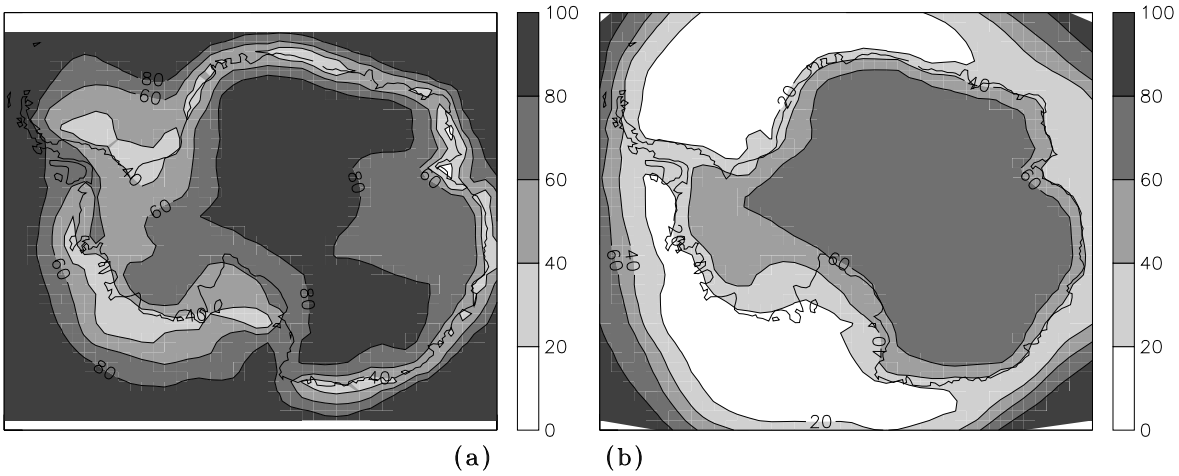

FIG. 6.2 – Rapports (en %) des concentrations de DMS en surface de la simulation WI-ICE à la simulation NO-ICE ($[DMS]_{WI\text{-}ICE}/[DMS]_{NO\text{-}ICE}$), en (a) janvier et (b) juillet.

d'océan libre. Une maille entièrement couverte de glace présente un flux nul. La fraction de glace de mer est prescrite à partir de données satellitaires, avec une variabilité sub-annuelle et inter-annuelle réaliste. Les simulations ont été réalisées sur trois ans (1997-99). Les deux expériences diffèrent uniquement par le rôle de couvercle donné à la glace de mer dans les flux de DMS, en annulant les émissions. Nous nous intéressons à l'impact de la glace de mer sur le DMS, le sulfate et le MSA atmosphériques, ainsi que sur la variabilité temporelle représentée par le modèle. Nous faisons régulièrement allusion à la «simulation de référence», qui est la simulation de cinq années, présentée et discutée aux chapitres 4 et 5. Nous rappelons que dans cette simulation de référence, les flux sont prescrits, pré-calculés à partir des cartes de concentration de Kettle et al. (1999) et de champs de vent, de SST et de glace de mer climatologiques (Kettle et al., 1999).

Impact de la glace de mer sur le DMS atmosphérique

Les émissions au Sud de 60°S obtenues dans les deux expériences sont plus grandes que dans la simulation de référence (1.76 et 1.21, contre 0.96 TgS an^{-1}) et les flux globaux également (22.09 et 21.25, contre 19.43 TgS an^{-1}). Une part significative de la différence entre les trois simulations provient des régions polaires Sud.

L'impact de la glace de mer sur la distribution des concentrations atmosphériques de DMS en surface est montré sur la figure 6.2, qui représente le rapport (en %) des concentrations en DMS de surface entre les simulations WI-ICE et NO-ICE, en janvier et en juillet. Les régions côtières Antarctiques sont les plus affectées, affichant les valeurs les plus faibles, jusqu'à 20% et parfois moins en juillet. Aux stations côtières Antarctiques considérées pour l'évaluation du modèle (voir figure 4.1, page 67), le rapport excède rarement 50% et atteint 6% à Mawson.

Ainsi, les rapports de mélange du DMS atmosphérique sur la côte peuvent varier d'un facteur 5 ou plus par le seul effet de couvercle de la glace de mer.

Cycle saisonnier moyen à Dumont d'Urville

Les cycles saisonniers du DMS, du DMSO, du sulfate et du MSA à Dumont d'Urville, tel qu'ils sont représentés par la simulation WI-ICE, sont présentés sur la figure 6.3. Ils sont comparés aux observations et aux résultats de la simulation de référence présentés au chapitre 4. Globalement, les résultats de WI-ICE sont très comparables à ceux de la simulation de référence. Il est même difficile d'indentifier une amélioration ou une détérioration de la représentation du cycle saisonnier, de la simulation de référence à WI-ICE. La conclusion est identique pour les cycles saisonniers du sulfate et du MSA aux autres stations côtières antarctiques (non montrés ici).

Comme il est attendu après l'analyse de l'impact de la glace de mer sur le DMS atmosphérique (ci-dessus), la simulation NO-ICE produit des concentrations de DMS beaucoup plus élevées que WI-ICE à Dumont d'Urville. Cela se retrouve pour le DMSO, mais moins pour le MSA et le sulfate. Sur une moitié de l'année (juin à novembre), NO-ICE reproduit mieux les concentrations de DMS observées que les deux autres simulations. Sur l'autre moitié de l'année, elle les surestime largement.

Deux conclusions peuvent être tirées de cette brève analyse. D'abord, les cartes de Kettle et al. (1999) présentent des concentrations océaniques non-nulles de DMS dans des zones généralement couvertes de glace de mer ; lorsque l'on utilise ces cartes en calculant les flux en ligne, i.e. à partir des concentrations océaniques de DMS et des champs de vent et de SST du modèle, il est donc indispensable de prescrire un effet de couvercle de la glace de mer. Ensuite, le calcul en ligne des flux de DMS, par rapport à la prescription des flux pré-calculés, ne modifie pas radicalement le cycle saisonnier des espèces soufrées, car la glace de mer (climatologique) a été prise en compte dans le pré-calcul des flux par Kettle et al. (1999). Si ce cycle saisonnier des flux est mal représenté, il faut probablement d'abord en chercher la raison dans les concentrations océaniques de DMS. Une remarque analogue a été faite dans la section 4.4, lors de la comparaison des résultats de la simulation de référence avec les résultats d'autres modèles.

Variabilité temporelle

Avec les flux océaniques de DMS climatologiques (Kettle et al., 1999) prescrits, le modèle ne représente pas les variations interannuelles observées du cycle du soufre (voir la section 4.5). Avec des flux calculés en fonction de paramètres météorologiques à la variabilité réaliste, les simulations NO-ICE et WI-ICE devraient générer des résultats à la variabilité plus réaliste. Comme dans la section 4.5 du chapitre 4, les anomalies mensuelles relatives du sulfate à Dumont d'Urville ont été calculées pour les trois années couvertes par les deux expériences

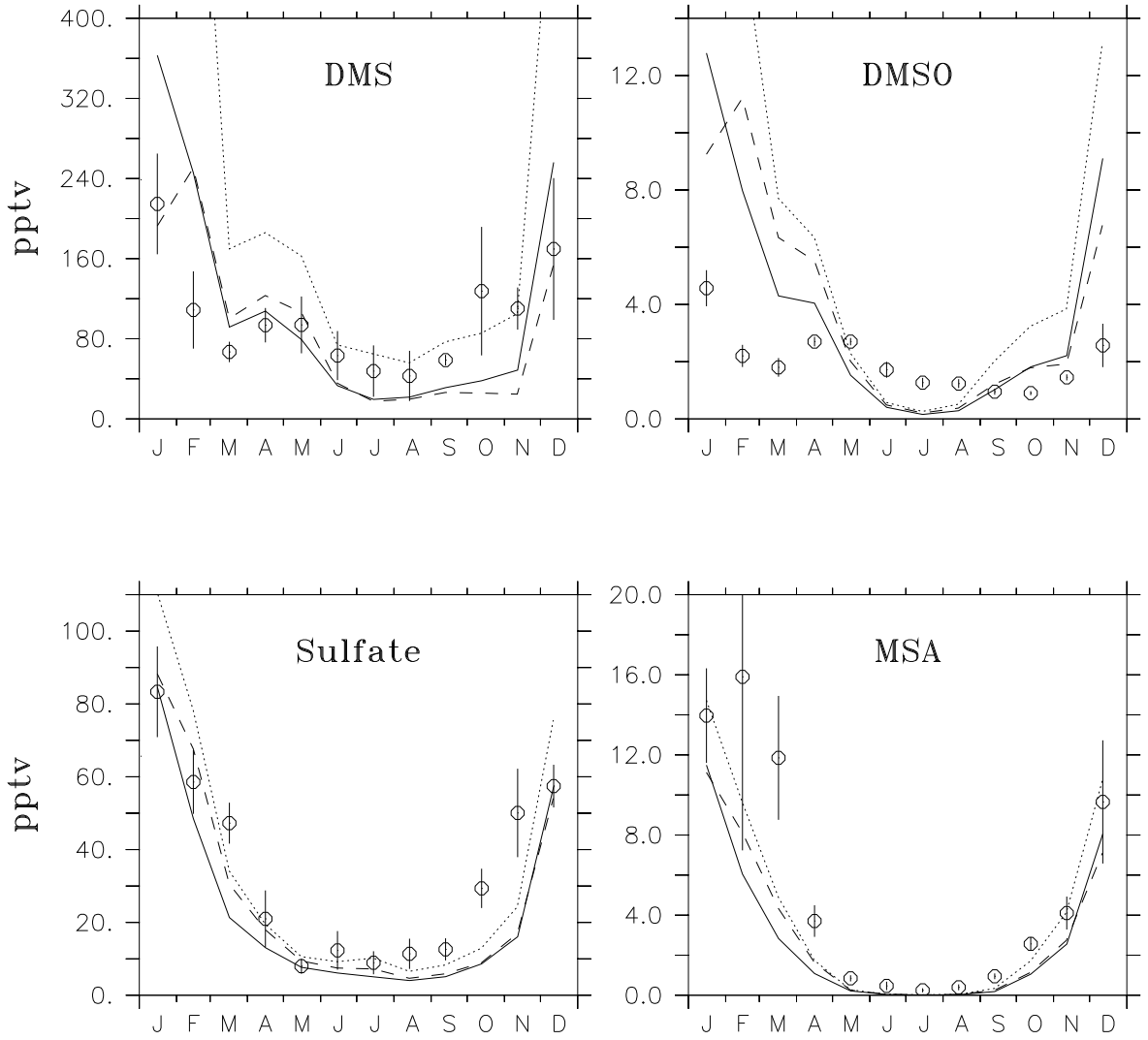

FIG. 6.3 – Cycles saisonniers (pptv) du DMS, du DMSO, du sulfate et du MSA à Dumont d'Urville. Les cercles représentent les observations, les barres d'erreur, les écarts-types interannuels. Les résultats de simulation sont représentés par les traits continus (simulation de référence), tiretés (WI-ICE), et pointillés (NO-ICE).

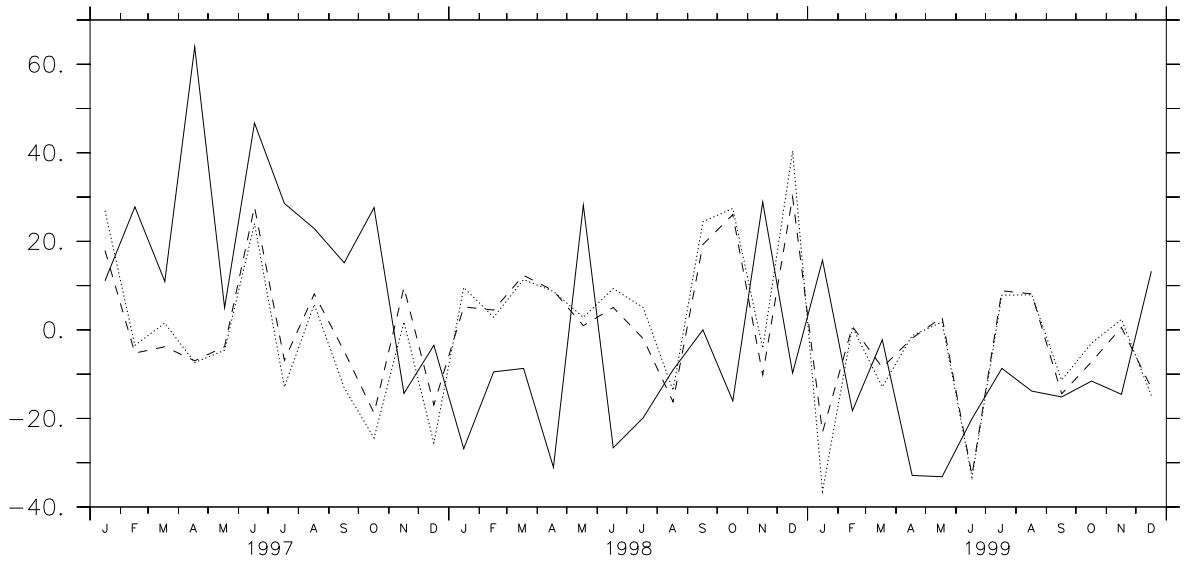

FIG. 6.4 – Anomalie mensuelle relative (en %) du sulfate à Dumont d'Urville, calculée à partir des observations (trait plein), de l'expérience sans l'effet de la glace de mer (trait pointillé), et de l'expérience avec l'effet de la glace de mer (trait tireté).

(équation 4.2, page 89). Cette grandeur fournit une vision synthétique de la variabilité temporelle, interannuelle et saisonnière. Les variations de l'anomalie mensuelle relative pour le sulfate à Dumont d'Urville sont présentées sur la figure 6.4. Les écarts quadratiques moyens sont respectivement de 13.9% et 16.4% pour la première et la seconde expérience. Ainsi, l'effet de couvercle de la glace de mer accroît la variabilité des concentrations de sulfate. Cependant, la variabilité simulée reste largement plus faible que celle observée (26.2%). Certaines raisons invoquées en section 4.5 pour expliquer ce défaut restent valables ici : l'inadéquation entre le caractère très local de l'observation à la station et la résolution du modèle, ou l'absence de variabilité des oxydants.

Bien qu'au premier ordre, les variations saisonnières du sulfate sont bien reproduites par le modèle (Figure 4.14, chapitre 4), il n'y a pas de corrélation significative entre les anomalies mensuelles relatives observées et simulées (figure 6.4). Par conséquent, nos efforts pour inclure les effets de la variabilité interannuelle de la météorologie et de la glace de mer sur les émissions de DMS conduisent à une amplification de la variabilité temporelle mais pas à une meilleure restitution chronologique de cette variabilité. De plus, il y a une bonne corrélation entre les anomalies mensuelles relatives de la simulation de référence et des expériences de sensibilité à la glace de mer (0.87 et 0.82 pour NO-ICE et WI-ICE respectivement). Cela révèle que les variations de la météorologie et de la couverture de glace de mer ne sont pas les principaux processus qui gouvernent la variabilité des concentrations d'espèce soufrées à l'échelle du mois. Pour obtenir une variabilité temporelle réaliste à cette échelle, il faut tenir compte de

la variabilité des concentrations océaniques de DMS [1].

Nos résultats sont cohérents avec l'analyse et la modélisation de la variabilité interannuelle du DMS à l'île d'Amsterdam de Sciare et al. (2000b). Ces auteurs ont conclu que les variations interannuelles des concentrations atmosphériques de DMS ne pouvaient pas être expliqués uniquement par la variabilité de la météorologie et/ou de la capacité oxydante de l'atmosphère. Les changements interannuels des concentrations océaniques de DMS devraient constituer une source majeure de la variabilité interannuelle du DMS atmosphérique à l'île d'Amsterdam. Notons qu'ils ont identifié une forte corrélation entre les anomalies de DMS et de température de surface de la mer (SST). Nous n'avons pas trouvé de telles corrélations entre les niveaux de DMS observés et les données de SST que nous utilisons (données GISST) comme condition au limites du MCGA. Nous n'avons donc pas creusé cette possibilité, par exemple par des expériences dans lesquelles la concentration océanique de DMS aurait été liée à la SST.

6.3 Les concentrations océaniques de DMS

Dans le chapitre 4 et la section précédente, nous avons constaté que les concentrations océaniques de DMS étaient d'une grande importance pour la représentation du cycle atmosphérique du soufre, tant sur l'aspect du cycle saisonnier que sur celui de la variabilité interannuelle (et inter-mensuelle relative) des concentrations atmosphériques. Dans cette section nous nous intéressons aux concentrations océaniques de DMS. La première partie (6.3.1) est une introduction sur la formation du DMS dans l'océan, et les facteurs la contrôlant. Cette introduction est assez sommaire mais donne une idée de la complexité des processus qui se situent en amont du relargage du DMS dans l'atmosphère. La deuxième partie (6.3.2) présentent les principales cartes globales de concentrations océaniques de DMS existantes. L'utilisation de l'une de ces cartes est incontournable pour la modélisation 3D du cycle atmosphérique du soufre, et leur qualité est donc un facteur de succès dans cette modélisation. Cela est particulièrement vrai dans l'hémisphère Sud, dans lequel les émissions dominantes sont les émissions de DMS océanique. La troisième partie (6.3.3) présente des résultats d'une simulation de 4 ans (1998-2001) réalisée avec les cartes dressées par Belviso et Moulin (2002) à partir des données satellitaires de la couleur de l'océan SeaWiFS.

[1] Des expériences préliminaires ont été effectuées, en ajoutant des paramétrisations arbitraires des efflorescences de phytoplancton comme fonction de la fonte et la dérive de glace de mer, mais celles-ci sont restées sans succès pour la représentation de la variabilité interannuelle et intermensuelle relative du sulfate et du MSA à Dumont d'Urville.

6.3.1 Facteurs contrôlant les concentrations océaniques de DMS

Formation du DMS dans l'océan

Le DMS représente 90% du soufre volatil réduit dans les eaux de surface marines (Leck et al., 1990). Son précurseur, le propionate de diméthylesulfonium (DMSP, $(CH_3)_2S^+CH_2CH_2OO^-$), est essentiellement produit dans les cellules des micro-organismes végétaux (le phytoplancton) lors des processus d'assimilation des sulfates par leur métabolisme. Le DMSP peut être relargué dans l'eau par les micro-organismes végétaux, et subir un clivage enzymatique qui va produire du DMS (Challenger, 1951). Le DMS peut être également produit dans les cellules du phytoplancton et relargué dans l'eau durant la sénescence des cellules (Nguyen et al., 1988) ou lors du broutage zooplanctonique (Andreae, 1986).

Le DMS et le phytoplancton

Bien que l'essentiel du DMS océanique soit produit par le phytoplancton, il est difficile d'établir des liens entre les concentrations de DMS et d'autres paramètres observables comme la quantité de chlorophylle ou la biomasse phytoplanctonique. En effet :

- la présence de zooplancton, par son broutage, peut être décisive pour le relargage de DMS ;
- Le DMSP permettrait aux micro-organismes végétaux (le phytoplancton) de réguler leur pression osmotique intracellulaire (Vairavamurthy et al., 1985). Sa production (et donc la production de DMS) pourrait très bien se trouver modifée lorsque ces micro-organismes se trouvent en milieu hostile, par exemple en eau fortement salé ;
- Le DMSP n'est produit que par quelques classes d'algues micro- ou macroscopiques (Reed, 1983; Keller et al., 1989; Blunden et al., 1992).

Les efflorescences de phytoplancton

Jusqu'à récemment les cartes de concentration océanique de DMS étaient exclusivement à caractère climatologique (e.g. Bates et al., 1987a; Andreae, 1990; Kettle et al., 1999) et ne pouvaient donc pas rendre compte de la variabilité interannuelle de la distribution spatiale des concentrations océaniques de DMS. Pourtant, cette variabilité est potentiellement significative, notamment à cause des efflorescences [2] de phytoplancton. En effet, les efflorescences de phytoplancton présentent à la fois un fort potentiel de variabilité spatio-temporelle et un fort potentiel de production de DMS. Il est même possible que les efflorescences de phytoplancton soient à l'origine de l'essentiel de la production de DMS dans l'océan (Stefels, 1997). Par exemple, lors d'une efflorescence d'un mois au printemps, Liss et al. (1993) estiment la production de DMS à environ 50% de la production annuelle de la région concernée.

[2] «Blooms» en Anglais

Les efflorescences de phytoplancton sont un phénomène complexe qui ne peut être expliqué simplement, car aucun facteur climatique ne se révèle clairement responsable de leurs apparitions. Toutefois, d'après Comiso et al. (1993), ils se localisent plutôt dans les régions de retrait de la glace de mer, comme les mers de Scotia ou de Ross, les régions de faible profondeur comme les côtes de Patagonie et de Nouvelle-Zélande, certaines régions d'upwelling comme la mer de Tasmanie, ou encore près des zones de grande énergie cinétique tourbillonnaire (sud de l'Afrique). De nombreux auteurs ont étudié les efflorescences de phytoplancton, en tentant de déterminer un lien entre ces efflorescences et divers paramètres :

La glace de mer : Smith et Nelson (1985, 1986) et Sullivan et al. (1988) ont considéré la présence d'eau de fonte de la glace de mer comme un facteur clé des efflorescences : la faible salinité de l'eau de fonte stabilise la colonne d'eau, et l'exposition prolongée de l'eau de surface à la lumière du soleil favorise le développement du phytoplancton. Smith et Nelson (1986) estiment que cette stabilité de la colonne d'eau peut durer 60 jours. Par télédetection satellitaire de la couleur de la mer, Comiso et al. (1990) rapportent des efflorescences présentes sur une bande de 200 km de large sur plusieurs centaines de km de long, le long de la limite de la glace de mer. D'autre part, les polynyas peuvent également héberger des efflorescences (Kleefeld, 1998; Smetacek et al., 1992). Pourtant, il semble que la corrélation entre la fonte de glace et la concentration en pigment soit assez médiocre (Comiso et al., 1993). D'une part, il est possible qu'il y ait un déphasage entre fonte et efflorescence (Sullivan et al., 1988; Comiso et al., 1990). D'autre part, la dynamique océanique ou atmosphérique peut venir perturber la stratification stable de l'eau et empêcher une exposition optimale des micro-organismes à la lumière du soleil.

La bathymétrie : en considérant la distribution spatiale de concentrations de pigment dans l'océan Austral, Comiso et al. (1993) obtiennent la meilleure corrélation avec la bathymétrie : ceci est probablement lié au fait que les faibles profondeurs se trouvent près des côtes, où l'eau est plus riche en fer (Martin, 1991).

Les nutriments : dans l'océan circum-Antarctique, le fer est probablement le facteur contrôlant le développement phytoplanctonique (Martin et al., 1990; de Baar et al., 1990). Ainsi, les efflorescences semblent favorisées en aval du passage des courants marins ou atmosphériques de grande échelle (circulation circumpolaire) près des masses continentales (Sullivan et al., 1993). Au contraire du fer, les autres nutriments (phosphate, nitrate, silicate) ne semblent pas être un facteur limitant, en tout cas en mer de Weddell (Nelson et al., 1989).

6.3.2 Les cartes de DMS océanique existantes

Depuis les débuts de la modélisation du cycle du soufre à l'échelle globale, diverses formulations des émissions océaniques de DMS ont été rencontrées. Certains auteurs, à l'image de Pham et al. (1995), calculent les flux de DMS en distribuant un flux global moyen présumé selon l'intensité du flux solaire à la surface. La plupart des études du cycle du soufre utilisent des jeux de cartes globales de concentration (ou de flux) océanique de DMS compilés d'après des mesures *in-situ*. Ces cartes ont longtemps été celles de Bates et al. (1987b) ou Bates et al. (1992b). Différentes utilisations de ces données ont déjà été décrites dans la section 4.4 du chapitre 4, page 86. Plus récemment, Kettle et al. (1999) ont compilé près de 15600 mesures de concentration de DMS dans l'eau de surface pour dresser un nouveau jeu de cartes. Ces cartes ont été réactualisées en 2000 avec la prise en compte de nouvelles mesures (Kettle et Andreae, 2000). Dans la plupart de nos simulations (chapitre 4, 5 et 8), nous avons utilisé les cartes de Kettle et al. (1999).

Des jeux de cartes ont également été dressés par modélisation. Aumont et al. (2002) ont implémenté une paramétrisation de la production de DMSP et DMS, en fonction, entre autres, des concentrations de chlorophylle, dans le modèle 3D du cycle du carbone océanique (IPSL-OCCM2). Ce modèle est lui-même le modèle de circulation générale océanique (MCGO) OPA complété par le module biogéochimique P3ZD pour le cycle océanique du carbone. L'impact de ces cartes sur le DMS atmosphérique a été comparé à celui d'autres cartes par Boucher et al. (2003). La moyenne globale annuelle et la distribution latitudinale moyenne annuelle des flux sont en bon accord avec les flux fournis par les autres cartes, notamment celles de Kettle et Andreae (2000). En revanche, le cycle saisonnier du flux moyen dans l'hémisphère Sud paraît mal représenté, ce qui conduit le modèle à sous-estimer le cycle saisonnier du DMS aux stations des moyennes latitudes Sud, l'île d'Amsterdam et Cape Grim.

Enfin, des observations satellitaires de la chlorophylle *a* à la surface de l'océan (SeaWiFS) ont été utilisées pour dériver une climatologie de concentrations océaniques de DMS (Belviso et Moulin, 2002). La principale difficulté de cette méthode provient du fait que les données satellitaires ne distinguent pas les différentes espèces de phytoplancton. Or, la production de DMSP (donc de DMS) est très dépendante de l'espèce. Par exemple, les diatomées sont de faibles productrices de DMSP ; au contraire, l'espèce *Phaeocystis* est très productrice de DMSP. Les distributions des différentes espèces ne sont *a priori* pas corrélées. L'espèce *Phaeocystis* est par exemple particulièrement représentée autour de l'Antarctique. Aujourd'hui, ce jeu de données de concentrations océaniques de DMS dérivées de données satellitaires couvre une période de quatre années (1998-2001). Une climatologie qui en est issue (en moyennant les quatre années mois par mois) a été utilisée, et les résultats ont été comparés à ceux fournis par l'utilisation d'autres cartes, par Boucher et al. (2003). Les principales qualités et le principal défauts identifiés sont analogues à ceux constatés avec les cartes issues de modélisation de Aumont et al. (2002). Nous avions nous-même déjà fait une première utilisation de ces

jeux de données dans LMD-ZT «soufre - Antarctique», qui a été présentée par Belviso et al. (2003). Pour ce travail, nous avions utilisé les données couvrant la période d'Octobre 1997 à Septembre 1998, la seule disponible à ce moment. Nous avions abouti à des conclusions identiques à celles de Boucher et al. (2003) dans l'hémisphère Sud : la répartition latitudinale des flux était très proche de celle obtenue avec les cartes de Kettle et Andreae (2000) (sauf au Sud de 60°S où ils sont nettement plus faibles), et le cycle saisonnier n'était pas suffisamment marqué. Mais nous n'avions pas pu appréhender la question de la variabilité interannuelle fournie par ces cartes. C'est en partie l'objet de la section 6.3.3.

6.3.3 Une simulation avec les cartes dérivées des données satellitaires

Nous avons réalisé une simulation des 4 années (1998-2001) couvertes par les données de concentrations océaniques de DMS dérivées des données satellitaires SeaWiFS (Belviso et Moulin, 2002). Le transfert mer-air est calculé avec la paramétrisation de Nightingale et al. (2000) et un effet couvercle de la glace de mer, identique à celui présenté dans la section 6.2.2, est pris en compte. Belviso et Moulin (2002) soulignent que la région antarctique et l'océan Indien sont les lieux du principal biais de leur prédiction : les concentrations de DMS obtenues sont largement sous-estimées en été. De plus, en hiver, à cause de la nuit polaire, l'instrument SeaWiFS (sensible dans le domaine visible) est aveugle et il n'y a pas de données disponibles. La concentration de DMS a été fixée à 0 dans les points de grille affectés par ce manque de données. C'est donc un test particulièrement sévère que de nous focaliser sur les régions des moyennes et hautes latitudes Sud.

Cycle saisonnier moyen à Dumont d'Urville

La figure 6.5 présente le cycle saisonnier moyen des 4 années 1998-2001, observé et simulé, pour le DMS, le DMSO, le sulfate et le MSA à Dumont d'Urville. Comme il était attendu après la remarque ci-dessus, le modèle ne reproduit ni la croissance des concentrations au printemps ni le pic estival. Ce résultat n'est pas un phénomène local propre à Dumont d'Urville : il se retrouve aux autres stations antarctiques (Neumayer, Halley, Mawson, Palmer) pour le sulfate et le MSA, et pour le DMS aux stations de moyenne latitude Sud : l'île d'Amsterdam et Cape Grim. Ce biais systématique en été ne se retrouve pas en automne, hiver et au début du printemps, au cours desquelles les concentrations peuvent être correctement simulées. Le DMS est bien représenté entre mars et septembre, et le sulfate entre avril et septembre (figure 6.5), malgré les concentrations océaniques de DMS nulles dans les régions dépourvues de données satellitaires. En fait, la limite méridienne de visibilité de l'instrument SeaWiFS est relativement proche du front de glace de mer. Compte tenu de l'effet couvercle de la glace de mer, le nombre de point de grille réellement affectés par le manque de données est faible. La contrainte liée à la visibilité de SeaWiFS dans la nuit polaire joue probablement assez peu sur le cycle saisonnier moyen des espèces soufrées.

