



HAL
open science

Modélisation du vieillissement chimique de panachés de feux de biomasse boreaux

Geneviève Guerinot

► **To cite this version:**

Geneviève Guerinot. Modélisation du vieillissement chimique de panachés de feux de biomasse boreaux. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2000. Français. NNT : . tel-00764878

HAL Id: tel-00764878

<https://theses.hal.science/tel-00764878>

Submitted on 13 Dec 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.

TS 00/GRE1/0068/D

SSP

double



DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



MODELISATION DU VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DE PANACHES DE FEUX DE BIOMASSE BOREAUX

Geneviève GUERINOT

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Physico-chimie de l'atmosphère

Date de la soutenance : 27 juin 2000

Composition du jury :

M. C. Boutron	Président
M. R. Delmas	Rapporteur
M. C. George	Rapporteur
M. M. Legrand	Examineur
M ^{me} . P. Martinerie	Co-directrice de thèse
M ^{me} . S. Cautenet	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 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

TS0068/0068
Double



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



MODELISATION DU VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DE PANACHES DE FEUX DE BIOMASSE BOREAUX

Geneviève GUERINOT

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Physico-chimie de l'atmosphère

Date de la soutenance : 27 juin 2000

Composition du jury :

M. C. Boutron	Président
M. R. Delmas	Rapporteur
M. C. George	Rapporteur
M. M. Legrand	Examineur
M ^{me} . P. Martinerie	Co-directrice de thèse
M ^{me} . S. Cautenet	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 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

10219564

REMERCIEMENTS

J'adresse chaleureusement mes remerciements à tous les membres de mon Jury de thèse pour leur participation et leurs conseils. Je remercie vivement le président de ce Jury, monsieur Claude Boutron, professeur CNRS au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (L.G.G.E) de Grenoble pour sa compréhension, sa disponibilité et son soutien logistique qui m'ont été si précieux. Je remercie tout particulièrement mes deux rapporteurs, Monsieur Robert Delmas, Directeur de Recherche CNRS au Département d'Aérodynamique de Toulouse, et Monsieur Christian George, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire d'Applications de la Chimie à l'Environnement (L.A.C.E) de Lyon, pour avoir manifesté leur intérêt pour ce travail. Je me dois de remercier gracieusement les personnes qui ont encadré ma thèse : Sylvie Cautenet, professeur CNRS au Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) de Clermont-Ferrand, Patricia Martinerie, Chargée de Recherche CNRS au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (L.G.G.E) de Grenoble, puis, Michel Legrand, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (L.G.G.E) de Grenoble, dont l'apport scientifique et le soutien moral me furent d'une aide inestimable à la fin de ma thèse. Je remercie aussi pleinement Monsieur Claude Girardet, professeur CNRS au Département de Physique Moléculaire de l'Université de Franche-Comté, pour avoir trouvé une continuation à ce travail, dont les conclusions vont aider son équipe de recherche à développer leurs axes de recherche.

Enfin, une page ne suffirait pas pour exprimer mes remerciements à ma famille et à mes amis, les vrais !, les thésards, permanents et autres qui se reconnaîtront. Je citerai bien sur mon indivisible : Fred, Dom. des neiges, Tania qui aime les coquelicots, Christelle l'abeille, Franck le cuisinier (plus pour longtemps !), Bruno le biolo-guitariste, Françoise qui sait jamais, les Marseillais : Christophe, Sylvie, Virgile, Jason, et la nouvelle, les Québécois : Danielle, Eric, Dominique et Marie-Eve, les Niçois : Dorinne, Charles, et Béa. qui a rejoint la lumière, les Australiens : Katja, Vincent et les « pt'its bouts », les Wallons-anglais : Gérald et toute sa nouvelle famille, puis, Emma., Matt., Val., Mau., le meilleur compagnon de bureau que j'ai jamais eu : Christian, Danielle, Laurent, Paul, et Michel. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de ma reconnaissance la plus sincère pour leur soutien tout au long de ma thèse.

*Je vais te dire un secret,
Le « créateur » ne dira jamais :
« Te souviens-tu ? »
Non, mille fois non !
La création n'est pas souvenance
Mais naissance*

Danis Bois

A celui qui m'aime et que j'aime,

à Fred.

*A celui qui n'est plus, et à celle qui est encore,
à ceux sans qui rien n'aurait été,*

à mes parents.

A mon « cerveau sur pieds » préféré,

à Christophe.

Résumé - Abstract

SUMMARY: Model of Boreal Biomass Burning Plume Ageing

Biomass burning plays a pivotal role on atmospheric chemistry by serving as a source of many important trace gases such as reactive compounds (CO, hydrocarbons, organic acids, NH₃, NO_x), greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O), and of course combustion aerosols. This study is principally based on two types of measurements: (1) -Boreal in-plume composition above Canada (ABLE-3B campaign: The Arctic Boundary Layer Expedition)-; (2) -Analyses performed along ice cores coming from Greenland which provide a unique record of precipitation chemistry reflecting the atmospheric composition at the time of deposition. They indicate simultaneous enhancement of formic and acetic acids and the formation of ammonium formate. Such sporadic features were attributed to biomass burning events-. A comparison between (1) and (2) indicates a characteristic chemical evolution during the plume ageing. The main goal of this study is to explain the signature of boreal biomass burning in ice cores, and to discern chemical phenomena that govern the plumes ageing. We used a meteorological model, and developed a box model of gas phase and aqueous phase chemistry: we introduce a pH calculation of the clouds droplets, a new solver, and we update, modify, and complete the chemical mechanism. Our results show that air masses are transported from North America to Greenland on a typical time scale of 5 days, with any cloud event, and a chemical equilibrium is reached rapidly. Above Greenland, chemical species are incorporated in the aqueous phase. Aqueous chemistry has a negligible impact on our results, and the gas-water-ice phase transfer phenomena are mostly responsible for the difference in chemical signature between fire plumes and the ice core records. We explain how our model results were extrapolated to concentrations in ice. We determine important physico-chemical parameters related to the incorporation of chemical species in the ice.

DISCIPLINE : Chimie et Physique de l'atmosphère.

MOTS CLEFS : modélisation, chimie atmosphérique, panache de feu, feu de biomasse, régions boréales, Canada, Alaska, Groenland, carotte de glace, mécanisme chimique, chimie gazeuse, chimie aqueuse, transferts de phase, processus hétérogènes, phase glace, acide formique, formiate, acide acétique, acétate, ammoniac, ammoniaque.

Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, CNRS

Domaine Universitaire

54, rue Molière

BP 96

38402 Saint Martin d'Hères Cedex

RESUME : Modélisation du Vieillissement Chimique de Panaches de Feux Boréaux

Les feux de biomasse ont un impact important sur l'atmosphère car ils émettent de grandes quantités de composés réactifs (CO, hydrocarbures, acides organiques, NH₃, NO_x), de gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O), et d'aérosols. Cette étude est principalement basée sur 2 types de mesures : (1) la composition chimique de panaches de feu du Canada et de l'Alaska (campagne ABLE-3B : The Arctic Boundary Layer Expedition) ; (2) l'analyse chimique des carottes de glaces du Groenland qui fournit un enregistrement unique des précipitations reflétant la composition atmosphérique au moment de la déposition. Ces mesures indiquent des augmentations simultanées d'acide formique et d'acide acétique, ainsi que la présence du formiate d'ammonium. Ces pics sporadiques ont été attribués à des événements de feu de biomasse. La comparaison de (1) et (2) suggère une évolution chimique caractéristique au cours des 5 jours de transport des panaches de feu entre l'Amérique du Nord et le Groenland. Le but de cette étude est d'expliquer la signature des feux de biomasse boréaux enregistrée dans la glace, et de discerner quels sont les processus chimiques qui gouvernent le vieillissement des panaches de feu. Nous avons utilisé un modèle météorologique, et développé un modèle de chimie atmosphérique traitant une chimie gazeuse et aqueuse : élaboration d'un calcul de pH des gouttelettes d'eau nuageuse, induction d'une nouvelle méthode mathématique, puis, mise à jour, modification, et élargissement du schéma réactionnel. Les résultats montrent que les panaches de feux observés au-dessus du Canada ont atteint un équilibre chimique après leur formation en quelques heures ou quelques jours. La chimie aqueuse a une influence négligeable sur les résultats et se sont les transferts de phase gaz-eau-glace qui permettent d'expliquer les mesures de la glace. Nous expliquons comment nous avons extrapolé nos résultats de modélisation à ceux dans la glace, et comment nous avons déterminé des paramètres physico-chimiques importants concernant l'incorporation des composés chimiques dans la glace.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

11

CHAPITRE 1. EMISSIONS DE LA BIOSPHERE
CONTINENTALE AUX HAUTES LATITUDES NORD

1	Introduction	7
2	Caractéristiques des feux de biomasse.....	7
2.1	Les régions boréales.....	7
2.1.1	La forêt	7
2.1.2	La forêt au Canada	8
2.1.3	La végétation	8
2.1.4	Les feux de biomasse.	9
2.1.5	Les feux boréaux et le climat	11
2.2	Les régions tropicales	12
2.2.1	La végétation	12
2.2.2	Les feux de biomasse	13
2.3	Les feux boréaux et les feux tropicaux.....	13
2.4	Conclusion	14
3	Emissions par les feux et impact atmosphérique	15
3.1	Mécanismes des feux	15
3.1.1	Description physique du phénomène	15
3.1.2	Description chimique du phénomène	17
3.2	Impact climatique et chimique.....	18
3.2.1	Les gaz à effet de serre	19
3.2.2	La matière particulaire : les aérosols de combustion	21
3.2.3	Autres gaz traces	21
3.2.4	Les acides formique et acétique	22
3.3	Particularités chimiques des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feux dans les régions boréales.....	23
3.3.1	Contributions relatives des oxydes d'azote et des hydrocarbures	23
3.3.2	La spéciation des composés organiques volatils (COV _s)	24
4	Emissions par les feux aux différentes latitudes	25
4.1.1	Les différentes campagnes	26
4.1.2	Les feux de savane	26
4.1.3	Les feux de forêts	26
4.2	Les émissions globales.....	27
4.3	Validité des comparaisons des mesures des différentes campagnes	27
4.4	Les enrichissements atmosphériques dus aux émissions de combustion de biomasse.....	28
4.5	Les rapports d'émission	29

4.6	Les facteurs d'émission.....	32
4.7	Conclusion.....	35

CHAPITRE 2. LE BILAN DE L'ACIDE FORMIQUE, DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DE L'AMMONIAC, LA CHIMIE DES PANACHES DE FEU

1	Introduction.....	39
2	Les bilans globaux de l'acide formique et l'acide acétique.....	39
2.1	Introduction.....	39
2.2	Emissions directes.....	40
2.2.1	Emissions anthropiques	40
2.2.2	Emissions biogéniques	41
2.2.3	Autres sources possibles	42
2.2.4	Conclusion	43
2.3	Productions secondaires.....	43
2.3.1	La phase gazeuse	43
2.3.2	La phase aqueuse	49
2.4	Les puits.....	51
2.5	Conclusion.....	52
3	Le bilan global de l'ammoniac.....	52
3.1	Introduction.....	52
3.2	Les sources de l'ammoniac.....	52
3.3	Les puits de l'ammoniac.....	54
3.4	La chimie de l'ammoniac.....	55
3.5	Conclusion.....	56
4	La chimie des feux.....	56
4.1	Les composés organiques.....	57
4.1.1	Les alcanes (C_nH_{2n+2})	57
4.1.2	Les alcènes (C_nH_{2n} , dans le cas d'une unique double liaison.)	58
4.1.3	Les aldéhydes (R-CHO, avec R, radical alkyle)	60
4.1.4	Les cétones (R-C=O, dans le cas d'un unique oxygène.)	60
4.1.5	Réaction entre radicaux	61
4.2	La capacité oxydante de l'atmosphère.....	61
4.3	La chimie de l'acide nitrique (HNO_3).....	64
4.4	Conclusion.....	64
5	Conclusion.....	65

CHAPITRE 3. ETUDE DES MASSES D'AIR CARACTÉRISANT LES PANACHES DE FEUX QUI ATTEIGNENT LE GROENLAND

1	Introduction.....	71
2	La circulation générale.....	72
2.1	Les cellules.....	72
2.1.1	Les cellules méridiennes	73
2.1.2	Les cellules zonales	73
2.2	Les vents.....	73
2.2.1	Les vents de surface	74
2.2.2	Les vents d'altitude	74
2.3	Régime météorologique du pôle Nord.....	75
3	Les modèles de trajectoires.....	77
3.1	Différents types de modèles.....	77
3.2	Solutions de l'équation de la trajectoire.....	79
3.3	Limites et incertitudes des modèles.....	80
3.4	Conclusion.....	82
4	Objectifs, Présentation du modèle, et méthodologie.....	83
4.1	Objectifs.....	83
4.2	Le modèle utilisé.....	83
4.3	Conditions initiales, méthodologie.....	83
4.4	Les données météorologiques.....	84
4.5	Les données cinématiques.....	84
4.6	Pas de temps d'interpolation.....	85
4.7	Estimation des incertitudes du modèle.....	85
5	Résultats et discussion.....	86
5.1	Origine des feux repérés lors de la campagne ABLE-3B (1990).....	86
5.2	Caractéristiques générales des résultats.....	87
5.3	Les différentes sources géographiques des masses d'air.....	88
5.4	Corrélation altitude-source.....	90
5.5	Les différents types de circulation atmosphérique.....	91
5.5.1	1 ^{er} type de circulation observé	91
5.5.2	2 ^{ème} type de circulation observé	94
5.5.3	conclusion	97
5.6	Contrainte du modèle de chimie atmosphérique.....	97

5.6.1	La température.	97
5.6.2	La pression.	98
5.6.3	La couverture nuageuse.	99
5.6.4	La condensation, l'humidité relative.	100
6	Conclusion.....	103
CHAPITRE 4. MODÉLISATION DE LA CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE		
1	Introduction.....	107
2	Le choix du modèle et la démarche suivie.....	109
3	Caractéristiques du modèle de chimie atmosphérique.....	110
3.1	La table de réactions chimiques.....	111
3.2	Le module photochimique.....	113
3.3	Le module chimique.....	114
3.3.1	Vitesses des réactions en phase gazeuse	114
3.3.2	Prise en compte de la phase liquide	116
3.3.3	Bilan des production et des pertes des composés chimiques	119
3.4	Le solveur.....	119
3.5	Les limites du modèle.....	122
4	Développement du modèle.....	123
4.1	Le calcul du pH.....	123
4.1.1	Le calcul du pH variable	125
4.1.2	Le calcul du pH à l'équilibre	127
4.2	Ajout d'un nouveau solveur.....	128
4.3	Prise en compte des aérosols.....	130
4.3.1	Incorporation des aérosols dans les gouttes d'eau	131
4.3.2	L'équilibre $\text{NH}_3^{\text{gaz}} + \text{HNO}_3^{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3^{\text{aer}}$	132
4.4	Les modifications du schéma réactionnel.....	134
4.4.1	Mise à jour et élargissement du mécanisme en phase gaz de Grégoire et al. (1994)	134
4.4.2	Ajout de la chimie des alcènes de Saunderson et al. (1997)	137
4.4.3	Modification des transferts de phase et de la chimie aqueuse	139
5	Tests de validation.....	139
5.1	Validation du calcul des pH.....	139
5.1.1	Comparaison avec des pH à l'équilibre de Henry publiés	139
5.1.2	Temps de mise à l'équilibre de Henry	141
5.2	Validation du mécanisme chimique.....	144
5.2.1	Tests de la chimie inorganique, du méthane, du PAN et de l'acétone	144
5.2.2	Test de la chimie de l'isoprène	145
6	Conclusion.....	146

CHAPITRE 5. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DES PANACHES DE FEU DE FORÊT BORÉAUX : CHIMIE EN PHASE GAZEUSE

1	Introduction.....	151
2	Les conditions initiales de simulation.....	152
2.1	Les conditions de transport.....	152
2.1.1	Conditions générales	152
2.1.2	Les paramètres météorologiques.	153
2.1.3	Conditions photochimiques	153
2.2	Les concentrations initiales des espèces chimiques.....	153
2.2.1	Les espèces mesurées pendant la campagne ABLE-3B	153
2.2.2	Les espèces non mesurées pendant la campagne ABLE-3B	155
3	Caractéristiques globales de la chimie des masses d'air.....	158
3.1	Première approche des évolutions temporelles.....	158
3.1.1	Les masses d'air de bruit de fond	158
3.1.2	Les panaches de feux de forêts	160
3.2	Sensibilité des résultats aux conditions initiales.....	161
3.2.1	Les concentrations initiales	161
3.2.2	Mise à l'équilibre des espèces de durée de vie intermédiaire	163
3.2.3	Les paramètres météorologiques.	164
3.2.4	Conclusion	165
4	Trois cas de transports.....	165
4.1	Présentation des différents transports.....	165
4.2	Impact sur la capacité oxydante.....	166
4.2.1	L'ozone	167
4.2.2	Les radicaux hydroxyles (OH^*), le radical hydroperoxyde (HO_2^*) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	168
4.2.3	Conclusion	169
4.3	Impact sur le formaldéhyde et le monoxyde de carbone.....	169
4.3.1	Le formaldéhyde (HCHO)	169
4.3.2	Le monoxyde de carbone (CO)	170
4.3.3	Conclusion	171
4.4	Influence sur l'acide nitrique, les NO_x et le PAN.....	171
4.4.1	Les NO_x ($\text{NO}^* + \text{NO}_2^*$)	171
4.4.2	L'acide nitrique (HNO_3)	172
4.4.3	Le PAN ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OONO}_2)$)	172
4.4.4	Conclusion	172
4.5	Influence sur les autres composés étudiés.....	173
4.5.1	Les acides carboxyliques	173
4.5.2	L'ammoniac	176
4.5.3	Les rapports (Fo/Ac) et (Fo/NH_3)	176
4.5.4	Conclusion	177
4.6	Conclusion.....	178

5	Impact des principaux composés chimiques sur les acides formique et acétique	178
5.1	Le PAN (Nitrate de Peroxy Acétyle)	179
5.2	L'acétone (CH ₃ COCH ₃)	179
5.3	Le propène (C ₃ H ₆)	180
5.4	L'éthène (C ₂ H ₄)	180
5.5	L'isoprène (C ₅ H ₈)	180
5.6	Termes de production et de destruction chimique	180
5.7	Conclusion	182
6	l'Ontario et l'Alaska, deux lieux de départ des masses d'air	182
7	Ré-alimentation des panaches de feu	183
8	Petits feux et grands feux	183
8.1	Les feux repérés pendant la campagne ABLE-3B, période industrielle	183
8.2	Période préindustrielle	186
8.3	Conclusion	187
9	Conclusion	187

CHAPITRE 6. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DES PANACHES DE FEUX DE FORÊTS BORÉAUX : LES TRANSFERTS DE PHASE, LES ÉQUILIBRES ACIDE-BASE, ET LA CHIMIE EN PHASE AQUEUSE

1	Introduction	193
2	Influence des transferts de phase	193
2.1	Introduction	193
2.2	Les conditions de simulation	194
2.2.1	Les concentrations	194
2.2.2	Les données thermodynamiques et cinétiques	196
2.2.3	Le contenu en eau liquide (L)	196
2.2.4	Le temps de simulation	196
2.3	Présentation des principaux résultats	197
2.3.1	Conditions de bruit de fond	197
2.3.2	Conditions de panache de feu de forêt	200
2.3.3	Conditions préindustrielles ou industrielles	204
2.3.4	Départ des masses d'air de l'Ontario ou de l'Alaska	205
2.3.5	Ré-alimentation des panaches de feu	205
2.4	Incertitude sur les résultats	205

2.4.1	Les concentrations initiales des espèces chimiques	205
2.4.2	La température	206
2.4.3	Conclusion	206
2.5	Conclusion	206
3	Eléments de réflexion théorique sur les rapports étudiés	207
3.1	Incertitude sur les constantes de Henry des acides carboxyliques	209
3.2	Etude mathématique des fonctions Fo/Ac et Fo/NH ₃	211
3.2.1	Influence du pH	211
3.2.2	Influence du contenu en eau liquide (L)	214
3.2.3	Influence de la température	218
3.3	Cas particulier du rapport Fo/NH ₃	222
3.4	Conclusion	223
3.4.1	Courbes théoriques de la fonction Fo/Ac	223
3.4.2	Courbes théoriques de la fonction Fo/NH ₃	224
3.4.3	Conditions d'obtention de rapports proches des enregistrements glaciaires	225
4	Influence de la chimie en phase aqueuse	227
4.1	Introduction	227
4.2	Les conditions de simulations	227
4.3	Présentation des résultats principaux	227
4.3.1	Conditions de bruit de fond	227
4.3.2	Conditions de panache de feu de forêt	228
4.3.3	Les processus théoriques en jeu	228
4.3.4	Conditions préindustrielles ou industrielles, lieu de départ des masses d'air, et cas d'une ré-alimentation	230
4.4	Incertitude sur les résultats	230
4.4.1	Influence de l'heure de la journée à laquelle s'effectue le passage en phase aqueuse	230
4.4.2	Impact du temps de simulation	231
4.4.3	Les intervalles définis des concentrations initiales et de la température	231
4.5	Conclusion	231
5	Conclusion	232

CHAPITRE 7. LA GLACE

1	Introduction	235
2	Les mécanismes d'incorporation des gaz et des aérosols dans les précipitations solides	235
3	Relations entre la composition chimique de l'eau surfondue et des cristaux de glace	237
3.1	Le givrage	237
3.2	La co-condensation	238

4	Les données de concentrations dans la glace.....	239
4.1	Concentrations de bruit de fond.....	240
4.2	Concentrations attribuées à des feux de biomasse.....	241
5	Les résultats du modèle.....	243
5.1	Résultats préliminaires.....	243
5.2	Les contraintes.....	245
5.2.1	Les conditions de bruit de fond.....	246
5.2.2	Les panaches de feu.....	247
6	Discussion globale.....	248
6.1	L'acide formique (HCOOH).....	248
6.2	L'acide acétique (CH ₃ COOH).....	249
6.3	Le rapport HCOOH/CH ₃ COOH.....	250
6.4	Le nitrate (NO ₃ ⁻).....	250
6.5	Le formiate d'ammonium (NH ₄ COOH).....	251
6.6	Le formaldéhyde (HCHO).....	251
6.7	Le peroxyde de d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	252
7	Conclusion.....	253
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	255
	ANNEXES	263
	LISTE DES FIGURES	283
	LISTE DES TABLEAUX	289
	BIBLIOGRAPHIE	295

Introduction générale

Les études effectuées à grande échelle ont permis de déterminer que lorsque les feux de biomasse locaux sont importants, ils sont redistribués, et leur impact sur le réservoir atmosphérique et l'environnement devient régional, puis global (Laursen et al., 1992 ; Prinn, 1991 ; Crutzen, 1979, 1985 ; Greenberg et al., 1984 ; Delmas, 1982 ; Seiler and Crutzen, 1980). En été, un grand nombre des feux ont lieu dans les forêts boréales des hautes latitudes Nord : en Alaska, au Canada, en Russie, et en Europe du Nord. Les différents types de végétation inhérents à ces régions génèrent des feux de types différents (par exemple, des feux à phase flammes ou à phase fumées), et des altitudes distinctes de propagation des panaches. Contrairement aux feux de Russie, l'énergie engendrée par les feux de forêt du Canada et de l'Alaska, produit des colonnes convectives qui peuvent emporter les produits de combustion jusqu'à une altitude d'environ 6 kilomètres. Dans la troposphère libre, les gaz et les particules sont repris par la circulation générale de l'atmosphère et transportés par les courants zonaux d'ouest jusqu'au Groenland. Celui-ci, proche de grandes zones continentales, est un témoin privilégié des émissions continentales (végétation) et anthropiques de l'Hémisphère Nord.

Les analyses chimiques des carottes de glace polaires sont à l'origine de cette étude. Celles-ci fournissent une archive unique des atmosphères passées à des échelles de temps couvrant les grands cycles climatiques glaciaire-interglaciaire, et reflètent la montée des sources de pollution depuis le début de l'époque préindustrielle. La présence d'impuretés chimiques dans les carottes de glace polaires est liée à la composition chimique de l'atmosphère au moment du dépôt de la précipitation. Les analyses chimiques effectuées sur la carotte EUROCORE, provenant de Summit (Groenland central), ont mis en évidence la présence dans la glace d'ammonium (NH_4^+) en excès relativement au bruit de fond (Legrand et al., 1992, 1995 ; Whitlow et al., 1994 ; Fuhrer et al., 1996), accompagnée d'excès de formiate (HCOO^-), de glycolate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$), d'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), et dans une moindre mesure d'acétate (CH_3COO^-) et de nitrate (NO_3^-). Cette signature chimique particulière est observée dans des couches de glace d'été, et est attribuée à des événements de feux de forêts boréales (Legrand et De Angelis, 1995). L'analyse de la carotte EUROCORE a ainsi permis d'établir un index en fréquence des feux arctiques au cours du dernier millénaire et de mettre en évidence un lien entre les périodes actives en feux et le climat (Savarino et Legrand, 1998).

Le sens du transport autour du cercle polaire, les processus de dilution, les altitudes de transport des panaches boréaux, les études de trajectographie des masses d'air (Dibb et al., 1996 ; Dibb et Jaffrezo, 1997 ; Kahl et al., 1986, 1989, 1996), ainsi que l'étude que nous avons effectuée au LaMP (Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont-Ferrand), désignent les régions forestières du Canada et de l'Alaska comme la source principale des événements de feux de forêts enregistrés dans les glaces du Groenland. Durant l'été 1990, la campagne de mesures atmosphériques ABLE-3B a permis de documenter partiellement la composition physico-chimique de panaches de feux jeunes (âgés de quelques heures à quelques jours) dans la troposphère libre au Canada et en Alaska. Les résultats ont été obtenus à l'aide de vols d'avions et de satellites dans le but de caractériser la chimie et la dynamique de la troposphère des régions sub-arctiques et arctiques du continent canadien. La comparaison

de ces données à celles obtenues dans les neiges et glaces du Groenland suggère une évolution de la signature chimique des panaches de feux au cours de leur transport. Particulièrement, on remarque une évolution du rapport en masse des concentrations d'acide formique et d'acide acétique : ce rapport est voisin de 1 dans les panaches jeunes et se trouve compris entre 5 et 15 dans les glaces du Groenland. On remarque également, dans les carottes de glaces, la présence de formiate d'ammonium (soit un rapport en masse des concentrations d'acide formique et d'ammoniac (NH_3 en phase aqueuse) d'environ 2,5). En cas de bruit de fond, le rapport en masse des concentrations d'acide formique et d'acide acétique évolue moins fortement : celui-ci est voisin de 0,5 dans la troposphère du Canada et proche de l'unité dans les glaces du Groenland. Le but de ce travail est d'expliquer la signature chimique des feux de biomasse enregistrée dans les carottes de glace du Groenland et de discerner quels sont les processus physiques et chimiques responsables des signatures chimiques différentes observées dans les masses d'air du continent canadien et les archives glaciaires du Groenland.

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique des principales caractéristiques des feux boréaux, ainsi que les espèces chimiques émises. Nous replaçons les feux boréaux dans un contexte planétaire global, et si les feux boréaux ne représentent qu'une fraction limitée des combustions de biomasse à l'échelle planétaire (2 à 25 % selon les années), ils ont un impact certain sur la composition chimique de l'atmosphère des hautes latitudes nord.

Au cours du processus de combustion, les feux de biomasse émettent dans l'atmosphère de grandes quantités d'espèces réactives telles que des hydrocarbures, des composés organiques oxygénés, des oxydes d'azote, des gaz à effet de serre, ou des aérosols de combustion. Plus précisément, ils produisent aussi des gaz acides tels que l'acide formique, l'acide acétique, et l'acide nitrique (qui joue un rôle clef sur l'acidité des pluies naturelles), ainsi que, la principale base de la troposphère : l'ammoniac (NH_3 en phase gazeuse). Dans le deuxième chapitre, nous présentons le cycle atmosphérique des espèces chimiques qui nous intéressent tout particulièrement : l'acide formique, l'acide acétique et l'ammoniac, ainsi que les mécanismes chimiques en jeu dans le vieillissement d'un panache de feu.

Dans le but de répondre au problème scientifique posé, nous avons utilisé un modèle météorologique, et un modèle de chimie atmosphérique. Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude météorologique du cheminement des masses d'air entre l'Alaska, le Canada et le Groenland. Nous mettons en évidence que les feux repérés pendant la campagne ABLE-3B ont effectivement atteint le Groenland. Nous déterminons les conditions météorologiques du transport des panaches de feux entre le continent canadien et le Groenland, et en particulier la durée du transport, la couverture nuageuse, la température, la pression, l'humidité relative rencontrés. Ces données sont ensuite utilisées pour contraindre le modèle de chimie atmosphérique utilisé par la suite.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons le modèle de chimie atmosphérique que nous avons choisi dans le but de mettre en évidence le rôle des différents processus chimiques qui régissent l'évolution des masses d'air boréales transportées au Groenland : la chimie en phase gazeuse ou en phase aqueuse, ou les transferts de phase gaz-liquide-glace. Il s'agit d'un

modèle de boîte, car seul ce type de modèle est capable de rendre compte d'une chimie complexe, laquelle est nécessaire dans le but de répondre à la question posée. Les modifications spécifiques que nous avons apportées à ce modèle sont exposées : élaboration d'un module de calcul de pH, introduction d'un nouveau solveur mathématique, et modification du schéma réactionnel en phase gazeuse.

A ma connaissance, l'évolution chimique de panache de feux le long de leur transport n'a pas encore été modélisée. Ainsi, dans le cinquième chapitre, nous analysons le rôle de la chimie en phase gazeuse durant le vieillissement des panaches de feux de forêts. Les conditions initiales sont définies à l'aide des données de la campagne ABLE-3B et des données physico-chimiques issues des simulations de l'étude météorologique. Nous déterminons ainsi si les conditions de vieillissement des panaches de feu sont caractéristiques et de quelle manière elles diffèrent de celles des masses d'air de bruit de fond. Nous proposons une explication des différentes signatures en nitrate (NO_3^-) mesurées dans les glaces du Groenland. Puis, nous nous focalisons sur les trois espèces chimiques caractéristiques que sont l'acide formique (HCOOH), l'acide acétique (CH_3COOH) et l'ammoniac (NH_3). Nous évaluons l'importance des productions des acides carboxyliques par l'oxydation des hydrocarbures non méthaniques (NMHC_s).

Les analyses des composés solubles dans les neiges et glaces du Groenland montrent une nette influence du pH. C'est pourquoi nous suspectons un rôle important des processus qui ont lieu dans les gouttelettes d'eau nuageuse sur les résultats. Ainsi, le sixième chapitre présente une étude de l'impact des transferts de phase gaz-liquide et de la chimie aqueuse sur les rapports en masse des concentrations de l'acide formique et de l'acide acétique, puis de l'acide formique et de l'ammoniac. A ce stade de l'étude, deux paramètres importants ne sont pas encore contraints : la concentration initiale d'ammoniac (qui n'a pas été mesurée durant la campagne ABLE-3B), et la valeur du contenu en eau liquide des masses nuageuses au Groenland (car très peu de mesures existent). Pour cette raison, nous avons procédé à des études de sensibilité sur ces deux paramètres. Une analyse mathématique de l'expression théorique de ces rapports à l'équilibre de Henry est également réalisée, laquelle permet de généraliser les résultats.

Notons que les mécanismes gérant l'incorporation des espèces chimiques dans la précipitation neigeuse n'entrent pas directement dans le cadre de cette étude. Ces phénomènes complexes et mal connus font l'objet d'un travail complémentaire d'autres membres du LGGE. Dans le septième chapitre, nous montrons comment nous avons extrapolé nos résultats du modèle de chimie atmosphérique à ceux de la glace. Nous expliquons les signatures de feux de forêts mesurées dans les glaces. Nous décrivons comment les enregistrements des événements feux dans la glace nous permettent de contraindre la concentration initiale d'ammoniac et contenu en eau liquide dans les nuages du Groenland, et de déterminer des paramètres physico-chimiques importants concernant l'incorporation des composés chimiques dans la glace.

Chapitre 1

Emissions de la biosphère continentale aux hautes latitudes Nord

1 INTRODUCTION

Les feux tropicaux ont reçu une attention toute particulière de la part des scientifiques à cause de l'importante surface brûlée, et ces régions ont été le lieu d'un grand nombre de campagnes internationales de mesures de terrain. En revanche, la surface brûlée dans les régions boréales est plus faible, bien que les forêts occupent une grande partie de ces territoires, et que ces régions soient propices à la naissance de feux très intenses. Dans l'hémisphère Nord, l'effet de ces feux sur l'atmosphère est comparable à celui des émissions de combustions fossiles des zones industrialisées. L'influence importante du couvert végétal (bilan radiatif, capacité oxydante et acidité de l'atmosphère) sur une atmosphère non soumise aux activités industrielles a conduit la communauté scientifique à se pencher sur le rôle de la forêt dans la ceinture boréale (ABLE-3A, ABLE-3B) (Arctic Boundary Layer Expedition). Ce chapitre résume les caractéristiques des feux de biomasse des zones boréales et tropicales, les processus d'émission, ainsi que le type de combustible de biomasse émis.

2 CARACTERISTIQUES DES FEUX DE BIOMASSE

2.1 LES REGIONS BOREALES

2.1.1 La forêt

La forêt boréale est présente dans une bande circumpolaire ceinturant les zones subarctiques de l'hémisphère Nord, de la Russie, de la Scandinavie et de l'Amérique du Nord. Elle couvre la superficie importante de 12,1 millions de km² (1,21 milliards d'hectares) entre 45 et 70 degrés Nord. Elle représente près de 25 % de la superficie totale arborée, et 38 % avec les forêts tempérées (Seiler et Crutzen, 1980 ; Stocks, 1991). Près des deux tiers de la forêt boréale sont en Russie (790 millions d'hectares) et en Scandinavie (51 millions d'hectares), et le reste au Canada (327 millions d'hectares) et en Alaska (46 millions d'hectares). Ainsi, le Canada et l'Alaska ont la garde d'un tiers de cette ressource naturelle et économique planétaire essentielle (Figure 1.1) :



Figure 1.1. La forêt boréale.

La répartition spatiale de la forêt boréale est grandement fonction des conditions climatiques. Elle se rencontre dans les régions aux hivers longs, très froids et secs, et aux étés courts, modérément chauds et humides qui caractérisent le climat boréal. En dépit de la fraîcheur des températures, de la brièveté de la saison de croissance, et de la pauvreté des sols en éléments nutritifs, la forêt boréale représente une biomasse sur pied importante. Elle influence le climat et joue un rôle considérable sur l'équilibre écologique de la planète.

2.1.2 La forêt au Canada

La forêt boréale canadienne représente environ 10 % des terres boisées de la planète. Elle repose sur les épaules de l'Amérique du Nord, et est le plus vaste biome ou unité biogéographique du Canada. Elle représente 35 % de la superficie totale du Canada et 77 % des forêts canadiennes. Elle forme une ceinture forestière de près de 1000 km de long et de 500 à 600 km de large. Commencant aux territoires du Yukon (frontière nord-ouest avec l'Alaska), elle s'étend jusqu'au sud-est de Terre-Neuve. Bordée au nord par la limite des arbres et la toundra de l'Arctique, elle est cernée au Sud par les forêts subalpines et montagnardes de la Colombie-Britannique, les provinces des Prairies ainsi que les forêts des Grands Lacs et du Saint-Laurent en Ontario et au Québec (Figure 1.2) :



Figure 1.2. Les écosystèmes forestiers du Canada.

2.1.3 La végétation

La forêt boréale est un écosystème complexe dont les arbres sont l'élément le plus important (Figure 1.3). Sa végétation est dominée par des conifères à feuilles aciculaires : épinettes (l'épinette blanche (*Picea glauca*), l'épinette noire (*Picea mariana*)), sapins (le sapin baumier (*Abies balsamea*)), mélèzes (le mélèze laricin (*Larix laricina*)), pins (le pin gris (*Pinus banksiana*)). Elle compte aussi plusieurs essences de feuillus résistants au froid, dont le bouleau (le bouleau à papier (*Betula papyrifera*)), le peuplier (peuplier baumier (*Populus balsamifera*) et peuplier faux-tremble (*Populus tremuloides*)), le saule (*Salix*), l'aulne (*Alnus*) et le sorbier (*Sorbus*). Globalement, elle est composée de 67 % de résineux, 15 % de feuillus et 18 % de peuplements mixtes. Même si toutes ces essences et leur cortège d'arbustes, de plantes herbacées, de mousses, de lichens et de champignons se retrouvent dans l'ensemble de la forêt boréale, la composition végétale de la forêt varie beaucoup d'une région à l'autre, du Nord au sud et de l'Est à l'Ouest. La forêt boréale se subdivise en deux grandes bandes

transcontinentales ayant à peu près la même superficie : la forêt ouverte sub-arctique à lichens et la forêt dense à canopée fermée. Cette importante subdivision « méridienne » de la forêt est la traduction d'une chute progressive de la température du sud vers le nord.

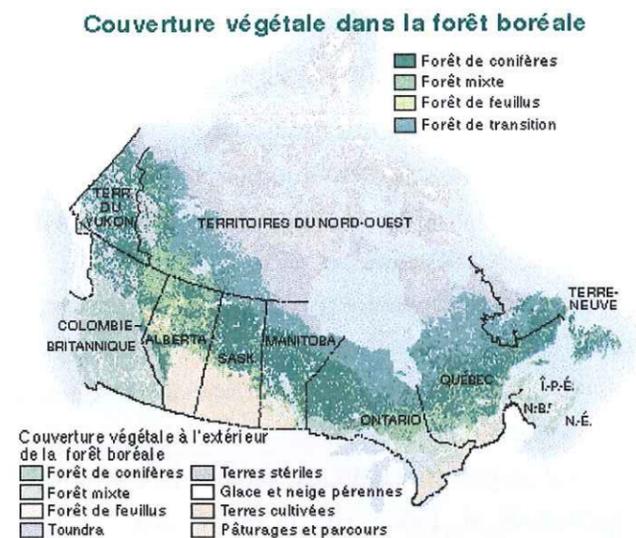


Figure 1.3. La couverture végétale de la forêt boréale du Canada.

2.1.4 Les feux de biomasse.

Des perturbations naturelles influent sur la diversité de la forêt boréale. Les incendies, les glaciations, les épidémies d'insectes (comme la « tordeuse » des bourgeons de l'épinette), les maladies s'abattent à des endroits et à des moments différents. Ces phénomènes engendrent une mosaïque de peuplements aux diverses caractéristiques (âge des arbres par exemple). Après les insectes, les feux qui sévissent principalement pendant les mois estivaux, constituent l'élément le plus dévastateur de la forêt boréale. Ces phénomènes naturels sont, et ont été de tout temps, un facteur essentiel de l'équilibre écologique de la forêt. Le feu fait partie intégrante du cycle de vie de l'écosystème boréal, et il est à la fois source de régénération et de destruction. Le cycle naturel des feux (temps nécessaire pour brûler toute la superficie d'une région) au Canada est d'environ 100 ans à l'Est, et 200 ans à l'Ouest qui est une région plus humide. Mais, dans le Nord du pays, les cycles peuvent être beaucoup plus longs (400-500 ans).

Les basses températures ralentissent la vitesse de décomposition de la matière organique morte, et la biomasse peut donc s'accumuler de manière durable au sol. La végétation de surface, le bois mort, la litière et l'humus vont constituer des combustibles abondants pour les feux de forêt boréaux. En été, on rencontre deux types de paysages forestiers : l'un plutôt sec, où les incendies peuvent facilement se propager, et l'autre plutôt humide, où des feux potentiels nécessitent une sécheresse extrême, mais où la quantité de biomasse à consumer est plus abondante. La présence de l'un ou de l'autre de ces paysages est fortement liée à la topographie qui permet ou non l'écoulement rapide de l'eau de la fonte des neiges au printemps.

Si 0,5 % des forêts tempérées et boréales brûlent annuellement (Stocks, 1991), le feu est aussi un facteur de renouveau, et joue un rôle important dans la régénération d'un grand nombre d'arbres. A elle seule, la foudre est la cause d'environ 35 % des feux et de 85 % de la surface totale brûlée annuellement car les éclairs sévissent principalement dans des lieux retirés de la forêt, très peu accessibles par l'homme. Les incendies d'origine anthropique sont plus nombreux, mais représentent une superficie brûlée moins importante : environ 58 % des feux, pour 15% de la surface totale brûlée.

Au Canada, on compte chaque année environ 9000 incendies de forêt, dont la plupart ne détruisent que quelques hectares (Figure 1.5). Par contre, certains d'entre eux sont immenses, faisant rage pendant des semaines et détruisant 100000 hectares et plus (Figure 1.4). Chaque année, 2 à 3% des feux dépassent les 200 hectares, et représentent 97 à 98 % de la biomasse brûlée (Stocks, 1991). En moyenne, 2 millions d'hectares de forêt sont brûlés chaque année, et ceci, presque entièrement dans la forêt boréale (les feuillus de l'est du pays et la forêt pluviale de la côte du Pacifique sont presque à l'abri des incendies). L'année 1990, en raison des conditions météorologiques particulières, seulement 0,9 million d'hectares de forêt ont brûlé au Canada (Shipham et al. 1994), soit la moitié des 2 millions moyens (Stocks, 1991). Cette même année (1990), en Alaska, plus de 1,3 millions d'hectares ont brûlé, ce qui représente la plus grande superficie brûlée des 50 dernières années, et le double de la surface moyenne brûlée annuellement (0,6 millions d'hectares) (Alaska Fire Service, 1991). Il existe une très grande variabilité inter annuelle de la surface brûlée. Par exemple, en 1989, la surface brûlée en Alaska a été 45 fois plus faible qu'en 1990, et la surface brûlée au Canada 8,5 fois plus grande.

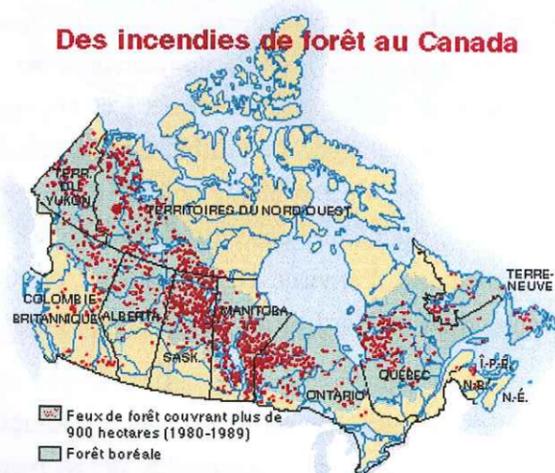


Figure 1.4. Feux « Canadiens » dont la superficie excède les 900 hectares (1980-1989) (atlas.gc.ca/legacy/schoolnet/issues/borealnet/g_disturb/firemapf.htm)

Les événements de feux et la superficie brûlée sont principalement gouvernés par les conditions climatiques, et la politique de protection adoptée. Au début du XX^{ème} siècle (de 1930 à 1960), on répertoriait annuellement environ 6000 feux dans les forêts canadiennes (Figure 1.5). Mais depuis, chaque année, les services forestiers du Canada comptent environ 10000 incendies de forêt. Le nombre de feux est relativement constant avant les années 60, et augmente depuis (Figure 1.5), alors que la surface brûlée diminue jusqu'en 1960 et augmente

ensuite (Figure 1.6 et Figure 1.5). Celle-ci augmente surtout dans les années 80 et 90 (Figure 1.6), ce phénomène étant le résultat de la réponse de la forêt aux conditions météorologiques qui ont favorisé les événements de feux (Stocks, 1990). Il s'agit en fait d'une réponse climatique, comme le suggèrent Flannigan et Van Wagner (1991) (paragraphe 2.1.5). Cette augmentation du nombre de feux reflète aussi l'augmentation de la population et de l'utilisation de la forêt, ainsi que l'amélioration de la capacité à détecter des feux. Pendant la majeure partie du XX^{ème} siècle, le Canada s'est efforcé de protéger la forêt du feu, et a lutté contre tous les incendies que leurs équipes d'intervention pouvaient atteindre. De nos jours, pour des raisons autant économiques qu'écologiques, seule la protection des biens ayant la plus grande importance commerciale est la priorité des pompiers forestiers. Lorsqu'un incendie ravage une région dont l'accès est trop difficile, ils laissent la nature suivre son cours. C'est aussi une des raisons pour laquelle la superficie brûlée de forêt a augmenté ces dernières années comme le montrent la Figure 1.6 et la Figure 1.5.

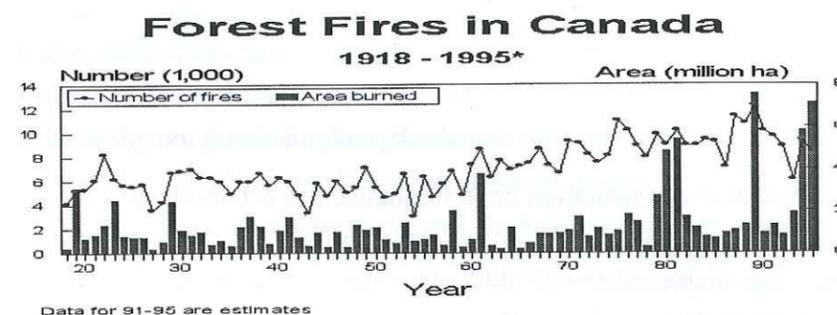


Figure 1.5. Nombre de feux et superficie brûlée au Canada (moyenne annuelle) (1900-1995) (Stocks).

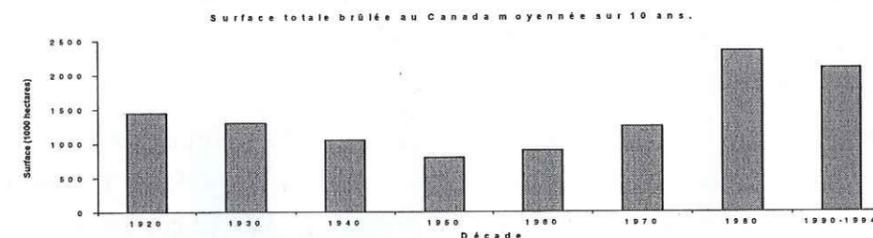


Figure 1.6. Surface brûlée au Canada (moyenne sur 10 ans), (Stocks, IPCC, 1994).



Figure 1.7. La surface brûlée, au Canada, pour les 10 années du XX^{ème} siècle les plus propices aux feux.

2.1.5 Les feux boréaux et le climat

Les forêts représentent un facteur clé des tentatives de réduction des effets anthropiques sur le climat en absorbant le gaz carbonique de l'atmosphère et émettant de l'oxygène. Mais par ailleurs, les feux peuvent avoir des impacts environnementaux

importants. Par exemple, si le climat se réchauffe en réponse à l'augmentation des gaz à effet de serre, nous pouvons supposer que la surface brûlée ou le nombre de feux augmenteront. Cette augmentation sera accompagnée de celle des émissions par les feux d'espèces chimiques réactives (dont des gaz à effet de serre), ainsi que d'une perturbation de la capacité oxydante de l'atmosphère et de la teneur en aérosols. Les simulations des modèles de circulation générale (MCG) suggèrent qu'une modification de la température et de l'humidité des sols, liée à l'augmentation de l'effet de serre, fera augmenter notablement la fréquence et l'intensité des feux. Ainsi, Flannigan and Van Wagner (1991) suggèrent que dans le cas d'un doublement de la concentration en CO₂, le réchauffement induirait une sécheresse et une augmentation de 40-50% des feux de forêt au Canada. Weber et Stocks (références incluses, 1998) suggèrent que le réchauffement du climat aurait 3 types d'impacts sur la forêt et les feux boréaux :

Il pourrait provoquer une réduction de la diversité des plantes et des animaux, et une dégradation de l'écosystème boréal. La végétation résultante serait alors caractérisée par une augmentation d'espèces à feuilles caduques, lesquelles doubleraient l'intensité des feux. La modification de l'intensité des feux au Canada dépendra de la région géographique.

Il générerait une augmentation de la fréquence des éclairs de 30 à 40 %, entre 50 et 70 °N de latitude. Les simulations de l'impact sur le climat d'un doublement de CO₂ suggèrent, aux Etats Unis, une augmentation de 44% des feux provoqués par les éclairs, ainsi qu'une augmentation de 78 % de la surface brûlée.

Il modifierait la gravité des feux. Un doublement de CO₂ engendrerait une augmentation de la saison des feux de 22 % (30 jours) au Canada, et peut-être une augmentation similaire de la surface brûlée.

L'histoire montre de même que les plus grandes surfaces brûlées sont principalement observées les années d'intense sécheresse (Figure 1.7 et Figure 1.5), et que la quantité de surface touchée par les feux de forêts augmente au Canada, surtout ces 20 dernières années. Mais comme nous l'avons noté, l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère n'en est probablement pas l'unique raison (politique de protection des feux).

2.2 LES REGIONS TROPICALES

2.2.1 La végétation

Sous les tropiques, on rencontre essentiellement deux types de végétation : la forêt et la savane. La forêt tropicale est dense, située environ entre 10° Sud et 10° Nord de latitude et couvre une superficie similaire à celle des forêts boréales de 14,4×10⁶ km² (Lanly, 1982), ce qui représente environ 45 % de la superficie totale arborée. Cette forêt est sous l'influence de masses d'air océaniques, et, en dehors des saisons sèches (moins de 2 mois), l'atmosphère, ainsi que les sols y sont très humides, avec en surface une faible quantité de matière organique déposée. Ces forêts sont donc peu soumises aux feux naturels. La superficie de la savane est légèrement supérieure à celle de la forêt boréale, et à celle de la forêt tropicale : 15,3×10⁶ km² (Lanly, 1982). Elle est constituée d'un tapis plus ou moins continu de hautes

herbes, d'arbustes et d'arbres. Présente dans des régions où les saisons sèches sont plus longues que celles des forêts (jusqu'à huit mois), elles brûlent régulièrement tous les 1 à 3 ans.

2.2.2 Les feux de biomasse

Dans ces régions, les combustions dominantes sont les feux de savanes et de forêts, les feux agricoles, et l'utilisation de du feu en tant que producteur d'énergie, c'est à dire le bois, le charbon, les résidus agricoles, et les déjections animales (Crutzen et Andreae, 1990, Andreae, 1991, Delmas et al. 1995b). Les combustions de résidus agricoles sont souvent pratiquées soit dans le but de faciliter la récolte, soit dans le but de régénérer les sols (Andreae, 1991). Les combustions de forêts et de savanes peuvent être naturelles (éclairs), mais dans la plupart des cas, elles restent générées par l'activité humaine. Par exemple, on peut citer la libération des terres pour l'agriculture, le pâturage, ou pour faciliter la chasse (en supprimant les mauvaises herbes et les broussailles), pour lutter contre les animaux nuisibles ou les insectes (Andreae, 1991).

L'Afrique est le continent le plus concerné par les combustions de biomasse. En effet, environ 50 % (soit 7,65×10⁶ km²) de la savane africaine brûlent pendant la saison sèche (Hao et al. 1990, 1994), et les populations utilisent du bois (population rurale) et du charbon (population urbaine) tout au long de l'année pour faire la cuisine ou pour se chauffer. La répartition géographique des surfaces brûlées dans les régions tropicales selon la biomasse est représentée par la Figure 1.8.

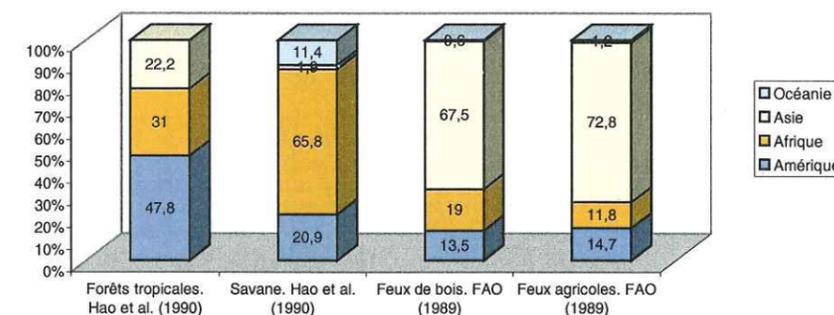


Figure 1.8. Part relative (%) des différents feux de biomasse dans les régions tropicales, d'après Andreae (1991).

2.3 LES FEUX BOREAUX ET LES FEUX TROPICAUX

La contribution relative des feux boréaux et tropicaux à la globalité des feux est représentée à l'aide du Tableau 1.1 et de la Figure 1.9. Il brûle annuellement une surface d'environ 5,4×10⁶ km² dans les régions tropicales, environ 48×10³ km² dans les régions tempérées, et 12×10³ km² dans les régions boréales. Les feux tropicaux (forêts plus savanes) représenteraient 53 à 80 % de la biomasse totale brûlée annuellement. Cela est en accord avec Crutzen et Andreae (1990) et Lobert et al. (1990) qui concluent que les émissions des feux de biomasse tropicale sont responsables de plus de 80 % des émissions des feux de biomasse globales. Les feux de forêts tropicales représenteraient 20 à 35 % de la biomasse totale brûlée annuellement, et les feux boréaux 3 à 4 %. Cela est en accord avec Blake et al. (1994) qui

soulignent que seulement 1,5 % des émissions globales des feux de biomasse proviennent des régions circumpolaires. Ainsi, les émissions des feux boréaux dans l'atmosphère globale sont relativement beaucoup plus faibles que celles des feux des régions tropicales.

	Surface (10 ⁶ km ²)	Surface brûlée par an (10 ³ km ²)	Fraction consommée par an (%)
Forêts tropicales	15	90	0,6
Savanes humides	9	5400	60
Forêts tempérées	12	48	0,4
Forêts boréales	12	12	0,1
Terres cultivées	14	7000	50

Tableau 1.1. Estimations des quantités de biomasse brûlée dans les principaux écosystèmes. D'après Cachier, (1992).

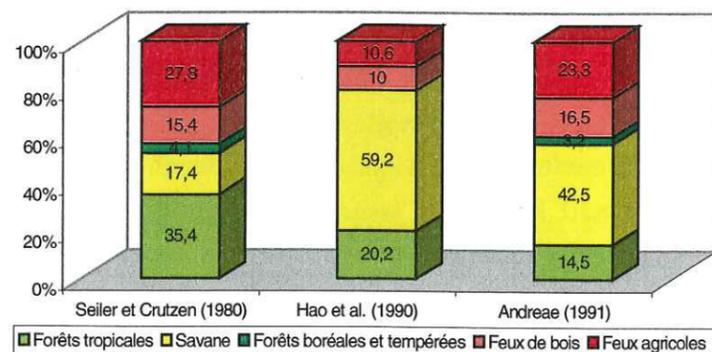


Figure 1.9. Estimation globale annuelle (en pourcent), de la quantité de biomasse brûlée, relativement aux quantités totales brûlées dans le monde, d'après Andreae (1991).

2.4 CONCLUSION

Les forêts tempérées et boréales représentent 38 % de la superficie totale arborée (Seiler et Crutzen, 1980), dont environ 0,5 % brûle annuellement (Stocks, 1991). En terme de matière sèche brûlée, cela représente environ 3,2 % de la masse totale mondiale brûlée annuellement, toutes sources de combustion de biomasse confondues (Andreae, 1991). En fait, la contribution des composés émis par les feux boréaux à l'atmosphère globale est variable, et est comprise entre 2 et 25 % selon les années. Cette valeur semble faible, relativement à la contribution des feux de savane (42,5 %) et des feux de forêts tropicales (14,5 %). Mais, comme le souligne Levine et al. (1995), il ne faut pas sous estimer cette valeur, et les émissions atmosphériques des feux de forêts boréales doivent être incluses dans le bilan global des espèces. En effet, la forêt boréale (12 millions km²) est moins importante que la forêt tropicale (14,4 millions km²) et la savane (15,3 millions km²). Ainsi, on a longtemps cru qu'elle ne contribuait pas significativement aux bilans globaux. Cependant, en 1987, les feux de Chine et de Sibérie ont contribué jusqu'à 20 % du dioxyde de carbone, 36 % du monoxyde de carbone, et 69 % du méthane produit par les feux de savanes.

3 EMISSIONS PAR LES FEUX ET IMPACT ATMOSPHERIQUE

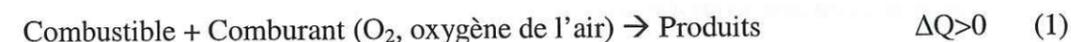
Dans ce paragraphe, je décrirai tout d'abord les mécanismes des feux qui aboutissent à l'émission de composés chimiques dans l'atmosphère, puis, les espèces chimiques émises, ainsi que les quantités émises relativement à leur bilan global. Pour terminer, je soulignerai les caractéristiques essentielles qui différencient la signature chimique des panaches de feux par rapport au bruit de fond dans les régions boréales.

3.1 MECANISMES DES FEUX

La combustion de la biomasse est un ensemble de processus complexes et interdépendants. La réaction de combustion est une réaction exothermique entre le combustible et l'oxygène de l'air produisant des produits gazeux, liquides, et solides. C'est un processus chimique, contrairement à la propagation de la flamme, qui consiste en une diffusion des combustibles et des oxydants. L'énergie engendrée peut produire des colonnes de convection susceptibles de transporter les produits solides de combustion jusqu'à une altitude d'environ 6000 m (Radke et al. 1991 ; Lefer et al. 1994) ou au moins à une altitude supérieure à 3000 m (Andreae et al. 1988 ; Shipham et al. 1992).

3.1.1 Description physique du phénomène

Une réaction de combustion peut se schématiser comme il suit :



Le combustible est d'abord mis en contact avec une source de chaleur (*phase d'allumage*). A température ambiante, si le combustible est de la biomasse, la réaction (1) n'est pas spontanée. La combustion est initiée par une décomposition thermique du combustible (*la pyrolyse*). Par exemple, dans le cas du bois, ces constituants internes sont très rapidement « craqués » pour former des composés volatils (puis du charbon et des goudrons). Si la stœchiométrie des réactifs (1) est respectée, alors les composés libérés se mélangent à l'air pour donner naissance aux flammes (*phase flamme*). Lorsqu'un des deux réactifs (1) est présent en quantité insuffisante, un procédé de combustion lente (*phase fumée*) apparaît. Quand le flux gazeux produit par la pyrolyse diminue, l'oxygène de l'air atteint le charbon superficiel (cas du bois) et l'oxyde (*phase d'incandescence*), et ce, jusqu'à la *phase d'extinction*. Ces différentes phases de la combustion sont contrôlées par trois processus : les transferts thermiques, les réactions chimiques, et les transferts de matière. La cinétique de chacun de ces processus détermine la cinétique globale et l'efficacité de la combustion, le processus le plus lent imposant sa vitesse à l'ensemble du phénomène.

3.1.1.1 L'allumage.

L'ignition est la phase de combustion qui permet au processus de devenir exothermique et de s'auto-entretenir. La chaleur émise est transférée essentiellement vers la surface du combustible, par rayonnement, puis par conduction à l'intérieur du solide. Jusqu'à la température de 100-120°C, on observe tout d'abord un processus de séchage du

combustible. Le temps d'ignition dépend principalement de l'intensité du rayonnement, du temps d'exposition, et du taux d'humidité du combustible.

3.1.1.2 La pyrolyse

Ce n'est pas une phase de combustion à part entière. Elle intervient principalement lors des phases flammes et fumées. Après séchage du combustible, vers 120-200°C, quand une part suffisante d'eau est éliminée, le processus de pyrolyse démarre. Il s'agit d'une réaction de dégradation thermique qui provoque la rupture des liaisons moléculaires, ainsi que la libération des composés volatils et inflammables. Ce processus reste endothermique jusqu'à ce que la température de surface atteigne environ 200-250°C. A ces températures, la combustion produit assez de chaleur pour entretenir les réactions de rupture. La combustion devient exothermique et s'auto-entretient.

3.1.1.3 La phase flamme

Vers 300°C, les émissions volatiles issues de la pyrolyse (émissions primaires) se mélangent avec l'air pour former les flammes. Les flammes représentent la partie visible du volume réactionnel dans lequel les composés volatils sont oxydés par l'oxygène de l'air.

3.1.1.3.1 Transferts de chaleur

Un transfert de chaleur s'effectue de la flamme vers le combustible qui induit une décomposition et/ou une évaporation produisant ensuite un flux de combustibles gazeux vers la flamme. Ceux-ci vont alors brûler, ce qui produira à nouveau de la chaleur, et c'est ainsi que la combustion s'entretient. Les échanges de chaleur et de matière qui se produisent à la surface d'un solide lors de sa combustion sont représentés schématiquement sur la Figure 1.10.

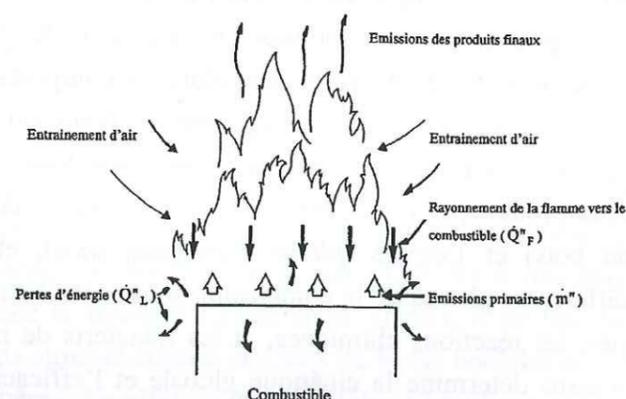


Figure 1.10. Représentation schématique des processus d'échanges de masse et de chaleur à la surface : m'' est la vitesse de perte de masse surfacique, Q_F est le flux de chaleur provenant de la flamme, et Q_L représente les pertes de chaleur exprimées comme un flux à travers la surface du combustible.

3.1.1.3.2 La propagation des flammes

Elle peut-être décrite comme une série d'allumages successifs. Les couches internes du combustible sont atteintes petit à petit, et les processus de séchage, de pyrolyse et d'inflammation se propagent de couche en couche. La taille des flammes dépend du débit de pyrolyse : plus il est important, plus les espèces sont susceptibles de réagir avec l'oxygène, et plus le volume réactionnel est grand. Ainsi, la combustion est favorisée par les phénomènes

qui améliorent le mélange air/combustible. Le vent, en plus d'assécher le combustible, peut considérablement augmenter la combustion et provoquer une propagation horizontale et rapide des flammes.

3.1.1.4 La phase d'incandescence

Durant la pyrolyse, la décomposition du combustible entraîne la formation de composés (par exemple du goudron et du charbon) qui recouvrent peu à peu la surface du combustible. Généralement, le flux de pyrolyse gazeux empêche l'oxygène d'arriver au contact de la surface du combustible. A partir de 500°C, le flux gazeux produit par la pyrolyse diminue, et l'oxygène atteint le charbon superficiel et l'oxyde. La manifestation visible de ce phénomène est la braise. Ensuite, si le débit de pyrolyse est suffisant relativement à la quantité d'oxygène, la chaleur libérée durant la phase d'incandescence permet la réinflammation du combustible, sinon la phase fumée s'amorce.

3.1.1.5 La phase fumée

Cette phase est très peu exothermique, elle est caractérisée par un faible débit de pyrolyse, dû à de faibles températures. Le processus de combustion fumée s'amorce lorsque les matériaux (les troncs d'arbre, par exemple) sont pauvres et carbonisés. Si les matériaux ont une surface assez grande pour assurer une propagation suffisamment rapide (et ainsi excéder les pertes de chaleur), et sont assez poreux pour qu'un apport d'oxydants puisse se produire, alors la phase fumée pourra durer longtemps. La vitesse de propagation typique d'une combustion fumée est de l'ordre de 0.1 à 10 cm.s⁻¹ (Simmons, 1995, références incluses). Cette phase est caractéristique des feux dits couvants. C'est essentiellement ce type de feux qui sévit au Nord Canada. Une nouvelle phase flamme peut s'initier, mais les processus qui entrent alors en jeu sont peu connus (Simmons, 1995).

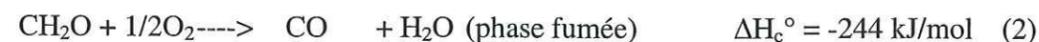
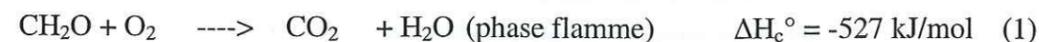
3.1.1.6 L'extinction

L'extinction naturelle intervient lorsque tout le combustible est brûlé. Un refroidissement par le vent (la perte de chaleur provoquée peut arrêter momentanément les flammes) ou un apport d'eau (la vaporisation de l'eau demandant un apport de chaleur trop important) peuvent également provoquer l'extinction.

3.1.2 Description chimique du phénomène

Une fois développé, le feu approche un état où les différents processus en jeu s'équilibrent. Mais avant d'atteindre cet équilibre, différentes phases de combustion ont eu lieu. La période initiale de combustion que l'on assimilera ici à la phase flamme, est suivie d'une deuxième phase de combustion, assimilée à la phase fumée. La phase flamme et la phase fumée sont représentées schématiquement à l'aide des réactions (1) et (2) ci-dessous, le formaldéhyde (CH₂O) représentant la composition moyenne des matériaux biologiques. Ces deux phases sont plus ou moins longues, suivant la composition du combustible, et les conditions externes : quantité d'oxygène, conditions météorologiques, etc. Ces deux réactions ont lieu dans les deux phases, mais l'une est prépondérante par rapport à l'autre dans la phase concernée. En cas de conditions extrêmes, une des deux phases peut être inexistante. Par

exemple, lors de la fabrication du charbon de bois, la phase flamme est inexistante : on favorise la réaction de pyrolyse en supprimant l'apport d'oxygène. Ainsi, le produit formé contient principalement du carbone. La valeur du rapport des concentrations de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone ($[CO]/[CO_2]$) permet de caractériser la phase de combustion.



La phase flamme (réaction (1)) est une combustion complète d'hydrocarbures. Les produits de réaction sont un mélange de composés à faible poids moléculaire, en majorité des oxydes de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre, et du phosphate. Elle est bien oxygénée et conduit à la formation finale de vapeur d'eau et de CO_2 (composé pour lequel le carbone atteint son degré d'oxydation maximum), lequel est émis dans des proportions élevées relativement au CO. Les enthalpies des réactions (1) et (2) montrent que la combustion complète est environ deux fois plus exothermique que la combustion incomplète.

Lorsque le feu prend de l'ampleur, les processus de combustion deviennent déficients en oxygène à cause de l'augmentation de la production de particules et d'hydrocarbures saturés. Au cours de feux réels, la combustion complète est suivie d'une combustion incomplète, peu oxygénée, laquelle conduit à la formation de quantités significatives de fumées et de CO, le carbone n'étant cette fois pas totalement oxydé : la phase fumée (réaction (2)). Relativement à la phase flamme, la phase fumée est caractérisée par une faible efficacité de combustion, par des fumées plus blanches et par un fort facteur d'émission de particules. Les études en chambre de combustion (Lobert et al. 1991), ainsi que les mesures de terrain, (Susott et al. 1991 ; Cofer et al. 1989 ; Laursen et al. 1992) ont montré que c'est au cours de la phase fumée que la majorité des gaz réduits (tels que le méthane (CH_4), les hydrocarbures non méthaniques (NMHCs), l'hydrogène (H_2) et l'ammoniac (NH_3), etc.) sont émis, comme le montre le Tableau 1.2 :

Espèce chimique	CO_2	CO	CH_4	C_5H_8 (isoprène)	NMHC _s (de C_2 à C_8)	NH_3
Fraction (%)						
Combustion complète	63	16	27	21	33	15
Combustion incomplète	37	84	73	79	67	85

Tableau 1.2. Rapport d'émission des principaux gaz réduits dans chacune des phases de combustion. D'après Lobert et al. (1991) (étude en laboratoire).

3.2 IMPACT CLIMATIQUE ET CHIMIQUE

Des études effectuées à grande échelle ont montré que lorsque les feux de biomasse sont importants, ils affectent le réservoir atmosphérique global et l'environnement (Laursen et al. 1992 ; Prinn, 1991 ; Crutzen, 1979, 1985 ; Greenberg et al. 1984 ; Delmas, 1982 ; Seiler and Crutzen, 1980). Ils contribuent au bilan global de certaines espèces clés de la chimie atmosphérique en émettant de grandes quantités d'espèces réactives (telles que des hydrocarbures, des oxydes d'azote (NO_x), des gaz à effet de serre, des gaz acides (acides

carboxyliques), et des aérosols), et en modifiant la capacité oxydante (Tableau 1.3). Les feux de forêts représentent ainsi un des processus les plus importants pour la chimie atmosphérique en région tropicale (Lee et al. 1997). Lors du développement d'épisodes de brouillards photochimiques en sites urbains, des constituants similaires à ceux des feux de biomasse sont émis (hydrocarbures et oxydes d'azote (NO_x)), et dans certains cas, les émissions dues aux feux sont comparables aux émissions anthropiques (Crutzen et al. 1979).

Espèces chimiques	Toutes sources (Tg élément/an)	Feux de biomasse (Tg élément/an)	Contribution relative des feux de biomasse (%)	Références
Dioxyde de carbone CO_2 (combustion globale)	8700 ^a	3500	40	Bolin et al. (1986)
Monoxyde de carbone CO	2250 (1800-2700)	500 (300-700)	22	IPCC, (1995)
Méthane, CH_4	535 (410-660)	40 (20-80)	8	IPCC, (1995)
NMHC _s	100	24	24	Ehhalt et al. (1986)
Oxyde nitreux, N_2O	14,7	0,5 (0,2-10)	3	IPCC, (1995)
Oxydes d'azote, NO_x	52,5	8	15	IPCC, (1995)
Ammoniac, NH_3	53,6	5,9	11	Reiner et al. (1999)
Dioxyde de soufre, SO_2	150	2,8	2	Andreae (1990)
Sulfure de carbonyle, COS	1,6	0,075	5	Andreae et Crutzen (1997)
CH_3Cl	2,3	0,51	22	WMO (1985)
Acétone, CH_3COCH_3	40 – 60	8 – 13	21	Seinfeld (1999)
Hydrogène, H_2	75	19	25	Conrad et Seiler (1986)
Ozone, O_3	1100	420	38	Crutzen (1988)
TPM ^d	1530	104	7	Peterson and Junge (1971)
POC ^e	180	69	39	Duce (1978)
Ec ^f	<22	19	>86	Turco et al. (1983)

Tableau 1.3. Les émissions globales des feux de biomasse, et leur contribution aux émissions globales (feux de biomasse inclus) d'après Andreae (1991), et IPCC (1994).

^a feux de biomasse plus combustibles fossiles.

^e carbone organique particulaire

^d Matière particulaire totale

^f carbone élémentaire

3.2.1 Les gaz à effet de serre

3.2.1.1 Emissions

Crutzen et al. (1989) suggèrent que 90% du carbone du bois brûlé forme du CO_2 . Mais les feux émettent aussi de la vapeur d'eau (H_2O), et ils sont responsables d'environ 10% des émissions globales de méthane (CH_4) et de protoxyde d'azote (N_2O), ainsi que de 40% de la production globale d'ozone (O_3) (pas d'émission directe par les feux) et de gaz carbonique (CO_2) (Levine, 1991) (Figure 1.11 et Tableau 1.3). Ces gaz influencent fortement le bilan radiatif (Figure 1.12).

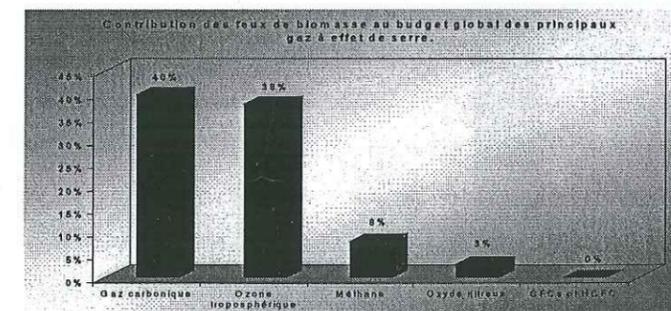


Figure 1.11. Contribution des feux de biomasse au bilan global des principaux gaz à effet de serre (d'après Andreae, 1991).

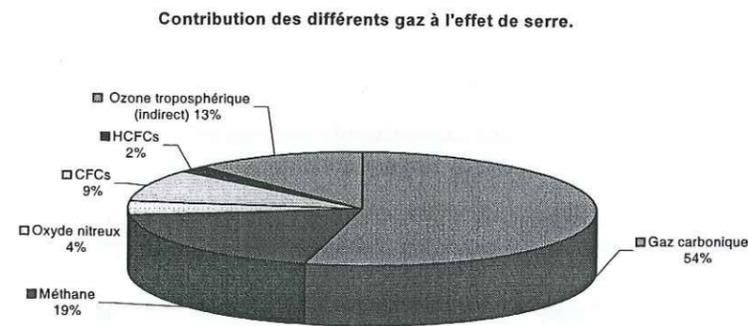


Figure 1.12. Contribution des différents gaz à effet de serre (estimation personnelle à partir de Shine et al. 1999, et de l'IPCC, 1995 (pour les HCFCs et les CFCs))

3.2.1.2 Impact climatique

La contribution des feux de biomasse à l'effet de serre est représentée en Figure 1.13. A lui seul, le CO₂ contribue pour 54 % à l'effet de serre total (Figure 1.12), dont 22 % provient des feux de forêts (Figure 1.13). Les quantités importantes de CO₂ émises par les feux n'influencent pas nécessairement son bilan atmosphérique global, car le CO₂ émis par les feux de savane est réincorporé par la végétation, environ un an après, au cours du cycle de croissance suivant. En revanche, la déforestation contribue directement à l'effet de serre (600 tonnes/ha de CO₂ sont stockées dans les forêts tropicales, et ne pourront être réintégrées par la végétation qui renaîtra au même endroit) (Andreae, 1991).

Le CH₄ contribue pour 19 % de l'effet de serre total (Figure 1.12), dont 1,5 % provient des feux de biomasse (Figure 1.13). N₂O contribue à 4 % de l'effet de serre total (Figure 1.12), dont 0,4 % provient des feux (Figure 1.13). Son long temps de vie (150 ans) lui permet de gagner la stratosphère où son oxydation conduit à la formation du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂). Ces deux gaz provoquent une destruction catalytique de O₃ à des altitudes supérieures à 25 km et à une production de O₃ à des altitudes inférieures (Crutzen et al. 1979). Le CH₄ et le N₂O influent sur la concentration de O₃ stratosphérique. O₃ contribue à 13 % de l'effet de serre total (Figure 1.12), dont 5 % provient des feux de biomasse (Figure 1.13).

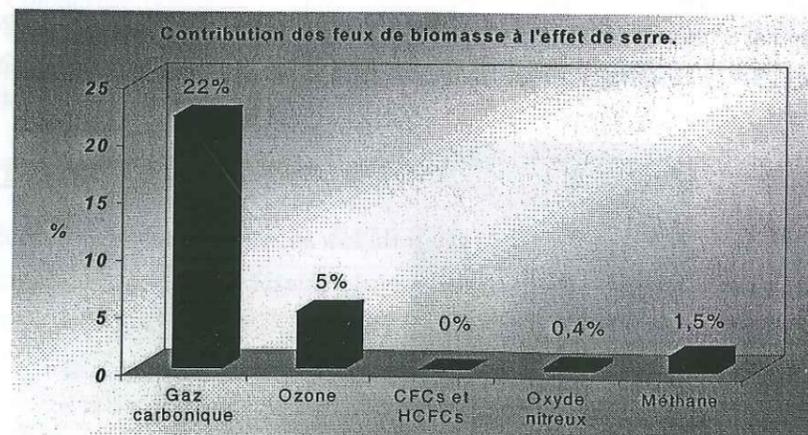


Figure 1.13. Contribution des feux de biomasse à l'effet de serre (estimation personnelle d'après IPCC 95 et Andreae, 1991).

3.2.2 La matière particulaire : les aérosols de combustion

3.2.2.1 Emissions

De grandes incertitudes subsistent quant à la quantité totale d'aérosols émise par les feux de biomasse (104 à 450 Tg/an de matière particulaire (Andreae, 1991), flux de 10¹⁹ à 10²² CCN.s⁻¹ (CCN : Cloud Condensation Nuclei) (Radke et al. 1991) et à leur spéciation. La matière particulaire émise est constituée de composés organiques, de carbone suie, de carbone particulaire, de carbone soluble, et de composés inorganiques (tels que le carbonate de potassium (K₂CO₃) et la silice (SiO₂)) (Andreae, 1991). Les aérosols solubles dans l'eau, formés dans les panaches seraient le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), le sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄), le bisulfate d'ammonium (NH₄HSO₄), et le formiate d'ammonium (NH₄CO₂H). Le mode d'accumulation (diamètre entre 0,2 et 2 μm) domine la masse totale de particules émises (Radke et al. 1991). Le diamètre des particules submicroniques émises augmente avec l'âge du panache de feu : les teneurs en particules fines (diamètre <0,2 μm) décroissent avec le temps au profit des plus grosses particules (mode d'accumulation) (Radke et al., 1995).

3.2.2.2 Impact climatique

L'effet des émissions d'aérosols par les feux sur le climat est important (Cachier, 1992). Ils affectent le bilan radiatif de l'atmosphère par diffusion et absorption du rayonnement solaire (effet direct). Suivant leur nature, ils peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation, et influencer ainsi l'albédo des nuages (effet indirect). La valeur de l'albédo des panaches de feu eux mêmes est très variable selon la végétation et la phase de combustion, et vaut en moyenne 0,83±0,11 (Radke et al. 1991).

3.2.3 Autres gaz traces

3.2.3.1 Emissions

Lors de la combustion incomplète, les feux contribuent pour 24 % aux émissions globales de certains hydrocarbures non méthaniques (NMHCs), ainsi que pour 8 % du méthane (CH₄), 25 % de l'hydrogène (H₂) (Laursen et al. 1992), 22 % du monoxyde de carbone (CO), 15 % des oxydes d'azotes (NO_x), et 11 % de l'ammoniac (NH₃) (Tableau 1.3). Une grande incertitude existe cependant sur la contribution réelle des feux aux émissions globales de NH₃. Selon Radke et al. (1991), les feux de biomasse sont à l'origine de plus de 50 % des émissions globales de NH₃, alors que les études en chambre de combustion de Lobert et al. (1991) suggèrent que les feux de biomasse ne sont responsables que de 5 % des émissions globales de NH₃. On observe aussi la présence de composés partiellement oxygénés tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides organiques (Greenberg et al. 1984), de chlorure de méthyle (CH₃Cl), de bromure de méthyle (CH₃Br), de cyanure d'hydrogène (HCN), du sulfure de carbone (COS), du dioxyde de soufre (SO₂), etc.. Les hydrocarbures non-méthaniques émis sont principalement constitués d'éthylène C₂H₄ (39% en volume), d'éthane C₂H₆ (26%), de propane C₃H₈ (10%), de propylène C₃H₆ (10%), de benzène C₆H₆ (4%) et de toluène C₇H₈ (1%) (Greenberg et al. 1984).

3.2.3.2 Impact chimique

Les NO_x ont un impact important sur le budget de l'ozone. En présence de concentrations élevées en NO_x (cas des panaches de feux de biomasse tropicaux), l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et de gaz réduits (hydrocarbures non méthaniques (NMHCs), et méthane (CH_4)) conduit à la formation d'ozone (Crutzen, 1987) et de radicaux hydroxyyles (OH^\cdot). Cela contribue à renforcer la capacité oxydante de l'atmosphère.

Un autre produit important de l'oxydation des NO_x est le PAN (nitrate de peroxy-acétyle : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NO}_2$). La principale destruction de PAN est sa décomposition thermique, laquelle reforme le radical peroxy-acétyle et le dioxyde d'azote. La constante de cette réaction est très dépendante de la température. Ainsi, le temps de vie du PAN, relativement à sa décomposition thermique, est d'environ 30 minutes à 25°C et 8 heures à 0°C . Dans la haute atmosphère, cette durée de vie atteint quelques mois. Par conséquent, le PAN se comporte comme un réservoir très temporaire de NO_x près de la surface terrestre, mais plus permanent à haute altitude. Le temps de vie des NO_x dans l'atmosphère est de l'ordre de 1 à 1,5 jours à basse altitude, et de 3 à 9 jours à haute altitude (8 à 12 km).

NH_3 représente la base la plus abondante de la troposphère (Dentener et Crutzen, 1994). Un grand nombre d'études observent au-dessus des feux la présence de fortes concentrations de NH_3 (et d'ammonium (NH_4^+)) (Andreae et al. 1988b ; Talbot et al. 1988 ; Lacaux et al. 1991). Nance et al. (1993) ont effectué des mesures de la partie soluble des particules d'un panache de feu boréal et confirment que les acides formés à partir du SO_2 et des NO_x sont partiellement neutralisés par NH_3 dans les gouttes de nuages. Le bilan de NH_3 , est décrit plus précisément dans le chapitre 2. Enfin, le dépôt de composés azotés (nitrate, ammonium) et phosphatés sont bénéfiques pour la nutrition des sols.

Le sulfure de carbone (COS), le chlorure de méthyle (CH_3Cl) et le bromure de méthyle (CH_3Br) sont des acteurs de la chimie stratosphérique. Le COS est le composé stratosphérique soufré le plus abondant. La dégradation de CH_3Cl conduit à la formation d'acide chlorhydrique, mais aussi de ClO, limitant l'ozone stratosphérique par des réactions de catalyse (Crutzen et al. 1979). Le CH_3Br a aussi un impact sur la chimie de l'ozone stratosphérique (Manö and Andreae, 1994 ; Cicerone, 1994).

3.2.4 Les acides formique et acétique

3.2.4.1 Emissions

Les feux de biomasse émettent ou produisent de nombreux acides (produits de fin de chaîne d'oxydation) tels que l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), et des acides organiques. L'acide acétique est émis directement par les feux de biomasse et les deux acides formique et acétique seraient produits au sein des panaches de feu (Crutzen, 1990, références incluses).

3.2.4.2 Impact chimique et écologique

Alors qu'en atmosphère industrielle l'acidité est essentiellement due aux acides sulfurique et nitrique, les mesures faites dans les panaches de feux montrent qu'en atmosphère

naturelle, l'acidité provient principalement de la présence d'acide nitrique (HNO_3) et d'acides organiques. Ainsi, les feux participent à l'acidification globale de l'atmosphère. Les acides organiques principaux sont l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH). Le bilan global de ces acides, ainsi que la chimie à laquelle ils participent est décrite dans le chapitre 2. Le dépôt des gaz acides peut perturber un écosystème de deux manières, en endommageant les feuilles, ou les sols. Le danger pour les feuilles commence lorsque la valeur du pH devient inférieure à 3,5, ce qui est rarement rencontré (Crutzen, 1990, références incluses). Le dépôt acide pose un sérieux problème à un grand nombre d'espèces animales telles que les salamandres, les grenouilles ou les insectes, dont le cycle de vie dépend de la qualité de l'eau passant au travers des plantes, des feuilles, des mousses, etc., (Baker et al. 1983).

3.3 PARTICULARITES CHIMIQUES DES MASSES D'AIR DE BRUIT DE FOND ET DES PANACHES DE FEUX DANS LES REGIONS BOREALES

La campagne de mesures aéroportées ABLE-3B a permis d'échantillonner la troposphère d'été du Canada. Sa composition chimique est principalement influencée par les phénomènes suivants (Harris et al., 1994 ; Shipham et al., 1994) :

- des émissions de la biosphère (toundra, marais, forêt boréale)
- des apports de produits de combustion de biomasse
- des épisodes (peu fréquents) de transport de polluants depuis des zones urbaines et industrielles
- des apports d'ozone provenant de la haute troposphère et de la basse stratosphère

Peu d'enrichissements d'origine anthropique des composés azotés réactifs ont été observés (Talbot et al., 1994). Ainsi, l'été, la principale source de perturbation de l'atmosphère du Canada semble être les produits de combustion des feux de biomasse (Harris et al., 1994).

3.3.1 Contributions relatives des oxydes d'azote et des hydrocarbures

Lors de la campagne ABLE-3B, des panaches de feux âgés de quelques heures à quelques jours ont été échantillonnés. En raison de la forte réactivité chimique des oxydes d'azote (NO_x), ces composés sont rapidement convertis en composés réservoirs tels que l'acide nitrique (HNO_3) et le nitrate de peroxy acétyle (PAN). Ainsi, les concentrations de NO_x observées dans les panaches de feux sont proches des valeurs de bruit de fond (< 50 ppt), alors que les concentrations de HNO_3 et de PAN sont deux à trois fois plus élevées dans les panaches de feux que dans les masses d'air de bruit de fond (Talbot et al., 1994).

Cependant, le facteur d'augmentation $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ (les NO_y comprenant les NO_x , HNO_3 et le PAN) des panaches de feux canadiens est beaucoup plus faible que ceux mesurés habituellement dans les panaches de feux tropicaux et même en atmosphère urbaine. Ceci reflète que les émissions par les feux couvants des régions boréales semblent être riches en monoxyde de carbone (CO) et pauvres en NO_x (Talbot et al., 1994). D'ailleurs, les feux observés lors de la campagne ABLE-3A en Alaska ont des caractéristiques similaires et présentent de faibles rapports $\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{CO}$ et $\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{NMHC}_s$. Jacob et al. (1992) attribuent

cela aux faibles températures (lesquelles sont particulièrement faibles dans le cas de feux couvants) et au faible contenu en azote de la végétation. En Alaska, comme au Canada, cette signature particulière implique que la chimie atmosphérique est toujours limitée par les NO_x , et que le bilan de l'ozone est déficitaire (Jacob et al., 1992 ; Singh et al., 1994).

Une analyse des budgets régionaux pour CO et des NMHCs montre un impact important des feux de biomasse sur l'atmosphère sub-arctique. Ils sont responsables de 70 % des apports de la plupart des hydrocarbures et de l'acétone, et de plus de 50 % des apports de CO (Wofsy et al., 1994). Cependant, il faut noter qu'il existe d'importantes différences entre la spéciation des hydrocarbures émis par la combustion de la biomasse et par la végétation (source biogénique).

3.3.2 La spéciation des composés organiques volatils (COVs)

Guenther et al. (1995) ont estimé les émissions biogéniques des COVs par les océans et les feuillages des plantes. Le flux global annuel de COVs est estimé à 1150 Tg (C), et est composé de 44 % d'isoprène, de 11 % de monoterpènes, de 22,5 % de COVs réactifs (de durée de vie inférieure à 1 jour), et de 22,5 % d'autres COVs (de durée de vie supérieure à 1 jour). Les régions tropicales contribuent jusqu'à la moitié des émissions naturelles de COVs. Les taux d'émission de COVs jouent un rôle important sur la concentration des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) de la troposphère, qui déterminent le taux d'augmentation des concentrations atmosphériques en méthane (CH_4) et CO. A l'échelle globale, les émissions naturelles de COVs sont supérieures aux émissions anthropiques. Mais à l'échelle régionale, les émissions naturelles de COVs sont variables. Elles représentent 3 fois les émissions anthropiques aux Etats Unis, alors qu'elles sont trois fois plus faibles que les émissions anthropiques de l'Allemagne. Les émissions mensuelles de COVs des régions boréales et d'un grand nombre de régions tempérées varient de plusieurs ordres de grandeurs, elles sont principalement contrôlées par le type de biomasse et la température. C'est dans les régions polaires que le taux d'émission 'surfactive' est le plus faible, et dans les régions tropicales qu'il est le plus grand. Dans l'hémisphère Nord, 65 % des émissions de COVs s'effectuent entre l'équateur et 25 °N, 27 % entre 25 et 50°N, et 8 % entre 50 et 80°N. Si l'isoprène est majoritairement émis aux basses latitudes (12° et 24°S), les contributions les plus fortes des terpènes sont observées entre 36 et 68°N. Le plus fort taux d'émission des mois de juillet est observé dans l'Ouest des Etats Unis, l'Est du Canada, l'Europe centrale et le bassin Amazonien.

Les études sur les sources naturelles de COVs traitent principalement de l'isoprène et des monoterpènes. Le manque de données limite l'estimation des émissions des autres composés. Cependant, il existe certaines indications suggérant que les émissions des COVs suivants puissent être importantes : le méthanol (CH_3OH), le formaldéhyde (HCHO), l'acétaldéhyde (CH_3CHO), les acides formique (HCOOH), acétique (CH_3COOH) et pyruvique ($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$), le 3-héxène-1-ol ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$) et le 3-héxène-acétate ($\text{C}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3\text{COO})\text{C}_3\text{H}_6$). De plus, une grande variété d'alcane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), d'alcènes (C_nH_{2n}), d'aromatiques, de sesquiterpènes, d'alcools (ROH), d'aldéhydes (RCOH), d'esters ($\text{R}'\text{COOR}$) et de cétones ($\text{RR}'\text{CO}$) sont émis par les plantes (Guenther et al., 1995).

Peu de ces composés ont été mesurés lors de la campagne ABLE-3B. Les concentrations de vingt hydrocarbures (comportant 2 à 7 carbones), dont l'isoprène, sont données, en conditions de bruit de fond et de panaches de feux (Blake et al., 1994). D'après Blake et al. (1994), les hydrocarbures émis par les feux sont l'éthène (35,5 %), l'éthane (20,2 %), le propène (8,2 %), l'éthyne (7,6 %), le benzène (7,2 %), le propane (5,4 %), et le toluène (3,1 %). Singh et al. (1994) ont mis en évidence la présence de l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) en des concentrations élevées dans la troposphère libre : environ 550 ppt en cas de bruit de fond, et quelques ppb en cas d'événement de feu de biomasse ($\Delta(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\Delta\text{CO} = 0,025$). L'isoprène domine la photochimie du radical hydroxyle (OH^\bullet) dans la couche limite régionale, sauf au voisinage des feux actifs. Bien qu'il existe des données bibliographiques qui suggèrent que les feux de biomasse émettent de l'isoprène, aucune augmentation de sa teneur n'a été observée dans les panaches de feux échantillonnés pendant la campagne ABLE-3B.

Un manque important de la bibliographie de la campagne ABLE-3B est l'absence de mesure des concentrations des terpènes. Nous avons vu que les terpènes sont probablement émis en de grandes quantités dans l'atmosphère boréale. Mais peu de documentation existe nous permettant de contraindre correctement leurs teneurs au-dessus de la couche limite, ainsi que leur mécanisme d'oxydation (la chimie des terpènes est mal connue et produit beaucoup d'aérosols organiques). D'après Maria Kanakidou (communication personnelle), les terpènes seraient responsables d'environ 21 % de la production d'acide formique dans l'atmosphère tropicale qu'elle a étudiée (la proportion de terpènes valait 8 % de celle de l'isoprène). L'atmosphère des forêts boréales est probablement beaucoup plus chargée en terpènes que celle des zones tropicales étudiées par Maria Kanakidou. Ainsi, les terpènes peuvent être à l'origine d'une production significative d'acides organiques.

4 EMISSIONS PAR LES FEUX AUX DIFFERENTES LATITUDES

Les études atmosphériques destinées à quantifier les émissions issues de feux de biomasse sont désormais intégrées dans des programmes internationaux de recherche tel que IGAC (International Global Atmospheric Chemistry), créé au début des années 1990. Les premières grandes campagnes de mesures se sont déroulées dans les régions tropicales ou dans le Sud Est des Etats Unis. Les feux tropicaux ont reçu une attention toute particulière de la part des scientifiques à cause de l'importante surface brûlée. En revanche, la contribution relative des feux des régions boréales aux émissions atmosphériques globales est plus faible (2 à 25 % selon les années). Aussi, l'intérêt porté par les scientifiques qui étudient l'incidence des feux de grande dimension des zones boréales sur la chimie atmosphérique est plus récent, et ne s'est réellement développé qu'environ depuis les années 1990. L'influence importante du couvert végétal sur une atmosphère non soumise aux activités industrielles a conduit la communauté scientifique à se pencher sur le rôle de la forêt dans la ceinture boréale : campagnes de terrain ABLE-3A, ABLE-3B (The Arctic Boundary Layer Expedition, 1988 et 1990). La première conférence de Chapman (1990) sur les feux de biomasse traita des impacts atmosphériques et climatiques des feux de biomasse, ainsi que des impacts sur la biosphère.

Environ 25 000 scientifiques y participèrent, et d'importantes conclusions, ainsi que des perspectives de travail y furent émises (Levine, 1991).

4.1.1 Les différentes campagnes

Dés les années 1980-1990, d'importantes campagnes internationales ont été organisées pour quantifier les émissions des feux de savane et des feux de forêt au Brésil (ABLE-2A (Amazonia Boundary Layer Expedition) conduite de juillet à août 1985, et ABLE-2B, conduite d'avril à mai 1987 ; ou BASE-A (Biomass Burning and Spaceborne Experiment in the Amazonas or Brazil), conduite au mois de septembre 1989, et BASE-B, conduite en au mois d'août 1990) ou les émissions des feux de savane, au Congo (DECAFE-88 (FOS/DECAFE : Fire Of Savannas/Dynamique Et Chimie de l'Atmosphère en Forêt Equatoriale), en Côte d'Ivoire (DECAFE-91), au Zambie et au Zimbabwe (STARE : TRACE A/SAFARI-92 (The Southern Tropical Atlantic Region Experiment : Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator-Atlantic and Southern African Fire-Atmosphere Research Initiative), EXPRESSO (Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants, 1996), ou en Australie (Hurst et al. 1994).

Les campagnes de terrain ABLE-3A (The Arctic Boundary Layer Expedition) - conduite en juillet-août 1988- et ABLE-3B - conduite en juillet-août 1990- se sont déroulées dans les régions Arctiques et on a étudié les émissions des feux de forêts boréales. Au Canada et en Californie, Cofer et al. (1991) ont étudié des feux de forêts qu'ils ont provoqués pour les besoins de l'étude, mais, en général, ils sont accidentels. En Alaska, Nance et al. (1993) ont échantillonné les émissions d'un feu accidentel qui fût actif pendant 8 semaines.

4.1.2 Les feux de savane

Les combustions de savane se propagent principalement en phase flamme. Les feux de savane sont 'chauds' et rapides, dotés d'une grande efficacité de combustion, et produisent de grandes quantités de CO₂. La contribution relative de ces feux aux feux de biomasse globaux est significative. Les feux de savanes affectent essentiellement la couverture herbeuse et la litière qui ont une composition en carbone relativement constante quelle que soit la région, alors que leur composition en azote peut varier du simple au double. Les émissions des composés azotés dépendent essentiellement du contenu en azote (Delmas et al. 1995, Lacaux et al. 1996).

4.1.3 Les feux de forêts

Les combustions des feux de forêts se rapprochent plus du type de combustion fumée (Cofer et al. 1991). Ainsi, ce sont les feux de forêt tropicale qui émettent la majorité du CO. Pour les forêts, les émissions dépendent des caractéristiques de la végétation, qui dépendent à leur tour de la zone géographique de la forêt. Si la chimie des feux tropicaux est largement mieux documentée que celle des feux des hautes latitudes, en revanche, grand nombre d'études portent sur les mesures d'émissions de produits chimiques issus de feux de forêts de la zone boréale et des Etats Unis (Cofer et al. 1991, 1998 ; Hegg et al. 1990 ; Laursen et al. 1991 ; Nance et al. 1993).

4.2 LES EMISSIONS GLOBALES

La quantité de composés émis dans l'atmosphère lors d'une combustion est principalement influencée par la composition chimique du combustible, et par la phase de combustion qui fixe la quantité de matière brûlée (et donc la masse émise dans l'atmosphère). Les émissions de composés chimiques par les feux de forêt peuvent fortement influencer le bilan atmosphérique global de ces espèces, comme le montre le Tableau 1.4 ci-dessous. Ce sont principalement les feux tropicaux qui contribuent aux émissions engendrées par les feux de biomasse.

Espèces chimiques	Contribution relative des feux tropicaux aux émissions globales des feux de biomasse (%)	Contribution relative des feux autres que les tropicaux aux émissions globales des feux de biomasse (%)
CO ₂	86,7	13,3
CO	85,7	14,3
CH ₄ (méthane)	86,8	13,2
NMHCs ^b	87,5	12,5
N ₂ O (oxyde nitreux)	86,4	13,6
NO _x (oxydes d'azote)	87,0	13,0
NH ₃ (ammoniac)	86,8	13,2
Gaz sulfureux	85,7	14,3
COS (sulfure de carbonyle)	88,9	11,1
CH ₃ CL	86,3	13,7
H ₂ (hydrogène)	84,2	15,8
O ₃ (ozone)	85,7	14,3
TPM ^d	86,5	13,4
POC ^e	86,9	13,0
Ec ^f	84,2	15,8

Tableau 1.4. Contribution des émissions des feux tropicaux et des autres feux de biomasse aux émissions globales des feux, d'après Andreae (1991).

^b hydrocarbures non méthaniques

^e carbone organique particulaire

^d Matière particulaire totale

^f carbone élémentaire

4.3 VALIDITE DES COMPARAISONS DES MESURES DES DIFFERENTES CAMPAGNES

Il existe des écarts entre les valeurs des émissions atmosphériques d'une même espèce chimique selon la latitude des mesures. Ces écarts sont attribués aux différentes biomasses consommées et aux différentes phases de combustion. Cependant, ces données ne sont pas toujours facilement comparables, certaines sont issues d'altitudes distinctes (différentes conditions de température et de pression), ou de panaches d'âges différents qui n'ont pas le même degré de dilution, ou de phases de combustion dissemblables (voir chapitre 2). Ainsi, de grandes incertitudes peuvent être attribuées à ces mesures. Par exemple, la signature des NMHCs est très différente selon l'âge du panache (Blake et al. 1994). De même, au cours de leur campagne, Cofer et al. (1991), ont observé une couche épaisse de plantes et de matière organique, couvrant le sol de la forêt : cela provoque une combustion lente, caractéristique des feux boréaux. Cofer et al. (1991) ont aussi échantillonné un panache dit mixte, dans lequel il est confondu les émissions de type 'flamme' et les émissions de type 'fumées'. Tout comme Ward et al. (1992) et Greenberg et al. (1984), Cofer et al. (1991) ont également fourni

les valeurs des émissions issues des différentes phases de combustion. Nance et al. (1993) ont moyenné tous les rapports observés des différentes espèces, ceux-ci variant jusqu'à 25 %. Leurs données sont aussi caractéristiques de feux dits mixtes. Cependant, la vitesse de propagation du feu était rapide. Ainsi, la combustion lente a été inexistante, et les rapports d'émission sont proches des valeurs issues de la phase flamme de combustion. Nous allons par la suite tenter de comparer les enrichissements dans l'atmosphère des composés issus de feux de biomasse, ainsi que les rapports et les facteurs d'émission aux différentes latitudes.

4.4 LES ENRICHISSEMENTS ATMOSPHERIQUES DUS AUX EMISSIONS DE COMBUSTION DE BIOMASSE

L'examen du Tableau 1.5, indique que les feux de biomasse tropicaux émettent plus de composés azotés (NO_x , NO_y et NH_3), de méthane, d'hydrocarbures non méthaniques (NMHC_s), d'ozone (O_3), de dioxyde et de monoxyde de carbone (CO_2 et CO), relativement aux combustions de biomasse boréale. L'enrichissement en CO_2 des feux tropicaux qui est très élevé relativement à ceux des feux boréaux, est en accord avec le fait que les feux de savane ont une grande efficacité de combustion. Cependant, la conclusion d'Andreae (1991) selon laquelle les émissions de NMHC_s et de CO issues de feux de biomasse sont similaires dans les différentes régions du globe n'est pas vérifiée. D'après Blake et al. (1994), si les feux de savane représentent une quantité significative de la totalité de la biomasse brûlée, ce sont les feux des régions forestières qui produisent la majorité de CO . Mais les données recueillies (Tableau 1.5) ne confirment pas cela : les quantités de CO moyennes émises par les feux de savane dans le cas de DECAFE 91 sont étonnamment élevées relativement à celles de BASE A et de BASE B. Cependant, les données moyennes de SAFARI, elles, sont bien inférieures aux données de BASE A, mais pas de BASE B. Les mesures des acides formique (HCOOH) et acétique (CH_3COOH) issues de la campagne DECAFE-88 et ABLE-3B sont peu différentes (Tableau 1.5). Cela est en accord avec Lefer et al. (1994) (références incluses) qui soulignent la similarité entre les mesures des émissions de feux de DECAFE et d'ABLE-3B.

Végétation	Savane			Forêt		
	DECAFE 91 Minimum - Maximum Moyenne	DECAFE88	SAFARI Minimum - Maximum Moyenne	Tropicales		ABLE-3B
				Base-A ¹¹ Minimum - Maximum Moyenne	Nance et al. 1993 Cofer et al. 1998	
ΔCO (ppm)	2,58 - 499,7 251,14 ⁽¹⁾		4,69 - 36,96 20,825 ⁽⁸⁾	74,96 - 113,4 94 ⁽¹¹⁾ 4,107 ⁽¹²⁾	1,45 27 - 30	0,116 ⁽¹⁴⁾
ΔCO_2 (ppm)	14 - 4950 2482 ⁽¹⁾		41 - 587 314 ⁽⁸⁾	880 - 943 911 ⁽¹¹⁾ 66 ⁽¹²⁾	19,11±4,02 128 - 293	1,68 ^(déduit de 14)
ΔO_3 (ppm)	0,059 ⁽⁴⁾					0,006 ⁽¹³⁾
ΔCH_4 (ppm)	0,08 - 91,38 45,73 ⁽¹⁾		0,246 - 1,761 1,003 ⁽⁹⁾	4,81 - 12,35 8,55 ⁽¹¹⁾ 0,345 ⁽¹²⁾	1,787 1,2 - 2,38	0,008 ⁽¹³⁾ 0,016 ⁽¹⁵⁾
ΔNMHC_s (ppm)			0,2419 - 2,8763 1,559 ⁽⁹⁾	5,13 - 5,5 5,3 ⁽¹¹⁾	0,122 1,4 - 2,3	
$\Delta\text{C}_2\text{H}_2$ (ppm)	0,00882 - 8,99 4,504 ⁽¹⁾		0,31 - 0,39 0,35 ⁽¹⁰⁾		0,005±0,001	0,0003242 ⁽¹⁵⁾
$\Delta\text{C}_2\text{H}_6$ (ppm)	0,01 - 2,4982 1,2491 ⁽¹⁾		0,220 - 0,594 0,405 ⁽¹⁰⁾		0,01±0,004	0,00071796 ⁽¹⁵⁾
$\Delta\text{C}_3\text{H}_6$ (ppm)			0,0516 - 0,1048 0,0775 ⁽¹⁰⁾		0,0061±0,002	

Végétation	Savane			Forêt		
	DECAFE 91 Minimum - Maximum Moyenne	DECAFE88	SAFARI Minimum - Maximum Moyenne	Tropicales		ABLE-3B
				Base-A ¹¹ Minimum - Maximum Moyenne Base-B ¹²	Nance et al. 1993 Cofer et al. 1998	
$\Delta\text{C}_3\text{H}_8$ (ppm)			0,0334 - 0,1186 0,076 ⁽¹⁰⁾		0,0025±0,002	0,00022 ⁽¹⁵⁾
ΔHCOOH (ppb)		3,0±1,0 ⁽⁶⁾				2,8 ±1,1 ⁽¹⁴⁾
$\Delta\text{CH}_3\text{COOH}$ (ppb)		2,0±1,0 ⁽⁶⁾				2,8 ±1 ⁽¹⁴⁾
ΔNO_y (HNO_3 et PAN) (ppm)	0,0231 - 10,30 4,74 ⁽³⁾					0,00001 ⁽¹³⁾
ΔNO_x (ppm)	0,021 - 10,89 4,47 ⁽²⁾ 0,0112 - 11,38 3,4 ⁽³⁾		0,1476 - 2,5828 1,3652 ⁽⁸⁾		0,017±0,002	0,00025 ⁽¹³⁾
$\Delta\text{N}_2\text{O}$ (ppm)	7,14,10 ⁻³ - 1,99 0,36 ⁽³⁾		0,055 - 0,0469 0,05095 ⁽⁹⁾		0,002	0,2.10 ⁻⁶ ⁽¹⁶⁾
ΔNH_3 (ppm)	3,22,10 ⁻³ - 0,49 0,14 ⁽³⁾				0,019±0,007	0,0287 ⁽¹³⁾
$\Delta\text{NO}_3^{\text{(aéro)}}$ (ppt)	0,013 ⁽⁵⁾	216±47 ⁽⁷⁾				61,33 ⁽¹⁷⁾
$\Delta\text{NH}_4^{\text{(aéro)}}$ (ppt)	0,003 ⁽⁵⁾				776 ⁽¹⁸⁾	430 ⁽¹⁷⁾

Tableau 1.5. Enrichissement des composés chimiques issus de combustions de biomasse tropicale et boréale.

⁽¹⁾ Bonsang et al. 1995
⁽²⁾ Helas et al. 1995
⁽³⁾ Delmas et al. 1995
⁽⁴⁾ Lacaux et al. 1995
⁽⁵⁾ Helas et al. 1992
⁽⁶⁾ Lacaux et al. 1992

⁽⁸⁾ Ward et al. 1996
⁽⁹⁾ Cofer et al. 1996
⁽¹⁰⁾ Blake et al. 1996
⁽¹¹⁾ Ward et al. 1992
⁽¹²⁾ Kaufman et al. 1992
⁽¹³⁾ Talbot et al. 1994

⁽¹⁴⁾ Lefer et al. 1994
⁽¹⁵⁾ Wofsy et al. 1994
⁽¹⁶⁾ Blake et al. 1994
⁽¹⁷⁾ Gorzelska et al. 1994
⁽¹⁸⁾ Andreae et al. 1988

4.5 LES RAPPORTS D'EMISSION

Cependant, il est peu judicieux de comparer des données issues d'enrichissements, car les valeurs dépendent de la méthode de prélèvement employée, et du degré de dilution du panache par rapport à l'air ambiant. Aussi, on quantifie un composé par son rapport d'émission. Cependant, une incertitude substantielle est aussi accordée à ce rapport (par exemple, voir Cautenet et al., 1999), mais elle est en tous cas bien moindre que l'incertitude sur les enrichissements. Ce rapport représente, pour un même volume, l'enrichissement observé d'une espèce chimique, par rapport à celui d'une espèce référence. Lors de combustion de biomasse, ce sont les composés gazeux tels que l'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), et l'oxyde de carbone (CO) qui sont principalement émis, quelle que soit la phase de combustion. Mesurer des teneurs en eau étant difficile, ce sont généralement le CO_2 ou le CO qui sont donc utilisés comme référence. Les composés chimiques issus de la même phase de combustion étant corrélés, on peut calculer ces rapports en fonction du CO_2 pour les composés de type « flammes », et en fonction du CO pour les composés de type « fumées » (Lobert et al. 1991) (voir chapitre 2). Cependant, la mesure de CO est moins systématique que celle du CO_2 , et une uniformisation des rapports d'émission par rapport à CO_2 faciliterait les comparaisons entre les différentes études. La valeur de ce rapport n'est pas la même en fonction de la phase de combustion (sauf si le composé de référence et le composé étudié sont émis dans la même phase), et dépend aussi du type de végétation brûlée. Le rapport

$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ caractérise la phase de combustion. On définit le rapport d'émission, ER, d'une espèce chimique X, de concentration [X], tel que :

$$\text{ER}(X)_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{\Delta X}{\Delta\text{CO}_2} = \frac{([X]_{\text{panache}} - [X]_{\text{bruit de fond}})}{([\text{CO}_2]_{\text{panache}} - [\text{CO}_2]_{\text{bruit de fond}})} \times 100$$

Rapport d'émission des feux mixtes (%)	Savane ^{1,2,3}	Forêts tropicales ⁶	Chapparal ⁸	Boréale ⁹	ABLE-3B	Alaska ¹⁰
$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$	1,6 ³ – 18 ¹ (moyenne = 5,8)	8,5 ⁶	5,8	11,5	6,9 ⁽¹⁴⁾	7,81±1,24
$\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$	0,11 – 1,33 ² (moyenne = 0,72)	1,1 ⁷	0,47	1,12	1,59 ⁽¹³⁾ 2,76 ⁽¹⁵⁾	0,44±0,17
$\Delta\text{NMHC}/\Delta\text{CO}_2$	0,12 ² – 0,99±0,41 ³		0,46	1,14		
$\Delta\text{C}_2\text{H}_2/\Delta\text{CO}_2$	0,011±0,005 ³ – 0,177 ⁴	0,012 ⁷			0,02 ⁽¹⁵⁾	0,027±0,007
$\Delta\text{C}_2\text{H}_4/\Delta\text{CO}_2$	0,052±0,022 ³ – 0,349 ⁴	0,16 ⁷				
$\Delta\text{C}_2\text{H}_6/\Delta\text{CO}_2$	0,023±0,006 ³ – 0,0577 ⁴	0,18 ⁷			0,043 ⁽¹⁵⁾	0,059±0,032
$\Delta\text{C}_3\text{H}_6/\Delta\text{CO}_2$	0,012±0,006 ³ – 0,0523 ⁴	0,046 ⁷				0,033±0,012
$\Delta\text{C}_3\text{H}_8/\Delta\text{CO}_2$	0,0038±0,0011 ³	0,19 ⁷			0,013 ⁽¹⁵⁾	0,014±0,010
$\Delta\text{C}_6\text{H}_6/\Delta\text{CO}_2$	0,002±0,0008 ³					
$\Delta\text{CH}_3\text{CHO}/\Delta\text{CO}_2$	0,015±0,005 ³					
$\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}_2$	0,05 (déduit DECAFE88 et 91) 0,38 (déduit DECAFE88 et SAFARI)				0,25±0,14 (déduit de Lefer et al., 1994)	
$\Delta\text{CH}_3\text{COOH}/\Delta\text{CO}_2$	0,08 (déduit DECAFE88 et 91) 0,60 (déduit DECAFE88 et SAFARI)				0,18±0,04 (déduit de Lefer et al., 1994)	
$\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{CO}_2$	0,08-0,23 (moyenne = 0,14) ⁵	0,21 ⁶			0,001 ⁽¹³⁾	0,087±0,016
$\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}_2$	0,17-0,21 (moyenne = 0,19) ⁵				0,021 ⁽¹³⁾	
$\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta\text{CO}_2$	0,005 – 0,04 (moyenne = 0,014) ⁵		0,02	0,02		0,009±0,005
$\Delta\text{NH}_3/\Delta\text{CO}_2$	0,002-0,01 (moyenne = 0,006) ⁵	0,092 ⁶				0,095±0,056

Tableau 1.6. Rapports d'émission minimums et maximums (moyens) des composés gazeux émis lors de feux de savanes et de forêts tropicales et boréales.

¹ Helas et al. 1995

² Koppman et al. 1997

³ Hurst et al. 1994

⁴ Rudolph et al. 1995 (références incluses)

⁵ Delmas et al. 1995

⁶ Andreae et al. 1988

⁷ Greenberg et al. 1984

^{8,9} Cofer et al. 1991

¹⁰ Nance et al. 1993

¹⁴ Cofer et al. 1988

^{13 et 15}, voir Tableau 1.5

La plupart des rapports d'émission des feux de forêts tropicales et boréales sont du même ordre de grandeur (Tableau 1.6). Cela rejoint l'affirmation d'Andreae et al. (1991), selon laquelle les émissions de NMHCs et de CO issues de feux de biomasse sont similaires dans les différentes régions du globe. Et les feux des régions forestières produisent bien un peu plus de CO (Blake et al. 1994). Il n'apparaît pas clairement dans notre tableau que les rapports d'émission de CH₄ des feux boréaux sont supérieurs à ceux mesurés aux latitudes moyennes ou dans les régions tropicales (ce qui reflète l'émission dans l'atmosphère du CH₄ biogénique de la tourbe des sols des feux naturels de forêts boréales, Laursen et al. 1992). Dans le cas de NH₃, la conclusion retirée est différente de celle émise lorsque nous avons comparé uniquement les « enrichissements » : les combustions de forêts émettraient plus de NH₃ que les combustions de savanes. La comparaison des rapports d'émission des acides formique (HCOOH) et acétique (CH₃COOH) que nous avons déduit de DECAFE 88 et 91, de SAFARI et de Lefer et al., (1994, ABLE-3B) confirme ce que nous avons déduit de l'étude des enrichissements, car les facteurs d'émission de ces acides sont similaires selon la région.

Cependant, d'après Lefer et al. (1994), les seuls rapports d'émission en laboratoires de HCOOH et CH₃COOH publiés sont ceux de Talbot (1988b) et Hartmann (1990), déterminés respectivement à 0,5 m et 2 m du feu. Les rapports d'émission (relativement à CO) issus des études en chambre de combustion dans le cas de l'acide formique valent environ 1,7.10⁻⁴ ± 2,7.10⁻⁴ (Talbot et al. 1988b), et 2,6.10⁻³ ± 2.10⁻³ (Hartmann et al. 1990) et sont 1 à 2 fois plus petits que ceux mesurés pendant la campagne ABLE-3B de 3,5.10⁻² ± 2,2.10⁻², et que ceux mesurés pendant la campagne DECAFE d'environ 2.10⁻². Dans le cas de l'acide acétique, les mesures des rapports d'émission (relativement à CO) des chambres de combustion valent 1,6.10⁻³ ± 2,4.10⁻³ (Talbot et al. 1988b) et 8,7.10⁻³ ± 6,1.10⁻³ (Hartmann et al. 1990). Ces mesures sont 1 à 10 fois plus grandes que celles calculées dans le cas « d'ABLE-3B » : 2,6.10⁻² ± 6,8.10⁻³ et dans le cas de DECAFE : 8.10⁻³ ± 4.10⁻³ au Congo, et 3,2.10⁻³ ± 4.10⁻⁴ au Venezuela. La différence de ces mesures peut être attribuée aux différents types de combustible, ou différentes phases de combustion (phase flammes ou fumées), ou par la difficulté à maîtriser le volume de mesure sur le terrain. A ce stade, la différenciation entre les rapports d'émission des savanes tropicales et des forêts boréales réside principalement dans les émissions des composés NO_x, NO_y, CO et NH₃.

On remarque (Tableau 1.7) que l'influence de la phase de combustion sur les émissions n'est pas négligeable. Le rapport d'émission du CO d'une phase de combustion fumée est beaucoup plus grand que celui d'une combustion de type flamme. Cela reflète l'augmentation d'émission de composés réduits lors de combustions lentes. Les rapports d'émission obtenus lors de combustion de savane sont plus proches de ceux obtenus lors de combustion rapide, alors que les rapports d'émissions obtenus lors de combustion de forêts sont eux plus proches de ceux de combustions lentes (Tableau 1.6 et Tableau 1.7).

	Savane ¹		Forêts tropicales ^{3,4}		Chapparal ⁵		Boréale ⁶	
	Flamme	Fumée	Flamme	Fumée	Flamme	Fumée	Flamme	Fumée
$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$	4,8±1,91 – 6,95±1,62	14,03±2,73 – 15,42±1,92	4,7 ³ – 8,0 ⁴	12 ⁴ – 30 ³	5,7	8,2	6,7±1,2	12,3±1,9
$\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$	0,32±0,09 – 0,46±0,12	0,78±0,20 – 0,78±0,30	0,50 ³ – 0,51 ⁴	1,0 ⁴ – 2,3 ³	0,55	0,87	0,6±0,2	1,2±0,3
$\Delta\text{NMHC}/\Delta\text{CO}_2$	0,57±0,41 – 0,71±0,31	0,77±0,46 – 1,08±0,30	0,54 ⁴ – 0,70 ³	0,58 ⁴ – 2,0 ³	0,52	1,17	0,6±0,1	1,1±0,2

Tableau 1.7. Rapports d'émission moyens (en %) des composés gazeux émis lors des différentes phases de combustion de feux de savanes et de forêts tropicales et boréales.

¹ Bonsang et al. 1995

⁴ déduit de Ward et al. 1992

⁶ Cofer et al. 1998

³ Greenberg et al. 1984

⁵ Cofer et al. 1991

Ainsi, si nous comparons des émissions de même phase de combustion, alors, nous remarquons que dans le cas de la phase flamme, les rapports d'émission de CO sont similaires, mais dans le cas d'une phase fumée, cette affirmation est moins vraie : les combustions de biomasse des régions tropicales semblent émettre plus de CO. Si nous comparons les rapports d'émissions des NMHCs, nous remarquons que quelle que soit la phase de combustion, les rapports sont similaires. De fait, l'hypothèse d'Andreae (1991), selon laquelle les émissions de NMHCs et de CO sont similaires pour les combustions de biomasse des différentes régions du globe, est aussi vérifiée, sauf dans le cas du CO, et d'une phase fumée de combustion. Si nous comparons les rapports d'émission de CH₄ issus de

phase flammes de combustion, alors, cette fois, l'hypothèse de Laursen et al. (1992), se vérifie : les rapports d'émission de CH₄ des feux boréaux sont supérieurs à ceux mesurés au-dessus des régions tropicales. Cette hypothèse se vérifierait aussi, dans le cas de phase fumées, si les rapports d'émissions de CH₄ des forêts tropicales n'étaient pas aussi élevés. Ainsi, ces dernières comparaisons, où l'on a différencié les émissions selon le type de la combustion nous permettent de rejoindre un grand nombre de conclusions, émises par les différents auteurs cités.

4.6 LES FACTEURS D'EMISSION

Le facteur d'émission, noté EF_X, permet également de caractériser les émissions des composés chimiques issus des feux. Il représente la quantité d'une espèce chimique X émise par unité de biomasse consommée.

$$EF_X = 1000 \times k \times \frac{\Delta X}{\Delta CO_2} \quad (\text{en g de X par kg de carbone dans le combustible})$$

$$\Delta X = X_{(\text{panache})} - X_{(\text{bruit de fond})} \quad (\text{en } \mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\Delta CO_2 = CO_{2(\text{panache})} - CO_{2(\text{bruit de fond})} \quad (\text{en } \mu\text{g de C(CO}_2)/\text{m}^3)$$

k est la fraction de carbone émise par la végétation en tant que

Avec : CO₂ (en g de C(CO₂)/g de C dans le combustible). La valeur de k a été estimée par Cachier et al. (1993) dans le cas du bilan du carbone (TPM, Ct et Cb), et vaut 0,86 (phase flamme) ou 0,71 (phase fumée).

Il est facile de déterminer le volume de dilution en laboratoire. En revanche, il est impossible de le déterminer lors de feux extérieurs. Dans ce cas, on utilise le bilan du carbone (plusieurs méthodes existent) pour évaluer le facteur d'émission. Le calcul de ce facteur dépend de nombreux paramètres, dont la plupart sont souvent estimés, ce qui peut entraîner des erreurs de calcul importantes. Ainsi, de grands écarts entre les valeurs peuvent être observés, indépendamment de la végétation ou de la phase de combustion. Cependant, la connaissance de ce facteur est indispensable pour quantifier les émissions des feux de biomasse à l'échelle globale, afin d'évaluer quantitativement leur impact sur les budgets globaux. D'après Ward et al. (1992) et Lefer et al. (1994), lorsque l'on évalue des émissions de combustion de biomasse à l'aide de facteurs d'émissions, il est très important de considérer l'efficacité de combustion du feu ou encore la classe du feu en fonction de l'écosystème. Ainsi, d'après Blake et al. (1994), les facteurs d'émission du CO et des NMHCs dépendent de beaucoup de paramètres, et particulièrement du type de combustible et de la phase de combustion. Kaufman et al. (1992) précisent que l'efficacité de combustion est plus grande dans les régions tropicales, et que les facteurs d'émissions sont similaires à ceux mesurés dans le cas de combustions boréales, pour une même efficacité de combustion. Dans cette étude, les facteurs d'émission obtenus représentent une moyenne entre la phase flamme et fumée. La plus grande part de cette incertitude est due au choix de la méthode de mesure et de calcul adopté :

- Pour Ward et al. (1992), un facteur d'émission est obtenu en divisant la concentration des émissions supérieures au bruit de fond (grammes par m³) par la concentration de carbone totale (après avoir soustrait le bruit de fond) multipliée par 2 (le rapport de la masse de combustible par celle du carbone).

- Pour Kaufman et al. (1992), les facteurs d'émission sont calculés en divisant la masse du composé par le combustible consommé, et sont exprimés en grammes émis par kilogrammes de combustible consommé. L'efficacité de combustion est définie ici comme la masse de carbone libérée sous forme de CO₂ divisée par la masse totale de carbone libéré.

- Historiquement, les facteurs d'émission sont définis comme la quantité émise d'une espèce chimique X par unité de biomasse consommée (Crutzen et al. 1979 ; Talbot et al. 1988b). Cette définition a été abandonnée pour les mesures des composés dans les panaches de feu (Andreae et al. 1988, Helas et al. 1992). Cependant, il existe un grand nombre de différences entre les mesures effectuées directement au-dessus d'un feu et des échantillons collectés dans des panaches âgés (Lefer et al. 1994).

VEGETATION	Savane	Forêt				
		Tropicales	Hautes latitudes Nord			
Pays	SAFARI ^{1,2}	BASE A ³ BASE B ⁴	Amérique du Nord ⁶ 13 feux de biomasse moyenne	Amérique du Nord ⁷ 10 feux de biomasse moyenne	Amérique du Nord ⁸ 7 feux de biomasse moyenne	Alaska ⁹
Phase de la combustion						
Facteur d'émission	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹
CO ₂	1701 ± 35,3 ¹	1694 1696,7 – 1589,7	1720±29	1650±29	1642±37	1640±25
CO	75,8±19,3 ¹	88±30 69,9 – 123	95±16	83±16	91±21	81±12
O ₃				2,2±1,6	3,4±2,3	
CH ₄	2,46 ± 1,14 ¹ 4,2 ²	3,8 2,7 – 7,45 4,5 ⁵	3,8±1,0	3,2±0,5	2,9±0,66	2,6±1,0
ΣNMHC	2,69±1,02 ¹ 1,89 ²	1,96 ⁵	1,78±0,33			1,89±0,87
C ₂ H ₂	0,25 ^{1b}		0,25±0,05		0,24±0,04	0,26±0,07
C ₂ H ₄	0,86 ^{1b}					
C ₂ H ₆	0,30 ^{1b}		0,58±0,12	0,46±0,08	0,47±0,11	0,66±0,35
C ₃ H ₆	0,38 ^{1b}		0,63±0,14	0,53±0,08	0,51±0,14	0,51±0,18
C ₃ H ₈	0,11 ^{1b}		0,22±0,05	0,21±0,05	0,24±0,06	0,23±0,17
C ₆ H ₆	0,21 ^{1b}					
CH ₃ CHO						
NO _x			3,5±1,3	3,9±1,6	3,9±1,6	1,5±0,2
N ₂ O			0,35±0,13	0,23±0,05	0,28±0,05	0,14±0,08
NH ₃	0,5 ²	0,52 ⁵	0,46±0,16	0,90±0,43	0,9±0,43	0,64±0,31
TPM	5,12±2,28 ¹	8 ⁵				

Tableau 1.8. Facteurs d'émission des combustions de biomasse tropicale et boréale.