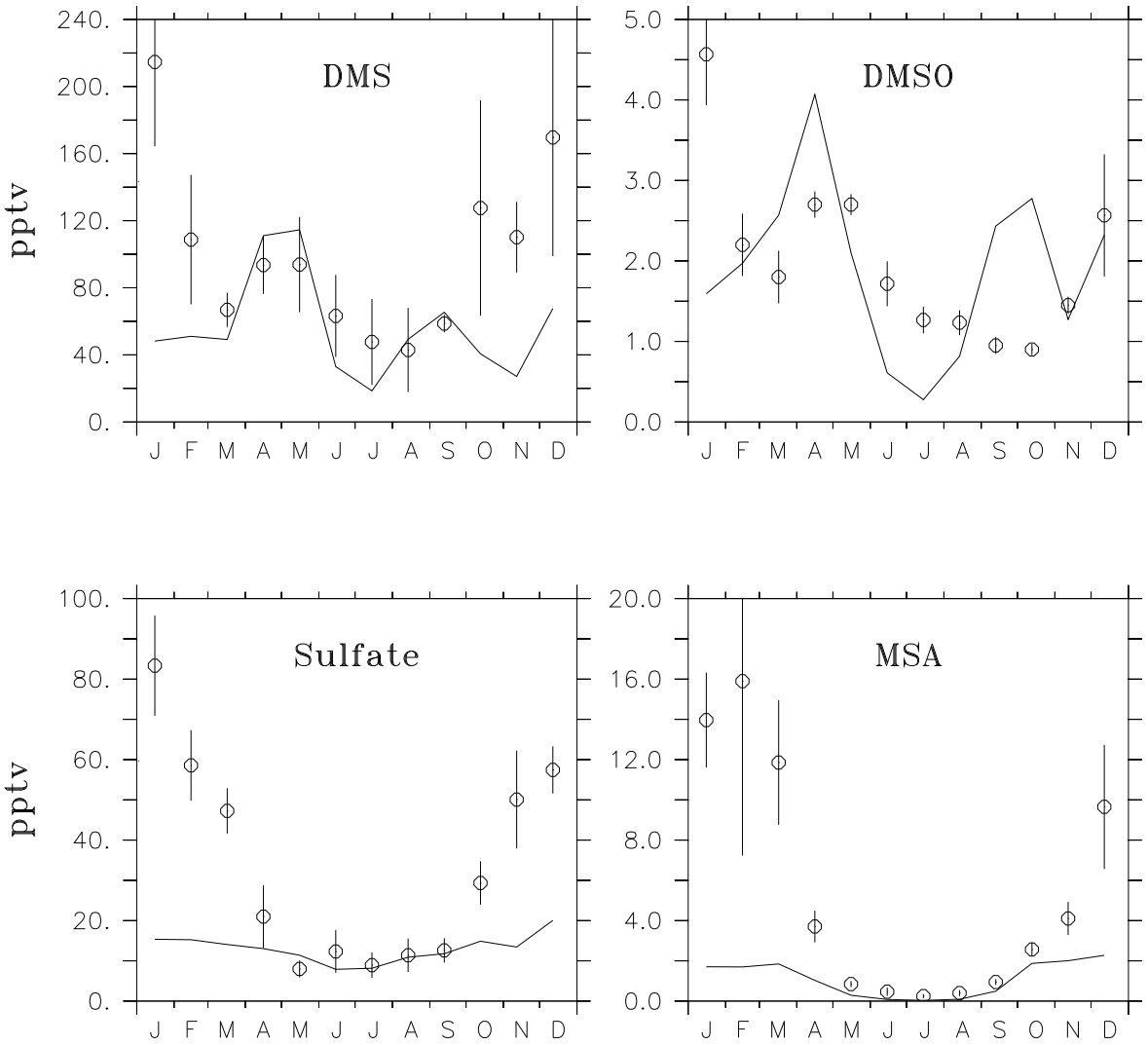

FIG. 6.5 – Cycle saisonnier du DMS, du DMSO, du sulfate et du MSA à Dumont d'Urville. Le trait continu représente les valeurs simulées avec les cartes dérivées des données SeaWiFS, les cercles représentent les observations (Jourdain et Legrand, 2001; Jourdain, 2001). Les barres symbolisent les écarts quadratiques moyens, témoins de la variabilité interannuelle dans les mesures.

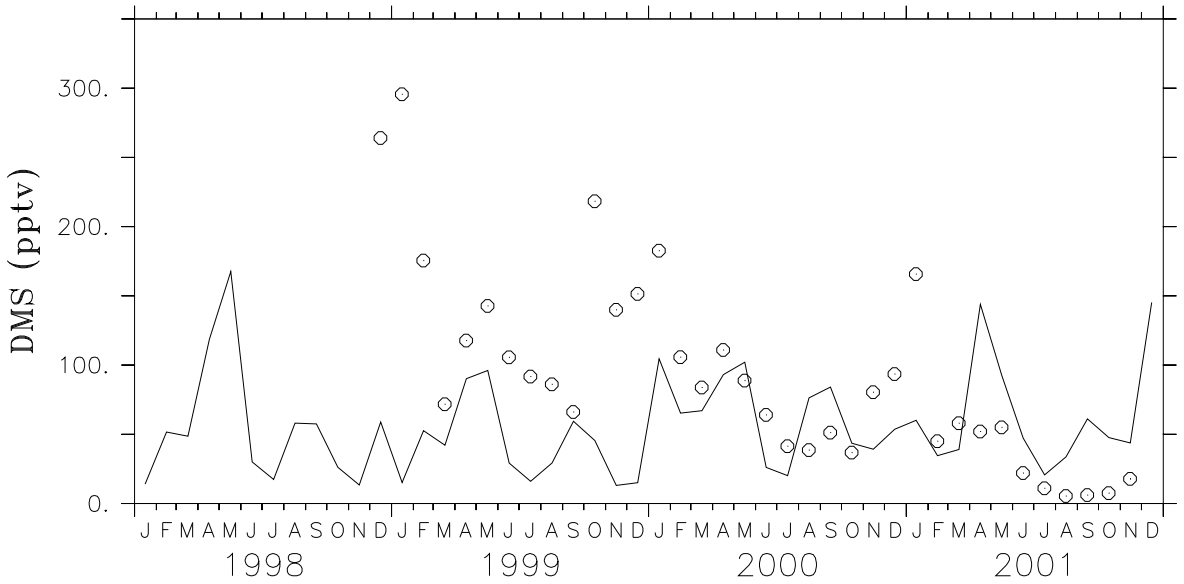

FIG. 6.6 – Rapports de mélange mensuels moyens du DMS à Dumont d'Urville observés (cercles) et simulés (ligne continue) avec les cartes de DMS dérivées des données satellitaires SeaWiFS, entre 1998 et 2001.

Variations interannuelles à Dumont d'Urville

L'intérêt particulier des cartes de Belviso et Moulin (2002), par rapport aux autres cartes existantes, réside dans l'introduction de variabilité interannuelle dans les concentrations océaniques de DMS. La figure 6.6 présente les concentrations de DMS en moyenne mensuelle à Dumont d'Urville entre 1998 et 2001 simulées et (suivant leur disponibilité) observées. Il y a malheureusement peu de correspondance entre les deux jeux de données.

Les concentrations atmosphériques observées de DMS sont plus élevées à Dumont d'Urville durant l'été 1998-1999 que durant l'été 1999-2000. Des mesures *in-situ* dans la région de Dumont d'Urville ont permis de déceler des concentrations océaniques de DMS très élevées en été 1998-1999, et nettement moins élevées en été 1999-2000, ce qui est l'explication la plus vraisemblable des niveaux atmosphériques respectifs (Jourdain, 2001). Nous aurions pu nous attendre à trouver la signature de ces mesures dans les données de DMS de Belviso et Moulin (2002), mais ce n'est pas le cas. L'analyse des cartes de chlorophylle brutes de SeaWiFS ne révèle pas non plus de concentrations plus élevées en été 1998-1999 qu'en été 1999-2000 (Jourdain, 2001). Le désaccord entre les données de DMS simulées par Belviso et Moulin (2002) et les mesures *in-situ* à Dumont d'Urville a alors deux explications possibles : (1) des concentrations élevées de chlorophylle étaient présentes dans la région de Dumont d'Urville, mais à une échelle trop fine pour que les cartes de couleur de l'océan issues de SeaWiFS, distribuées à une résolution de $1° \times 1°$, puissent en rendre compte. La solution serait alors d'utiliser ces données à plus haute résolution (la résolution de l'instrument étant de l'ordre du

kilomètre) dans le modèle de Belviso et Moulin (2002). (2) Il n'y avait effectivement pas de concentrations élevées de chlorophylle dans la région de Dumont d'Urville en été 1998-1999. Dans ce cas, les mesures *in-situ* des concentrations élevées de DMS océaniques en été 1998-1999 forceraient à ré-évaluer la formulation du DMS à partir de la chlorophylle de Belviso et Moulin (2002).

Le modèle ne reproduit pas non plus la tendance des variations interannuelles en hiver telle qu'elle est observée (figure 6.6). Les concentrations atmosphériques élevées de DMS à Dumont d'Urville durant l'hiver 1999 sont vraisemblablement dues à des émissions locales (résiduelles de l'été) de DMS au sein de la glace de mer, particulièrement fracturée cette année-là dans la région de la station (Jourdain et Legrand, 2001). Aveugle dans la nuit polaire, l'instrument SeaWiFS ne peut rendre compte de ce type de phénomène, qui, potentiellement, est la première source de variabilité interannuelle du DMS en hiver, sur la côte antarctique.

En focalisant sur les moyennes et hautes latitudes Sud, nous nous sommes placés d'emblée dans le domaine où les cartes dérivées des données satellitaires montrent leurs limites (Belviso et Moulin, 2002). L'analyse du cycle saisonnier moyen et des variations interannuelles des espèces soufrées à Dumont d'Urville a montré que le potentiel de la méthode de Belviso et Moulin (2002), qui consiste à dériver les concentrations océaniques de DMS à partir des données satellitaires de couleur de l'océan, est élevé mais encore loin d'être atteint pour améliorer la représentation du cycle du soufre dans ces régions.

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux deux grandes sources d'incertitude sur les flux d'émissions océaniques de DMS. La première concerne la formulation du transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère, sous deux aspects qui sont (1) l'intensité des flux de DMS en fonction des concentrations de DMS dans l'eau et des paramètres météorologiques, (2) l'effet de la couverture de glace de mer. Pour tester (1), les paramétrisations de Liss et Merlivat (1986) et de Nightingale et al. (2000) de la formulation «k_w» ont été présentées puis comparées. La seconde paramétrisation a conduit à des flux de DMS plus intenses que la première, les flux globaux obtenus étant de 18.21 et 26.75 TgS an^{-1} respectivement. Le résultat de cette comparaison confirme que le calcul des flux de DMS, en connaissance des concentrations océaniques et des conditions météorologiques, est à lui seul un facteur d'incertitude significatif sur les émissions. Pour tester (2), une expérience a été réalisée en conférant à la glace de mer un rôle de couvercle vis à vis des flux de DMS. Elle a conduit à quatre conclusions : (a) les concentrations atmosphériques de DMS seraient très sensibles à un effet de couvercle de la glace de mer. (b) Il est indispensable de prescrire un effet de couvercle de la glace de mer lors du calcul des flux de DMS, lorsque ceux-ci sont effectués en ligne avec

les cartes de concentrations océaniques de Kettle et al. (1999). (c) Le calcul en ligne des flux de DMS, avec un effet de couvercle de la glace de mer, ne modifie pas radicalement le cycle saisonnier des espèces soufrées. Ce résultat renforce l'idée selon laquelle les concentrations océaniques de DMS jouent un rôle important dans la définition du cycle saisonnier atmosphérique. (d) La seule prise en compte d'un effet de la glace de mer ne suffit pas pour engendrer une variabilité interannuelle réaliste. Il faut vraisemblablement considérer la variabilité des concentrations océaniques de DMS. Rappelons finalement que l'effet de couvercle testé ici ne rend pas totalement compte du rôle de la glace de mer, qui peut engendrer des zones très productrices en DMS, en particulier lors de sa fonte.

La seconde source d'incertitude se trouve dans la méconnaissance des processus qui contrôlent les concentrations océaniques de DMS. Cette méconnaissance rend difficile l'estimation de ces concentrations à partir de paramètres bien simulés ou mesurables avec une bonne résolution (la glace de mer ou la couleur de l'océan, mesurables par satellite, par exemple). Par conséquent, de grandes incertitudes subsistent dans la distribution spatio-temporelle (cycle saisonnier, mais aussi variabilité interannuelle) des concentrations océaniques de DMS. Nous avons présenté les principales cartes de concentrations existantes. Les plus récentes, et les seules qui proposent une variabilité interannuelle, sont issues d'un travail novateur sur les données satellitaires SeaWiFS de couleur de l'océan. Une simulation avec ces cartes a été réalisée, et quelques résultats en ont été présentés et discutés. Les limites de ces cartes pour les moyennes et hautes latitudes Sud, déjà pressenties par les auteurs, ont été confirmées.

Chapitre 7

Rétro-transport des espèces chimiques

Dans cette section, nous présentons de manière détaillée la méthode du rétro-transport, qui sera utilisée pour l'étude de l'origine des espèces soufrées en Antarctique dans le chapitre 8. Dans la section 7.1, nous définissons le problème du transport inverse, et évoquons quelques méthodes pour le résoudre. Ceci nous permet d'introduire le rétro-transport. Dans la section 7.2, les fondements mathématiques de cette méthode sont présentés. Après quelques mots sur sa mise en œuvre dans le modèle (section 7.3), la méthode est illustrée par un exemple (section 7.4). Dans un deuxième temps, la prise en compte de la chimie est abordée. Ses fondements sont présentés dans un cas simple (section 7.5), puis un deuxième exemple illustre la méthode incluant la chimie du soufre du modèle (section 7.6). La prise en compte de la chimie est une nouveauté dans le rétro-transport. Dans un troisième temps, nous discutons d'une propriété de superposition des sources d'émission dans le modèle. Nous définissons cette propriété, puis un exemple est donné qui l'illustre et montre sa limite (section 7.7). Cette propriété est nécessaire pour le travail effectué par la suite, dans le chapitre 8. Enfin, nous concluons sur le travail effectué dans ce chapitre et sur la manière de l'utiliser dans le chapitre suivant (section 7.8).

7.1 Le problème du transport inverse

Supposons qu'une source ponctuelle émette instantanément une quantité inconnue de traceurs dans l'atmosphère. Elle génère une distribution spatio-temporelle de concentration atmosphérique de traceurs, notée $c(\overrightarrow{r}, t)$. Le problème du transport inverse se définit par l'évaluation des paramètres de la source (localisation spatiale et temporelle, détermination de l'intensité), en considérant que la fonction c est connue en tout point $(\overrightarrow{r}, t)$ (Marchuk, 1994). La définition du problème du transport inverse de Marchuk (1994) peut très bien s'étendre au cas général d'une distribution spatio-temporelle non ponctuelle des sources. En pratique, c n'est connue qu'en certains lieux (les stations de mesures), à certaines dates, et sa distribution spatio-temporelle est obtenue, si besoin, par modélisation numérique.

Les méthodes de résolution du problème du transport inverse sont diverses. La méthode

«du pauvre», c'est la rétro-trajectoire lagrangienne, qui consiste à remonter dans le temps le long de la trajectoire d'une particule, depuis une cible (le détecteur d'un réseau de surveillance par exemple). Mathématiquement, cette méthode est fondée sur la symétrie du transport lagrangien et consiste à calculer les coordonnées de la particule, à chaque pas de temps, en remontant vers le passé :

$$(x, y, z)(t) = (x, y, z)(t + dt) - \overrightarrow{u}.dt$$

L'intégration s'opère en connaissant le champ de vent et un état final. Cette méthode ne peut fournir qu'une information qualitative, car elle ne peut pas tenir compte de certains processus diffusifs susceptibles d'affecter la concentration de l'espèce, comme le mélange turbulent. Elle indique simplement par où la particule est susceptible d'être passée.

Il existe d'autres approches plus élaborées. On peut par exemple imaginer l'approche directe suivante : en faisant l'hypothèse d'une source, le champ de concentrations $c(\overrightarrow{r}, t)$ produit (la «prédiction») est calculé à l'aide d'un modèle. Ce résultat est confronté aux mesures réalisées aux stations (indexées par i) localisées en $\overrightarrow{r_i}$, notées $c_{obs}(\overrightarrow{r_i}, t)$ («l'observation»). Nous écrivons pour cela une fonctionnelle, par exemple la somme des carrés des distances entre l'observation et la prédiction :

$$F = \int_t \sum_i (c(\overrightarrow{r_i}, t) - c_{obs}(\overrightarrow{r}_i, t))^2 dt. \tag{7.1}$$

Cette fonctionnelle-ci est toujours positive, et s'annule lorsque la prédiction reproduit parfaitement l'observation. En pratique, compte-tenu des incertitudes liées aux modèles, ce cas de figure idéal s'obtient rarement et la source la plus probable est donc celle qui permet de minimiser cette fonctionnelle. Une méthode itérative peut être appliquée pour tenter de faire converger la fonctionnelle F vers 0, en jouant à chaque itération sur les paramètres de la source. Cependant, la mise en œuvre est assez rustique, et le résultat obtenu a peu de chances d'être optimal.

Les méthodes vraisemblablement les plus performantes actuellement pour répondre au problème du transport inverse sont les méthodes du contrôle optimal, par l'assimilation des données de mesure dans le modèle de transport, suivant une formulation variationnelle. En première approche, il s'agit d'écrire une fonctionnelle comme (7.1) (quoiqu'il faille en général adopter une formulation plus élaborée, avec notamment une hypothèse sur la source) puis de la minimiser en jouant sur une commande, la source dans notre cas. Une idée majeure de la théorie du contrôle est d'introduire l'équation de transport adjoint de traceurs pour minimiser cette fonctionnelle.

Indépendamment de l'exercice de l'assimilation de données, l'équation de transport adjoint de traceurs a été utilisée pour déterminer une distribution de probabilités de la provenance d'un traceur (Pudikiewicz, 1998). Il y a dans cette approche aucune hypothèse sur la source. De ce fait, il y subsiste une incertitude dans la détermination de la source, inhérente à la

description probabiliste.

Toutes ces approches résolvent le problème du transport inverse avec une source inconnue. Mais lorsque la distribution spatio-temporelle des sources d'émission est connue, le problème du transport inverse doit être reformulé. Il ne s'agit plus de reconstituer la source, mais de déterminer quelles sources contribuent, et à quels taux, à ce qui est mesuré à une station de mesure. C'est ce que nous avons recherché, en mettant en œuvre l'équation de transport adjoint de traceurs pour effectuer du «rétro-transport». Une manière d'appréhender le rétro-transport, c'est de considérer qu'il est au transport eulérien ce que la rétro-trajectoire lagrangienne est au transport lagrangien. La méthode du transport lagrangien ne peut fournir qu'une information qualitative, comme nous l'avons vu plus haut, car elle oublie tous les processus autres que le transport. Or, ces processus peuvent être intégrés dans le transport atmosphérique sans lui ôter sa propriété de symétrie par rapport au temps (Hourdin et Issartel, 2000). La rétro-trajectoire, de description lagrangienne, devient alors le rétro-transport, qui relève d'une description eulérienne, et dans lequel peuvent s'inclure les processus précédents.

7.2 Fondements de la méthode de rétro-transport

L'évolution de la concentration massique c d'un traceur chimiquement passif dans l'atmosphère du modèle LMD-ZT est pilotée par l'équation eulérienne de transport :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla} c + \lambda c = \sigma \tag{7.2}$$

où λ est un opérateur linéaire qui réunit les processus (linéaires) tels que le lessivage, la décroissance radio-active et le mélange turbulent (schématisé par un opérateur de diffusion sur la verticale). σ représente l'intensité des sources. Dans LMD-ZT, les traceurs ne sont pas explicitement diffusés horizontalement, mais il y a de la diffusion numérique due au schéma de transport (Hourdin et Armengaud, 1999).

En notant $L = \partial/\partial t + \vec{u}.\vec{\nabla} + \lambda$, l'équation 7.2 s'écrit simplement :

$$Lc = \sigma \tag{7.3}$$

L est un opérateur linéaire défini sur l'espace $L^2(\Omega \times R)$ des fonctions 2 fois dérivables sur le domaine $\Omega \times R$, où Ω est le domaine spatial (l'atmosphère) et R le domaine temporel. Muni du produit scalaire :

$$< f, g >= \int_{\Omega \times R} \rho f g d\Omega dt, \tag{7.4}$$

où ρ représente la densité de l'air, c'est un espace de Hilbert, dans lequel l'opérateur L possède un adjoint, noté L^*, défini par :

$$< Lf, g >=< f, L^* g > . \tag{7.5}$$

En injectant l'expression de L dans l'équation 7.5, L^* s'obtient sous la forme

$$L^* = -\frac{\partial}{\partial t} - \vec{u}.\vec{\nabla} + \lambda. \tag{7.6}$$

Transportons-nous alors dans un monde imaginaire, dans lequel l'évolution d'une espèce, au lieu d'être gouvernée par l'équation 7.2 qui utilise l'opérateur L, l'est par l'équation 7.7 qui fait intervenir l'opérateur L^*. Par analogie à la notation de l'adjoint L^*, toutes les grandeurs du monde imaginaire portent l'astérisque $*$ en exposant. L'équation 7.7 s'écrit :

$$-\frac{\partial c^*}{\partial t} - \vec{u}.\vec{\nabla} c^* + \lambda c^* = \sigma^* \tag{7.7}$$

où c^* et σ^* sont respectivement la concentration massique et l'intensité des sources de traceurs dans notre monde imaginaire. Les signes $-$ devant les 2 premiers termes dans l'équation 7.7 attestent que le temps et le transport du monde réel sont inversés. Nous constatons également que le signe de la perte linéaire de traceurs λc^* n'a pas été modifié.

Supposons que dans le monde réel, une concentration $c(D, t_d)$ de traceurs soit mesurée à la station D et à la date t_d. Nous recherchons les paramètres de la source S de ces traceurs. Dans l'atmosphère vide du monde imaginaire, injectons une quantité Q_d^* de traceurs à la station D à la date t_d. Cette injection produit une distribution de concentrations $c^*(\vec{r}, t)$, où $\vec{r}$ et t sont les coordonnées d'espace et de temps. Considérons que les injections de traceurs, en S dans le monde réel comme en D dans le monde imaginaire, soient instantanées. En S, si une quantité Q_s est émise à la date t_s, l'intensité de la source s'écrit

$$\sigma(S, t_s) = \delta(S).\delta(t_s).Q_s \tag{7.8}$$

où $\delta(S)$ est la distribution spatiale de Dirac, valant 0 partout sauf en S où elle prend la valeur 1, et $\delta(t_s)$ est l'analogue pour le temps. Concrètement, ceci implique l'égalité

$$\int_{\Omega \times [t_s, t_d]} f(\vec{r}, t).\sigma(S, t_s) d\Omega dt = f(S, t_s).Q_s \tag{7.9}$$

pour toute fonction f intégrable sur le domaine $\Omega \times [t_s, t_d]$, où $[t_s, t_d]$ est l'intervalle de temps entre l'émission en S et la détection en D. De manière analogue à la source réelle $\sigma(S, t_s)$, la source en D à la date t_d dans le monde imaginaire s'écrit

$$\sigma^*(D, t_d) = \delta(D).\delta(t_d).Q_d^* \tag{7.10}$$

En utilisant les équations 7.9 et 7.3, nous constatons alors que

$$< Lc, c^* >= Q_s.\rho(S, t_s).c^*(S, t_s). \tag{7.11}$$

Et de manière similaire

$$< c, L^* c^* >= Q_d^*.\rho(D, t_d).c(D, t_d). \tag{7.12}$$

Ainsi, par la relation 7.5 de l'adjoint, nous obtenons la relation :

$$\rho(S,t_s).c^*(S,t_s).Q_s = \rho(D,t_d).c(D,t_d).Q_d^* \tag{7.13}$$

$c(D,t_d)$ est la concentration observée ; Q_d^* est la source imposée pour le rétro-transport, et $c^*(S,t_s)$ est calculé par le rétro-transport. Le terme Q_s peut alors être évalué. Lorsque les concentrations sont disponibles en quantité volumique et non en massique (ce qui sera le cas pour l'illustration, section 7.4), l'équation 7.13 se simplifie en ôtant les masses volumiques ρ de part et d'autre de l'égalité.

Remarque sur la signification de c^* :

D'après Pudikiewicz (1998), à chaque date t, $c^*(\overrightarrow{r},t)$ est proportionnelle à la probabilité de trouver la source S au lieu $\overrightarrow{r}$. Plus précisément, cette probabilité $P(\overrightarrow{r},t)$ s'écrit

$$P(\overrightarrow{r},t) = \frac{c^*(\overrightarrow{r},t)}{\int_\Omega c^*(\overrightarrow{r},t)d\overrightarrow{r}} \tag{7.14}$$

Nous notons que l'espace et le temps ne sont pas des variables indépendantes de la probabilité (dans ce cas-là, l'intégrale du dénominateur dans l'équation ci-dessus porterait aussi sur le temps), mais au contraire qu'à chaque date t correspond une distribution de probabilités dont la somme vaut 1. La localisation spatiale de la source est donc possible lorsque la date d'émission est connue. Originalement, cette méthode de rétro-transport a été développée pour de la surveillance de tests nucléaires. Ces tests émettent diverses espèces radio-actives qui ont des constantes de décroissance radio-active différentes. En mesurant les concentrations de 2 espèces à la station D, il est aisé de dater l'émission. Nous pouvons alors la localiser par rétro-transport.

Cependant, nous pensons qu'il est préférable, pour c^*, de parler de sensibilité de la mesure à l'intensité de la source plutôt que de probabilité de présence de la source. La différenciation de l'équation 7.13 (en quantité volumique pour simplifier), à «rétro-simulation fixée», conduit à l'expression :

$$\frac{\delta c(D,t_d)}{\delta Q_s} = \frac{c^*(S,t_s)}{Q_d^*} \tag{7.15}$$

Sous cette forme, $c^*(S,t_s)$ apparaît comme une sensibilité. Une petite perturbation δQ_s de l'intensité de S à t_s provoque une perturbation de $\frac{c^*(S,t_s)}{Q_d^*}\delta Q_s$ dans la concentration $c(D,t_d)$.

7.3 Mise en œuvre

En pratique, l'équation 7.7 n'est pas résolue en intégrant explicitement la dynamique et la physique dans le modèle. Le modèle est utilisé une première fois «normalement», avec le

temps qui s'écoule dans le sens positif, en calculant les variables dynamiques et physiques de la circulation atmosphérique, et en calculant l'évolution de la concentration des traceurs. Comme le traitement des traceurs est directement branché sur la partie «climatique» du modèle, nous appelons cette simulation la simulation «branchée». Au cours de celle-ci, tous les paramètres nécessaires au traitement des traceurs (flux de masse d'air pour le transport, nébulosité et flux d'eau précipitante pour le lessivage, paramètres pour le mélange de couche limite, ...) sont moyennés et archivés dans des fichiers avec un pas de temps de 6 heures. En relisant ces fichiers, il est alors possible de réaliser de nouvelles simulations de transport, sans recalculer à haute résolution temporelle les paramètres nécessaires au traitement des traceurs. Nous disons alors que la simulation est «débranchée» (de la partie climatique). Il est alors possible de réaliser une simulation en remontant le temps, avec un pas de temps négatif et des flux de masse d'air inversés pour traduire l'équation 7.7 du rétro-transport. Un schéma de transport débranché («avant» et «arrière») a été implémenté dans LMD-ZT par Frédéric Hourdin [1] (Hourdin et al., 1999; Hourdin et Issartel, 2000).

Il arrive que des processus qui affectent les traceurs ne soient pas paramétrisés de manière linéaire. Dans ce cas, à chaque pas de temps de stockage des paramètres, une formulation linéaire approchant le plus la formulation originale est retenue. Nous aurons l'occasion d'en reparler dans les prochaines sections, quand la chimie sera prise en compte dans le rétro-transport.

7.4 Illustration

Voici une validation de la méthode du rétro-transport de traceurs passifs, qui illustre notamment l'utilisation de l'égalité 7.13. Une source S de DMS est prescrite dans la maille du modèle équivalant au point (109° Est, 64.4° Sud) et le détecteur (D) est choisi à Dumont d'Urville (Figure 7.1). L'atmosphère est initialement vide. La chimie est désactivée. La perte de DMS ne se fait donc que par dépôt humide, et les autres espèces soufrées ne sont jamais formées.

2 simulations «avant» sont réalisées sur une période de 20 jours, du 1er au 20 janvier 1999. La première est branchée, la seconde est débranchée. Pour chacune, l'injection a lieu à la surface, le 1er janvier 1999 ($= t_s$), pendant 24 heures, à raison de 10^{20} molécules par seconde, soit une quantité totale Q_s de $8,64.10^{25}$ molécules injectées. Pour chaque jour t_d entre le 1er et le 20 janvier 1999, une simulation «arrière» est réalisée avec une injection de traceurs dans la maille du modèle contenant Dumont d'Urville, à la date t_d, à raison de 1 molécule par seconde pendant 24 heures, soit une quantité totale Q_d^* de 86400 molécules. La figure 7.2 présente l'évolution au cours du temps du terme $c(D, t_d)$ pour les simulations «avant». Pour chaque date t_d, le terme $Q_s.c^*(S, t_s)/Q_d^*$ de la simulation «arrière» correspondante est

[1] LMD, Paris

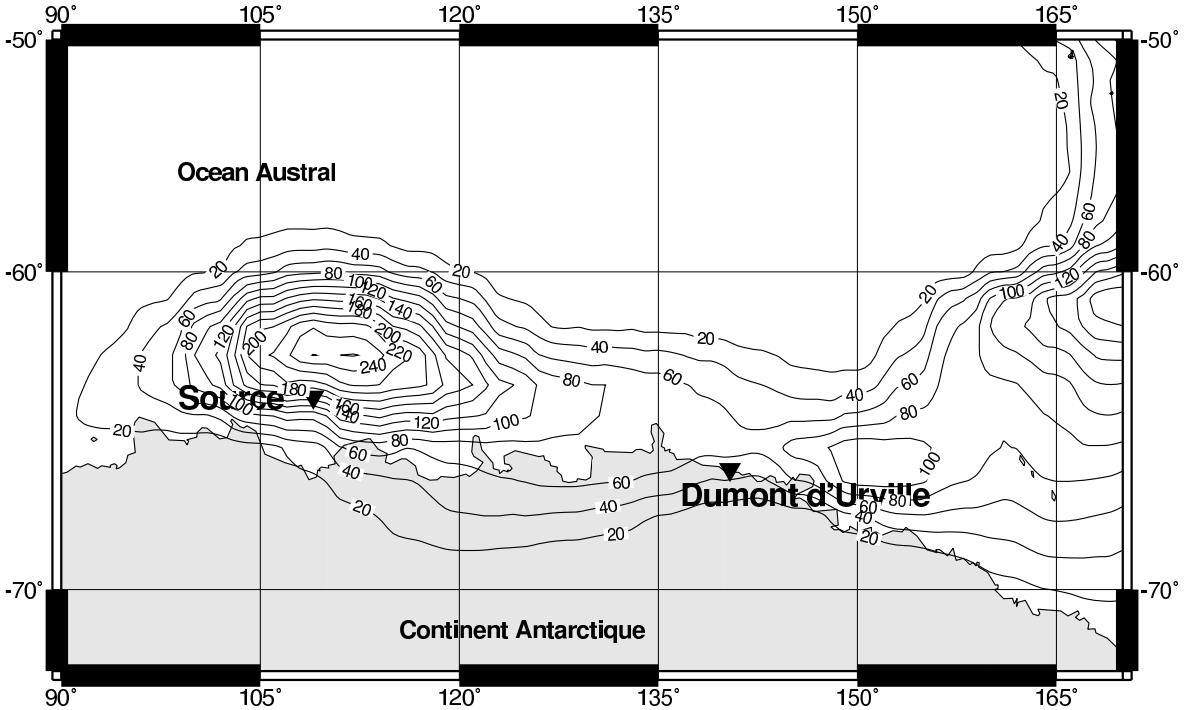

FIG. 7.1 – Carte présentant la localisation de la source et de la station Dumont d'Urville. Les contours représentent le panache de DMS au neuvième jour de simulation, au premier niveau du modèle (molécules cm^{-3}).