¹ Ward et al. 1996

^{1b} Hao et al. 1996

² Bonsang et al. 1991

³ Kaufman et al. 1992

⁴ Ward et al. 1992

⁵ Greenberg et al. 1984

⁶ Laursen et al. 1992

⁷ Laursen et al. 1991

⁸ Hegg et al. 1990

⁹ Nance et al. 1993

On remarque, que les facteurs d'émission de CO des feux de forêts boréales et tropicales sont un peu supérieurs à ceux des savanes (Tableau 1.8). Cela confirme l'hypothèse de Blake et al. (1994) (les régions forestières émettraient plus de CO). Cependant, compte tenu des incertitudes, on peut affirmer que les facteurs d'émission sont similaires. Ainsi, l'hypothèse d'Andreae et al. (1991) est vérifiée (selon laquelle les feux de biomasse émettent des quantités similaires de CO quelle que soit la région). Les mesures de Ward et al. (1992) sont légèrement supérieures aux autres, mais Kaufman et al. (1992) suggèrent que les

différentes phases de combustion n'aient pas été correctement distinguées lors des mesures. Ils concluent aussi sur le fait que les émissions des feux de biomasse tropicales sont en bon accord avec les émissions de feux de biomasse d'Amérique du Nord lorsqu'elles sont fonction de l'efficacité de combustion. Dans ce cas, les rapports d'émission mesurés durant BASE-A sont compatibles avec ceux de l'Amérique du Nord et du Brésil. Il est difficile de confirmer à l'aide de ces valeurs que ce sont les feux tropicaux qui émettent le plus de CO₂ (ce qui reflète un type de combustion flamme majoritaire), et que ce sont les combustions de biomasse boréale qui émettent le plus de CH₄, relativement aux feux de savane Laursen et al. (1992). Les émissions de la totalité des NMHCs semblent aussi homogènes quelle que soit la latitude, ce qui confirme les conclusions d'Andreae (1991) (les émissions de NMHCs issues de feux de biomasse seraient similaires dans les différentes régions du globe). Malheureusement, il ne m'a pas été possible d'effectuer une comparaison entre les composés azotés issus de combustion de forêts et de savane. Cette fois, les facteurs d'émission de l'ammoniac des savanes et de forêts tropicales sont identiques, et il semble que NH₃ est majoritairement émis par les combustions de biomasse boréale. Mais ce composé est principalement émis lors de phases de combustion lentes (fumée), type de combustion relativement majoritaire dans les régions boréales.

Facteurs d'émission des feux : phases flamme et fumée (g C/kg matière sèche réellement brûlée)	Savane	Forêts		
		Tropical (Brésil)	Chapparral	Boréale
C _{émis}	420	500		
CO ₂	312,5 (385)	431	441	432
CO	19,2 (24)	39	30	40
CH ₄	1 (1,7)	5	3,1	4
NMHC	2,3 (2,6)	4,9	3,7	3,7
NO _x	0,5 (0,6 – 1,4)			
N ₂ O	0,1 (0,08 – 0,12)		0,57	0,27
NH ₃	0,018 (0,3)			
TPM	18 ¹			

Tableau 1.9. Facteur d'émission des combustions de biomasse tropicale et boréale, d'après D. Borcard (thèse de troisième cycle, références incluses, 1996) (combustion dite mixte). Les données entre parenthèses proviennent de l'article de Lacaux et al. (1995), DECAFE91, et la donnée notée ¹ provient de Gaudichet et al. 1995.

Cependant, D. Borcard a constaté que les facteurs d'émission calculés par les différents auteurs ne sont pas obligatoirement comparables, car ils peuvent diverger à cause du choix de la méthode de calcul, mais aussi à cause des estimations effectuées. La connaissance de ces facteurs d'émission étant essentielle pour la quantification globale des émissions de biomasse, il est important d'améliorer les données sur les paramètres estimés, mais aussi d'affiner les méthodes de calcul afin que l'unité des facteurs d'émission et celle des quantités brûlées soient compatibles. Dans ce but, D. Borcard a présenté dans sa thèse des facteurs d'émissions pour les savanes et forêts à l'aide de deux unités : en g par kg de matière sèche réellement brûlée et en g par kg de matière sèche soumise au feu (le calcul prend en compte la teneur en carbone mesurée (42% pour les savanes et 50 % pour les forêts), les caractéristiques moyennes complètes des combustions, et les rapports d'émission moyens dans les deux phases de combustion) (Tableau 1.9). Ces données confirment le fait que les feux de forêts émettent plus de CO, de CH₄ et de NMHCs, que les feux de savane. Cela est en

accord avec Blake et al. (1994) (qui affirme que ce sont les régions forestières qui émettent le plus de CO), ainsi qu'avec Laursen et al. (1992) (qui affirme que ce sont les feux de biomasse boréaux qui émettent le plus de CH₄), mais en désaccord avec Andreae et al. (1991) (qui affirment qu'autant de NMHCs et de CO sont émis par les feux de biomasse des différentes latitudes du globe). Malheureusement, la comparaison entre les composés azotés issus de combustion de forêts et de savane n'est pas représentée non plus.

4.7 CONCLUSION

Nous avons présenté la spécificité des feux de biomasse tropicaux et boréaux au niveau de la quantité de surface « brûlable » et brûlée, ainsi que les enrichissements atmosphériques, les rapports d'émission et les facteurs d'émission des espèces chimiques émises. Nous avons montré que les comparaisons entre ces données restent difficiles et qu'un grand nombre d'incertitudes leurs sont attribuées. Cependant, les données des rapports d'émission et des facteurs d'émission de D. Borcard (1996) nous permettent de conclure raisonnablement sur le fait que les feux de forêts émettent plus de CH₄, de NMHCs et de CO que les feux de savane. Mais si nous analysons les valeurs des facteurs d'émission autres que ceux de D. Borcard, ainsi que les valeurs des rapports d'émission, alors, il semble que les feux émettent à peu près autant de NMHCs et de CO quelle que soit la région. Les feux des régions boréales émettent moins de CO₂ que les feux des régions tropicales. Dans le cas des acides, les rapports d'émission amènent à la conclusion qu'il est émis autant d'acides par les feux des régions boréales et tropicales. La comparaison entre les émissions des composés azotés des combustions de biomasse boréales et tropicales nous a été possible avec les données d'enrichissement, et celles des rapports d'émission. Dans le cas des NO_x et des NO_y, ces deux études confirment que les feux boréaux émettent moins d'oxydes d'azote que les feux de biomasse tropicale. Dans le cas de l'ammoniac, la conclusion est différente selon les deux études. Les comparaisons des rapports d'émission nous permettent de conclure sur le fait que les combustions de biomasse des régions forestières émettent plus de NH₃ que les régions de savane. En revanche, d'après la comparaison des facteurs d'émission, il semble que les feux des régions boréales émettent plus de NH₃ que les feux des régions tropicales. Compte tenu de l'incertitude des mesures exposées, et du manque de données, il paraît peut judicieux de conclure sur une différenciation de la capacité oxydante des panaches de feux boréaux et tropicaux.

Faint, illegible text visible through the paper, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Chapitre 2

Le bilan de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'ammoniac, La chimie des panaches de feu

1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons porter notre attention sur les trois composés atmosphériques étudiés dont les concentrations dans les couches de glaces « de feu » du Groenland présentent une augmentation relativement à celles mesurées dans les panaches de feux de forêts du Nord Canada (Legrand et al. 1992) : l'acide formique, l'acide acétique, et l'ammoniac. Dans le but de modéliser correctement les transformations de ces espèces chimiques au cours du transport des panaches de feux boréaux, une attention particulière doit être tout d'abord portée sur leur budget global. Dans ce chapitre, je dégagerai les cycles chimiques auxquels participent ces espèces, répertorierai leurs sources et leurs puits, ainsi que les schémas réactionnels en jeu.

Les vitesses de production ou de destruction de ces composés sont contrôlées par les concentrations d'oxydants présents. C'est pourquoi, dans la deuxième partie de ce chapitre, je décrirai la chimie générale des panaches de feu. Dans les panaches, un grand nombre d'espèces réactives sont présentes et certaines évolutions chimiques sont très rapides. Il est difficile de faire la distinction entre les espèces qui ont été émises directement et celles produites durant les réactions d'oxydation. Cependant, on peut dresser un schéma réactionnel général décrivant les voies d'oxydation possibles (Warneck, 1988 et références incluses ; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986 et références incluses ; Seinfeld et Pandis, 1997).

2 LES BILANS GLOBAUX DE L'ACIDE FORMIQUE ET L'ACIDE ACETIQUE.

2.1 INTRODUCTION

A l'inverse de l'hiver, où les composés anthropiques dominent, l'acidité de la troposphère arctique est contrôlée par les acides formique et acétique (Talbot et al., 1992). L'été est en effet la période pendant laquelle les émissions naturelles sont maximales. Lors de la campagne ABLE-3B (été 1990), ont été mesurées dans l'atmosphère canadienne, à 4 km d'altitude, des concentrations d'acide formique ($\text{HCO}(\text{OH})$) et d'acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$) respectivement d'environ 400 et 600 ppt, en valeur de bruit de fond, et d'environ 2,6 ppb et 1,7 ppb dans les panaches de feux (Lefer et al. 1994). Les teneurs de ces acides, mesurées dans différents environnements du monde, suggèrent qu'ils sont des constituants importants de l'atmosphère naturelle, et même les acides carboxyliques les plus abondants de la troposphère (Chebbi et Carlier, 1996). Cela, à la fois en phase vapeur (Talbot, 1990 ; Hartmann, 1991) et dans les hydrométéores (Sanhueza, 1992). Ils contribuent de manière non négligeable (environ 25 % (Chebbi et Carlier (1996), ou 5 à 10 % (Sanhueza, 1996)) à la totalité des composés organiques volatils (VOCs). Les données expérimentales montrent que ces deux espèces sont présentes dans l'atmosphère principalement sous forme gazeuse (Andreae et al. 1988), laquelle représente entre 62 et 98 % du total (aqueux+gazeux) dans le cas de l'acide formique, et entre 88 et 99 % du total dans le cas de l'acide acétique (Keene et al. 1995).

Eriksson (1960) fut le premier à suggérer que les acides carboxyliques peuvent contribuer de manière significative à la composition ionique des précipitations. Ayant un

faible poids moléculaire et une forte polarité, ils sont solubles dans l'eau. Ils sont donc présents dans l'eau de pluie (Keene et Galloway, 1984, 1988), dans les neiges et les glaces (Legrand et al. 1992 ; Legrand et De Angelis, 1995, 1996), et les particules aérosols (Talbot et al. 1986 ; Andreae et al. 1988). Ils représentent, avec les composés carbonyles, la principale fraction de la totalité du carbone organique dans les brouillards, les nuages et les précipitations aux USA, et jouent un rôle majeur dans l'acidité naturelle des précipitations. Keene et Galloway (1984) ont estimé les acides carboxyliques (principalement les acides formique et acétique), responsables de 16 à 35 % de l'acidité naturelle des précipitations de l'Amérique du Nord. En fait une grande incertitude réside quant à la réelle contribution de ces acides à l'acidité des précipitations des régions non polluées, celle-ci dépendant fortement du lieu et de la période temporelle de mesure, et est comprise entre 25 et 98 % (Keene and Galloway, 1986 ; Madronich et al. 1990).

Dans la phase aérosol les acides carboxyliques sont présents (Chebbi, et Carlier, 1996) en des proportions d'un à deux ordres de grandeur inférieures à celles mesurées en phase gaz (Andreae et al. 1988b ; Talbot et al. 1988, 1990). Par contre, la faible pression de vapeur des acides dicarboxyliques (environ 10^2 à 10^4 fois plus faible que celle des monoacides carboxyliques), comme l'oxalate par exemple, laisse cependant supposer que ceux-ci dominent dans les particules aérosols (Chebbi, 1996). Les températures extrêmes, caractéristiques des régions polaires, peuvent cependant favoriser la présence d'acides carboxyliques sous forme condensée (Li and Winchester, 1989). Les aérosols d'acide formique et acétique proviennent probablement de l'adsorption de ces composés sous forme gazeuse sur des matériaux crustaux. La faible présence de ces acides organiques sous forme d'aérosols fins est probablement attribuée à la grande pression de vapeur de leurs sels d'ammonium (Talbot et al. 1988). Mais de grandes incertitudes subsistent encore, et très peu de données sont disponibles à ce sujet.

Les sources des acides carboxyliques sont encore incertaines, et nous n'aurions pas encore identifié la totalité des sources, lesquelles permettraient d'expliquer les concentrations mesurées (Talbot et al. 1995). Ces gaz traces sont issus d'émissions biogéniques et anthropiques primaires, et de productions secondaires (transformation chimique de précurseurs dans l'atmosphère, en phase gazeuse, aqueuse, et aérosol).

2.2 EMISSIONS DIRECTES

2.2.1 Emissions anthropiques

Les sources anthropiques sont principalement les combustions (biomasse, agriculture, plastiques, carburants automobiles, fumées de tabac), les rejets des animaux, et les usines chimiques (laque, et boîtes de conserve) (Chebbi and Carlier, 1996). Ces sources émettent préférentiellement de l'acide acétique plutôt que de l'acide formique. Dans le cas de combustion de carburant automobile, Grosjean (1992) a mesuré un rapport des concentrations de l'acide formique et de l'acide acétique d'environ de 1/2. Dans le cas de combustion de biomasse, les rapports sont compris entre 1/10 et 1/2, selon Talbot et al. (1988), et entre 1/3 et 1/4 selon Chebbi et Carlier (1996, références incluses). La similarité entre les valeurs

mesurées en atmosphère polluée et non polluée suggère que ces sources anthropiques ont une contribution relativement mineure (Keene and Galloway, 1986, 1988 ; Chebbi et Carlier, 1996). L'absence de tendance récente de la concentration de ces deux composés dans les neiges du Groenland va également dans ce sens (Legrand et De Angelis, 1996).

2.2.2 Emissions biogéniques

Les acides formique et acétique sont présents dans les tissus des plantes (Andreae et al. 1988, références incluses), et ils sont donc émis directement par la végétation. La source végétale inclue deux processus d'émission : l'émission par la végétation vivante, et l'émission par la végétation brûlée.

2.2.2.1 La végétation et les sols

Les sols constituent une source substantielle d'acides carboxyliques dans les régions situées à des latitudes moyennes (Talbot et al. 1995). Cependant, contrairement à l'émission directe des acides carboxyliques par la végétation, l'émission par les sols est peu documentée, et sa contribution globale reste essentiellement inconnue.

La végétation émet des acides organiques, ainsi que leurs précurseurs (aldéhydes, alcènes, dont l'isoprène) par phénomène de guttation (K^+) ou par dessèchement et effritement de la matière végétale. Ces sources sont très importantes au niveau global, et sont probablement la principale source biogénique primaire (Keene et Galloway, 1988, Talbot et al. 1990 ; Sanhueza et Andreae, 1991). Cette contribution est très importante dans les régions tropicales (la végétation amazonienne contribue entre 25 et 50 % aux apports troposphériques des acides carboxyliques (Keene et Galloway, 1988)), et reste significative dans les régions tempérées (où les émissions sont prépondérantes en environnement forestier (Enders et al. 1992)) et même Arctiques (Talbot et al. , 1992, références incluses).

La végétation, favorise les émissions d'acide acétique relativement à celles de l'acide formique (Talbot et al. 1988). Talbot et al. (1990), ont estimé le flux d'acide formique et d'acide acétique respectivement à environ $4,6 \cdot 10^9$ et $9,8 \cdot 10^9$ molécules.cm⁻².s⁻¹ par unité de surface de forêt amazonienne. Il s'agit ici d'une estimation maximale, puisque les mesures ont été réalisées entre 9h00 et 11h00 du matin (période intense d'activité photosynthétique) et à proximité d'une clairière (zone surexposée aux radiations solaires). Ce type d'émission conduit à un rapport des concentrations d'acide formique et acétique, compris entre 1/2,5 et 1/2,1 (Chebbi et Carlier, 1996).

Les concentrations atmosphériques de ces acides présentent un cycle diurne ainsi qu'une variation saisonnière très marquée, confirmant une contribution importante des sources biogéniques au bilan de ces acides (Reiner et al. 1999). Le cycle diurne s'observe dans les basses couches de l'atmosphère, où les processus de dépôt sont efficaces la nuit (Andreae et al. 1987 ; Jacob and Wofsy, 1988 ; Talbot et al. 1988 ; Talbot et al. 1990). A des altitudes plus élevées, les processus de dépôt n'existent plus, et la rapide diminution nocturne des concentrations n'est pas observée (Talbot et al. 1995). Leurs concentrations dépendent de la température, et sont aussi directement liées à l'activité photosynthétique des plantes. Ainsi, elles sont maximales durant les périodes plus chaudes et durant le jour, présentant un

maximum autour de 12h00 (Jacob et Wosfy, 1988 ; Talbot et al. 1990), et elles sont minimales durant la nuit (Keene et Galloway, 1988). Elles sont maximales pendant la saison de croissance de la végétation (activité biogénique maximale), alors que les processus de dépôt humide sont faibles, et que les précurseurs de ces acides produits par les mêmes processus biogéniques ont eux aussi atteint leurs concentrations maximales (Sanhueza et al. 1992). Par exemple, les concentrations mesurées en forêt amazonienne, pendant la période de croissance des plantes sont 4 fois supérieures à celles mesurées pendant l'hiver (Andreae et al. 1988 ; Talbot et al. 1990).

En revanche, les rapports des concentrations d'acides formique et acétique, ne semblent pas présenter de variation saisonnière, mais une variation diurne. Les rapports de jour (généralement supérieurs à l'unité) sont supérieurs à ceux de nuit (généralement inférieurs à l'unité), car l'acide formique est plus soluble que l'acide acétique, et est donc plus facilement sujet à des processus de lessivage (Sanhueza et al. 1996). Ainsi, la variation diurne de ces rapports est en partie gouvernée par la dissolution de ces acides dans la rosée, et par l'évaporation de celle-ci (Helas et al. 1992). Peu d'auteurs décrivent des variations saisonnières (entre la saison de croissance de plantes et la saison opposée) des rapports des teneurs de ces acides : parmi eux, Sanhueza et al. (1996), et Talbot et al. (1988). Ce dernier a suggéré que le cycle saisonnier de l'acide formique est beaucoup plus prononcé que celui de l'acide acétique, et que l'atmosphère étudiée était sujette à des apports anthropiques, lesquels privilégient l'acide acétique relativement à l'acide formique. En revanche, Sanhueza et al. 1996, ont suggéré un temps de vie de l'acide formique relativement plus faible que celui de l'acide acétique. Les études des précipitations aux hautes latitudes suggèrent également que les émissions par la végétation représentent une source importante pour le bilan global de ces composés (Legrand et De Angelis, 1996).

2.2.2.2 La combustion

Les feux de biomasse sporadiques peuvent représenter une source importante additionnelle d'acides organiques (Helas et al. 1992 ; Lefer et al. 1994), et avoir un impact non négligeable sur les précipitations ainsi que sur le budget global des acides formique et acétique (Talbot et al. 1988). La contribution des feux au budget global de ces gaz traces s'observe principalement dans les régions tropicales (Andreae et al. 1988), et l'impact aux autres latitudes reste plus difficile à estimer à cause de l'influence d'importantes sources anthropiques. Néanmoins cette contribution peut rester très importante dans les régions tempérées (Cofer et al. 1989), ainsi que dans les régions Arctiques et sub-Arctiques (Talbot et al. 1992 ; Wosfy et al. 1992). L'analyse chimique des neiges et glaces du Groenland indique, certaines années, également l'importance des combustions de biomasse pour le bilan de ces espèces.

2.2.3 Autres sources possibles

Les hydrocarbures d'origine marine auraient leur importance dans la production des acides carboxyliques (Keene et Galloway, 1988, références incluses ; Talbot et al., 1992). L'existence d'autres sources est très discutée par la communauté scientifique (Chebbi et

Carlier, 1996). Par exemple, des métabolismes de bactéries seraient une source directe de ces acides, mais aussi un puits (Herlihy, 1987). Les fourmis 'formicines' produiraient aussi des quantités importantes d'acides carboxyliques dans l'atmosphère des régions continentales tropicales, et aux moyennes latitudes (Graedel and Eisner, 1988). Mais d'après Chebbi et Carlier, (1996), ces sources perturbent uniquement l'atmosphère régionale.

2.2.4 Conclusion

Les émissions biogéniques primaires, sources majeures d'acide formique et d'acide acétique ne suffisent pas à expliquer les teneurs atmosphériques mesurées, et ce, même durant la période de croissance des plantes. La source anthropique semble rester minoritaire par rapport aux processus naturels. Les observations et la théorie suggèrent donc l'existence d'une autre source que celle des émissions primaires : les productions secondaires. Les oxydations atmosphériques d'hydrocarbures constitueraient la deuxième source principale de l'acide formique et de l'acide acétique (Andreae et al. 1987, 1988 ; Jacob et Wosfy, 1988 ; Madronich et al. 1990 ; Talbot et al. 1990, 1992 ; Helas et al. 1992 ; Sanhueza et al. 1996 ; Chebbi et Carlier, 1996).

2.3 PRODUCTIONS SECONDAIRES

Les principaux mécanismes de production des acides étudiés sont, en phase gazeuse les réactions de l'ozone avec les oléfines et les réactions entre radicaux peroxyacyles ($\text{RCO}(\text{OO}^\bullet)$), et en phase aqueuse, l'oxydation du formaldéhyde.

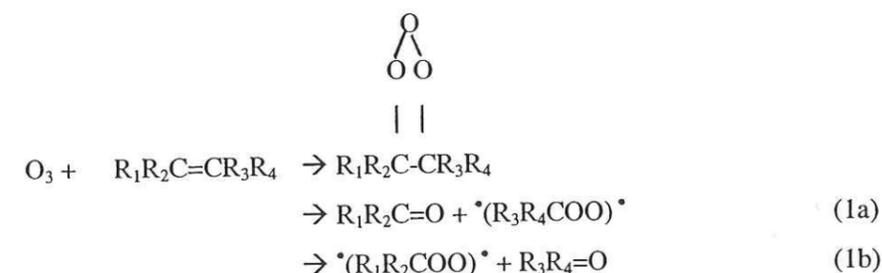
2.3.1 La phase gazeuse

Les principaux précurseurs d'acides carboxyliques sont les hydrocarbures ainsi que leurs premiers produits de dégradation. Les principaux oxydants atmosphériques sont l'ozone (O_3), le radical hydroxyle (OH^\bullet), et les radicaux peroxy (RO_2^\bullet). D'après les schémas réactionnels, se sont l'oxydation des alcènes, des cétones, et des aldéhydes (voie minoritaire d'après Helas, 1992) qui conduisent à la formation des acides carboxyliques. Les alcènes dont l'isoprène (hydrocarbure naturel émis principalement par les feuillus et les plantes), et en moindre mesure les terpènes (émis principalement par les conifères) sont les principaux précurseurs biogéniques des acides carboxyliques en atmosphère rurale et forestière. Les émissions biogéniques de l'isoprène cesseraient essentiellement environ vers la mi-septembre (Talbot et al. 1995, références incluses), période pour laquelle il est aussi observé une forte diminution des concentrations des acides carboxyliques dans les gouttes d'eau (Keene et Galloway, 1986). La contribution de l'isoprène au budget global de l'acide formique est importante (Andreae et al. 1987 ; Talbot et al. 1990) au Brésil (Andreae et al. 1988, références incluses), ainsi que dans la savane tropicale durant la saison des pluies (Sanhueza et al. 1996). Sanhueza et al. (1996), ont observé une corrélation entre l'acide formique et l'isoprène, et Andreae et al. (1987), (1988) une forte corrélation entre l'acide formique et l'acide pyruvique (lequel est issu de l'ozonolyse de l'isoprène). Cependant, cette dernière étude suggère qu'une source additionnelle est nécessaire pour rendre compte des concentrations d'acide formique observées. En revanche, l'impact de l'isoprène sur le budget global des acides est apparu faible dans la savane congolaise, durant la saison sèche (Servant et al. 1991). Et, Helas et al.

(1992) (saison sèche, forêts congolaises), n'ont pas observé de corrélation entre l'acide formique et l'acide pyruvique, en cas d'événement de feux de biomasse, indiquant que l'isoprène n'est pas une source majeure d'acide formique. Talbot et al. (1992), n'ont pas mesuré d'acide pyruvique dans la phase gaz des régions sub-Arctiques. Ces derniers suggèrent un artefact de mesure, alors que Helas et al. (1992), propose l'existence d'une source additionnelle, laquelle serait l'ozonolyse d'autres oléfines, produits de pyrolyse émis au cours des feux de biomasse.

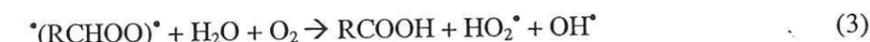
2.3.1.1 Ozonolyse des alcènes

L'isoprène, ou le 2-méthyle-1,3-butadiène ($\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$) réagit très rapidement et presque entièrement avec les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (temps de vie de 1,7 heures). Il réagit aussi avec l'ozone (O_3) (temps de vie de 1,3 jour) et avec le trioxyde d'azote (NO_3^\bullet) (temps de vie de 0,8 heures) (Paulson et al. 1992ab ; Paulson et Seinfeld, 1992 ; Atkinson, 1994 ; Carter et Atkinson, 1996). Le formaldéhyde (HCHO), la méthacroléine ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$), et la méthyle-vinyle-cétone ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$) sont identifiés comme étant les produits majeurs de l'oxydation de l'isoprène par les radicaux OH^\bullet et O_3 , chaque réaction entre l'isoprène et O_3 produisant 0,27 molécule de OH^\bullet (Atkinson et Aschmann, 1993 ; Paulson et al. 1992b). La dégradation de l'isoprène par les radicaux NO_3^\bullet conduit à la formation de C_5 -carbonyles hydroxynitrates ou de formaldéhyde plus un C_4 -carbonyle nitrates. Jacob et Wofy (1988) ont évalué à partir d'un modèle de simulation de la couche limite au-dessus de la forêt amazonienne, en saison sèche, un taux d'émission moyen des acides sur 12 heures de $7,7 \cdot 10^{11}$ molécules. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ par unité de surface de forêt, soit de l'ordre de 100 fois supérieur aux émissions primaires de $\text{HCO}(\text{OH})$ et $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$ mesurées par Talbot et al. (1990) dans cette même région ($4,6 \cdot 10^9$ et $9,8 \cdot 10^9$ molécules. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement). Ainsi, dans la couche limite, une large fraction des émissions diurnes de l'isoprène est convertie en divers radicaux peroxydes organiques, ainsi qu'en hydrocarbures oxygénés (composés intermédiaires) tels que le formaldéhyde, la méthacroléine, la méthyle-vinyle-cétone, et des C_5 -carbonyles nitrates substitués insaturés, lesquels réagissent aussi avec OH^\bullet et O_3 (Atkinson, 1994), et peuvent se photolyser. Les schémas réactionnels globaux de ce mécanisme sont relativement bien connus. L'ozone s'ajoute par addition électrophile sur une liaison carbone-carbone insaturée d'un alcène pour former une ozonide riche en énergie, thermiquement instable, laquelle se décompose rapidement en cétone et en biradicaux de Criegee ($^\bullet\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}^\bullet$). Ces radicaux, eux-mêmes instables, vont à leur tour subir des transformations (stabilisation par collision, décomposition, isomérisation), conduisant à la formation de nombreux produits de réaction dont l'acide formique (acides organiques de manière générale), des aldéhydes, des cétones, et à de nouveaux radicaux, dont OH^\bullet . Soit un alcène de formule générale $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ étant des substituants tels que $\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, etc.), le schéma réactionnel de son ozonolyse est le suivant :



Avec $K(1a) \approx K(1b)$, pour tous les alcènes (Herron and Huie, 1978).

Les acides organiques sont ensuite produits par isomérisation du biradical de Criegee (Madronich et al. 1990, références incluses), ou par la réaction de la vapeur d'eau et du biradical de Criegee :

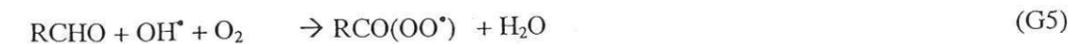
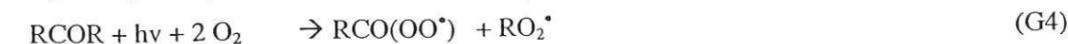
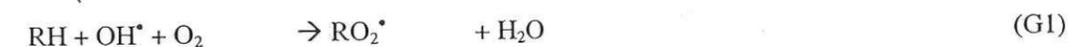


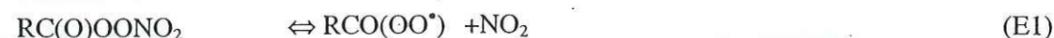
D'après Jacob et Wofsy, (1988) l'ozonolyse de l'isoprène est une source majeure d'acide formique. Ils ont estimé à l'aide de leur modèle photochimique simulant la couche limite Amazonienne en saison sèche (comprenant le schéma réactionnel ci-dessus), des concentrations 2 à 3 fois inférieures à celles mesurées, suggérant l'existence d'autres sources telles que les émissions primaires, non prises en compte dans le modèle.

Dans le cas où le biradical de Criegee correspond à l'espèce $^\bullet\text{CH}_3\text{CHO}_2^\bullet$, ce processus réactionnel conduit à la formation d'acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$). Cependant, d'après Madronich et al. (1990) et Moortgat et al. (1989a et b), les sources principales d'acide acétique sont, en fait, les réactions des radicaux peroxyacétyles ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OO}^\bullet)$) avec des radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet), des radicaux méthyl peroxydes ($\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$), et avec les radicaux peroxydes primaires ou secondaires ($\text{RR}'\text{CHOO}^\bullet$).

2.3.1.2 Les réactions avec les radicaux peroxydes (RO_2^\bullet), et avec les radicaux peroxyacétyles ($\text{RCO}(\text{OO}^\bullet)$)

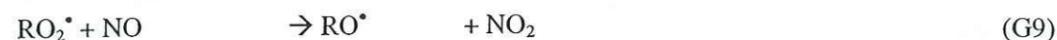
Les origines de ces radicaux dans l'atmosphère sont nombreuses. Par exemple, les radicaux peroxydes sont produits par l'addition d'une molécule d'oxygène sur des radicaux alkyles (R^\bullet) ou acyles (RCO^\bullet), eux-mêmes issus de l'oxydation des hydrocarbures par les radicaux OH^\bullet ou NO_3^\bullet (Madronich et Calvert, 1990; Atkinson, 1990) (G1,G2,G3), et les radicaux peroxyacétyles sont produits par la dégradation atmosphérique des composés organiques volatiles (VOCs) (Atkinson, 1990) (G4,G5,G6), ainsi que par la décomposition thermique des nitrates peroxyacétyles (PANs) via (E1) :





Ensuite, les radicaux peroxy (RO_2^\bullet) réagissent avec :

-a- le monoxyde d'azote (NO),



(RONO₂ représente les nitrates d'alkyles)

-b- le dioxyde d'azote (NO₂),

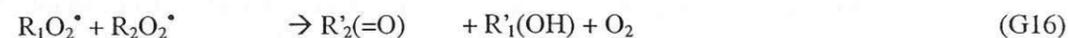
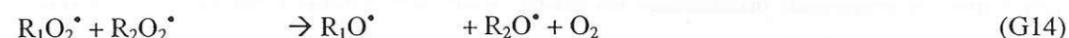


-c- le radical hydroperoxyde (HO₂[•]),



(les autres produits sont notamment l'acide acétique (CH₃CO(OH))); selon Madronich et al. 1990)

-d- ou d'autres radicaux peroxy (réactions de permutation et de terminaison, incluant les réactions avec lui-même) (Atkinson, 1990; Madronich et Calvert, 1990).



Dans les atmosphères riches en oxyde d'azote (NO_x) (atmosphère polluée), ces réactions de permutation (G14-G16) ainsi que les réactions (G12-G13) ont une faible influence car les radicaux peroxy réagissent principalement avec les NO_x (Madrnich et Calvert, 1990). En revanche, en atmosphère propre (faibles teneurs en NO_x), ces réactions peuvent avoir un impact non négligeable sur la chimie des composés organiques.

De même, en atmosphère riche en oxydes d'azote, les radicaux peroxyacyles réagissent suivant :



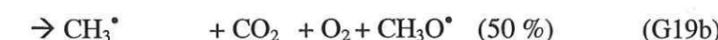
Au contraire, en atmosphère propre (faible teneur en NO_x), les réactions avec HO₂[•] et les radicaux peroxy primaires ou secondaires (R₁R₂CH(OO[•])) prédominent, et représentent une source potentielle d'acides carboxyliques (acide acétique principalement) (G18-G20). Dans le cas de réaction entre radicaux peroxyacyles et radicaux peroxy primaires ou secondaires, les réactions (G15) et (G16) peuvent représenter une source potentielle d'acides organiques:



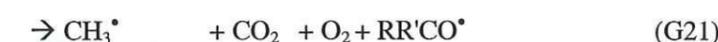
Le radical HCO₃[•] (R₁=H) n'existant pas, l'acide formique ne peut être formé à la suite de la réaction (G17). En revanche, les radicaux peroxyacyles (CH₃CO₃[•]) (issus de la photolyse de l'acétone) peuvent réagir avec HO₂[•], et CH₃O₂[•] (Moortgat et al. 1989a et b ; ou Servant et al. 1991, références incluses), ainsi qu'avec les radicaux peroxy primaires ou secondaires, représentant une source potentielle d'acide acétique (CH₃CO(OH)) (Atkinson, 1990; Madronich et al. 1990, références incluses) :



$K \approx 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Madrnich et al. 1990, références incluses)



$K \approx 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Madrnich et al. 1990, références incluses)



Ces réactions sont en compétition avec les réactions ci-dessous :



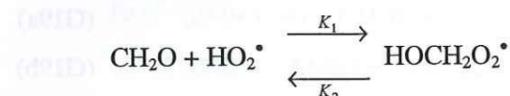
Les études de modélisation Madronich et Calvert (1990) ont montré que dans le cas d'une faible concentration en NO_x, les réactions G18-G20 contribuent de manière substantielle à la concentration atmosphérique d'acide acétique, et que la photo-oxydation des NMHCs peut produire des quantités comparables aux observations. Ils ont bien sûr remarqué que la production d'acide acétique via les biradicaux de Criegee joue un rôle mineur sur sa concentration totale, et en considérant les réactions de permutations entre ces radicaux, ils ont calculé des concentrations en CH₃CO(OH) jusqu'à 8 fois supérieures à celles obtenues sans prendre en compte ces réactions. Cependant, les teneurs en HCO(OH), restent quasi identiques dans les deux cas, la source majeure de ce composé étant constituée par les réactions d'ozonolyse de l'isoprène décrites ci-dessus. Ainsi, les réactions de permutation entre les radicaux, jusqu'alors non prises en compte dans les modèles, peuvent constituer, en atmosphère peu ou pas polluée, une source importante d'acide acétique. Néanmoins, dans l'atmosphère amazonienne, les mesures des concentrations semblent indiquer que la formation secondaire de CH₃CO(OH) est, sinon négligeable, tout au moins nettement inférieure à celle de l'acide formique (Talbot et al. 1990). Cependant, de multiples incertitudes subsistent encore, et il est difficile d'évaluer l'effet de ces réactions sur la chimie troposphérique à l'échelle globale.

Les données cinétiques, ainsi que les mécanismes réactionnels connus sont principalement limités au composé CH₃CO(OO[•]), et la contribution d'autres radicaux peroxyacyles à la production des acides carboxyliques est encore incertaine. De même, le rôle de ces radicaux sur la chimie troposphérique de nuit est également incertain. Celle-ci est contrôlée

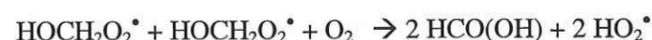
par les NO_x , lesquels sont faibles la nuit, or ces radicaux contribuent à la production d'acides carboxyliques la nuit. Des études de cinétique et de modélisation restent donc nécessaires afin d'élucider le rôle de ces radicaux dans la chimie nocturne (Chebbi et Carlier, 1996).

2.3.1.3 Oxydation du formaldéhyde (HCHO) par le radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet)

En phase gazeuse, le formaldéhyde réagit avec le radical hydroperoxyde, conduisant à la formation d'acide formique par l'intermédiaire du radical peroxyde $\text{HOCH}_2\text{O}_2^\bullet$ (Atkinson et al. 1989; Atkinson, 1990). Ce radical réagit ensuite avec le monoxyde d'azote (NO), le radical hydroperoxyde ou avec lui-même, formant alors l'acide formique. Le formaldéhyde et le radical HO_2^\bullet peuvent à nouveau être formés par l'intermédiaire de l'équilibre suivant :



$$K_1 = 7.9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } K_2 = 150 \text{ s}^{-1} \text{ à } t = 298 \text{ K (Atkinson et al. 1989)}$$



Cependant, cette production est considérée comme mineure (Talbot et al. 1990, références incluses). Car si on considère la photolyse du formaldéhyde et ses réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (au cours de la journée, rapide), ou par les radicaux nitrates (NO_3^\bullet) (au cours de la nuit), ainsi que la rapide décomposition du radical peroxyde (K_2), l'oxydation du formaldéhyde par le radical hydroperoxyde apparaît être un processus mineur dans la formation d'acide formique atmosphérique.

2.3.1.4 Autres sources possibles

Keene et Galloway, (1988, références incluses), suggèrent que le DMS (marin) s'oxyde en SO_2 via un mécanisme produisant le formaldéhyde HCHO, lequel conduirait ensuite à la formation d'acide formique (Chameides et Davis, 1983). De même, Talbot et al. (1992) ont observé une influence marine dans l'atmosphère sub-Arctique, et suggèrent que la décomposition d'hydrocarbures d'origine marine serait une source potentielle d'acide formique. Ainsi, une source biogénique marine des acides carboxyliques dans les précipitations des lieux concernés n'est pas à exclure.

2.3.1.5 Conclusion

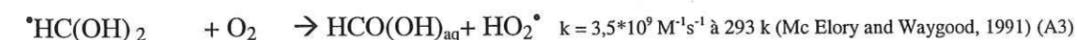
Ainsi les productions secondaires énumérées ci-dessus représenteraient avec les émissions primaires, une des deux principales sources de ces acides. Cependant, des incertitudes subsistent, et l'on suspecte l'existence d'autres sources encore non identifiées afin d'expliquer les concentrations mesurées de ces acides. Parmi les productions secondaires, il reste encore une source dont nous n'avons pas parlé : la production en phase aqueuse.

2.3.2 La phase aqueuse

2.3.2.1 L'acide formique

Les aldéhydes sont issus de l'oxydation des alcanes ou d'émissions directes (rejets des voitures par exemple). En atmosphère propre, le formaldéhyde (HCHO) est principalement produit par la dégradation du méthane, ainsi que par la dégradation de l'isoprène. Chameides et Davis (1983) sont les premiers à avoir diagnostiqué que l'oxydation du formaldéhyde hydraté ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) par le radical hydroxyle aqueux ($\text{HO}^\bullet_{\text{aq}}$) conduit à la fois à la formation et à la destruction d'acide formique. Il constituerait une source potentielle d'acide formique en phase aqueuse dans le sens où, rapidement dissout dans les gouttelettes d'eau nuageuse, il forme le méthyle glycol (aldéhyde hydraté correspondant), lequel est oxydé (de jour) par les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet_{\text{aq}}$) pour mener à la formation de l'acide formique aqueux ($\text{HCO(OH)}_{\text{aq}}$). Sanhueza et Andreae, (1991) ont obtenu une bonne corrélation entre les concentrations de HCHO et HCO(OH) analysées dans les pluies collectées en zone de savane au Venezuela, et leurs résultats suggèrent que l'oxydation du formaldéhyde joue un rôle majeur sur les teneurs d'acide formique dans les pluies tropicales. Mais l'importance de ce processus reste difficile à estimer à l'échelle globale.

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

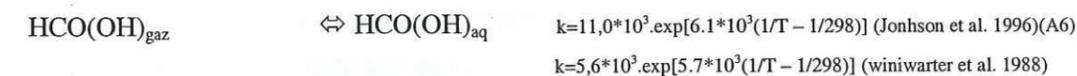
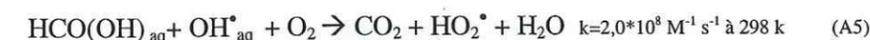


Notons que les réactions entre $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ et d'autres oxydants que les radicaux OH^\bullet sont trop lentes pour entrer en compétition avec la réaction (A2) (Chameides et Davis, 1983).

La valeur du pH induit le déplacement de l'équilibre auquel participe $\text{HCO(OH)}_{\text{aq}}$ et sa forme dissociée (HCOO^-) :



Dans le cas de pH inférieurs au pKa de l'acide formique (3,75 environ), ce composé est principalement présent sous la forme $\text{HCO(OH)}_{\text{aq}}$. Celui-ci peut s'oxyder (A5), mais il est majoritairement volatilisé en phase gazeuse selon l'équilibre (A6), alors doté d'un temps de vie long relativement à ses oxydations atmosphériques :



Ainsi, à cause de cela, et parce que la production aqueuse d'acide formique via le formaldéhyde hydraté est trois fois plus rapide que sa production en phase gazeuse, les nuages (phase aqueuse) ont été proposés comme étant une source notable globale d'acide formique troposphérique (Chameides, 1984; Sanhueza et al. 1992).

Cependant, pour des valeurs de pH supérieures à la valeur du pKa de l'acide formique, celui-ci est en majorité présent sous sa forme dissociée (HCOO^-), laquelle est rapidement

oxydée par les radicaux hydroxyles OH^*_{aq} qui jouent alors le double rôle de source et de puits d'acide formique (Jacob, 1986) :



Le formiate (HCOO^-) (réaction A7) est détruit environ 10 fois plus rapidement que le $\text{HCO}(\text{OH})_{\text{aq}}$ (réaction A5). Dès lors, si la phase aqueuse peut accroître la production d'acide formique en phase gazeuse durant les premières minutes du nuage, les nuages ne peuvent être une source potentielle d'acide formique (Jacob and Wosfy, 1988 ; Lelieveld et Crutzen, 1991). Ils représentent un puits net d'acide formique gazeux (Sanhueza et al. 1991, 1992 ; Lelieveld et Crutzen, 1991) pour des pH supérieurs ou égaux à 5 (Jacob, 1986). Un autre raisonnement mène à la même conclusion : les valeurs des constantes de Henry de $\text{HCO}(\text{OH})$ et de HCHO , ainsi que les constantes des réactions (A3) et (A7) sont pratiquement identiques. Ainsi, pour des pH supérieurs à 3,75, la production de $\text{HCO}(\text{OH})$ à partir du formaldéhyde (A3) est contrebalancée par la destruction du formiate (A7), lequel est principalement issu de la dissociation d'acide formique dissout, initialement dans la phase gaz.

Jacob, (1986), Chameides et Davis, (1983) ont montré que l'efficacité de production d'acide formique est fortement contrôlée par la valeur du pH, et par la concentration initiale de formaldéhyde gazeux (avant la formation du nuage). D'après Jacob (1986) qui a modélisé les nuages tropicaux non précipitants en atmosphère marine propre, la production totale (gazeuse + aqueuse) d'acide formique semble être maximale lorsque le pH est voisin de 3,5.

Un certain nombre d'études suggèrent que l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse ne semble pas représenter une source majeure d'acide formique troposphérique :

- Lelieveld et Crutzen, (1991) montrent, en simulant l'atmosphère marine que seulement 10 à 20 pptv d'acide formique peuvent provenir de l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse, dans le cas de nuages stratiformes, ce chiffre pouvant atteindre au plus quelques dizaines de pptv dans le cas de nuages convectifs. Or, les mesures des concentrations effectuées en atmosphère marine (Hartmann et al. 1989) sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles simulées par Lelieveld et Crutzen, (1991).

- De même, dans le cas d'une simulation en atmosphère propre, Jacob et Wosfy (1988) concluent que la dégradation du formaldéhyde en phase aqueuse n'augmente pas significativement la teneur en acide formique.

- Enfin, Talbot et al. (1995) n'ont pas observé que l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse conduit à la formation du $\text{HCO}(\text{OH})$, et donc, suggèrent que d'autres processus dominant les transformations auxquelles participent ces espèces dans le nuage qu'ils ont échantillonné.

2.3.2.2 L'acide acétique

Chameides et Davis (1983) ont prédit pour l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$) un mécanisme de production similaire : l'oxydation de l'acétaldéhyde (CH_3CHO), mais aucune étude expérimentale ou de modélisation n'a jusqu'alors permis de confirmer cette hypothèse. Cependant, les processus de production d'acide acétique s'avèrent très lents. En effet, la

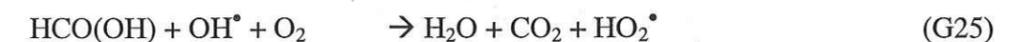
constante d'hydratation de l'acétaldéhyde est trois fois plus petite que celle du formaldéhyde ce qui contribue au fait que dans les nuages, l'acide formique est plus abondant que l'acide acétique. Ainsi, si la phase aqueuse s'avère être une source ou un puits d'acide formique, celle-ci a un faible impact sur l'acide acétique d'après les mesures (Talbot et al. 1990, références incluses).

2.3.2.3 Autres sources possibles

On peut citer par exemple, la production aqueuse d'acides organiques par des métabolismes bactériens (Rozucki and Stzelzyk, 1986), lesquels sont aussi considérés comme un puits de ces acides (Galloway et al. 1982; Keene et Galloway, 1984 ; Herlihy et al. 1987).

2.4 LES PUIITS

L'oxydation par les radicaux hydroxyles (OH^*) (réactions G25-G26) ainsi que les processus de déposition sèche ou humide (lessivage par les précipitations) sont les principaux mécanismes de destruction de l'acide formique et de l'acide acétique dans l'atmosphère. Leur oxydation est relativement lente dans les basses couches de l'atmosphère (Talbot et al. 1988, 1990 ; Arlander et al. 1990 ; Sanhueza et Andreae, 1991 ; Lelieveld et Crutzen, 1991 ; Sanhueza et al. 1992, 1996), ainsi, la déposition sèche, amplifiée par la dissolution sur les surfaces humides, représente le puits dominant de ces acides (Keene et Galloway, 1988 ; Hartmann, 1991 ; Sanhueza et al. 1996).



$$k = 4.0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (JPL, 1997)}$$



$$k = 8.0 \cdot 10^{-13} \cdot \exp[2 \cdot 10^2 (1/T - 1/298)] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ (JPL, 1997)}$$

D'après Sanhueza et al. (1996), environ 50 % de ces acides sont annuellement détruits par déposition sèche. La vitesse de déposition sèche est généralement estimée à environ $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Talbot et al. 1988 ; Jacob et Wosfy, 1988 ; Grosjean, 1992), et devrait jouer un rôle important durant les périodes sèches (Sanhueza et al. 1992). La déposition humide dépend fortement du lieu et de la saison (i.e. de la fréquence des précipitations, de la température, de la quantité d'eau présente et du pH). En Arctique, la pollution est minimum en été, et il semble que les modifications météorologiques, ainsi que l'efficacité des processus de destruction (la déposition sèche et humide) le long du transport des espèces chimiques soient les principaux responsables des faibles concentrations mesurées en été (Talbot et al. 1992). De plus, les brouillards et les stratus d'altitude sont probablement un puits important des espèces solubles dans la basse troposphère.

Les temps de vie des acides formique et acétique relativement aux réactions d'oxydation (G25-G26), et relativement aux processus de déposition dans la couche limite de l'atmosphère sont respectivement d'environ 10 (Sanhueza et al. 1992), et de quelques jours (Talbot et al. 1995). Le temps effectif de résidence de ces acides dans l'atmosphère est variable selon les études car les processus de destruction sont dépendants de la fréquence des événements nuageux (Talbot et al. 1988). Il est compris entre quelques heures (Keene and

Galloway, 1988), plus d'une semaine (Talbot et al. 1988 ; Hartmann et al. 1991), et même quelques semaines (sans événement nuageux) (Jacob, 1986).

2.5 CONCLUSION

La concentration atmosphérique des acides organiques est principalement contrôlée par l'intensité de leurs émissions directes et celles de leurs précurseurs, par les processus d'oxydation des hydrocarbures, et par les processus de destruction cités auparavant. Le cycle atmosphérique de ces composants est complexe, et fortement dépendant des conditions climatiques (température, ensoleillement, précipitations, etc.) et du lieu géographique (composition de la faune et de la flore). Il est difficile de définir précisément la valeur du temps de résidence atmosphérique des acides formique et acétique. Un intervalle raisonnable est celui cité ci-dessus, lequel est compris entre quelques heures et quelques semaines, selon le scénario météorologique. Mais certains mécanismes chimiques, nous permettant de simuler les teneurs atmosphériques mesurées ne sont probablement pas encore connus de nos jours (Lelieveld et Crutzen, 1991).

3 LE BILAN GLOBAL DE L'AMMONIAC

3.1 INTRODUCTION

L'ammoniac (NH_3) est la base la plus abondante de la troposphère. Ses rapports de mélange sont typiquement compris entre 0,1 et 10 ppb en atmosphère continentale (Seinfeld et Pandis, 1997). A elle seule, elle est capable de neutraliser une grande proportion d'acides produits par l'oxydation des sulfures et des oxydes d'azote (l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (HNO_3)). NH_3 est émis par la biosphère continentale et marine, les sources (et les puits) de ce composé étant principalement localisées sur les continents. Sa concentration atmosphérique montre une variation diurne et saisonnière (due par exemple à l'effet de la température sur l'activité bactérienne dans les sols).

3.2 LES SOURCES DE L'AMMONIAC

Il est émis dans l'atmosphère chaque année entre 45 (Dentener et Crutzen, 1994) et 54 (Warneck, 1988 ; Adams et al. 1999) Tg(N) d'ammoniac. Ces différences résident principalement dans la quantification des émissions océaniques qui, par exemple, ne sont pas prises en compte par Warneck, (1988). L'émission par les sols et la végétation, reste peu précise (Dentener et Crutzen, 1994). L'émission liée à l'utilisation des engrais chimiques, laquelle augmente avec le temps, est comprise entre 3 et 9 Tg(N)/an selon les auteurs.

Les émissions atmosphériques de NH_3 sont maintenant dominées par les émissions anthropiques. Elles ont doublé depuis 1950, et dégagent dans l'atmosphère environ 39 Tg(N)/an de NH_3 (Adams et al. 1999), soit 72 % des émissions totales, alors que les sources naturelles en émettent environ 15 Tg/an (Dentener et Crutzen, 1994 et Adams et al. 1999), soit 28 % des émissions totales. Les émissions anthropiques sont principalement attribuées aux animaux domestiques, dont l'influence augmente selon le degré de développement du pays. Ceci représente environ 22 Tg(N)/an de NH_3 (Warneck, 1988 ; Dentener et Crutzen,

1994 ; Adams et al. 1999), soit 40 % de la totalité des émissions. Les vaches représentent la plus forte contribution (13 Tg(N)/an d'après Dentener et Crutzen, 1994). Les humains émettent environ 3 Tg(N)/an (Adams et al. 1999). Les engrais chimiques ont une moindre importance, et représentent environ 5 à 17 % du budget total (Warneck, 1988 ; Adams et al. 1999, respectivement). Parmi les différentes combustions, se sont les feux de végétation qui émettent le plus de NH_3 (0,5-2 Tg(N)/an (Crutzen et Andreae, 1990), 2 Tg(N)/an (Dentener et Crutzen, 1994), 2-8 Tg(N)/an (Warneck, 1988), 3,7 Tg(N)/an (Laursen et al. 1992), 5,2 Tg(N)/an (Andreae, 1991), et 5,9 Tg(N)/an (Adams et al. 1999)). En revanche, les émissions par combustion de carburants automobiles et du charbon de bois sont largement minoritaires (respectivement 0,2-0,3 Tg(N)/an et 0,03 Tg(N)/an (Dentener et Crutzen, 1994, références incluses)). Ainsi, les émissions de combustion comptent pour environ 4 à 15 % des émissions totales, et les émissions de combustion végétale pour environ 1 à 11 %. Ce résultat est en accord avec Andreae et al. (1991, références incluses) qui ont estimé que les feux de biomasse contribuent pour 12 % aux émissions globales d'ammoniac.

Parmi les acteurs des émissions naturelles, Dentener et Crutzen, (1994) répertorient les animaux sauvages (2,5 Tg(N)/an, approximativement 10 % de la contribution des animaux domestiques), les émissions de la végétation (5,1 Tg(N)/an d'après Dentener et Crutzen, 1994 ; 2,4 Tg(N)/an d'après Adams et al. 1999), et les émissions par les sols (environ 18 Tg(N)/an, soit 33 % des émissions globales (Warneck, 1988)). Dentener et Crutzen (1994), ainsi que Adams et al. (1999) ne décrivent pas spécifiquement les émissions par les sols, lesquelles peuvent être importantes, mais leur estimation reste difficile à quantifier à l'échelle globale. En revanche, Warneck (1988) attribue une importance notoire aux émissions des sols, mais ne spécifie pas les émissions par la végétation. Le dégazage de NH_3 par les sols et la végétation est le phénomène le plus mal connu (globalement) en ce qui concerne le budget de NH_3 . D'après Dentener et Crutzen, (1994), la principale source d'incertitude de ce genre de données provient de l'existence du point de compensation, point autour duquel la végétation joue le rôle de source ou de puits. D'après Legrand (1996), le dégazage de NH_3 par les sols est en partie contrôlé par l'équilibre entre l'ammoniac (NH_3) et l'ammonium (NH_4^+) : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Cet équilibre dépend principalement du pH et de la teneur en eau des sols, ainsi que de la température et de l'humidité. Ainsi, le flux de NH_3 (i.e. la vitesse des réactions biochimiques) provenant des sols augmente avec le pH, la température (entre 288 et 308 K) et lorsque l'humidité décroît. Les émissions océaniques d' NH_3 sont typiquement inférieures d'un ordre de grandeur à celles des continents (Dentener et Crutzen, 1994). Le rôle des interactions océan-atmosphère sur les émissions de NH_3 est encore incertain. Les océans compteraient pour environ 15 % de la totalité des émissions (Dentener et Crutzen, 1994 ; Adams et al. 1999), soit 6 Tg(N)/an, alors que Warneck (1988) ne se prononce pas. D'après Legrand et al. (1998), la contribution des océans au budget atmosphérique de NH_3 est probablement plus faible, d'environ 2 Tg(N)/an. L'incertitude de ces estimations réside dans le fait que l'on considère les aérosols mesurés comme neutres à toutes les latitudes, alors que cela n'est pas vrai aux hautes latitudes (Legrand et al. 1998).

En conclusion, la totalité des sources précédemment citées émettent dans l'atmosphère environ 54 Tg(N) de NH₃ par an (Warneck, 1988 ; Adams et al. 1999), lesquelles sont largement dominées par la décomposition bactérienne des rejets animaliers.

3.3 LES PUIITS DE L'AMMONIAC

Le temps de vie de NH₃ dans la troposphère est d'environ 99 jours (Legrand, 1996). Sa destruction par le radical OH[•] représente un puits faible : 1,8 Tg(N)/an par rapport aux dépôts sec (12,5 Tg(N)/an) et humide (5,9 Tg(N)/an) d'après Dentener et Crutzen (1994). La somme de ces puits est insuffisante pour compenser les émissions d'ammoniac (45 Tg(N)/an). Il faut en effet prendre en compte la transformation rapide l'ammoniac en ammonium (NH₄⁺) sous forme aérosol et dans l'eau nuageuse. Une part importante de l'ammoniac émis dans l'atmosphère est donc éliminée par dépôt humide (21,6 Tg(N)/an) et sec (3,2 Tg(N)/an) d'ammonium (Dentener et Crutzen, 1994). Lorsque l'on considère le puits total d'ammoniac et d'ammonium, le dépôt humide devient le terme dominant (27,5 Tg(N)/an) par rapport au dépôt sec (15,7 Tg(N)/an). L'estimation de Warneck (1988) suggère une prédominance encore plus forte du dépôt humide (38 Tg(N)/an) par rapport au dépôt sec (10 Tg(N)/an).

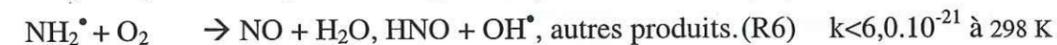
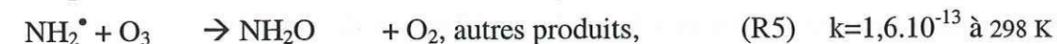
Le dépôt sec de l'ammoniac est un phénomène complexe car il met en jeu l'équilibre d'une production et d'une consommation d'ammoniac par la végétation en période de croissance (Langford et Fehsenfeld, 1992). C'est pourquoi la notion de point de compensation (point pour lequel les productions et les pertes de NH₃ sont égales) de la végétation a été introduite : la végétation est une source nette d'ammoniac lorsqu'elle est exposée à de l'air dont la teneur en ammoniac est inférieure à celle du point de compensation de la végétation ([NH₃] = 0,8 ppb à 20°C d'après Langford et Fehsenfeld, 1992). Par exemple, dans le cas de régions non polluées, où le sulfate aérosol non neutralisé diminue la concentration gazeuse de NH₃, la végétation représente une source nette de NH₃ car la teneur en NH₃ de l'air environnant est inférieure à la celle du point de compensation. Mais la végétation peut aussi représenter un puits net dans les régions agricoles, où les concentrations atmosphériques de NH₃ sont élevées, et supérieures à celle du point de compensation. Ainsi, le dépôt sec d'ammoniac est beaucoup plus important près des régions sources que dans les régions peu polluées, où la présence de sulfate non neutralisé conduit à des concentrations faibles en ammoniac gazeux.

En revanche, l'oxydation de l'ammoniac par le radical hydroxyle HO[•] représente un puits beaucoup plus faible : 1,8 Tg(N)/an selon Dentener et Crutzen (1994) ou 1 Tg(N)/an selon Warneck (1988). Cette oxydation conduit à la formation de NH₂ et d'eau, conférant un temps de vie à NH₃ d'environ 170 jours à 298 °K ($k=1,4 \cdot 10^{-13} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (Legrand, 1996). Ainsi, l'oxydation de NH₃, représente un puits mineur. Néanmoins elle est importante, car elle est une source potentielle de NO_x dans l'atmosphère. Le devenir de NH₂ reste quelque peu incertain, mais en atmosphère marine, ce dernier peut conduire à la formation de monoxyde d'azote (NO), ainsi qu'à la formation de N₂O, principal précurseur d'oxydes d'azote dans la stratosphère.

En conclusion, la totalité des puits précédemment cités détruisent dans l'atmosphère environ 50 Tg(N) de NH₃ par an, lesquels sont dominés par le lessivage des précipitations continentales. Ces processus de perte contrebalancent presque les productions.

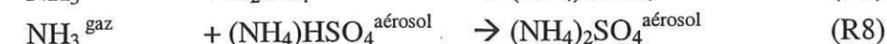
3.4 LA CHIMIE DE L'AMMONIAC

La chimie de NH₃ est peu connue, et les constantes cinétiques peuvent varier de plus de 200 % selon les résultats des différents groupes de recherche (DeMore et al. 1992). L'oxydation d'NH₃ par le radical hydroxyle représente un puits faible d'NH₃ (le temps de vie de NH₃ relativement à cette réaction est d'environ 150 jours à 298 °K (Adams et al. 1999)). Cependant, cette réaction est importante car elle conduit à la formation de NH₂, qui peut, de même, produire ou détruire des oxydes d'azote NO_x :



Les coefficients de réactions proviennent de Dentener et Crutzen, (1994), références incluses.

D'autres réactions importantes mettent en jeu des aérosols. Ce sont les suivantes :



D'après Dentener et Crutzen, (1994), les réactions (R7) et (R8) dominent, et la formation du nitrate d'ammonium (R9) est d'une importance relativement mineure. Dans le cas de faibles teneurs en NO_x, plus de 70 % du NH₂ réagit avec O₃ (réaction (R5)) et le radical amine est recyclé ; dans le cas contraire, c'est la réaction (R2) qui domine. Les produits de réaction de l'oxydation de NH₂O ne sont pas encore réellement déterminés. Celui-ci peut réagir avec O₃ ou NO selon :



Dentener et Crutzen (1994) ont calculé que la contribution de l'oxydation de NH₃ représente environ 5 % de la production totale de N₂O, et que la contribution de l'oxydation de NH₃ produit par les sources anthropiques conduit à la production de 10% du N₂O anthropique.

Un des objectifs de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes qui conduisent à observer dans les glaces du Groenland la présence de formiate et d'ammonium dans des proportions proches de la stoechiométrie. La formation formiate d'ammonium sous forme aérosol est une explication possible de la stoechiométrie observée au Groenland. Cependant, les aérosols solubles présents dans les panaches de feux de l'Alaska et du Canada sont

principalement constitués de nitrate d'ammonium, ainsi que de sulfate et de bisulfate d'ammonium (Talbot et al., 1992 ; Gorzelska et al., 1994). Par contre, les mesures réalisées dans l'atmosphère du Groenland lors de l'arrivée de panaches de feux montrent qu'une fraction significative de l'ammonium est neutralisée par des acides carboxyliques : acides formique, acétique, oxalique et glycolique (Dibb et al., 1994 ; Jaffrezo et al., 1998). Cependant, les niveaux de concentration des acides formique et acétique obtenus en phase aérosol sont très inférieurs à ceux observés en phase gazeuse, et ces auteurs concluent que les acides incorporés dans les précipitations proviennent principalement de la phase gazeuse. A notre connaissance, il n'existe pas de données thermodynamiques permettant d'estimer la constante d'équilibre du formiate d'ammonium sous forme aérosol. En comparant les points de fusion de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 et NH_4COOH , Savarino (1996) a estimé que le formiate d'ammonium est encore plus instable que le nitrate d'ammonium. La présence de formiate et d'ammonium dans des proportions proches de la stœchiométrie dans la glace du Groenland provient donc plus probablement de phénomènes post-déposition que d'une incorporation importante d'aérosols de formiate d'ammonium dans la neige. Compte tenu des observations, nous avons choisi de ne pas privilégier la modélisation de l'évolution des aérosols entre le Canada et le Groenland.

3.5 CONCLUSION

Ainsi, on distingue trois grands types d'émissions : les combustions, les sols, et la décomposition bactérienne des déjections animales. Cette dernière constitue la source la plus importante d'ammoniac (10 à 50 % du budget total), et émet environ 24,5 Tg(N)/an d'ammoniac (Dentener et Crutzen, 1994). La totalité des sources précédemment citées émettent dans l'atmosphère environ 45-55 Tg(N) d'ammoniac par an. La totalité des puits précédemment cités détruisent dans l'atmosphère environ 50 Tg(N) d'ammoniac par an, lesquelles, loin des régions sources, sont largement dominées par les précipitations au-dessus des continents. Cependant, près des sources intenses, la déposition sèche peut s'avérer représenter un puits d'ammoniac très important. La végétation peut en effet représenter soit une source nette, soit un puits net d'ammoniac, selon la concentration atmosphérique de l'ammoniac (région polluée ou non).