également reporté [2]. Nous constatons d'une part la bonne adéquation entre les simulations «avant» branchée et débranchée (avec un coefficient de corrélation de 0.999, et une pente de régression de 1.05, donc proche de 1). Nous notons d'autre part la bonne adéquation obtenue entre les résultats des simulations «avant» et des simulations «arrière». Les coefficients de corrélation entre les simulations «avant» branchée et débranchée et «arrière» sont de 0,99 dans les 2 cas.

Pour comparer de manière plus quantitative les différentes courbes, nous calculons les valeurs de FMT (Figure of Merit in Time), définies, pour 2 fonctions du temps $f(t)$ et $g(t)$, par

$$FMT = 100 \times \frac{\int_t MIN(f,g)dt}{\int_t MAX(f,g)dt}. \tag{7.16}$$

La valeur de FMT varie depuis 0%, lorsqu'il n'y a aucun recouvrement entre les courbes de f et g, jusqu'à 100% lorsque les courbes de f et g se recouvrent parfaitement, en temps et en amplitude. Les valeurs de FMT entre les simulations «avant» et la simulation «arrière» sont supérieures à 90%, ce qui traduit un excellent accord entre l'estimation directe et l'estimation inverse. Les raisons possibles des différences sont diverses : Hourdin et al. (1999) invoquent la violation de la symétrie par le «limiteur de pentes» non linéaire qui permet de garantir la monotonie du schéma d'advection (Hourdin et Armengaud, 1999). L'utilisation de champs moyennés pour le traitement des traceurs dans la simulation débranchée, par rapport à la simulation branchée, peut aussi être à l'origine de différences, notamment dans des régions à météorologie très variable comme la côte Antarctique. Une autre erreur peut être provoquée par la source, qui n'est pas vraiment ponctuelle dans les simulations, mais distribuée sur une journée. Enfin, une erreur supplémentaire peut être due au fait que nous utilisons l'équation de transport adjoint de traceurs discrétisée, et non l'équation de transport de traceurs discrétisée dont est dérivée la forme adjointe.

La méthode de rétro-transport vient d'être présentée et illustrée avec un exemple. Mais nous n'avons jusqu'alors considéré qu'un traceur passif. Dans la suite nous présentons comment la chimie est prise en compte.

7.5 Prise en compte de la chimie

La difficulté supplémentaire de la prise en compte de la chimie dans la méthode du rétro-transport provient du fait qu'elle n'est pas un processus linéaire pour chaque espèce chimique considérée séparément des autres. En revanche, elle le devient si nous considérons les espèces

[2] Nous rappelons que la masse volumique de l'air ρ n'apparait pas dans ces termes car les concentrations de traceurs considérées sont volumiques et non massiques.

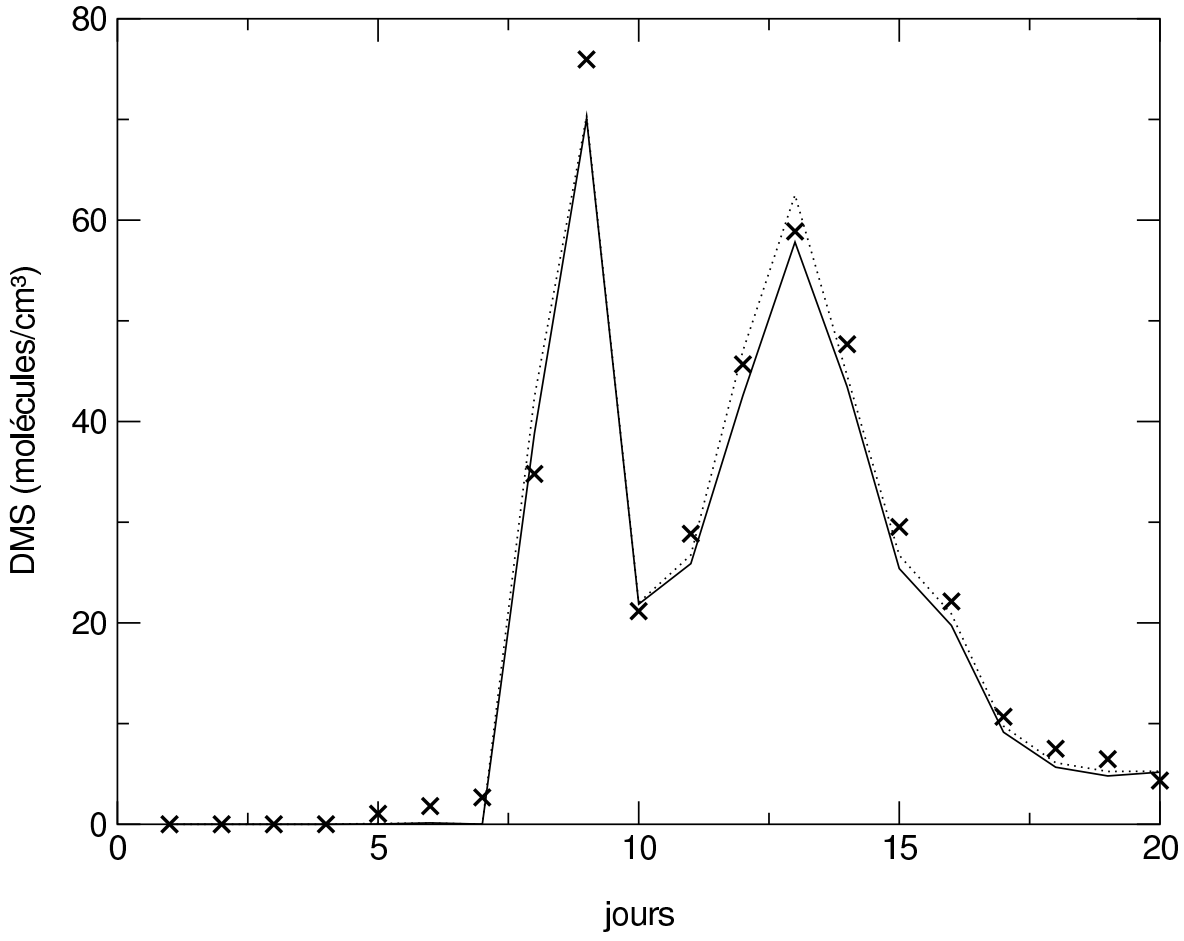

FIG. 7.2 – Simulations «avant» (branchée en trait plein, débranchée en trait pointillé) : variations du terme $[DMS]$ (en molécules cm^{-3}, entre le 1er et le 20 janvier 1999, à Dumont d'Urville. L'émission de DMS a lieu le 1er janvier à 109° Est, 64.4° Sud. Simulations «arrière» (croix) : variation du terme $Q_s.[DMS]^*/Q_d^*$ au point d'émission, le 1er janvier, en fonction du jour d'émission pour le rétro-transport. L'axe horizontal est indexé par les jours entre le 1er et le 20 janvier 1999.

ensemble. Considérons simplement la réaction d'oxydation par le radical OH d'une espèce A qui forme une espèce B,

$$A + OH \longrightarrow B \qquad\qquad (K),$$

où K est la constante de réaction. Alors un terme de perte pour A, et de production pour B, va venir compléter les équations d'évolution des concentrations (équation 7.2) de A et B dans l'atmosphère :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla}[A] + \lambda_A[A] + K[OH][A] = \sigma_A \tag{7.17}$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla}[B] + \lambda_B[B] - K[OH][A] = \sigma_B \tag{7.18}$$

Dans l'équation 7.18, le terme de gauche n'est visiblement pas linéaire en $[B]$. Mais nous pouvons écrire les 2 équations précédentes en une seule sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} L_A + K[OH] & 0 \\ -K[OH] & L_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_A \\ \sigma_B \end{pmatrix} \tag{7.19}$$

où

$$L_A = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla} + \lambda_A$$

$$L_B = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla} + \lambda_B.$$

L'opérateur

$$\begin{pmatrix} L_A + K[OH] & 0 \\ -K[OH] & L_B \end{pmatrix},$$

noté L, est un opérateur linéaire défini sur $[L^2(\Omega \times R)]^2$. Par analogie avec le cas sans chimie (section 7.2), cet espace peut être muni du produit scalaire F défini comme :

$$F(f,g) = < f_1, g_1 > + < f_2, g_2 > \tag{7.20}$$

où $< .,. >$ est le produit scalaire sur $L^2(\Omega \times R)$ défini à l'équation 7.4, $f = (f_1, f_2)$ et $g = (g_1, g_2)$ étant 2 fonctions de $[L^2(\Omega \times R)]^2$. L admet un adjoint par le produit scalaire F, L^*, qui s'écrit

$$L^* = \begin{pmatrix} L_A^* + K[OH] & -K[OH] \\ 0 & L_B^* \end{pmatrix}, \tag{7.21}$$

où L_A^* et L_B^* sont les adjoints de L_A et L_B respectivement, et sont analogues à celui défini dans le cas sans chimie.

Supposons alors que l'espèce B ne soit pas formée autrement que par l'oxydation de A (ce qui signifie $\sigma_B = 0$), et que l'espèce A ne soit émise qu'à un endroit noté S à une date t_s (ce qui signifie $\sigma_A = \delta(S).\delta(t_s).Q_A$, voir section 7.2 pour les notations). Les concentrations $[A]$ et $[B]$ sont gouvernées par l'équation 7.19 et en un lieu D à une date t_d, une concentration

$[B](D, t_d)$ est mesurée.
Comme à la section 7.2, plaçons-nous maintenant dans un monde imaginaire dans lequel les concentrations $[A]^*$ et $[B]^*$ évoluent par l'effet de l'opérateur L^*. Il n'y a pas de source de A ($\sigma_A^* = 0$) mais une source de B en D à la date t_d ($\sigma_B^* = \delta(D).\delta(t_d).Q_B^*$). En notant $c = ([A], [B])$ et $c^* = ([A]^*, [B]^*)$, nous avons

$$F(Lc, c^*) = Q_A.\rho(S, t_s).[A]^*(S, t_s), \tag{7.22}$$

$$F(c, L^*c^*) = Q_B^*.\rho(D, t_d).[B](D, t_d). \tag{7.23}$$

Et donc l'égalité

$$\rho(S, t_s)[A]^*(S, t_s)Q_A = \rho(D, t_d)[B](D, t_d)Q_B^*. \tag{7.24}$$

Cette équation est l'analogue, pour 2 espèces liées par une réaction chimique de l'une vers l'autre, de l'équation 7.13. Pour mettre en oeuvre la chimie dans une simulation «arrière», il faut donc calculer et archiver, au cours de la simulation branchée, le terme $K[OH]$. Puis, au cours de la simulation «arrière», il faut prendre en compte une source supplémentaire d'espèce A, qui s'écrit $K[OH][B]^*$. Notons que les termes de perte chimique du monde réel sont maintenus dans le monde imaginaire. La description précédente ne met en scène que 2 espèces reliées simplement par une seule réaction, mais elle reste valable pour plusieurs espèces.

La chimie aqueuse présente une difficulté supplémentaire. Seule la fraction d'espèce présente dans le nuage est oxydée, donc, en toute rigueur, la perte n'est pas directement proportionnelle à sa seule concentration atmosphérique. La fraction nuageuse dans la maille du modèle intervient. De plus, dans le modèle, la concentration de l'oxydant peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, est affectée par l'oxydation, si bien que le terme de perte chimique de SO_2 par H_2O_2 est quadratique vis-à-vis des variables pronostiques $[SO_2]$ et $[H_2O_2]$. Comme cette formulation non-linéaire n'est pas possible pour le rétro-transport, nous l'avons formulé de la même manière que la chimie en phase gaz, en calculant l'analogue du terme $K[OH]$ pour la chimie aqueuse. C'est une formulation linéaire tangente à la formulation originale.

7.6 Illustration avec la chimie

Pour fournir une validation et une illustration de la prise en compte de la chimie dans les simulations «arrière», nous reprenons l'expérience décrite à la section 7.4, avec une source océanique de DMS localisée à 109° Est, 64.4° Sud, qui émet au cours du 1er janvier 1999. Cette fois, à la différence du cas précédent, la chimie est activée, en «avant» comme en «arrière». Pour les aérosols, sulfate et MSA, une simulation de rétro-transport est réalisée pour chaque jour entre le 1er et le 20 janvier 1999. Pour les espèces gazeuses, DMS, SO_2 et DMSO, des simulations de rétro-transport sont réalisées pour 10 jours seulement entre le 4 et le 16 janvier

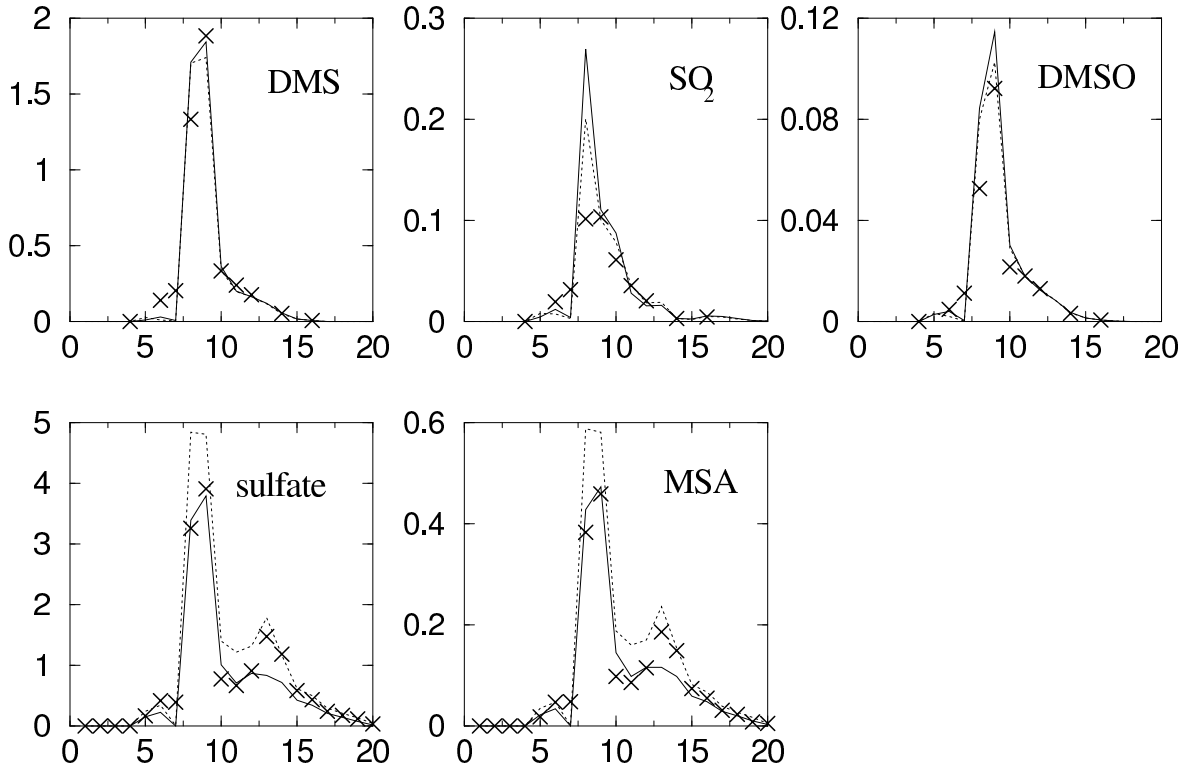

FIG. 7.3 – Simulations «avant» (branchée en trait plein, débranchée en trait pointillé) : variations des termes $[B]$ (molécules cm^{-3}), B représentant les espèces DMS, SO_2, DMSO, sulfate et MSA, entre le 1er et le 20 janvier 1999, à Dumont d'Urville. L'émission de DMS a lieu le 1er janvier à 109° Est, 64.4° Sud. Simulations «arrière» (croix) : variation du terme $Q_s.[DMS]^*/Q_d^*$ au point d'émission, le 1er janvier, en fonction du jour d'émission (à Dumont d'Urville) pour le rétro-transport.

1999, car leurs pics sont présents seulement dans cet intervalle de temps. Ce qui fait un total de 70 simulations de rétro-transport. Les variations du terme $[B]$ à Dumont d'Urville, simulées par le modèle en mode «avant», branché et débranché, sont reportées sur la figure 7.3 pour chaque espèce (B) au cours de ces 20 jours. Sont également reportées sur ces graphes les variations du terme $Q_s.[DMS]^*/Q_d^*$ au point d'émission, le 1er janvier, en fonction du jour d'émission pour le rétro-transport.

Pour toutes les espèces sans exception, les 3 courbes sont remarquablement bien synchronisées. Le pic des 8ème et 9ème jours est observé dans les simulations débranchées «avant» comme «arrière». De plus, l'épaule observée vers les 12ème et 13ème jours pour les 2 aérosols est également perçu par les simulations débranchées. Enfin, la vitesse de décroissance des concentrations, à partir du 10ème jour pour les gaz et du 15ème jour pour les aérosols, est bien identique pour les 3 courbes.

L'amplitude des pics de concentration produite par les simulations débranchées est en bon

	DMS	SO_2	DMSO	sulfate	MSA	DMS (sans chimie)
FMT 1	83.1	57.1	73.0	82.5	82.5	90.3
FMT 2	80.9	67.1	77.4	73.6	71.1	90.9

TAB. 7.1 – Table des valeurs de FMT (en %) entre la simulation branchée et les simulations «arrière» (FMT 1), la simulation «avant» débranchée et les simulations «arrière» (FMT 2). «DMS (sans chimie)» fait référence à l'expérience réalisée sans chimie (section 7.4).

accord avec celle produite par la simulation branchée. Cependant, plusieurs défauts apparaissent :

- la simulation débranchée «avant» surestime les concentrations d'aérosols MSA et sulfate ; nous avons pu constater que cette surestimation était due au lessivage sous le nuage dans la région de l'émission, qui est moins marqué dans la simulation débranchée que dans la simulation branchée. Il est très probable que cela soit dû à l'utilisation, pour la simulation débranchée, de flux de précipitations moyennés de la simulation branchée.
- pour le pic principal, la valeur du 8ème jour pour le SO_2 dans la simulation de rétro-transport est insuffisante d'un facteur 2 environ ;
- les simulations «arrière» surestiment le premier petit pic du 6ème jour, qui précède le pic principal, et ratent le «creux» du 7ème jour ;
- la simulation «arrière» surestime le pic secondaire des aérosols au 13ème jour.

Afin de quantifier les accords entre les simulations, les valeurs de FMT (définie à la section 7.4) pour les graphes de la figure 7.3 et celui de la figure 7.2 sont reportées dans la table 7.1. Les valeurs de FMT ont été calculées entre la simulation branchée et les simulations «arrière» d'une part, la simulation «avant» débranchée et les simulations «arrière» d'autre part. Les valeurs sont toutes supérieures à 50%, et, à part pour le SO_2, dépassent 70%. Nous pouvons noter que l'accord est meilleur pour la simulation sans chimie. En effet, en plus des erreurs déjà évoquée dans le cas du traceur passif (voir section 7.4), nous pouvons ajouter celle provoquée par la violation de la symétrie par la non linéarité de la chimie en phase aqueuse. Néanmoins, l'accord reste dans l'ensemble très bon, notamment pour les aérosols, qui nous intéressent particulièrement.

7.7 Propriété de superposition des sources

Les sections précédentes ont présenté la méthode du rétro-transport, sans puis avec chimie, et l'ont illustré, en n'impliquant qu'une seule source ponctuelle (en espace et en temps). Or, ce qui nous intéresse, c'est de pouvoir l'appliquer avec une distribution spatio-temporelle non-ponctuelle des sources. L'équation 7.13, écrite pour une source unique, peut se généraliser à plusieurs sources réparties dans l'espace et le temps, ce qui s'exprime, sous forme intégrale,

par :

$$\rho(D,t_d).c(D,t_d).Q_d^* = \int_t \int_\Omega \rho(\overrightarrow{r},t).c^*(\overrightarrow{r},t).\sigma(\overrightarrow{r},t)d\Omega dt \tag{7.25}$$

où $\sigma(\overrightarrow{r},t)$ est l'intensité de la source de traceurs au lieu $\overrightarrow{r}$ à la date t. Nous souhaiterions pouvoir désagréger l'intégrale de cette équation, pour dire que dans l'espace discrétisé du modèle, la quantité de traceurs $Q(\overrightarrow{r},t)$ émise à la date t par la maille située en $\overrightarrow{r}$, a «contribué» à hauteur de

$$100 \times \frac{\rho(\overrightarrow{r},t).c^*(\overrightarrow{r},t).Q(\overrightarrow{r},t))}{\int_t \int_\Omega \rho(\overrightarrow{r},t).c^*(\overrightarrow{r},t).\sigma(\overrightarrow{r},t)d\Omega dt} \ \% \tag{7.26}$$

à ce qui a été mesuré à la station D à la date t_d. C'est possible, mais cela implique que le modèle mis en œuvre soit linéaire vis-à-vis des sources, i.e. vérifie la propriété de superposition des sources. Cette propriété n'est en principe pas vérifiée par un modèle non linéaire, comme l'est LMD-ZT à cause de la chimie. L'utilisation du modèle linéarisé tangent permet de contourner ce problème. Dans cette section, nous énonçons cette propriété de superposition des sources et l'illustrons avec un exemple en utilisant le mode branché du modèle, c'est-à-dire dans son mode «non linéaire». Dans son mode branché, le modèle est théoriquement linéaire pour certaines espèces (par exemple le DMS et le MSA) mais pas pour d'autres (le sulfate) ; ceci est plus détaillé dans la suite de cette section.

La propriété de superposition des sources se présente simplement de la manière suivante :

Soit une première expérience dans laquelle une source S_1, qui émet une espèce A_1 (par exemple du DMS) à la date t_1, dans une atmosphère vide. A une station D, à une date t ($> t_1$), une concentration $c_1(t)$ d'espèce A_3 est mesurée. Soit maintenant une seconde expérience dans laquelle une autre source S_2, qui émet une espèce A_2 (par exemple du SO_2) à la date t_2 ($< t$), dans une atmosphère vide. A la station D, à la date t, une concentration $c_2(t)$ de A_3 est mesurée. A_3 peut être A_1 ou A_2 elles-mêmes, un de leurs produits d'oxydation (par exemple du sulfate), un de leurs précurseurs ou bien une espèce indépendante de A_1 et A_2 d'un point de vue réactionnel. Si maintenant, en superposant les deux expériences, les sources S_1 et S_2 émettent dans la même atmosphère initialement vide, respectivement A_1 à t_1 et A_2 à t_2, alors la propriété de superposition dit que la concentration de A_3 à la station D à la date t sera $c_1(t) + c_2(t)$.

Pour illustrer cette propriété et montrer sa limite, une expérience a été réalisée avec le modèle : trois simulations du même mois de janvier ont été effectuées, en mode branché. Les conditions initiales, aux limites, et les données de forçage météorologique ont été prises rigoureusement identiques. Au premier pas de temps, l'atmosphère a été vidée de tout traceur soufré. Dans ces trois simulations, seuls les flux d'émission des espèces soufrées diffèrent :

1. Dans la première, toutes les sources présentes dans la version standard du modèle sont prises en compte ;

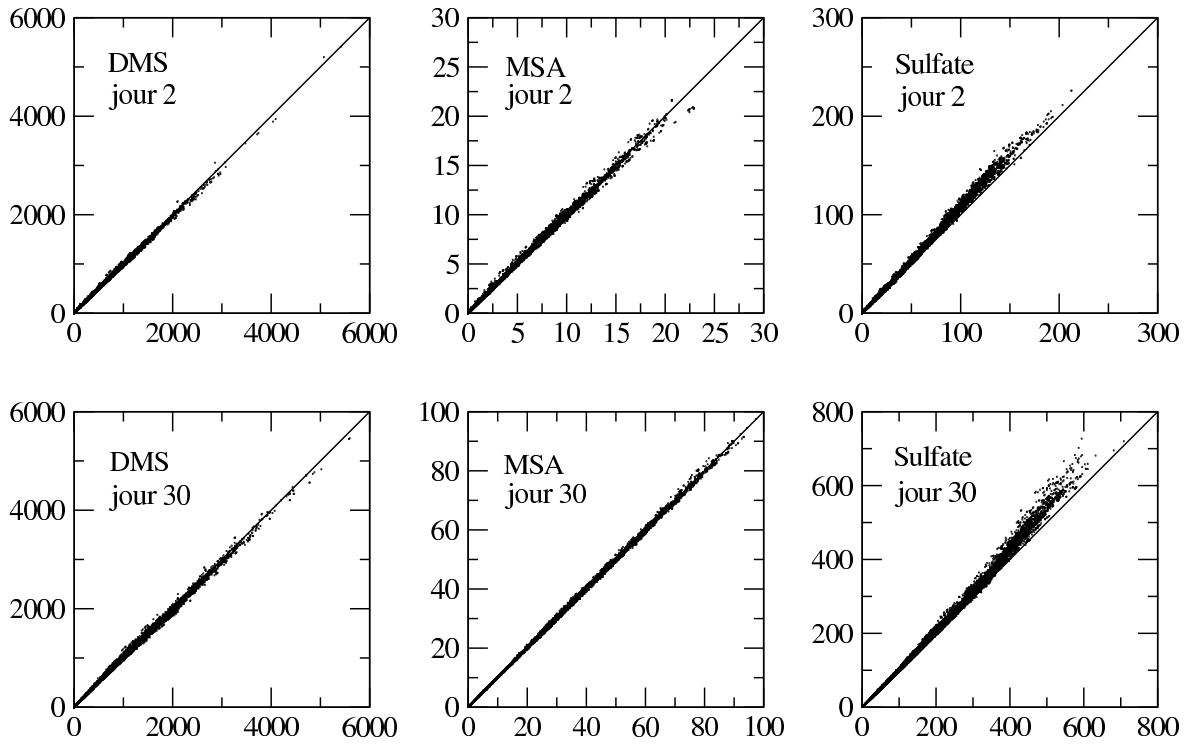

FIG. 7.4 – Comparaison des concentrations (en pptv) de DMS, MSA et sulfate obtenues par les simulations (1) (abscisse) et (2)+(3) (ordonnée), aux jours 2 et 30, dans la couche limite, dans les moyennes et hautes latitudes Sud. Les détails sont fournis dans le texte. La droite $y = x$ est représentée sur chaque graphe.

2. Dans la deuxième, les émissions de DMS sont éteintes, un point de grille sur deux (les points d'indice pair dans la grille physique). Les émissions d'autres espèces sont réduites de moitié en intensité ;

3. Dans la troisième, les émissions de DMS éteintes (resp. activées) dans la deuxième simulation sont activées (resp. éteintes). Les autres émissions sont identiques au cas de la deuxième simulation.

Ainsi, les émissions des simulations (2) et (3) sont complémentaires, et leur somme conduit aux émissions de la simulation (1). Nous avons considéré les points de grille du modèle situés dans la couche limite (cinq premiers niveaux) des moyennes et hautes latitudes Sud (>45°S), ce qui fait 17460 points. Pour chacun de ces 17460 points de grille, la somme des concentrations du DMS, du MSA et du sulfate des simulations (2) et (3) ont été comparées aux résultats des simulations (1), aux deuxième et trentième (dernier) jours de simulation. Cette comparaison est présentée sur la figure 7.4 . Dans les six cas, la corrélation est excellente, puisque le coefficient de corrélation le plus bas est de 0.998 (cas du sulfate au jour 30). Les coefficients de régression (pente des droites les plus proches des nuages de points) sont proches de 1, surtout

pour le DMS et le MSA pour lesquels l'erreur est toujours inférieure à 1.2% . L'erreur pour le sulfate est en revanche plus importante (presque 8% au maximum). L'explication paraît simple : les erreurs proviennent soit des erreurs numériques de la machine de calcul lors des simulations, soit des processus non linéaires qui affectent les concentrations de traceurs. Dans le cas du DMS et du MSA, le seul effet non linéaire possible et celui dû à la formulation de la limite de pente dans le schéma d'advection de Van Leer (Van Leer, 1977). Comme nous le constatons, il conduit à des erreurs tout à fait acceptable d'environ 1% . En revanche pour le sulfate, un autre processus non linéaire, et d'importance, s'ajoute aux précédent : celui de l'oxydation du SO_2 par H_2O_2 (qui conduit au sulfate) en phase aqueuse. En effet, les concentrations d'H_2O_2 sont affectées par les concentrations de SO_2, ce que nous avons déjà souligné dans la section 7.5 sur l'introduction de la chimie dans le rétro-transport. Les trois simulations de cette expérience ont été réalisées en mode branché, H_2O_2 dépendant donc du SO_2. Dans les simulations (2) et (3), dans lesquelles il y a deux fois moins d'émissions que dans la simulation (1), il y a moins de SO_2, donc H_2O_2 est moins consommé et se retrouve en concentrations plus élevées que dans la simulation (1). De ce fait, la cinétique de l'oxydation du SO_2 par H_2O_2 est accrue, et les simulations (2) et (3) ont tendance à produire relativement plus de sulfate que la simulation (1). Ainsi, la somme des concentrations de sulfate des simulations (2) et (3) est en général supérieure à la concentration de la simulation (1) (figure 7.4). Nous touchons alors la limite de la propriété de superposition des sources, dans le cas d'une application avec le modèle en mode branché, donc non linéaire.

Dans les simulations «arrière», nous n'utilisons pas le mode branché, mais le mode débranché. Dans ce dernier mode, ce n'est en réalité pas le vrai modèle qui est utilisé, mais un modèle linéaire tangent au vrai modèle (non linéaire) à chaque pas de temps d'archivage (6 heures). Dans ce cas, les concentrations de H_2O_2 sont imposées, issues d'une simulation antérieure «avant» en mode branché, réalisée avec la totalité des émissions. Le bon accord trouvé ci-dessus pour le DMS et le MSA, et le faible biais pour le sulfate, montrent que le modèle en mode branché est très proche d'être linéaire, donc très proche de son modèle linéaire tangent (résultat déjà vérifié par Hourdin et al. (1999) pour le modèle sans chimie, puis en section 7.6 pour le modèle avec chimie). Cela signifie que le modèle linéaire tangent est une assez bonne approximation du vrai modèle. Cependant, l'écart obtenu dans le cas du sulfate (susceptible d'être amplifié suivant le jeu de sources appliqué) met en évidence un aspect crucial pour l'utilisation du modèle en mode débranché : la chimie doit auparavant être calculée et stockée au cours d'une simulation en mode branché qui comprend toutes les sources de soufre que l'on veut considérer pour le calcul des contributions. Si on ne le fait pas, le terme $c^*(\overrightarrow{r}, t)$ de l'expression 7.26 est calculé avec une chimie qui n'est pas cohérente avec les sources en jeu, et l'estimation des contributions est biaisée.

7.8 Conclusions

Nous avons adapté le modèle de transport adjoint de traceurs, codé par Frédéric Hourdin pour les traceurs passifs, au traitement des composés soufrés. D'importantes modifications ont été effectuées sur la version de base du modèle adjoint concernant le lessivage [3]. De plus, la chimie y a été incorporée. Dans ce chapitre, la méthode du rétro-transport a été présentée puis illustrée, sans puis avec la chimie. La propriété de superposition des sources, c'est-à-dire de linéarité du modèle vis-à-vis des sources, a été discutée. Nous avons précisé pourquoi cette propriété est indispensable pour la suite.

En illustrant cette méthode de rétro-transport, nous avons également mis en évidence ses limites, potentiellement dues au limiteur de pente dans le schéma d'advection, l'utilisation de champs moyennés pour le traitement des traceurs dans les simulations débranchées, l'utilisation du code du modèle adjoint plutôt que l'adjoint du code du modèle. La non-linéarité de la chimie peut aussi limiter la bonne correspondance entre simulations branchées et débranchées.

La méthode de rétro-transport est plus un élément d'analyse des simulations directes que de l'inversion qui permet de remonter aux sources réelles. Ainsi, la première limite de la méthode de rétro-transport, ce sont les défauts du modèle direct lui-même.

Notons enfin que cette méthode peut s'appliquer à des systèmes chimiques autres que celui restreint au soufre.

Dans le modèle LMD-ZT soufre, nous connaissons entièrement les sources. Il n'est donc pas question de chercher à les localiser spatialement et temporellement. En revanche, ce qui nous intéresse est de savoir lesquelles contribuent, et à quels taux, aux concentrations d'espèces soufrées mesurées à diverses stations Antarctiques. Si nous effectuons une simulation «arrière» en émettant une quantité (Q_d^*) de traceurs à une station, nous obtenons la distribution de traceurs notée c^* dans les sections qui précèdent. Connaissant les sources réelles (le terme Q), nous pouvons connaitre à quelle hauteur a contribué chaque source à la mesure de la station (par l'expression 7.26). C'est ce qui est fait dans le chapitre suivant.

[3] Le schéma de lessivage de LMD-ZT soufre est différent de celui de la version standard de LMD-ZT.

Chapitre 8

Rétro-transport des espèces soufrées en Antarctique

8.1 Introduction

Le sulfate et le MSA sont les deux composés soufrés mesurés dans les carottes de glace. Leurs concentrations (absolues ou relatives) sont contrôlées par de nombreux facteurs, mal connus, ce qui limite nécessairement la pertinence de leur interprétation. Par exemple, Legrand et al. (1991) ne peuvent déterminer avec certitude la raison de la décroissance du rapport MSA/sulfate (noté R) de la carotte de Vostok durant les épisodes glaciologiques chauds. Est-ce le seul effet de la température sur la chimie atmosphérique (la formation du MSA, lors de l'oxydation du DMS par OH, est favorisée à basse température au détriment du SO_2, donc du sulfate) ? Les sources de DMS qui «alimentent» le site de Vostok en sulfate et MSA migrent-elles vers le Nord, provoquant l'oxydation du DMS à des températures plus élevées et moins propices à la formation du MSA ? La circulation atmosphérique est-elle suffisamment modifiée lors des épisodes chauds, pour que les émissions de sulfate de certains volcans aient un impact conséquent sur R à Vostok ? L'interprétation des carottes de glace passe par la compréhension du cycle du soufre dans son intégralité : les processus chimiques, physiques et de transport des espèces soufrées doivent être suffisamment connus.

L'objet de ce chapitre est de contribuer à cette compréhension progressive en répondant de manière quantitative à la question de l'origine des espèces soufrées mesurées à certains sites, question que se posent fréquemment les auteurs de mesures (e.g. Minikin et al., 1998; Legrand et Pasteur, 1998; Legrand et al., 1992; Savoie et al., 1993). Nous nous concentrons sur deux sites seulement : un site côtier, Dumont d'Urville (140°01'E, 66°40'S), et un site intérieur, Vostok (106°48'E, 78°28'S). Ces deux sites ont été choisis car ils sont relativement bien documentés. Les mois de janvier et juillet, représentant l'été et l'hiver, sont considérés. Les deux sites, ou bien les deux saisons (pour un même site), sont fréquemment comparés.

Les simulations réalisées pour cette étude sont présentées à la section 8.2. Dans la section 8.3, notre intérêt se porte sur la contribution de chaque type de source au sulfate non marin. La section 8.4 est consacrée à l'origine géographique du DMS océanique qui forme les espèces rencontrées aux deux sites. Dans la section 8.5, nous nous intéressons à l'âge des espèces soufrées DMS, MSA et sulfate. Par «âge» du MSA par exemple, nous entendons le temps écoulé depuis que le DMS qui est à l'origine de la formation de ce MSA a été émis dans l'atmosphère, et non l'âge de la formation du MSA (i.e. l'oxydation du DMSO). La section 8.6 est dédiée à quelques considérations sur le rapport R : comment il est représenté par LMD-ZT, quels sont les facteurs auquels il est possible de le lier.

8.2 Présentation des simulations

Pour les années 95 à 99, dont les simulations ont déjà été effectuées, les mois de janvier, juin et juillet sont simulés à nouveau en archivant toutes les 6 heures les champs nécessaires au traitement des traceurs, et tous les jours les flux d'espèces soufrées. Les flux océaniques de DMS sont calculés avec les cartes de Kettle et al. (1999) et la méthode de Liss et Merlivat (1986), avec les champs de vent et de température du modèle. Bien que ceci n'ait pas un impact majeur sur les concentrations moyennes mensuelles observées aux stations de mesure, par rapport à l'utilisation des flux prescrits, nous espérons néanmoins améliorer la représentation de l'amplitude de la variabilité journalière et de la variabilité interannuelle. A l'échelle de la journée, que nous considérons ici, l'impact pourrait être non négligeable compte-tenu de la variabilité journalière des paramètres météorologiques. La présence de glace de mer est prise en compte dans le calcul des flux, par un effet de couvercle, comme il est décrit dans la section 6.2.2. Le modèle est forcé latéralement, en suivant la méthode présentée au chapitre 3.

Pour 4 espèces (DMS, DMSO, MSA, sulfate), et pour les deux stations Antarctiques (Dumont d'Urville et Vostok), les mois de janvier et juillet pour les 5 années sont simulés à nouveau en mode «arrière», avec une injection à la station le dernier jour de chacun (le 30, puisque tous les mois du modèle ont 30 jours). Les simulations des mois de juillet sont prolongées jusqu'au début des mois de juin. En effet, si le temps de vie des espèces soufrées en été est suffisamment court pour que les contributions des émissions agées de plus d'un mois soient faibles, ce n'est pas le cas pour l'hiver, durant lequel les espèces ont une vie plus longue car la chimie est beaucoup moins active qu'en été. Des simulations de 2 mois sont donc nécessaires pour accéder aux contributions des émissions plus anciennes et qui ont quand même un impact significatif. Nous avons estimé que la non-prise en compte des émissions antérieures à ces deux périodes pouvaient conduire à des erreurs d'environ 2% en été et 5% en hiver sur les contributions, dans les cas les plus défavorables (i.e. pour le MSA à Vostok).

Les concentrations des espèces sont archivées tous les jours. Ces concentrations sont ensuite convoluées avec les données de flux archivées lors des simulations «avant», suivant la

formulation 7.26. Ainsi, nous obtenons la distribution des contributions de chaque type de source (volcanique, océanique...), en chaque lieu et chaque jour du mois qui précède, à ce qui est mesuré à chacune des stations. Par exemple, nous trouvons que la source d'émissions de DMS océanique située à 158°O, 67°S, a contribué, le 22 janvier 1996, à 0.4% du sulfate qui a été observé à Dumont d'Urville le 30 janvier 1996. Avec ce jeu de données quadridimensionnel (type de source, temps, longitude, latitude), de nombreuses manipulations sont possibles : en sommant sur l'espace et les sources, nous obtenons une distribution unidimensionnelle dans le temps. Le calcul d'une moyenne pondérée fournit l'âge moyen des émissions dont provient l'espèce (section 8.5). Sommer sur l'espace et le temps permet de distinguer la contribution de chaque type de source (section 8.3). Sommer sur le temps seulement permet d'obtenir la contribution de différentes régions géographiques (section 8.4) pour un type de source.

Au cours de l'évaluation du modèle (chapitre 4), nous avons mis en relief un défaut important : il ne produit pas assez de MSA, mais il produit (en été en tout cas) trop de son précurseur, le DMSO. Nous avons également souligné que dans l'état des connaissances actuelles sur la formation du MSA par le DMSO, il n'était pas possible de corriger ce défaut de manière pertinente. Par conséquent, les résultats concernant le MSA dans ce chapitre peuvent être affectés d'erreurs difficiles à estimer. C'est pour répondre à cet inconvénient que nous avons effectué les simulations «arrières» pour le DMSO, puis considéré la somme MSA+DMSO comme une espèce unique. Cette espèce fictive représente le cas extrême où tout le DMSO est instantanément oxydé en MSA. Ainsi, nous devons pouvoir considérer que le «bon» résultat se trouve entre ceux du MSA seul et de l'espèce MSA+DMSO. Lorsque le rapport R (MSA/sulfate) est calculé en prenant MSA+DMSO au lieu du MSA seul, il est noté R_+.

Enfin, il est bon de noter que nous avions constaté que le lessivage dans le nuage est vraisemblablement trop intense en Antarctique. Ce biais aura tendance à «rapprocher» les sources de soufre des sites de Dumont d'Urville et de Vostok, quand nous nous intéresserons à la distribution spatiale des sources qui alimentent ces sites, et à «rajeunir» les émissions quand nous nous intéresserons à l'âge des espèces soufrées.

8.3 Contribution de chaque source au sulfate

La source océanique de DMS est nettement prépondérante sur les autres sources de soufre dans la région Antarctique. Il est néanmoins important d'estimer l'impact que peuvent avoir les autres sources sur la charge atmosphérique de soufre. Dans le modèle, les sources autres que celles de DMS sont d'origine volcanique (émission de SO_2), industrielle (SO_2, sulfate, H_2S), de feux de biomasse (SO_2 et sulfate), ou biosphérique (DMS et H_2S). Toutes les sources autres qu'océaniques susceptibles d'avoir un impact non négligeable en Antarctique n'ont d'impact que sur le SO_2 et le sulfate. Ici, nous ne nous intéressons qu'au sulfate, car c'est l'espèce

TAB. 8.1 – Contributions (en %) de chaque type de source au sulfate total à Dumont d'Urville et à Vostok, en été et en hiver (été/hiver).

	Océan (DMS)	volcans (SO_2)	Anthropo. (SO_x)	Autres
Dumont d'Urville	98.9/91	0.9/3.6	0.2/3.8	$\sim$ 0/1
Vostok	97.5/92	2/2	0.4/4	$\sim$ 0.1/2

dominante, et qui, de plus, est mesurée dans les carottes de glace. Les contributions de chaque type de source au sulfate à Dumont d'Urville et à Vostok sont rapportées dans la table 8.1. Ces résultats sont présentés de manière détaillée pour chaque site et chaque saison (sections 8.3.1 et 8.3.2) avant d'être discutés globalement (8.3.3).

8.3.1 Pour la station côtière Dumont d'Urville

Janvier

En janvier, la contribution des émissions de DMS au sulfate mesuré à Dumont d'Urville, en moyenne sur les 5 années considérées, est de 98.9%, avec un minimun à plus de 97% en 1995.

La deuxième contribution, inférieure à la précédente de 2 ordres de grandeur, est volcanique : 0.9%, avec un maximum à 2.8%. Seul le volcan Erebus, situé dans la région de la mer de Ross à 167°25'E, 77°30'S, a un impact significatif à Dumont d'Urville. Nous rappelons que les sources volcaniques utilisées dans le modèle proviennent de l'inventaire d'Andres et Kasgnoc (1998) et qu'il n'y a pas de variabilité interannuelle de leurs émissions. Elles sont prises en compte sous forme de flux continu et ne prennent pas en compte les sources éruptives sporadiques. Pour l'Erebus, ce flux est de 79 mgSO_2/jour.

Les sources anthropiques de SO_2, enfin, contribuent à 0.2% du sulfate à Dumont d'Urville en moyenne, avec un maximum à 0.6 pour l'année 1997. Les sources appliquées au modèle sont issues de l'inventaire élaboré dans le cadre du *Global Emissions Inventory Activity* (GEIA, Benkovitz et al. (1996)). Les plus impliquées dans le sulfate de Dumont d'Urville sont celles du Sud-Ouest australien (région de Perth), du Nord-Est de l'Afrique du Sud, et, en Amérique du Sud, de Santiago du Chili et de Buenos Aires.

Toutes les autres sources ont un impact négligeable, en janvier, sur la charge de sulfate à Dumont d'Urville.

Juillet

En juillet, les sources océaniques de DMS contribuent en moyenne à 91% du sulfate à Dumont d'Urville. Cependant, la contribution minimale sur les 5 années est seulement de 82%, en 1995. Deux années affichent des valeurs proches de 90%, et les deux dernières affichent des valeurs proches des valeurs de janvier (>97%).

A part pour 1995 où elle atteint 14% grâce au Mont Erebus, la contribution volcanique ne dépasse jamais 1%, et la moyenne des 5 années est de 3.6%. L'année 1995 n'est donc pas représentative d'une situation moyenne, néanmoins elle témoigne d'un impact potentiellement fort des émissions de SO_2 de l'Erebus. Cet impact est contrôlé par la météorologie locale. L'année 1996 (1.3% de sulfate d'origine volcanique) révèle une situation très différente dans laquelle l'impact volcanique est dominé par le volcan Lascar (67°45'O, 23°20', Chili, cordillère des Andes, voir à la figure 8.1), dont l'éloignement de la station Antarctique française est compensé par un fort taux d'émission (2400 mgSO_2/jour). Cette même année, contribuent aussi les volcans de White Island (177°10'E, 37°30'S, Nouvelle Zélande, 520 mgSO_2/jour) et Yasur (169°25'E, 19°30'S, près de la Nouvelle Calédonie, 900 mgSO_2/jour), ce dernier autant que l'Erebus. Ainsi, une grande variabilité des impacts volcaniques à Dumont d'Urville est possible, même sans tenir compte des éruptions sporadiques.

Les émissions anthropiques de SO_2 contribuent à hauteur de 3.8% en moyenne au sulfate de Dumont d'Urville, avec, pour une année, une contribution dépassant les 8%. Les sources en jeu se situent dans le Sud de l'Australie et de l'Afrique, et quelques-unes en Amérique du Sud (figure 8.1).

Les autres sources réunies sont responsables d'environ 1% du sulfate de Dumont d'Urville en juillet.

8.3.2 Pour la station intérieure Vostok

Janvier

Au mois de janvier, le sulfate présent à Vostok est à hauteur de 97.5% en moyenne dû à la source océanique de DMS, avec un minimum de 95% parmi les 5 années simulées.

La contribution volcanique est bien plus variable, puisqu'elle oscille entre 0 et 5% sur les 5 années, avec une moyenne de 2%. Comme à Dumont d'Urville en été, seul l'impact de l'Erebus est significatif.

Les sources anthropiques de SO_2 ont une contribution faible, mais néanmoins 2 fois supérieure à celle de Dumont d'Urville, avec 0.4%. Qualitativement, les sources en jeu sont les mêmes que pour la station côtière en été.

Juillet

Au mois de juillet, les sources océaniques de DMS contribuent pour près de 92% au sulfate, avec un minimum de 88% sur les 5 années. Ce minimum est obtenu pour l'année 1999, donc une année différente de 1995, pour laquelle le minimum est obtenu à Dumont d'Urville.

La contribution volcanique dépasse les 5% pour l'année 99 mais reste faible en moyenne avec une valeur de 2%. L'Erebus est responsable du chiffre plus élevé de l'année 99, mais d'autres volcans peuvent avoir un impact plus important que lui les autres années.

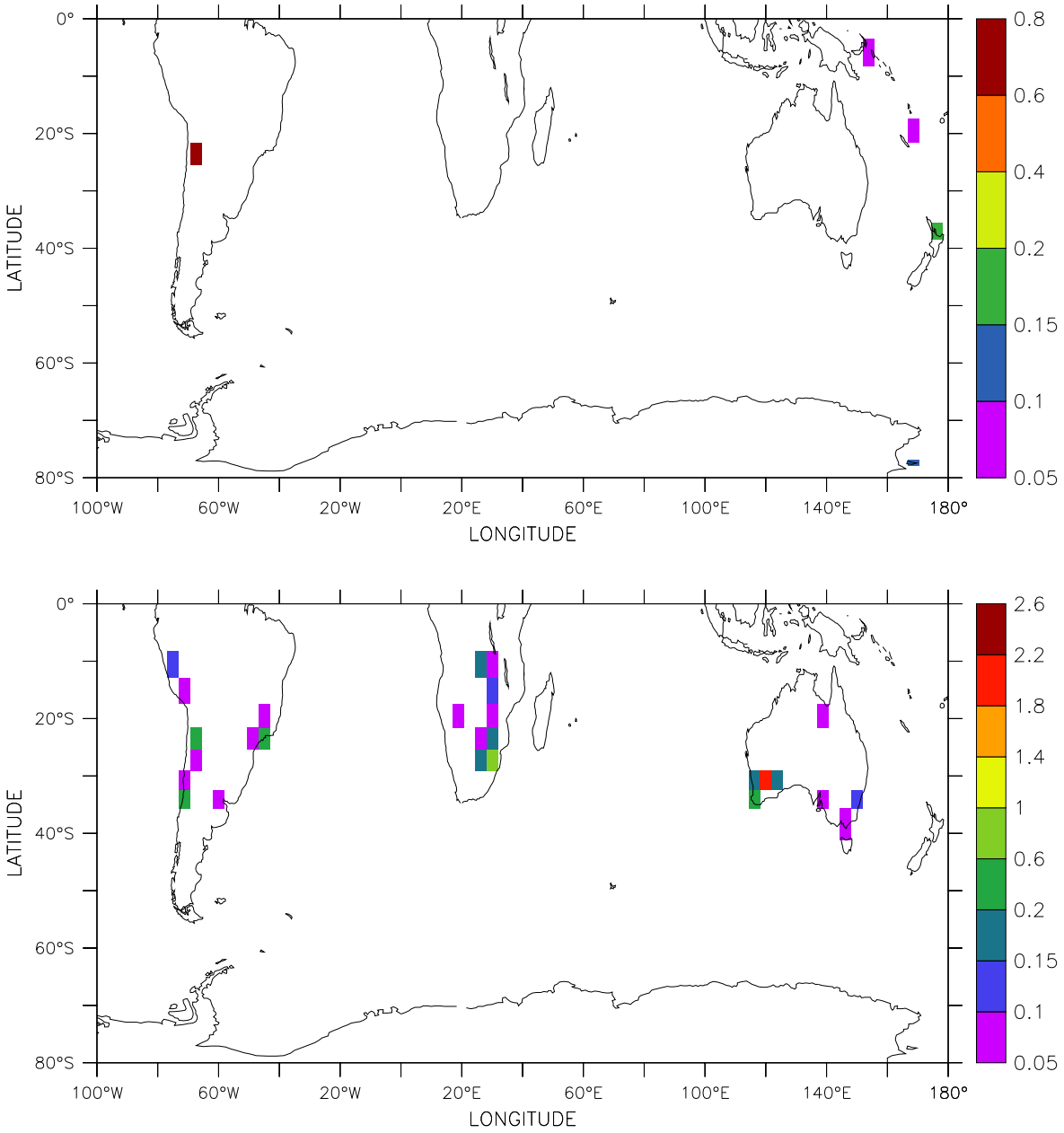

FIG. 8.1 – Contributions, en %, des sources volcaniques (en haut) et anthropiques (en bas) au sulfate de Dumont d'Urville en juillet 1996. Attention, les échelles de gris ne sont pas linéaires. On pourra remarquer la (discrète) contribution du volcan Erebus (167°09'E, 77°37'S).

La contribution des sources anthropiques est proche de 4% et relativement constante au cours des 5 années de simulation. Comme pour les sources océaniques, la contribution moyenne est comparable à celle obtenue à Dumont d'Urville, mais avec une variabilité interannuelle moindre. Les sources en jeu sont globalement identiques à celles de Dumont d'Urville.

8.3.3 Discussion

Entre les deux sites, il n'apparaît pas de différence de premier ordre dans les contributions de chaque source, en été comme en hiver. La source océanique domine toute l'année aux deux stations. Ce qui est plus remarquable, c'est qu'en été comme en hiver, la contribution des émissions anthropiques au sulfate de Vostok est supérieure à celle de Dumont d'Urville. Les espèces issues de ces émissions suivent probablement le schéma «classique» de transport vers l'Antarctique : depuis la source d'émission, une advection dans la moyenne troposphère, suivie d'une subsidence au-dessus du centre du continent Antarctique, puis un retour vers la côte par vent catabatique près de la surface (James, 1989). A l'occasion de son transport catabatique, le sulfate a la possibilité de se déposer au sol. Ainsi, l'air arrive à la côte relativement peu chargé en sulfate anthropique. Ceci est une illustration du fait que l'intérieur du continent n'est pas forcément moins pollué que la côte, tant que nous parlons de pollution relative (i.e. en % du total, et non en concentration).

Le contraste inter-saisonnier est plus prononcé que le contraste inter-sites. En été la source océanique domine encore plus nettement qu'en hiver. C'est le résultat du cycle saisonnier des concentrations océaniques de DMS, surtout déterminé par le cycle biologique du phytoplancton. En conséquence, les émissions autres que biogéniques ont un impact plus important en hiver qu'en été. La variabilité interannuelle hivernale de ces contributions mérite tout particulièrement d'être soulignée (par exemple, pour les émissions volcaniques). Elle reflète la possibilité d'événements d'advection rapide de traceurs depuis les continents, déjà mis en évidence par Krinner et Genthon (2002), qui ont étudié le transport de traceurs depuis l'Australie, l'Amérique du Sud et l'Afrique australe. C'est probablement ce type d'épisodes météorologiques qui élève la contribution volcanique à 14% en juillet 1995 à Dumont d'Urville, et qui a pour effet de relever considérablement la moyenne des 5 années. Sans cette année exceptionnelle, la contribution hivernale des volcans au sulfate à Dumont d'Urville serait proche de la contribution estivale (i.e. vers 1%), comme c'est le cas à Vostok (2% en été comme en hiver).

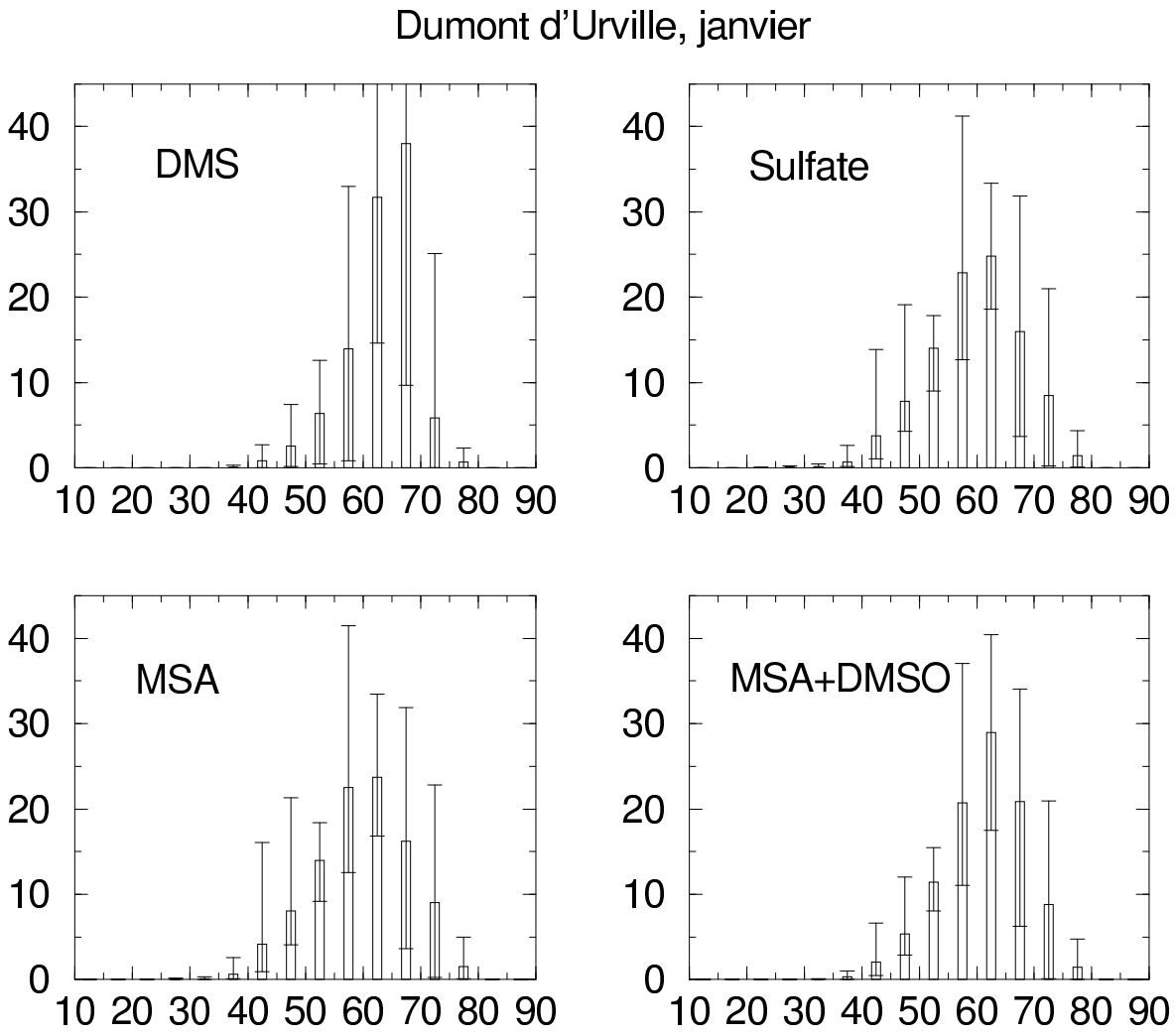

FIG. 8.2 – Contribution moyenne, pour le mois de janvier, de chaque bande de latitude de 5° aux espèces suivantes : DMS (haut, gauche), sulfate biogénique (haut, droite), MSA (bas, gauche) et MSA+DMSO (bas, droite) présentes dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, au niveau du sol. L'axe des abscisses est indicé en degrés Sud, celui des ordonnées en %. Les barres d'erreur indiquent les valeurs minimales et maximales obtenues parmi les 5 années considérées.

8.4 Distribution des sources biogéniques de DMS par bandes de latitude

8.4.1 Dumont d'Urville

Janvier

La figure 8.2 montre la contribution moyenne pour le mois de janvier de chaque bande de latitude aux espèces suivantes : DMS, sulfate biogénique (i.e. issu des sources biogéniques de DMS), MSA et somme (MSA+DMSO) mesurés à Dumont d'Urville. Le DMS non encore oxydé à Dumont d'Urville provient essentiellement de sources au Sud de 60°S (76%), tandis que les sources au Nord de 50°S ne contribuent que pour moins de 5%. La bande la plus productive est celle à 65-70°S (presque 40%). Dumont d'Urville se trouvant à 66°40'S, ce résultat illustre le fort impact des sources locales sur la charge atmosphérique de DMS à la station, qui a déjà été constaté dans la section 4.2.2, sur le cycle saisonnier du DMS. Bien que ces 5 années de simulation montrent que les émissions au Sud de 60°S expliquent l'essentiel du DMS à Dumont d'Urville, il existe une grande variabilité interannuelle dans les contributions des bandes de latitudes. Ainsi, la contribution de la bande 65-70°S atteint 75% en 1995, contre seulement 10% en 1998. Pour cette même année 1998, la bande 55-60°S contribue à hauteur de 30%, alors que pour l'année 1995 elle contribue à moins de 1%. Les sources situées au Sud de 70°S et qui contribuent au DMS sont celles de la mer de Ross. Leur contribution peut être négligeable (1997, 1998 : moins de 0,1%) ou bien très substantielle (1996 : plus de 25%) selon la météorologie locale.

Pour les aérosols MSA (seul) et sulfate, les distributions des contributions des sources de DMS sont très similaires entre elles. Ceci reflète le fait qu'en été, ces deux composés sont assez rapidement produits à partir de leur source commune, le DMS, et que leurs modes de destruction (essentiellement par lessivage) sont identiques. Les régions au Sud de 60°S contribuent à 50% du MSA et du sulfate biogénique mesurés à Dumont d'Urville. DMSO compris, ce chiffre passe à 60% pour le MSA. La contribution des régions au Nord de 50°S pour le sulfate, entre 12 et 13%, est 4 fois plus conséquente que pour le DMS, qui est rapidement oxydé en été. Et elle atteint 40% pour l'année 1997. Les moyennes latitudes peuvent donc jouer un rôle très significatif dans la charge atmosphérique en aérosols en région côtière Antarctique en janvier. La contribution de ces régions au MSA est similaire, mais est de 8% seulement lorsque le DMSO est inclus. Ceci s'explique par le fait que le DMSO formé aux latitudes moyennes a eu le temps de s'oxyder en MSA avant l'arrivée de la masse d'air à Dumont d'Urville, ce qui n'est pas forcément le cas du DMSO formé à haute latitude.