4 LA CHIMIE DES FEUX

Les chaînes des réactions d'oxydation entre les espèces réactives émises dans les panaches de feu conduisent successivement à la substitution d'un atome hydrogène par un atome oxygène, ce qui augmente au fur et à mesure le degré d'oxydation du carbone. Le stade terminal correspond à la formation du gaz carbonique CO_2 (espèce très stable, de ΔH_f très négatif). Le schéma ci-dessous (Figure 2.14) illustre la chimie atmosphérique locale et régionale à laquelle participent les principaux gaz émis par les feux de biomasse.

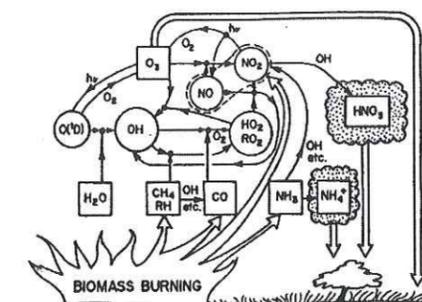


Figure 2.14. Chimie atmosphérique locale et régionale à laquelle participent les hydrocarbures (CH_4 , et RH , avec R radical alkyle, alcène ou aromatique comportant 2 à 10 atomes de carbone), le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote (NO et NO_2), et l'ammoniac émis par les feux de biomasse. Le symbole $h\nu$ représente le photon dans le proche ultra violet, d'après Prinn, (1991).

4.1 LES COMPOSES ORGANIQUES

La chimie des composés organiques en présence d'oxydes d'azote, est schématisée en Figure 2.15, et la chimie selon le groupe fonctionnel du composé organique est traitée par la suite.

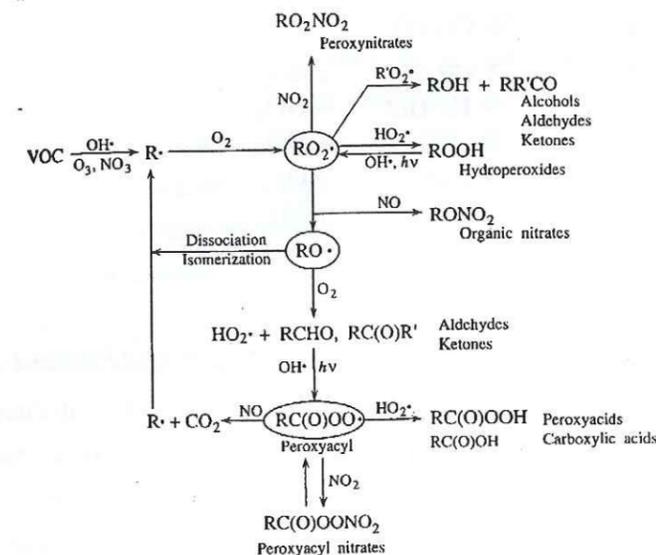
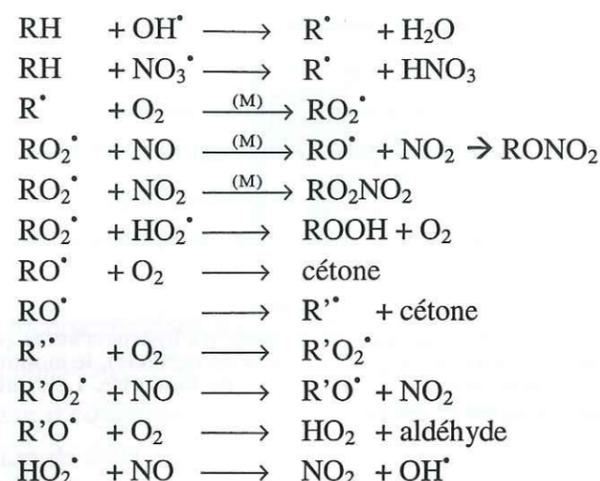


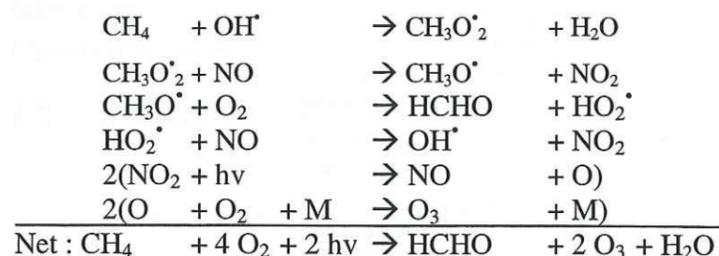
Figure 2.15. Schéma de la chimie des composés organiques volatiles (VOC) avec les oxydes d'azote (NO_x). Les RO_2^\bullet représentent les radicaux peroxydes, RO^\bullet , les radicaux alkoxy, et RC(O)OO^\bullet , les radicaux acyl peroxyacyl (Seinfeld et Pandis, 1997, références incluses).

4.1.1 Les alcanes ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

Ces hydrocarbures saturés réagissent le jour avec le radical hydroxyle HO^\bullet (leur temps de vie moyen est d'environ 12 heures), et la nuit, avec le trioxyde d'azote (NO_3^\bullet). Leur oxydation conduit à la formation d'un aldéhyde et d'une cétone (Figure 2.15). Au cours de ce processus, 3 conversions $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ prennent place, et le radical hydroxyle OH^\bullet est régénéré. Les aldéhydes et la cétone les plus importants produits sont le formaldéhyde (CH_2O), l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et l'acétone ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$). Le schéma réactionnel est le suivant (les ' RO_2^\bullet ' représentent les radicaux peroxydes, et les ' R^\bullet ' les radicaux alkyles ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)) :



Le méthane, composé clef de la chimie troposphérique, est émis en grandes quantités par les feux de biomasse. Sa chaîne d'oxydation conduit à la formation du formaldéhyde (Seinfeld et Pandis, 1997) :



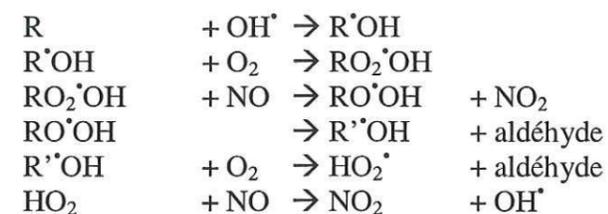
4.1.2 Les alcènes (C_nH_{2n}, dans le cas d'une unique double liaison.)

De part leur double liaison « carbone-carbone », les alcènes sont beaucoup plus réactifs que les alcanes. Ils réagissent avec les oxydants tels que le radical hydroxyle (HO[•]), l'ozone (O₃), et le trioxyde d'azote (NO₃[•]) (la nuit). Leur chaîne d'oxydation conduit à la formation d'aldéhydes (Figure 2.15). Les diènes (C_nH_{2n-2}) sont des composés qui présentent des doubles liaisons « carbone-carbone » en alternance avec des liaisons simples « carbone-carbone », et qui de fait, sont encore plus réactifs que les alcènes. Ils sont extrêmement abondants dans le cas d'émissions naturelles par exemple au-dessus des forêts boréales. Leur chimie est complexe, et encore peu étudiée. Parmi ces composés, le plus important est l'isoprène. C'est une espèce chimique clef de la chimie troposphérique qui peut produire de nombreux composés organiques (voir paragraphe 4.1.2 et paragraphe 2.3.1.1 de ce chapitre).

4.1.2.1 Réactivité avec le radical hydroxyle (OH[•]).

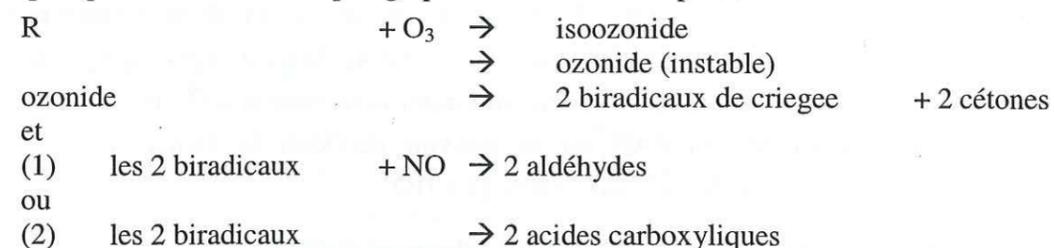
Le radical hydroxyle OH[•] conduit à la fois à une réaction d'addition (majoritaire) et à une réaction de substitution. La réaction d'addition s'effectue principalement sur un carbone terminal, par dépoliarisation de la liaison C-C, et conduit en premier lieu à la formation d'un radical comportant une fonction alcool. Puis, deux aldéhydes (et un seul dans le cas d'une réaction de substitution) sont formés à la suite de deux conversions « NO → NO₂ », et le radical hydroxyle OH[•] est régénéré. Les aldéhydes produits les plus importants sont le

formaldéhyde (CH₂O) et l'acétaldéhyde (CH₃CHO). Soit R un alcène, le mécanisme chimique, dans le cas d'une réaction d'addition, est le suivant :



4.1.2.2 Réactivité avec l'ozone (O₃).

La vitesse de réaction des alcènes avec l'ozone est généralement plus faible que celle des alcènes avec le radical hydroxyle. Mais lorsque la valeur de la concentration en ozone augmente, la vitesse de cette réaction peut devenir importante. Tout comme l'oxydation des alcènes par OH[•], celle par l'ozone conduit à la formation d'aldéhydes, mais ici, des acides organiques sont également formés. Le chemin réactionnel est le suivant : une molécule d'ozone forme un ozonide thermiquement instable, lequel conduit à la formation de cétones et de biradicaux de Criegee. Eux-mêmes très instables, ils se combinent avec des alcènes, des aldéhydes et d'autres espèces pour former des composés plus stables comme les acides carboxyliques. En présence de grandes quantités d'ozone (O₃), la deuxième étape (2) est favorisée, et, à l'opposé, en présence de grandes quantités de NO, c'est la première étape (1) qui est favorisée. Selon les conditions atmosphériques, il se forme soit deux aldéhydes, soit deux acides carboxyliques (par exemple l'acide formique si il s'agit du biradical H[•]CHOO[•], ou de l'acide acétique, si il s'agit du biradical [•]CH₃CHOO[•]). Le schéma réactionnel a été détaillé plus précisément dans le paragraphe 2.3.1.1 de ce chapitre.

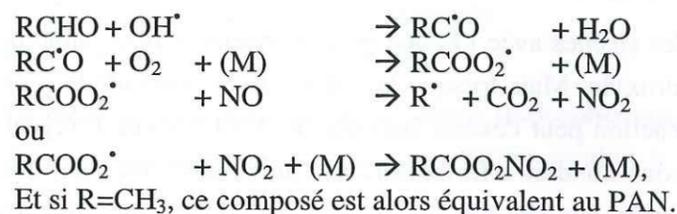


4.1.2.3 réactivité avec NO₃[•]

Ce composé n'existant pas de jour (à cause de sa photolyse rapide dans le visible), l'oxydation par le radical NO₃[•] est effective uniquement la nuit. Il ne faut cependant pas sous-estimer ce composé car, dans une atmosphère propre, les concentrations de NO₃[•] peuvent atteindre des valeurs d'environ 10 ppt. Dans ce cas, par exemple, le temps de vie de l'alpha pinène (émis par les conifères) est estimé approximativement à 11 minutes, alors que de jour, son oxydation par HO[•], lui confère un temps de vie d'environ 5 heures. Les cinétiques d'attaque des alcènes par NO₃[•] sont mal connues, le mécanisme réactionnel restant hypothétique. Il se formerait probablement deux aldéhydes (Legrand, 1996).

4.1.3 Les aldéhydes (R-CHO, avec R, radical alkyle)

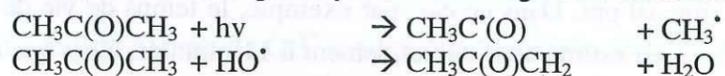
L'oxydation de tous les composés précédents conduit à la formation d'aldéhydes et de cétones. Les aldéhydes peuvent aussi être émis directement dans les panaches de combustion. Pour cette raison l'oxydation des aldéhydes est également une étape clef de la chimie de la troposphère. Les aldéhydes sont des réducteurs qui s'oxydent en acides carboxyliques. Ils sont très réactifs avec le radical hydroxyle HO[•]. En présence de quantités élevées de NO, l'oxydation conduit, à la suite de trois conversions NO→NO₂; à la formation d'un aldéhyde dégradé, et le radical hydroxyle est régénéré. En présence d'une quantité élevée de NO₂, l'oxydation de l'acétaldéhyde conduit à la formation de nitrate de peroxy acétyle (PAN) :



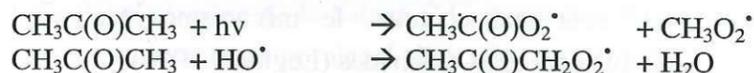
Les températures froides des régions arctiques favorisent l'accumulation atmosphérique de NO_x. Or, si le rapport NO₂/NO est grand, et/ou si la température est basse, il se forme un réservoir atmosphérique de PAN. Une part importante des NO_y en région arctique est alors constituée de PAN (30 % dans les basses couches à 75 % dans la troposphère libre) (Singh et al., 1994). Il peut aussi conduire, après décomposition thermique, à l'ozone via les NO_x produits (Singh et al. 1992b, 1994). Mais d'après Jacob et al. (1992), dans les régions froides, le PAN peut fortement limiter la formation d'O₃ dans les panaches de feu. Une des spécificités du PAN est de pouvoir accélérer la formation de brouillard photochimique sans source de radicaux hydroxyles HO[•].

4.1.4 Les cétones (R-C=O, dans le cas d'un unique oxygène.)

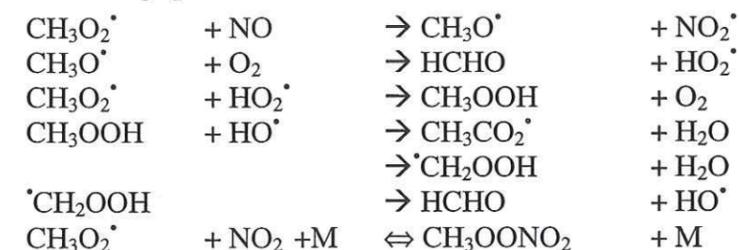
L'acétone est une des espèces oxygénées les plus abondantes en atmosphère propre (Singh et al. 1994). Elle est issue de l'oxydation atmosphérique des hydrocarbures, principalement le propane, l'isobutane et l'isobutène (51 %), des feux de biomasse (26 %), d'émissions biogéniques directes (21 %), et d'émissions anthropiques primaires (3 %). Dans l'atmosphère, l'acétone est photolysée, et elle réagit avec les radicaux hydroxyles (HO[•]) :



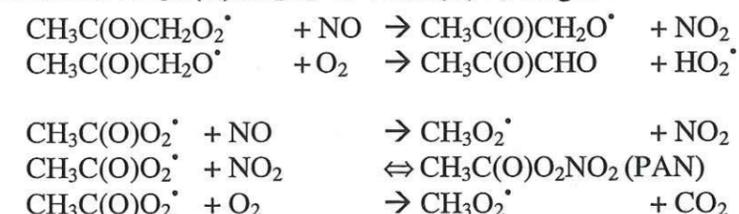
Ou, par rapide addition d'O₂ sur les radicaux :



Les radicaux CH₃O₂[•] suivent les réactions suivantes :



et les radicaux CH₃C(O)CH₂O₂[•] et CH₃C(O)O₂[•] réagissent suivant :



Les cétones peuvent conduire à la formation de l'acide acétique via les radicaux peroxyacétyle CH₃C(O)O₂[•] (voir aussi paragraphe 2.3.1.2.d de ce chapitre). La photolyse de l'acétone conduit à la formation de deux radicaux HO₂[•] et de deux molécules HCHO. Ensuite, 30 % des molécules HCHO sont aussi photolysées, et conduisent à la formation de deux nouveaux radicaux HO₂[•]. Ainsi, la photolyse de l'acétone conduit à la formation d'environ 3,2 espèces HO_x, ainsi qu'à la formation d'ozone lorsque des quantités de NO sont suffisantes. La photolyse de l'acétone qui produit le radical CH₃C(O)[•], est estimée contribuer à la formation d'environ 40 à 50 ppt de PAN dans la troposphère moyenne et haute de l'hémisphère Nord. Le temps de vie de l'acétone est principalement contrôlé par sa réaction de photolyse, et varie entre quelques jours et un mois, son temps de vie moyen étant estimé à 16 jours (Singh et al. 1995), lequel décroît avec l'altitude et lorsque la latitude diminue. A 60 °N, nous avons calculé, à l'aide du modèle, un temps de vie d'environ 40 jours.

4.1.5 Réaction entre radicaux

Atkinson, (1990) souligne que les acides carboxyliques peuvent aussi provenir des réactions entre le radical peroxyde acétyle et les radicaux organiques peroxydes. L'acide acétique est formé de la même façon (Madronich et al. 1990). Cela a été traité plus en détail dans le paragraphe 2.3.1.2 de ce chapitre.

4.2 LA CAPACITE OXYDANTE DE L'ATMOSPHERE

La présence simultanée de gaz réduits et d'oxydes d'azote (NO_x) en grandes quantités conduit à la formation d'ozone (O₃) et de radicaux hydroxyles (OH[•]), lesquels contribuent à renforcer la capacité oxydante de l'atmosphère. La concentration des OH[•] est principalement gouvernée par les quantités de O₃, et de NO_x, lesquels sont intimement liés. Les concentrations en OH[•] de la troposphère sont fortement affectées par l'oxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄), via les réactions (a) et (b) (Laursen, 1992 ; Crutzen, 1990 ; Crutzen et al. 1979). La présence de monoxyde d'azote (NO) dans la troposphère affecte la formation de O₃ via l'oxydation de CO, de CH₄ et des autres hydrocarbures (réaction a, b, c, et d). Les principales réactions en jeu sont les suivantes :



D'après Warneck (1988), la production et les pertes photochimiques d'ozone dans la troposphère naturelle sont représentées par le schéma réactionnel suivant :

Il se forme deux molécules d'ozone par molécule de méthane détruite,



Il se forme une molécule d'ozone par molécule de monoxyde de carbone détruite,



Puis, limitation par terminaison ou perte,



De plus, le HO_2 provenant de CH_2O augmente encore le potentiel de génération d'ozone.

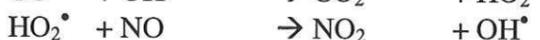
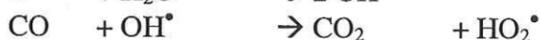
La photolyse de l'ozone conduit à la production de deux radicaux hydroxyles :



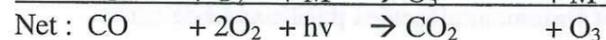
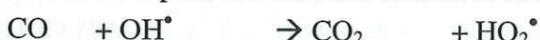
Le cycle photochimique de NO_2 , NO et O_3 est le suivant (Seinfeld et Pandis, 1997) :



Ensuite, le monoxyde de carbone et les NO_x sont liés par le mécanisme suivant (Seinfeld et Pandis, 1997) :



L'oxydation de CO peut-être résumée comme il suit :



La fin de la chaîne est atteinte lorsque :



Ainsi, l'augmentation des émissions anthropiques de CO et de CH_4 risque de conduire à une diminution globale de la concentration en radicaux OH^\bullet . Ce phénomène peut être

accentué dans le cas d'une atmosphère contenant de faibles quantités de NO_x (atmosphère non polluée), où les chaînes d'oxydation « consomment » préférentiellement le radical OH^\bullet . Les radicaux OH^\bullet représentent le puits principal du CO et du CH_4 . Une diminution de sa concentration entraînera une accumulation de ces gaz, lesquels, dotés d'un temps de vie assez long (environ 10 ans et 2 mois, respectivement pour le CH_4 et le CO) dans la troposphère, pourront alors gagner la stratosphère, et intervenir sur le bilan de l'ozone (O_3) (Crutzen et al. 1979). Ces gaz (ainsi que l'hydrogène (H_2)) affectent la capacité oxydante de la stratosphère ainsi que l'équilibre radiatif de la stratosphère, et ils contribuent à l'effet de serre car leur oxydation entraîne la production de vapeur d'eau qui affecte la formation du radical hydroxyle stratosphérique (Laursen, 1992, Crutzen et al. 1979). D'après Crutzen (1977), la réaction en chaîne s'effectuant entre l'augmentation des concentrations de CO et CH_4 et la diminution de OH^\bullet pourrait produire des conditions chimiques instables. Cette augmentation incontrôlée (de CO et CH_4) pourrait être contrebalancée par les feux de biomasse, au cours desquels l'oxydation des hydrocarbures en présence des grandes quantités de NO_x émises, conduit à la formation de O_3 et de radicaux OH^\bullet . Cet effet est cependant limité à l'atmosphère régionale à cause du faible temps de vie des NO_x relativement au CO et CH_4 (Crutzen, 1990). Les calculs de Keller et al. (1991) prédisent un décuplement de la concentration en OH^\bullet régionale dû à la déforestation et aux feux de biomasse tropicaux.

En présence de fortes quantités de NO_x (cas des panaches de feu), l'oxydation du CO et des hydrocarbures (réactions a, c, d et e, ainsi que f et g) est accompagnée de la formation d'ozone. La croissance des émissions anthropiques de CO et de NO dans l'atmosphère conduit à l'augmentation en O_3 troposphérique (Crutzen et al. 1979, Crutzen, 1990). Le taux de formation (quantité d'ozone formée par molécule d'hydrocarbure oxydée) dépend des teneurs en hydrocarbures, en NO_x , et en O_3 présents, ainsi que de l'histoire du transport (mélange des différentes masses d'air, etc.). L'augmentation de la concentration de O_3 conduit à de fortes concentrations en radicaux OH^\bullet , et donc accroît l'activité photochimique des masses d'air, et par exemple des panaches de feu. Cet effet peut être amplifié par les émissions simultanées de formaldéhyde (CH_2O) qui conduisent à la production de radicaux HO_2^\bullet via la formation de H^\bullet et CHO (Crutzen, 1990), ce qui augmente le potentiel de formation de O_3 (réaction h). Le formaldéhyde est un produit direct de combustion de biomasse, émis en d'importantes proportions (Lee et al. 1997).

Le schéma ci-dessous représente les flux et les concentrations entre OH^\bullet et HO_2^\bullet . Les calculs ont été simulés en considérant que les teneurs de ces deux composés sont gouvernées par le cycle d'oxydation du méthane, et les résultats sont en accord avec les mesures d' OH^\bullet effectuées :

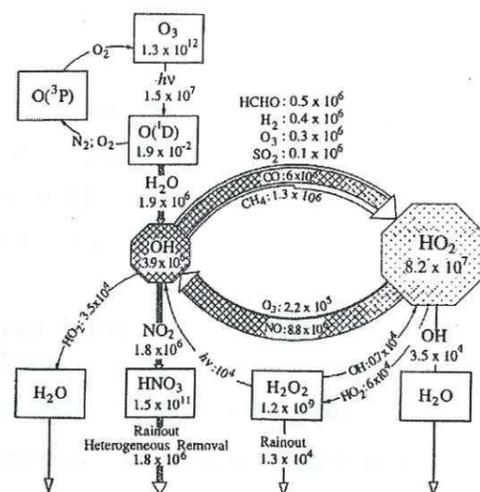
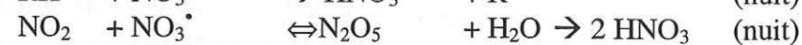
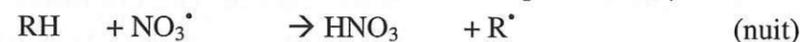


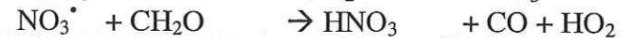
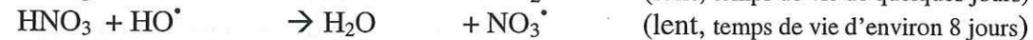
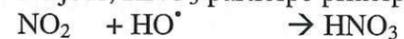
Figure 2.16. Flux (sur les flèches, en molécules.cm⁻³.s⁻¹) et concentrations (en molécules.cm⁻³) entre OH^{*} et HO₂^{*}. Calculs simulés dans une masse d'air observée entre 9h00 et 11h30, le 20 mai 1983 à Deuselbach, en Allemagne (Seinfeld et Pandis, 1997, références incluses).

4.3 LA CHIMIE DE L'ACIDE NITRIQUE (HNO₃)

Ce composé est produit la nuit, si l'humidité relative (RH) de l'atmosphère est inférieure à 50 % (car si si RH>50%, on observe pas de NO₃^{*}) :



De jour, HNO₃ participe principalement aux réactions suivantes :



Ce dernier équilibre joue un rôle sur le temps de vie de l'ammoniac dans la troposphère Dentener et Crutzen (1995). L'importance de cet équilibre sera développée plus précisément dans la suite de cette étude.

4.4 CONCLUSION

La chimie des feux est donc un processus extrêmement complexe, et met en jeu des phénomènes très variés, dont certains ne sont pas encore réellement élucidés. Les composés chimiques émis dans l'atmosphère ont un impact notoire sur la chimie de la troposphère. Les feux émettent dans l'atmosphère de l'ammoniac, la base la plus abondante de la troposphère, et des acides carboxyliques tels que l'acide formique (il ne s'agit peut-être pas d'une émission directe) et l'acide acétique qui ont une influence non négligeable sur l'acidité des gouttes d'eau nuageuses en atmosphère naturelle. L'hypothèse d'une production secondaire d'acide formique par l'oxydation de précurseurs est avancée par un grand nombre d'auteurs tels que Jacob et Wofsy, (1988) ; Keene et Galloway, (1988) ; Grojean, (1992) ; Dibb et al. (1996) ; Helas et al. (1992).

5 CONCLUSION

L'étude bibliographique présentée ci-dessus nous permet de mieux définir les processus susceptibles d'affecter les concentrations en acides formique et acétique ainsi qu'en ammoniac entre le Canada et le Groenland. Ainsi, la chimie réactionnelle de ces trois composés est complexe, et tous les maillons du schéma réactionnel ne sont pas encore élucidés. La multiplicité et la complexité de ces processus ne permettent pas de les prendre tous correctement en compte dans un même modèle. Ce paragraphe vise à justifier, à partir de notre connaissance des processus en jeu, la démarche adoptée dans la suite de cette étude.

Un objectif important de ce travail est de mieux comprendre les enregistrements d'acides carboxyliques dans les carottes de glace. Le rapport en masse des concentrations acide formique/acide acétique observé dans les pics de feux enregistrés dans la glace du Groenland est d'environ 5 à 15, alors qu'il est proche de 1 dans les panaches échantillonnées au Canada. Si le cycle atmosphérique des acides carboxyliques est qualitativement bien connu, de grosses incertitudes demeurent sur la quantification du rôle des différents processus en jeu (par exemple la part relative des productions primaires et secondaires, ou la part relative des productions anthropiques et naturelles).

Un premier processus susceptible de modifier le rapport des concentrations des acides carboxyliques étudiés est leur production lors de l'oxydation atmosphérique des composés organiques volatils. Nous avons vu que ces processus sont complexes. Par exemple, l'acide acétique est principalement produit à partir du radical CH₃CO₃^{*}, mais cette voie de production est en compétition avec d'autres réactions de CH₃CO₃^{*}, qui donnent des produits différents. La voie de réaction généralement considérée comme dominante (CH₃CO₃^{*}+NO) ne produit pas d'acide acétique. Cependant, nous avons vu au premier chapitre que les panaches de feux observés au Canada pendant la campagne ABLE-3B sont caractérisés par des concentrations en NO_x faibles (Talbot et al., 1994). De même, l'acide formique est aussi principalement produit par une voie de réaction minoritaire : la réaction du biradical de Criegee avec l'eau. Par ailleurs, des productions d'acides carboxyliques peuvent apparaître plusieurs fois dans les chaînes d'oxydation des hydrocarbures. Par exemple, le mécanisme d'oxydation de l'isoprène de Madronich et Calvert (1990) comporte 14 voies de production de CH₃CO₃^{*}. Cette complexité implique que les schémas chimiques simplifiés couramment employés dans les modèles multi-dimensionnels de chimie atmosphérique sont susceptibles de mal représenter les productions d'acides formique et acétique. La simplification courante qui consiste à négliger les voies de réaction secondaires par rapport aux réactions avec NO peut conduire à négliger des productions d'acides carboxyliques. De plus, les techniques dites de « lumping » qui consistent à regrouper les espèces de même fonctionnalité chimique peut conduire à ce que les productions d'acide formique, d'acide acétique et d'autres acides carboxyliques ne soient pas correctement distinguées. C'est le cas, par exemple, des schémas chimiques, pourtant assez complexes, des modèles EMEP, RADM-C, et IMAGES (Poisson et al., sous presse). Ceci nous a conduit à privilégier pour notre étude un modèle de boîte (0D) avec un schéma chimique explicite et détaillé. Les courtes échelles de temps et d'espace en jeu nous

permettent l'utilisation d'un tel modèle qui ne peut représenter correctement les processus de mélange atmosphérique.

Outre sa production en phase gazeuse, l'acide formique peut être produit en phase aqueuse, par oxydation du formaldéhyde. Dans le cadre de cette étude, la prise en compte des processus multi-phasiques est d'autant plus importante que nous cherchons à comprendre des signaux enregistrés dans de la neige ou de la glace. La concentration d'un composé chimique dans la neige peut être reliée à sa concentration atmosphérique au moment de la formation de la précipitation. En été, la température de la troposphère au Groenland est comprise entre -10 et -20°C (Borys et al., 1992). Dans ces conditions, les nuages sont dits mixtes : ils contiennent à la fois de l'eau liquide et de la glace. Les modèles d'incorporation des traces gazeuses dans les nuages glacés sont actuellement en cours de développement, ils mettent en jeu une microphysique complexe, et sont limités par l'absence de données thermodynamiques permettant de quantifier les différents processus. L'importance du processus de givrage (voir septième chapitre) (Legrand et De Angelis, 1995) qui conduit à des niveaux de concentration dans la neige proches de ceux obtenus dans l'eau, ainsi que la nette influence du pH sur les enregistrements de composés solubles dans la glace nous ont conduit à privilégier la modélisation des processus de transfert de phase gaz-aqueux et de la chimie aqueuse. Ainsi, se sont aussi ces derniers critères nous ont conduits à utiliser et développer un modèle de boîte (modèle de processus) représentant la chimie en phases gazeuse et aqueuse.

Un autre objectif de ce travail est de mieux comprendre les processus qui conduisent à observer dans les glaces du Groenland la présence de formiate et d'ammonium dans des proportions proches de la stœchiométrie. Nous avons montré au paragraphe 3.4 que ce phénomène n'est probablement pas dû à la présence de formiate d'ammonium sous forme aérosol, c'est pourquoi nous n'avons pas privilégié la modélisation des aérosols dans la suite de cette étude. Cependant, les aérosols de combustion sont particulièrement complexes car ils comportent à la fois des composés organiques insolubles et des composés solubles. Seuls les constituants solubles majeurs de l'aérosol ont été mesurés lors de la campagne ABLE-3B. Pourtant, les composés organiques peuvent modifier le caractère hydrophile des aérosols, leur hygroscopie, et ainsi leur réactivité et leur aptitude à jouer le rôle de noyau de condensation. La caractérisation physico-chimique des aérosols est actuellement un champ de recherche ouvert et prioritaire, mais le temps imparti pour ce travail n'a pas permis d'envisager leur modélisation, qui nécessiterait de construire un modèle microphysique complexe.

Pour qu'un événement de feu de forêt soit enregistré dans la glace, il est décisif que les conditions météorologiques favorisent le transport des panaches de feux vers le Groenland. De plus, notre modèle de chimie atmosphérique doit être contraint par des paramètres météorologiques tels que la température, la pression, l'humidité relative ou la couverture nuageuse. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude trajectographique qui est présentée au chapitre suivant. J'aborderai ensuite la présentation et le développement du modèle de chimie qui sont l'objet du quatrième chapitre, avant de décrire les simulations du vieillissement chimique d'un panache de feu en présence d'une phase gazeuse et d'une phase aqueuse qui

font l'objet du cinquième et du sixième chapitre. Enfin, dans le septième chapitre, nous décrirons comment nous avons extrapolé nos résultats à la phase glace.

Chapitre 3

Etude des masses d'air caractérisant les panaches de feux atteignant le Groenland

1 INTRODUCTION

Le but général de cette thèse est de comprendre les processus qui régissent le vieillissement chimique des panaches de feux au cours de leur transport, et la signature chimique des feux mesurée dans les carottes de glace. A cette fin, nous utiliserons par la suite, un modèle de chimie atmosphérique (non couplé avec le modèle météorologique). La campagne de mesures atmosphériques ABLE-3B a permis de documenter partiellement la composition physico-chimique de panaches de feux jeunes (âgés d'environ 3 jours) dans la troposphère libre. Cependant, très peu de renseignements sur les conditions physico-chimiques du transport vers le Groenland sont disponibles dans la bibliographie, et le transport de ces panaches de feu n'a pas été étudié. L'étude météorologique présentée dans ce chapitre va nous aider à combler ces manques, et à contraindre le modèle de chimie atmosphérique.

Nous nous référons à des signatures chimiques analysées dans les carottes de glace. Or, les divers modes de circulation atmosphérique à grande échelle sont les principales sources des fluctuations de la composition physico-chimique préservée dans la neige et les carottes de glace (Dibb et Jaffrezo, 1997 ; Kahl et al., 1997). Les différentes signatures de feux mesurées dans l'atmosphère de Summit dépendent donc de l'origine géographique de la masse d'air, des conditions de transport, de son âge, de la qualité de sa pureté, de la dilution qu'elle a subie, etc. Ainsi, les modèles de trajectoires sont largement utilisés par les chimistes de l'atmosphère pour l'interprétation de leurs mesures et l'identification de régions sources.

Nous allons tout d'abord aborder la circulation météorologique générale, puis plus particulièrement celle des hautes latitudes. Ensuite, nous présenterons les différents modèles météorologiques existant et leur caractéristiques, et expliquerons le choix du modèle utilisé. Puis, une fois les caractéristiques du modèle et la méthodologie suivie présentées, nous exposerons nos résultats. Il s'agit d'une étude de rétro-trajectoires appliquée à une période de un mois, correspondant aux dates où des feux ont été repérés en Alaska et au Canada (que nous nommerons globalement Nord Canada) pendant la campagne ABLE-3B qui s'est déroulée durant l'été 1990. Ce travail va nous permettre de connaître d'importants paramètres qui influencent sur l'évolution de la chimie des masses d'air transportées du Nord Canada au Groenland : le temps moyen de transport, l'altitude, la pression, la température, l'humidité relative, la probabilité de rencontrer une masse nuageuse, etc. Cette étude va aussi nous permettre d'analyser la variabilité du transport atmosphérique dans le secteur Arctique et sub-arctique ; région très active du point de vue météorologique. Nous déterminerons dans quelle mesure, qualitativement et quantitativement, les panaches de feux du Nord Canada repérés pendant la campagne ABLE-3B, ont effectivement influencé l'atmosphère de Summit. Nous identifierons les différentes origines géographiques des espèces chimiques, et mènerons cette étude en termes de pourcentages de masses d'air à Summit provenant effectivement ou non des zones de feux boréaux. Les études en relation avec ce sujet seront citées, et une comparaison avec les résultats du modèle sera effectuée.

2 LA CIRCULATION GENERALE

Les mouvements de l'atmosphère sont décrits par les lois de la mécanique des fluides et de la thermodynamique. La circulation atmosphérique est alimentée par l'énergie reçue du Soleil, et subit l'action de la rotation de la Terre. La répartition inégale de l'énergie absorbée par l'atmosphère ainsi que par la surface des continents et des océans génère un champ de température. Celui-ci détermine le champ de pression qui gouverne le déplacement des masses d'air. L'atmosphère évolue en permanence, mais il est possible de schématiser sa circulation générale.

2.1 LES CELLULES

La circulation atmosphérique est générée par la répartition des sources d'énergie. Ainsi, une circulation caractérisée par des cellules tend à s'établir entre l'équateur et les pôles, ce qui assure le transport d'énergie nécessaire à l'équilibre thermique de la planète. On distingue deux grands types de circulation cellulaire : les cellules méridiennes et les cellules zonales. Les cellules méridiennes sont au nombre de trois (pour chacun des deux hémisphères) : la cellule dite de Hadley, aux basses latitudes, la cellule dite de Ferrel, aux latitudes moyennes, et la cellule polaire aux hautes latitudes (Figure 3.17).

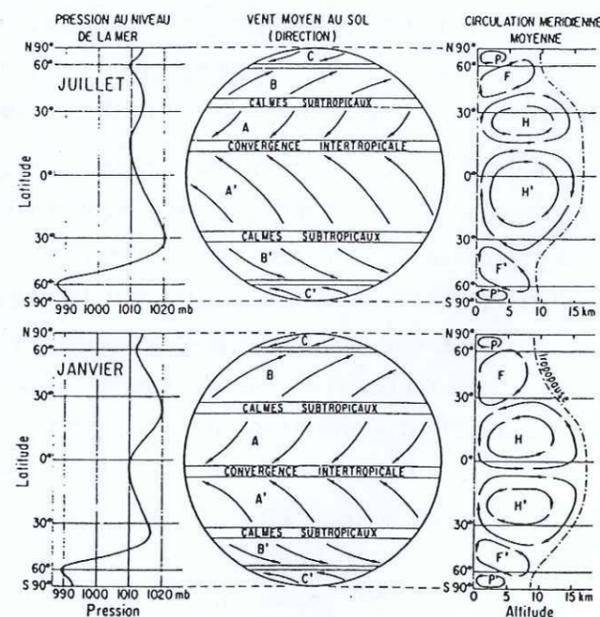


Figure 3.17. Conditions moyennes près du sol et circulation méridienne moyenne. D'après P. Iueney (1974) et Hann-Süring (1943) pour la pression.

Une cellule est caractérisée par une zone d'ascendance convective dans les régions les plus chaudes de la basse troposphère, et par une zone de subsidence dans les régions plus fraîches. Ces mouvements verticaux sont associés à des mouvements horizontaux, convergents en surface, des régions les plus fraîches vers les plus chaudes, et en altitude, divergents des zones d'ascendance vers les zones de subsidence. Verticalement, ces cellules occupent toute la hauteur de la troposphère. Ainsi, par des mouvements verticaux et

horizontaux, la basse et la haute troposphère sont associées. C'est en hiver que ces cellules sont les plus marquées et les plus actives.

2.1.1 Les cellules méridiennes

Dans le cas des cellules de Hadley, au sommet de la troposphère, l'air une fois déchargé de son humidité dans les cumulo-nimbus tropicaux s'écoule en direction des pôles de chaque hémisphère. Au-delà de 30° de latitude nord et sud, l'écoulement de l'air, qui tendrait à se poursuivre en direction des pôles, atteint des vitesses telles qu'il devient instable, et se brise en tourbillons et méandres. Ayant perdu peu à peu son énergie par émission de rayonnement infra rouge au cours de son transport qui l'éloigne de l'équateur, l'air devient suffisamment froid et dense pour redescendre à la surface, restreignant la circulation de Hadley aux seules régions tropicales. Lorsque l'air redescend, il est devenu sec et inhibe la formation des nuages et des pluies. Un minimum de précipitations s'établit dans ces régions de subsidence, marqué au niveau du sol par une ceinture de hautes pressions subtropicales, tel l'anticyclone des Açores. La présence des continents au milieu des océans modifie la circulation de Hadley, car ils se réchauffent et se refroidissent plus rapidement que les océans.

Les cellules de Ferrel, situées entre les 30° et 60° parallèles, sont matérialisées par de grandes zones nuageuses (contact entre l'air tropical chaud et l'air froid polaire). Dépressions et anticyclones se succèdent, créant des conditions météorologiques très variables.

2.1.2 Les cellules zonales

Les circulations cellulaires zonales s'expliquent également par une répartition différentielle de l'énergie. Les circulations zonales de type Walker sont caractérisées par des zones d'ascendance situées au-dessus des continents et à l'ouest des océans (source chaude), et par des zones de subsidence situées au-dessus des parties orientales des océans (source froide). Les plus importantes sont la cellule de Walker, (ou du pacifique), ainsi que les cellules indienne, africaine, et atlantique.

2.2 LES VENTS

De manière générale, le vent tend à atténuer les inégalités du champ de pression atmosphérique. Mais il ne s'écoule pas directement des anticyclones (hautes pressions) vers les dépressions (basses pressions), car la force de Coriolis, liée à la rotation terrestre le dévie de sa trajectoire théorique. Dans l'hémisphère Nord, le vent laisse les hautes pressions sur sa droite et les basses sur sa gauche. A de faibles altitudes, des facteurs locaux comme les reliefs montagneux ou les vallées modifient l'orientation de l'écoulement de l'air. La rugosité du sol augmente la turbulence (la composante verticale du vent) : l'énergie d'écoulement se disperse, et le vent s'affaiblit. Les frottements et la densité de l'air décroissent avec l'altitude. Pour cette raison, la vitesse du vent croît à partir du sol jusqu'à la base de l'atmosphère libre, en même temps qu'il devient parallèle aux isolignes du champ de pression. Il est d'ailleurs souvent admis que le vent géostrophique représente une bonne approximation du vent synoptique réel.

2.2.1 Les vents de surface

Les vents de surface s'écoulent perpendiculairement aux isobares (vents de gradient). Ils sont répartis selon la répartition géographique des anticyclones et des dépressions de la planète. Ces vents connaissent des cycles saisonniers, s'atténuent ou disparaissent temporairement, changent de latitude ; en fonction du déplacement et de la vigueur relative des centres d'action. Au cours d'une journée, ou au fil des saisons, les continents se réchauffent et se refroidissent plus rapidement que les océans, modulant ainsi la direction des vents. En s'éloignant de l'équateur, entre 0° et 30° de latitude, les vents s'orientent vers l'ouest en raison de la force de Coriolis. Citons les alizés ('easterlies', par exemple, l'anticyclone des Açores) qui se développent entre la ceinture des hautes pressions tropicales et des basses pressions équatoriales. Ils soufflent du nord-est vers le sud-ouest dans l'hémisphère nord, et inversement dans l'hémisphère sud (Figure 3.17). La mousson (saison, en arabe) est un vent de la zone intertropicale dont l'orientation s'inverse selon la saison (du nord vers le sud en hiver, et du sud vers le nord en été). Ces vents chargés d'humidité sont aspirés dans les zones d'ascendance (cf. cellule de Hadley) et ensuite, ils déversent de grandes quantités d'eau.

En revanche, les latitudes comprises entre 30° et 60° sont dominées par des vents d'ouest, à basse comme à haute altitude. Les courants d'ouest (westerlies) entraînent des perturbations dites de front polaire qui apportent l'essentiel de la pluie et de la neige dans les régions tempérées.

Les vents polaires d'est soufflent aux très hautes latitudes entre le champ dépressionnaire du 60° parallèle et la zone de hautes pressions thermiques situées sur le pôle. En altitude, la circulation est assez proche de celle de la surface, sauf au-dessus des régions polaires où les hautes pressions thermiques de surface -d'épaisseur relativement faible- sont remplacées par des dépressions.

2.2.2 Les vents d'altitude

Dans la troposphère libre, les vents d'altitude sont essentiellement soumis aux forts gradients de pression planétaires et à la force de Coriolis. De fait, ils s'écoulent parallèlement aux isobares (vents géostrophiques). Le vent est d'autant plus rapide que les isobares sont rapprochées (fort gradient de pression), que la densité de l'air et les frottements sont faibles. Leur échelle spatiale est de plusieurs centaines de kilomètres de largeur et de plusieurs kilomètres d'épaisseur. Il existe plusieurs courants « jet » d'altitude, dont le courant d'ouest subtropical est le plus régulier et le plus puissant, atteignant des vitesses de 250 km/h. Un autre courant jet instable forme de larges méandres (ondes de Rossby) qui ceinturent la terre en environ trois (maximum huit) oscillations principales, qui entraînent un brassage entre l'air froid polaire et chaud subtropical. Les grands massifs montagneux et le contraste thermique entre terres et mers privilégient le développement des creux et des crêtes de cette circulation au dessus de certaines régions. Ainsi, en hiver, une crête caractérise le plus souvent la circulation des régions situées au-dessus des Montagnes Rocheuses et de l'Himalaya. En aval, des vents polaires froids et secs soufflent sur le Canada et la Sibérie.

Les forts courants jets polaires évoluent dans la partie de l'atmosphère nommée tropopause (frontière entre la troposphère et la stratosphère, à environ 11 km de la surface du sol). Leur vitesse est fonction des contrastes thermiques, ainsi, par exemple les courants polaires d'ouest soufflent, en altitude, plus en hiver qu'au printemps. Au-dessus, de la tropopause, l'intensité des flux diminue progressivement (jusqu'à environ 20-25 km d'altitude). Au-delà, les vents soufflent de l'est dans l'hémisphère d'été, alors que l'hémisphère d'hiver est balayé par de violents vents d'ouest. Ce phénomène d'alternance saisonnière est parfois appelé « mousson stratosphérique » (Beltrando et Chémery, 1995).

Cependant, la circulation et la météorologie peuvent s'écarter de ces conditions moyennes. La progression des dépressions et des anticyclones, d'ouest en est, peut être bloquée au-dessus d'une région pendant plusieurs jours, voire plus d'un mois, entraînant la persistance de régimes météorologiques inhabituels. Par exemple, les sécheresses de 1976, 1989 et 1990 illustrent ce phénomène.

2.3 REGIME METEOROLOGIQUE DU POLE NORD

Le domaine climatique des hautes latitudes recouvre un cinquième de la planète. Ce domaine est limité par l'isotherme moyen de +10°C du mois le moins froid, lequel est grossièrement équivalent au 60^{ème} parallèle. Ainsi, le soleil est sous l'horizon pendant la majeure partie de l'hiver. Le pôle est une région de subsidence où l'air froid et dense redescend vers la surface. La surface est une zone de hautes pressions d'origine thermique. Ces cellules anticycloniques de faibles épaisseurs s'effacent rapidement avec l'altitude (à partir de 850 hPa, soit 1500 m environ), et sont remplacées par des dépressions d'altitude, le vent s'éloignant du centre de cette basse pression de manière cyclonique. Ainsi, des vents d'est polaires sont présents au voisinage du sol. Ils sont froids et secs, et peuvent dépasser les 200 km/h lorsqu'ils glissent sur les régions planes et glacées de l'Arctique (ou de l'Antarctique). Ces vents disparaissent avec l'altitude, et peuvent être inexistantes déjà environ à 3 km d'altitude. A partir de cette altitude, une importante dépression recouvre les régions polaires, et une vaste bande anticyclonique recouvre les basses latitudes. Les deux hémisphères sont alors constitués d'une grande région de vents d'ouest du 30° parallèle jusqu'au pôle environ, et de vents d'est près de l'équateur. Le courant d'ouest comporte 3 à 8 ondulations principales (ondes de Rossby), et chacune de ces oscillations peut, si son amplitude est devenue suffisamment grande, donner naissance dans sa concavité à une circulation secondaire cyclonique ou anticyclonique, selon qu'elle se trouve du côté polaire ou équatorial du courant. C'est ainsi que se forment les dépressions et les anticyclones dynamiques, par opposition aux systèmes thermiques de la basse troposphère. Dans une dépression dynamique, nous avons les propriétés suivantes : une troposphère froide, une stratosphère inférieure chaude, une tropopause basse, et un excès d'ozone. Dans une haute pression dynamique, les variations sont inversées. De même, toute ondulation anticyclonique du courant d'ouest est accompagnée d'une hausse de la température au-dessus de 3 km, puis d'une baisse de la température dans la stratosphère inférieure, ainsi que d'une montée de la tropopause, et d'un minimum d'ozone (P. Iueney, 1974).

En hiver, les masses froides de l'Amérique du Nord et de l'Asie favorisent la formation de puissantes hautes pressions thermiques, qui bloquent ou déplacent le flux d'ouest vers le nord. Ces cellules anticycloniques sont permanentes l'hiver. Il règne à la surface du pôle, sous la couche d'inversion, un air particulièrement froid, dense, stable et stratifié. Il contient très peu de vapeur d'eau, et son ascendance est impossible. Les précipitations sont de fait très faibles (inférieures à 1 cm d'équivalent d'eau), ainsi que la fréquence nuageuse. On observe cependant de rares intrusions de fins cirrus. C'est aussi pendant l'hiver que l'on observe les périodes de brouillard Arctique (« Arctic Haze ») lorsque les vents sont lents, voire stagnants, ainsi l'air peut rester longtemps en contact avec la surface. Il s'agit d'un brouillard de pollution car le front polaire stagnant, englobe un grand nombre de régions industrialisées telles que l'Amérique du Nord et l'Eurasie.

Au printemps, à l'apparition du soleil, le système devient plus turbulent. Le vortex polaire se rompt, l'air est moins froid, et par conséquent, les cellules anticycloniques s'affaiblissent, laissant pénétrer les perturbations circulant sur leur marge. Les hautes pressions froides disparaissent ; le sol devient relativement chaud, et des basses pressions thermiques s'installent. L'atmosphère Arctique est plus isolée des basses latitudes par le front polaire qui se resserre, et de fait moins pollué. Les vents d'ouest d'altitude sont alors souvent forts, et parfois violents. Les régions océaniques restent plus froides que les régions continentales car leur capacité calorifique est plus faible. Dans les régions montagneuses (centre Groenland), l'air reste perpétuellement froid, et s'écoule par gravité vers le littoral (vents catabatiques). Les précipitations tombent essentiellement sous forme solide (neigeuse et rarement des cristaux de glace), principalement entre le printemps et l'automne, et sont relativement peu importantes (jusqu'à 50 cm d'eau environ). L'humidité relative de l'air est plus importante, des ascendances peuvent s'esquisser, et les nuages sont plus abondants. Les brouillards radiatifs de nuit et les stratus bas et persistants sont les types de nuages dominants.

La campagne de mesures ABLE-3B s'est déroulée pendant l'été 1990, période où la majorité des feux sévissent dans la forêt boréale. Shipham et al. (1994) soulignent, que deux facteurs importants sont à prendre en compte dans le but d'interpréter les mesures chimiques qu'ils ont effectuées lors de la campagne ABLE-3B : les apports stratosphériques, et le transport à grande échelle. L'influence stratosphérique est responsable d'un apport d'ozone. Cependant, par effet de dilution de l'air entre 6,5 et 8 km environ, cet apport n'est pas aussi grand que celui attendu, et une couche de faible teneur en ozone a été observée dans la majorité des mesures (55 ppb en moyenne, à 4 km d'altitude). Cette faible teneur en ozone semble jouer un rôle important dans le bilan de certaines espèces chimiques. Le transport à grande échelle est, lui, responsable d'un apport d'air appauvri en ozone provenant du Pacifique, de vieux panaches de feux, et d'air tropical. De grandes incertitudes résident quand à l'activité des feux de Chine et de Russie qui contribuent au bruit de fond de la signature chimique mesurée au dessus du Canada. Ainsi, il est difficile de déterminer si les séries de mesures collectées au dessus du Canada représentent la composition chimique moyenne normale de l'atmosphère durant les périodes estivales Arctiques.

La situation météorologique moyenne, du 1^{er} juillet au 13 août 1990, est représentée à l'aide de la Figure 3.18. Les vents sont en partie gouvernés par la présence du vortex polaire. Au cours de cette période estivale (1990), le vortex polaire moyen était localisé sur le Nord du Canada/Groenland, accompagné d'une zone dépressionnaire (notée "L", et représentée par la ligne en traits gras discontinus sur la Figure 1) qui s'étendait au sud jusqu'à la Baie d'Hudson. La surface hachurée de la Figure 3.18 représente le taux maximum de "confrontation" entre les dépressions et les hautes pressions, soit une zone de mouvement et de mélange maximum. De même, on observe sur cette figure, la présence de trois hautes pressions notées "H" : l'une localisée environ vers 170°E (haute pression subtropicale), et une autre vers 75° Ouest (haute pression des Bermudes).

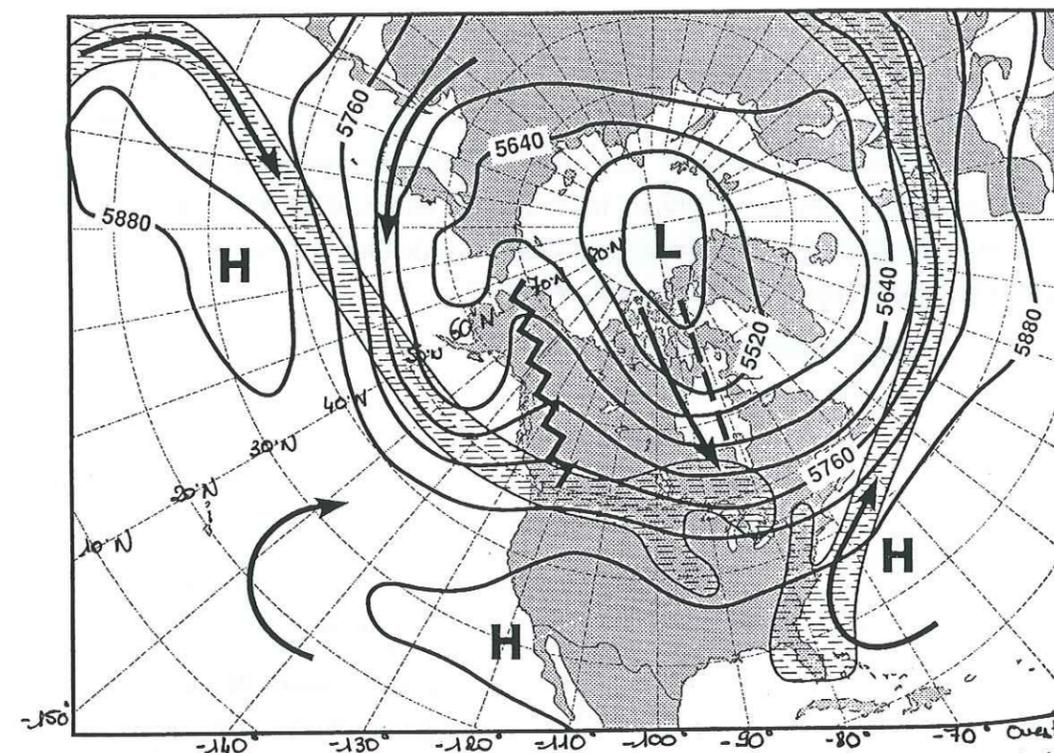


Figure 3.18. Circulation moyenne à 500-hPa (environ 5 km d'altitude), du 1^{er} juillet au 13 août 1990. Les flèches représentent les chemins initiaux des masses d'air qui ont atteint les zones de trajets des avions d'ABLE-3B. La zone de montagne qui s'étend de l'Alaska aux montagnes Rocheuses est représentée par la ligne dentelée.

3 LES MODELES DE TRAJECTOIRES

Modéliser une trajectoire consiste à estimer le chemin suivi par une particule d'air infinitésimale sujette à un déplacement horizontal et vertical. Cette estimation s'effectue à l'aide de modèles de trajectoires, lesquels sont basés sur des hypothèses initiales et diverses données météorologiques.

3.1 DIFFERENTS TYPES DE MODELES

Les principaux modèles existants sont les modèles isentropiques, isobares (isosigma), et cinématiques. Ces modèles diffèrent par les hypothèses émises dans le but de traiter des mouvements verticaux.

Les modèles cinématiques utilisent les données tridimensionnelles des champs de vents. Les mouvements verticaux sont diagnostiqués par la vitesse verticale du vent. Les paramètres des vents verticaux peuvent provenir directement des bases de données météorologiques, ou être calculés à partir des champs de vents horizontaux (par exemple par l'intermédiaire de l'équation de continuité). Le principal inconvénient de cette méthode est que les données de vitesse verticale sont soumises à une incertitude substantielle.

D'autres modèles sont dits dynamiques. On appelle méthode dynamique toute méthode qui utilise des informations autres que celles des vents, des équations dynamiques reliant ces informations. Dans ce cas les trajectoires sont construites le long de quantités dites conservatives comme par exemple, la température potentielle. On distingue les modèles isobares (pression constante), isosigma (rapport pression/pression de surface constant), isentropiques (entropie constante) et multicouches (l'atmosphère est divisée en plusieurs couches à l'intérieur desquelles les caractéristiques sont considérées comme homogènes). Le calcul de trajectoires dynamiques a l'avantage de nécessiter des données de vent (vitesses horizontales et verticale) sur de grands intervalles de temps. Cependant, il peut générer des oscillations agéostrophiques irréalistes pour des temps de transport supérieurs à 24-48h00, et les méthodes cinématiques sont alors plus précises.

Les modèles isobares sont fondés sur l'hypothèse la plus simple. Ils nécessitent uniquement les données des vents horizontaux sur des surfaces isobares ou bien de géopotentiel. La particule reste au même niveau de pression, et l'on interpole verticalement, par rapport à cette pression les autres données météorologiques. Son principal inconvénient est que cette hypothèse n'est pas souvent réalisée lors de transport à grandes échelles.

Le réalisme de l'hypothèse « isosigma » est du même ordre que celle de l'hypothèse isobare, mais ce type de modèle possède l'avantage que les surfaces isosigma suivent le relief.

L'hypothèse isentropique est valable dans un grand nombre de cas, l'entropie d'une parcelle d'air étant approximativement conservée dans l'atmosphère libre. Le mouvement des particules est adiabatique, et les données météorologiques sont interpolées par rapport à la température potentielle. Le déplacement vertical est implicitement dû à la pente des surfaces isentropiques. Ce modèle a l'avantage de ne pas faire appel aux données météorologiques de vents verticaux, que l'on connaît avec incertitude. L'hypothèse isentropique n'est plus valable dans la couche limite, les surfaces isentropiques pouvant devenir verticales (lors de forts réchauffements en surface, par exemple). La température potentielle ne peut plus alors être utilisée comme coordonnée verticale. Cette hypothèse est appropriée pour des périodes de quelques jours, dans un domaine sans nuages et loin de la surface (à cause des effets radiatifs).

Les modèles multicouches « divisent » l'atmosphère en plusieurs couches à l'intérieur desquelles les caractéristiques sont considérées homogènes. Des hypothèses différentes sont utilisées pour chacune des couches. Ces modèles sont relativement complexes par rapport aux autres.

3.2 SOLUTIONS DE L'EQUATION DE LA TRAJECTOIRE

L'équation numérique d'une trajectoire peut s'avérer être extrêmement simple. Définissons un système constitué d'une parcelle d'air infinitésimale soumise à des forces verticales et horizontales au cours de son transport. La trajectoire du centre de gravité du système est définie par l'équation différentielle suivante (définissant la vitesse), pour chacune des composantes x, y, z du repère :

$$\frac{dX}{dt} = V[X(t)] \quad (1)$$

avec t : le temps, dt : le pas de temps, X : le vecteur position, V : le vecteur de la vitesse du vent.

Si nous connaissons la position initiale (de la trajectoire directe ou inverse) de la parcelle au temps t_0 : X_0 , alors le chemin de la parcelle est entièrement déterminé par l'équation précédente (1). Ainsi, on peut suivre une parcelle d'air en fonction du temps (trajectoires avant ou directes) ou en remontant le temps (trajectoires arrières ou inverses). Les coordonnées spatiales initiales $X_0(t_0)$ sont un moyen de déterminer les coordonnées de la parcelle à n'importe quel temps, t. On nomme ces coordonnées, coordonnées Lagrangiennes.

Une caractéristique importante est que les particules initialement voisines le restent tout au long de la trajectoire. Il s'agit d'un concept idéalisé, qui n'est pas applicable à l'atmosphère réelle, les parcelles d'air réelles de dimensions finies pouvant être fortement déformées, et même « déchirées » par divers phénomènes atmosphériques tels que les inhomogénéités du vent, les mouvements convectifs et turbulents, les processus de précipitation, etc. L'ensemble de ces facteurs sont autant de raisons pour lesquelles une trajectoire unique est généralement insuffisante pour décrire le chemin suivi par une parcelle d'air. De même, la trajectoire calculée n'est représentative du chemin suivi par une parcelle d'air que pour des périodes limitées dans le temps.

L'équation (1) peut-être résolue de manière analytique dans le cas de flux d'air simple. En appliquant la série de Taylor à la fonction X(t), au temps $t = t_0$ et en l'évaluant à $t_1 = t_0 + dt$, on obtient :

$$X(t_1) = X(t_0) + (\Delta t) \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t_0} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left. \frac{d^2 X}{dt^2} \right|_{t_0} + \dots \quad (2)$$

dont l'approximation au premier ordre conduit à :

$$X(t_1) \approx X(t_0) + (\Delta t) \cdot V(t_0) \quad \text{« Solution d'accélération zéro » de l'équation (1)} \quad (3)$$

Cette approximation, appelée approximation du premier ordre, est très peu coûteuse en temps de calcul et ne nécessite aucune itération. Dans ce cas, la différence entre la solution réelle et la solution numérique réside dans l'omission des termes d'ordres supérieurs à un.

Il existe des approximations plus précises : on peut appliquer la série de Taylor à la fonction X(t) au temps $t=t_1$ et l'évaluer à $t=t_0$. Cela conduit à :

$$X(t_0) = X(t_1) - (\Delta t) \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t_1} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left. \frac{d^2 X}{dt^2} \right|_{t_1} - \dots \quad (4)$$

En additionnant les équations (2) et (4), nous obtenons :

$$X(t_1) = X(t_0) + \frac{1}{2} (\Delta t) [V(t_0) + V(t_1)] + \frac{1}{4} (\Delta t)^2 \left[\left. \frac{dV}{dt} \right|_{t_0} - \left. \frac{dV}{dt} \right|_{t_1} \right] + \dots \quad (5)$$

En ne retenant que les deux premiers termes de (5) (approximation du deuxième ordre), nous obtenons la solution « d'accélération constante » :

$$X(t_1) \approx X(t_0) + \frac{1}{2} (\Delta t) [V(t_0) + V(t_1)] \quad (6)$$

Si le troisième terme de l'équation (6) est pris en compte, nous obtenons la « solution d'accélération variable ». Cette approximation est très coûteuse en temps de calcul.