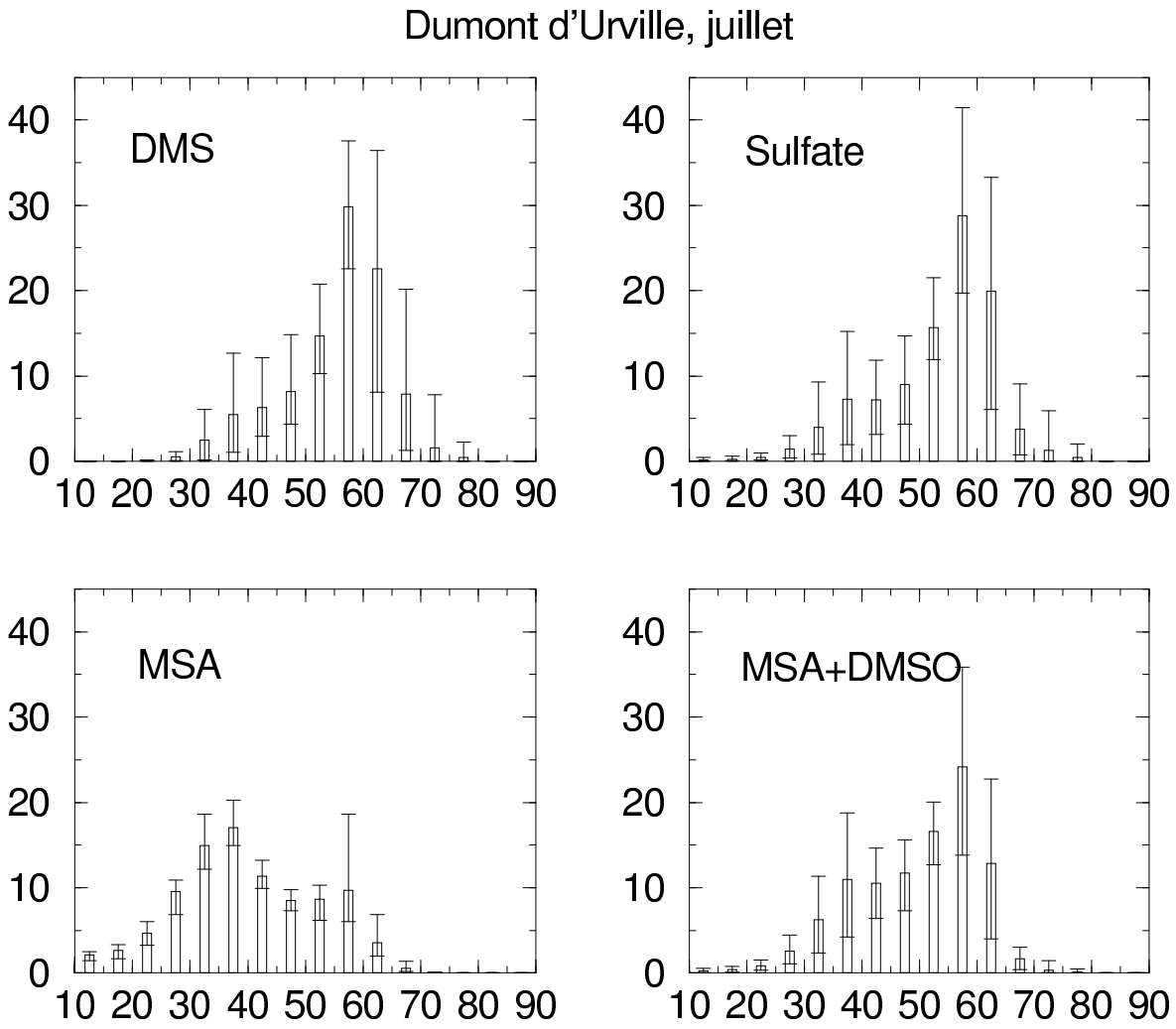

FIG. 8.3 – Analogue de la figure 8.2 pour le mois de juillet.

Juillet

La figure 8.3 montre les résultats analogues à ceux de la figure 8.2, pour le mois de juillet. En comparaison avec le mois de janvier (76%), les émissions des régions situées au Sud de 60°S, largement couvertes de glace de mer, sont considérablement réduites et ne contribuent plus qu'à environ 32% du DMS atmosphérique à Dumont d'Urville. En revanche, celles au Nord de 50°S y contribuent à 23% (moins de 5% en janvier). Cette même contribution dépasse 40% pour 2 années sur les 5 simulées. La bande la plus productive est celle située entre 55 et 60°S, avec une contribution à hauteur de 30% au DMS mesuré à la station.

Contrairement à la situation en été, les contributions des émissions de DMS au MSA et au sulfate biogénique sont très différentes entre elles. Elles le sont en revanche nettement moins avec le DMSO ajouté au MSA. En hiver, lorsque les niveaux de OH sont réduits, le DMSO constitue donc un réservoir de soufre susceptible d'être transporté sur de longues distances. Pour le sulfate, les contributions des émissions de DMS sont très proches de celles qui concernent le DMS. Environ 25% du sulfate à Dumont d'Urville sont dus à des émissions de DMS au Sud de 60°S, et 30% sont dus à des émissions au Nord de 50°S. La réduction de l'impact des hautes latitudes est beaucoup plus prononcé pour le MSA : les émissions de DMS au Nord de 50°S dominent avec près de 75% de contribution (sulfate : 30%), alors que les émissions au Sud de 60°S ne sont responsables qu'à moins de 5% du MSA mesuré à la station (sulfate : 25%). Il est à noter que pour le MSA, la variabilité interannuelle des contributions par bande de latitude est faible en comparaison avec le mois de janvier et avec celles pour les autres espèces. Avec le DMSO ajouté au MSA, la contribution des émissions au Nord de 50°S chute de 75 à 45%, ce qui reste supérieur au chiffre du sulfate (30%). Le Sud de 60°S contribue alors à hauteur de 15%. Les régions qui ne sont pas en juillet sous l'influence d'une nuit polaire totale, mais seulement d'une insolation réduite, ont une influence accrue lorsqu'on prend en compte le DMSO car la chaîne d'oxydation du DMS en DMSO, puis du DMSO en MSA avec OH y est lente, mais pas totalement désactivée.

8.4.2 Vostok

Janvier

La figure 8.4 représente l'analogue de la figure 8.2, pour la station de Vostok, pour le mois de janvier. Le DMS de Vostok provient à 50% seulement de sources situées au Sud de 60°S, et à plus de 10% de sources situées au Nord de 50°S. La bande la plus contributrice est celle à 60-65°S avec presque 30%. Le DMS de Vostok a donc été émis plus au Nord que celui de Dumont d'Urville, nous y reviendrons à la section 8.4.3.

Le DMS conduisant aux aérosols MSA (sans ou avec le DMSO) et sulfate obtenus à Vostok est émis sensiblement aux mêmes endroits. Les émissions au Sud de 60°S contribuent à hauteur moyenne d'environ 34%, avec des extrema autour de 20 et 43%. Les émissions au Nord de 50°S

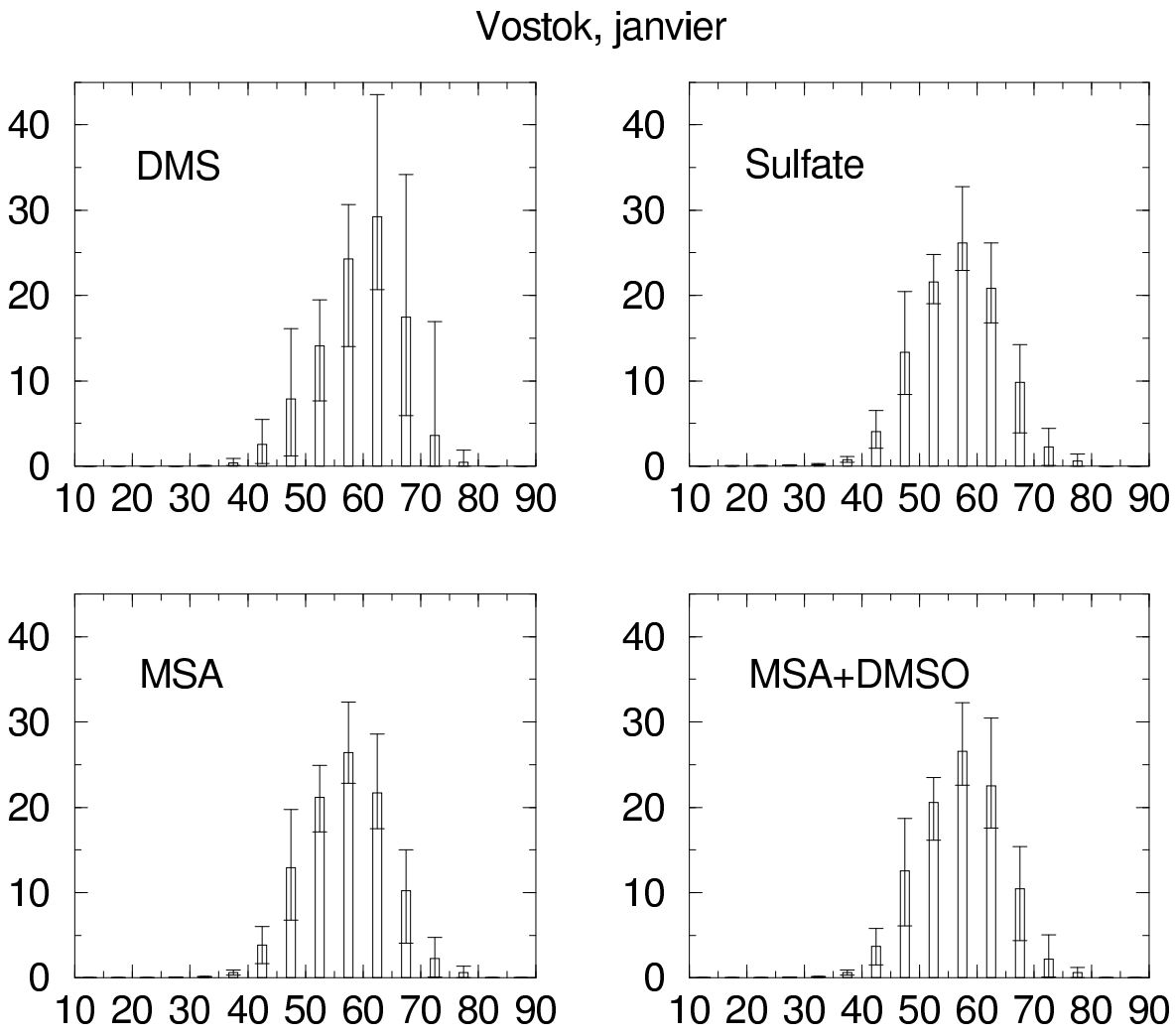

FIG. 8.4 – Analogue de la figure 8.2 pour Vostok, au mois de janvier.

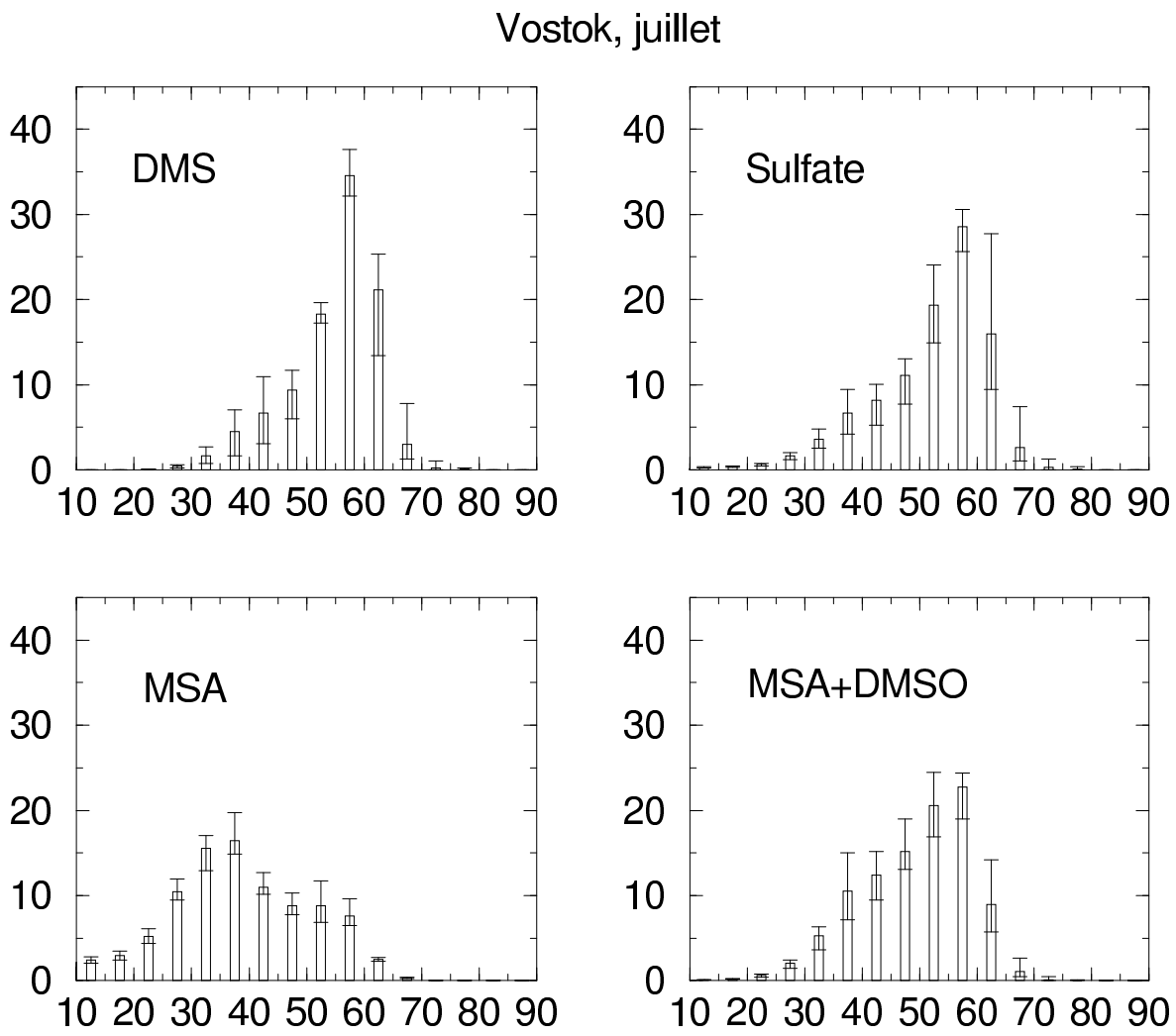

FIG. 8.5 – Analogue de la figure 8.2 pour Vostok, au mois de juillet.

contribuent à hauteur moyenne d'environ 18%. La bande de latitude la plus contributrice est celle à 55-60°S avec plus de 25%.

Juillet

La figure 8.5 représente l'analogue de la figure 8.4 pour le mois de juillet. Pour le DMS atmosphérique, les sources océaniques au Sud de 60°S et au Nord de 50°S contribuent à même hauteur (24 et 23%). La bande 55-60°S contribue à elle seule à près de 35%. Cette distribution est similaire à celle obtenue à Dumont d'Urville.

Les sources contribuant au sulfate à Vostok sont distribuées assez identiquement à celles qui contribuent au DMS. Les sources au Nord de 50°S contribuent à environ 33%, celles au Sud de 60°S à moins de 20%. La bande la plus contributrice est celle à 55-60°S avec presque

30%.

Pour le MSA, les contributions des sources de DMS affichent une distribution radicalement différente de celles pour les 2 espèces précédentes. La contribution des sources au Sud de 60°S est très faible, moins de 3%. Celles au Nord de 50°S dépassent les 75%. La bande qui contribue le plus est celle à 35-40°S, avec plus de 15%. Comme dans le cas de Dumont d'Urville, ceci peut s'expliquer par l'absence de mécanisme de production de MSA pendant la nuit polaire. En revanche, en ajoutant le DMSO au MSA, la distribution des contributions est plus proche de celle obtenue pour le sulfate. La contribution des sources au Sud de 60°S atteint 10%, celle des sources au Nord de 50°S descend à 45%. Nous retrouvons ici l'effet de la cinétique ralentie mais néanmoins active de la chaîne d'oxydation du DMS au MSA par OH, au Sud de 50°S.

8.4.3 Comparaison des deux sites

Bien que situé plus au Sud que Dumont d'Urville, le site de Vostok est, en janvier, et quelque soit l'espèce considérée, influencé par des émissions de DMS qui ont lieu plus au Nord que celles qui influencent la station côtière. Le décalage entre les distributions des sources pour chaque site est d'environ 5°. Ceci s'explique probablement par le fait que le mode de transport des masses d'air vers Vostok met en jeu une circulation à plus haute altitude que le transport vers Dumont d'Urville. Ceci a déjà été évoqué dans la section 8.3.3 (page 151), au sujet du transport des composés soufrés d'origine anthropique (donc assez éloignée). En revanche, ce n'est pas le cas en hiver : les distributions des sources en jeu pour les deux sites sont relativement similaires. Le contraste entre les deux sites est vraisemblablement réduit par le fait que les sources sont plus éloignées qu'en été.

Les contributions des bandes de latitude pour Vostok affichent beaucoup moins de variabilité saisonnière et interannuelle que pour Dumont d'Urville. Ce résultat nous semble intéressant, car cela suggère que la variabilité de la météorologie, introduite dans le modèle notamment par le forçage, et qui affecte fortement la station côtière, affecte en revanche peu la station intérieure. Par conséquent, Vostok pourrait être assez sensible aux variations (de grande échelle) de la source marine océanique. La campagne de mesures de composés soufrés à la station de Dôme C, prévue dans les prochaines années (2004-), sera vraisemblablement très instructive à ce sujet, encore mal cerné, de la source océanique de DMS.

8.4.4 Liens entre les différentes contributions

Les figures 8.2 et 8.4 montrent une forte analogie entre les contributions des émissions de DMS au MSA et au sulfate biogénique en janvier. Les figures 8.3 et 8.5 font de même pour les contributions des émissions de DMS au DMS lui-même et au sulfate biogénique en juillet. Afin de chiffrer ce type d'analogie, nous avons calculé les coefficients de corrélation entre les différents jeux de contributions obtenus. Un jeu réunit les contributions de 14 bandes de latitude (dont la contribution est significative : entre 10° et 80°S, avec un pas de 5°),

TAB. 8.2 – Coefficients de corrélation entre les contributions des émissions de DMS aux charges de DMS, MSA et sulfate en janvier/juillet. Les jeux sont constitués de 70 données (voir texte). Le triangle supérieur du tableau concerne Dumont d'Urville, le triangle inférieur Vostok.

	DMS	Sulfate	MSA	MSA+DMSO
DMS	×	0.76/0.97	0.76/0.21	0.88/0.87
Sulfate	0.87/0.97	×	0.997/0.33	0.96/0.94
MSA	0.88/0.10	0.999/0.24	×	0.95/0.55
MSA+DMSO	0.996/0.84	0.9/0.92	0.999/0.47	×

pour 5 mois de janvier, ce qui fait un total de 70 valeurs. Un second jeu rassemble les mêmes données pour juillet. Les résultats sont rapportés dans le tableau 8.2. En statistique générale, pour 70 cas, des coefficients de corrélation de 0.235, 0.306 et 0.385 sont significatifs à 95, 99 et 99.9% respectivement. Ces chiffres sont cependant valides seulement lorsque les deux jeux de données sont indépendants, ce qui n'est pas le cas ici (le MSA et le sulfate dépendent du DMS). Il ne faut donc pas s'étonner que nous considérions comme «moyenne» une corrélation de 0.87, par exemple.

Les contributions pour le MSA et le sulfate se révèlent très bien corrélées en janvier (Dumont d'Urville : 0.997, Vostok : 0.999), mais mal en juillet (0.33 et 0.24). La bonne corrélation en été est due au fait que les cinétiques de formation et de destruction du MSA et du sulfate sont similaires (dans la section 8.5, nous constaterons d'ailleurs que ces deux espèces ont le même âge en été). La mauvaise corrélation en hiver traduit le contraire : les cinétiques de formation du MSA et du sulfate sont très différentes. Dans le schéma chimique du modèle, le DMS peut être oxydé par les radicaux OH et NO_3. Seule l'oxydation par OH peut conduire à la formation de MSA, celle par NO_3 ne fournissant que du SO_2 et donc du sulfate (voir le schéma chimique de la figure 2.5, page 27). Le fort recouvrement des sources contribuant en janvier au MSA et au sulfate, à Dumont d'Urville comme à Vostok, traduit la nette prédominance de la voie d'oxydation par OH sur celle par NO_3. Cette prédominance, d'un facteur 100 environ, est due pour moitié à une population d'OH 10 fois plus nombreuse que celle de NO_3 en janvier dans la région située entre 45 et 70°S. L'autre moitié est due au fait que la constante de réaction du DMS avec OH est à peu près 10 fois plus élevée que celle de la réaction avec NO_3, et notamment grâce à la voie d'addition. La situation en juillet apparait très différente. Bien que la constante de réaction du DMS avec OH reste en hiver près de 10 fois supérieure à celle de la réaction avec NO_3, les concentrations de radicaux NO_3 et OH atteignent en juillet respectivement leur maximum et minimum, si bien que la population de NO_3 devient près de 80 fois plus nombreuse que celle d'OH. Le sulfate continue à être formé tandis que le MSA, produit uniquement par la voie d'addition de l'oxydation du DMS par OH, ne l'est plus, ou alors aux latitudes plus basses. Cette divergence dans le mode de production des 2 aérosols en hiver explique le faible recouvrement des sources de DMS qui

TAB. 8.3 – Ages moyens du DMS, du sulfate, du MSA et du MSA+DMSO (en jours) à Dumont d'Urville et Vostok, en été et en hiver (été/hiver), d'après les simulations «arrières».

	DMS	Sulfate	MSA	MSA+DMSO
Dumont d'Urville	3/5	9/10	9/23	7/12
Vostok	9/8	15/15	15/27	15/15

sont à leur origine, ainsi que, nous le verrons à la section 8.5, la grande différence d'âge de ces émissions.

Cet effet saisonnier de la chimie explique aussi d'autres résultats : les contributions pour le sulfate et le DMS sont moyennement corrélées en janvier (0.76 et 0.87), mais le sont bien en juillet (0.97), grâce à la production possible de sulfate via l'oxydation du DMS par NO_3. Le fait que la corrélation est meilleure en hiver qu'en été est probablement lié à l'éloignement des sources de DMS de la côte antarctique et à l'allongement de la durée de vie du DMS en hiver : son comportement se rapproche alors de celui du sulfate. Les corrélations des contributions pour le MSA et le DMS sont analogues à celles qui concernent le DMS et le sulfate en janvier, mais sont très faibles en juillet (0.21 et 0.1). Ces faibles valeurs illustrent l'absence de voie de production de MSA pendant la nuit polaire.

Il convient de remarquer qu'en janvier les valeurs pour les couples DMS/sulfate et DMS/MSA à la station intérieure (0.87 et 0.88) sont plus élevées que celles pour la station côtière (0.76). En effet, cette dernière est bien plus exposée aux sources locales de DMS, qui a moins le temps d'être oxydé avant d'atteindre la station.

Les corrélations entre les contributions aux espèces MSA et MSA+DMSO sont bonnes ou très bonnes en janvier (0.95 et 0.999) mais médiocres en juillet (0.55 et 0.47). Comme le DMSO et le MSA ont des ordres de grandeur de concentrations comparables aux deux sites en été, les bonnes corrélations des sources de MSA et DMSO+MSA en janvier doivent être expliquées par la rapidité du mécanisme d'oxydation du DMSO en MSA. Pour ce qui concerne le mois de juillet, rappelons que les concentrations en DMSO, et surtout en MSA, sont très faibles en régions côtières comme en régions centrales de l'Antarctique, puisque leur mécanisme de production ne fonctionne pas pendant la nuit polaire. Le DMSO, et surtout le MSA, observés à Dumont d'Urville et à Vostok sont donc issus d'un transport longue distance et d'une chimie lente, ce qui explique la corrélation médiocre entre MSA et DMSO+MSA.

8.5 Ages moyens des espèces soufrées

Les âges moyens du DMS, du sulfate et du MSA (sans et avec le DMSO) à Dumont d'Urville et à Vostok sont reportés dans le tableau 8.3. Ils ont été calculés comme le barycentre de l'ensemble des jours d'émission, chacun pondéré par sa contribution à la charge d'espèce.

Nous observons une différence d'âge systématique, pour toutes les espèces, entre la station côtière et la station intérieure. Cette différence est de 6 à 8 jours en été, de 3 à 5 jours en hiver, le site intérieur affichant toujours l'âge le plus élevé. Ceci est clairement le reflet de la distance à la côte. Il paraît simple d'interpréter ce déphasage de quelques jours comme le temps de transfert entre la côte et le site de Vostok. Dans ce cas, le fait que ce déphasage soit plus petit en hiver qu'en été est dû à une advection plus rapide en hiver qu'en été (Krinner et Genthon, 2002). Une advection plus rapide signifie un temps de transfert réduit entre la côte et Vostok.

8.5.1 Le DMS

Alors qu'à Dumont d'Urville le DMS hivernal est plus âgé (5 jours) qu'en été (3 jours), à Vostok le DMS hivernal est de même âge voire plus récent (8 jours) qu'en été (9 jours). Cette situation d'apparence énigmatique illustre encore une fois la réalité du couplage entre le transport et la chimie atmosphérique. En été, l'oxydation du DMS est plus rapide qu'en hiver, donc le temps de vie du DMS est plus court. De plus, les émissions très proches de la côte sont plus intenses en été (de par l'activité biologique d'une part, l'étendue réduite de la glace de mer d'autre part). Dans la section 8.4, nous avons d'ailleurs observé que le maximum géographique des contributions des sources biogéniques de DMS migrait vers le Nord de l'été à l'hiver. Il apparaît donc logique que le DMS soit plus jeune en été qu'en hiver, comme c'est le cas à Dumont d'Urville. Pourquoi n'est-ce pas le cas à Vostok ? Un calcul simple suggère une explication : le ralentissement de la chimie (et la migration des sources vers le Nord) semble accroitre l'âge de 2 jours ($5 - 3$) de l'été à l'hiver, d'après le résultat à Dumont d'Urville. Or l'intensification de l'advection en hiver semble diminuer le temps de transfert de 3 jours ($(9 - 3) - (8 - 5)$) de l'été à l'hiver. L'âge du DMS à Vostok en hiver est donc logiquement réduit de 1 jour.

A Dumont d'Urville, les temps de vie du DMS, calculés au cours de la simulation de référence présentée aux chapitres 4 et 5, sont de 3 jours en été et 5 jours en hiver, comme les âges du DMS. Ceci signifie que le DMS à Dumont d'Urville est à un état relativement proche de l'équilibre entre flux local et perte chimique. A Vostok, les temps de vie calculés sont de 2 et 48 jours pour l'été et l'hiver, ce qui est très différent des âges du DMS (9 et 8). Les processus autres que les flux d'émission et la chimie, notamment le transport, jouent donc clairement un rôle fondamental dans le contrôle de l'âge du DMS à Vostok. Ceci a été discuté, pour le site de Dôme Concordia, dans la section 5.3 (page 99).

8.5.2 Les aérosols (et le DMSO)

En été, et aux deux sites, les âges des aérosols MSA et sulfate sont similaires (9 jours à Dumont d'Urville, 15 jours à Vostok). Plusieurs facteurs concourrent à ce résultat : les processus chimiques qui conduisent à la formation du sulfate et du MSA sont de cinétiques

analogues (les temps de vie de leurs précurseurs directs respectifs, le DMSO et le SO_2, sont très courts en été, moins d'un jour, et les réactions d'oxydation du DMS par les voies d'addition et d'abstraction sont de même efficacité) ; d'autre part, les deux aérosols ont (dans le modèle) les mêmes caractéristiques physiques, donc subissent les effets de dépôt de la même manière. Il n'est donc pas surprenant que ces deux espèces aient le même âge moyen. Si l'on considère l'espèce MSA+DMSO au lieu du MSA, l'âge d'été est diminué de 2 jours à Dumont d'Urville (soit 7), mais pas à Vostok (toujours 15). Comme l'oxydation du DMSO en MSA est plutôt rapide en été, l'essentiel du DMSO provenant de sources de DMS non locales est oxydé en MSA avant de parvenir aux stations. C'est donc vraisemblablement l'effet de la source locale de DMS qui modifie l'âge du MSA à la station côtière.

En hiver, les âges du sulfate et du MSA diffèrent sensiblement aux deux sites. A Dumont d'Urville, ces âges sont respectivement de 10 et 23 jours. A Vostok, ils sont de 15 et 27 jours. Le sulfate affiche donc assez peu de contraste saisonnier, en revanche, le MSA est nettement plus âgé en hiver, ceci aux deux stations. C'est intimement lié aux résultats de la section 8.4 sur l'origine géographique des composés : le MSA provient d'émissions de DMS bien plus lointaines que le sulfate. Comme il l'est déjà précisé dans cette section, le sulfate peut encore être formé en hiver à hautes latitudes, via l'oxydation du DMS par le radical NO_3. La production de MSA, qui nécessite l'intervention des radicaux OH, est interrompue en hiver, durant la nuit polaire. Le MSA qui arrive aux deux sites est donc plus ancien que le sulfate. D'ailleurs, il en arrive peu, puisque les concentrations hivernales sont très basses, comme illustré à la section 4.2.5. Si l'on considère l'espèce MSA+DMSO au lieu du MSA, les âges d'hiver diminuent nettement (de 23 à 12 jours à Dumont d'Urville, de 27 à 15 à Vostok). En fait, comme il y a peu de MSA, ces âges sont surtout ceux du DMSO. A la station côtière, le retard de 2 jours du DMSO sur le sulfate (12 jours contre 10) peut être attribué à la formation plus lointaine du DMSO (voir section 8.4) due aux faibles teneurs en OH à hautes latitudes. Pourquoi ce retard ne se voit-il pas à Vostok (les deux âges sont de 15 jours) ? Pour donner un élément de réponse, il faut considérer les déphasages inter-sites en hiver : 3 jours pour le DMS et le (MSA+DMSO), 5 jours pour le sulfate. C'est vraisemblablement un effet de la chimie qui explique cette différence de 2 jours entre le sulfate et les deux autres espèces. D'après la simulation de référence, le temps de vie du SO_2 est très court en hiver à Dumont d'Urville (quelques minutes), et au contraire considérablement grand à Vostok (plusieurs dizaines d'années). La formation du sulfate de Vostok est retardé par la faiblesse des processus d'oxydation du SO_2 au-dessus du continent en hiver. Sans cette effet de la chimie, le déphasage hivernal entre Dumont d'Urville et Vostok serait vraisemblablement de 3 jours, comme pour le DMS et le (MSA+DMSO), ce qui donnerait au sulfate de Vostok un âge de 13 jours $(10 + 3)$; il serait plus «jeune» que le DMSO, de 2 jours, comme à Dumont d'Urville. Une fois de plus, la complexité du couplage entre le transport et la chimie est ici illustrée.

8.6 Du rapport MSA/sulfate (noté R)

Les processus qui gouvernent le rapport R sont mal compris, et son interprétation est toujours soumise à de larges incertitudes. R a déjà été identifié comme dépendant de la température, et a parfois été proposé comme un indicateur de l'origine des sources de sulfate et de MSA. Cette section ne relève pas directement des résultats des simulations de rétro-transport, mais elle les utilise pour tenter d'établir un rapport avec R. Auparavant, nous analysons la représentation de R par le modèle, puis le rapport entre R et la température.

8.6.1 Représentation de R par le modèle

R aux stations côtières Antarctiques

Dans cette section, nous ne considérons que les valeurs de R pour la deuxième quinzaine de chaque mois, ceci afin de s'assurer que l'état initial de l'atmosphère (vide de traceurs) est «oublié» et que l'atmosphère a alors atteint un régime de croisière.