L'équation (6) est résolue par itérations successives, en commençant par l'équation (3) (car $V(t_1)$ n'est pas connu a priori) :

$$X^1(t_1) \approx X(t_0) + (\Delta t) \cdot V(t_0)$$

$$X^2(t_1) \approx X(t_0) + \frac{1}{2} (\Delta t) [V(t_0) + V^1(t_1)]$$

$$X^i(t_1) \approx X(t_0) + \frac{1}{2} (\Delta t) [V(t_0) + V^{i-1}(t_1)] \quad (7)$$

$V^i(t_1)$ représentant la vitesse à la position $X^i(t_1)$

Les études de trajectoire, montrent que la méthode « d'accélération constante » est d'ordinaire plus précise que celle « d'accélération variable ». De fait, si une interpolation linéaire du vent est utilisée, alors le 3^{ème} terme de l'équation (5) s'annule, et la méthode « d'accélération variable » se réduit à celle « d'accélération constante ». La méthode « d'accélération variable » fournit d'ordinaire une solution plus précise, mais elle a le désavantage de demander le calcul de l'accélération à deux temps différents. Cela n'est pas judicieux car les champs de vents sont généralement obtenus sur de larges intervalles de temps.

3.3 LIMITES ET INCERTITUDES DES MODELES

Les incertitudes sur les calculs des trajectoires résultent à la fois de celles relatives aux calculs numériques et de celles relatives aux données météorologiques. Ces incertitudes proviennent des erreurs de troncatures, d'interpolation, et de l'hypothèse émise dans le but de traiter les mouvements verticaux. Elles proviennent aussi du type de modèle utilisé, du

scénario météorologique (présence de cisaillement de vent), et de la qualité des données météorologiques, surtout dans le cas de régions pauvres en mesures.

L'incertitude relative aux calculs numériques du modèle est en partie due aux erreurs de troncature : les termes d'ordre supérieur à un (dans le cas de l'approximation du 1^{er} ordre) ou supérieur à deux (dans le cas de l'approximation du 2^e ordre, i.e de la série de Taylor), sont négligés. Walmsley et Mailhot (1983) ont montré que les erreurs de troncature sont proportionnelles à Δt pour la méthode « d'accélération zéro » (équation (3)), et proportionnelles à $(\Delta t)^2$ pour les méthodes « d'accélération constante » (équation (6)) et « d'accélération variable (trois premiers termes de l'équation (5)) ». Dans les conditions de transport choisies par ces auteurs (42h00 de transport, pas de temps de 3h00), l'erreur la plus importante sur la position finale de la particule est obtenue dans le cas de la méthode « d'accélération zéro » : 300 km. Dans le cas de l'approximation de « l'accélération constante » et de « l'accélération variable », l'erreur calculée est plus faible, de 100 km et de 42 km, respectivement (Stohl, 1998 ; références incluses).

Les données des différents champs ne sont connues qu'en des positions discrètes dans l'espace et dans le temps. Plusieurs études ont montré que la résolution spatiale et temporelle limitée des données météorologiques, ainsi que le degré de précision des procédures d'interpolation dans l'assimilation des données étaient la principale source d'erreurs des calculs de trajectoires. Cela est d'autant plus vrai dans notre cas où les trajectoires évoluent dans la région polaire Arctique, pauvre en données météorologiques. De plus, la sensibilité des modèles aux diverses bases de données météorologiques contribue pour une part substantielle à l'inégalité entre les résultats des modèles, laquelle peut s'avérer plus grande que la sensibilité des modèles aux différentes paramétrisations des mouvements verticaux (Kahl et al., 1989).

Les écarts entre les résultats des différents modèles sont aussi attribués aux erreurs commises sur les champs de vents. Le cisaillement est le principal responsable du mécanisme dispersif des trajectoires, pour des temps de transport supérieurs à un jour. Ces écarts sont directement dépendants de l'ampleur des cisaillements, et des hypothèses émises dans le but de calculer et paramétrer les champs verticaux. Par exemple, les cisaillements de vents causent de grandes différences entre les trajectoires isobares et isentropiques. Les modèles isentropiques ne prennent pas en compte les processus de condensation, et si ces derniers ne sont pas correctement pris en compte, la vitesse ascendante associée peut être faussée. De même, selon la méthode utilisée dans le but de représenter correctement les processus de condensation, on peut générer une incertitude sur la vitesse verticale associée, laquelle risque d'engendrer des erreurs importantes. Pickering et al. (1996) ont affirmé que les données de vitesse verticale des vents du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (CEPMMT, ou ECMWF en anglais) sont plus fiables que celles du National Meteorological Center (NMC) dans les régions pauvres en données. Sardeshmukh et Liebmann (1993) ont comparé des analyses CEPMMT avec celles du NMC pour les Tropiques. Ils n'ont trouvé qu'une faible différence entre les résultats et accordent une bonne confiance à ces données.

Des études montrent qu'aussi petite soit l'erreur sur la position du point de départ, celle-ci peut fortement amplifier les erreurs au fur et à mesure des calculs. Il peut s'ajouter aussi une autre incertitude, qui concerne la topographie réelle des lieux « survolés » : elle peut être très différente de celle considérée par le modèle (effet orographique).

Fuelberg et al. (1996) ont comparé le cheminement de trajectoires issues de modèles isentropiques et cinématiques, en utilisant des données météorologiques du CEPMMT, sur une période 5 jours (près de l'Equateur Atlantique). Ils ont conclu que :

- les positions finales des particules d'air diffèrent horizontalement de 1400 km en moyenne.
- les trajectoires cinématiques subissent en général de plus grands déplacements verticaux que les trajectoires isentropiques.
- La principale source de désaccord entre les résultats réside dans la méthode utilisée pour traiter les mouvements verticaux. L'hypothèse isentropique est raisonnable, mais devient discutable après plusieurs jours. Les trajectoires cinématiques doivent remplacer les trajectoires isentropiques lorsque celles-ci sont inappropriées.

Kahl et al. (1989) ont effectué une étude comparative entre 3 modèles de trajectoires (cinématique, isobare, et isentropique) et 2 bases de données météorologiques (CEPMMT et NMC) dans le cas de transports à grandes échelles (5 jours). Ces modèles sont communément utilisés pour l'étude du brouillard Arctique, et il a été remarqué que :

- l'incertitude moyenne des points finaux de chacun de ces modèles était environ de ± 400 km à ± 500 km (distance horizontale) dans le cas de trajectoires de 5 jours.
- Les principaux facteurs qui contribuent aux différences entre les trajectoires, obtenues à l'aide de ces 3 modèles, sont les différences des traitements des mouvements verticaux, et la grille météorologique utilisée. La sensibilité des modèles de trajectoires aux grilles météorologiques peut être substantielle, et même supérieure à la sensibilité aux différentes paramétrisations des mouvements verticaux.

3.4 CONCLUSION

Ainsi, beaucoup de précautions doivent être prises dans l'interprétation des trajectoires. Par exemple, il est illusoire d'utiliser une seule trajectoire pour déterminer le lien météorologique direct entre une région source et une région réceptrice. Il s'avère que leur validité se restreint statistiquement à des transports d'une durée de 5 jours. Pour un même point de départ, chaque type de modèle peut produire une trajectoire différente, les modèles étant spécifiques à la région et à l'altitude (par exemple, l'hypothèse isentropique n'est plus valable dans la couche limite et est discutable dans les régions de forte précipitation). De plus, suivant les archives météorologiques utilisées, un même modèle peut fournir des résultats différents. Les modèles de trajectoires atmosphériques sont cependant des outils efficaces pour analyser des problèmes de transport atmosphérique, et malgré les précautions que nécessite l'interprétation des résultats, ils fournissent une bonne indication du transport moyen des masses d'air.

4 OBJECTIFS, PRESENTATION DU MODELE, ET METHODOLOGIE

4.1 OBJECTIFS

Les objectifs de cette étude sont les suivants :

- Identifier les sources géographiques des composants chimiques de l'atmosphère de Summit, et comprendre leur cheminement. Cette étude est restreinte aux jours où nous avons observé un transport des panaches de feux répertoriés au Nord Canada allant jusqu'à Summit, pendant l'été 1990.
- Déterminer les caractéristiques physico-chimiques du transport des panaches de feux entre le nord Canada et le Groenland. La connaissance de ces caractéristiques sera utile par la suite, pour contraindre le modèle de chimie atmosphérique, et ainsi interpréter au mieux la signature chimique des panaches de feux mesurés dans l'atmosphère et les carottes de glace polaires.

4.2 LE MODELE UTILISE

Les modèles cinématiques sont tout à fait adaptés à notre étude, compte tenu du temps de transport étudié qui est relativement long (5 jours en moyenne), de la longue distance parcourue (de 3000 à 6000 km), de la présence de nuages (principalement au Groenland), et de la faible altitude de certaines masses d'air (les plus basses sont modélisées environ à la pression de 700 millibars). Le modèle a été développé au Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (CEPMMT) situé à Reading (Berkshire, UK) (ou en anglais, The European Center for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF). Les chaînes de traitement des données d'analyse ont été essentiellement élaborées par Y. Pointin et A. M. Lanquette à partir du programme de L. Péri de Météo-France et du programme de J. P. Cammas. Le modèle peut calculer jusqu'à 10 trajectoires, sur 50 analyses consécutives, et fonctionne en mode direct ou inverse. Les données d'entrée sont la position initiale (latitude et longitude), la date, l'heure et la pression du point de départ, le nombre de pas d'intégration et le pas de temps d'interpolation. Les autres données nécessaires au fonctionnement du modèle sont décrites ci-dessous.

4.3 CONDITIONS INITIALES, METHODOLOGIE

Nous allons réaliser une étude de sensibilité. Les simulations ont une durée de 10 jours. Chacune démarre à Summit (Groenland central, 72°34'N, -37°38'W, 3240 m au-dessus du niveau de la mer, 700 millibars environ), toutes les 6 heures, et au départ de 4 sites différents, situés sur un cercle d'un rayon de 200 km centré sur Summit. Chaque simulation est effectuée à 5 niveaux de pression initiaux, compris entre 300 et 700 millibars (soit environ entre 3 et 7 km d'altitude, dans la troposphère libre). La période étudiée (du 29 juin 1990 au 26 juillet 1990) est approximativement la même que celle de la campagne ABLE-3B (27 juin au 8 août 1990).

4.4 LES DONNEES METEOROLOGIQUES

Les données météorologiques (u, v, w, z, T, Q_v) proviennent du CEPMMT. Ces données sont reconnues pour être parmi les plus fiables à ce jour. Les champs de données ont une résolution temporelle de 6h00 (00h00, 06h00, 12h00 et 18h00 TU) et une résolution spatiale de 2 degrés. Les champs sont calculés sur 14 surfaces isobares (niveaux standards de pression) (1000, 850, 700, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 70, 50, 30, et 10 millibars). Elles sont issues d'un modèle global de circulation « forcé » par les observations disponibles. Les champs calculés par le CEPMMT résultent à la fois des champs prédits par le modèle (à partir d'un état analysé auparavant) et des champs interpolés (à partir de toutes les données météorologiques disponibles telles que les données satellitaires visibles et multispectrales, les mesures au sol, par avion, par radiosondage, etc.). En chaque point, la différence entre les observations et les calculs du modèle est évaluée à l'aide d'une procédure d'assimilation des données. Ces différences sont ensuite filtrées et seules les premières harmoniques (qui influencent directement ou indirectement les champs), sont conservées. (M. Pointin, communication personnelle).

4.5 LES DONNEES CINEMATIQUES

Le modèle utilisé étant cinématique, seules les composantes du champ de vent sont nécessaires pour calculer les rétro trajectoires : la composante zonale du vent (composante ouest-est du vent, notée u , en $m.s^{-1}$), la composante méridienne du vent (composante nord-sud du vent, notée v , en $m.s^{-1}$), la composante verticale du vent (notée w , en $Pa.s^{-1}$, $w = \frac{dP}{dt}$). Le déplacement vertical est diagnostiqué directement par la valeur de la vitesse verticale du vent qui provient de la base de données du CEPMMT.

Les paramètres nécessaires pour les diagnostics sont la température (notée T , en degrés Kelvin), le géopotentiel (noté z , en $m^2.s^{-2}$), et l'humidité spécifique (notée Q_v , en gramme d'air sec par kg d'air humide). Ils aident à déterminer la position de la particule et à continuer la trajectoire. De ces derniers paramètres dits de base sont déduits de la température potentielle (notée θ , en degrés Kelvin), et du tourbillon potentiel (noté PV, en unité PVU ($10^{-6} m^2.K.s^{-1}.kg^{-1}$), cette quantité est conservatrice du fluide). Ils sont calculés pour mieux interpréter les trajectoires.

Ensuite, intervient le programme de calcul de trajectoires qui, à l'aide des paramètres cités précédemment, détermine les trajectoires des particules d'air. Les calculs s'effectuent sur une grille « météorologique » régulière de 2 degrés en latitude et en longitude. A partir d'une position initiale donnée, pour chaque particule, le long de la trajectoire, en tout point de grille, et à chaque pas de temps, le modèle interpole le champ de vent, et évalue les nouveaux paramètres nécessaires au calcul de la trajectoire. Les interpolations effectuées sont les suivantes : - interpolation horizontale et bidimensionnelle sur les 4 sommets de maille pour les vitesses u et v -, - interpolation logarithmique entre deux niveaux standards de pression pour les vitesses verticales -, - interpolation linéaire pour le temps-.

4.6 PAS DE TEMPS D'INTERPOLATION

La distance parcourue pendant le pas de temps du modèle doit être inférieure au pas de la grille spatiale, afin que les données météorologiques ne changent pas pendant le trajet effectué en un pas de temps. Dans notre cas, la grille spatiale a une résolution de 2 degrés, ce qui représente environ 110 km dans la direction est-ouest (à 60 degrés de latitude Nord) et 220 km dans la direction nord-sud (quelle que soit la latitude). Si l'on se base sur une vitesse du vent de 60 mètres seconde (vitesse maximale observée), alors, le pas de temps maximum est d'environ une demi-heure. Ainsi, nous avons choisi un pas de temps de 15 minutes.

4.7 ESTIMATION DES INCERTITUDES DU MODELE

Les sources d'erreur des modèles de trajectoires sont nombreuses (paragraphe 3.3) et peuvent générer de grandes différences entre les résultats des calculs de trajectoires. Typiquement, les études montrent que l'incertitude globale générée sur la position finale de la particule s'élève à environ 20% de la distance parcourue, ce qui représente dans notre cas une erreur comprise entre ± 300 km et ± 600 km, selon la zone étudiée (Figure 3.19).

Un test avant/arrière m'a permis d'évaluer la précision numérique du modèle (le même algorithme étant utilisé à la fois dans « le sens avant et dans le sens arrière »). Ce test consiste à calculer une 1^{ère} trajectoire, avant, suivie d'une autre, arrière, ayant pour point de départ le point d'arrivée de la 1^{ère} trajectoire. Un algorithme numérique idéal ramènerait la trajectoire directe exactement au point de départ. Au niveau de pression de 500 millibars, l'erreur (distance horizontale séparant les deux points) est d'environ 1100 km pour des trajectoires d'une durée de 8 jours, et de 170 km pour des trajectoires d'une durée de 5 jours. Ces résultats sont en accord avec l'incertitude de 20 % précédemment proposée, et avec ceux de Kalh et al. (1989) qui avaient calculé une incertitude de 800 à 1000 km dans le cas de trajectoires de 5 jours pendant la période de brouillards Arctique.

Il est accordé une grande incertitude aux données météorologiques des régions des hautes latitudes nord qui sont « pauvres » en données. Un test sur l'impact de la position du point de départ m'a permis d'évaluer l'incertitude sur ces mesures. J'ai réalisé systématiquement une simulation démarrant à Summit et en 4 autres points situés sur un cercle de rayon 200 km centré sur Summit. Cette étude m'a permis de mettre en évidence que les trajectoires calculées sont convergentes, et donc, d'accorder une bonne confiance dans les données météorologiques.

L'influence de la durée des rétro trajectoires calculées est non négligeable, et les résultats sont bien meilleurs si on étudie une période de 5 jours plutôt qu'une période de 8 jours. Cependant j'en conclus, de part les tests effectués, que les trajectoires calculées par le modèle me fournissent une estimation qualitative relativement correcte du cheminement moyen d'une masse d'air.

5 RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 ORIGINE DES FEUX REPERES LORS DE LA CAMPAGNE ABLE-3B (1990).

Le Tableau 1 répertorie les feux observés pendant l'été 1990, au Nord Canada et en Alaska. Ces feux sont localisés dans deux zones caractéristiques (Figure 3.19). La première zone (périmètre de 660×980 km, dont la superficie avoisine les 646 800 km²), se situe en Alaska (environ 1 518 800 km²), à l'ouest des montagnes Mackenzie. Elle s'étend environ entre 61 et 67 degrés Nord et -142 et -162 degrés Ouest. La deuxième (périmètre de 67×220 km, superficie d'environ 14 740 km²), en Ontario (environ 1 068 582 km²), est localisée au sud ouest de la Baie d'Hudson, entre 52 et 54 degrés Nord et -86 et -87 degrés Ouest.

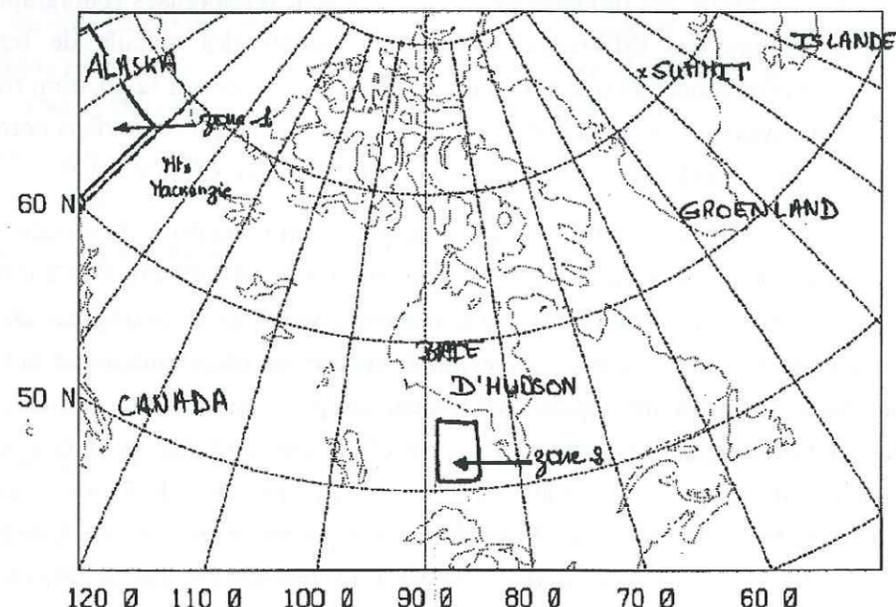


Figure 3.19. Zones géographiques d'étude du modèle. Origine des feux repérés pendant la campagne ABLE-3B, et lieux clefs de l'étude.

Date du début du feu (année 1990)	Latitude (degrés Nord)	Longitude (degrés Ouest)	Superficie du feu (hectares)
27 juin	66.37	147.51	108 429
29 juin	67.31	142.35	180 113
30 juin	63.40	151.20	18 636
1 ^{er} juillet	63.32	154.53	2 381
1 ^{er} juillet	63.07	152.57	29 958
1 ^{er} juillet	63.17	142.46	39 386
2 juillet	66.15	151.27	110 076
2 juillet	65.49	144.50	52 116
2 juillet	65.33	150.45	12 472
2 juillet	65.39	155.21	60 704
2 juillet	65.21	157.14	24 281
2 juillet	61.49	155.25	22 346
4 juillet	63.52	152.48	18 660
4 juillet	62.37	156.48	6 739

Date du début du feu (année 1990)	Latitude (degrés Nord)	Longitude (degrés Ouest)	Superficie du feu (hectares)
4 juillet	63.07	153.36	12 176
4 juillet	62.50	153.52	47 856
4 juillet	63.07	153.31	7 387
6 juillet	62.09	156.51	55 084
10 juillet	63.20	152.52	17 762
14 juillet	52.45	87.21	19 300
16 juillet	54.63	86.86	10 378
17 juillet	66.24	144.52	20 433
18 juillet	65.56	151.36	23 856
22 juillet	52.18	87.42	43 600

Tableau 3.10. Origine et superficie des plus grands feux répertoriés au Canada et en Alaska au cours de l'été 1990 (Shipham et al., 1994).

5.2 CARACTERISTIQUES GENERALES DES RESULTATS

Nous avons observé qu'au début du mois de juillet, ainsi qu'entre le 13 et le 22 juillet, les panaches des feux repérés pendant la campagne ABLE-3B n'ont pas pu atteindre Summit. Pendant cette période, le régime météorologique ne favorise pas le transport du Nord Canada au Groenland. En revanche, du 9 au 12 juillet, un grand nombre de masses d'air provenant des feux de l'Alaska, atteignent Summit. De même, entre les 23 et 26 juillet, l'atmosphère de Summit est fortement influencée par les panaches des feux, à la fois de l'Alaska et de l'Ontario.

Les trajectoires inverses, des 9-12 juillet, reviennent sur le périmètre des feux de l'Alaska entre les 3 et 9 juillet. Or, un grand nombre de feux est répertorié les 4 et 6 juillet 1990 (Tableau 3.10). Compte tenu du type de végétation rencontré à ces latitudes, les feux sont de type « couvants », et sont actifs plusieurs jours. De même, la taille des feux des 27 et 29 juin (108 429 et 180 113 hectares), ainsi que celle des 10 autres feux repérés entre le 30 juin et le 2 juillet 1990, suggère que ces feux sont probablement encore actifs une semaine après leur début. Il est donc fortement probable que ces feux aient aussi influencé l'atmosphère de Summit entre les 9 et 12 juillet 1990. De même, les masses d'air qui ont quitté Summit entre les 23 et 26 juillet sont revenues sur la zone 1 entre les 16 et 21 juillet. Il est donc fort probable que les panaches des feux répertoriés les 17 et 18 juillet (Tableau 3.10) aient influencé l'atmosphère de Summit. Ces mêmes masses d'air ont d'abord traversé la zone 2, et cela, entre les 18 et 23 juillet. Ainsi, les panaches des feux des 14, 16, et 22 juillet (Tableau 1) ont toutes les chances d'avoir influencé l'atmosphère de Summit.

Par la suite, nous détaillerons uniquement les caractéristiques du transport des jours au cours desquels nous avons observé à Summit une influence notoire des panaches de feux en provenance du Nord Canada, soit deux événements de 4 jours, les 9-12 et 23-26 du mois de juillet 1990. L'étude de sensibilité que nous avons effectuée nous a permis de déterminer que la majorité des masses d'air qui influencent l'atmosphère de Summit proviennent du Nord Canada, et qu'une part substantielle provient des zones 1 et 2 (Figure 3.19) :

Jour du départ des rétro trajectoires de Summit, Juillet 1990	9	10	11	12	23	24	25	26
Rétro trajectoires provenant uniquement des zones dites « de feux » 1 (Alaska) et/ou 2 (Ontario), (%)	48	47	53	30	43	31	25	62
Rétro trajectoires provenant de l'Alaska, et du Canada, y compris les zones « de feux » 1 (Alaska) et 2 (Ontario), (%)	65	60	58	67	95	70	45	65

Tableau 3.11. Influence des panaches de feux boréaux sur l'atmosphère de Summit (Pression entre 300 et 700 millibars). La position géographique des zones 1 et 2 est représentée à l'aide de la figure 2.

On remarque (Tableau 3.11) que 25 à 62 % en fréquence (42 % en moyenne) des masses d'air proviennent des zones où des feux ont été repérés, et que 45 à 95 % (67 % en moyenne) proviennent du Nord Canada (Alaska, Canada, et zones de feux compris). Cela est en accord avec l'étude de Kahl et al (1997) qui suggèrent que pendant l'été, aux niveaux de pression 500 et 700 millibars, respectivement 46 % et 85 % des masses d'air qui atteignent Summit sont originaires du Nord Canada.

Nous avons considéré l'influence des feux du 25 juillet comme non négligeable, alors que la fréquence des trajectoires en provenance de l'Océan Glacial Arctique (53%, Tableau 3.12), est supérieure à celle qui provient effectivement des zones de feux (25%). De fait, cette valeur (25 %) est nettement supérieure à celle observée les 29 juin-8 juillet et 13-22 juillet. Malgré cela, si des événements de feux ont été mesurés ce même jour (25 juillet) dans l'atmosphère de Summit, il ne s'agit pas nécessairement d'autres feux que ceux du Nord Canada (par exemple des feux d'Europe ou d'Asie) ; ce pour des raisons de dilution au cours du long transport zonal d'ouest en est. De même, Stocks (1991) prévoit une intrusion plus forte des feux de l'Alaska et du Canada durant l'été. Et même si Shipham et al. (1994), affirment qu'il est possible que la source de certaines espèces chimiques analysées au cours de la campagne ABLE-3B provienne d'autres feux que ceux du Nord Canada, et que le bruit de fond de certains composants chimiques résulte à la fois du transport à grande distance et des apports continentaux de masses d'air en provenance de zones où les feux sont favorisés (comme la Russie, l'Europe, et l'Alaska), le phénomène de dilution au cours du transport explicité ci-dessus rend l'influence de ces sources mineure, à Summit.

5.3 LES DIFFERENTES SOURCES GEOGRAPHIQUES DES MASSES D'AIR

Pendant les périodes étudiées (9-12 et 23-26 juillet 1990), j'ai déterminé les sources géographiques principales, autres que celles du Nord Canada, qui influencent l'atmosphère de Summit. L'étude de sensibilité m'a permis de mettre clairement en évidence 3 directions moyennes, empruntées par les masses d'air, lesquelles sont représentées en terme de pourcentage sur le Tableau 3.12 :

- Un grand nombre de masses d'air proviennent de latitudes comprises entre 68 et 80 degrés Nord / -160 et -170 degrés Ouest, soit de l'océan Glacial Arctique (nord du Détroit de Béring). Celles-ci suivent des lignes méridiennes ou zonales au-dessus de l'océan Arctique, pour aborder Summit par le nord ouest. Cette direction semble représentative des trajectoires

ayant pour source l'Asie, voire l'Europe. La fréquence en pourcentage de ces masses d'air peut être importante, un maximum de 53 % ayant été calculé (Tableau 3.11).

- D'autres sources des masses d'air sont localisées entre 40 et 60 degrés Nord/-145 et -160 degrés Ouest et suivent une trajectoire zonale jusqu'au Groenland pour atteindre généralement Summit par le nord ouest. Le pourcentage en fréquence est faible, compris entre 0 et 4 %. Ces masses d'air en provenance du Pacifique Nord ou de l'Asie de l'Est influencent donc peu l'atmosphère de Summit.

- D'autres masses d'air « sortent » systématiquement de la zone géographique d'étude à environ 75 degrés Nord et 6 degrés Ouest, pour une fréquence d'environ 0 à 3%. Ces masses d'air quittent le Groenland par le nord est, et s'enroulent autour d'une haute pression située à l'est du Groenland centrée sur la mer du Groenland. Kalh et al. (1997) décrivent la présence d'une haute pression située sur l'Islande. Cette haute pression engendre une circulation cyclonique, qui tend à faire revenir les masses d'air vers l'Amérique du Nord. Ce faible pourcentage suggère une influence négligeable de ce type de masses d'air à Summit, pendant la période étudiée.

Il faut préciser que le modèle ne calcule que les trajectoires des particules qui évoluent dans la zone géographique d'étude déterminée (Figure 3.19). Lorsque les particules sortent de cette zone, le calcul n'est pas effectué. Cela peut donc considérablement diminuer la durée de calcul des trajectoires, et rendre moins précise la détermination des diverses sources géographiques.

Jour de départ des rétro trajectoires de Summit, Juillet 1990	POURCENTAGE DE RETRO TRAJECTOIRES PROVENANT DE					
	Zone 1 et/ou 2 Uniquement	Alaska, Canada, y compris les zones 1 et 2	Alaska et Canada sans les zone 1 et 2	Ouest du Groenland, Asie, ou Europe (68° à 80°N, -160° à -170°W)	Est du Groenland Amérique du Nord ou Europe (environ 75°N,-6°W)	Océan Pacifique Nord (40° à 60°N, -145° à -160°W)
9	48	65	17	25	6	4
10	47	60	13	34	3	3
11	53	58	5	43	0	0
12	30	67	37	31	0	1
23	43	95	52	0	0	4
24	31	70	39	30	0	0
25	25	45	20	53	1	1
26	62	65	3	30	3	3
Moyenne des 2 événements de 4 jours	42	65	23	31	2	2

Tableau 3.12. Sources des masses d'air qui influencent l'atmosphère de Summit (Pressions comprises entre 300 et 700 millibars).

Les résultats montrent que pendant ces huit jours, les masses d'air parvenues à Summit sont originaires des lieux suivants, pour un pourcentage moyen de :

- 65 % en fréquence de l'Alaska et du Canada (les masses d'air en provenance des zones 1 et/ou 2 de feux sont comprises)
- 42 % en fréquence des feux (zone 1 et/ou 2),
- 31 % en fréquence de l'océan Glacial Arctique.
- 23 % en fréquence de l'Alaska et du Canada (les masses d'air en provenance des zones 1 et/ou 2 de feux ne sont pas comprises)
- 2 % en fréquence de l'Est du Groenland,
- 2 % en fréquence du Pacifique Nord.

La comparaison qualitative avec l'étude de Kahl et al., (1997) est honnête dans le sens où ils ont déterminé, en été, la même origine des masses d'air qui atteignent Summit, à 500 et 700 hPa. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 3.13 :

Origine des trajectoires :	Nord Canada	L'Ouest de l'Asie ou de l'Europe (trajectoires zonales, qui atteignent Summit par le nord ouest)	L'océan Pacifique Nord (trajectoires zonales)	l'Asie de l'Est (trajectoires zonales)	Europe (trajectoires survolant les pôles)
Pourcentage en fréquence 500 hPa	46	6	23	20	-
Pourcentage en fréquence 700 hPa	85	3	-	6	6
Pourcentage en fréquence moyen (500 et 700 hPa)	65.5	4.5	11.5	13	3

Tableau 3.13. Résultats de l'étude de trajectoires de Kahl et al. (1997), effectuée sur 44 ans.

La comparaison quantitative avec l'étude de Kahl est un peu moins satisfaisante dans le sens où nous suggérons un pourcentage en fréquence, nettement supérieur au leur dans le cas de sources provenant de l'Asie ou de l'Europe (0 à 53 %), et nettement inférieur pour l'Asie de l'Est (0 à 3%). En revanche, Davidson et al. (1993) ont eux aussi défini une forte fréquence de masses d'air en provenance de l'Asie/Europe. Les différences quantitatives observées sont largement dues au fait que les durées des études auxquelles nous faisons référence sont très inégales entre elles : Kahl et al., ont étudié une période de 44 ans, Davidson et al., de 1 an, et cette étude de 8 jours. De plus, nous n'avons pu différencier les trajectoires provenant de l'Europe ou de l'Asie, qui toutes deux atteignent Summit par le Nord Ouest.

5.4 CORRELATION ALTITUDE-SOURCE

Pour un même intervalle de temps, la distance parcourue par les masses d'air augmente avec l'altitude, les vents d'ouest, « porteurs » des panaches de feux boréaux, se renforçant avec l'altitude. Ainsi, les rétro trajectoires qui "s'éloignent peu" de Summit sont celles qui sont les plus basses, à environ 3 km (700 millibars). Une étude des champs de vent pour les deux événements de 4 jours retenus montre que la norme du vecteur vent est très variable tout au long du transport, mais vaut en moyenne environ 28, 37, 46, et 57 m.s⁻¹ respectivement à 700, 500, 400, et 300 millibars.

Les résultats montrent que les masses d'air issues des feux boréaux de l'Alaska et du Canada cheminent principalement à environ 5 km d'altitude, et globalement entre 4 et 6 km d'altitude. En revanche, les masses d'air qui proviennent du Pacifique Nord ou de l'océan Glacial Arctique (Nord du détroit de Béring) sont les plus hautes, entre 6 et 7 km d'altitude. Les masses d'air qui proviennent de l'est du Groenland (source localisée vers 75° Nord-6° Ouest) sont observées à toutes les altitudes. Ceci confirme le fait qu'ayant localisé ces dernières sources près du Groenland (à cause de la surface géographique d'étude "restreinte"), ces trajectoires proviennent en fait d'une source plus lointaine, telle que l'Amérique ou l'Europe du Nord. Ces résultats sont en accord avec Kahl et al., (1997) qui souligne que les trajectoires de masses d'air issues des hautes pressions, à 700 millibars (3km d'altitude environ) tendent à être plus courtes que celles à 500 millibars (5km d'altitude environ), et qu'un grand nombre de ces dernières proviennent de l'Amérique du Nord.

5.5 LES DIFFERENTS TYPES DE CIRCULATION ATMOSPHERIQUE

L'étude de sensibilité (décrite au début du paragraphe 4.3), a fait ressortir deux types de circulations atmosphériques caractéristiques.

5.5.1 1^{er} type de circulation observé

Entre les 9 et 12 juillet (Figure 3.20), la circulation est principalement zonale. Les masses d'air quittent l'Alaska en remontant vers le pôle, puis au nord de l'Archipel Canadien, un fort courant zonal les emporte jusqu'au Groenland pour atteindre Summit soit par l'ouest, soit par le nord ouest. La durée moyenne du transport de ces masses d'air, est environ de 4 à 7 jours (toutes altitudes confondues, les masses d'air situées en altitude étant les plus rapides).

TRAJECTOIRES CINÉTIQUES DU 90070912 AU 90062900

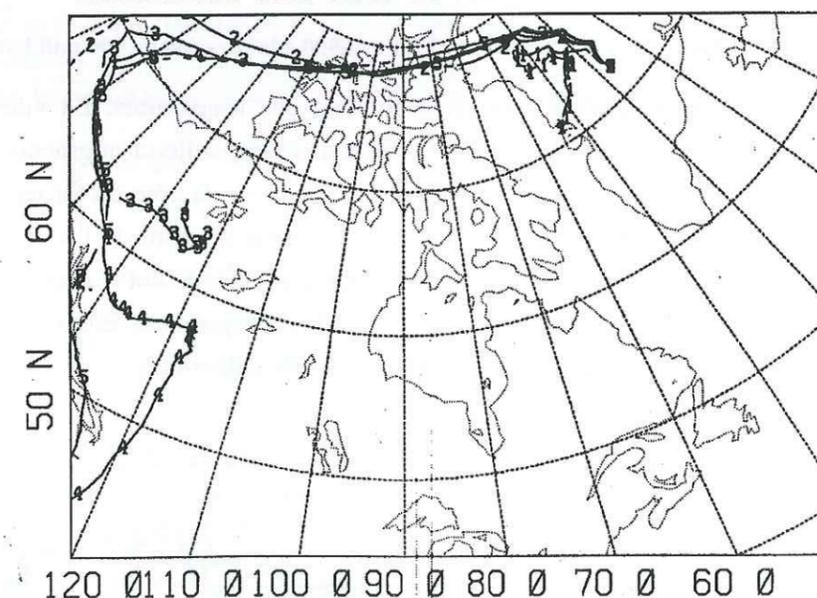


Figure 3.20. Trajectoires inverses calculées au départ de Summit le 9 juillet 1990. Les trajectoires sont numérotées de 1 à 5 et correspondent aux pressions initiales à Summit comprises entre 700 et 300 millibars.

Pendant ces 4 jours, la circulation atmosphérique moyenne entre l'Alaska et le Groenland est gouvernée par les forts vents d'ouest générés en altitude par le courant circumpolaire. On remarque que cette circulation zonale est due à la présence d'une forte haute pression installée sur le nord ouest du continent Canadien, et de deux dépressions centrées sur la Baie d'Hudson et sur le sud de la mer du Labrador (Figure 3.21). Ces dépressions, ont aussi été observées par Kahl et al. (1997), qui décrit la baie de Baffin et le détroit de Davis Strait comme une région génératrice de dépressions au-dessus de l'Amérique du Nord.

CARTE DE ALTITUDE LE 9/07/1990 A 12 H PRESS = 500 MB + VECTEUR VENT

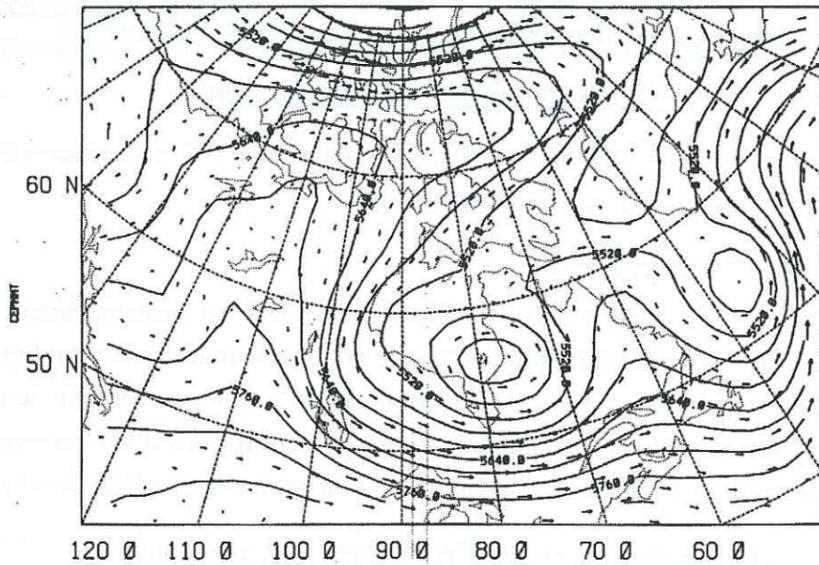


Figure 3.21. Champs des vents calculés le 9 juillet 1990 à la pression de 500 millibars.

Ce 9 juillet, les vents étaient forts tout au long des trajectoires. La vitesse est très variable au cours du transport, et avec l'altitude. Globalement, celle-ci augmente au fur et à mesure que l'on s'approche du Groenland, et ensuite diminue de la côte du Groenland jusqu'à Summit. Les gradients de géopotentiel sont relativement forts au nord de l'archipel canadien (Figure 3.21), produisant ainsi des vitesses de vents rapides. Dans le but d'avoir juste une vue d'ensemble, nous avons reporté l'évolution des valeurs des composantes E/O (u) et N/S (v) du vent, en fonction du temps (Figure 3.22 et Figure 3.23). Ces valeurs (en $m.s^{-1}$) sont comprises dans les intervalles présentés à l'aide du Tableau 3.14.

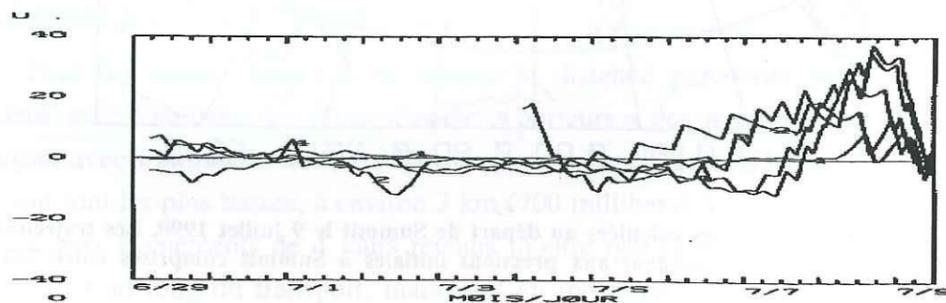


Figure 3.22. Composante E/O du vent (en $m.s^{-1}$), des rétro trajectoires du 9 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).

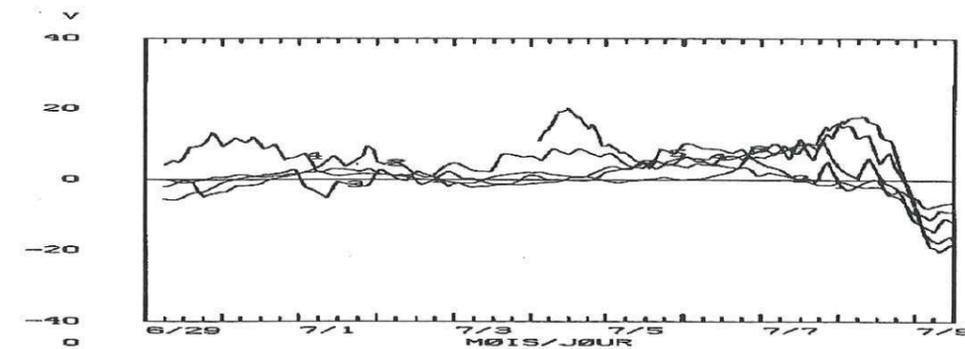


Figure 3.23. Composante N/S du vent (en $m.s^{-1}$), des rétro trajectoires du 9 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	Courbe 1 700 mbars	Courbe 2 600 mbars	Courbe 3 500 mbars	Courbe 4 400 mbars	Courbe 5 300 mbars
Composante E/O (u)	-4,0 et 9,6	-12,1 et 18,7	-7,1 et 26,5	-10,3 et 34,8	-11,5 et 37,4
Composante N/S (v)	-7,9 et 3,5	-11,2 et 9,4	-14,5 et 11,5	-17,7 et 16,1	-20,2 et 20,3

Tableau 3.14. Intervalles des valeurs correspondant aux courbes u et v (en $m.s^{-1}$) des Figures 3.22 et 3.23 (9 juillet).

Ainsi, la composante E/O du vent est d'abord (en Alaska) inférieure à la composante N/S, puis elle devient supérieure à la composante N/S. Cela correspond au fait que la circulation est méridienne au départ (en Alaska) pour devenir zonale jusqu'à Summit (Figure 3.20). L'analyse du vecteur champ de vents des rétro trajectoires du 9 juillet 1990 montre que la vitesse maximale du vent augmente avec l'altitude (Tableau 3.15). L'analyse grossière des variations du géopotentiel (Tableau 3.16 et Figure 3.24) montre que celui-ci, est très variable au cours du transport (variation de l'altitude de 2 500 m en moyenne), alors que les rétro trajectoires sont bien homogènes entre elles.

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	700	500	400	300
Vitesse maximale ($m.s^{-1}$)	32,9	45,2	54,9	66,8

Tableau 3.15. Vitesses maximales des rétro trajectoires du 9 juillet 1990 (en $m.s^{-1}$).

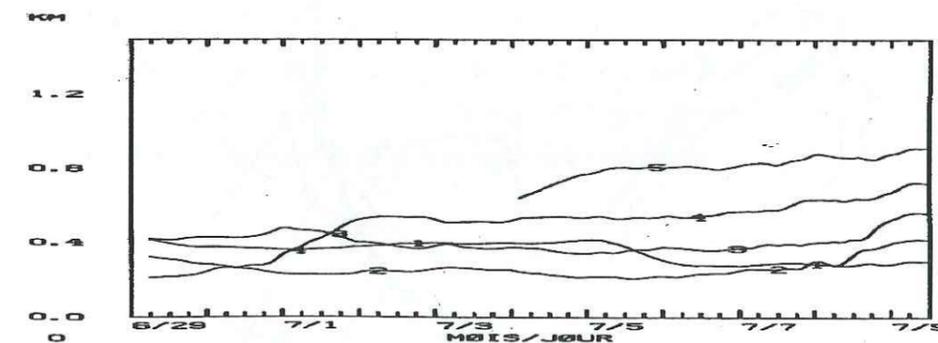


Figure 3.24. Altitude (en km) des rétro trajectoires du 9 juillet, pour chaque niveau de pression initiale à Summit (700-300 mbars), au cours du transport.

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	Courbe 1 700 mbars	Courbe 2 600 mbars	Courbe 3 500 mbars	Courbe 4 400 mbars	Courbe 5 300 mbars
Intervalle de variation du géopotentiel (m)	2765 – 4159 = 1394	2069 – 4166 = 2097	3413 – 5601 = 2188	2129 – 7223 = 5095	6400 – 9102 = 2702

Tableau 3.16. Valeurs du géopotentiel correspondant à la figure 3.24.

5.5.2 2ème type de circulation observé

Les 23-26 juillet, un autre type de circulation atmosphérique est observé. Celle-ci est « moins zonale » et les vents sont moins rapides que dans le premier cas. Les directions empruntées par les masses d'air, au fil des jours, sont moins homogènes que dans le premier cas. La durée moyenne du transport entre l'Alaska et Summit est de 6 à 8 jours (quelques cas rares : 10 jours à 700 millibars), et de 4 à 6 jours pour les feux déclarés au sud de la Baie d'Hudson (toutes altitudes confondues).

Les 23 et 24 juillet, les trajectoires inverses rejoignent uniquement la zone de feux 2, et convergent vers la région de Vancouver en Colombie Britannique. Le 24 juillet, l'influence du point de départ des trajectoires est non négligeable relativement aux autres jours.

Le 25 juillet, les rétro trajectoires rejoignent plutôt la zone 1, et la circulation est « plus zonale ». Cependant, relativement peu de rétro trajectoires retournent effectivement sur la zone 1, car comme nous l'avons souligné, le 25 juillet, la proportion de masse d'air en provenance des feux boréaux est plus faible que les autres jours.

Le 26 juillet, typiquement, le flux d'air quitte l'Alaska en direction du sud et ensuite, au niveau de la Baie d'Hudson, en Ontario, remonte vers le nord pour atteindre Summit par le sud ouest (Figure 3.25). L'étude des champs de vents montre que, les trajectoires empruntées sont principalement gouvernées par une dépression située sur l'Archipel Canadien (Figure 3.26). Dans ce cas, les deux zones de feux sont survolées par les rétro trajectoires. Nous avons remarqué qu'il n'est pas possible d'attribuer à un feu unique les panaches qui atteignent Summit. Cet exemple illustre de plus le fait que les panaches de feux puissent se réalimenter au cours du transport.

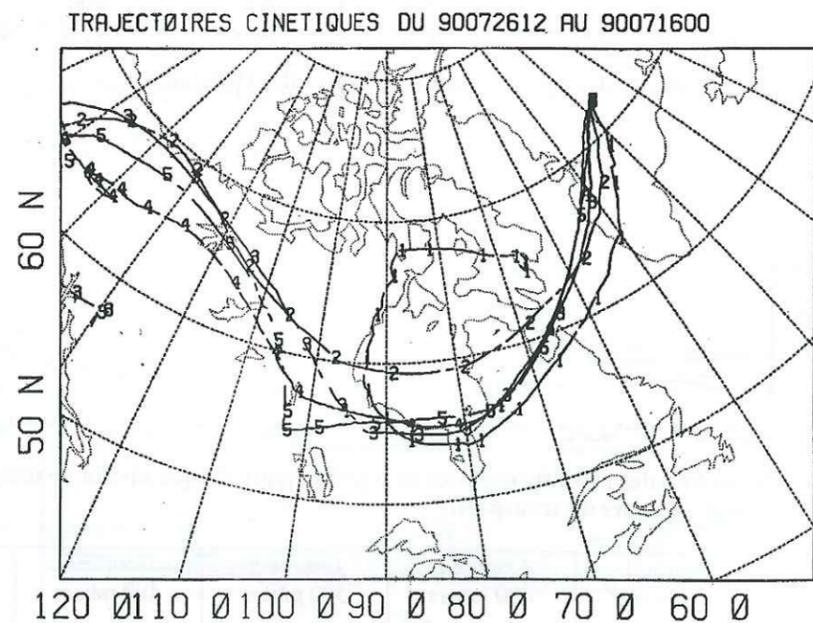


Figure 3.25. Trajectoires inverses calculées au départ de Summit le 26 juillet 1990. Les trajectoires sont numérotées de 1 à 5 et correspondent aux pressions initiales à Summit comprises entre 700 et 300 millibars.

Durant ces 4 jours, la situation météorologique est la même que la situation moyenne observée pendant la campagne ABLE-3B (Figure 3.18). La variabilité de la circulation atmosphérique est due à une importante dépression (vortex polaire) qui se déplace géographiquement entre l'Ouest et l'Est de l'Archipel Canadien. Les flux d'air s'enroulent autour de cette dépression et migrent du Nord Canada vers le Groenland, et les masses d'air subissent une ascension cyclonique des feux jusqu'au Groenland (la Figure 3.26).

CARTE DE ALTITUDE LE 26/07/1990 A 12 H PRESS = 500 MB + VECTEUR VENT

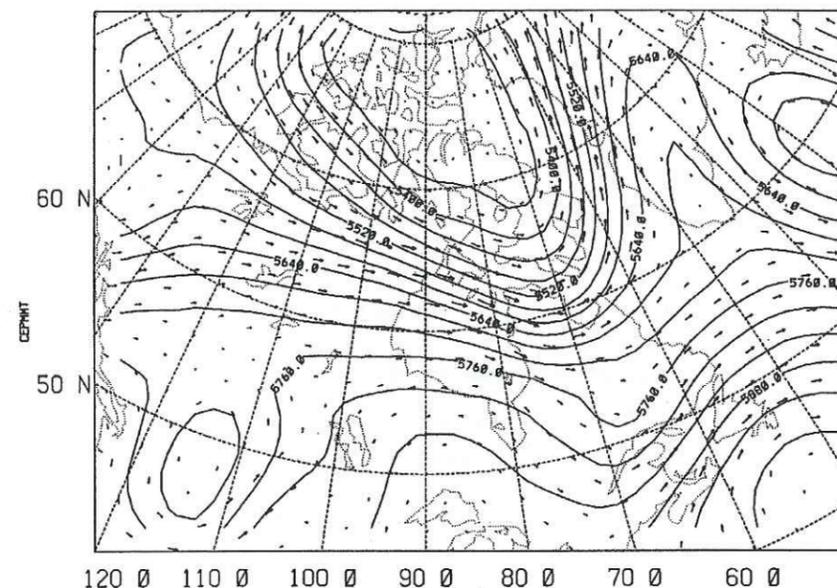


Figure 3.26. Champs de vent calculés le 26 juillet 1990 à la pression de 500 millibars.

Le champ de vent de ces trajectoires du 26 juillet est tel que la composante E/O (u) du vent est environ du même ordre de grandeur que la composante N/S (v). La vue d'ensemble des composantes u et v du vent en fonction du temps est représentée à l'aide de la Figure 3.27 et de la Figure 3.28, et les intervalles de variation sont annotés dans le Tableau 3.17. Cela montre que la composante u est moins grande que dans le premier cas, et que la composante v est plus grande que dans le premier cas (Tableau 3.14). Cela nous conforte dans l'idée que la circulation est méridienne, relativement à la première circulation.

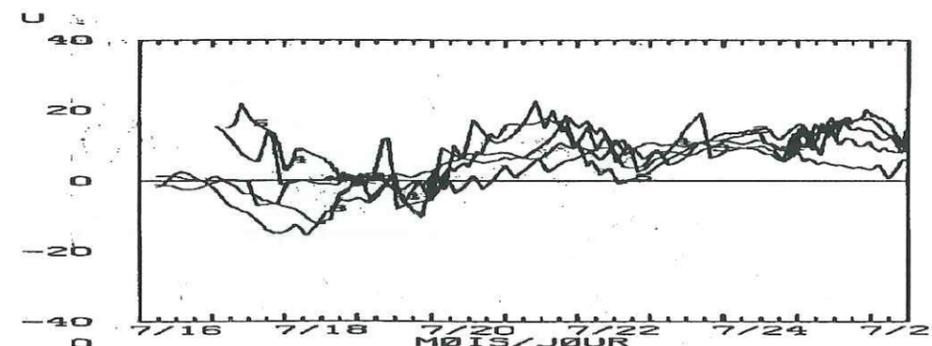


Figure 3.27. Composante E/O du vent (en m.s⁻¹), des rétro trajectoires du 26 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).

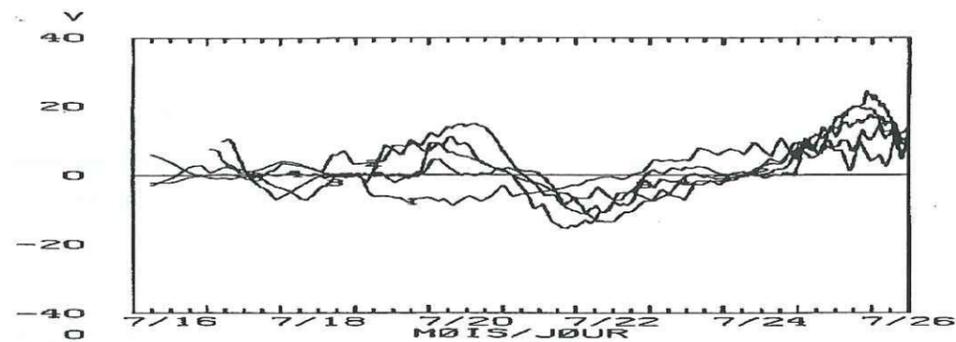


Figure 3.28. Composante N/S du vent (en $m.s^{-1}$), des rétro trajectoires du 26 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	Courbe 1 700 mbars	Courbe 2 600 mbars	Courbe 3 500 mbars	Courbe 4 400 mbars	Courbe 5 300 mbars
Composante E/O (u)	-12.4 et 11.7	-7.1 et 16.2	-15.5 et 18.0	-8.1 et 19.1	-10.4 et 22.7
Composante N/S (v)	-8.9 et 13.9	-7.5 et 14.5	-13.6 et 17.5	-11.4 et 19.8	-15.5 et 24.4

Tableau 3.17. Intervalles des valeurs des courbes u et v (en $m.s^{-1}$) des Figures 3.27 et 3.28 (26 juillet 1990).

L'analyse du vecteur champ de vents montre que le vent est moins rapide que dans le cas de circulation précédent. Ainsi, les rétro trajectoires mettent plus de temps à rejoindre la zone 1. Les valeurs de la vitesse maximale sont les suivantes (Tableau 3.18):

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	700	500	400	300
Vitesse maximale ($m.s^{-1}$)	26.7	36.6	49.3	54.7

Tableau 3.18. Vitesses maximales des rétro trajectoires du 26 juillet 1990.

Ce 26 juillet, la variabilité de l'altitude le long d'une trajectoire est du même ordre que celle 9 juillet (2 500 mètres) (Figure 3.29 et Tableau 3.19). L'altitude varie peu le long du transport, et augmente lorsqu'elle arrive sur le relief du Groenland. Ce phénomène sera développé plus amplement ultérieurement.

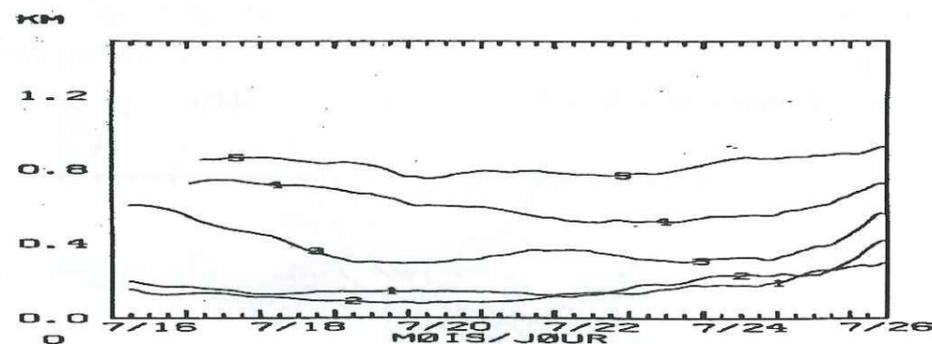


Figure 3.29. Altitudes (en km) des rétro trajectoires, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars), au cours du transport.

Pression initiale de la trajectoire (mbars)	Courbe 1 700 mbars	Courbe 2 600 mbars	Courbe 3 500 mbars	Courbe 4 400 mbars	Courbe 5 300 mbars
Intervalle de variation du géopotentiel (m)	1224 - 3014 = 1790	761 - 4203 = 3442	2930 - 6064 = 3134	5169 - 7438 = 2269	7524 - 9263 = 1739

Tableau 3.19. Valeurs du géopotiel correspondant à la figure 3.29.

5.5.3 conclusion

L'étude de sensibilité effectuée (décrite au début du paragraphe 4.3) montre que la circulation atmosphérique est très variable au cours du mois de juillet 1990. Ce sont les rétro trajectoires les plus hautes en altitudes, qui parcourent le plus de chemin. Les vents peuvent être très faibles (les lignes de géopotentiel sont très éloignées), ou bien très rapides (les lignes de géopotentiel sont très proches), si bien que pour une période donnée, les masses d'air proviennent à la fois de sources très proches et très éloignées de Summit. Mais, dans la majorité des cas étudiés, les rétro trajectoires modélisées montrent une très bonne homogénéité entre elles.

Il est impossible de déterminer si les masses d'air qui proviennent de l'Alaska ou de l'Ontario contiennent la signature d'un feu unique, ou de plusieurs feux situés dans le même périmètre. De plus, les masses d'air issues de l'Alaska peuvent aussi survoler l'Ontario, avant d'atteindre le Groenland et Summit, ce qui suggère que le panache peut se réalimenter au cours de son transport.

J'ai observé la présence d'un écoulement zonal très rapide, et d'un écoulement méridien moins rapide, de l'Alaska au Groenland. Ces masses d'air survolent le continent Canadien entre 60 ± 20 degrés nord, suivant la position du courant circumpolaire nord, et des hautes et basses pressions. Ceci est représentatif de la circulation moyenne observée en été (Kahl et al., 1997).

Le premier type de circulation entre l'Alaska et le Groenland, n'a pas été observé par Dibb et al. (1996), Jaffrezo et al. (sous presse), Kahl et al. (1997) (ils ont présentés des moyennes) et Raphy (1997), qui ont observé la signature chimique de feux de forêts boréales au Groenland.

En revanche, le deuxième type de circulation a bien été diagnostiqué par les auteurs précédents, qui ont repéré une source voisine des montagnes Rocheuses (Jaffrezo et al., (sous presse); Kahl et al., 1997; et Raphy, 1997) et de l'Ontario (Dibb et al., 1996), avec approximativement les mêmes durées moyennes de transport. Ce type de cheminement des masses d'air est commun pendant l'été.

5.6 CONTRAINTE DU MODELE DE CHIMIE ATMOSPHERIQUE.

5.6.1 La température.

La température est une donnée d'entrée cruciale du programme de chimie atmosphérique. Elle gouverne toute la chimie du modèle dans le sens où toutes les constantes chimiques (cinétiques, vitesses des réactions) et thermodynamiques du modèle dépendent de sa valeur. Elle intervient donc dans le calcul des concentrations des espèces chimiques du modèle de chimie atmosphérique. Les solubilités sont plus importantes à faible température, et, selon la valeur de la température, les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. De même, il est important de savoir si la particule d'air étudiée peut comporter une phase liquide ou glace. Or, les articles de la campagne ABLE-3B m'ont permis d'estimer une valeur unique 'T₀' de la température au-dessus du Nord Canada. La température étant un paramètre

disponible parmi les données du CEPMMT, le modèle de trajectoires m'a permis de déterminer sa valeur le long de chacune des trajectoires calculées. Les données de la température sont présentées, en annexe (Figures 1 à 8). Ces données sont très variables le long du transport (variation de 18 degrés en moyenne), et diminuent globalement lors de l'arrivée des trajectoires sur le Groenland, conjointement à une augmentation de l'altitude des trajectoires. Pendant ces huit jours, les valeurs de la température sont comprises entre :

260 et 290 degrés Kelvin dans le cas de rétro trajectoires ayant pour pression initiale à Summit	700 mb,
250 et 290 degrés Kelvin - - - - -	600 mb,
250 et 280 degrés Kelvin - - - - -	500 mb,
235 et 275 degrés Kelvin - - - - -	400 mb,
225 et 255 degrés Kelvin - - - - -	300 mb.

Les valeurs standards de la température à ces mêmes pressions, à 70° nord, et en juillet, sont environ de 268, 263, 258, 243, et 233 degrés kelvin, respectivement à 700, 600, 500, 400, et 300 mb (Triplet et Roche, 1986). Ces valeurs sont en accord avec les fourchettes basses de températures obtenues à l'aide des données du CEPMMT.

5.6.2 La pression.

La pression est également un paramètre d'entrée important du modèle de chimie atmosphérique. Jusqu'alors, j'avais déduit sa valeur à l'aide des mesures effectuées dans les panaches de feu par la campagne ABLE-3B (Shipham et al., 1994). Mais nous n'avons aucune idée de sa valeur le long du transport. Dès lors, à l'aide de l'étude météorologique, il nous est possible d'imposer la valeur de la pression atmosphérique le long du transport chimique du panache de feu. La valeur de la pression est calculée à partir du paramètre géopotential 'Φ', qui est une des données du CEPMMT :

$$\Phi = \int_0^z g \cdot dz \quad \text{soit,}$$

$$P = \int_0^z \rho \cdot g \cdot dz$$

avec ρ , la masse volumique du fluide dans la couche d'épaisseur dz
 g , l'accélération de pesanteur.

Nous ne détaillerons pas l'évolution des valeurs de la pression le long du transport. Les données de pression sont représentées en annexe (Figures 9 à 16). Nous ajoutons cependant, que les trajectoires montent en altitude lorsqu'elles atteignent le relief du Groenland. Cela peut expliquer le fait que, comme nous le verrons plus loin, les masses d'air aient tendance à condenser une fois arrivées sur le Groenland. La variabilité de ces données est grande (140 millibars en moyenne, soit en terme d'altitude 3 500 mètres en moyenne) au cours du transport (Tableau 3.20).

Pression initiale à Summit en millibars	700	600	500	400	300
Valeurs maximale et minimale de la pression au cours du transport en millibars	900 et 700	800 et 550	800 et 500	700 et 400	450 et 300
Valeurs maximale et minimale de l'altitude au cours du transport en millibars	1 200 et 4 200	760 et 4 200	3 000 et 6 000	2 100 et 7 400	6 400 et 9 200

Tableau 3.20. Variation de la pression et de l'altitude au cours du transport entre le Nord Canada et le Groenland, pour les huit jours étudiés.

5.6.3 La couverture nuageuse.

Le modèle du CEPMMT calcule la couverture nuageuse. Ce calcul est effectué sur de très grandes grilles, et donc, ne peut être juste que pour des couches stratiformes. Il s'agit de la couverture nuageuse observée tous les jours à 12h00 au-dessus du niveau de la mer. Les valeurs de ce paramètre sont comprises entre 0 et 1, la valeur 0 caractérisant un ciel totalement dépourvu de nuage et à l'opposé, la valeur 1 un ciel nuageux totalement dépourvu de soleil. Cette étude m'a permis d'estimer « le temps météorologique » globalement rencontré par les masses d'air entre le Nord Canada et Summit. La valeur de la couverture nuageuse, au-dessus du Groenland, est plus élevée (comprise entre 0,4-0,9, pour une moyenne de 0,8 environ) que celle observée au cours du transport (comprise entre 0,1-0,9, pour une moyenne de 0,7 environ) et au dessus des zones de feux (comprise entre 0,1-0,6, pour une moyenne de 0,6 environ).

Les données NOAA sont en accord avec ces résultats. Nous avons obtenu des données de la couverture nuageuse entre le Nord Canada et le Groenland, de type statistique (de 1981 à 1994), moyennées sur 1 mois (données AVHRR, longueurs d'ondes visibles et infrarouges). Pour les mois de juillet (1981-1994), il est observé une faible couverture nuageuse au-dessus du Canada (40 à 60 %) et, systématiquement, une forte couverture nuageuse au-dessus du Groenland (90 à 100 %). Le mois de juillet 1990, la couverture nuageuse au-dessus du Canada était comprise entre 40 et 57 %, et la couverture nuageuse au-dessus du Groenland était importante et comprise entre 90 et 100 % (Figure 3.30). Notons qu'il faut accorder une confiance toute relative envers toutes les données de la couverture nuageuse du Groenland. En effet, les nuages et la surface enneigée du Groenland sont tous deux blancs, ce qui rend leur différenciation difficile voire impossible, par les satellites.

Miller et al., (1999) ont effectué une comparaison entre les résultats de la couverture nuageuse du CEPMMT et ceux du LITE (« Lidar In-space Technology Experiment ») entre 60° de latitude Sud et 60° de latitude Nord, et jusqu'à 25 km d'altitude. La comparaison est tout à fait satisfaisante dans la zone inter-tropicale. Cependant, aux autres latitudes, le CEPMMT sous-estimerait la fréquence des cirrus à hautes altitudes, et surestimerait la fréquence des bas nuages de la troposphère. Mais l'étude de Miller et al. ne porte pas principalement sur les hautes latitudes ; on ne peut donc rien conclure en ce qui concerne la validité des données de la couverture nuageuse du CEPMMT dans le cas du Nord Canada et du Groenland. Cependant, il faut garder en tête qu'au pôle, on observe principalement des

La méthode utilisée pour déterminer si les masses d'air ont condensé au cours du transport et pendant combien de temps, a été de calculer la valeur de l'humidité relative le long de chacune des trajectoires (pour les jours où nous avons observé une influence des feux du Nord Canada dans l'atmosphère de Summit les 9-12 juillet et 23-26 juillet 1990). Les données météorologiques du CEPMMT comprennent des mesures de l'humidité spécifique notée Q_v (en kilogramme de vapeur d'eau par kilogramme d'air humide). Cette valeur exprime la richesse de l'air en vapeur d'eau et représente la masse de vapeur d'eau associée à l'unité de masse d'air humide (paramètre à ne pas confondre avec le rapport de mélange r représentant la rapport massique de vapeur d'eau et d'air sec, $r=Q_v/(1-Q_v)$). Contrairement à l'humidité relative, ce paramètre est conservatif. La valeur de RH exprime la proximité de la masses d'air à la saturation. Ces valeurs sont comprises entre 0 et 100 %. Lorsque la valeur de 100 % est atteinte, le volume considéré est saturé en vapeur d'eau. Si celle-ci continue à augmenter, elle se transforme en eau et la formation d'un nuage débute. Nous savons qu'il peut y avoir sursaturation sans condensation, et que la condensation est un phénomène généralement dynamique qui n'est pas énergétiquement neutre (on ne peut considérer la particule d'air humide comme isolée). La condensation a lieu s'il y a des noyaux de condensation qui sont en général des aérosols de sulfates, lesquels sont abondants en zone maritime. Mais compte tenu des incertitudes, nous considérerons qu'il peut y avoir condensation, et qu'un nuage est en train de s'évaporer ou de se former, si la valeur de RH est supérieure à 80 % (par exemple, les résultats qui sont moyennés sur la grille du modèle de 110×220 km). Les valeurs de RH, sont représentées en annexe (Figures 17 à 24). J'ai représenté ci-dessous (Figure 3.31 et Figure 3.32) les valeurs de RH le long de chacune des trajectoires inverses calculées (700, 600, 500, 400 et 300 millibars), au départ de Summit, les 9 et 26 juillet 1990. Le calcul de RH est le suivant :

$$RH = \frac{E_w}{E_s} \quad (\text{en } \%)$$

E_w est la pression partielle réelle de vapeur d'eau

E_s est la pression partielle saturante de la vapeur d'eau (donnée par la formule de Tetens).

Au regard de ces figures (Figure 3.31 et Figure 3.32), le panache de feu est donc peu susceptible de condenser au cours de son transport jusqu'à Summit (sauf le 25 juillet), et surtout, une fois arrivé sur le relief du Groenland, celui-ci condense systématiquement (voir en Annexe les Figures 17 à 24). A Summit, on observe une condensation dans 83% des cas à 700 et 600 millibars, dans 67% à 500, dans 33% à 400, et jamais à 300 millibars (la majorité des masses d'air en provenance des feux boréaux se situent entre 400 et 600 millibars). Cette étude est en accord avec l'étude de la couverture nuageuse. Laquelle montrait une couverture nuageuse au-dessus du Groenland relativement supérieure à celle qui se trouvait au-dessus du Nord Canada. Ainsi, les espèces chimiques transportées par les panaches de feu depuis le Nord Canada seraient incorporées dans la matrice glace à la suite des précipitations neigeuses systématiquement observées au-dessus du Groenland.

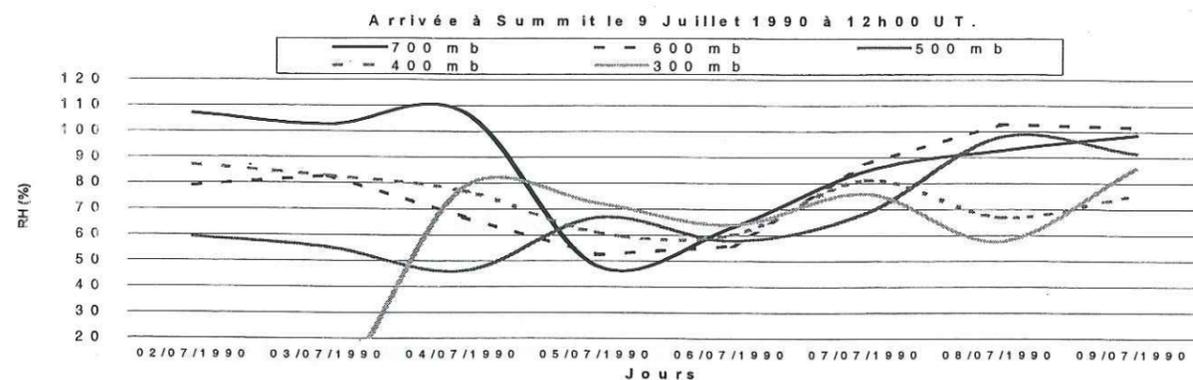


Figure 3.31. Valeurs de RH le long du transport des rétro trajectoires le 9 juillet 1990.

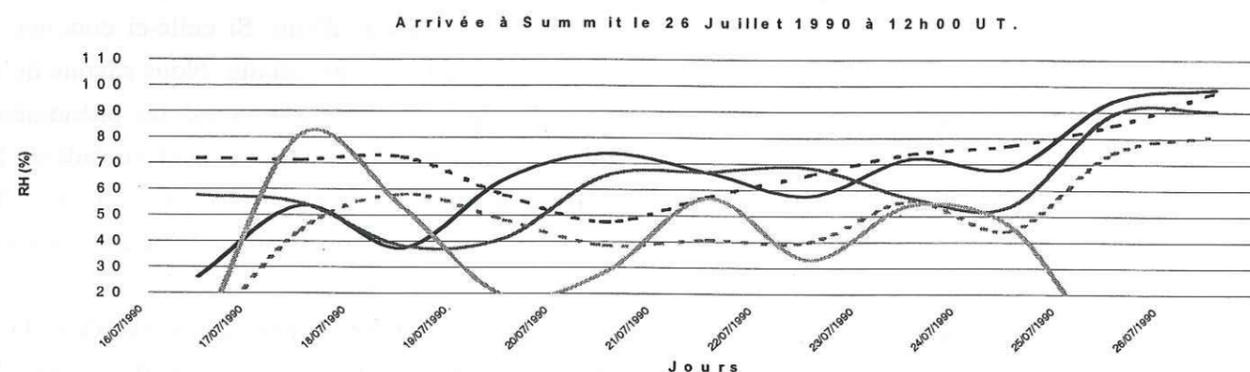


Figure 3.32. Valeurs de RH le long du transport des rétro trajectoires le 26 juillet 1990.

6 CONCLUSION

Nous avons effectué une étude de trajectoires inverses au départ de Summit durant la période du 29 juin 1990 au 26 juillet 1990, à l'aide d'un modèle de rétro-trajectoires cinématique. Pour calculer ces rétro-trajectoires, nous avons utilisé les données météorologiques du CEPMMT. Nous avons réalisé des simulations d'une durée de 10 jours démarrant à Summit, ainsi qu'en 4 autres sites, toutes les 6 heures (00h00, 06h00, 12h00 et 18h00), et à 5 altitudes différentes (300-700 millibars).

Cette étude nous a permis d'identifier les sources géographiques des composants de l'atmosphère à Summit, et d'évaluer le cheminement des masses d'air entre le Canada et Summit. Nous avons déterminé, en terme de pourcentage, la fréquence des masses d'air qui comportent ou non une signature des feux. Nous avons conclu que les feux du Nord Canada peuvent notablement influencer l'atmosphère de Summit, et cela jusqu'à un maximum en fréquence d'environ 65 % (toutes altitudes entre 700 et 300 millibars comprises). Il est impossible d'attribuer la signature chimique observée dans l'atmosphère ou les glaces du Groenland à un unique feu ou à plusieurs feux, et que, de plus, une ré-alimentation du panache au cours de son transport est probable.

La majorité des trajectoires polluées par les feux atteignent Summit à la pression de 500 mb (environ 5,6 km d'altitude), et montrent une variabilité de la pression au long du transport allant de 800 mb à 500 mb. L'altitude moyenne des trajectoires "atteignant Summit à la pression de 500 mb" est d'environ 4 500 mètres. Des mesures chimiques de la campagne ABLE-3B ont aussi été effectuées environ à cette altitude (4 000 m). Ainsi, dans la suite de l'étude, à l'aide du modèle de chimie, nous travaillerons à altitude fixe (4 000 m), ou bien avec les tables des valeurs de pression obtenus à l'aide du modèle de rétro-trajectoires cinématique.

A la pression initiale de 500 millibars (à Summit), la durée moyenne du transport, entre l'Alaska et le Groenland, est d'environ 5 jours, et d'environ 4 jours et demi, entre l'Ontario et le Groenland (jours, heures et régimes météorologiques confondus). La comparaison des résultats obtenus avec ceux d'études qui traitent du même sujet (Dibb et al, 1996 ; Jaffrezo et al., (sous presse) ; Kahl et al., 1997, et Raphy, 1997) est tout à fait satisfaisante.

La variabilité des valeurs de la température est grande au cours du transport : en moyenne, elle varie de 18 degrés (toutes altitudes de rétro-trajectoires confondues). A la pression de 500 millibars, la valeur moyenne de la température au cours du transport est de 265 Kelvin. Cette valeur est tout à fait en accord avec la valeur T_0 (262 Kelvin) déterminée au-dessus du Nord Canada pendant la campagne ABLE-3B.

Les données de l'humidité relative ont mis en évidence que les panaches de feux ne rencontrent pas (ou peu) de nuage au cours de leur transport, mais condensent systématiquement une fois arrivés sur le relief du Groenland. Ces renseignements sont fondamentaux, car, comme nous le verrons la durée de la réactivité en phase aqueuse peut

jouer, un rôle très important, à forts pH ($\text{pH} > 5$), sur les concentrations des acides carboxyliques. Ces mêmes données nous ont permis de déterminer la valeur de la teneur en vapeur d'eau au cours du transport.

La finalité de ce travail est de comprendre les processus qui gouvernent l'évolution chimique des panaches de feux boréaux au cours de leur transport. Un modèle de chimie atmosphérique sera utilisé par la suite. Cette étude nous a permis de contraindre des paramètres physico-chimiques importants du modèle de chimie, tout au long du transport : la pression, l'altitude, la température, et l'humidité relative (i.e. de la teneur en vapeur d'eau à T et P connues), et le temps de transport. Nous pouvons, dès lors, établir des simulations chimiques du transport des panaches de feux « type », en imposant correctement la durée totale des simulations, la durée de la réactivité en phase gazeuse (le panache pouvant ne pas condenser avant d'atteindre le Groenland), et la durée de la réactivité en phase aqueuse (le panache condensant systématiquement en arrivant sur le relief du Groenland). Nous étudierons deux événements différents qui correspondent aux deux événements observés. Ils sont représentés par une succession de paramètres météorologiques (température, pression, humidité, vents, etc.) différents, et peuvent donc générer des compositions chimiques différentes des masses d'air qui atteignent Summit. Ces simulations feront l'objet du cinquième chapitre. Avant de les aborder, dans le chapitre suivant, nous allons présenter les raisons qui ont motivé le choix d'un modèle de chimie atmosphérique de boîte, puis les caractéristiques de ce modèle, ainsi que les améliorations apportées pour effectuer les simulations du vieillissement chimique des masses d'air de bruit de fond et de panaches de feux entre le continent Nord Américain et le Groenland.

Chapitre 4

Modélisation de la chimie troposphérique

1 INTRODUCTION

La troposphère, partie inférieure de l'atmosphère, joue un rôle de premier plan car elle est en contact avec la surface de la terre. Elle représente à elle seule 90 % de la masse totale de l'atmosphère. Elle est principalement composée d'azote (78 %), d'oxygène (20,9 %) et de quelques gaz nobles (< 1%), dont les concentrations sont stables spatialement et temporellement. Dans l'atmosphère, d'autres gaz dits gaz traces sont présents à de relativement faibles concentrations qui peuvent montrer de fortes variations spatiales et temporelles (Logan et al., 1981), car les gaz traces, proviennent de sources différentes (biogéniques ou anthropiques), localisées non uniformément à la surface du globe. Ce sont ces gaz traces qui sont les principaux acteurs de la chimie de la troposphère.

La chimie de la troposphère est gouvernée par les radiations UV de longueur d'onde inférieure à 310 nm. Ces radiations détruisent l'ozone en formant un atome d'oxygène excité (O^{1D}), qui, en présence de vapeur d'eau, conduit à la formation de radicaux hydroxyles, lesquels, en dépit de leur faibles concentrations, oxydent pratiquement tous les composés organiques. Dans la troposphère de bruit de fond, la majorité des radicaux hydroxyles (environ 75 %) réagissent avec le monoxyde de carbone (CO), et le reste avec le méthane (CH_4). Cependant, ces réactions ne conduisent pas à une destruction nette de radicaux hydroxyles, car ils sont régénérés. La dégradation des NMHCs et d'autres VOCs est initiée par les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), par l'ozone (O_3), et accessoirement par NO_3^\bullet la nuit, et favorise la conversion de NO en NO_2 . Ces cycles peuvent aussi bien conduire à une production chimique nette qu'à une destruction nette d' O_3 , ainsi qu'à une augmentation ou à une diminution de radicaux hydroxyles. Selon la quantité atmosphérique initiale de NO_x , la chimie qui en résulte est différente. En présence de grandes quantités de NO, l'oxydation de CO par un radical hydroxyle conduit à la formation d'ozone, ainsi qu'à une régénération du radical. Dans les régions pauvres en NO, ces mêmes réactions conduisent à une destruction d'ozone (OH^\bullet est toujours régénéré). Cette notion de seuil de concentration en NO est une propriété essentielle de la chimie troposphérique.

Afin d'acquérir une bonne compréhension des phénomènes qui régissent la chimie troposphérique et de prédire son évolution (par exemple en lien avec l'évolution des émissions d'origine anthropique), il est nécessaire de déterminer les espèces chimiques clés et les principaux paramètres qui caractérisent les cycles réactionnels en jeu. Différentes approches sont menées de front : études en laboratoires, campagnes de mesures sur le terrain et études de modélisation. Ainsi, des réponses aux différentes questions posées sont apportées par des études de modélisation. Avec le temps, la précision et la complexité des modèles atmosphériques s'accroît. Les premières approches de modélisation ont été effectuées à l'aide de modèles dits de boîte (0D, sans dimension) qui sont capables de rendre compte d'une chimie très complexe. On distingue deux types de modèles de boîte : les modèles Eulériens qui calculent les concentrations des espèces chimiques en un lieu géographique fixe, et les modèles Lagrangiens dont la boîte est supposée bouger avec les mouvements de l'air. Cependant, ces modèles simulent la chimie d'une unique particule d'air, en un endroit

déterminé. Ils sont donc utilisés pour des simulations de courtes durée (quelques heures à quelques jours), ou pour des études de sensibilité et de processus. Parmi les différents mécanismes chimiques qui traitent un nombre important de composés, on peut citer celui que nous utilisons développé par Madronich et Calvert (1990), celui développé par l'équipe Derwent (Derwent et al., 1988, Hough, 1986), et celui mis au point par Aumont (1994). On peut aussi citer ceux de Leone et Seinfeld, (1985); Kerr and Calvert, (1989); Donahue and Prinn, (1990); Jenkin et al. (1997); Poisson, (1997a,b); Carter et Atkinson (1996). Ces différents mécanismes gèrent la dégradation de nombreuses espèces primaires. Elles sont au nombre de 15 dans le mécanisme de Madronich et Calvert (9 alcanes, 3 alcènes, et 3 aromatiques), engendrant approximativement 4500 réactions chimiques.

Les modèles à une dimension (1D) prennent en compte l'altitude, et utilisent des mécanismes chimiques relativement complets (par exemple celui de Jacob et Wosfy, 1988). Ceux-ci traitaient initialement la chimie de l'atmosphère moyenne (la stratosphère et la mésosphère), mais maintenant, toutes les régions atmosphériques peuvent être traitées.

Les modèles à deux dimensions (2D) prennent en compte l'altitude et la latitude. Ils sont dotés de mécanismes chimiques que l'on peut commencer à qualifier d'approximatifs. Ce type de modèle est basée sur l'hypothèse implicite que les vents dominants étant zonaux (Est-Ouest), la variation de la composition chimique zonale est très faible relativement à celle dans les directions verticales ou latitudinales. Ces modèles permettent d'aborder la chimie de l'atmosphère globale avec un faible coût numérique et sont adaptés à l'étude de gaz de durée de vie relativement longue. Ils sont principalement utilisés pour traiter des problèmes à grande échelle, ainsi que la chimie de la stratosphère.

Les modèles tri-dimensionnels (3D) (altitude, latitude et longitude) dits globaux considèrent les variations spatiales et les effets de transport des constituants. Dans ce cas, des mécanismes chimiques condensés sont adoptés. Ces mécanismes comptent généralement une centaine de réactions et une cinquantaine d'espèces chimiques, et la majorité ne peuvent pas prendre en compte la chimie des hydrocarbures de manière détaillée. Les composés les plus réactifs peuvent avoir des temps de vie très courts (moins d'un jour), ce qui rend leur concentration extrêmement dépendante de la situation chimique (polluants rencontrés par exemple) et de la situation météorologique. Ainsi, par exemple, la concentration des hydrocarbures et des oxydes d'azote peut varier de plusieurs ordres de grandeurs sur de petites distances, alors que les grilles de résolution des équations des modèles ont des mailles de grande taille (1 à 10 degrés de latitude). Un des défis actuels est la réalisation de modèles de circulation générale de l'atmosphère à chimie complète, qui traiteraient de manière réaliste les échanges entre l'atmosphère et la surface des gaz traces ainsi que des processus radiatifs et dynamiques. Des efforts ont déjà été entrepris en ce sens : dans le but de modéliser le transport de traceurs atmosphériques. Il existe des couplages dits « off-line » et « on-line » des modèles de transport chimique (Chemical Transport Models, ou CTMs) avec des modèles de circulation générale (General Circulation Model, ou GCMs). Dans le cas de couplage « off-line », il n'y a pas de perturbation de la météorologie sur la chimie, et inversement. Alors que dans le cas de couplage « on-line », le couplage est interactif, présentant des

interactions dans les deux sens (météorologie sur chimie et inversement). Ces modèles ne peuvent pas encore se permettre de calculer le transport d'un grand nombre d'espèces chimiques simultanément, à cause de l'importance des temps de simulations (une à plusieurs années sont nécessaires pour atteindre l'équilibre des concentrations des traceurs, et des pas de temps courts sont nécessaires pour traiter les différents phénomènes tels que le transport par les vents ou les variations diurnes et la photolyse des constituants chimiques). Il existe également des modèles régionaux tri-dimensionnels (modèles méso-échelles tel que le RAMS, Regional Atmospheric Modeling System, de Pielke et al. (1992)) qui combinent une très bonne résolution spatiale, une dynamique de l'atmosphère réaliste, et une chimie complexe. Ces modèles sont de bons outils pour étudier des processus chimiques (brouillard photochimique, transport de la pollution urbaine, etc.) d'une région, sur une courte période de temps (environ une semaine).

2 LE CHOIX DU MODELE ET LA DEMARCHE SUIVIE

Cette étude de modélisation est appliquée à l'évolution d'espèces chimiques clés (l'acide formique, l'acide acétique et l'ammoniac) émises par les feux boréaux et transportées jusque dans les glaces du Groenland. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 5 du chapitre 2, les schémas simplifiés employés dans les modèles multi-dimensionnels de chimie atmosphérique sont susceptibles de mal représenter les productions des acides formique et acétique. En plus de participer à une chimie complexe en phase gazeuse, ces deux composés participent aussi à une chimie en phase aqueuse (l'acide formique serait produit en phase aqueuse par l'oxydation du formaldéhyde). La prise en compte des processus multi-phases est d'autant plus importante que nous cherchons à comprendre des signaux enregistrés dans de la neige ou de la glace. La nette influence du pH sur les analyses des composés solubles dans la glace nous conduit aussi à privilégier la modélisation des processus de transfert de phase gaz-aqueux et de la chimie en phase aqueuse. Or, ces processus multi-phases sont connus pour augmenter considérablement la raideur des systèmes étudiés, et ne peuvent être pris en compte que de manière simplifiée dans des modèles multi-dimensionnels de chimie atmosphérique. De plus, le temps de transport des panaches de feux canadiens jusqu'au Groenland est de quelques jours. Ainsi, les courtes échelles de temps et d'espace considérées, et la nécessité d'explorer le rôle de différents mécanismes chimiques, désignent les modèles de boîte à chimie complexe comme l'outil typiquement adapté à cette étude.

Dans la suite de cette étude, nous présenterons précisément les caractéristiques du modèle de boîte que nous avons utilisé (Madronech et Calvert, 1990). Ce modèle de chimie atmosphérique est très complet, cependant, nous avons été amenés à effectuer des modifications et des développements pour l'adapter à notre étude. Compte tenu du rôle important que le pH est suspecté jouer sur les résultats, nous avons introduit un module de calcul de pH : le calcul classique du pH à l'équilibre de Henry, et un calcul plus précis du pH réel lié à la cinétique des transferts de masse gaz-liquide. Comme nous le verrons, l'introduction de ce module nous a contraint à remplacer l'ancienne méthode mathématique de résolution des équations de notre système (le « solveur mathématique ») par une méthode

plus récente (Brown et al., 1999). Nous verrons aussi pourquoi et de quelle manière nous avons pris en compte la chimie de certains aérosols. Le code photochimique de ce modèle a été ré actualisé (Madronich et Floke, 1998). Ce modèle comporte une table (ou mécanisme) de 5000 réactions chimiques qui représente une chimie explicite des hydrocarbures. Cependant, les constantes cinétiques de cette table de réaction n'ont pas été récemment mises à jour. Cette mise à jour s'est avérée nécessaire, en particulier dans le but de représenter correctement les productions des acides carboxyliques lors de l'oxydation de l'isoprène. Mais, l'élaboration de mécanisme chimique dépend des vitesses de réactions, lesquelles permettent de déterminer les processus dominants, et les voies réactionnelles résultantes. Ainsi, il ne suffit pas de mettre à jour les constantes cinétiques des 5000 réactions de la table, mais il faut aussi revoir le choix des voies de réaction. Le temps imparti pour ce travail n'a pas permis une telle mise à jour. Nous avons choisi d'actualiser un mécanisme chimique de base de Grégoire et al., (1994) (26 réactions), auquel nous avons ajouté les voies de production principales des acides étudiés, et la chimie des composés les plus importants mesurés lors de la campagne ABLE-3B (l'acétone, le méthane, l'éthène, le propène et l'isoprène), en nous basant sur un mécanisme chimique récent (environ 500 réactions) (Demore et al., 1997 ; Atkinson et al., 1997 ; Jenkin et al., 1997 ; Saunders et al., 1997). La chimie des terpènes qui représente potentiellement une voie de production des acides étudiés n'est cependant pas prise en compte dans cette étude. De fait, cette chimie est encore mal connue, et met en jeu la chimie des aérosols qui, ne peut être correctement représentée à l'aide de notre modèle. Ainsi, il ne nous a pas semblé rigoureux d'ajouter la chimie des terpènes au mécanisme chimique considéré.

3 CARACTERISTIQUES DU MODELE DE CHIMIE ATMOSPHERIQUE

Le modèle utilisé a été développé par Sasha Madronich au National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder, USA) (Madronich et Calvert, 1990. Sa chimie en phase aqueuse a été élaborée au Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP, Clermont-Ferrand) (Grégoire et al., 1994). Il est composé de modules coopérants, traitant de phénomènes distincts (Figure 4.33) :

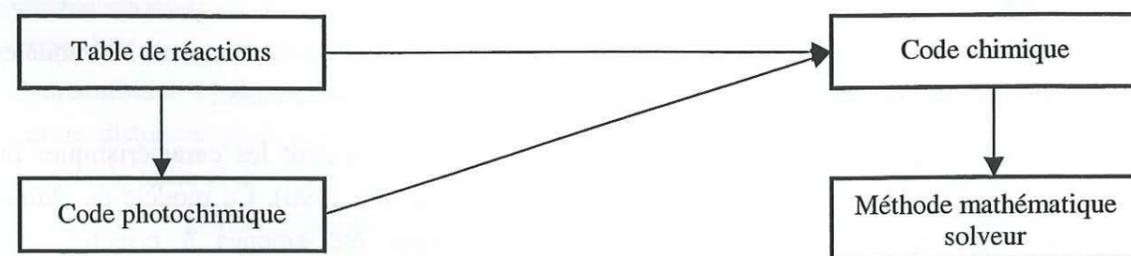


Figure 4.33. Modules composant le modèle de chimie atmosphérique.

La table de réaction permet de dresser la liste des processus chimiques à prendre en compte. A partir de cette table, le modèle connaît les réactifs, les produits, et les constantes cinétiques de chaque réaction. Le code photochimique permet de calculer les vitesses des réactions de photolyse. A partir de ces données, le code chimique peut établir le bilan des productions et des pertes de chaque espèce chimique et fournir au solveur mathématique la

liste des équations à résoudre. Finalement, le solveur chimique résout un système d'équations différentielles ordinaires couplées.

3.1 LA TABLE DE REACTIONS CHIMIQUES

Madronich et Calvert (1990) ont développé un mécanisme qui représente la dégradation de 15 espèces primaires (9 alcanes, 3 alcènes et 3 aromatiques). Cette chimie en phase gazeuse comprend environ 5000 réactions et 1800 espèces chimiques. Malheureusement, ce mécanisme et ses constantes photochimiques n'ont pas été mis à jour récemment. En particulier, les produits primaires de la réaction de l'isoprène avec les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) s'avèrent ne pas être les produits principaux de cette réaction. C'est pourquoi nous avons été amenées à revoir ce mécanisme (voir paragraphe 4.4.2). D'après Pandis et Seinfeld (1989) la chimie aqueuse se décompose en 6 groupes : la chimie des carbonates, du chlore, des composés azotés, du méthane, et du soufre. L'ensemble de cette chimie amène à prendre en compte 109 réactions et 17 équilibres d'ionisation en phase aqueuse, 49 espèces aqueuses, et 20 espèces gazeuses. A cela, s'ajoutent les particules d'aérosols de composition SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Fe_3^+ , et Mn_2^+ . Considérer la totalité des aérosols conduirait à ajouter encore environ 50 nouvelles espèces chimiques au mécanisme, ce qui augmente d'autant la complexité et le temps de calcul. D'après Lelieveld et Crutzen (1991), en troposphère propre, si on suppose que la croissance de la goutte est très rapide après activation du noyau de condensation, on peut alors présumer que les noyaux de condensation formés par les aérosols ne perturbent pas la chimie aqueuse qui se développe. Dès lors, il est possible de modéliser la chimie en présence de nuages en limitant le nombre de réactions chimiques en phase aqueuse aux réactions de l'oxygène-hydrogène et du méthane. Ainsi, Patrice Grégoire (Grégoire, 1994 ; Grégoire et al., 1994) a développé un mécanisme comprenant 11 transferts de phase et 11 réactions en phase aqueuse. Cette table de réactions s'accompagne en outre d'un mécanisme simplifié de la chimie en phase gazeuse, permettant de représenter l'essentiel de la chimie de la troposphère libre (Figure 4.34, Figure 4.35, Figure 4.36). Ce mécanisme a été complété pour les besoins de cette étude (voir paragraphe 4.3 et 4.4). L'atmosphère étant un milieu oxydant (lié à la présence de composés tels que l'ozone, les peroxydes, etc.), ses constituants ont donc tendance à évoluer vers un état de plus en plus oxydé.

Figure 4.34. Liste des réactions et des équilibres en phase gazeuse avec les vitesses de réaction et constantes d'équilibre correspondantes.

Réactions en phase gazeuse ^a	Constantes de vitesse ^b
G1 ^c O ₃ + H ₂ O + hν → 2OH· + O ₂	J _{eff}
G2 O ₃ + OH· → HO ₂ · + O ₂	1.6 × 10 ⁻¹² exp(-940/T)
G3 O ₃ + HO ₂ · → OH· + 2O ₂	1.1 × 10 ⁻¹⁴ exp(-500/T)
G4 2HO ₂ · → H ₂ O ₂ + O ₂	2.3 × 10 ⁻¹³ exp(600/T)
G5 H ₂ O ₂ + hν → 2OH·	4.6 × 10 ⁻⁶
G6 H ₂ O ₂ + OH· → HO ₂ · + H ₂ O	3.3 × 10 ⁻¹² exp(-200/T)
G7 CH ₄ + OH· + O ₂ + M → CH ₃ O ₂ · + H ₂ O + M	2.3 × 10 ⁻¹² exp(-1700/T)
G8 CH ₃ O ₂ · + HO ₂ · → CH ₃ O ₂ H + O ₂	4.0 × 10 ⁻¹²
G9 CH ₃ O ₂ H + O ₂ + hν → CH ₂ O + HO ₂ · + OH·	4.6 × 10 ⁻⁶
G10 CH ₃ O ₂ H + OH· → CH ₃ O ₂ · + H ₂ O	5.6 × 10 ⁻¹²
G11 CH ₃ O ₂ H + OH· → CH ₂ O + OH· + H ₂ O	4.4 × 10 ⁻¹²
G12 CH ₂ O + 2O ₂ + hν → CO + 2HO ₂ ·	1.7 × 10 ⁻⁵
G13 CH ₂ O + hν → CO + H ₂	3.3 × 10 ⁻⁵
G14 CH ₂ O + OH· + O ₂ → CO + HO ₂ · + H ₂ O	1.1 × 10 ⁻¹¹
G15 CO + OH· + O ₂ → CO ₂ + HO ₂ ·	2.4 × 10 ⁻¹³
G16 NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	2.0 × 10 ⁻¹² exp(-1400/T)
G17 NO ₂ + O ₂ + hν → NO + O ₃	5.6 × 10 ⁻³
G18 NO + HO ₂ · → NO ₂ + OH·	3.7 × 10 ⁻¹² exp(240/T)
G19 NO + CH ₃ O ₂ · + O ₂ → NO ₂ + CH ₂ O + HO ₂ ·	4.2 × 10 ⁻¹² exp(180/T)
G20 NO ₂ + OH· + M → HNO ₃ + M	1.2 × 10 ⁻¹¹
G21 HNO ₃ + hν → NO ₂ + OH·	3.2 × 10 ⁻⁷
E22 CH ₂ O + HO ₂ · ↔ O ₂ CH ₂ OH	6.7 × 10 ⁻¹⁵
G23 O ₂ CH ₂ OH + HO ₂ · → HCO ₂ H + H ₂ O + O ₂	2.0 × 10 ⁻¹²
G24 O ₂ CH ₂ OH + NO + O ₂ → HCO ₂ H + NO ₂ + HO ₂ ·	7.0 × 10 ⁻¹²
G25 O ₂ CH ₂ OH + O ₂ CH ₂ OH → 2HCO ₂ H + 2HO ₂ ·	1.2 × 10 ⁻¹³
G26 HCO ₂ H + OH· + O ₂ → CO ₂ + HO ₂ · + H ₂ O	3.2 × 10 ⁻¹³

^a M participe aux réactions trimoléculaires.

^b Valeurs données pour l'Equateur, en juillet, à 700 mbar.

^c la réaction de photolyse G1 de constante J_{eff} représente le schéma cinétique suivant :

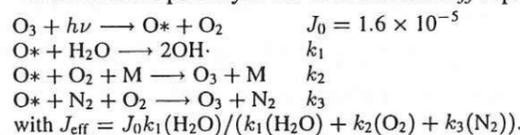


Figure 4.35. Liste des équilibres liquide-gaz avec les constantes de Henry correspondantes, et des équilibres aqueux avec les constantes de dissociation correspondantes (Lelieveld et Crutzen, 1991).

Equilibres liquide-gaz et en phase aqueuse	Constantes de Henry et de dissociation, K ^a ₂₉₈
E1 H ₂ O ↔ H ⁺ + OH ⁻	1.0 × 10 ⁻¹⁴ exp(-6716(1/T - 1/298))
H1 O _{3(gas)} ↔ O _{3(aq)}	1.1 × 10 ⁻² exp(2300(1/T - 1/298))
H2 H ₂ O _{2(gas)} ↔ H ₂ O _{2(aq)}	7.4 × 10 ⁴ exp(6615(1/T - 1/298))
E2 H ₂ O _{2(aq)} ↔ HO ₂ ⁻ + H ⁺	2.2 × 10 ⁻¹² exp(-3730(1/T - 1/298))
H3 CH ₃ O _{2H(gas)} ↔ CH ₃ O _{2H(aq)}	2.2 × 10 ² exp(5653(1/T - 1/298))
H4 CH ₂ O _(gas) ↔ CH ₂ (OH) _{2(aq)}	6.3 × 10 ³ exp(6425(1/T - 1/298))
H5 HNO _{3(gas)} ↔ HNO _{3(aq)}	2.1 × 10 ⁵ exp(8700(1/T - 1/298))
E3 HNO _{3(aq)} ↔ H ⁺ + NO ₃ ⁻	15.4
H6 HO ₂ · _(gas) ↔ HO ₂ · _(aq)	2.0 × 10 ³ exp(6600(1/T - 1/298))
E4 HO ₂ · _(aq) ↔ O ₂ (aq) ⁻ + H ⁺	3.5 × 10 ⁻⁵
H7 OH· _(gas) ↔ OH· _(aq)	9.0 × 10 ³
H8 NO _{2(gas)} ↔ NO _{2(aq)}	6.4 × 10 ⁻³ exp(2500(1/T - 1/298))
H9 NO _(gas) ↔ NO _(aq)	1.9 × 10 ⁻³ exp(1480(1/T - 1/298))
H10 CH ₃ O ₂ · _(gas) ↔ CH ₃ O ₂ · _(aq)	2.0 × 10 ³ exp(6600(1/T - 1/298))
H11 HCO ₂ H _(gas) ↔ HCO ₂ H _(aq)	3.7 × 10 ³ exp(5700(1/T - 1/298))
E5 HCO ₂ H _(aq) ↔ HCO ₂ ⁻ + H ⁺	1.8 × 10 ⁻⁴ exp(-1510(1/T - 1/298))

^a Constantes de Henry en mol.l⁻¹.atm⁻¹, et constante de dissociation en mol.l⁻¹, à 298 K.

Figure 4.36. Liste des réactions en phase aqueuse avec les constantes de vitesse correspondantes (Lelieveld et Crutzen, 1991).

Réaction en phase aqueuse	Constantes de vitesses, K ^a ₂₉₈
A1 ¹ H ₂ O ₂ + hν → 2OH·	9.2 × 10 ⁻⁶
A2 ^b O ₃ + H ₂ O + hν → H ₂ O ₂ + O ₂	3.2 × 10 ⁻⁵
A3 CH ₂ (OH) ₂ + OH· + O ₂ → HCO ₂ H + HO ₂ · + H ₂ O	2.0 × 10 ⁹ exp(-1500(1/T - 1/298))
A4 HCO ₂ H + OH· + O ₂ → CO ₂ + HO ₂ · + H ₂ O	1.6 × 10 ⁸ exp(-1500(1/T - 1/298))
A5 HCO ₂ ⁻ + OH· + O ₂ → CO ₂ + HO ₂ · + OH ⁻	2.5 × 10 ⁹ exp(-1500(1/T - 1/298))
A6 O ₃ + O ₂ ⁻ + H ₂ O → OH· + OH ⁻ + 2O ₂	1.5 × 10 ⁹ exp(-1500(1/T - 1/298))
A7 HO ₂ · + O ₂ ⁻ + H ₂ O → H ₂ O ₂ + OH ⁻ + O ₂	1.0 × 10 ⁸ exp(-1500(1/T - 1/298))
A8 H ₂ O ₂ + OH· → HO ₂ · + H ₂ O	2.7 × 10 ⁷ exp(-1715(1/T - 1/298))
A9 CH ₃ O ₂ · + O ₂ ⁻ + H ₂ O → CH ₃ O ₂ H + OH ⁻ + O ₂	5.0 × 10 ⁷ exp(-1610(1/T - 1/298))
A10 CH ₃ O ₂ H + OH· → CH ₃ O ₂ · + H ₂ O	2.7 × 10 ⁷ exp(-1715(1/T - 1/298))
A11 CH ₃ O ₂ H + OH· → CH ₂ (OH) ₂ + OH·	1.9 × 10 ⁷ exp(-1860(1/T - 1/298))

^a Constantes de réaction à 298 K

^b Les valeurs des constantes de photodissociation sont données pour l'Equateur, en juillet, à 700 mbar.

3.2 LE MODULE PHOTOCHEMIQUE

Ce code photochimique a été développé et mis à jour (Madronich et al., 1994 ; Madronich et Flocke, 1998, <http://acd.ucar.edu/models/open/TUV4.0>) calcule les coefficients de photodissociation correspondant aux réactions de photolyse (X + hν \xrightarrow{J} Y). La constante de décomposition d'une espèce chimique X par photolyse est calculée en intégrant le produit du flux actinique (flux de photons) φ, de la section efficace d'absorption σ_x et du taux de probabilité de décomposition d'une molécule X (rendement quantique) Φ_x, sur l'intervalle de longueur d'onde considéré (dans le domaine UV, visible):

$$J_x = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \sigma_x(\lambda, T) \Phi_x(\lambda, T) d\lambda \quad (1)$$

Avec λ_1 J_x : fréquence de photolyse (s⁻¹)

φ(λ): flux actinique dans l'intervalle de longueur d'onde dλ (photon/cm².s).

σ_x(λ, T): section efficace d'absorption de la molécule X pour la longueur d'onde et la température T (cm²/molécules)

Φ_x(λ, T): rendement quantique (≤1) (molécules/photons). Il représente la probabilité de décomposition d'une molécule par absorption d'un photon pour la longueur d'onde λ, et à la température T

La difficulté consiste à évaluer le flux actinic φ(λ). Il s'agit de prendre en compte les modifications du flux solaire, lorsqu'il traverse l'atmosphère, qui résultent de l'absorption de photons par certaines molécules (en particulier O₂ et O₃), la réflexion de la lumière à la surface de la terre (albédo), et les phénomènes de diffusion (par les molécules d'air et éventuellement les nuages et les aérosols). La vitesse de réaction V_x et le temps de vie τ_x du composé X s'expriment de la sorte :

$$V_x = J_x \times [X] \quad (\text{ppm.mn}^{-1}) \quad (2)$$

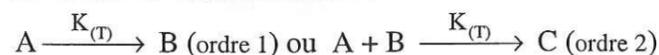
$$\tau_x = \frac{1}{J_x} \quad (\text{minutes}) \quad (3)$$

3.3 LE MODULE CHIMIQUE

Cette partie du programme effectue le bilan des productions et des pertes des espèces chimiques. Préalablement, les vitesses des réactions doivent être calculées.

3.3.1 Vitesses des réactions en phase gazeuse

- Réactions de type Arrhénius :



$$K(T) = K_{(298)} \times \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4)$$

avec $K_{(298)}$ constante de réaction à 25°C, mn^{-1} (ordre 1), ou $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ (ordre 2)

ΔH l'enthalpie libre (énergie d'activation), mole/Joule.

R la constante des gaz parfaits, J/mole.K

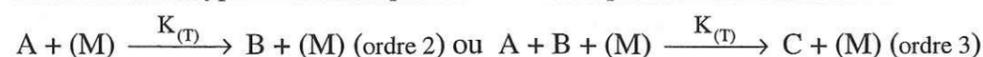
La vitesse de ces réactions V s'obtient en multipliant la constante de réaction $K(T)$ par la concentration des réactifs :

$$V_{(\text{ordre 1})} = K(T) \times [A] \text{ (ppm} \cdot \text{mn}^{-1}) \text{ et } V_{(\text{ordre 2})} = K(T) \times [A] \times [B] \text{ (ppm} \cdot \text{mn}^{-1}) \quad (5) \text{ et } (6)$$

Le temps de vie d'une espèce A relativement à une réaction d'ordre 1 ou 2, s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_{A(\text{ordre1})} = \frac{1}{K(T)} \text{ (mn)} \quad \text{et} \quad \tau_{A(\text{ordre2})} = \frac{1}{K(T) \times [B]} \text{ (mn)} \quad (7) \text{ et } (8)$$

- Réactions de type Arrhénius qui nécessitent un partenaire de collision :



$$K(T) = P \times K_{(298)} \times \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (9)$$

avec P la densité atmosphérique,

$K_{(298)}$ constante de réaction à 25°C, $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ (ordre 2), ou $\text{ppm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$ (ordre 3)

ΔH l'enthalpie libre (énergie d'activation),

R la constante des gaz parfaits.

La vitesse de réaction, et le temps de vie des espèces chimiques s'exprime à l'aide :

$$V_{(\text{ordre 2})} = K(T) \times [A] \times [M] \text{ (ppm} \cdot \text{mn}^{-1}) \text{ ou } V_{(\text{ordre 3})} = K(T) \times [A] \times [B] \times [M] \text{ (ppm} \cdot \text{mn}^{-1}) \quad (10) \text{ et } (11)$$

$$\tau_{A(\text{ordre2})} = \frac{1}{K(T) \cdot [M]} \text{ (mn)} \quad \text{et} \quad \tau_{A(\text{ordre3})} = \frac{1}{K(T) \cdot [B] \cdot [M]} \text{ (mn)} \quad (12) \text{ et } (13)$$

- Réactions de dissociation et de combinaison avec un partenaire de collision (M) :

Certaines réactions de dissociation ($A+B+M \rightarrow AB + M$) (ordre 3), éventuellement en équilibre avec le processus de recombinaison correspondant ($AB+M \rightarrow A+B+M$) (ordre 2) ont des constantes cinétiques plus complexes. L'expression de leur vitesse de réaction met en jeu 2 vitesses limites à haute et à basse pression :

$$K_0 = K_0^{300} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha \text{ (haute pression) et } K_\infty = K_\infty^{300} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \text{ (basse pression)}$$

Si on fait intervenir la constante d'équilibre $K_{\text{eq}} = A \times e^{\left[B \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]}$, la constante de vitesse de la réaction de dissociation peut s'écrire :

$$K(T) = \frac{1}{K_{\text{eq}}} \times \frac{K_0 \times [M]}{\left(1 + \frac{K_0 \times [M]}{K_\infty} \right)} \times \text{BAS}^{\left(1 + \left(\log_{10} \left(\frac{K_0 \times [M]}{K_\infty} \right) \right)^2 \right)^{-1}} \quad (14)$$

α , β , et BAS sont des constantes spécifiques à l'espèce chimique étudiée qui sont définies dans les bases de données de constantes cinétiques telles que par exemple celles du « Jet Propulsion Laboratory » (JPL).

Les vitesses et le temps de vie des espèces chimiques qui participent aux réactions trimoléculaires s'expriment bien sûr exactement de la même manière que celles des réactions de type Arrhénius d'ordre 2 ou 3 déjà citées.

- Réactions de type spécial :

Certaines réactions du mécanisme chimique peuvent en fait représenter un ensemble de réactions. Ce type de réactions compactées, nécessitent un traitement 'spécial' de leur constante cinétique. Dans le mécanisme proposé par Grégoire (1994), on peut citer par exemple la photodissociation de l'ozone (O_3) :



Cette réaction représente en fait l'ensemble des 5 réactions suivantes :



Cette simplification réside dans le fait que la réaction (c), qui régénère une molécule d'ozone à partir de $O(^3P)$ est très rapide. Ainsi les réactions (b) et (d) ne sont pas des pertes réelles d'ozone, et celle-ci provient effectivement de la réaction (d) suivie de la réaction (f), alors que ces réactions sont les plus lentes. La fréquence de photodissociation J^* de la photolyse compactée (a) ne peut s'exprimer simplement (comme celles des réactions Arrhénius ou de photolyse classique), et nécessite un traitement particulier puisqu'elle se réduit à l'expression suivante :

$$J^* = J_2 \times \frac{K_3 \times [O(^1D)] \times [H_2O]}{K_2 \times [O(^1D)] \times [M] + K_3 \times [O(^1D)] \times [H_2O]} \quad (15)$$

3.3.2 Prise en compte de la phase liquide

- Réactions en phase liquide :

Par exemple, pour une réaction de type Arrhénius, on a :

$$K(T) = \frac{1}{N_a} \times \frac{1}{L} \times K_{(298)} \times \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{ppm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (16)$$

où N_a ($6.02 \cdot 10^{23}$ U.S.I) est la constante d'Avogadro, et L le contenu en eau liquide (m^3 d'eau / m^3 d'air).

- Les transferts entre la phase gazeuse et la phase liquide :

Les processus d'échange des espèces chimiques entre la phase gazeuse et la phase aqueuse peuvent être examinés sous deux aspects. Le premier, l'équilibre de Henry dépend de la thermodynamique du système, et le deuxième, les transferts de masse dépendent des propriétés physiques de la gouttelette. L'équilibre de Henry représente une approximation des mécanismes de transfert qui suppose que les espèces chimiques sont systématiquement à l'équilibre entre les deux phases. Un grand nombre de modèles effectuent leurs calculs en supposant être à l'équilibre de Henry. En réalité, le transfert d'espèces chimiques entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est aussi régi par la cinétique de transferts de masse dont la théorie est traitée par Schwartz (1986). Le gaz diffuse tout d'abord vers la surface de la gouttelette. Ensuite, il traverse l'interface air/eau (un équilibre local de solubilité peut éventuellement s'établir à la surface de la gouttelette). Une fois dans la phase aqueuse, l'espèce va à nouveau pouvoir diffuser, et participer à des équilibres ioniques ou des réactions chimiques, ou alors, de nouveaux à des transferts de matière. Ultérieurement, les produits des réactions aqueuses seront sujet aux mêmes types de phénomènes.

La loi de Henry

La constante de Henry caractérise la solubilité d'une espèce, et traduit sa facilité à s'imbriquer dans la structure non figée du liquide, tout en limitant les perturbations. Plus la constante de Henry est grande, plus la solubilité de l'espèce considérée est grande. Typiquement, parmi les espèces chimiques les plus solubles on peut citer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'acide nitrique (HNO_3), et le radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet). Parmi les espèces les moins solubles, citons l'ozone (O_3), le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Dans le cas d'une espèce chimique de formule HX , de concentration en phase aqueuse $[\text{HX}]_{\text{aq}}$ (M, ou mole.l⁻¹), et de pression partielle P_{HX} (atm), la constante de Henry, H_{HX} s'exprime :

$$H_{\text{HX}} = \frac{[\text{HX}]_{\text{aq}}}{P_{\text{HX}}} \quad (17)$$

La solubilité d'une espèce dépend de la température (loi de Van't Hoff), et croît inversement à la température suivant :

$$H_{\text{HX}}(T) = H_{(298^\circ\text{K})} \times \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (18)$$

où $\Delta H/R$ représente l'énergie d'activation, en kelvin.

La constante de Henry effective ' H^{eff} ' est utilisée pour représenter correctement la solubilité totale des espèces chimiques qui se dissocient en phase aqueuse, ou qui produisent des complexes. Cette constante prend en compte toutes les formes des espèces chimiques dissoutes. Par exemple, prenons le cas d'une espèce chimique divalente, de formule chimique H_2X qui présente deux équilibres acide-base ($\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-$ et $\text{HX}^-/\text{X}^{2-}$) de constantes d'équilibres K_1 et K_2 . La constante de Henry effective est fonction du pH, et la solubilité totale d'une espèce H_2X dépend donc du pH :

$$H_{\text{H}_2\text{X}}^{\text{eff}} = \frac{[\text{H}_2\text{X}]_{\text{aq,tot}}}{P_{\text{HX}}} \quad \text{en mole.litre}^{-1} \cdot \text{atmosphère}^{-1} \quad (19)$$

$$\text{avec } [\text{H}_2\text{X}]_{\text{aq,tot}} = [\text{H}_2\text{X}]_{\text{aq}} + [\text{X}^-]_{\text{aq}} + [\text{X}^{2-}]_{\text{aq}} \quad (20)$$

La prise en compte des équilibres acide-base conduit à :

$$H_{\text{H}_2\text{X}}^{\text{eff}}(T) = H_{\text{H}_2\text{X}}(T) \times \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 \times K_1}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (21)$$

Les transferts de masse

Les processus de transfert de masse tendent à réduire les gradients des espèces chimiques, suite aux perturbations occasionnées par les différents processus en jeu. Ils sont fonction des propriétés physiques de la goutte, et ainsi, les temps caractéristiques, de diffusion en phase gazeuse τ_{dg} , de transfert à travers l'interface τ_i , et de diffusion en phase aqueuse τ_{da} , s'expriment suivant (Schwartz, 1986) :

$$\tau_{\text{dg}} = \left(\frac{a^2}{3D_g}\right), \quad \tau_i = \left(\frac{4a}{3\alpha\bar{V}}\right), \quad \tau_{\text{da}} = \left(\frac{a^2}{\pi^2 D_a}\right) \quad (\text{secondes}) \quad (22), (23), (24)$$

Où, a représente le rayon de la gouttelette d'eau nuageuse en cm.

D_g : le coefficient de diffusion moléculaire en phase gazeuse, en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($D_g \approx 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, à 1 atm)

α : le coefficient d'accommodation, sans dimension. Ce paramètre représente la probabilité pour une molécule gazeuse d'entrer dans l'hydrométéore lors d'une collision. Il traduit la capacité d'un gaz à rester accroché à la surface de la goutte, avant de s'intégrer dans le liquide. Sa valeur est comprise entre 0,01 et 1 dans le cas de gaz solubles, et elle est inférieure ou égale à 0,01 dans le cas de gaz peu solubles.

\bar{V} : la vitesse moléculaire moyenne en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ M étant la masse molaire de l'espèce en

gramme/mol.

D_a : le coefficient de diffusion en phase aqueuse, en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($D_a \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, à 25 °C)

On remarque que le paramètre D_a est largement inférieur à D_g . Ainsi, le temps caractéristique de mise à l'équilibre à l'interface est souvent plus rapide que le temps caractéristique de diffusion en phase gazeuse. Pour un rayon de goutte caractéristique de 10 μm , le taux de diffusion en phase aqueuse est de $5 \cdot 10^{-3}$ s. Dans ce cas, une espèce chimique sera supposée uniformément répartie dans la goutte si son temps de production et de destruction sont tous deux supérieurs à $5 \cdot 10^{-3}$ s : le temps de réaction des espèces dissoutes τ_r doit satisfaire $\tau_{\text{da}} \ll \tau_r$. De même, dans le but que la goutte ne soit pas saturée, par la diffusion en phase gazeuse ou par la diffusion à son interface, le temps de réaction de l'espèce dissoute τ_r doit satisfaire : $\tau_{\text{sat}(g)} \ll \tau_r$, et $\tau_{\text{sat}(i)} \ll \tau_r$ (avec $\tau_{\text{sat}(g)} = H \cdot R \cdot T \cdot \tau_{\text{dg}}$ et $\tau_{\text{sat}(i)} = H \cdot R \cdot T \cdot \tau_i$). Le temps de relaxation d'une espèce chimique représente le temps nécessaire à l'espèce pour

atteindre l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase aqueuse. Il dépend du rayon de goutte et du pH, et augmente avec la valeur de ces deux derniers paramètres. Il se peut que le temps de relaxation soit plus petit que le temps de diffusion en phase aqueuse, dans ce cas, la diffusion en phase aqueuse est alors le processus limitant du transport de masse. De même, il peut s'amorcer une inhibition de la cinétique, à cause d'une dynamique trop rapide du nuage (le temps nécessaire à l'établissement de ces phénomènes de transport des espèces chimiques entre la phase gaz et la phase aqueuse peut-être supérieur au temps de vie de la goutte de nuage étudiée). Cet effet cinétique peut créer une sursaturation, ou une sous-saturation, dépendant de la direction du transfert (W. Winiwarter et al., 1994).

L'expression de ces paramètres suggère que dans le cas de petites gouttes, le transfert de masse est plus rapide (le rapport surface/volume est supérieur à celui des grosses gouttes). Pour un rayon de goutte caractéristique de 10 μm , le taux de diffusion en phase aqueuse est de 5.10^{-3} s. Compte tenu de la courte distance à parcourir, la diffusion en phase aqueuse est rapide et n'est donc généralement pas un processus limitant les transferts de phase. C'est pourquoi il est négligé dans le modèle (on considère que les espèces se répartissent uniformément à l'intérieur des gouttes). Cette approximation conduit à la représentation suivante des processus de transfert de phase dans le modèle :

-Transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide

La cinétique du transfert dépend du rayon de la goutte. La vitesse de transfert de l'espèce gazeuse à travers l'interface de la goutte est exprimée à l'aide d'un coefficient de transfert K_t , qui est traité comme une constante de réaction du premier ordre (en s^{-1}). Il décrit la perte de réactif par une phase et son gain par l'autre. Le temps caractéristique de transfert entre la phase gazeuse et la phase liquide s'exprime à l'aide de la somme du temps caractéristique de diffusion en phase gazeuse, τ_{dg} , et du temps caractéristique de transfert à travers l'interface, τ_{da} :

$$K_t = \left(\frac{a^2}{3D_g} + \frac{4a}{3\alpha V} \right)^{-1} (\text{s}^{-1}), \quad (25)$$

(les différents paramètres V, M, α, a et D_g ont déjà été définis précédemment)

La constante et la vitesse de transfert d'une espèce chimique X s'expriment par :

$$K_{\text{G} \rightarrow \text{L}} = K_t \times L \quad (\text{s}^{-1}), \quad L \text{ (m}^3 \text{ d'eau/m}^3 \text{ d'air) représente le contenu en eau liquide}$$

- Transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse

Les vitesses de transfert s'expriment suivant :

$$K_{\text{L} \rightarrow \text{G}} = \frac{K_t}{H^{\text{eff}}} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (26)$$

On remarque que plus une espèce est soluble, plus le temps de mise à l'équilibre de l'espèce chimique entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est long. Ainsi, par exemple, le temps de mise à l'équilibre de l'acide nitrique (HNO_3) est très largement supérieur à celui de l'ozone (O_3).

3.3.3 Bilan des production et des pertes des composés chimiques

À l'aide des différentes vitesses décrites ci-dessus (réaction en phase gazeuse, aqueuse et transferts de phase), le code chimique peut fournir au solveur mathématique le système d'équations à résoudre. Par exemple dans le cas où les espèces chimiques obéissent au mécanisme réactionnel suivant :



Pour chaque espèce chimique i de concentration X_i , le système d'équations différentielles couplées à résoudre est :

$$dX_1/dt = k_2 X_2 X_3 - K_1 X_1$$

$$dX_2/dt = k_1 X_1 - K_2 X_2 X_3 - 2.K_3 X_2^2$$

$$dX_3/dt = K_3 X_2^2$$

3.4 LE SOLVEUR

Le « solveur » représente la méthode mathématique utilisée dans le but de résoudre le système d'équations différentielles ci-dessus. Les méthodes mathématiques sont basées sur la méthode des bilans de masse, laquelle est conservée. Parmi les méthodes les plus fréquemment utilisées, on peut citer les méthodes de Gear, d'Euler, et QSSA (Quasi Steady State Approximation, Hesstvedt et al., 1978). Ces méthodes sont partagées en deux catégories : celles qui traitent identiquement toutes les équations différentielles, puis celles qui intègrent séparément les équations à termes raides par des méthodes très stables et les autres équations du système avec une méthode plus rapide. Ce deuxième type de méthode constitue les méthodes dites hybrides, telles que celles d'Euler ou QSSA. Ces méthodes peuvent fonctionner à pas de temps constant (10 secondes typiquement), et sont principalement utilisées dans les modèles multidimensionnels. Elles peuvent être beaucoup moins coûteuses en temps de calcul que la méthode de Gear, et la méthode QSSA peut donner des résultats comparables à ceux de la méthode de Gear (N. Audiffren et al., 1998). Cependant il est fréquent d'observer des erreurs de conservation de la masse. Travailler à pas de temps constant n'est pas adapté pour représenter des variations importantes de temps de mise à l'équilibre, et la raideur des systèmes, par exemple à l'apparition de la phase aqueuse. La constance du pas de temps induit un traitement non symétrique des concentrations gazeuses et aqueuses d'une même espèce au cours du transfert de masse, conduisant à une possible non conservation de la masse. En fait, il n'y a pas de « meilleures méthodes », et c'est la nature du problème ainsi que les contraintes imposées qui vont déterminer le choix de la méthode numérique. Dans le cas des méthodes d'Euler et QSSA qui résolvent séparément les équations différentielles du système, la formulation des variations de concentration est équivalente à :

$$dC/dt = S_c - P_c + S_t - P_t \quad \text{où } S_c \text{ et } P_c \text{ et } S_t \text{ et } P_t \text{ représentent les sources et les puits relatifs à la chimie (c) et au transfert (t) (Lelieveld et Crtutzen, 1991, Schwartz, 1986).}$$

A partir de la formulation de Schwartz (1986), la résolution du système chimique couplé gaz/aqueux s'effectue, pour chaque espèce, à l'aide des équations suivantes :

$$\frac{dC_g}{dt} = P_g - D_g C_g - L K_t C_g + \frac{K_t}{H^{eff}} C_{aq}$$

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = P_{aq} - D_{aq} C_{aq} + L K_t C_g - \frac{K_t}{H^{eff}} C_{aq}$$

où C_g et C_{aq} sont respectivement les concentrations gazeuse et aqueuse

P et D sont les taux de production et de destruction dus aux processus chimiques (g pour la phase gazeuse, aq pour la phase aqueuse)

L est le contenu en eau liquide

K_t est le coefficient de transfert entre les phases gazeuse et aqueuse, défini ci-dessus,

H^{eff} est la constante de Henry effective, définie précédemment

Après transformation l'évolution des teneurs de chaque espèce i , de concentration X_i , de taux de production total P_i , et de destruction totale D_i , s'exprime de la manière suivante :

$$dX_i/dt = P_i - D_i \times [X]_i \quad i = 1, \dots, n \quad (1)$$

Les termes P_i et D_i incluent les termes de production et de destruction chimique, mais aussi les termes de transfert de phase. La méthode est basée sur le temps caractéristique $1/D_i$ d'une espèce i . Soit δt le pas de temps :

- si l'espèce chimique réagit rapidement (OH , par exemple), $D_i \cdot \delta t > 10$, dans ce cas, le temps de vie de l'espèce est très petit relativement au pas de temps du modèle ($\tau_x \ll \delta t$), et nous sommes à l'équilibre chimique ($dX_i/dt = 0$). La solution de (1) est (Dabdub et Seinfeld, 1995) :

$$[X]_i(t+\delta t) = \frac{P_i}{D_i}$$

- si l'espèce réagit lentement (N_2O , CH_4 , par exemple, ou des traceurs), $D_i \cdot \delta t < 0.01$, alors le temps de vie de l'espèce est grand ($\tau_x \gg \delta t$), le système d'équations n'est pas raide, et une simple méthode dite d'Euler est utilisée (Dabdub et Seinfeld, 1995) :

$$[X]_i(t+\delta t) - [X]_i(t) = (P_i - D_i \times [X]_i(t)) \times \delta t$$

soit :

$$[X]_i(t+\delta t) = P_i \times \delta t + [X]_i(t) \times (1 - D_i \times \delta t),$$

ou, pour éviter le signe négatif (qui peut numériquement conduire à des concentrations négatives) :

$$[X]_i(t+\delta t) - [X]_i(t) = (P_i - D_i \times [X]_i(t+\delta t)) / \delta t, \text{ soit}$$

$$[X]_i(t+\delta t) = (P_i \times \delta t + [X]_i(t)) / (1 + D_i \times \delta t) \quad (\text{Euler « backward »})$$

- dans le cas où l'espèce chimique répond au critère suivant $10 > D_i \cdot \delta t > 0.01$, c'est à dire que le temps de vie de l'espèce est voisin du pas de temps ($\tau_x \approx \delta t$) l'approximation quasi stationnaire (QSSA) est utilisée :

$$[X]_i(t+\delta t) = \frac{P_i}{D_i} + \left([X]_i(t) - \frac{P_i}{D_i} \right) \exp(-D_i \cdot \delta t) \quad (\text{Dabdub et Seinfeld, 1995})$$

C'est une méthode du type de Gear qui est utilisée pour cette étude. La méthode de Gear résout le système d'équations différentielles ordinaires couplées (ODEs). Il existe différentes familles de méthodes de résolution des ODEs, la méthode de Gear est une méthode de prédiction-correction. La méthode évalue systématiquement le pas de temps à la fin de chaque itération. C'est une méthode de référence, et est considérée comme fournissant la solution « exacte » en chimie gazeuse, car elle est très précise et conserve systématiquement la masse. Cependant, elle nécessite de faibles pas de temps pour traiter de larges gradients et peut consommer beaucoup de temps de calcul. Par exemple, des temps de calcul très longs sont obtenus avec de fortes variations temporelles des constantes cinétiques, comme l'apparition d'une phase aqueuse (nuage) ou les cycles diurnes de la photochimie. Pour cette raison (consommation élevée du temps de calcul), la cinétique chimique qu'elle résout est difficilement implémentable dans un modèle météorologique.