Une étude du rapport R à plusieurs stations côtières Antarctiques a été réalisée par Legrand et Pasteur (1998). Elle montre en été une variabilité spatiale de R très significative et d'interprétation difficile. Malheureusement, le modèle ne représente pas correctement cette variabilité, même de manière qualitative : alors que les observations montrent que les valeurs de R à Dumont d'Urville et Mawson sont inférieures à celles de Neumayer et Halley (table 8.4), le modèle fournit le résultat contraire. Cela pourrait résulter du fait que le modèle ne prend pas en compte un (des) processus décisif(s) dans la formation ou les puits des aérosols MSA et sulfate. D'après les résultats des cycles saisonniers présentés au chapitre 4 (section 1.1.2), il est probable que ce soit surtout la production de MSA qui doive être remise en cause, en raison de l'absence d'une réaction d'oxydation hétérogène du DMSO produisant du MSA. A Dumont d'Urville, en janvier au moins, ce biais semble se faire moins sentir, car la valeur de R observée y est plus basse qu'aux autres stations.

Si maintenant nous considérons R_+ (i.e. le rapport (MSA+DMSO)/sulfate) au lieu de R, nous obtenons des valeurs nettement plus élevées. La valeur simulée pour Dumont d'Urville surpasse celle observée. En revanche, les valeurs sont toujours insuffisantes pour Neumayer et Halley, soit parce que les sources de DMS qui alimentent ces deux stations ne sont pas suffisamment bien représentées dans le modèle, soit parce qu'il manque une réaction de production de DMSO, comme par exemple l'oxydation du DMS par BrO. Cette réaction pourrait avoir un impact significatif (Toumi, 1994) mais vraisemblablement insuffisant pour expliquer les valeurs de R_+ bien trop faibles en été aux deux stations de la région de Weddell.

En juillet, les rapports R moyens obtenus dans les simulations sont nettement inférieurs aux valeurs expérimentales de Legrand et Pasteur (1998) (table 8.4). Cette sous-estimation est probablement due, comme en janvier, à une sous-estimation de la production de MSA, comme il a été constaté et discuté dans le chapitre 4. Le résultat du calcul de R_+ en ajoutant

TAB. 8.4 – Valeurs de R (en %) observées (Legrand et Pasteur, 1998) et simulées à 4 stations côtières Antarctiques (en janvier/juillet). R_+ a été calculé en ajoutant le DMSO au MSA au numérateur. ND signifie «non déterminé».

	Dumont d'Urville	Neumayer	Halley	Mawson
R observé	16±1/3.8±1	41±13/5.6±3	43±3/ND	17-27/4-9
R simulé	14.2/0.3	12.9/0.12	12.9/0.15	13.8/0.3
R_+ simulé	21.6/4.5	24.6/6.0	21.1/9.8	19.8/5.1

le DMSO au MSA est concluant : les rapports R_+ excèdent R d'un ordre de grandeur. Ces nouvelles valeurs reproduisent plutôt bien les observations. Pour confirmer cette interprétation, il serait intéressant de tester différentes formulations du puits hétérogène de DMSO en hiver, comme nous l'avons fait en été (chapitre 4, section 4.2.3).

Enfin, les observations à moyenne latitude (Cape Grim) montrent un cycle saisonnier analogue à celui des stations côtières Antarctiques, avec un maximum en été (∼25%) et un minimum en hiver (<10%) (Ayers et al., 1991; Gillett et al., 1993). En un point océanique à même latitude que Cape Grim (et non celui de Cape Grim, car la maille du modèle qui contient cette station est polluée par des émissions de SO_2 anthropique, voir le chapitre 4, section 4.2.4), le modèle, avec des valeurs de R_+ de 15.2% en été et 2.7% en hiver, sous-estime les observations mais reproduit la saisonnalité marquée.

Variabilité méridienne en milieu océanique

Dans ce paragraphe, nous considérons les valeurs de R fournies par la simulation de 5 ans (1995-99) présentées au chapitre 4. Cela nous permet de comparer les résultats du modèle à des mesures de R qui ont été réalisées en février-mars.

Bates et al. (1992a) rapportent des mesures d'espèces soufrées réalisées en février-mars 1989 dans le Sud-Pacifique, entre 105° et 110°W, et de 20°N à 60°S de manière relativement continue selon la latitude. Ils obtiennent une valeur de R proche de 5% à 20°S, qui augmente quasi linéairement en allant vers le Sud, jusqu'à atteindre 18% à 40°S et plus de 30% à 55°S. Dans la même bande de longitude et à la même période, le modèle affiche une valeur de 10-11% à 20°S, qui monte à 13% à 30°S puis redescend vers 9% à 60°S (figure 8.6). La raison la plus tentante à invoquer pour expliquer ce biais est, encore une fois, l'absence de la réaction de production de MSA par oxydation du DMSO en phase hétérogène, plus efficace à basse température. Effectivement, vers 60°S, la concentration simulée de DMSO égale celle de MSA, alors que pour la région de Dumont d'Urville (66°40'S) Jourdain et Legrand (2001) rapportent des concentrations de MSA environ quatre fois supérieures à celles de DMSO. Si nous considérons le rapport R_+ au lieu de R, nous retrouvons une évolution linéaire en fonction

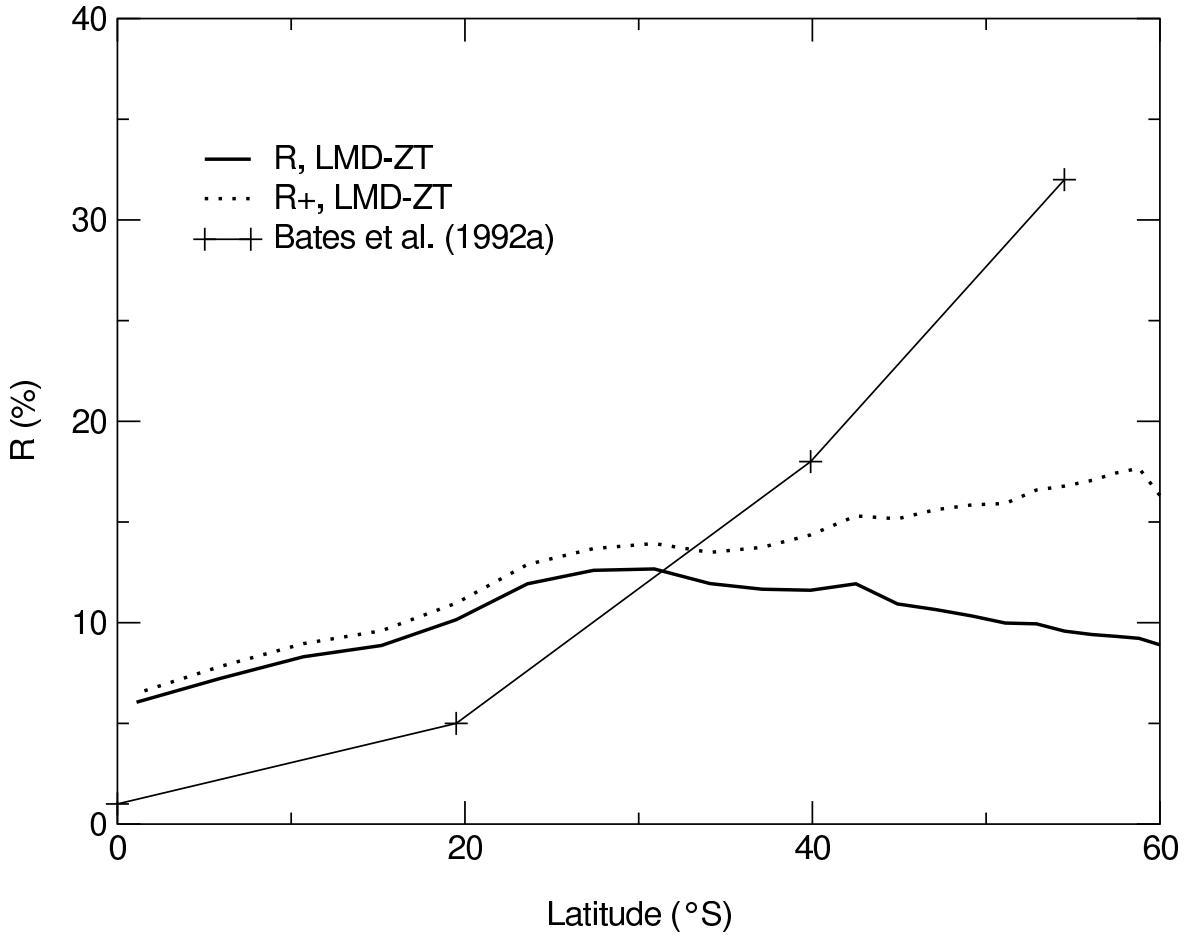

FIG. 8.6 – Dans la bande 105-110°W, en moyenne pour les mois de février et mars des années 1995 à 1999 (simulation présentée au chapitre 4), en fonction de la latitude (°S) : rapport MSA/sulfate (trait épais continu), rapport (MSA+DMSO)/sulfate (trait épais pointillé). Le trait fin marqué de croix indique l'allure de la distribution latitudinale du rapport R obtenu par Bates et al. (1992a).

de la latitude, qualitativement analogue à celle obtenue par Bates et al. (1992a). En revanche, la pente de la droite n'est pas assez forte. Faut-il y voir la signature de l'absence d'une réaction de production de DMSO par exemple via l'oxydation du DMS par BrO ? Possible, car cette absence conduirait à une sous-estimation du rapport R, surtout dans les hautes latitudes en raison des plus faibles concentrations de radicaux OH.

Variabilité méridienne et temporelle en milieu continental Antarctique

Le R simulé à l'intérieur du continent antarctique est supérieur à celui simulé sur la côte, ce qui est contraire à l'observation estivale : Arimoto et al. (2001) obtiennent au Pôle Sud une valeur avoisinant les 6% dans l'atmosphère en été, en bon accord avec ce qui est trouvé dans la neige (profonde) aux sites intérieurs (3-10%, Legrand et al. (1992)). Cependant, là encore, si nous ajoutons le DMSO au MSA simulé, R_+ prend un profil qualitativement cohérent avec les observations : il diminue de la côte vers l'intérieur (Figure 8.7) en été, en accord avec Legrand et al. (1992). R_+, entre 17 et 20% au-dessus du continent, excède légèrement les valeurs de R (10-15%) rapportées par Legrand et al. (1992) dans le névé au Pôle Sud. Notons que le R simulé (16.5%) n'excède que légèrement les valeurs observées.

Pour l'hiver, Legrand et al. (1992) avance une valeur de R dans la neige de 15-21% au Pôle Sud. Le résultat du modèle est seulement de 0.7%, mais atteint 9.5% si le DMSO est ajouté au MSA. Cette valeur, qui reste insuffisante, renforce l'idée d'une production de DMSO insuffisante dans le modèle. Le rapport R_+ simulé (19.5% en été, 9.5% en hiver) a donc une saisonnalité inversée par rapport à celle des observations dans la neige du Pôle Sud (10-15% en été, 15-21% en hiver). Cependant, la saisonnalité observée n'est pas très marquée, et les valeurs de R_+ fournies par le modèle sont loin d'être irréalistes. De plus, sur la côte, la saisonnalité est plutôt bien représentée. Ainsi, en dépit d'une mauvaise représentation de la variabilité temporelle de R (ou R_+) au Pôle Sud, le modèle parvient à reproduire, avec R_+, le gradient qui va de l'intérieur vers la côte en été, et de la côte vers l'intérieur en hiver (Figure 8.7).

Conclusions sur le R (R_+) simulé

De ces différentes comparaisons entre R simulé et observé, il nous semble pertinent de tirer deux conclusions majeures :

- le rapport simulé $R_+ = ([DMSO] + [MSA])/[sulfate]$ est généralement beaucoup plus proche du rapport $R = [MSA]/[sulfate]$ observé que le rapport R simulé. Ceci suggère une importance cruciale du puits hétérogène de DMSO, non seulement en été mais aussi en hiver. D'autre part, R_+ est parfois encore inférieur au R observé, ce qui suggère également l'importance d'une réaction de production de DMSO absente dans le modèle. Ainsi, une meilleure connaissance de la chimie du soufre et sa prise en compte dans les modèles 3D améliorerait notablement l'interprétation quantitative de R ;
- malgré un schéma chimique qui montre des limites évidentes, le rapport R_+ parvient à re-

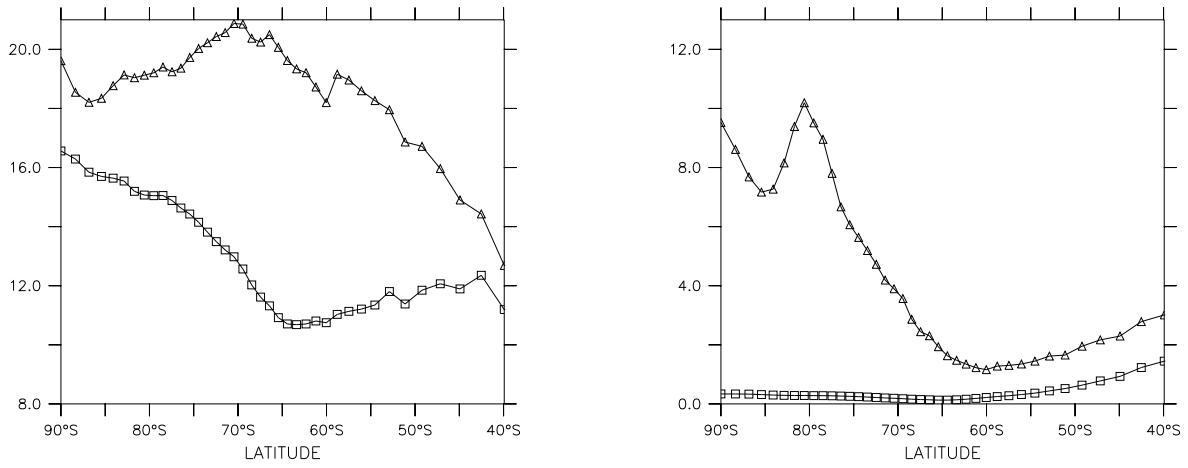

FIG. 8.7 – Rapport MSA/sulfate (carrés), rapport (MSA+DMSO)/sulfate (triangles), en moyenne zonale, et en moyenne sur la deuxième quinzaine de chaque mois : janvier (à gauche) et juillet (à droite).

produire qualitativement, mais parfois même quantitativement, certaines caractéristiques de R : le cycle saisonnier aux stations côtières, le gradient méridien estival en milieu océanique, et le retournement du gradient méridien sur le continent Antarctique, de janvier à juillet. En revanche, il reproduit mal la saisonnalité au Pôle Sud.

8.6.2 Rapport R et température

Dans le Sud-Pacifique (20°-60°S), en février-mars, Bates et al. (1992a) trouvent une bonne anti-corrélation entre le rapport R et la température au lieu de mesure : R croît quand la température diminue. C'est en accord avec Hynes et al. (1986) qui rapportent que la voie d'addition de l'oxydation du DMS par OH serait favorisée à basse température, tandis que la voie d'abstraction le serait à plus haute température. Nous retrouvons cela avec le rapport des constantes cinétiques utilisées dans le modèle pour ces voies (Figure 8.8) : le rapport, d'environ 0.25 à 30°C, atteint une valeur proche de 3 à -20°C. Dans la section précédente, nous avons pu constater que le modèle reproduit raisonnablement bien certains aspects du rapport MSA/sulfate observé, notamment le gradient méridien, à condition toutefois de considérer R_+ au lieu de R. Dans cette section, nous nous intéressons à la relation entre la température et R_+ telle qu'elle est représentée par le modèle.

Dans un premier temps, nous avons considéré les variations méridiennes de la température. La figure 8.9 montre les variations de R_+ en fonction de la température, en janvier et en juillet. Compte-tenu de la monotonie de la décroissance de la température avec la latitude, en été comme en hiver, les courbes sont proches de celles de la figure 8.7 (R_+ en fonction de

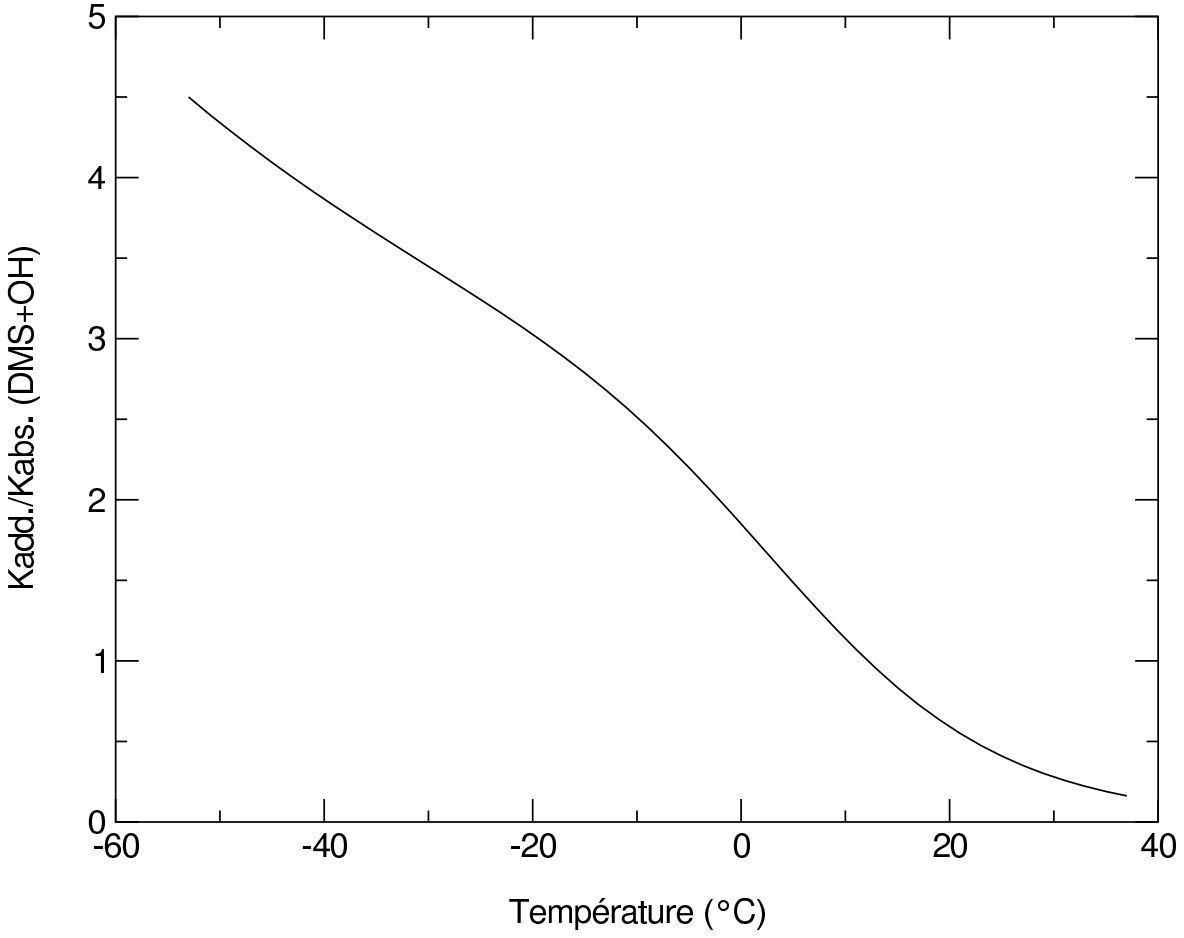

FIG. 8.8 – Rapport des constantes cinétiques des voies d'addition et d'abstraction de l'oxydation du DMS par OH, utilisées dans le modèle, en fonction de la température en °C.

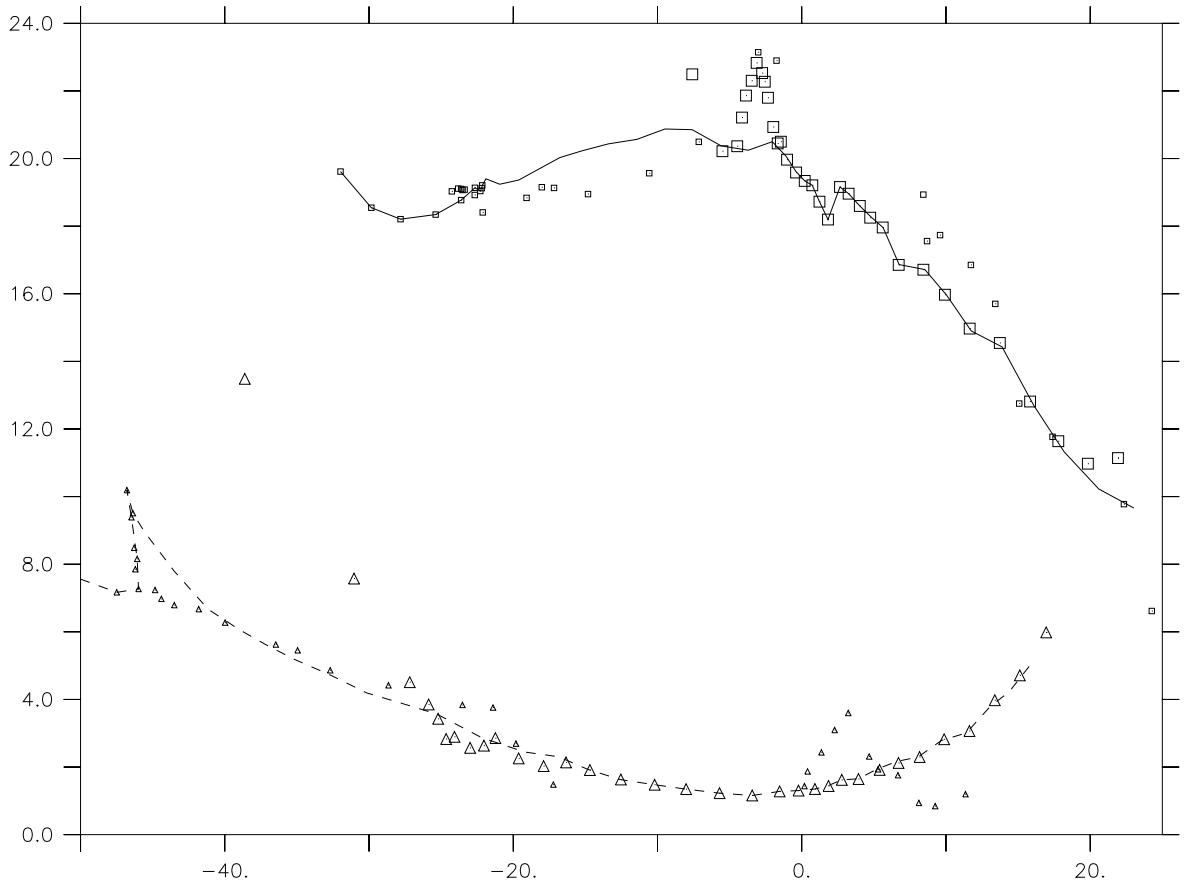

FIG. 8.9 – R_+ en fonction de la température, en moyenne zonale, et en moyenne sur la deuxième quinzaine de chaque mois : janvier (ligne continue) et juillet (ligne tiretée). Les carrés et les triangles distinguent le milieu océanique (grande taille) du milieu continental (petite taille) pour chacun des deux mois respectivement.

la latitude). Nous constatons qu'en été, la relation inverse entre R_+ et la température, telle qu'elle a été observée par Bates et al. (1992a), n'est reproduite (qualitativement, voir section 8.6.1) que pour les températures supérieures à 0°C, domaine de températures dominé par le milieu océanique. Pour les températures plus basses (qui correspondent essentiellement au continent Antarctique), toujours en été, R_+ semble plutôt croître avec la température, mais ce n'est pas systématique. D'autre part, nous constatons que l'observation de Bates et al. (1992a), valable en été, ne l'est plus en hiver d'après le modèle : au-dessus de 0°C, R_+ croît avec la température, en milieu océanique. En dessous de -10°C, R_+ reprend à nouveau une relation inverse avec la température, d'ailleurs plus prononcée en milieu océanique qu'en milieu continental.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux variations temporelles de la température, à trois stations situées à différentes latitudes : l'île d'Amsterdam pour les moyennes latitudes, Dumont d'Urville pour la côte Antarctique et Vostok pour l'intérieur du continent Antarctique. A l'échelle journalière, seule la station Dumont d'Urville offre une corrélation significative entre la température et R_+ (-0.2 en janvier, -0.51 en hiver, $n = 80$). En revanche, à l'échelle mensuelle, les trois sites fournissent un coefficient de corrélation significatif entre la température et R_+ : 0.73, 0.48 et -0.31 pour l'île d'Amsterdam, Dumont d'Urville et Vostok respectivement d'après la simulation de référence de 5 ans ($n = 60$). Cela a en réalité peu de signification, puisqu'à l'échelle mensuelle beaucoup de paramètres varient, notamment les concentrations d'oxydant et les émissions de DMS. Les variations de température dans ce cas ne sont le reflet que de la variabilité saisonnière, qui peut influencer R par d'autres facteurs que la température. Ce qui est en revanche intéressant de constater, c'est que (à Dumont d'Urville au moins) les coefficients de corrélation entre la température et R_+ lors des variations journalières et saisonnières sont de signe opposé. De même, les coefficients de corrélation lors des variations saisonnières aux sites océaniques (île d'Amsterdam, Dumont d'Urville) et au site intérieur (Vostok) sont de signe opposé. Ces résultats suggèrent clairement que R ne dépend pas simplement de la température par une relation linéaire.

Pour conclure, il semble que le lien entre température et rapport R est complexe et que R ne peut pas être écrit sous la simple forme d'une fonction monotone de la température. Il faut en effet distinguer le mode de variation de la température (variations spatiales, temporelles journalières, temporelles saisonnières, etc), ainsi que l'environnement auquel nous nous intéressons (environnement marin ou continental). La nécessaire distinction entre ces différents type de variation suggère que d'autres paramètres sont à considérer, qui varient eux aussi en fonction de la latitude et de la saison : les concentrations d'oxydants et les sources de DMS notamment.

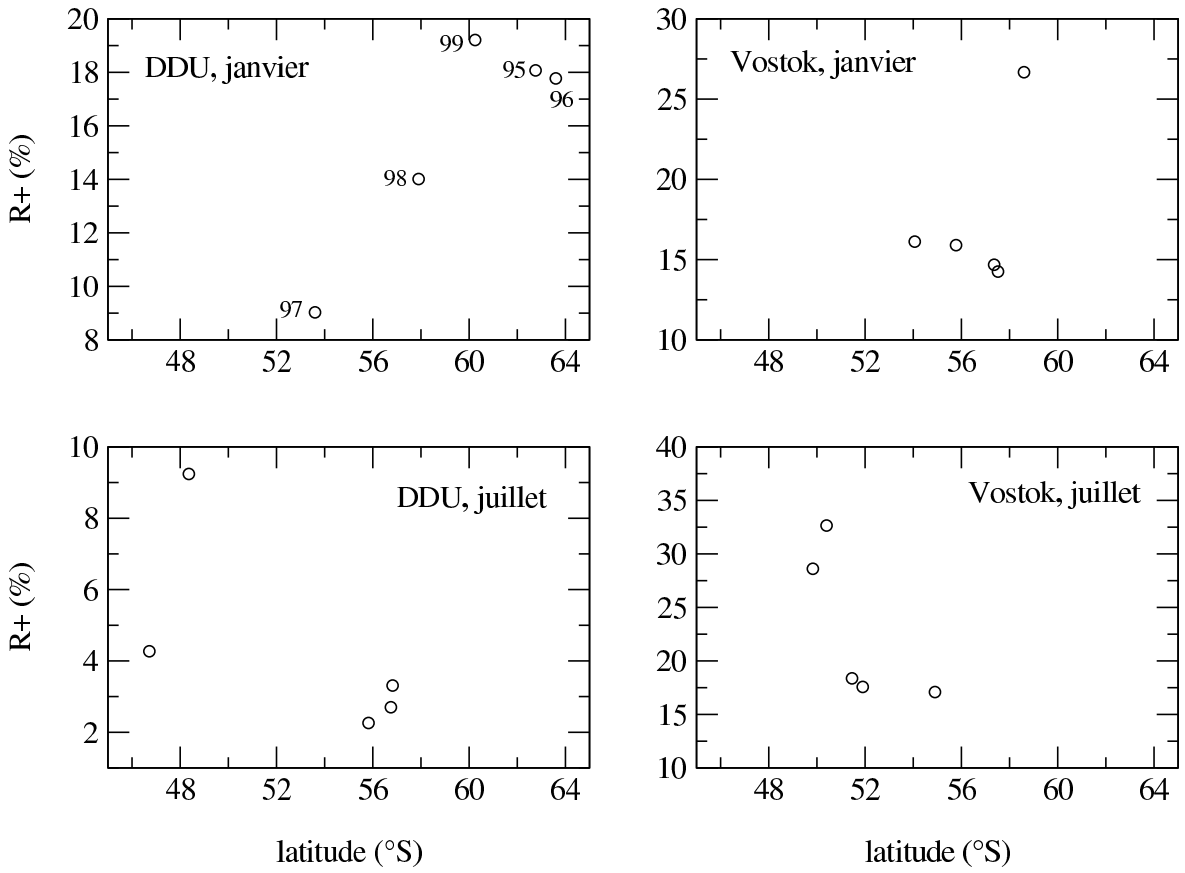

FIG. 8.10 – R_+, en %, le 30 janvier à Dumont d'Urville (en haut à gauche) et Vostok (en haut à droite), et le 30 juillet à Dumont d'Urville (en bas à gauche) et Vostok (en bas à droite), en fonction de la latitude moyenne des émissions de DMS qui ont influencé la concentration de sulfate ces mêmes jours. Chaque point se réfère à une année entre 1995 et 1999. Ils sont identifiés pour Dumont d'Urville en janvier.

8.6.3 Rapport R, origine du MSA et du sulfate

Le rapport R a été proposé par Legrand et al. (1992) pour déterminer la latitude des émissions qui influencent les concentrations de sulfate et de MSA en un site. Nous avons donc tenté d'établir un lien entre R_+ (manifestement plus représentatif du R observé que R) et la latitude moyenne des émissions de DMS identifiées par le rétro-transport. La figure 8.10 présente le rapport R_+ en fonction de la latitude moyenne des émissions de DMS qui sont à l'origine du sulfate à Dumont d'Urville et Vostok, les 30 janvier et 30 juillet. A part pour Dumont d'Urville en janvier où nous obtenons un coefficient de corrélation linéaire significatif (0.90), il est difficile d'établir un lien clair entre R_+ et les latitudes d'émission. Le faible nombre de points (5 par cas) limite bien sûr la fiabilité de ce résultat. Mais celui-ci suggère que les paramètres autres que la latitude moyenne des émissions jouent un rôle tout à fait significatif

dans l'établissement du rapport R. Dans le modèle, ces paramètres sont les oxydants, le transport, et la température.