Le jeu d'équations différentielles à résoudre est :

$$dX_i/dt = f(t, X_i) \quad i = 1, \dots, n \quad (1)$$

Où X_i est le vecteur des concentrations de n espèces chimiques, et t le temps.

Une matrice dite « de prédiction » est tout d'abord construite :

$$P \approx I - h\beta_0 J \quad (2)$$

Où I est la matrice identité, h le pas de temps, et β_0 un scalaire dont la valeur dépend de l'ordre de la méthode. J est la matrice jacobienne des dérivées partielles du système :

$$J = \partial f_i / \partial X_i \quad (3)$$

En utilisant la matrice de prédiction, le code résout l'équation suivante de manière itérative :

$$P \times Y = B \quad (4)$$

Où Y est le vecteur utilisé pour corriger X_i et ses dérivées, et B est un vecteur qui évolue avec le temps, obtenu par évaluation de l'équation (1), avec les valeurs corrigées de X_i .

Le correcteur converge lorsque l'erreur du vecteur de correction Y est plus petite que l'erreur de référence (choisie par l'utilisateur). A ce moment, le code vérifie que la somme des erreurs sur toutes les itérations pour un pas de temps est plus petite qu'une autre tolérance d'erreur. Si le système d'équations passe ce deuxième test d'erreur, alors le code passe au pas de temps suivant. Sinon, soit le code réévalue le Jacobien, réduit le pas de temps et évalue à nouveau le Jacobien, soit il réduit l'ordre du système d'équation et le pas de temps, et réévalue le Jacobien. Après avoir effectué un certain nombre de pas de temps, le code réévalue le pas de temps réalisable pour un ordre inférieur d'une unité, égal ou supérieur d'une unité à l'ordre courant. Il choisit alors le plus grand de ces trois pas de temps, et l'ordre correspondant (Jacobson et Turco, 1994).

Le système est dit raide si le rapport du plus grand terme de la matrice jacobienne sur le plus petit est grand, ce qui traduit un éparpillement des termes de la matrice (Grégoire, 1994, références incluses). Une valeur élevée de ce rapport montre que certains termes nécessitent de petits pas de temps d'intégration, alors que d'autres nécessitent des pas de

temps plus grands. Une méthode de calcul inadaptée donne alors lieu à une instabilité. En termes chimiques, un système est raide lorsque la durée de vie de certaines espèces est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle d'autres espèces (Jacobson et Turco, 1994). Gear (1971) a analysé ce type de problèmes, et sa méthode d'intégration dite « multistep » ou « à plusieurs étages » utilise les solutions des pas de temps précédents.

3.5 LES LIMITES DU MODELE

Les modèles 0D sont capables de rendre compte d'une chimie très complexe, mais ils ne prennent pas en compte la dynamique de l'atmosphère et la microphysique intrinsèque aux nuages. Ces modèles dits de boîte (système isolé) traitent la chimie d'une unique particule d'air immobile dans l'espace, laquelle évolue avec le temps et n'interagit pas avec l'atmosphère alentour. Ainsi, certains phénomènes ne sont pas pris en compte :

- Dans la réalité, une goutte n'est pas immobile au cours du temps, et les mouvements convectifs associés au développement nuageux engendrent le transport des espèces chimiques présentes. Dans ce cas, il faut prendre en compte les variations des champs météorologiques, et les modèles 0D ne sont pas adaptés.
- Les nuages diffèrent par leur dynamique (cumulus ou stratus), par leur structure (grosses ou petites gouttes, phase liquide ou glacée), ou par leur quantité d'eau (0,3 à 1 g.m⁻³, selon Schwartz, 1986). Les caractéristiques nuageuses sont représentées dans le modèle par la valeur du contenu en eau liquide et le rayon moyen des gouttes. Les nuages sont composés de gouttes de tailles différentes et ces mêmes gouttes peuvent se scinder (processus de sédimentation), et grossir par auto-conversion, collection et coalescence. La capacité d'absorption des composés chimiques n'est pas la même selon la taille de la goutte. Les gouttes de nuages peuvent aussi précipiter, s'évaporer et s'échapper du nuage. Le cas de la précipitation revient à celui de l'élimination des espèces chimiques présentes. Celui de l'évaporation revient à traiter un phénomène de restitution des espèces chimiques dans l'atmosphère. Ce sont ces types de processus microphysiques qui ne sont pas pris en compte dans les modèles de boîte. Par exemple, le modèle prend en compte uniquement une valeur de rayon de goutte (et non un spectre de taille).
- Les espèces chimiques clés (le méthane (CH₄), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures non méthaniques (NMHC_s), les oxydes d'azote (NO_x)), à l'origine de la chimie atmosphérique sont émises à la surface du globe. Les phénomènes de transport (en particulier les échanges entre la couche limite et la troposphère libre) dispersent ces espèces dans l'atmosphère. Un modèle de boîte est isolé, et ne permet pas de prendre correctement en compte de tels apports d'espèces chimiques.
- Finalement, l'écriture du modèle repose sur certaines hypothèses qui en limitent la validité. Par exemple, la cinétique de transfert de masse (décrite dans le paragraphe 3.3.2) prise en compte dans le modèle n'est valable que dans certaines gammes de rayons de gouttelettes. Le formalisme du modèle ne permet pas traiter la chimie des

solutions concentrées, qui intervient lors de la formation ou l'évaporation des gouttelettes nuageuses.

4 DEVELOPPEMENT DU MODELE

Les apports sont de plusieurs ordres, et je ne citerai que les plus importants. Nous avons tout d'abord travaillé sur la façon dont les nuages été pris en compte initialement dans le modèle. Ensuite, nous avons dégagé les principaux mécanismes de production et de destruction des acides étudiés, et nous avons mis à jour les mécanismes chimiques. La présence d'acides carboxyliques et d'ammoniac en quantités importantes dans les panaches de feu, ainsi que des aérosols, et de nombreux équilibres acido-basiques, nous a poussé à introduire, de manière simple, des aérosols en phase aqueuse, et à élaborer un calcul du pH dans les gouttelettes de nuages, lequel nous a finalement amené à coupler le modèle avec un nouveau « solveur » mathématique.

4.1 LE CALCUL DU PH

Les enregistrements de gaz solubles dans les neiges et glaces du Groenland montrent une influence du pH. Cela est à l'origine d'une modification importante apportée au modèle : le calcul du pH des gouttelettes. Les observations atmosphériques suggèrent que dans de nombreux cas, l'équilibre de Henry n'est pas atteint. Ainsi, nous avons aussi calculé le pH « réel », résultant de la cinétique de dissolution des gaz dans les gouttes d'eau (hors équilibre de Henry). A notre connaissance, aucun autre modèle ne le calcule. Les deux pH (pH à l'équilibre de Henry et pH 'réel') sont calculés à partir de l'équation d'électroneutralité de la solution aqueuse (E1), qui résulte des différents équilibres acide-base en jeu (Table 0).

Bilan ionique de la solution :

$$[\text{O}_2^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2.[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2.[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{SO}_3^-] + 2.[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] \quad (\text{E1})$$

Notons que les espèces SO₃⁻ et SO₄²⁻ sont produites par des réactions en phase aqueuse (HSO₃⁻ + OH⁻ → SO₃²⁻ + H₂O ; SO₃²⁻ + OH⁻ → SO₃⁻ + OH⁻ ; SO₃²⁻ + O₃ → SO₄²⁻ + O₂ ; HSO₃⁻ + H₂O₂ + H⁺ → SO₄²⁻ + 2H⁺ + H₂O)

Dans les conditions que nous avons modélisé, les ions tels que par exemple Na⁺ et Cl⁻ ont des concentrations inférieures d'un ordre de grandeur ou plus par rapport à celles des composés qui participent à l'équation d'électroneutralité ci-dessus. Ainsi, ils ne sont pas pris en compte.

Equilibres acide-base :		Constante d'équilibre de dissociation (mol.l ⁻¹)
H ₂ O	⇌ H ⁺ + OH ⁻	K _e = [H ⁺][OH ⁻] = 1.10 ⁻¹⁴ .exp(6716×ΔTEMP) ^a
HO ₂	⇌ H ⁺ + O ₂ ⁻	K _o = $\frac{[\text{H}^+][\text{O}_2^-]}{[\text{HO}_2]_{\text{aq}}} = 3,5.10^{-5}$ ^b
HNO ₃	⇌ H ⁺ + NO ₃ ⁻	K ₁ = $\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}} = 1,5.10^1$ ^b

Equilibres acide-base :		Constante d'équilibre de dissociation (mol.l ⁻¹)
SO ₂ + H ₂ O ⇌	H ⁺ + HSO ₃ ⁻	$K_{2a} = \frac{[H^+] \times [HSO_3^-]}{[SO_2]_{aq}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-2100 \times \Delta TEMP)^a$
HSO ₃ ⁻ ⇌	H ⁺ + SO ₃ ²⁻	$K_{2b} = \frac{[H^+] \times [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]_{aq}} = 6,6 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1500 \times \Delta TEMP)^a$
CO ₂ + H ₂ O ⇌	H ⁺ + HCO ₃ ⁻	$K_{3a} = \frac{[H^+] \times [HCO_3^-]}{[CO_2]_{aq}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(1000 \times \Delta TEMP)^a$
HCO ₃ ⁻ ⇌	H ⁺ + CO ₃ ²⁻	$K_{3b} = \frac{[H^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]_{aq}} = 4,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(1700 \times \Delta TEMP)^c$
CH ₃ COOH ⇌	H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	$K_4 = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_{aq}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-50 \times \Delta TEMP)^d$
HCOOH ⇌	H ⁺ + HCOO ⁻	$K_5 = \frac{[H^+] \times [HCOO^-]}{[HCOOH]_{aq}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-150 \times \Delta TEMP)^a$
NH ₃ + H ₂ O ⇌	NH ₄ ⁺ + OH ⁻	$K_6 = \frac{[OH^-] \times [NH_4^+]}{[NH_3]_{aq}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(450 \times \Delta TEMP)^a$
Equilibres de Henry associés :		Constante de Henry (M.atm ⁻¹)
HO ₂ (g) ⇌	HO ₂ (aq)	$H_0 = \frac{[HO_2]_{aq}}{P_{HO_2}} = 2,0 \cdot 10^3 \cdot \exp(6600 \times \Delta TEMP)^b$
HNO ₃ (g) ⇌	HNO ₃ (aq)	$H_1 = \frac{[HNO_3]_{aq}}{P_{HNO_3}} = 2,1 \cdot 10^5 \cdot \exp(-8700 \times \Delta TEMP)^b$
SO ₂ (g) ⇌	SO ₂ (aq)	$H_2 = \frac{[SO_2]_{aq}}{P_{SO_2}} = 1,2 \cdot \exp(-3100 \times \Delta TEMP)^a$
CO ₂ (g) ⇌	CO ₂ (aq)	$H_3 = \frac{[CO_2]_{aq}}{P_{CO_2}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-2400 \times \Delta TEMP)^a$
CH ₃ COOH(g) ⇌	CH ₃ COOH(aq)	$H_4 = \frac{[CH_3COOH]_{aq}}{P_{CH_3COOH}} = 7,0 \cdot 10^3 \cdot \exp(-6300 \times \Delta TEMP)^c$
HCOOH(g) ⇌	HCOOH(aq)	$H_5 = \frac{[HCOOH]_{aq}}{P_{HCOOH}} = 11,0 \cdot 10^3 \cdot \exp(-6100 \times \Delta TEMP)^c$
NH ₃ (g) ⇌	NH ₃ (aq)	$H_6 = \frac{[NH_3]_{aq}}{P_{NH_3}} = 7,4 \cdot 10^1 \cdot \exp(-3400 \times \Delta TEMP)^a$

Table 0. Equilibres acide-base et équilibres de Henry pris en compte dans le mécanisme chimique.

Note : ΔTEMP = 1/298 - 1/T (avec T la température en degrés Kelvin).

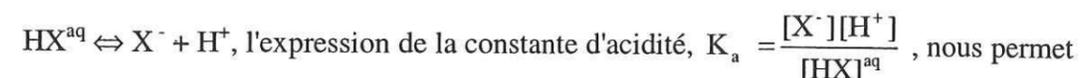
Références : a- Jacob, 1986, b- Lelieveld et Crutzen, 1991, c- Johnson et al., 1996, d- Winiwarter et al., 1988, e- Warneck, 1986.

Dans le modèle de chimie aqueuse (Grégoire, 1994 ; Grégoire et al., 1994), les concentrations totales des espèces dissociées sont prises en compte. Par exemple, dans le cas du dioxyde de carbone, la concentration aqueuse calculée est celle de $[CO_2]^{tot} = [CO_2]^{aq} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$. Les concentrations de l'équation (E1) doivent donc être exprimées en fonction de la concentration aqueuse totale. Ceci s'obtient facilement en utilisant les constantes d'équilibre de dissociation.

4.1.1 Le calcul du pH variable

Calcul de la concentration de l'anion associé à un monoacide :

En phase aqueuse, cette espèce participe à l'équilibre acido-basique suivant :



de déduire :

$$\frac{[H^+]}{K_a} = \frac{[HX]^{aq}}{[X^-]}, \text{ d'où}$$

$$1 + \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{[X^-]}{[X^-]} + \frac{[HX]^{aq}}{[X^-]} \quad \text{or, } [HX]^{tot} = [HX]^{aq} + [X^-], \text{ donc}$$

$$1 + \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{[HX]^{tot}}{[X^-]} \quad \text{soit,}$$

$$[X^-] = \frac{[HX]^{tot}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)} \quad (E2)$$

De même, le calcul des concentrations des anions associés à un diacide se résume aux manipulations suivantes:

De la même manière que pour un monoacide, avec $[H_2X]^{tot} = [H_2X]^{aq} + [HX^-] + [X^{2-}]$, on déduit :

$$[HX^-] = [H_2X]^{tot} \times \frac{K_{a1}}{[H^+]} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H^+]^2}\right)} \quad (E3)$$

$$[X^{2-}] = [H_2X]^{tot} \times \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H^+]^2} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[H^+]^2}\right)} \quad (E4)$$

Finalement, le calcul de la concentration du cation (NH₄⁺), associé à la seule base présente (NH₃), se résume aux raisonnements suivants :

Soit,

$$1 + [OH^-] \times K_6 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+]} + \frac{[NH_3^{aq}]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3]^{tot}}{[NH_4^+]}, \quad \text{avec } [NH_3]^{tot} = [NH_3^{aq}] + [NH_4^+]$$

Donc,

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3]^{\text{tot}}}{\left(1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_6}\right)}$$

Ou,

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3]^{\text{tot}}}{\left(1 + \frac{K_6}{[\text{H}^+]} \times K_6\right)} \quad (\text{E5})$$

L'utilisation de (E2) à (E5) conduit à l'écriture suivante du bilan ionique :

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{HO}_2]^{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} + \frac{[\text{HNO}_3]^{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} + \frac{[\text{SO}_2]^{\text{tot}} K_{a1}}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} \\ & + \frac{2[\text{SO}_2]^{\text{tot}} K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} + \frac{[\text{CO}_2]^{\text{tot}} K_{a1}}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} \\ & + \frac{2[\text{CO}_2]^{\text{tot}} K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} + [\text{SO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \\ & + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} + \frac{[\text{HCOOH}]^{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} + \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]^{\text{tot}}}{1 + \frac{K_e}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (\text{E6})$$

La résolution numérique de l'équation E6 revient à chercher le zéro d'une fonction dépendante en $[\text{H}^+]$, $f(\text{H}^+)$ (laquelle est égale au membre de gauche de (E6) moins le membre de droite de (E6)). La première méthode utilisée a été celle de Newton. Cette méthode de convergence est rapide, et calcule en chaque point de la courbe la dérivée de la fonction. Si on développe la fonction en série de Taylor au voisinage d'une valeur H^+_0 , on a en première approximation : $f(\text{H}^+) = f(\text{H}^+_0) + (\text{H}^+ - \text{H}^+_0) \times f'(\text{H}^+_0)$. Et si H^+ est une racine de la fonction, alors $\text{H}^+ = \text{H}^+_0 - f(\text{H}^+_0)/f'(\text{H}^+_0)$. Ainsi, la méthode de Newton se base sur l'approximation successive suivante : $\text{H}^+_{n+1} = \text{H}^+_n - f(\text{H}^+_n)/f'(\text{H}^+_n)$. Cependant, la convergence de cette méthode n'est garantie que si $f'(\text{H}^+_n)$ et $f''(\text{H}^+_n)$ ne changent pas de signe dans l'intervalle de recherche de la solution, ce qui n'est pas nécessairement le cas. Et l'intervalle de travail de cette méthode n'étant pas fixe, nous pouvions obtenir des valeurs de pH non conformes à l'intervalle usuel (1-14). C'est pourquoi un compromis entre la méthode de Newton (ou Newton Raphson) (qui accélère le processus de convergence) et la méthode de bipartition (qui garantit la convergence) a été adopté. L'avantage de cette manipulation est que l'intervalle de travail est fixé. Cela a permis de s'affranchir de problèmes de convergence et de singularité. Mais du fait de travailler sur des intervalles plutôt que sur la forme propre de la fonction, cette méthode s'avère plus lente que la précédente.

Un intervalle encadrant la solution (I_1) doit être déterminé a priori ($X_1=1-X_2=14$). Soit X_3 le milieu de l'intervalle I_1 , et soit une solution contenue dans le demi-intervalle où la fonction change de signe : $[X_1, X_3]$, et $f(X_1) \times f(X_3) < 0$. Dans le but d'accélérer la convergence,

au lieu de diviser l'intervalle en deux parties égales $[X_1, X_3]$ et $[X_3, X_2]$, on utilise, soit le point intermédiaire $X'_3 = X_3 - f(X_3)/f'(X_3)$, si ce point est compris dans l'intervalle $[X_1, X_2]$, soit le point X_3 pour garantir la convergence. Cette méthode permet de gagner un facteur 2 environ sur la vitesse de convergence par rapport à une méthode de bipartition simple. Dans le but d'encore accélérer la convergence, on peut restreindre l'intervalle initial $[X_1=1-X_2=14]$, et la première phase du calcul consiste en fait à déterminer un l'intervalle réduit contenant la solution. Le critère de convergence choisi est très faible ($\Delta\text{pH}=2.10^{-5}$), à cause de la tendance des solutions à osciller.

En effet, si le calcul est rapide (la convergence est atteinte en moins de 10 itérations), son couplage avec le modèle peut considérablement ralentir le code. Nous avons vu au paragraphe 3.3.2 que la vitesse de transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse fait intervenir la constante de Henry effective. Si à un pas de temps donné, le pH est sur-estimé ($[\text{H}^+]$ trop faible), alors on en déduira une constante de Henry effective trop élevée, et on dissoudra trop d'acide. Au pas de temps suivant, cette dissolution trop forte d'acide induira une sous-estimation du pH. Ce phénomène ralentit considérablement la convergence du calcul, particulièrement pour des valeurs de pH proches de 7. Afin de limiter ces oscillations, la solution courante du pH est remplacée par une moyenne pondérée des 20 dernières valeurs calculées si l'écart moyen entre ces valeurs n'excède pas 1%.

4.1.2 Le calcul du pH à l'équilibre

Le pH à l'équilibre de Henry (pH_{eq}) est également calculé. Ainsi, il est possible de déterminer si l'équilibre de Henry est atteint, par comparaison avec le pH réel résultant de la cinétique de dissolution des gaz dans les gouttes d'eau. Par ailleurs les réactions chimiques en phase aqueuse sont susceptibles de faire varier le pH_{eq} au cours du temps. C'est pourquoi il est évalué à chaque pas de temps. L'utilisation de la loi de Henry permet d'exprimer les concentrations des différents ions impliqués dans le bilan ionique (E1), en fonction de la concentration de l'espèce gazeuse correspondante.

Le calcul de la concentration d'un anion associé à un mono-acide HX, est le suivant :

Le mono-acide en phase aqueuse est en équilibre avec sa forme gazeuse correspondante :

$\text{HX}^{\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{HX}^{\text{aq}}$ dont la constante de Henry est définie par :

$$H_{\text{HX}} = \frac{[\text{HX}]^{\text{aq}}}{P_{\text{HX}}} \text{ en mol.l}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1},$$

On utilise la loi des gaz parfaits pour convertir P_{HX} en $[\text{HX}]^{\text{gaz}}$:

$$P_{\text{HX}} \times 1,01325 \cdot 10^5 \times 10^{-3} = [\text{HX}]^{\text{gaz}} \times RT \quad (P_{\text{HX}} \times 1,01325 \cdot 10^5 \text{ est la pression en Pascals, } 10^{-3} \text{ le volume en litres, et } [\text{HX}]^{\text{gaz}}, \text{ la concentration en mol/litre d'air})$$

$$H_{\text{HX}} = \frac{[\text{HX}]^{\text{aq}}}{[\text{HX}]^{\text{gaz}}} \times \frac{1}{C}$$

(avec $C = \frac{\text{LRT}}{1,031325 \times 10^2}$, L est le contenu en eau liquide en cm^3 d'eau/ cm^3 d'air, et les 2 concentrations sont exprimées en mol/l d'eau)

d'où

$$[\text{HX}]^{\text{aq}} = H_{\text{HX}} \times [\text{HX}]^{\text{gaz}} \times C \text{ en mol.l}^{-1}$$

En utilisant l'expression de la constante d'équilibre acide-base :

$$K_a = \frac{[X^-][H^+]}{[HX]^{aq}} \text{ en mol.l}^{-1}$$

On obtient :

$$[X^-] = \frac{K_a \times H_{HX} \times [HX]^{gaz} \times C}{[H^+]} \quad (E7)$$

De même, l'expression des concentrations des anions associés à un diacide :

$$[X^-] = \frac{K_{1a} \times H_{H_2X} \times [H_2X]^{gaz} \times C}{[H^+]} \text{ et} \quad (E8)$$

$$[X^{2-}] = \frac{K_{1a} \times K_{2a} \times H_{H_2X} \times [H_2X]^{gaz} \times C}{[H^+]^2} \quad (E9)$$

Et pour le cas particulier de l'ammonium :

$$[NH_4^+] = \frac{K_6 \times H_6 \times C \times [H^+] \times [NH_3]^{gaz}}{K_e} \quad (E10)$$

A l'aide de (E6-E10), l'équation finale du bilan ionique est alors de la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{[HO_2]^{gaz} K_0 H_0 C}{[H^+]} + \frac{[HNO_3]^{gaz} K_1 H_1 C}{[H^+]} + \frac{[SO_2]^{gaz} K_{2a} H_2 C}{[H^+]} + \frac{2[SO_2]^{gaz} K_{2a} K_{2b} H_2 C}{[H^+]^2} + \\ & \frac{[CO_2]^{gaz} K_{3a} H_3 C}{[H^+]} + \frac{2[CO_2]^{gaz} K_{3a} K_{3b} H_3 C}{[H^+]^2} + \frac{[HCO_2H]^{gaz} K_4 H_4 C}{[H^+]} + \frac{[CH_3CO_2H]^{gaz} K_5 H_5 C}{[H^+]} + \\ & [SO_3] + 2 \cdot [SO_4^{2-}] + \frac{K_e}{[H^+]} = [H^+] + [NH_3]^{gaz} \frac{K_6 H_6 C}{K_e} \end{aligned} \quad (E11)$$

En multipliant l'équation (E11) par $[H^+]^2$, on obtient une équation du 3^{ème} degré en H^+ qui peut être résolue sans recourir à une méthode itérative. Quelques itérations sont en revanche nécessaires pour évaluer les concentrations en phase gazeuse à l'équilibre de Henry qui interviennent dans (E11). Pour cela, on les exprime en fonction des concentrations globales des espèces en équilibre ($[H_2X]^{global} = [H_2X]^{gaz} + [H_2X]^{aq} + [HX^-] + [X^{2-}]$) et de $[H^+]$. Ce calcul converge rapidement et est beaucoup plus rapide que le calcul du pH réel.

L'introduction du calcul du pH a posé des problèmes numériques importants : l'introduction de la chimie aqueuse dans un modèle est connue pour augmenter la raideur du système d'équations différentielles que résout le solveur. Le calcul itératif du pH augmente fortement ces problèmes en raison de la non linéarité du bilan ionique en H^+ . C'est pourquoi un « solveur » plus performant a été couplé au modèle.

4.2 AJOUT D'UN NOUVEAU SOLVEUR

Si la méthode de Gear (1971), reste une référence pour sa précision, plusieurs auteurs l'ont modifiée dans le but de réduire son coût numérique (voir par exemple Brown et al., 1989 ; Jacobson et Turco, 1994). Le principal point faible du code original de Gear est le besoin de décomposer plusieurs fois la matrice (en vue d'une triangularisation), et d'effectuer,

pour chaque décomposition, après triangularisation, une résolution matricielle par substitutions remontantes successives. Les décompositions complètes de matrice ainsi que la résolution par substitution remontante demande un très grand nombre de calculs. En réponse à ce problème, les chercheurs ont commencé par chercher des façons de réduire le nombre de calculs matriciels. La caractéristique de la plupart des systèmes ODE (Ordinary Differential Equations) est que leur matrice initiale est creuse (contient beaucoup de zéro). Beaucoup de ces améliorations sont basées sur l'exploitation de la structure creuse des matrices en jeu. Bien que les performances relatives des différents solveurs existants dépendent de la nature et de la complexité du problème à résoudre, les algorithmes développés au Lawrence Livermore National Laboratory sont considérés comme des références dans les inter-comparaisons de méthodes numériques (Dabdub et Seinfeld, 1995 ; Saylor et Ford, 1995 ; Verwer et al., 1996 ; Sandu et al., 1997). Pour tenter de réduire les temps de calculs importants liés au calcul de certains pH, un de ces solveurs (VODE) a été couplé au modèle.

La nouvelle méthode numérique de VODE (Variable coefficients Ordinary Differential Equations) est en fait une méthode de Gear améliorée. Celle-ci présente donc les mêmes caractéristiques de bases que celles de Gear mais elle est plus souple d'utilisation, ce pour plusieurs raisons. Cette méthode est commentée, ce qui n'était pas le cas de Gear. Elle est beaucoup plus rapide dans la résolution des ses équations différentielles. Elle permet de palier aux problèmes rencontrés avec la méthode de Gear lorsque les constantes cinétiques d'un système chimique ont des variations rapides et fréquentes. Dans les systèmes ODEs, contrairement à Gear, la méthode BDF (backward differentiation formula) à coefficients variables est utilisée. L'apparence externe est la même que celle de Gear, et les différences sont surtout au niveau interne, dans l'évaluation des coefficients ainsi que l'estimation et le contrôle de l'erreur locale. Selon si le problème est raide ou non, la résolution n'est pas la même, et les coefficients de la formule BDF sont différents. VODE prend en compte des coefficients variables dans ses deux méthodes de résolution du système d'équations : la méthode d'Adams (systèmes non raides, itération fonctionnelle, sans matrice) et la méthode de différenciation arrière (systèmes raides) qui est une itération de Newton modifiée dans laquelle la matrice Jacobienne est traitée pleine ou à bande. Lorsque le pas de temps s'est exécuté correctement, VODE choisit le pas de temps et l'ordre pour le pas de temps suivant. L'un des deux ou les deux peuvent être le(s) même(s) qu'au pas de temps précédent. D'autres améliorations ont été apportées à la méthode de Gear, notamment en ce qui concerne l'estimation du pas de temps initial et une mise à jour moins fréquente de la matrice jacobienne. Dans les cas de systèmes raides, un algorithme « économise et réutilise » la matrice Jacobienne, de la même manière que la matrice de Newton $P = I - \gamma \times J$ (I représente la matrice identité, et γ un scalaire). Au début du pas de temps, il est décidé si la matrice P est réutilisée ou recalculée, selon si un problème de convergence apparaît ou non. L'idée est d'isoler les situations où P est recalculée ou non sans modifier J. Ainsi, VODE copie directement J, mais cela demande une grande capacité de stockage mémoire. Pour cette raison, VODE contient une option qui permet de forcer ou non la valeur de J en la stockant en mémoire. Enfin, VODE est munie d'une interface utilisateur standardisée et conviviale,

permettant une ré-initialisation du solveur en cours d'intégration temporelle (ceci permet de gérer des discontinuités telles que l'entrée d'une parcelle d'air dans un nuage).

Ce nouveau solveur (disponible en accès public sur www.netlib.org) a été couplé au modèle sous forme d'option : il est toujours possible d'utiliser les autres solveurs du modèle (Gear, Euler, QSSA, etc.). Une légère modification des tests de succès/échec du calcul a été réalisée pour rendre inacceptable l'obtention de concentrations négatives : dans le code d'origine (qui n'est pas spécifiquement dédié aux problèmes de cinétique chimique), lorsque les réactifs d'un processus chimique sont épuisés, la réaction se poursuit et conduit à des concentrations négatives pour les réactifs. La validation a été réalisée en utilisant les exemples fournis avec VODE, et par comparaison avec la méthode de Gear.

Les performances des solveurs Gear et VODE ont été comparées pour des calculs de pH proches de la neutralité : $\text{pH} \in [6-8,5]$, en se basant sur les conditions de l'exemple fourni par Charlson et Rodhe (1982) : $T=278\text{K}$, $L=5 \times 10^{-7}$ litres d'eau/litres d'air, $[\text{CO}_2]=340$ ppm, $[\text{SO}_2]=100$ ppt et une concentration variable en NH_3 (117 ppt-292 ppb). Si les conditions correspondant aux pH les plus élevés ne sont pas réalistes d'un point de vue atmosphérique, elles permettent de tester les solveurs dans les conditions où le calcul de pH est le plus lent. Les calculs sont initialisés à pH neutre et poursuivis jusqu'à obtention de l'équilibre liquide-gaz. Les temps de calcul (sur station de travail HP 700) sont de quelques secondes à pH 6 et dépassent 20 minutes vers pH 7,4-8. Les performances relatives des deux solveurs sont variables, mais sont en moyenne très favorables à VODE (Gear = 1,75.VODE).

4.3 PRISE EN COMPTE DES AEROSOLS

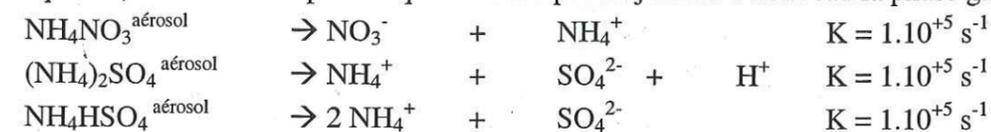
Un objectif de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes qui conduisent à observer dans les glaces du Groenland la présence de formiate et d'ammonium (NH_4COOH) dans des proportions proches de la stœchiométrie. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, paragraphe 3.4, cette caractéristique des enregistrements de feux de biomasse dans les glaces du Groenland provient plus probablement de phénomènes post-déposition que d'une incorporation importante d'aérosols de NH_4COOH dans la neige. Les aérosols de combustion sont particulièrement complexes car ils comportent à la fois des composés organiques insolubles et des composés solubles. Compte tenu de ces observations nous avons choisi de ne pas privilégier la modélisation de l'évolution des aérosols entre le Canada et le Groenland. De plus, la caractérisation physico-chimique des aérosols est actuellement un champ de recherche ouvert, et une modélisation correcte des aérosols nécessiterait de construire un modèle microphysique complexe, et le temps imparti pour cette étude ne l'a pas permis. Cependant, en raison de l'importance des couplages chimie-microphysique-rayonnement, l'absence de phase aérosol constitue certainement une limite importante de cette étude.

Il nous est cependant indispensable de prendre en compte la dissolution des constituants solubles majeurs de l'aérosol qui ont été mesurés lors de la campagne ABLE-3B, à cause de leur impact sur le pH. Les aérosols solubles présents dans les panaches de feux de l'Alaska et du Canada sont principalement constitués de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), ainsi que de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4) (Talbot et

al., 1992 ; Gorzelska et al., 1994). Ainsi, nous avons modélisé leur dissolution qui génère des ions soumis à des équilibres acide-base. Par ailleurs, les concentrations en ammoniac gazeux n'ont pas été mesurées lors de la campagne ABLE-3B. Or ce composé représente la base la plus abondante de la troposphère, et son rôle sur le pH des gouttelettes de nuage est crucial. Ce composé est supposé neutraliser une grande partie d'acides atmosphériques produits par l'oxydation des composés sulfurés et des oxydes nitreux. Les aérosols atmosphériques qui agissent comme noyaux de condensation sont principalement constitués par des composés sulfatés neutralisés par l'ammoniac. Le pH des gouttes formées sur ces noyaux de condensation influe fortement les vitesses d'un grand nombre de réactions en phase aqueuse (i.e. les oxydations de SO_2 par O_3 et H_2O_2) (Dentener et Crutzen, 1993, 1995). Il est donc important de déterminer précisément la teneur en ammoniac présente dans les panaches de feu étudiés. La méthode adoptée a été d'introduire l'équilibre entre l'ammoniac, l'acide nitrique gazeux et le nitrate d'ammonium aérosol $\text{NH}_3^{\text{gaz}} + \text{HNO}_3^{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3^{\text{aer}}$ selon Dentener et Crutzen (1993, 1995) et Mozurkewich (1993). Cet équilibre se produit à la surface des aérosols de sulfate neutralisés, et est suspecté gouverner principalement la durée de vie de l'ammoniac dans la troposphère. La concentration en ammoniac initiale du modèle sera celle qui sera en équilibre avec celles de l'acide nitrique et du nitrate d'ammonium mesurées durant la campagne ABLE-3B.

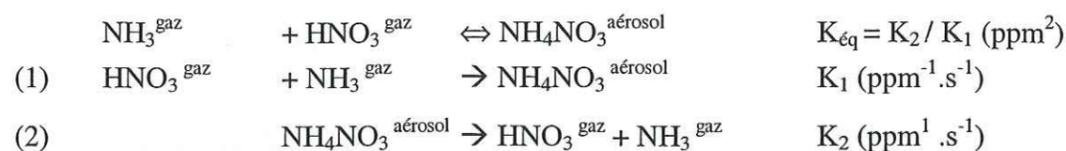
4.3.1 Incorporation des aérosols dans les gouttes d'eau

Les aérosols peuvent être incorporés dans les gouttelettes d'eau nuageuse lors de leur formation - en tant que noyaux de condensation - ou être capturés par des gouttelettes existantes. Ces processus sont complexes et dépendent en particulier de la taille et de l'hydrophilie des aérosols. L'effet maximum des aérosols sur le pH étant obtenu pour une dissolution complète, une option d'utilisation du code qui permet une dissolution instantanée des aérosols a été créée. Ce processus est implémenté dans le code de manière similaire aux transferts gaz-liquide, en le représentant comme une réaction chimique. Par exemple, $\text{NH}_4\text{NO}_3^{\text{aer}} \rightarrow \text{NH}_4^{\text{aq}} + \text{NO}_3^{\text{aq}}$. La dissolution « instantanée » est obtenue en utilisant une vitesse de transfert aérosol-liquide de 10^5 s^{-1} . Pour prendre en compte les aérosols, un type de réaction a été ajouté au mécanisme chimique. Les six réactions ci-dessous (transferts de la phase gazeuse vers la phase aqueuse) sont très rapides relativement aux transferts des autres espèces chimiques classiques, et le transfert inverse représentant la volatilisation des constituants (de la phase aqueuse vers la phase gazeuse) n'est pas traité. Ainsi, la particule considérée comme un gaz, ne perturbe pas la phase gazeuse, et est incorporée directement dans la goutte, dès le début de la simulation. Ensuite, cette particule, considérée comme une espèce aqueuse, se dissocie en phase aqueuse et ne peut rejoindre à nouveau la phase gazeuse.



4.3.2 L'équilibre $NH_3^{gaz} + HNO_3^{gaz} \leftrightarrow NH_4NO_3^{aer}$

Cet équilibre, qui s'établit à la surface des aérosols de sulfate, peut être représenté sous forme de 2 processus (Dentener et Crutzen, 1994), un transfert gaz-aérosol (1) et un transfert aérosol gaz (2) :



La vitesse de formation des aérosols de nitrate d'ammonium (réaction (1)) est déterminée comme il suit (Dentener et Crutzen, 1993). Elle dépend de la vitesse moyenne moléculaire à laquelle les molécules d'acide nitrique et d'ammoniac se déplacent (\bar{V}), et du coefficient de collage (γ) de ces mêmes molécules sur les aérosols de sulfate. Cette réaction se produit à la surface des aérosols de sulfate, et a lieu à leur surface. La vitesse de la conversion gaz-aérosol est proportionnelle à la surface disponible des aérosols de sulfate (SURFAE). La constante cinétique K_1 dépend aussi de la valeur moyenne du rayon des aérosols de sulfate (RA), de la diffusion des molécules en phase gaz (D_g). Ce formalisme est très proche de celui utilisé pour les transferts gaz-liquide (voir paragraphe 3.3.2).

$$K_1 = \left(\frac{RA}{D_g} + \frac{4}{\bar{V} \times \gamma} \right)^{-1} \times SURFAE$$

avec $\gamma = 0,05$; $\bar{V} \approx 300 \text{ m.s}^{-1}$; $DG = 0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$

$$SURFAE = \frac{M_{SO_4} \times Pression \times M_{sa}}{Na \times \rho_{aer} \times VSR} \quad (\text{cm}^2 \text{ aerosol/cm}^3 \text{ air}), \text{ Une grande}$$

incertitude lui est attribuée. M_{SO_4} représente la masse molaire des aérosols de sulfate.

$$\rho_{aer} = (SMR \times VSR)^{-1} \quad \text{densité d'aérosols (g/cm}^3\text{)}$$

$$VSR = \frac{RA}{3} \quad \text{rapport 'volume/surface' (cm), RA= } 0,039 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$SMR = 14,6 \times 10^4 \quad \text{rapport 'masse/surface' définit à une humidité relative de 75% (cm}^2\text{/g)}$$

La vitesse de destruction des aérosols de nitrate d'ammonium (réaction (2), de constante de réaction K_2) a été déterminée à l'aide de Mozurkewich (1993). Elle est littéralement égale à $K_{eq} \times K_1$. Sa valeur dépend de l'humidité relative, i.e. du fait d'être en présence d'aérosols secs (forme cristalline) ou d'aérosols déliquescents. Dans ce cas, le passage des composés gazeux en phase aérosol est beaucoup plus important. L'humidité relative à partir de laquelle les aérosols sont considérés comme déliquescents (RHD) est définie à l'aide de la formule littérale suivante :

$$RHD = e^{\left(\frac{618,3}{T} - 2,551 \right)} \times 100 \quad (\approx 82 \% \text{ à la température de } 262 \text{ K}), \text{ Mozurkewich (1993)}$$

$$K_2 = K_{eq} \times K_1 \quad (\text{ppm.s}^{-1})$$

En présence d'aérosols secs, la constante d'équilibre K_{eq} est alors définie simplement à l'aide de :

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{118,87 - \frac{24084}{T} - 6,025 \times \text{ALOG}(T)} \right)} \quad \text{Mozurkewich (1993)}$$

Ainsi K_2 ne dépend que de la température, et indirectement, de l'humidité relative.

En revanche, en présence d'aérosols déliquescents, l'expression de la constante d'équilibre est beaucoup plus complexe. Bien entendu, elle dépend toujours de la température (et de l'humidité relative), mais cette fois aussi de la solubilité des aérosols de nitrate d'ammonium (S), et du pH de la solution :

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{118,87 - \frac{24084}{T} - 6,025 \times \text{LOG}(T)} \right)} \times \left(P_1 - P_2 \times (1 - A) + P_3 \times (1 - A)^2 \times (1 - A)^{1,75} \right)$$

$$PH = 1 - \frac{1,4861}{MOLA} \times \left(CO - 2 \times \text{LOG}(CO) - \frac{1}{CO} \right),$$

$$S = e^{\left(\frac{9,771 - \frac{1935}{T}} \right)},$$

$$CO = 1 + 0,925 \times \sqrt{S}, \quad \text{CO 'coefficient osmotique'}$$

$$A = e^{\left(\frac{-2 \times MOLA \times PH}{55,51} \right)}$$

Avec :

$$P_1 = e^{\left(-135,94 + \frac{8763}{T} + 19,12 \times \text{LOG}(T) \right)}$$

$$P_1 = e^{\left(-135,94 + \frac{8763}{T} + 19,12 \times \text{LOG}(T) \right)}$$

$$P_3 = e^{\left(-182,61 + \frac{13875}{T} + 24,46 \times \text{LOG}(T) \right)}$$

Cette constante d'équilibre $K_{eq} = P_{NH_3} \times P_{HNO_3}$ permet d'estimer la concentration d'ammoniac à l'équilibre avec HNO_3 . Elle dépend de la température et de l'humidité relative, nous avons utilisé les paramétrisations en fonction de ces deux variables développées par Mozurkewich (1993). Les valeurs de la teneur d'ammoniac en équilibre avec nos types de masses d'air dépendent principalement de la température, et de l'humidité relative. Par exemple, si l'humidité relative est assez grande pour que les aérosols de nitrate d'ammonium ($NH_4NO_3^{aerosol}$) soient déliquescents, alors ces aérosols pompent beaucoup plus de HNO_3 et de NH_3 que les autres aérosols, et ces deux derniers composés peuvent voir leur concentration en phase gazeuse considérablement diminuer.

Il faut cependant noter que la mise à l'équilibre gaz-aérosol est relativement lente. Les calculs réalisés avec le modèle suggèrent un temps de mise à l'équilibre allant jusqu'à 2 jours en condition de panache de feu, et allant jusqu'à environ 5 jours en condition de bruit de fond (cette différence est due à des valeurs différentes de la surface d'aérosol disponible). La Figure 4.37 ci-dessous illustre le fait qu'en présence d'acide nitrique, l'ammoniac s'équilibre avec le nitrate d'ammonium aérosol. Dans les conditions des panaches de feux échantillonnés durant la campagne ABLE-3B, nous avons obtenu un état d'équilibre en seulement 10h00, avec une concentration initiale d' NH_3 de 45 ppt, laquelle est déjà proche de l'équilibre. Ensuite, une fois l'équilibre atteint, les concentrations d'ammoniac, d'acide nitrique et de

nitrate d'ammonium continuent à évoluer car ces composés participent à d'autres réactions chimiques :

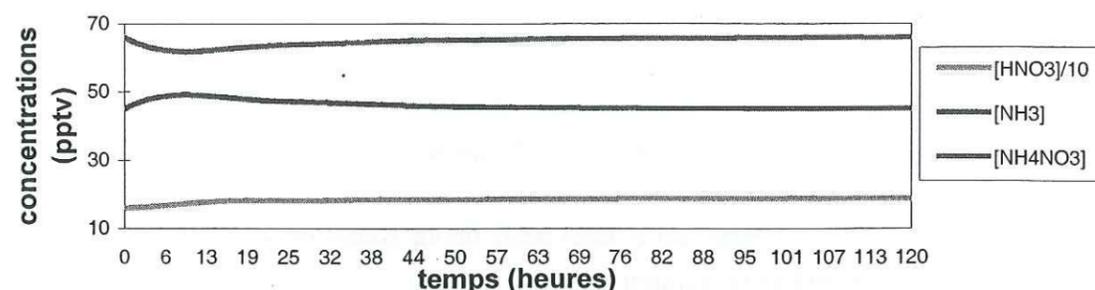


Figure 4.37. Mise à l'équilibre de l'acide nitrique, de l'ammoniac et du nitrate d'ammonium aérosole en fonction du temps, dans un panache de feu. Les conditions initiales sont définies par ABLE-3B.

4.4 LES MODIFICATIONS DU SCHEMA REACTIONNEL

Rappelons que le modèle utilisé pour ce travail comprenait à l'origine deux tables de réactions chimiques. La première (Madronich et Calvert, 1990), comporte près de 5000 réactions décrivant explicitement la chimie de nombreux hydrocarbures. Malheureusement, ce mécanisme et ses constantes cinétiques n'ont pas été mis à jour et on peut noter par exemple que les deux produits de réaction pris en compte pour la réaction de l'isoprène avec le radical hydroxyle ne sont plus considérés à ce jour comme les produits dominants de cette réaction. C'est pourquoi cette étude a été basée sur le second mécanisme (Grégoire et al., 1994), qui décrit la chimie en phase gazeuse de manière simplifiée (26 réactions), les transferts gaz-liquide de 11 espèces et comporte 11 réactions en phase aqueuse. Ce mécanisme a été mis à jour et élargi. Finalement, la chimie de l'éthène, du propène et de l'isoprène d'un modèle plus récent (Saunders et al., 1997 ; Jenkin et al., 1997) y a été introduite.

4.4.1 Mise à jour et élargissement du mécanisme en phase gaz de Grégoire et al. (1994)

La nécessité de prendre en compte la dégradation des acides carboxyliques et de l'ammoniac, ainsi que l'importance du PAN (nitrate de peroxy-acétyle) et de l'acétone pour la capacité oxydante de la troposphère libre à haute latitude Nord (Singh et al., 1994a ; Singh et al., 1994b), nous ont rapidement conduit à modifier le mécanisme de Grégoire et al. (1994), et à mettre à jour ses constantes cinétiques par rapport à des bases de données récentes (DeMore, 1997 ; Atkinson et al., 1997 ; Atkinson, 1997).

N°	Réaction	Constante cinétique
<i>Oxygènes impairs</i>		
G1	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^3P)$	J_1 (e, f, a)
G2	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$	J_2 (e, f, a)
G3	$O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M$	$K_0 = 6 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2.3}$ (a)
G4	$O_2 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O(^3P)$	$4 \cdot 10^{-11} \exp(-70 \Delta T)$ (a)
G5	$N_2 + O(^1D) \rightarrow N_2 + O(^3P)$	$2.6 \cdot 10^{-11} \exp(-110 \Delta T)$ (a)
<i>Hydrogènes impairs</i>		
G6	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2 OH$	$2.2 \cdot 10^{-11}$ (a)
G7	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$6.8 \cdot 10^{-14} \exp(940 \Delta T)$ (a)
G8	$O_3 + HO_2 \rightarrow HO + 2 O_2$	$2.0 \cdot 10^{-15} \exp(500 \Delta T)$ (a)
G9	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1.7 \cdot 10^{-12} \exp(-600 \Delta T) \times F$ (a)
G10	$HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	$4.9 \cdot 10^{-32} \exp(-1000 \Delta T) \times F$ (a)
G11	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 OH$	J_3 (a)

<i>Hydrogènes impairs</i>		
G12	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.7 \cdot 10^{-12} \exp(160 \Delta T)$ (a)
G13	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$1.9 \cdot 10^{-12} \exp(240 \Delta T)$ (a)
G14	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$K_0 = 6.2 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-1.0}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 2.6 \cdot 10^{-11}$ (a)
G15	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$1.1 \cdot 10^{-10} \exp(-250 \Delta T)$ (a)
<i>Oxydes d'azote</i>		
G16	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.8 \cdot 10^{-14} \exp(1400 \Delta T)$ (a)
G17	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$8.1 \cdot 10^{-12} \exp(-250 \Delta T)$ (a)
G18	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^3P)$	J_4 (a, f)
G19	$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	$K_0 = 2.5 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-4.4}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 1.6 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-1.7}$ (a)
G20	$HNO_3 + hv \rightarrow NO_2 + OH$	J_5 (g)
G21	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$K_a + K_c M / (1 + K_c M / K_b)$ (a)
G22	$HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HNO_4 + M$	$K_0 = 1.8 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-3.2}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 4.7 \cdot 10^{-12} (T/300)^{-1.4}$ (a)
G23	$HNO_4 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	$K_{eq} = 1.6 \cdot 10^{-11} \exp(-10900 \Delta T)$ (a)
G24	$HNO_4 + hv \rightarrow HO_2 + NO_2$	J_6 (a)
G25	$HNO_4 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$	$4.6 \cdot 10^{-12} \exp(-380 \Delta T)$ (a)
G26	$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	J_7 (a, h, i)
G27	$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	J_8 (a, h, i)
G28	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$3.2 \cdot 10^{-17} \exp(2450 \Delta T)$ (a)
G29	$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$2.6 \cdot 10^{-11} \exp(-170 \Delta T)$ (a)
G30	$NO_3 + NO_3 \rightarrow 2 NO_2 + O_2$	$2.3 \cdot 10^{-16} \exp(2450 \Delta T)$ (a)
G31	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$	$6.6 \cdot 10^{-16} \exp(1260 \Delta T)$ (a)
G32	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$3.5 \cdot 10^{-12}$ (a)
G33	$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$K_0 = 2.2 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-3.9}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 1.5 \cdot 10^{-12} (T/300)^{-0.7}$ (a)
G34	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_3 + NO_2 + M$	$K_{eq} = 2.9 \cdot 10^{-11} \exp(-11000 \Delta T)$ (a)
G35	$N_2O_5 + hv \rightarrow NO_3 + NO + O(^3P)$	J_9 (a, h)
G36	$N_2O_5 + hv \rightarrow NO_3 + NO_2$	J_{10} (a, h)
G37	$OH + NO + M \rightarrow HNO_2 + M$	$K_0 = 7.0 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-2.6}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 3.6 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-0.1}$ (a)
G38	$HNO_2 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$4.5 \cdot 10^{-12} \exp(390 \Delta T)$ (a)
G39	$HNO_2 + hv \rightarrow OH + NO$	J_{11} (a)
<i>Méthane</i>		
G40	$CH_4 + OH (+O_2) \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$2.8 \cdot 10^{-14} T^{0.667} \exp(-1575/T)$ (a)
G41	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$5.6 \cdot 10^{-12} \exp(-800 \Delta T)$ (a)
G42	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$7.7 \cdot 10^{-12} \exp(-280 \Delta T)$ (a)
G43	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2 CH_3O$	$4.7 \cdot 10^{-13} \exp(-190 \Delta T) \times \alpha_1$ (a)
G44	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + CH_3OH$	$4.7 \cdot 10^{-13} \exp(-190 \Delta T) (1 - \alpha_1)$ (a)
G45	$CH_3O_2 + NO_2 + M \rightarrow CH_3O_2NO_2 + M$	$K_0 = 1.5 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-4.0}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 6.5 \cdot 10^{-12} (T/300)^{-2.0}$ (a)
G46	$CH_3O_2NO_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + NO_2 + M$	$K_{eq} = 2.7 \cdot 10^{-12} \exp(-11200 \Delta T)$ (a)
G47	$CH_3OH + OH (+O_2) \rightarrow CH_2O + HO_2 + H_2O$	$8.9 \cdot 10^{-13} \exp(600 \Delta T)$ (a)
G48	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$1.9 \cdot 10^{-15} \exp(900 \Delta T)$ (a)
G49	$CH_3O + NO_2 \rightarrow CH_2O + HNO_2$	$2.0 \cdot 10^{-13} \exp(1200 \Delta T)$ (a)
G50	$CH_3O + NO_2 + M \rightarrow CH_3ONO_2 + M$	$K_0 = 1.1 \cdot 10^{-28} (T/300)^{-4.0}$, $F_c = 0.6$ $K_\infty = 1.6 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-1.0}$ (a)
G51	$CH_3ONO_2 + hv \rightarrow CH_3O + NO_2$	J_{12} (j)
G52	$CH_3ONO_2 + OH \rightarrow CH_2O + NO_2$	$2.4 \cdot 10^{-14} \exp(890 \Delta T)$ (a)
G53	$CH_3OOH + hv \rightarrow CH_3O + OH$	J_{13} (b)
G54	$CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$3.6 \cdot 10^{-12} \exp(-190 \Delta T)$ (b)
G55	$CH_3OOH + OH \rightarrow CH_2O + OH + H_2O$	$1.9 \cdot 10^{-12} \exp(-190 \Delta T)$ (b)
G56	$CH_2O + hv (+2O_2) \rightarrow 2 HO_2 + CO$	J_{14} (a, h)
G57	$CH_2O + hv \rightarrow CO + H_2$	J_{15} (a, h)
G58	$CH_2O + OH (+O_2) \rightarrow HO_2 + CO + H_2O$	$1.0 \cdot 10^{-11}$ (a)

	<i>Méthane</i>	
G59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{O}_2$	$5.0 \cdot 10^{-14} \exp(-600 \Delta T)$ (a)
G60	$\text{HOCH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.5 \cdot 10^2 \exp(7000 \Delta T)$ (b)
G61	$\text{HOCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{-11} \exp(-2300 \Delta T)$ (b)
G62	$\text{HOCH}_2\text{O}_2 + \text{HOCH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{OH} + \text{O}_2$	$5.5 \cdot 10^{-12}$ (b)
G63	$\text{CO} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$1.5 \cdot 10^{-13} \times (1+0.6P_{\text{atm}})$ (a)
	<i>Nitrate de peroxy-acétyle (PAN)</i>	
G64	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	J_{16} (k)
G65	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$K_0=1.1 \cdot 10^{-20} \exp(12100\Delta T)$, $F_c=0.3$ $K_\infty=3.8 \cdot 10^{-4} \exp(13830 \Delta T)$ (b)
G66	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 + \text{M}$	$K_0=2.7 \cdot 10^{-28} (T/300)^{-7.1}$, $F_c=0.3$ $K_\infty=1.2 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-0.9}$ (b)
G67	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$1.8 \cdot 10^{-11} \exp(-360 \Delta T)$ (a)
G68	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{O}_2$	$1.3 \cdot 10^{-11} \exp(-1000 \Delta T)/(1+1/\alpha_2)$ (a)
G69	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_3$	$1.3 \cdot 10^{-11} \exp(-1000 \Delta T)/(1+\alpha_2)$ (a)
G70	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2$	$1.1 \cdot 10^{-11} \exp(-640 \Delta T)/(1+1/\alpha_3)$ (a)
G71	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.1 \cdot 10^{-11} \exp(-640 \Delta T)/(1+\alpha_3)$ (a)
G72	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 (+\text{O}_2) \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2 + 2 \text{CO}_2$	$1.5 \cdot 10^{-11} \exp(-500 \Delta T)$ (a)
G73	$\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3.7 \cdot 10^{-12}$ (m)
G74	$\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	J_{17} (supposé égal à J_{13})
	<i>Autres réactions</i>	
G75	$\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3 + \text{M}$	$K_0=3.0 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-3.3}$, $F_c=0.6$ $K_\infty=1.5 \cdot 10^{-12}$ (a)
G76	$\text{HCOOH} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$ (a)
G77	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.0 \cdot 10^{-13} \exp(-200 \Delta T)$ (a)
G78	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.6 \cdot 10^{-13} \exp(710 \Delta T)$ (a)
	<i>Acétone</i>	
G79	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{h}\nu (+2\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2$	J_{18} (b,l)
G80	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \cdot 10^{-13} \exp(685 \Delta T)$ (a)
G81	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{NO} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$5.3 \cdot 10^{-12} \exp(-180 \Delta T)$ (m)
G82	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	$9.0 \cdot 10^{-12}$ (b)
G83	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{O}_2$	$1.9 \cdot 10^{-12}$ (b)
G84	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	$7.6 \cdot 10^{-13}$ (b)
G85	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.14 \cdot 10^{-12}$ (b)
G86	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{-12}$ (b)
G87	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$2.5 \cdot 10^{-12}$ (b)
G88	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{-12}$ (b)
G89	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 (+\text{O}_2) \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CO}_3 + 2 \text{CH}_2\text{O}$	$6.0 \cdot 10^{-12}$ (b)
G90	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OOH} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	J_{19} (supposé égal à J_{13})
G91	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	supposé égal à G54 (m)
G92	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8.4 \cdot 10^{-12}$ (m)
G93	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	J_{20} (supposé égal à J_{18})
G94	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$ (b)
G95	$\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{h}\nu (+2\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	J_{21} (h)
G96	$\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$ (b)

Table 1 : Mécanisme chimique en phase gaz (hors chimie des alcènes) ; $\Delta T=(1/298-1/T)$, $F=1+P_{\text{H}_2\text{O}} \times 1.4 \cdot 10^{21} \cdot \exp(2200/T)$; $K_a=7.2 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(785/T)$, $K_b=4.1 \cdot 10^{-16} \cdot \exp(1440/T)$, $K_c=1.9 \cdot 10^{-33} \cdot \exp(725/T)$, $\alpha_1=1/(1+\exp(1130/T)/19)$, $\alpha_2=330 \cdot \exp(-1430/T)$, $\alpha_3=3.3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3820/T)$. Références : a- DeMore et al., 1997 b- Atkinson et al., 1997 c- Atkinson, 1997 d- WMO, 1986, e- Molina et Molina, 1986 f- Gardner et al., 1987 g- Burkholder et al., 1993 h- Madronich, TUV4.0 : modèle disponible sur <http://acd.ucar.edu/models/open/TUV4.0> i- Graham et Johnston, 1978, j- Talukdar et al., 1997 k- Talukdar et al., 1995 ; l- McKeen et al., 1997 ; m-Jenkin et al., 1997, Saunders et al., 1997.

Si la table de réactions chimiques du modèle de Madronich et Calvert (1990) n'a pas été mise à jour récemment, Sasha Madronich a développé et mis à jour le code photochimique du modèle (Madronich et Flocke, 1998, <http://acd.ucar.edu/models/open/TUV4.0>). Pour ce travail, une version test de TUV4.0 (disponible en avril 98) a été utilisée. Elle a dû pour cela

être adaptée au modèle chimique, en particulier le calcul du flux actinique a été séparé de celui des coefficients de photodissociation, et les conditions de simulation ont été adaptées aux conditions géographiques de cette étude (voir chapitre 5). En sortie, le programme écrit les coefficients de photodissociation du mécanisme chimique toutes les 15 minutes pendant un cycle diurne.

Beaucoup des constantes cinétiques de la Table 1 sont disponibles dans les deux bases de données évaluées utilisées (DeMore et al., 1997 ; Atkinson et al., 1997). Deux mécanismes ont été établis, privilégiant l'une ou l'autre de ces bases de données. Les différences entre les résultats de ces deux mécanismes (voir paragraphe 5.2) proviennent essentiellement des réactions G19, G54-55 et G65-66. Le mécanisme de la Table 1 privilégie la base de données de DeMore et al., 1997, sauf pour les réactions G54-55 et G65-66 (pour assurer la cohérence avec le mécanisme utilisé pour la chimie des alcènes, qui attribue ces constantes cinétiques à des composés organiques de fonctionnalité similaire).

4.4.2 Ajout de la chimie des alcènes de Saunderson et al. (1997)

La chimie des hydrocarbures non méthaniques (NMHCs) joue un rôle important sur la capacité oxydante de l'atmosphère et représente une source atmosphérique d'acides carboxyliques. C'est pourquoi il est nécessaire d'en évaluer l'impact dans ce travail. Les mesures de NMHCs réalisées au cours de la campagne ABLE-3B (Blake et al., 1994 ; Wolfsy et al., 1994) montrent que les composés les plus importants par leur abondance et leur réactivité sont l'isoprène, le propène et l'éthène. Nous avons modélisé l'oxydation de ces composés en utilisant le mécanisme réactionnel du modèle « MCM2.0 » (Jenkin et al., 1997 ; Saunders et al., 1997, <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/main.html>). Notons que les niveaux de concentration en terpènes n'ont pas été mesurés au cours de la campagne ABLE-3B, et leur oxydation n'est pas prise en compte dans le schéma réactionnel du MCM. Pourtant, ces composés sont fortement émis par les forêts boréales.

Le mécanisme réactionnel du modèle « MCM2.0 » est presque totalement explicite : seules les réactions entre radicaux peroxy sont représentées de manière simplifiée. Une description détaillée de ce mécanisme a été publiée (Jenkin et al., 1997). La réactivité des intermédiaires réactionnels de l'oxydation des hydrocarbures n'est connue que de manière incomplète - beaucoup des constantes cinétiques en jeu sont estimées à partir de réactions connues pour des composés de fonctionnalité similaire. La chimie des alcènes est initiée par leurs réactions avec OH , O_3 et NO_3 (je ne décrirai pas ici la chimie nocturne de NO_3 qui intervient très peu aux hautes latitudes en été).