8.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons mis en œuvre une méthode de rétro-transport avec le modèle LMD-ZT pour étudier l'origine des espèces soufrées à deux sites antarctiques : un site côtier (Dumont d'Urville, 140°01'E, 66°40'S) et un site intérieur (Vostok, 106°48'E, 78°28'S). Nous avons focalisé cette étude sur les mois de janvier, pour l'été, et juillet pour l'hiver. Nous nous sommes intéressés à l'origine des espèces soufrées en terme de types de sources (océan, volcan, etc), de distribution spatiale, plus exactement selon des bandes de latitude de 5°, et d'origine temporelle, i.e. l'âge des composés. Ces données ne sont pas accessibles par l'analyse de la simulation directe. Suite à cela, nous avons présenté quelques considérations sur le rapport MSA/sulfate, noté R, qui est un concept intéressant notamment pour l'interprétation des carottes de glace. Ces résultats nous ont conduit à différentes conclusions. Les trois premières, d'ordre général, sont proches voire analogues aux conclusions tirées de l'analyse des simulations directes au cours de certains chapitres antérieurs :

1. Le cycle du soufre en Antarctique relève d'un couplage complexe entre les processus en jeu, notamment les émissions, le transport, et la chimie.

2. Les différents processus du cycle du soufre n'ont pas les mêmes degrés d'implication à Dumont d'Urville et à Vostok.

3. Les incertitudes sur les flux océaniques de DMS ainsi que la méconnaissance de certains mécanismes chimiques dans le schéma d'oxydation du DMS limitent sensiblement l'interprétation quantitative de nombreux résultats de cette étude. En particulier, des résultats suggèrent un effet important du puits hétérogène de DMSO et d'une réaction de production de DMSO, non seulement en été, mais aussi en hiver.

Concernant les types de sources d'espèces soufrées en Antarctique :

4. La source océanique de DMS domine largement (à plus de 90%), en janvier comme en juillet, aux deux sites.

5. Aux deux sites, les sources volcaniques et surtout les sources anthropiques ont un impact plus important en hiver qu'en été. Ces contributions hivernales peuvent atteindre 4%, tandis que les valeurs estivales dépassent rarement 1%.

6. Vostok, pourtant situé à l'intérieur du continent, donc plus éloigné des sources anthropiques, serait deux fois plus pollué (en valeur relative) que Dumont d'Urville, situé sur la côte, même si cette pollution reste très faible.

7. Des événements d'advection rapide de composés soufrés depuis les continents ou du volcan Erebus sont possibles, qui affectent sensiblement les concentrations de sulfate aux deux sites.

En termes de latitude d'origine de la source océanique de DMS, et d'âge des composés soufrés :

8. Les concentrations des composés soufrés d'origine biogénique à Vostok et à Dumont d'Urville sont affectées par des bandes de latitude similaires en hiver (le maximum de contribution des sources se situant entre 55 et 60°S). En revanche, en été, Vostok est influencé par des émissions qui ont lieu plus au nord que celles qui influencent Dumont d'Urville (les maxima de contribution au DMS se trouvant à 60-65°S pour Vostok, 65-70°S pour Dumont d'Urville).

9. En été, une grande partie du DMS à Dumont d'Urville est de production océanique locale.

10. En été, et pour les deux sites, le MSA et le sulfate sont issus des mêmes sources de DMS, car ils proviennent tous deux de l'oxydation du DMS par OH. Par conséquent, le MSA et le sulfate ont le même âge. Les sources qui contribuent au MSA et au sulfate se situent un peu plus au Nord que celles qui contribuent au DMS lui-même.

11. En hiver, et pour les deux sites, le MSA provient de sources de DMS qui se situent plus au Nord que celles dont provient le sulfate. Le sulfate provient à peu près des mêmes sources que le DMS lui-même. C'est la présence de radicaux NO_3 qui rend possible la formation du sulfate à haute latitude en hiver, alors que la formation de MSA est empêchée par l'absence d'OH. Ainsi, le MSA qui parvient aux deux sites est plus âgé en hiver qu'en été, alors que le sulfate a le même âge en hiver et en été.

12. La distribution méridienne des sources qui influencent le site de Vostok est moins affectée par la variabilité interannuelle de la circulation atmosphérique que celle des sources qui influencent Dumont d'Urville.

13. Les composés soufrés parvenant à Vostok sont plus âgés que ceux parvenant à Dumont d'Urville, de 3 à 5 jours en hiver, et de 6 à 8 jours en été. La différence d'âge réduite en hiver est due à une advection plus rapide, de la côte vers l'intérieur, en hiver qu'en été.

Enfin, en ce qui concerne le rapport MSA/sulfate (R, mais R_+ pour le modèle) :

14. Le modèle parvient à reproduire, qualitativement et parfois quantitativement, certaines caractéristiques (observées) de R : le cycle saisonnier aux stations côtières ; le gradient méridien, en été, en milieu océanique ; l'inversion, entre été et hiver, du gradient méridien au-dessus du continent antarctique.

15. R ne peut être décrit par une seule fonction monotone de la température. D'autres paramètres, comme les concentrations d'oxydants, doivent être pris en compte. Ce résultat est en accord avec plusieurs études expérimentales (e.g. Ayers et al., 1991; Legrand et al., 1992).

16. Nous n'avons pas trouvé de lien significatif entre R et la latitude d'origine du MSA et du sulfate. Le nombre de simulations était peut-être insuffisant pour conclure.

Chapitre 9

Conclusion et perspectives

9.1 Conclusion

Le cycle biogéochimique du soufre a été désigné comme régulateur climatique potentiel (Charlson et al., 1987). Le premier précurseur naturel du soufre atmosphérique, le DMS, est produit par le phytoplancton et émis par l'océan. Dans l'atmosphère, il est oxydé pour former du sulfate et du MSA. Ces deux espèces évoluent vers la forme particulaire puis, en interagissant avec le rayonnement solaire, provoquent un refroidissement de la surface terrestre. Plus les émissions de DMS sont fortes, plus la population d'aérosols soufrés sera nombreuse et engendrera un refroidissement fort. Si l'activité biologique s'en trouve ralentie, la production de DMS sera moindre, et le refroidissement engendré sera moindre. Ainsi, la possibilité d'un processus de régulation climatique existe. Cependant, elle est difficile à vérifier aujourd'hui, car l'hémisphère Nord est complètement dominé par les émissions anthropiques. L'hémisphère Sud est, dans une moindre mesure, également contaminé par la pollution. La région antarctique est donc doublement intéressante pour l'étude du cycle du soufre. D'abord, parce qu'elle est encore épargnée par les émissions anthropiques et témoigne donc des conditions pré-industrielles, ensuite parce que la glace de l'Antarctique renferme une archive de l'histoire pré-industrielle.

En décembre 1998, le LGGE a entamé un suivi des concentrations atmosphériques de gaz soufrés, DMS et DMSO, à la station côtière antarctique Dumont d'Urville. Ces nouvelles données viennent compléter les mesures de sulfate et de MSA dont le suivi avait été amorcé en 1991. Actuellement, des mesures sont effectuées quotidiennement tout au long de l'année. C'est la première fois que le cycle saisonnier des gaz soufrés en Antarctique est appréhendé expérimentalement. Cette action a motivé et appuyé notre étude par modélisation 3D. Notre objectif a été de contribuer à une meilleure compréhension du cycle du soufre en Antarctique.

Pour ce travail, nous avons mis au point une méthode de forçage latéral du modèle de climat LMD-ZT, et fusionné les versions «Antarctique» et «soufre» du modèle. La version «Antarctique», optimisée pour la représentation de la circulation atmosphérique en région antarctique, était alors déjà validée (Krinner et al., 1997). Le schéma du cycle du soufre, récemment intro-

duit dans LMD-ZT, n'était, lui, pas encore validé. Un important travail d'évaluation a donc suivi. Il a montré que notre modèle représente correctement le cycle saisonnier des espèces soufrées en Antarctique. Nous avons également mis au point une méthode de rétro-transport d'espèces chimiquement actives dans l'atmosphère. Ceci nous a permis d'évaluer l'origine géographique et l'âge des composés soufrés présents dans l'atmosphère antarctique. Plusieurs défauts du modèle (lessivage excessif du sulfate et du MSA, schéma chimique incomplet) ou des conditions aux limites utilisées (source océanique de DMS) ont été identifiés. Le travail de validation et les tests de sensibilité réalisés nous ont permis de décrire de manière critique le cycle du soufre en Antarctique à partir des résultats du modèle.

Le cycle atmosphérique du soufre aux hautes latitudes Sud relève d'un couplage complexe entre les processus d'émissions, de chimie, de dépôt, et de transport. Les émissions océaniques de DMS dominent largement (à plus de 90%) le cycle du soufre dans ces régions. Les émissions en jeu ne sont pas exclusivement celles des hautes latitudes : Celles des moyennes latitudes affectent en effet les aérosols, sulfate et MSA, en Antarctique, surtout en hiver. Par ailleurs, des événements d'advection rapide depuis les continents des moyennes latitudes ou depuis le volcan Erebus, situé dans le secteur de Ross, peuvent affecter les teneurs en sulfate en Antarctique. Les émissions océaniques de DMS semblent exercer un fort contrôle de la variabilité temporelle (saisonnière, interannuelle ou intra-annuelle désaisonnalisée) des concentrations atmosphériques des composés soufrés. Les paramètres météorologiques ne sont pas seuls à agir sur l'intensité des flux d'émission : les concentrations océaniques de DMS jouent également un rôle crucial. Les cartes actuelles, à caractère climatologique, permettent déjà une représentation réaliste du cycle saisonnier des espèces soufrés en Antarctique. Toutefois, tant que les variations des concentrations océaniques de DMS ne seront pas prises en compte au-delà du cycle moyen, les modèles 3D resteront probablement incapables de représenter correctement toutes les caractéristiques de variabilité observées dans l'atmosphère.

Les émissions et la chimie semblent se partager, de manière inégale selon le site antarctique, le contrôle du cycle saisonnier du DMS. La chimie est plus influente vers l'intérieur du continent, au point de modifier la saisonnalité imposée par la source océanique de DMS. De plus, les concentrations de composés soufrés en zone intérieure du continent sont influencées par des émissions de DMS plus largement réparties géographiquement que ne le sont les concentrations aux stations côtières. Elles sont plus représentatives de l'activité biologique marine moyenne, donc plus propices à décrire une information à caractère climatique. C'est pourquoi on ne peut que très vivement encourager la mise en place rapide d'un suivi du DMS à la nouvelle station intérieure de Dôme Concordia, simultanément à celui déjà en place à Dumont d'Urville, sur la côte. Le signal récolté aux deux sites simultanément pourrait fournir une information précieuse sur la capacité oxydante et le cycle du soufre dans l'atmosphère antarctique.

En plus de celle des flux de DMS, la connaissance incomplète du schéma d'oxydation du DMS est vraisemblablement le facteur le plus limitant pour la compréhension et la description du cycle du soufre dans les hautes latitudes Sud. Certains processus, comme les réactions d'oxydation du DMS par BrO ou du DMSO par OH en phase hétérogène, qualitativement identifiés mais quantitativement encore mal cernés, ne sont pas pris en compte à l'heure actuelle dans les modèles 3D. LMD-ZT présente certains défauts qui, en première approche, semblent pouvoir être corrigés en prenant ces processus en considération. Dans la version actuelle du modèle, la chimie du soufre en Antarctique est dominée par les oxydations du DMS par OH et du SO_2 par O_3 en phase aqueuse, alors qu'à l'échelle globale elle est dominée par l'oxydation de SO_2 par H_2O_2 en phase aqueuse.

Les carottes de glace antarctique fournissent des informations sur le cycle du soufre et les climats passées. Nous avons donc évalué les sorties du modèle d'intérêt glaciologique : les concentrations en MSA et sulfate dans la neige ainsi que le rapport MSA/sulfate atmosphérique. La représentation des processus de dépôt par le modèle est difficile à étudier, compte tenu des incertitudes qui subsistent sur les concentrations atmosphériques. Nous avons cependant mis en évidence le fait que des paramétrisations du lessivage, notamment dans le nuage, mises au point pour les basses et moyennes latitudes, ne sont pas bien adaptées aux régions polaires. Enfin, le rapport MSA/sulfate (R) n'est pas une fonction de la seule température ou de la latitude moyenne des émissions de DMS qui ont conduit au MSA et au sulfate. Son interprétation est plus complexe et nécessite la prise en compte d'autres paramètres dont, probablement, les distributions d'oxydants en région antarctique.

9.2 Perspectives

9.2.1 Vers une meilleure connaissance du cycle du soufre en Antarctique

Une meilleure connaissance globale du cycle du soufre en Antarctique (et l'évolution de LMD-ZT «soufre Antarctique») serait facilitée par la mesure, *in-situ* ou en laboratoire, de certaines données, par exemple des profils verticaux d'espèces soufrées. Ces mesures ne sont pas forcément facilement réalisables et une autre stratégie, utilisant des mesures déjà existantes ou plus réalistes, et le modèle LMD-ZT «soufre Antarctique», peut être proposée :

Les concentrations océaniques de DMS : Elles relèvent de la biologie et de la dynamique marine, et font déjà l'objet d'études par ailleurs. Une utilisation du modèle adjoint de LMD-ZT peut permettre d'établir des cartes indiquant les régions où des mesures seraient particulièrement intéressantes à effectuer pour améliorer les climatologies de concentrations océaniques de DMS existantes. Des mesures autour de l'Antarctique, notamment en hiver, seraient particulièrement intéressantes.

Le lessivage : Une étude expérimentale adaptée nécessiterait de mesurer des concentrations d'espèces soufrées dans les précipitations simultanément aux profils verticaux dans l'atmosphère. C'est à l'heure actuelle difficilement réalisable, et compliqué par les processus d'advection des hydrométéores précipitants. Dans le modèle, une correction simple de la paramétrisation actuelle pourra être tentée. Une étape préliminaire, probablement nécessaire, sera d'adapter les paramétrisations de la physique des nuages à l'environnement polaire. Ce travail serait bénéfique non seulement pour la description du cycle du soufre, mais aussi pour celle du climat polaire.

La chimie : Afin de réduire les incertitudes sur les distributions d'oxydants (OH, NO_3, BrO), des mesures *in-situ* de leurs concentrations seraient souhaitables. Une meilleure connaissance des cinétiques de réaction est également souhaitable. L'étude expérimentale de la cinétique d'une réaction peut être délicate lorsque celle-ci fait intervenir des processus atmosphériques difficiles à reproduire en laboratoire, à l'image du puits hétérogène de DMSO qui fait intervenir l'aérosol. L'étude *in-situ* peut être rendue difficile par l'action du transport. La modélisation 3D peut contribuer à cette étude en prenant en compte tous ces paramètres. Les réactions déjà présentes dans LMD-ZT, dont les mécanismes et les coefficients de branchement restent encore mal connus, ainsi que les réactions actuellement absentes dans LMD-ZT, mais identifiées au cours de ce travail comme susceptibles d'améliorer sensiblement le cycle du soufre, seront étudiées. Des formulations des réactions manquantes pourront être testées, d'abord en 0D, puis en 3D. Néanmoins, les quelques tentatives effectuées dans ce travail n'ont pas été entièrement satisfaisantes. A plus long terme, il peut être envisagé de mettre en œuvre des méthodes plus élaborées, éventuellement variationnelles, avec assimilation de données de terrain. Les données de Dumont d'Urville seraient exploitées sur de courtes périodes estivales (quelques heures à quelques jours). Si cela est nécessaire, les autres saisons, moins denses en mesures, seront également considérées. Ce travail peut aussi être fait avec des données des moyennes latitudes (l'île d'Amsterdam). Cette approche a l'intérêt d'étudier les différentes réactions ensemble, en tenant compte de leurs interactions. La prise en compte de la chimie de la neige pourra passer par la création d'un véritable module de chimie (simplifiée) du manteau neigeux, qu'il faudra de toute façon valider avec des mesures *in-situ*.

Les distributions spatiales des espèces soufrées : Le programme IPEV DC17 fournira de l'information sur les concentrations d'espèces soufrées à Dôme C, en région centrale antarctique. Cependant, les profils verticaux, sur lesquels de l'information serait particulièrement intéressante, sont particulièrement délicats à appréhender expérimentalement. La télédetection peut offrir une alternative ou un complément intéressants à la mesure *in-situ*. La mesure par lidar fournit un profil vertical d'aérosols dans la haute troposphère et la stratosphère, mais ne permet pas d'étudier la basse et moyenne troposphère. La photométrie solaire a l'inconvénient de fournir une information intégrée verticalement (l'épaisseur optique) mais l'avantage

d'être relativement facile à mettre en œuvre. Un autre inconvénient de la photométrie solaire est de ne pas fonctionner en hiver en Antarctique, quand le soleil est absent ou trop proche de l'horizon. Nous pouvons espérer que la photométrie stellaire, actuellement en cours de développement au Centre d'Applications de Recherche en Télédetection (CARTEL, Canada), sera bientôt au point. Sa mise en œuvre permettrait d'obtenir de l'information sur la colonne totale d'aérosol, notamment en hiver, en Antarctique. L'utilisation de ces données peut avoir plusieurs degrés de complexité, de la comparaison des observations aux résultats du modèle, qui peut suffire si elle est satisfaisante, à une assimilation active de ces données dans le modèle pour identifier ses éventuelles déficiences. L'inconvénient majeur des techniques de télédetection, dans notre projet, est qu'elles ne permettent pas la distinction des différents types d'aérosols. Une «solution» possible est d'introduire dans le modèle les aérosols autres que soufrés (sel de mer, carbone suie, composés organiques). Dans un premier temps, la seule introduction du sel de mer avec le cycle du soufre pourrait déjà fournir une description réaliste, en Antarctique centrale, de la charge en aérosol total.

9.2.2 Applications du modèle à l'étude de l'interaction climat-chimie du soufre naturel

Cycle du soufre du Dernier Maximum Glaciaire (DMG)

Des études du climat antarctique du DMG ont déjà été réalisées avec LMDz, en particulier au LGGE (Krinner et Genthon, 1998). Cette expertise pourra être utilisée pour étudier le cycle atmosphérique du soufre du DMG. Les deux grands facteurs d'incertitude concernent les concentrations océaniques de DMS et les concentrations atmosphériques d'oxydants. Les cartes de concentrations de DMS pourront être adaptées à partir des cartes actuelles et des différences climatiques entre le présent et le DMG, notamment de la glace de mer. Un projet d'établissement de telles cartes est également envisagé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) dans les années à venir. Ces cartes, issues de l'expertise en biogéochimie océanique du LSCE, pourront être utilisées selon leur disponibilité. Les oxydants pourront être prescrits à partir de simulations 2D existantes (Martinerie et al., 1995) ou de simulations 3D du modèle LMDZ-INCA prévues dans le cadre d'un projet du programme national ECLIPSE. Ce travail pionnier pourra permettre d'améliorer l'interprétation des concentrations du MSA et du sulfate dans les carottes de glace.

Rétroaction du cycle naturel du soufre sur le climat

Le travail sur les cycles du soufre au DMG et à l'ère actuelle permettra une première appréhension de l'évolution de l'interaction climat-chimie du soufre entre ces deux périodes. Un travail analogue à celui déjà réalisé pour le DMG pourra alors être réalisé pour le futur (sous l'hypothèse d'un doublement de CO_2). Les cartes de concentrations océaniques de DMS

devront être à nouveau adaptées. L'évolution future de l'interaction climat-chimie du soufre pourra alors être prédite. Idéalement, un couplage du modèle de soufre atmosphérique LMD-ZT et d'un modèle de DMS océanique (tel que IPSL-OCCM2, même si pour le moment il apparaît clairement que des progrès sont nécessaires dans cette modélisation) pourra être réalisé pour tenir compte explicitement de l'impact de l'atmosphère (par la température et le rayonnement) sur l'activité biologique marine.

Bibliographie

B. A. Albrecht. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245 :1227–1230, 1989.

M. O. Andreae. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Mar. Chem.*, 30 :1–29, 1990.

M. O. Andreae. The dark side of aerosols. *Nature*, 409 :671–672, 2001.

M. O. Andreae et T. W. Andreae. The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin, 1, Dry Season. *J. Geophys. Res.*, 93 :1487–1497, 1988.

M. O. Andreae, H. Berresheim, H. Bingemer, D. J. Jacob, B. L. Lewis, S. -M. Li, et R. W. Talbot. The atmospheric sulfur cycle over the Amazon basin, 2, Wet Season. *J. Geophys. Res.*, 95 :16813–16824, 1990.

M.O. Andreae. The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. In P. Buat-Ménard et D. Reidel, editors, *The role of Air-Sea exchange in Geochemical Cycling*, pages 331–362. Dordrecht, The Netherlands, 1986.

R. J. Andres et A. D. Kasgnoc. A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J. Geophys. Res.*, 103 :25251–25261, 1998.

R. A. Anthes. Data assimilation and initialization of hurricane prediction models. *J. Atmos. Sci.*, 31 :702–719, 1974.

R. Arimoto, A. S. Nottingham, J. Webb, C. A. Schloesslin, et D. D. Davis. Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT. *Geophys. Res. Lett.*, 28 : 3645, 2001.

S. Arrhenius. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature on the ground. *Philosoph. Mag.*, 41 :237–275, 1896.

R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerre Jr., et J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement III. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18 :881–1097, 1989.

O. Aumont, S. Belviso, et P. Monfray. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) sea surface distributions simulated from a global 3-D ocean carbon cycle model. *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/1999JC000111, 2002.

G. P. Ayers, S. T. Bentley, J. P. Ivey, et B. W. Forgan. Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S. *J. Geophys. Res.*, 100 :21013–21021, 1995.

G. P. Ayers, J. M. Cainey, R. W. Gillett, E. S. Saltzman, et M. Hooper. Sulfur dioxyde and dimethyl sulfide in marine air at Cape Grim, Tasmania. *Tellus*, 49B :292–299, 1997.

G. P. Ayers, J. P. Ivey, et R. W. Gillett. Coherence between seasonnal cycles of dimethyl sulfide, methanesulphonate and sulphate in marine air. *Nature*, 349 :404–406, 1991.

Y. J. Balkanski, D. J. Jacob, G. M. Gardner, W. C. Graustein, et K. K. Turekian. Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of ^{210}pb. *J. Geophys. Res.*, 98 :20573–20586, 1993.

M. C. Barth, P. J. Rasch, J. T. Kiehl, C. M. Benkovitz, et S. E. Schwartz. Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry. *J. Geophys. Res.*, 105 :1387–1415, 2000.

T. S. Bates, J. A. Calhoun, et P. K. Quinn. Variations in the methane sulphonate to sulphonate and molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 97 :9859–9865, 1992a.

T. S. Bates, R. J. Charlson, et R. H. Gammon. Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur. *Nature*, 329 :319–321, 1987a.

T. S. Bates, J. D. Cline, R. H. Gammon, et S. R. Kelly-Hansen. Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulphide to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 92 : 2930–2938, 1987b.

T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, et R. E. Stoiber. Sulfur emissions from natural sources. *J. Atmos. Chem.*, 14 :315–337, 1992b.

S. Belviso et C. Moulin. Assessment of a global climatology of oceanic dimethylsulfide (DMS) concentrations based on SeaWIFS imagery (1998-2001). *Deep Sea Res.*, 2002. submitted.

S. Belviso, C. Moulin, E. Cosme, K. Aranami, et E. Chapman. A new, satellite-based method for estimating global oceanic dimethylsulfide concentrations and its application in a three-dimensional atmospheric general circulation model. In P. Artaxo C. Granier et C. E. Reeves, editors, *Emissions of Atmospheric Trace Compounds, Paris, France, June 19-22 2001*, pages 319–346, 2003.

C. M. Benkovitz, C. M. Berkowitz, R. C. Easter, S. Nemesure, R. Wagener, et S. E. Schwartz. Sulfate over the North Atlantic and adjacent continental regions : Evaluation for October and November 1986 using a three-dimensional model driven by observation-derived meteorology. *J. Geophys. Res.*, 99 :20725–20756, 1994.

C. M. Benkovitz, M. T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarrasón, J. Dignon, E. C. Voldner, P. A. Spiro, J. A. Logan, et T. E. Graedel. Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, 101 :29239–29253, 1996.

H. Berresheim. Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic oceans. *J. Geophys. Res.*, 92 :13245–13262, 1987.

H. Berresheim et F. L. Eisele. Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment : An overview of project SCATE. *J. Geophys. Res.*, 103 :1619–1627, 1998.

V. Bjerknes. Das Problem der wettervorhersage, betrachtet vom Standpunkt der Mechanik und der Physik. *Meteor. Zeischrift*, 21 :1–7, 1904.

G. Blunden, B. E. Smith, M. W. Irons, M. Yang, O. G. Roch, et A. V. Patel. Betaines and tertiary sulphonium compounds from 62 species of marine algae. *Biochem. Syst. Ecol.*, 20 : 373–388, 1992.

O. Boucher. Air traffic may increase cirrus cloudiness. *Nature*, 397 :30–31, 1999.

O. Boucher, C. Moulin, S. Belviso, O. Aumont, L. Bopp, E. Cosme, R. von Kuhlmann, M. Lawrence, M. Pham, M. S. Reddy, J. Sciare, et C. Venkataraman. Sensitivity study of the dms atmospheric concentrations and the sulfate aerosol indirect radiative forcing to the DMS source representation. *Atmos. Chem. Phys.*, 3 :49–65, 2003.

O. Boucher, M. Pham, et C. Venkataraman. Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. Model description, model evaluation, and global and European budgets. *Note scientifique de l'IPSL*, 2002. http ://www.ipsl.jussieu.fr/poles/Modelisation/NotesSciences.htm.

Olivier Boucher. *Etude de quelques interactions aérosol-nuage-rayonnement : modélisation et simulations avec un modèle de circulation générale.* Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, 1995.

B. Briegleb et D. H. Bromwich. Polar climate simulation of the NCAR CCM3. *J. Clim.*, 11 : 1270–1286, 1998.

D. H. Bromwich, A. N. Rogers, P. Kallberg, R. I. Cullather, J. W. C. White, et K. J. Kreutz. ECMWF analyses and reanalyses depiction of ENSO in Antarctic precipitation. *J. Clim.*, 13 :1406–1420, 2000.

R. C. Brown, M. R. Anderson, R. C. Miake-Lye, C. E. Kolb, A. A. Sorokin, et Y. I. Buriko. Aircraft exhaust sulfur emissions. *Geophys. Res. Lett.*, 23 :3603–3606, 1996a.

R. C. Brown, R. C. Miake-Lye, M. R. Anderson, C. E. Kolb, et T. Resch. Aerosol dynamics in near-field exhaust plumes. *J. Geophys. Res.*, 101 :22939–22953, 1996b.

S. Bürgermeister et H.-W. Georgii. Distribution of methanesulfonate, NSS sulfate and dimethylsulfide over the Atlantic and the North Sea. *Atmos. Environ.*, 25A :587–595, 1991.

K. Capaldo, J. J. Corbett, P. Kasibhatla, P. Fischbeck, et S. N. Pandis. Effects of ship emissions on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean. *Nature*, 400 : 743–746, 1999.

S. Chalita et H. Le Treut. The albedo of temperate and boreal forest in the northern hemisphere climate : a sensitivity experiment using the lmd agcm. *Clim. Dyn.*, 10 :231–240, 1994.

F. Challenger. Biological methylation. *Adv. Enzymol.*, 12 :429–491, 1951.

R. J. Charlson. Gas-to-particle conversion and CCN production. In G. Restelli et G. Angeletti, editors, *Dimethylsulfide : oceans, atmosphere and climate*, pages 275–286. Kluwer Academic Publishers, 1993.

R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, et S. G. Warren. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326 :655–661, 1987.

R. J. Charlson et M. J. Pilat. Climate : the influence of aerosols. *J. Appl. Meteorol.*, 8 : 1001–1002, 1969.

R.B. Chatfield et P. J. Crutzen. Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry ? *J. Geophys. Res.*, 95 :22319–22341, 1990.

M. Chin, D. J. Jacob, G. M. Gardner, M. S. Foreman-Fowler, P. A. Spiro, et D. L. Savoie. A global three-dimensional model of tropospheric sulfate. *J. Geophys. Res.*, 101 :18667–18690, 1996.

M. Chin, D. L. Savoie, B. J. Huebert, A. R. Bandy, D. C. Thornton, T. S. Bates, P. K. Quinn, E. S. Saltzman, et W. J. De Bruyn. Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART : Comparison with field observations and regional budgets. *J. Geophys. Res.*, 105 :24689–24712, 2000.

J. F. Clarke, E. S. Edgerton, et B. E. Martin. Dry deposition calculation for the clean air status and trends network. *Atmos. Environ.*, 31 :3667–3678, 1997.

J. C. Comiso, N. G. Maynard, W. O. Smith Jr, et C. W. Sullivan. Satellite ocean color studies of antarctic ice edges in summer and autumn. *J. Geophys. Res.*, 95 :9481–9496, 1990.

J. C. Comiso, C. R. McClain, C. W. Sullivan, J. P. Ryan, et C. L. Leonard. Coastal zone color scanner pigment concentrations in the Southern Ocean and relationships to geophysical surface features. *J. Geophys. Res.*, 98 :2419–2451, 1993.

J. J. Corbett, P. S. Fischbeck, et S. N. Pandis. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. *J. Geophys. Res.*, 104 :3457–3470, 1999.

E. Cosme. *Simulation de l'atmosphère dans la région Dumont d'Urville-Dôme C.* Rapport de D.E.A. de l'Université Joseph Fourier–Grenoble I, 1999.

E. Cosme, C. Genthon, P. Martinerie, O. Boucher, et M. Pham. The sulfur cycle at high-southern latitudes in the LMD-ZT General Circulation Model. *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4690, doi :10.1029/2002JD002149, 2002.

D. S. Covert. North Pacific marine background aerosol : average ammonium to sulfate molar ratio equals 1. *J. Geophys. Res.*, 93 :8455–8458, 1988.

D. S. Covert, V. N. Kapustin, P. K. Quinn, et T. S. Bates. New particle formation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 97 :20581–20587, 1992.

D. S. Covert, A. Wiedensohler, P. Aalto, J. Heinzenberg, P. H. McMurry, et C. Leck. Aerosol number size distributions from 3 to 500 nm diameter in the arctic marine boundary layer during summer and autumn. *Tellus*, 48B :197–212, 1996.

P.J. Crutzen et M. G. Lawrence. The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases : a 3-dimensional model sensitivity study. *J. Atmos. Chem.*, 37 :81–112, 2000.

C. F. Cullis et M. M. Hirschler. Atmospheric sulfur : Natural and man-made sources. *Atmos. Environ.*, 14 :1263–1278, 1980.

J. Cunningham et E. D. Waddington. Air flow and dry deposition of non-sea salt sulfate in polar firn : Paleoclimatic implications. *Atmos. Environ.*, 27A :2943–2956, 1993.

J. Cunningham et W. H. Zoller. The chemical composition of remote area aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 12 :367–384, 1981.

M. A. J. Curran, G. B. Jones, et H. Burton. Spatial distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Australian sector of the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.*, 103 :16677–16689, 1998a.

H.C. Davies et R.E. Turner. Updating prediction models by dynamical relaxation : An examination of the technique. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 103 :225–245, 1977.

D. Davis, G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke, et D. Blake. Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific : Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO_2, H_2SO_4(g), MSA(g), MS and NSS. *J. Geophys. Res.*, 104 :5765–5784, 1999.

D. Davis, G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, et H. Berresheim. DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer : Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, $DMSO_2$, H_2SO_4(g), MSA(g), and MSA(p). *J. Geophys. Res.*, 103 :1657–1678, 1998.

H. J. W. de Baar et al. On iron limitation in the southern ocean : Experimental observations in the Weddell and Scotia seas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 65 :105–122, 1990.

R. Delmas et J. Servant. Atmospheric balance of sulfur above an equatorial forest. *Tellus*, 35B :110–120, 1983.

W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, et M. J. Molina. *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation Number 12*, volume 97-4. Jet Propulsion Lab., Pasadena, CA., 1997.

D. J. Erickson. A stability dependent theory for air-sea gas exchange. *J. Geophys. Res.*, 98 : 8471–8488, 1993.

J. Feichter, E Kjellström, H. Rodhe, F. Dentener, J. Lelieveld, et G.-J. Roelofs. Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global circulation model. *Atmos. Environ.*, 30 :1693–1707, 1996.

J. Feichter et U. Lohmann. Can a relaxation technique be used to validate clouds and sulphur species in a gcm ? *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 125 :1277–1294, 1999.

Y. Fouquart et H. Isaka. Sulfur emission, CCN, clouds, and climate : a review. *Ann. Geophysicæ*, 10 :462–471, 1992.

T. Frost et R. C. Upstill-Goddard. Air-sea gas exchange into the millenium : Progress and uncertainties. In *Oceanography and Marine Biology : an Annual Review*, volume 37, pages 1–45, 1999.

J. A. Garland. The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces. In *Proceedings of the Royal Society of London A 354*, pages 245–268, 1977.

G. L. Geernaert. Bulk parameterizations for the wind stress and heat fluxes. In G. L. Geernaert et W. J. Plant, editors, *Surface Waves and Fluxes, Volume 1, Current Theory*, pages 91–172. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1990.

C. Genthon et A. Armengaud. GCMs simulations of atmospheric tracers in the polar latitudes : South Pole (Antarctica) and Summit (Greenland) cases. *Sci. Tot. Environ.*, 161 :101–116, 1995.

C. Genthon et G. Krinner. Convergence and disposal of energy and moisture on the Antarctic polar cap from ECMWF analyses and forecasts. *J. Clim.*, 11 :1703–1716, 1998.

C. Genthon et G. Krinner. The antarctic surface mass balance and systematic biases in GCMs. *J. Geophys. Res.*, 106 :20653–20664, 2001.

C. Genthon, G. Krinner, et E. Cosme. Free and laterally-nudged Antarctic climate of an Atmospheric General Circulation Model. *Mon. Wea. Rev.*, 130 :1601–1616, 2002.

R. Gibson, P. Kallberg, et S. Uppala. The ECMWF reanalysis (ERA) project. *ECMWF Newslett.*, 73 :7–16, 1996.

R. W. Gillett, G. P. Ayers, J. P. Ivey, et J. L. Gras. Measurement of dimethylsulfide, sulfur dioxide, methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate at Cape Grim baseline station. In G. Restelli et G. Angeletti, editors, *Dimethylsulfide, Oceans, Atmosphere and Climate*, pages 117–128. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1993.

F. Giorgi et W. L. Chameides. Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 91 :14367–14376, 1986.

H. F. Graf, J. Feichter, et B. Langmann. Volcanic sulfur emissions : Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution. *J. Geophys. Res.*, 102 : 10727–10738, 1997.

A. Grötzner, R. Sausen, et M. Claussen. The impact of sub-grid scale sea-ice inhomogeneities on the performance of the general circulation model ECHAM3. *Clim. Dyn.*, 12 :477–496, 1996.

G. Gschwandtner, K. Gschwandtner, et K. Eldrige. Historic emissions of sulfur and nitrogen oxides in the United States from 1900 to 1980. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36 :139–149, 1986.

W. Guelle, M. Schulz, Y. Balkanski, et F. Dentener. Influence of the source formulation on modeling the atmospheric global distribution of sea salt aerosol. *J. Geophys. Res.*, 106 : 27509–27524, 2001.

A. B. Guenther, B. K. Lamb, et H. H. Westberg. U.S. National biogenic sulfur emissions inventory. In E.S. Saltzman et W.J. Cooper, editors, *Biogenic Sulfur in the Environment*, volume 393 of *ACS Symp. Ser.*, pages 14–30. American Chemical Society, Washington DC, 1989.

S. Harder, S. G. Warren, et R. J. Charlson. Sulfate in air and snow at the South Pole : Implications for transport and deposition at sites with low snow accumulation. *J. Geophys. Res.*, 105 :22825–22832, 2000.

A. Herber, L. W. Thomason, R. Treffeisen, et S. P. Burton. Aerosol optical depth measurements in polar regions and the related SAGE II aerosol products, paper presented at the American Geophysical Union Spring meeting, June 28-31. 2002.

A. Hogan, S. Barnard, J. Samson, et W. Winters. The transport of heat, water vapor and particulate matter to the south polar plateau. *J. Geophys. Res.*, 87 :4487–4492, 1982.

J.E. Hoke et R.A. Anthes. The initialization of numerical models by a dynamic relaxation technique. *Mon. Wea. Rev.*, 104 :1551–1556, 1976.

R. E. Honrath, M. C. Peterson, M. P. Dziobak, J. E. Dibb, P. B. Shepson, et B. Campbell. Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophys. Res. Lett.*, 26 :695–698, 1999.

F. Hourdin et A. Armengaud. The use of finite-volume methods for atmospheric advection of trace species. part i : Test of various formulations in a general circulation model. *Mon. Wea. Rev.*, 127 :822–837, 1999.

F. Hourdin et J.-P. Issartel. Sub-surface nuclear tests monitoring through the CTBT xenon network. *Geophys. Res. Lett.*, 27 :2245–2248, 2000.

F. Hourdin, J.-P. Issartel, B. Cabrit, et A. Idelkadi. Reciprocity of atmospheric transport of trace species. *Compte-rendus de l'Académie des Sciences*, 329 :623–628, 1999.

F. Hourdin, P. Le Van, F. Forget, et O. Talagrand. Metorological variability and the annual surface pressure cycle on Mars. *J. Atmos. Sci.*, 50 :3625–3640, 1993.

F. Hourdin, O. Talagrand, R. Sadourny, C. Regis, D. Gautier, et C. P. McKay. General circulation of the atmosphere of Titan. *Icarus*, 117 :358–374, 1995b.

B. J. Huebert. Sulfur emissions from ships. *Nature*, 400 :713–714, 1999.

B. J. Huebert, C. A. Phillips, L. Zhuang, E. Kjellström, H. Rodhe, J. Feichter, et C. Land. Long-term measurements of free-tropospheric sulfate at Mauna Loa : Comparison with global model simulations. *J. Geophys. Res.*, 106 :5479–5492, 2001.

A. J. Hynes et P. H. Wine. OH-initiated oxidation of biogenic sulfur compounds. In E. S. Saltzman et W. J. Cooper, editors, *Biogenic sulfur in the environment*, volume 393 of *ACS Symp. Ser.*, pages 424–436. American Chemical Society, Washington DC, 1989.

A. J. Hynes, P. H. Wine, et D. H. Semmes. Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides. *J. Phys. Chem.*, 90 :4148–4156, 1986.

Y. Inomata, K. Matsunaga, M. Hayashi, K. Osada, et Y. Iwasaka. Volatile sulfur compounds in the atmosphere and seawater during Antarctic cruise of Shirase, paper presented at Symposium on Polar Meteorology and Glaciology, Nat. Inst. of Polar Res., Tokyo, November 26-27. 1997.

IPCC. In J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, et C. A. Johnson, editors, *Climate Change 2001*, pages 183–238. Cambridge University Press, 2001.

I. N. James. The Antarctic drainage flow : implications for hemispheric flow on the Southern hemisphere. *Antarctic Science*, 1 :279–290, 1989.

A. Jefferson, D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, et H. Berresheim. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 103 :1647–1656, 1998.

A. B. Jeuken, P. C. Siegmund, L. C. Heijboer, J. Feichter, et L. Bengtsson. On the potential of assimilating meteorological analyses in a global climate model for the purpose of model validation. *J. Geophys. Res.*, 101 :16939–16950, 1996.

P. D. Jones et D. W. S. Limbert. A Data Bank of Antarctic Surface Temperature and Pressure Data, Dept of Energy Carbon Dioxide Research Division, Technical Report TRO 38, 1987. 52 pp.

B. Jourdain et M. Legrand. Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxyde, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica)(December 1998-July 1999). *J. Geophys. Res.*, 106 :14391–14407, 2001.

B. Jourdain et M. Legrand. Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition, HCl and HNO_3 levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere : Implications for sea-salt aerosol fractionation in winter and summer. *J. Geophys. Res.*, 2002. in press.

Bruno Jourdain. *Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du Soufre aux hautes latitudes Sud (station Dumont d'Urville).* Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier–Grenoble I, France, 2001.

C. E. Junge, C. W. Chagnon, et J. E. Manson. Stratospheric aerosols. *Journal of Meteorology*, 18 :81–108, 1961.

B. Kärcher. Transport of exhaust products in the near trail of a jet engine under atmospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 99 :14509–14517, 1994.

P. Kasibhatla, W. L. Chameides, et J. S. John. A three-dimensional global model investigation of seasonal variations in the atmospheric burden of anthropogenic sulfate aerosols. *J. Geophys. Res.*, 102 :3737–3760, 1997.

M. D. Keller, W. K. Bellows, et R. R. L. Guillard. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton. In E. S. Saltzman et W. J. Cooper, editors, *Biogenic sulfur in the environment*, volume 393 of *ACS Symp. Ser.*, pages 167–182. American Chemical Society, Washington DC, 1989.

A. J. Kettle et M. O. Andreae. Flux of dimethylsulfide from the oceans : A comparison of updated data sets and flux models. *J. Geophys. Res.*, 105 :26793–26808, 2000.

A. J. Kettle, M. O. Andreae, D. Amouroux, T. W. Andreae, T. S. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M. A. J. Curran, G. R. DiTullio, G. Helas, G. B. Jones, M. D. Keller, R. P. Kiene, C. Leck, M. Levasseur, G. Malin, M. Maspero, P. Matrai, A. R. McTaggart, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, A. Novo, J. P. Putaud, S. Rapsomanikis, G. Roberts, G. Schebeske, S. Sharma, R. Simó, R. Staubes, S. Turner, et G. Uher. A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as function of latitude, longitude and month. *Global Biogeochemical Cycles*, 13 : 399–444, 1999.

J. T. Kiehl, T. L. Schneider, P. J. Rasch, M. C. Barth, et J. Wong. Radiative forcing due to sulfate aerosols from simulations with the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3. *J. Geophys. Res.*, 105 :1441–1458, 2000.

J. King. Some measurements of turbulence over an antarctic ice shelf. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 116 :379–400, 1990.

J. King et J. Turner. *Antarctic meteorology and climatology.* Cambridge University Press, 1997. 409 pp.

D.E. Kinnison, K.E. Grant, P.S. Connell, D.A. Rotman, et D.J. Wuebbles. The chemical and radiative effects of the Mount Pinatubo eruption. *J. Geophys. Res.*, 99 :25705–25731, 1994.

Christoph Kleefeld. *Investigations of the seasonality of atmospheric dimethyl sulfide in the Arctic and Antarctica.* Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, 1998.

D. Koch, D. Jacob, I. Tegen, D. Rind, et M. Chin. Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 104 :23799–23822, 1999.

H. Köhler. Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphare. *Geofys. Publ. 2*, 3 and 6, 1921.

G. Krinner et C. Genthon. GCM simulations of the Last Glacial Maximum surface climate of greenland and antarctica. *Clim. Dyn.*, 14 :741–758, 1998.

G. Krinner et C. Genthon. Tropospheric transport of continental tracers towards Antarctica under varying climatic conditions. *Tellus*, 2002. submitted.

G. Krinner, C. Genthon, Z.X. Li, et P. Le Van. Studies of the Antarctic climate with a stretched-grid general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 102 :13731–13745, 1997.

Gerhard Krinner. *Simulations du Climat des Calottes de Glace.* Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier–Grenoble I, 1997.

T. N. Krishnamurti, J. Xue, H. S. Bedi, K. Ingles, et D. Oosterhof. Physical initialization for numerical weather prediction over the tropics. *Tellus*, 43AB :53–81, 1991.

J. Langner et H. Rodhe. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *J. Atmos. Chem.*, 13 :225–263, 1991.

C. Leck, U. Larsson, L.E. Bagander, S. Johansson, et S. Hajdu. Dimethyl sulfide in the baltic sea : annual variability in relation to biological activity. *J. Geophys. Res.*, 95 :3353–3364, 1990.

M. Legrand. Ice core records of atmospheric sulphur. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 352 : 241–250, 1997.

M. Legrand, C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, et C. Germain. Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice. *J. Atmos. Chem.*, 14 : 245–260, 1992.

M. Legrand, C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, C. Germain, N. I. Barkov, et V. N. Petrov. Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulfide during the last climate cycle. *Nature*, 350 :144–146, 1991.

M. Legrand et E. C. Pasteur. Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow. *J. Geophys. Res.*, 103 :10991–11006, 1998.

M. Legrand, J. Sciare, B. Jourdain, et C. Genthon. Sub-daily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during Summer. *J. Geophys. Res.*, 106 :14409–14422, 2001.

M. Legrand et D. Wagenbach. Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the antarctic air and snow chemistry. *J. Geophys. Res.*, 104 :1581–1596, 1999.

D.R. Lide et H. P. R. Frederikse, editors. *CRC Hanbook of Chemistry and Physics, 76th edition.* CRC Press, Inc., Boca Raton, FL., 1995.

P. S. Liss et L. Merlivat. Air-sea exchange rates : introduction and synthesis. In P. Buat-Ménard et D. Reidel, editors, *The role of Air-Sea exchange in Geochemical Cycling*, pages 113–127. Dordrecht, The Netherlands, 1986.

P. S. Liss, A. J. Watson, M. I. Liddicoat, G. Malin, P. D. Nightingale, S. M. Turner, et R. C. Upstill-Goddard. Trace gases and air-sea exchange. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, 343 : 531–541, 1993.

J. E. Lovelock, R. J. Maggs, et R. A. Rasmussen. Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulphur cycle. *Nature*, 237 :462–463, 1972.

J. E. Lovelock et L. Margulis. Atmospheric homostasis by and for the biosphere : the Gaia hypothesis. *Tellus*, 26 :1–10, 1974.

J. E. Lovelock et M. Whitfield. Life Span of the Biosphere. *Nature*, 296 :561–563, 1982.

W. H. Lyne, R. Swinbank, et T. N. Birch. A data assimilation experiment and the global circulation during FGGE special observing periods. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 108 :575–594, 1982.

D. Marbouty. An experimental study of temperature gradient metamorphism. *J. Glaciol.*, 26 :303–312, 1980.

G. I. Marchuk. *Adjoint Equations and Analysis of Complex Systems. Mathematics and its Applications*, volume 295. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.

C. Mari, D. J. Jacob, et P. Bechtold. Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *J. Geophys. Res.*, 105 :22255–22267, 2000.

J. H. Martin. Iron, Liebig's law and the greenhouse. *Oceanography*, 4(2) :56–61, 1991.

J. H. Martin, S. E. Fitzwater, et R. M. Gordon. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem. Cycles*, 4 :5–12, 1990.

P. Martinerie, G. Brasseur, et C. Granier. The chemical composition of ancient atmospheres : a model study constrained by ice core data. *J. Geophys. Res.*, 100 :14291–14304, 1995.

R. L. Mauldin, F. L. Eisele, D. J. Tanner, et E. Kosciuch. Measurements of OH, H_2SO_4, and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophys. Res. Lett.*, 28 :3629–3632, 2001.

P. Mayewski, W. B. Lyons, M. C. Spencer, M. Twickler, C. Dansgaard, B. Koci, C. I. Davidson, et R. E. Honrath. Sulphate and nitrate concentrations from the south Greenland ice core. *Science*, 232 :975–977, 1986.

R. A. McCormick et H. Ludwig. Climate modification by atmospheric aerosols. *Science*, 156 : 1358–1359, 1967.

Météo-France. HIRETYCS (HIgh-Resolution Ten-Year Climate Simulations), 1998. Available from Météo-France, Centre National de Recherches Météorologiques, Toulouse, France, http ://www.cnrm.meteo.fr/hiretycs/final_report.htm.

R. C. Miake-Lye, M. Martinez-Sanchez, R. C. Brown, et C. E. Kolb. Plume and wake dynamics, mixing and chemistry behind a high speed civil transport aircraft. *J. Aircraft*, 30 : 467–479, 1993.

A. Minikin, M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E. C. Pasteur, et F. Ducroz. Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *J. Geophys. Res.*, 103 :10975–10990, 1998.

J.F. Müller. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.*, 97 :3787–3804, 1992.

J.F. Müller et G. P. Brasseur. IMAGES : A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere. *J. Geophys. Res.*, 100 :16455–16490, 1995.

R. Murray et I. Simmonds. Responses of climate and cyclones to reductions in Arctic winter sea-ice. *J. Geophys. Res.*, 100 :4791–4806, 1995.

S. Mylona. Trends of Sulphur Dioxide Emissions, Air Concentrations and Depositions of Sulphur in Europe Since 1880. *The Norw. Meteorol. Inst., Oslo*, 1993.

National Bureau of Standards. *Selected values of chemical thermodynamic properties, 1. Tech. Note*, volume 270-1. Gaithersburg, MD., 1965.

A. Neftel, J. Beer, H. Oeschger, H. Zurcher, et F. Finkel. Sulphate and nitrate concentrations in snow from south Greenland. *Nature*, 314 :611–163, 1985.

D. M. Nelson, W. O. Smith, R. Muench, L. I. Gordon, C. W. Sullivan, et D. Husby. Particulate matter and nutrient distributions in the ice edge zone of the Weddell Sea : Relationship to hydrography during the late summer. *Deep Sea Res.*, 36 :191–209, 1989.

B. C. Nguyen, S. Belviso, N. Mihalopoulos, J. Gostan, et P. Nival. Dimethyl sulphide production during natural phytoplankton blooms. *Mar. Chem.*, 24 :133–141, 1988.

B. C. Nguyen, B. Bonsang, et A. Gaudry. The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle. *J. Geophys. Res.*, 88 :10903–10914, 1983.

B. C. Nguyen, A. Gaudry, B. Bonsang, et G. Lambert. Reevaluation of the role of dimethyl sulphide in the sulfur budget. *Nature*, 275 :637–639, 1978.

B. C. Nguyen, N. Mihalopoulos, et S. Belviso. Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean. *J. Atmos. Chem.*, 11 :123–143, 1990.

P. D. Nightingale, G. Malin, C. S. Law, A. J. Watson, P. S. Liss, M. I. Liddicoat, J. Boutin, et R. C. Upstill-Goddard. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 14 :373–387, 2000.

D.W. O'Sullivan, M. Lee, B. C. Noone, et B. G. Heikes. Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydromethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Phys. Chem.*, 100 :3241–3247, 1996.

D. E. Parker, H. Wilson, P. D. Jones, J. Christy, et C. K. Folland. The impact of Mount Pinatubo on climate. *Int. J. Climatol.*, 16 :487–497, 1996.

J. R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J. M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G.Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. Saltzman, et M. Stievenard. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399 :429–436, 1999.

M. Pham, J.F. Müller, G. P. Brasseur, C. Granier, et G. Mégie. A 3D model of the global sulfur cycle. *J. Geophys. Res.*, 100 :26061–26092, 1995.

N. A. Phillips. The general circulation of the atmosphere : a numerical experiment. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 82 :123–164, 1956.

H. R. Phillpot et J. W. Zillman. The surface temperature inversion over the Antarctic continent. *J. Geophys. Res.*, 75 :4161–4169, 1970.

H. R. Pruppacher et J. D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation, Second Revised and Enlarged Edition with an Introduction to Cloud Chemistry and Cloud Electricity.* Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997. 954 pp.

A. P. Pszenny, A. J. Castelle, et J. N. Galloway. A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 94 :9818–9830, 1989.

J. A. Pudikiewicz. Application of adjoint tracer transport equations for evaluating source parameters. *Atmos. Environ.*, 32 :3039–3050, 1998.

J. P. Putaud, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, J.M. Campin, et S. Belviso. Seasonal variations of atmospheric sulfur dioxide and dimethylsulfide concentrations at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean. *J. Atmos. Chem.*, 15 :117–131, 1992.

N. A. Rayner, E. B. Horton, D. E. Parker, C. K. Folland, et R. B. Hackett. Version 2.2 of the Global sea-Ice and Sea Surface Temperature data set, 1903-1994. *CRTN 74*, 1996. Available from Hadley Centre, Met Office, Bracknell, UK.

R. H. Reed. Measurement and osmotic significance of β-dimethylsulfoniopropionate in marine macroalgae. *Mar. Biol. Lett.*, 4 :173–178, 1983.

T. Reiner et F. Arnold. Laboratory flow reactor measurements of the reaction SO_3+H_2O+M -> H_2SO_4+M : Implications for gaseous H_2SO_4 and aerosol formation in the plumes of jet aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, 20 :2659–2662, 1993.

L. F. Richardson. *Weather prediction by numerical process.* Cambridge University Press, 1922, reprinted Dover, 1965, 1922.

A. Rinke et K. Dethloff. The influence of initial and boundary conditions on the climate of the Arctic in a regional climate model. *Climate Res.*, 14 :101–113, 2000.

H. Rodhe. Correspondence on "Biocontrolled thermostasis involving the sulfur cycle" by G. E. Shaw. *Climate Change*, 8 :91–92, 1986.

G.-J. Roelofs, J. Lelieveld, et L. Ganzeveld. Simulation of global sulfate distribution and the influence on effective cloud drop radii with a coupled photochemistry-sulfur cycle model. *Tellus*, 50B :224–242, 1998.

R. Sadourny et K. Laval. January and July performance of the LMD general circulation model. In A. Berger et C. Nicolis, editors, *New Perspective in Climate Modeling*, pages 173–197. Elseviewer Press, Amsterdam, 1984.

M. et al. Saeger. *The 1985 NAPAP Emissions Inventory (Version 2) : Development of the Annual Data and Modelers'Tapes.* U.S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N. C., 1989.

E. S. Saltzman. Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide. In R. J. Delmas, editor, *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, volume 30 of *NATO ASI Series I*, pages 65–89. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.

E. S. Saltzman, D. B. King, K. Holmen, et C. Leck. Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water. *J. Geophys. Res.*, 98 :16481–16486, 1993.

E. S. Saltzman, D. L. Savoie, J. M. Prospero, et R. G. Zika. Methane sulphonic acid and non-sea-salt sulphate in Pacific air : Regional and seasonal variations. *J. Atmos. Chem.*, 4 : 227–240, 1986.

R. Sander. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3). 1999. Available at http ://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html.

D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. J. Larsen, F. Huang, M. A. Izaguirre, T. Huang, T. H. Snowdon, L. Custals, et C. G. Sanderson. Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer station, and Marsh (King George Island). *J. Atmos. Chem.*, 17 :95–122, 1993.

D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. J. Larsen, et E. S. Saltzman. Nitrogen and sulphur species in Antarctic aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides. *J. Atmos. Chem.*, 14 :181–204, 1992.

H. U. Schminke. *Vulkanismus.* Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, 2000.

J. Sciare, M. Kanakidou, et N. Mihalopoulos. Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.*, 105 :17257–17265, 2000a.

J. Sciare, N. Mihalopoulos, et F. J. Dentener. Interannual variability of atmospheric dimethylsulfide in the Southern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.*, 105 :26369–26377, 2000b.

J. Sciare, N. Mihalopoulos, et B. C. Nguyen. Summer-time seawater concentrations of dimethylsulfide in the western Indian ocean : Reconciliation of fluxes and spatial variability with long-term atmospheric observations. *J. Atmos. Chem.*, 32 :357–373, 1999.

J. H. Seinfeld et S. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics : Air Pollution to Climate.* Wiley-Interscience, 1998. 1326 pp.

G. E. Shaw. Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle. *Clim. Change*, 5 :297–303, 1983.

G. E. Shaw. Aerosols as climate regulators : A climate-biosphere linkage ? *Atmos. Environ.*, 21 :985–986, 1987.

V. Smetacek, R. Scharek, L. I. Gordon, H. Eicken, E. Fahrback, G. Rohardt, et S. Moore. Early spring phytoplankton blooms in ice platelet layers of the Southern Weddell Sea, Antarctica. *Deep Sea Res.*, 39(2) :153–168, 1992.

W. M. Smethie, T. Takahashi, et D. W. Chipman. Gas exchange and CO_2 flux in the tropical Atlantic Ocean determined from Rn-222 and pCO_2 measurements. *J. Geophys. Res.*, 90 : 7005–7022, 1985.

W. O. Smith et D. M. Nelson. Phytoplankton bloom produced by a receding ice edge in the Ross sea : Spatial coherence with the density field. *Science*, 227 :163–166, 1985.

W. O. Smith et D. M. Nelson. Importance of ice edge phytoplankton production in the Southern Ocean. *BioScience*, 36 :251–257, 1986.

D. R. Stauffer et J. W. Bao. Optimal determination of fdda coefficients using the adjoint equations. *Tellus*, 45A :358–369, 1993.

J. Stefels. *Production of dimethylsulphoniopropionate and its conversion into dimethylsulphide by the marine phytoplankton genus Phaeocystis sp.* . Ph.D. thesis, University of Groningen, The Netherlands, 1997.

C. W. Sullivan, K. R. Arrigo, C. R. McClain, J. C. Comiso, et J. Firestone. Distributions of phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Science*, 262 :1832–1837, 1993.

C. W. Sullivan, C. R. McClain, J. C. Comiso, et W. O. Smith. Phytoplankton standing crops within an Antarctic ice edge assessed by satellite remote sensing. *J. Geophys. Res.*, 93 : 12487–12498, 1988.

O. Talagrand. Assimilation of observations, an introduction. *J. Meteorol. Soc. Jap.*, 75 : 191–209, 1997.

P. P. Tans, I. Y. Fung, et T. Takahashi. Observational constraints on the global atmospheric CO_2 budget. *Science*, 247 :1431–1438, 1990.

K. E. Taylor et J. E. Penner. Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. *Nature*, 369 :734–737, 1994.

M. Tiedtke. A comprehensive mass flux scheme for cumulus parameterization in large-scale models. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 117 :1779–1800, 1989.

R. Toumi. BrO as a sink for dimethylsulfide in the marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 21 :117–120, 1994.

G. Tuncel, N. K. Aras, et W. H. Zoller. Temporal variations and sources of elements in the South Pole atmosphere, 1. Nonenriched and moderately enriched elements. *J. Geophys. Res.*, 94 :13025–13038, 1989.

S. A. Twomey. Pollution and the planetary albedo. *Atmos. Environ.*, 8 :1251–1256, 1974.

S. A. Twomey. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.*, 34 :1149–1152, 1977.

A. Vairavamurthy, M. O. Andreae, et 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.

M. R. van den Broeke. On the interpretation of Antarctic temperature trends. *J. Clim.*, 13 : 3885–3889, 2000.

B. Van Leer. Towards the ultimate conservative difference scheme : IV. A new approach to numerical convection. *J. Comput. Phys.*, 23 :276–299, 1977.

G. Várhelyi. Continental and global sulfur budgets, I, Anthropogenic SO_2 emissions. *Atmos. Environ.*, 19 :1029–1040, 1985.

C. Venkataraman, A. Mehra, et P. Mhaskar. Mechanisms of sulphate aerosol production in clouds : effect of cloud characteristics and season in the Indian region. *Tellus*, 53B :260–272, 2001.

J. G. Verwer et D. Simpson. Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry. *Appl. Numer. Math.*, 18 :413–430, 1995.

H. von Storch, H. Langenberg, et F. Feser. A spectral nudging technique for dynamical downscaling purposes. *Mon. Wea. Rev.*, 128 :3664–3673, 2000.

K. M. Waldron, J. Peagle, et J. D. Horel. Sensitivity of a spectrally filtered and nudged limited area model to outer model options. *Mon. Wea. Rev.*, 124 :529–547, 1996.

R. Wanninkhof. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, 97 :7373–7382, 1992.

S. F. Watts. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethylsulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmos. Environ.*, 34 :761–779, 2000.

M. L. Wesely, D. R. Cook, R. L. Hart, et R. E. Speer. Measurements and parameterization of particulate sulphur dry deposition over grass. *J. Geophys. Res.*, 90 :2131–2143, 1985.

K. T. Whitby. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, 12 :135–159, 1978.

S Whitlow, P. A. Mayewski, et J. E. Dibb. A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, 26A :2045–2054, 1992.

W. G. Whitman. The two-film theory of gas absorption. *Chem. metall. Engng.*, 29 :146–148, 1923.

K. Willeke et J. E. Brockmann. Extinction coefficient for multimodal atmospheric particle size distributions. *Atmos. Environ.*, 11 :995–999, 1977.

E. W. Wolff, J. S. Hall, R. Mulvaney, E. C. Pasteur, D. Wagenbach, et M. Legrand. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal antarctica. *J. Geophys. Res.*, 103 :11057–11070, 1998.

A. Worby et I. Allison. Ocean-atmosphere energy exchange over thin, variable antarctic pack ice. *Ann. Glaciol.*, 15 :184–190, 1994.

World Climate Research Program. *WCP-12, Report of the meeting of JSC experts on Aerosols and Climate.* 1980.

F. Yin, D. Grosjean, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide, II, Mechanism evaluation. *J. Atmos. Chem.*, 11 :365–399, 1990a.

F. Yin, D. Grosjean, et J. H. Seinfeld. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide, I, Mechanism development. *J. Atmos. Chem.*, 11 :309–364, 1990b.

X. Zou, I. M. Navon, et F. X. Ledimet. An optimal nudging data assimilation scheme using parameter estimation. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, pages 1163–1186, 1992.