La réaction des alcènes avec OH , suivie rapidement de l'addition d'une molécule d'oxygène conduit à la formation de radicaux peroxy (RO_2) qui comprennent également une fonction alcool. Dans le cas de l'isoprène, 6 radicaux RO_2 différents sont formés, et le MCM ne prend en compte que les 4 plus importants. Ces radicaux peuvent réagir avec NO pour former un radical oxyle (RO , qui se décompose pour former un carbonyle) ou un nitrate (RONO_2), avec HO_2 pour former un hydroperoxyde (ROOH), un alcool (ROH) ou un carbonyle (RO), avec NO_3 , ou entre eux ($\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2$). Ces dernières réactions, dites « de

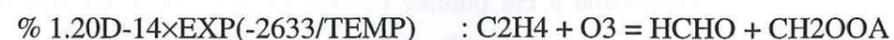
permutation » conduisent à la formation de radicaux oxyles et d'alcools. Le réactant $R'O_2$ est représenté sous forme d'un seul radical « générique » dont la concentration est égale à la somme des concentrations des radicaux RO_2 et RO_3 présents dans le schéma réactionnel.

La réaction des alcènes avec l'ozone conduit pour sa part à la formation d'un aldéhyde ou d'une cétone, et d'un bi-radical de Criegee excité (la formation d'oxiranes par réaction de l'isoprène avec O_3 est négligée). La chimie des bi-radicaux de Criegee est complexe et mal quantifiée. Dans le modèle « MCM2.0 », les bi-radicaux de Criegee excités peuvent se stabiliser (par collision avec une molécule d'air) ou se décomposer par plusieurs voies réactionnelles qui conduisent à la formation d'hydrocarbures, de carbonyles, et de radicaux peroxy ou acyle-peroxy (RO_3). Les bi-radicaux de Criegee stabilisés peuvent réagir avec SO_2 , CO , NO , NO_2 et H_2O pour former un carbonyle, une autre voie de réaction avec l'eau conduit à la formation d'un acide carboxylique.

Cette réaction des bi-radicaux de Criegee avec l'eau conduit à la production d'acide formique pour les trois alcènes considérés, et à la production d'acide acétique pour le propène. Ce processus s'ajoute au processus de production d'acide acétique par réaction du radical CH_3CO_3 avec le radical HO_2 ou un radical peroxy (voir par exemple les réactions G69 et G71 de la Table 1), qui intervient dans l'oxydation du propène, de l'isoprène et de l'acétone, ainsi que dans la chimie du PAN).

Les produits de dégradation des alcènes ci-dessus continuent de s'oxyder. Je mentionnerai seulement que les aldéhydes, les cétones, les hydroperoxydes, les acides percarboxyliques ($R(O)OOH$) et les nitrates organiques peuvent être photodissociés. Ceci nous a conduit à ajouter au code photochimique les photolyses de la 2-butanone, l'isobutyraldéhyde et la n-butyraldéhyde (Martinez et al., 1992); du biacétyle (Plum et al., 1983); de l' α -nitrooxyacétone (Barnes et al., 1993); de la méthacroléine et la méthyle vinyle cétone (Raber et Moortgaat, 1996).

Le modèle « MCM2.0 » est conçu pour être utilisé avec le logiciel « FACSIMILE », une réaction chimique y est représentée sous la forme suivante :



Dans le modèle de Madronich et Calvert (1990), cette réaction est représentée :

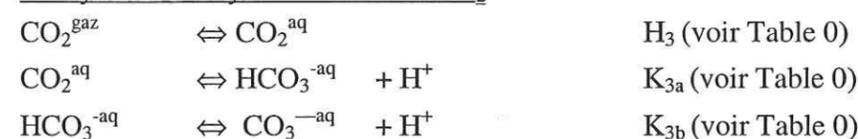


Les noms d'espèces chimiques sont codés avec 1 à 12 caractères, alors qu'il ne comportent qu'au plus 4 caractères dans le modèle de Madronich et Calvert (1990). La correspondance des dictionnaires de noms d'espèces chimiques des 2 modèles a donc dû être établie manuellement. L'écriture de programmes fortran a permis de rendre la conversion du format de la table de réactions du « MCM2.0 » quasi-automatique. Les schémas d'oxydation du propène, de l'isoprène et de l'éthène comportent respectivement 104, 379 et 48 réactions qui sont décrites en Annexe.

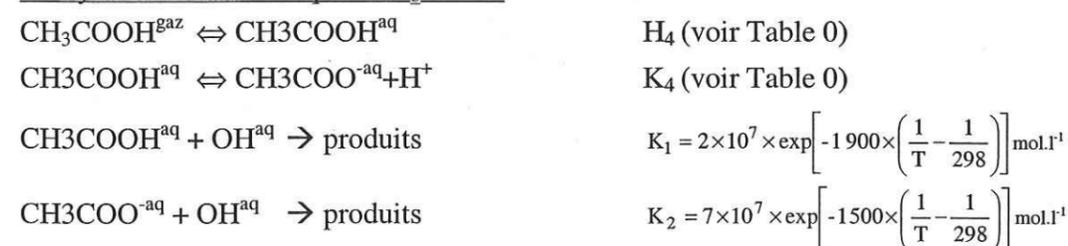
4.4.3 Modification des transferts de phase et de la chimie aqueuse

Initialement, la chimie aqueuse de l'acide acétique (CH_3COOH) et de l'ammoniaque (NH_3) n'était pas traitée. Nous avons ajouté au mécanisme chimique les réactions essentielles de leur cycle. Nous avons aussi dû ajouter la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) qui joue un rôle significatif sur la valeur du pH des gouttelettes d'eau nuageuses.

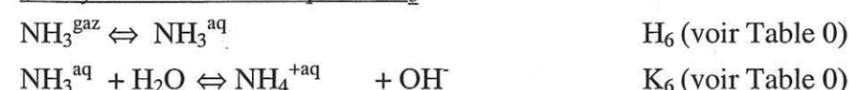
.Le cycle du dioxyde de carbone : CO_2



.Le cycle de l'acide acétique : CH_3COOH



.Le cycle de l'ammoniaque : NH_3



5 TESTS DE VALIDATION

Toutes les modifications apportées au modèle ont, bien sûr, été testées. Voici les principales vérifications qui ont été effectuées.

5.1 VALIDATION DU CALCUL DES PH

5.1.1 Comparaison avec des pH à l'équilibre de Henry publiés

Dans le but de valider le code de calcul des pH, les résultats du modèle ont été comparés à des données publiées de pH à l'équilibre de Henry (Charlson et Rodhe, 1982; Warneck, 1986). Pour ces tests, seuls les transferts de phase et les équilibres acide-base sont pris en compte (les réactions chimiques en phase gaz et liquide ont été exclues du mécanisme). L'écart maximum obtenu entre pH publié et pH calculé est de 0,11 (Tableau 4.21 et Tableau 4.22). Cette différence est attribuable au fait que les constantes de Henry utilisées dans le modèle ne sont pas exactement identiques à celles utilisées par Charlson et Rodhe (1982) ou Warneck (1986).

Espèces	CO_2	CO_2+SO_2	$CO_2+SO_2+NH_3$	$CO_2+SO_2+NH_3+H_2SO_4$
pH Charlson et Rodhe (1982)	5,6	5,5	6,2	4,6
pH calculé	5,67	5,56	6,33*	4,57*
Temps de mise à l'équilibre du pH (s)	$3,2 \cdot 10^{-5}$	5,5	33	39

Tableau 4.21. Comparaison des pH à l'équilibre de Henry calculés avec le modèle à ceux publiés par Charlson et Rodhe (1982). Les conditions de calcul sont les suivantes : $T = 278 \text{ K}$, $L = 5 \times 10^{-7} \text{ l d'eau/l d'air}$, $[CO_2] = 340 \text{ ppmv}$, $[SO_2] = 100 \text{ pptv}$, $[NH_3] = 270 \text{ pptv}$, $[H_2SO_4]^{aer} = 370 \text{ pptv}$. Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (supérieurs à 10 secondes).

Remarquons que les dernières conditions de calcul proposées par Charlson et Rodhe (1982) mettent en jeu une espèce aérosol (voir quatrième colonne du Tableau 4.21), que nous avons considérée comme dissoute et ionisée « instantanément » (voir paragraphe 4.3). Le bon accord des pH à l'équilibre obtenus valide notre implémentation de la dissolution totale des aérosols. Des résultats également satisfaisants ont été obtenus en comparant les résultats du modèle à ceux de Warneck (1986) en présence de $\text{NH}_4\text{HSO}_4^{\text{aer}}$.

$\text{SO}_2 + \text{CO}_2$	L	$\text{SO}_2=10^{-11}$	$\text{SO}_2=10^{-10}$	$\text{SO}_2=10^{-9}$	$\text{SO}_2=10^{-8}$	$\text{SO}_2=10^{-7}$
<i>pH Warneck (1986)</i>		5,61	5,49	5,14	4,66	4,16
pH calculé	10^{-7}	5,61	5,52	5,21	4,74	4,24
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		3,4 s	4,3 s	1,9 s	0,63 s	0,19 s
<i>pH Warneck (1986)</i>		5,61	5,52	5,16	4,67	4,16
pH calculé	10^{-6}	5,62	5,54	5,23	4,75	4,25
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		2,3 s	3,5 s	1,9 s	0,62 s	0,19 s
$\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$	L	$\text{SO}_2=10^{-11}$	$\text{SO}_2=10^{-10}$	$\text{SO}_2=10^{-9}$	$\text{SO}_2=10^{-8}$	$\text{SO}_2=10^{-7}$
<i>pH Warneck (1986)</i>		6,97	6,85	6,43	5,77	4,90
pH calculé	10^{-7}	6,97**	6,87**	6,49	5,88*	5,05*
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		58 s	78 s	48 s	118 s	392 s
<i>pH Warneck (1986)</i>		6,71	6,66	6,16	5,04	4,29
pH calculé	10^{-6}	6,71**	6,66*	6,21	5,17*	4,39
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		14 s	13 s	17 s	21 s	18 s
$\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$	L	$\text{HNO}_3=10^{-11}$	$\text{HNO}_3=10^{-10}$	$\text{HNO}_3=10^{-9}$	$\text{HNO}_3=10^{-8}$	$\text{HNO}_3=10^{-7}$
<i>pH Warneck (1986)</i>		5,30	4,42	3,42	2,42	1,42
pH calculé	10^{-7}	5,30	4,42	3,42	2,42	1,42
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		212 s	230 s	230 s	230 s	230 s
<i>pH Warneck (1986)</i>		5,59	5,30	4,42	3,42	2,42
pH calculé	10^{-6}	5,59	5,30	4,42	3,42	2,42
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		14 s	22 s	23 s	23 s	23 s
$\text{HNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{NH}_3$	L	$\text{HNO}_3=10^{-11}$	$\text{HNO}_3=10^{-10}$	$\text{HNO}_3=10^{-9}$	$\text{HNO}_3=10^{-8}$	$\text{HNO}_3=10^{-7}$
<i>pH Warneck (1986)</i>		6,42	6,35	4,84	2,46	1,42
pH calculé	10^{-7}	6,48*	6,41*	4,79	2,46	1,42
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		56 s	156 s	260 s	230 s	230 s
<i>pH Warneck (1986)</i>		6,15	6,09	5,17	3,46	2,42
pH calculé	10^{-6}	6,21	6,15	5,22	3,46	2,42
$T_{\text{eq}}(\text{pH})$		17 s	17 s	23 s	24 s	50 s

Tableau 4.22. Comparaison des pH à l'équilibre de Henry calculés avec le modèle à ceux publiés par Warneck (1986). Les conditions de calcul sont les suivantes : $T = 283 \text{ K}$, $L = 1 \times 10^{-7}$ ou $1 \times 10^{-6} \text{ l d'eau/l d'air}$, $[\text{CO}_2] = 330 \text{ ppmv}$, $[\text{SO}_2] = [\text{NH}_3] = [\text{HNO}_3] = 1 \text{ ppbv}$ (lorsque des concentrations différentes sont utilisées pour SO_2 ou HNO_3 , elles sont indiquées dans la table). Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (* : supérieurs à 10 secondes, ** : supérieurs à 1 minute).

Les temps de calcul usuels, pour une simulation d'une durée de 1000 secondes sont de l'ordre de 4 secondes CPU sur station HP 700, et sont proches des durées de simulation à pH fixe. Le temps de calcul du pH est donc généralement faible par rapport au temps de calcul des transferts de phase. Cependant, certains calculs donnent lieu à des durées de simulation anormalement élevées, liés à des oscillations de faible amplitude du pH (voir paragraphe 4.1). Les résultats marqués d'une étoile dans le Tableau 4.21 et le Tableau 4.22 correspondent à des durées de simulation supérieures à 10 secondes, ceux marqués de deux étoiles à des durées de simulation supérieures à une minute ; ces calculs mettent tous en jeu l'ammoniac et les temps de calcul les plus longs sont obtenus pour des pH proches de la neutralité.

Les temps de mise à l'équilibre du pH obtenus sont extrêmement variables : $3.2 \cdot 10^{-5}$ à 392 secondes. Pour tenter de comprendre ces résultats, nous avons estimé les temps de mise à l'équilibre de Henry des différentes espèces modélisées.

5.1.2 Temps de mise à l'équilibre de Henry

Nous avons vu au paragraphe 3.3.2 que les transferts gaz-liquide peuvent être représentés comme :

$$X_{\text{gaz}} \rightarrow X_{\text{aq}} : K_1 = \left(\frac{a^2}{3Dg} + \frac{4a}{3\alpha V} \right)^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)},$$

$$X_{\text{aq}} \rightarrow X_{\text{gaz}} : K_2 = K_1 / H_{\text{eff}}$$

Les vitesses de transfert de phase dépendent du pH par le biais de la constante de Henry effective. La dérivée de la concentration de X_{gaz} s'écrit :

$$d[X_{\text{gaz}}]/dt = K_2[X_{\text{aq}}] - K_1[X_{\text{gaz}}] \quad (1)$$

Soit X_0 la concentration initiale de l'espèce X, la conservation de la masse s'écrit :

$$[X_0] = [X_{\text{gaz}}](t=0) = [X_{\text{gaz}}](t) + [X_{\text{aq}}](t)$$

L'équation (X) peut donc s'écrire : $d[X_{\text{gaz}}]/dt = K_2[X_0] - (K_1 + K_2)[X_{\text{gaz}}]$, soit encore :

$$d[X_{\text{gaz}}] / (K_2[X_0] - (K_1 + K_2)[X_{\text{gaz}}]) = dt$$

Le membre de gauche est du type $dX/(a+bX)$ et s'intègre en $(1/b) \ln(a+bX)$, on en déduit :

$$[X_{\text{gaz}}] = [X_0] (K_2 + K_1 \exp(-(K_1 + K_2)t)) / (K_1 + K_2) \quad (2)$$

La concentration $[X_{\text{gaz}}]$ à l'équilibre est telle que $d[X_{\text{gaz}}]/dt = 0$, on en déduit :

$$[X_{\text{gaz}}]_{\text{eq}} = [X_0] K_2 / (K_1 + K_2) \quad (3)$$

D'après l'équation (2), le temps de mise à l'équilibre de Henry est infini. On peut cependant définir un faible écart à l'équilibre ϵ tel que $[X_{\text{aq}}]/[X_{\text{gaz}}] = [X_{\text{aq}}]_{\text{eq}}/[X_{\text{gaz}}]_{\text{eq}}(1-\epsilon)$. En utilisant les équations (2) et (3), on obtient l'expression du temps mis pour atteindre ce faible écart à l'équilibre de Henry :

$$t_{\epsilon} = \ln[(K_2 + K_1(1-\epsilon)) / (K_2\epsilon)] / (K_1 + K_2)$$

Les résultats obtenus pour les espèces que nous avons modélisées sont synthétisés dans le Tableau 4.23.

$L = 1 \times 10^{-6}$	CO_2	NH_3	HNO_3	SO_2	HCOOH	CH_3COOH	HO_2
pH = 1	$1,34 \cdot 10^{-5}$	61,4	41,8	$6,41 \cdot 10^{-4}$	5,65	4,17	1,49
pH = 2	$1,34 \cdot 10^{-5}$	53,2	50,4	$1,50 \cdot 10^{-3}$	5,71	4,17	1,49
pH = 3	$1,34 \cdot 10^{-5}$	45,0	59,1	$1,01 \cdot 10^{-2}$	6,32	4,22	1,54
pH = 4	$1,34 \cdot 10^{-5}$	36,8	67,8	$9,53 \cdot 10^{-2}$	10,4	4,70	1,95
pH = 5	$1,39 \cdot 10^{-5}$	28,4	76,4	0,908	19,8	8,17	5,14
pH = 6	$1,83 \cdot 10^{-5}$	19,4	85,1	6,53	29,0	17,7	14,8
pH = 7	$6,27 \cdot 10^{-5}$	8,7	93,8	20,4	37,7	27,4	24,8

$L = 1 \times 10^{-7}$	CO ₂	NH ₃	HNO ₃	SO ₂	HCOOH	CH ₃ COOH	HO ₂
pH = 1	1,34 10 ⁻⁵	532.	330.	6,41 10 ⁻⁴	7,99	5,33	1,62
pH = 2	1,34 10 ⁻⁵	450.	417.	1,50 10 ⁻³	8,12	5,34	1,63
pH = 3	1,34 10 ⁻⁵	368.	504.	1,01 10 ⁻²	9,37	5,42	1,68
pH = 4	1,34 10 ⁻⁵	284.	591.	9,58 10 ⁻²	20,9	6,21	2,19
pH = 5	1,39 10 ⁻⁵	194.	678.	0,955	85,4	13,7	7,06
pH = 6	1,83 10 ⁻⁵	87.	764.	9,74	196.	63,8	43,6
pH = 7	6,27 10 ⁻⁵	16.	851.	90,0	290.	174	147.

Tableau 4.23. Temps de mise à l'équilibre de Henry des gaz modélisés (en secondes). Les conditions de calcul sont les suivantes : $\epsilon = 5.10^{-2}$, $T = 283$ K, $a = 10^{-3}$ cm, $D_g = 0,1$ cm²s⁻¹, $\alpha = 0,1$.

Si les résultats ci-dessus valident la fourchette de temps de mise à l'équilibre du pH obtenue précédemment, il faut noter que les temps de mise à l'équilibre de Henry des différents gaz du Tableau 4.23 et les temps de mise à l'équilibre du pH (Tableau 4.21 et Tableau 4.22) ne sont pas directement comparables pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les critères de convergence sont de nature différente (nous avons choisi $\epsilon = 5.10^{-2}$ pour les différents gaz, et $\Delta pH = 1.10^{-3}$). Par ailleurs, le temps de mise à l'équilibre du pH peut être supérieur à celui d'un gaz donné si la concentration de ce gaz est trop faible pour avoir un impact significatif sur le pH. Finalement, les temps de mise à l'équilibre de Henry des gaz individuels sont calculés à pH fixe dans la table ci-dessus, alors que le pH varie en lien avec la dissolution des différents gaz lorsque l'on modélise la mise à l'équilibre du pH. Ce dernier point est illustré par la Figure 4.38 :

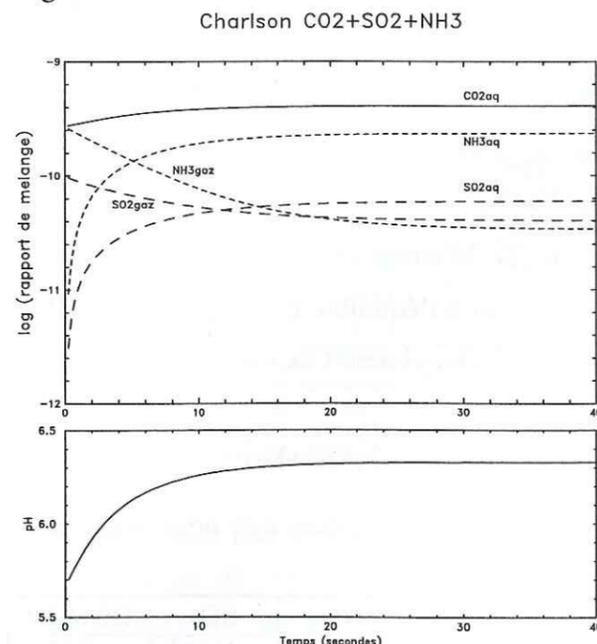


Figure 4.38. Evolution temporelle des concentrations des espèces et du pH, pour les conditions de Charlson et Rodhe (1982). Les conditions de calcul sont les suivantes : $T=278$ K, $L=5 \times 10^{-7}$ l d'eau/l d'air, $[CO_2]=340$ ppmv, $[SO_2]=100$ pptv, $[NH_3]=270$ pptv. La concentration en CO₂ gazeux est constante pendant toute la durée de la simulation ($\log[CO_2]_{gaz} = -3,47$). Les concentrations en phase aqueuse sont les concentrations en « espèces totales » - par exemple $[NH_3]_{tot} = [NH_3]_{aq} + [NH_4^+]_{aq}$.

Les résultats de la Figure 4.38 correspondent à l'exemple fourni par Charlson et Rodhe (1982) : troisième colonne du Tableau 4.21. Au pas de temps de la première impression, l'équilibre de Henry est déjà atteint pour CO₂ et le pH est proche du pH à l'équilibre pour ce gaz. Par la suite, la concentration en CO₂ aqueux n'évolue qu'en réponse aux variations du

pH. Les résultats obtenus pour SO₂ et NH₃ sont également en accord avec leurs temps de mise à l'équilibre de Henry théoriques (17 secondes pour SO₂, 31 secondes pour NH₃), et l'évolution du pH reflète la dissolution de ces gaz. L'accord entre temps de mise à l'équilibre théoriques et résultats du modèle a été vérifié pour tous les calculs du Tableau 4.21 et du Tableau 4.22. Un exemple en est donné dans le Tableau 4.24 :

HNO ₃ + CO ₂ + SO ₂ + NH ₃	L	HNO ₃ =10 ⁻¹¹	HNO ₃ =10 ⁻¹⁰	HNO ₃ =10 ⁻⁹	HNO ₃ =10 ⁻⁸	HNO ₃ =10 ⁻⁷
pH Warneck (1986)		6,42	6,35	4,84	2,46	1,42
pH calculé	10 ⁻⁷	6,48*	6,41*	4,79	2,46	1,42
T _{eq} (pH) (s)		56	156	260	230	230
T _{eq} (CO ₂) théorique (s)		2,84 10 ⁻⁵	2,62 10 ⁻⁵	1,37 10 ⁻⁵	1,34 10 ⁻⁵	1,34 10 ⁻⁵
T _{eq} (CO ₂) modèle (s)		1,49 10 ⁻⁵	1,49 10 ⁻⁵	1,49 10 ⁻⁵	1,49 10 ⁻⁵	1,49 10 ⁻⁵
T _{eq} (SO ₂) théorique (s)		30,1	25,6	0,587	3,31 10 ⁻³	7,98 10 ⁻⁴
T _{eq} (SO ₂) modèle (s)		34,7	31,1	1,44	0,233	7,38 10 ⁻²
T _{eq} (NH ₃) théorique (s)		42,3	47,7	215	412	497
T _{eq} (NH ₃) modèle (s)		39,3	45,7	230	413	498
T _{eq} (HNO ₃) théorique (s)		806	800	659	458	367
T _{eq} (HNO ₃) modèle (s)		812	802	660	460	368

Tableau 4.24. Comparaison des temps de mise à l'équilibre de Henry théoriques et calculés avec le modèle. Les conditions de calcul sont les suivantes (Warneck, 1986): $T=283$ K, $L=1 \times 10^{-7}$ l d'eau/l d'air, $[CO_2]=330$ ppmv, $[SO_2]=[NH_3]=1$ ppbv). Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (supérieurs à 10 secondes).

Les principales différences entre temps de mise à l'équilibre théorique et modélisé de le Tableau 4.24 sont dues au fait que les temps théoriques sont calculés à pH fixe (égal au pH à l'équilibre de Henry) alors que, dans calculs réalisés avec le modèle, le pH varie en lien avec la dissolution des différents gaz (du pH neutre au pH à l'équilibre de Henry). CO₂ étant le gaz qui se dissout le plus vite, le pH au moment où l'équilibre de Henry est atteint pour ce gaz est toujours très proche du pH à l'équilibre pour ce gaz (pH=5.63), c'est pourquoi les temps obtenus avec le modèle sont tous égaux. Les variations du temps de mise à l'équilibre de Henry pour SO₂ en fonction du pH sont très fortes, c'est pourquoi des différences importantes sont observées entre résultats théoriques et résultats du modèle pour HNO₃=10⁻⁹, 10⁻¹⁰ et 10⁻¹¹. Au moment de la mise à l'équilibre de SO₂, les pH modélisés son respectivement de 5.25, 4.64 et 4.1, et les temps de mise à l'équilibre modélisés sont proches des temps théoriques à ces pH (Tableau 4.23).

Les résultats des tests ci-dessus valident donc notre module de calcul d'évolution du pH lié à la dissolution des gaz. Pour terminer, la Figure 4.39 illustre le fait que les temps de mise à l'équilibre de Henry des différents gaz peuvent conduire à des évolutions temporelles du pH fortement non linéaires et de grande amplitude.

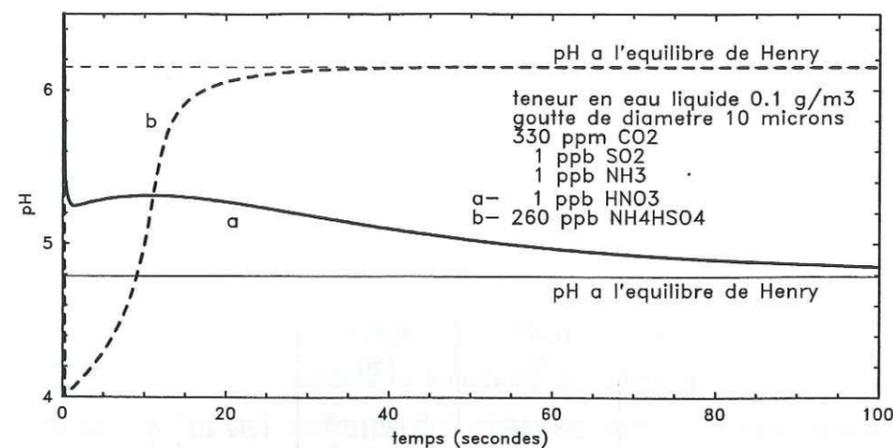


Figure 4.39. Evolution du pH d'une goutte d'eau lors de la dissolution de gaz atmosphériques. Les conditions de calcul proviennent de Warneck (1986). le calcul (b) fait intervenir une espèce aérosol : NH_4HSO_4 . Elle se dissout instantanément, puis la concentration en ammoniac aqueux se rééquilibre avec l'ammoniac en phase gaz.

5.2 VALIDATION DU MECANISME CHIMIQUE

Les différents schémas réactionnels développés au cours de ce travail ont été comparés, ces tests fournissent une validation partielle de notre mécanisme de chimie en phase gaz. Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.4, le mécanisme simplifié de Grégoire et al. (1994) a été étendu (chimie inorganique et chimie du méthane plus complètes, ajout de la chimie du PAN, de l'acétone), puis la chimie de l'éthène, du propène et de l'isoprène du modèle MCM2.0 y ont été ajoutées.

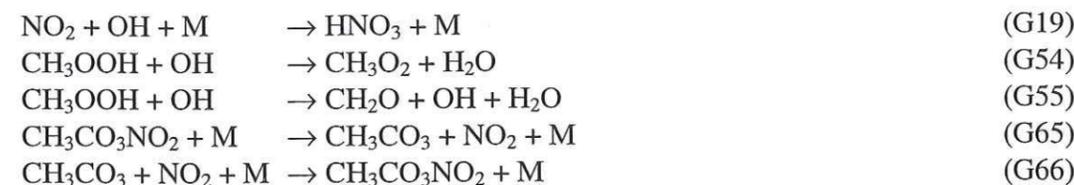
5.2.1 Tests de la chimie inorganique, du méthane, du PAN et de l'acétone

Deux schémas réactionnels correspondant à la Table 1 du paragraphe 4.4 ont été établis, privilégiant l'une ou l'autre des deux bases de données cinétiques de DeMore et al. (1997) ou Atkinson et al. (1997). Dans le but de valider notre procédé de conversion du mécanisme du modèle MCM, le schéma de ce modèle pour la chimie inorganique, du méthane, du PAN et de l'acétone a été comparé aux deux mécanismes ci-dessus. Les principaux résultats obtenus en utilisant les conditions initiales de la campagne ABLE-3B en présence d'un panache de feu (voir chapitre 5) sont présentés dans le Tableau 4.25.

Espèce (ppb)	O ₃	CO	NO+NO ₂	HNO ₃	PAN	OH	HO ₂	H ₂ O ₂	CH ₂ O	HCO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	Acétone
De More	49,9	125	2,32 10 ⁻²	0,219	0,283	1,05 10 ⁻⁴	1,27 10 ⁻²	1,84	0,174	1,53	1,12	12,4
Atkinson	48,5	125	1,65 10 ⁻²	0,221	0,290	1,01 10 ⁻⁴	1,29 10 ⁻²	1,82	0,162	1,50	1,17	12,5
Table X	49,0	125	1,95 10 ⁻²	0,206	0,301	1,03 10 ⁻⁴	1,28 10 ⁻²	1,86	0,168	1,53	1,13	12,4
MCM2.0	49,0	125	1,62 10 ⁻²	0,197	0,314	9,71 10 ⁻⁵	1,28 10 ⁻²	1,80	0,159	1,50	1,15	12,5
RO ₂ explicite	49,2	125	1,78 10 ⁻²	0,202	0,308	9,94 10 ⁻⁵	1,29 10 ⁻²	1,81	0,162	1,50	1,16	12,5

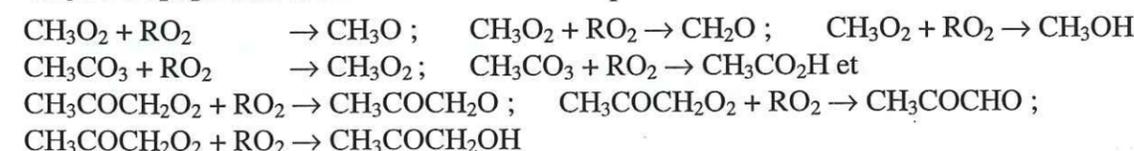
Tableau 4.25. Comparaison de différents schémas réactionnels en phase gaz. Les 3 premiers correspondent à la Table 1 du paragraphe 4.4. Les premiers privilégient la base de données cinétiques de De More et al. (1997), le deuxième privilégie celle de Atkinson et al. (1997). Le troisième est exactement conforme à la Table 1 (qui privilégie De More et al. (1997) sauf pour les réactions G54-55, et G65-66). Le quatrième schéma est celui du modèle MCM2.0, et le dernier reprend ce schéma avec un traitement explicite des réactions entre radicaux peroxy (réactions G43-44, G70-72, et G83-89 de la Table 1).

Les schémas réactionnels du Tableau 4.25 fournissent des résultats cohérents. Les différences entre les deux premiers schémas, qui privilégient respectivement les données de De More et al. (1997) et Atkinson et al. (1997), proviennent essentiellement des réactions suivantes :



Les plus gros écarts de résultats obtenus avec les différents schémas sont observés pour les espèces de la famille NO_y (36% pour NO + NO₂, 12% pour HNO₃ et 10% pour le PAN), soulignant l'importance des incertitudes sur les constantes cinétiques des réactions G19 et G65-66. Les écarts entre résultats pour les radicaux OH et HO₂ sont plus faibles malgré la courte durée de vie de ces espèces (8% pour OH).

Le modèle MCM traite les réactions de permutation entre radicaux RO₂· ou RO₃· de manière simplifiée. Trois de ces radicaux interviennent ici : CH₃O₂·, CH₃CO₃· et CH₃COCH₂O₂·. Leurs réactions entre eux sont représentées sous la forme :



La concentration de RO₂ est $[\text{RO}_2] = [\text{CH}_3\text{O}_2] + [\text{CH}_3\text{CO}_3] + [\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2]$. Pour tester l'impact de cette simplification, les réactions ci-dessus ont été remplacées par les réactions G43-44, G70-72, et G83-89 de la Table 1. Les résultats montrent que l'effet de cette simplification est plus faible que celui des incertitudes sur les constantes cinétiques.

5.2.2 Test de la chimie de l'isoprène

L'isoprène est le plus complexe des trois alcènes pris en compte, c'est pourquoi un test des premières étapes de son oxydation a été réalisé. Les taux de production (nombre de molécules produites par molécule d'isoprène détruite) de différents produits des premières étapes de l'attaque de l'isoprène par OH· ont été comparés à des valeurs publiées (Jenkin et al., 1998 et références incluses). Pour ces tests, deux schémas réactionnels supplémentaires de l'isoprène ont été couplés au modèle : celui de Paulson et Seinfeld (1992) qui comprend 99 réactions, et celui de Jenkin et al. (1998) qui est un schéma détaillé des premières étapes de l'attaque de l'isoprène par OH·. Cette comparaison fournit également une validation de notre implémentation du schéma chimique du modèle MCM dans notre code chimique. Les résultats du Tableau 4.26 montrent que les résultats que nous avons obtenus avec le mécanisme de Jenkin et al. (1998) sont en bon accord avec les résultats publiés. Les différences avec les résultats obtenus avec le schéma réactionnel utilisé pour la suite de cette étude (MCM2.0) proviennent des simplifications réalisées (omission des 2 voies d'oxydation de l'isoprène par OH les moins importantes, omission de certains produits de réaction, simplification des réactions RO₂· + RO₂·, etc.).

Produit	Jenkin et al., 1998	Données expérimentales	Calcul d'après Jenkin et al., 1998	Calcul d'après Paulson et Seinfeld, 1992	Calcul avec MCM2.0
En l'absence de NO_x					
Méthyle-vinyle-cétone	13,3	14 - 17	13,5	15,4	13,0
Méthacroléine	15,4	16 - 22	15,7	10,1	13,0
3-méthyle furane	2,3	1	2,5		
HMVK	4,1		4,1		
Carbonyles C5	17,2	15 - 19	15,5		20,6
Alcools C5	7,1	} 42 - 54	6,9		14,0
Hydroperoxydes C5	40,7		40,3		38,3
En présence de NO_x					
Méthyle-vinyle-cétone	33,1	22 - 40	33,7	39,2	44,4
Méthacroléine	22,2	16 - 31	22,5	24,7	23,1
3-méthyle furane	4,2	2.6 - 5,4	4,5		
HMVK	10,3		10,5		
Nitrates organiques C5	10,0	9 - 13	9,8		9,9
Carbonyles C5	20,2	25	17,6		21,9

Tableau 4.26. Taux de production des produits obtenus à l'issue des premières étapes de l'oxydation de l'isoprène. HMVK est l'hydroxy-méthyle-vinyle-cétone. Les données des deux premières colonnes proviennent de l'article de Jenkin et al. (1998), Table II. Les résultats des trois dernières colonnes ont été obtenus avec notre modèle.

6 CONCLUSION

Nous avons présenté les différents types de modèles de chimie qui existent, et justifié le choix d'un modèle de chimie atmosphérique de boîte pour notre étude (Madronich et Calvert, 1990). Les caractéristiques de ce modèle ont été explicitées. Dans le but de représenter les principaux mécanismes en jeu dans le vieillissement chimique des panaches de feux transportés du Canada vers le Groenland, plusieurs modifications ont été apportées au modèle de chimie atmosphérique et au mécanisme chimique en phases gazeuse et aqueuse développé par Madronich et Calvert (1990) et Grégoire et al. (1994).

Le modèle utilise en entrée une table de réactions chimiques comportant près de 5000 réactions qui décrivent de manière détaillée la chimie des hydrocarbures. Malheureusement, les constantes cinétiques et les schémas chimiques utilisés n'ont pas été mis à jour récemment. En particulier, les produits primaires d'oxydation de l'isoprène par le radical hydroxyle OH[•], représentés dans ce mécanisme, ne sont plus aujourd'hui considérés comme les produits dominants de cette réaction. Ceci nous a conduit à développer tout d'abord un schéma chimique simplifié (chimie inorganique, chimie du méthane, du PAN et de l'acétone) en utilisant des bases de données cinétiques récentes (DeMore et al., 1997 ; Atkinson et al., 1997). Cette table de 96 réactions a ensuite été complétée par un schéma d'oxydation des hydrocarbures les plus importants, de part leur abondance et leur réactivité chimique, observés pendant la campagne ABLE-3B : l'éthène, le propène et l'isoprène. Nous avons pour cela adapté au modèle le schéma d'oxydation de ces alcènes proposé par Jenkin et al. (1997), et ajouté ainsi environ 500 réactions au mécanisme mis à jour. Enfin, ce travail a été complété par le couplage au modèle d'un code photochimique récent (Madronich et Flocke, 1998). Des tests de validation ont été réalisés en comparant notre mécanisme aux schémas chimiques d'autres modèles. Notons qu'une limite importante de notre modèle est l'absence de la chimie

des terpènes. Bien que les émissions de terpènes par les forêts boréales soient importantes, leur modélisation est limitée par l'absence de contrainte sur leurs concentrations (celles-ci n'ont pas été mesurées pendant la campagne ABLE-3B) et la connaissance encore limitée de leurs mécanismes réactionnels (l'étude cinétique de leur dégradation est considérée comme un sujet de recherche prioritaire pour les années à venir par le Programme National de Chimie Atmosphérique).

L'influence importante du pH sur les enregistrements de gaz solubles dans les neiges et glaces du Groenland nous a conduit à développer un module original de calcul du pH des gouttelettes d'eau nuageuse hors équilibre de Henry. Suite aux problèmes numériques posés par ce calcul, nous avons couplé au modèle un solveur mathématique plus performant (Brown et al., 1999). Les concentrations de composés solubles observées dans l'eau nuageuse montrent souvent des écarts significatifs à l'équilibre de Henry. Nous avons montré que le temps de mise à l'équilibre du pH peut atteindre quelques minutes à faible teneur en eau et ainsi contribuer aux écarts observés. De plus, en réponse aux vitesses de solubilisation variables des différents gaz, l'évolution du pH pendant la mise à l'équilibre peut être de grande amplitude et fortement non linéaire.

Avant d'aborder l'application de ce modèle à l'étude des panaches de feux boréaux, rappelons certaines limites de la représentation de la phase aqueuse utilisée. Les gouttes d'eau, immobiles, sont représentées simplement par leur rayon moyen et la teneur en eau du nuage. Ainsi, le modèle ne permet pas de représenter la microphysique et la dynamique complexes des nuages. Par ailleurs, la chimie aqueuse des composés organiques, qui constitue un domaine de recherche en plein développement, n'est pas prise en compte. Notons pour terminer que la phase aérosol n'est prise en compte que sous la forme d'une représentation très simplifiée des aérosols solubles. Le développement d'un module de microphysique des aérosols de combustion représente un travail important qui dépasse le cadre de cette thèse.

Chapitre 5

Vieillesse chimique des panaches de feux de forêts boréaux : chimie en phase gazeuse

1 INTRODUCTION

Des études existantes ont comparé la composition de masses d'air influencées par des feux de biomasse au-dessus du Canada et du Groenland (voir par exemple Dibb et al. 1996). Une production significative d'acides formique et acétique pendant leur transport a ainsi été suggérée. Cependant, les données comparées ne proviennent pas des mêmes masses d'air. A ma connaissance, l'évolution chimique d'une masse d'air le long de son cheminement entre le Canada et le Groenland n'a pas encore été modélisée. Les résultats de l'étude météorologique nous ont montré que l'on peut émettre l'hypothèse que les masses d'air transportées du continent Nord Américain au Groenland condensent systématiquement une fois le relief du Groenland atteint, et que la probabilité qu'elles condensent au cours de leur cheminement est beaucoup plus faible. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons analyser le rôle de la chimie en phase gazeuse au cours du vieillissement chimique d'une masse d'air, et, en particulier les productions et les pertes d'acides carboxyliques. Nous discernons les mécanismes qui gouvernent la chimie au cours du transport des masses d'air entre le Nord Canada et le Groenland. Nous déterminerons si le vieillissement des panaches de feu est le même ou non, que celui des masses d'air de bruit de fond.

Tout d'abord, nous verrons comment les données de la campagne de mesures ABLE-3B (Arctic Boundary Layer Expedition, 1990) et de l'étude météorologique (chapitre 3) nous ont permis de contraindre le modèle de chimie atmosphérique. Après une présentation rapide des caractéristiques générales des résultats, une étude de sensibilité sur les concentrations initiales des différentes espèces chimiques nous permettra de déterminer quels sont les principaux composés qui régissent le vieillissement chimique des masses d'air transportées du Nord Canada au Groenland. Des simulations utilisant des concentrations en oxydes d'azote (NO_x : $\text{NO} + \text{NO}_2$) et en hydrocarbures non méthaniques (NMHC_s) contraintes seront présentées dans le but d'évaluer l'impact des NMHC_s sur la production d'acides carboxyliques (trois cas de transports). Différents types de transport seront traités dans le but d'analyser si la signature chimique des panaches de feu et des masses d'air de bruit de fond est influencée ou non par l'origine géographique des masses d'air au départ de l'Alaska ou de l'Ontario. Nous mettrons en évidence l'influence d'une ré-alimentation par des panaches de feux frais en cours de transport. Pour terminer, nous étudierons l'influence de l'importance des feux, ainsi que l'influence de la date des feux (période pré industrielle ou industrielle) sur les résultats.

2 LES CONDITIONS INITIALES DE SIMULATION

2.1 LES CONDITIONS DE TRANSPORT

2.1.1 Conditions générales

L'étude météorologique nous a permis de mettre en évidence que durant l'été 1990, les masses d'air ont emprunté deux chemins principaux au départ de l'Alaska et de l'Ontario, jusqu'au Groenland, où elles arrivaient majoritairement à la pression de 500 millibars. Cependant, le 26 juillet 1990, les masses d'air issues de l'Alaska ont suivi une trajectoire différente de celle observée habituellement : elles ont pris la direction du sud, ont survolé l'Ontario, où d'autres feux ont été observés durant la campagne ABLE-3B, et ont pris la direction du nord, vers Summit. Nous analyserons l'influence d'une telle ré-alimentation des panaches de feu au cours de leur transport. Cette même étude nous a permis de déterminer les conditions physico-chimiques du transport, ainsi que d'éventuelles traversées de nuage. Nous en avons déduit :

- Que la durée moyenne du transport des masses d'air étudiées est de 5 jours. Cela est en accord avec les études de trajectoires de masses d'air (Dibb et al. 1996 ; Jaffrezo et al. (sous presse) ; Kahl et al. 1997 ; Raphy, 1997).
- Que de manière générale, les masses d'air issues de l'Ontario et de l'Alaska côtoient peu le continent. Ainsi, si les masses d'air modélisées sont ré-alimentées par la couche limite terrestre au cours de leur transport, c'est pendant un maximum de 1 à 2 jours.
- Que les masses d'air sont probablement relativement sèches durant leur transport, et que, lorsqu'elles atteignent le relief du Groenland, elles condensent, probablement à cause du relief. Ainsi, il est peu probable de rencontrer des nuages au cours du transport, et nous allons tout d'abord présenter des simulations en phase gazeuse uniquement.

2.1.2 Les paramètres météorologiques.

2.1.2.1 La pression

Au Groenland, la pression pour laquelle nous avons calculé le plus « d'arrivées de panaches de feux » est de 500 millibars. Pour une atmosphère standard, cette pression correspond à une altitude d'environ 5,6 km (Triplet et Roche, 1986). Cependant, en Amérique du Nord, les panaches de feu ont été observés entre 3 et 6 km d'altitude. C'est à l'altitude d'environ 4 km que nous avons trouvé le plus de données, et que nous avons choisi de travailler. Cette altitude, correspond, pour une atmosphère standard, à une pression d'environ 650 millibars (Triplet et Roche, 1986).

2.1.2.2 La température et l'humidité relative

Les conditions météorologiques correspondant aux données de la campagne ABLE-3B n'ont pas été publiées systématiquement. Trois profils verticaux réalisés entre le 30 juillet et le 3 août 1990 montrent que la température et l'humidité relative étaient respectivement comprises entre 250 et 270 Kelvin, et 3 et 85 % (Klemm et al. 1994). Ces fourchettes sont

globalement en accord avec les données du CEPMMT (Tableau 5.27). La température standard à 70 °N en juillet, et à 4 km d'altitude est de 262 Kelvin (Triplet et Roche, 1986).

Par la suite, nous travaillerons à la température de 265 K et à 70 % d'humidité. Une étude de sensibilité illustrera l'impact de la variation de ces paramètres sur les résultats.

Paramètre physico-chimique	Température (Kelvin)	Humidité relative (%)
ABLE-3B	250 – 270	3 à 85
CEPMMT	250 – 294	12 à 100

Tableau 5.27. Incertitude sur les valeurs de la température et de l'humidité relative, à 4km d'altitude, aux hautes latitudes Nord selon la campagne ABLE-3B et les données du CEPMMT.

2.1.3 Conditions photochimiques

Les coefficients de photodissociation des constituants chimiques de l'atmosphère dépendent fortement de la latitude. Les feux que nous étudions ont eu lieu en Ontario ou en Alaska, régions respectivement situées à des latitudes d'environ 53 et 64° Nord. Et nous étudions le transport des panaches émis jusqu'à Summit, situé à 72,34°N. Dans la suite de cette étude, nous avons choisi de travailler à 64° N, ce qui représente approximativement la photolyse moyenne au cours du transport entre l'Ontario et Summit. Par la suite, nous effectuerons une étude de sensibilité en fonction des coefficients de photolyse sur les résultats.

2.2 LES CONCENTRATIONS INITIALES DES ESPECES CHIMIQUES.

La plupart des données que nous avons utilisées pour contraindre le modèle proviennent de la campagne ABLE-3B. Après avoir présenté ces données, je discuterai les données disponibles pour contraindre les concentrations d'espèces importantes qui n'ont pas été mesurées lors de cette campagne (CH₂O, H₂O₂, NH₃ et SO₂).

2.2.1 Les espèces mesurées pendant la campagne ABLE-3B

Les mesures sont présentées dans le Tableau 5.28. Remarquons, qu'il n'a pas été possible d'obtenir un jeu de concentrations d'espèces chimiques cohérent à l'aide de la bibliographie de la campagne, car les mesures ne proviennent pas d'un même événement, et n'ont pas été obtenues dans les mêmes conditions de température et de pression. Les concentrations d'ozone (O₃), de monoxyde de carbone (CO) et des oxydes d'azote (NO_x, NO_y) proviennent de Talbot et al. (1994). Cet article synthétise l'ensemble des données de la campagne. La concentration en CO a été utilisée par ces auteurs pour séparer les masses d'air de bruit de fond ([CO] = 95-105 ppb) de celles influencées par les feux de biomasse ([CO] > 110 ppb). Les mesures d'hydrocarbures et d'hydrocarbures halogénés ont été utilisées pour exclure les masses d'air directement influencées par les sources industrielles.

Les concentrations des acides carboxyliques, des hydrocarbures, et de l'acétone ont été publiées séparément, et de manière moins détaillée. En particulier, les concentrations des hydrocarbures dans la troposphère libre proviennent de quelques profils verticaux, et sont très incertaines, en raison de la faible durée de vie de ces composés. Pour limiter l'hétérogénéité de ces données, les concentrations minimales moyennes et maximales des masses d'air influencées par les feux ont été calculées en utilisant les facteurs d'augmentation des concentrations des espèces par rapports à CO calculés par les auteurs de la campagne :

$\Delta[\text{HCOOH}]/\Delta[\text{CO}]=0,037$ et $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]/\Delta[\text{CO}]=0,026$, (Lefer et al. 1994) ; $\Delta[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/\Delta[\text{CO}]=0,025$ (Singh et al. 1994) ; $\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]/\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]=0,34$ et $\Delta[\text{C}_3\text{H}_6]/\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]=1,67$ (Blake et al. 1994) et $\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]/\Delta[\text{CO}]=0,0062$ (Wolfsy et al. 1994). Les concentrations du Tableau 5.28 ont été calculées avec les valeurs suivantes : $\Delta[\text{CO}]_{\text{min}}=12$ ppb, $\Delta[\text{CO}]_{\text{moy}}=38$ ppb, $\Delta[\text{CO}]_{\text{max}}=158$ ppb (Talbot et al. 1994).

D'après le Tableau 5.28, nous remarquons que, dans bien des cas, il est difficile de distinguer les atmosphères de bruit de fond des atmosphères impactées par des panaches de feux : les minima des fourchettes définies sont souvent similaires. La majorité des intervalles « fond et feu » se distinguent par leurs valeurs maximales, et leurs valeurs moyennes. Ceci illustre le fait qu'il soit probable que les masses d'air de bruit de fond aient été influencées par un apport à grande échelle de pollution ou d'autres panaches de feu (ainsi que par des apports stratosphériques d'ozone), ce qui caractérise l'atmosphère du Canada en été (Shipham et al. 1994). Il est probable que les masses d'air dans lesquelles les mesures ont été effectuées n'aient pas le même âge (vieillessement chimique différent), et que certaines soient plus diluées que d'autres. Par la suite, nous effectuerons une étude de sensibilité sur les intervalles des concentrations, dans le but de déterminer leurs influences sur la chimie des masses d'air.

Composé chimique	Concentration de bruit de fond	Concentration de feu
	Minimum – Maximum Moyenne	Minimum – Maximum Moyenne
N ₂ (%)	79,1	79,1
O ₂ (%)	20,9	20,9
CO ₂ (ppm)	340	340
CH ₄ (ppb)	1728 – 1779 ^a 1750	1726 – 1825 ^a 1757
O ₃ (ppb)	21 – 88 ^a 53	36 – 90 ^a 61
CO (ppb)	95 – 105 ^a 97	110 – 355 ^a 139
HNO ₃ (ppt)	10 – 134 ^a 38 ^a	10 – 549 ^a 115 ^a
PAN (ppt)	22 – 518 ^a 238	158 – 1149 ^a 466
NO ₂ (ppt)	8,9 – 75 ^a 27	9 – 133 ^a 34
NO (ppt)	2,6 – 25 ^a 7	3 – 50 ^a 10
HCOOH (ppt)	164 – 857 ^b 470	910 – 6316 ^b 2600 ^b
CH ₃ COOH (ppt)	297 – 1035 ^b 666	980 – 4775 ^b 1700 ^b
(HCOOH/CH ₃ COOH) _m	0,12 – 2,22 0,54	0,15 – 4,96 1,18
C ₃ H ₈ (ppt)	0 – 300 ^d 100	0 – 300 ^d 100
C ₂ H ₄ (ppt)	0 – 100 ^d 68±13 ^d	192 – 1700 ^{d,h} 472 ^{d,h}
C ₃ H ₆ (ppt)	0 – 40 ^d 23 ± 9 ^d	48 – 356 ^{d,h} 105
CH ₃ COCH ₃ (ppt) (acétone)	450 – 650 ^g 550 ± 100	850 – 4500 ^g 2675

Tableau 5.28. Concentrations de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse mesurées dans l'atmosphère du Nord Canada (ABLE-3B, 1990).

^a Talbot et al. 1994

^b Lefer et al. 1994

^c Gorzelska et al. 1994

^d Blake et al. 1994

^g Singh et al. 1994

^h Wofsy et al. 1994

2.2.2 Les espèces non mesurées pendant la campagne ABLE-3B

Certains composés clefs de la chimie troposphérique tels que le formaldéhyde (HCHO), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'ammoniac (NH₃), et le dioxyde de soufre (SO₂) n'ont pas été mesurés dans les échantillons collectés lors de la campagne ABLE-3B. Nous avons effectué une recherche bibliographique dans le but d'estimer au mieux les concentrations de ces gaz.

Il est aussi possible de calculer des concentrations à l'équilibre pour HCHO et H₂O₂ avec le modèle, car ces composés sont produits et détruits relativement rapidement par la chimie atmosphérique. La méthodologie consiste à réaliser des simulations successives en ré-initialisant le modèle avec les concentrations finales précédentes de HCHO et H₂O₂, jusqu'à obtention de concentrations stables, à l'équilibre chimique. Il est aussi possible de déterminer les concentrations initiales de NH₃ à l'aide du modèle, et dans ce cas une méthode particulière a été adoptée.

2.2.2.1 Le formaldéhyde (HCHO)

Concentration de CH ₂ O en ppbv	Auteurs, lieux, type de mesures
Bruit de fond	
0,50	Manuel Hutterli, (communication personnelle via Jean-Luc Jaffrezo), Atmosphère de Summit.
0,10	Notholt et al. (1997), Spitsberg (78,9°N ; 11,9°E). Moyenne en juillet. Déduit de données satellites de colonnes totales.
0,03 – 0,60	De Serves, (1994), Alert (82,5°N ; 62,3°W). Mesures au printemps, environ à 3 m au-dessus du sol.
0,93	Tanner et al. (1996), Chebogue (40°N ; 65°W). Mesures obtenues à 10 mètres du sol.
0,35 – 0,45 (2 à 4 km d'altitude)	Arlander et al. 1995, 60°N.
0,15 – 0,22 (4 à 6 km d'altitude)	Mesures avion.
0,03 – 0,93	Intervalle global
0,38	Moyenne des valeurs de bruit de fond répertoriées
Événement de feu	
0,67 – 1,14 ($\Delta[\text{CO}]_{\text{ABLE-3B}} = 38$ ppb)	Lee et al. (1997), Equateur.
1,10 – 2,31 ($\Delta[\text{CO}]_{\text{ABLE-3B}} = 100$ ppb)	$\Delta[\text{HCHO}]/\Delta[\text{CO}] \in [7.10^{-3} - 19.10^{-3}]$. Avec $[\text{HCHO}]_{\text{moyenne de bruit de fond}} = 0,41$ ppb.
0,58 – 0,70	Lee et al. (1997), Equateur. $\Delta[\text{HCHO}]/\Delta[\text{CO}_2] \in [7.10^{-3} - 19.10^{-3}]$ avec $\Delta[\text{CO}_2]_{\text{déduit de ABLE-3B}} = 551$ ppb, et $[\text{HCHO}]_{\text{moyenne de bruit de fond}} = 0,41$ ppb
0,58 – 2,31	Intervalle de valeurs global résultant
1,08	Moyenne des valeurs répertoriées dans les panaches de feu.

Tableau 5.29. Concentrations de formaldéhyde en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse : revue.

Les valeurs des concentrations de HCHO à l'équilibre, déterminées à l'aide du modèle, sont comprises entre 160 et 410 ppt dans les masses d'air de bruit de fond, et entre 200 et 440 ppt dans les panaches de feu. Nos valeurs de bruit de fond sont en accord avec la fourchette basse des valeurs déduites de la littérature (Tableau 5.29) : 30-930 ppt. En présence d'un panache de feu, nos concentrations sont inférieures aux données : 580-2310 ppt. De fait, les concentrations à l'équilibre que nous calculons ne peuvent prendre en compte les

émissions directes de HCHO par les feux. Par ailleurs, les données bibliographiques disponibles proviennent d'une région de basse latitude, où la photochimie est plus active qu'au Canada, et ne sont donc pas directement comparables aux conditions de la campagne ABLE-3B. De plus, les valeurs relevées dans la bibliographie peuvent être entachées d'une incertitude importante, le formaldéhyde étant très facile à contaminer. Par exemple, M.Hutterli accorde une incertitude de $\pm 200\%$ à la valeur qu'il a mesurée à Summit. Par la suite, nous effectuerons nos simulations à l'aide des concentrations initiales évaluées à l'aide du modèle.

2.2.2.2 Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Les valeurs des concentrations de H_2O_2 à l'équilibre chimique dans les masses d'air de bruit de fond, déterminées à l'aide du modèle, sont comprises entre 0,95 et 1,50 ppbv. En cas d'événement de feu la concentration de H_2O_2 calculée est plus grande, et est comprise entre 1,2 et 2,2 ppbv. Les intervalles de valeurs ainsi définis sont en accord avec les intervalles de données déduits de la littérature : 0,02-6,10 ppb en cas de bruit de fond, et 0,13-6,50 ppbv en cas d'événement de feu de biomasse (Tableau 5.30).

Concentration de H_2O_2 en ppbv	Auteurs, lieux, type de mesures
Bruit de fond	
0,20 – 3,50	Manuel Hutterli, (via JL Jaffrezo, communication personnelle). Atmosphère de Summit.
0,02 – 1,00	Dibb et al. (1996). Mesures à Summit.
0,10 – 6,00	Martin et al. (1997).
0,50 – 6,10	52°N-85°W, juillet-août 1988 et mars-avril 1990. 44-36°N, 73-81°W, mars-septembre 1986-87. Mesures avion.
0,03 – 0,30	De Serves, (1994), Alert (82,5°N ; 62,3°W). Mesures au printemps, environ à 3 m au-dessus du sol.
0,15 – 5,15	Balasubramania et al. (1997). Juillet 1995, Nord Est des Etats Unis (44°12'N-73°05'W). Mesures au sommet d'une montagne située à 1 483 m d'altitude.
0,10 – 2,50	Macdonald et al. (1995). Été 1990 et printemps 1990, Ontario, Canada. Mesures avion.
0,02 – 6,10 1,83	Intervalle de valeurs global résultant Moyenne des valeurs « fond » répertoriées.
Événement de feu	
3,00	Manuel Hutterli, (via JL Jaffrezo, communication personnelle). Atmosphère de Summit.
1,80 – 2,80	Dibb et al. (1996). Mesures à Summit.
1,80 – 3,30 ($\Delta[CO]_{\text{ABLE-3B}} = 38$ ppb) 2,40 – 6,50 ($\Delta[CO]_{\text{ABLE-3B}} = 100$ ppb)	Lee et al. (1997), Equateur. $\Delta[H_2O_2]/\Delta[CO] \in [1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}]$ avec $[H_2O_2]_{\text{moyenne bruit de fond}} = 1,4$ ppb
0,13 – 6,50 3,10	Intervalle de valeurs global résultant Moyenne des valeurs « feu » répertoriées.

Tableau 5.30. Concentrations de peroxyde d'hydrogène en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse : revue.

2.2.2.3 Le dioxyde de soufre (SO_2)

Le dioxyde de soufre est une autre espèce chimique importante, car elle est supposée jouer un rôle important sur le pH des gouttelettes d'eau nuageuses. Des mesures ont été réalisées au voisinage du sol, lors de la campagne ABLE-3B, et la plupart des valeurs sont comprises entre 20 et 60 ppt (Klemm et Talbot, 1991 ; Klemm et al. 1994). A l'aide de la bibliographie, nous avons estimé que la concentration de SO_2 devrait être comprise environ entre 5 ppt (Gorzelska et al. 1994) et 100 ppt (Thornton et al. 1989 ; Maroulis et al. 1980).

2.2.2.4 L'ammoniac (NH_3)

La concentration de NH_3 n'a pas non plus été mesurée. Ce composé représente la base la plus abondante de la troposphère, et son rôle sur le pH des gouttelettes de nuage est crucial. La durée de vie de NH_3 dans la troposphère libre est relativement faible, car il est rapidement converti en ammonium (NH_4^+), sous forme aérosol. Les concentrations en NH_4^+ , dans les aérosols, ont été mesurées lors de la campagne ABLE-3B (Gorzelska et al. 1994). Dans la troposphère libre, elles sont comprises entre 25 et 88 ppt (50 ppt en moyenne) dans les masses d'air de bruit de fond, et 49 à 1 015 ppt (460 ppt en moyenne) dans les panaches de feu.

Les données bibliographiques disponibles ne permettent pas de contraindre la teneur de bruit de fond de NH_3 correspondant à notre cas (troposphère libre du Canada). Langford et al. (1992) ont synthétisé les mesures réalisées près du sol, dans des régions d'écosystèmes naturels aux Etats Unis. Les concentrations moyennes sont comprises entre 0,2 et 12 ppb. Ceci est cohérent avec les mesures effectuées au voisinage de feux de forêts (hors des panaches) en Amérique du Nord (Hegg et al. 1988 ; Lebel et al. 1991 ; Nance et al. 1993). Cependant, en raison de la courte durée de vie de NH_3 , sa concentration, à 4 km d'altitude peut-être 10 ou 100 fois plus faible que celle au sol (Ziereis et Arnold, 1986 ; Dentener et Crutzen, 1994).

Hegg et al. (1988) ont mesuré les concentrations de NH_3 et de monoxyde de carbone dans les panaches de sept feux d'Amérique du Nord. Le rapport de l'enrichissement de ces composés par rapport au bruit de fond ($\Delta[NH_3]/\Delta[CO]$), varie entre 0,02 et 0,038 (0,012 en moyenne). Les facteurs d'émission de NH_3 semblent varier principalement en fonction du type de combustion (les émissions sont plus fortes dans le cas de feux couvants), et l'humidité du combustible (voir par exemple Bouwman et al. 1997). D'autres teneurs, mesurées au Canada et en Alaska fournissent des valeurs cohérentes avec la fourchette ci-dessus : $\Delta[NH_3]/\Delta[CO]=0,021-0,035$ (Lebel et al. 1991), et $\Delta[NH_3]/\Delta[CO]=0,013\pm 0,005$ (Nance et al. 1993). En utilisant les données de Talbot et al. (1994) pour le monoxyde de carbone, on obtient, pour la campagne ABLE-3B, un rapport $\Delta[NH_3+NH_4^+]/\Delta[CO]$ compris entre 25 et 6000 ppt (455 ppt en moyenne).

L'utilisation de la constante d'équilibre entre NH_3 (gazeux), l'acide nitrique (HNO_3 , gazeux) et le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 , aérosol) fournit une autre méthode d'estimation de la concentration de NH_3 (voir chapitre 4). En effet, pour une humidité relative inférieure à l'humidité relative de déliquescence du NH_4NO_3 (notée RH_D , par la suite), et dans le cas d'une solution saturée, en la constante d'équilibre s'écrit (Mozurkewich, 1993) :

$$\ln(K_{eq}) = P_{HNO_3} \times P_{NH_3} = 118,87 - \frac{24084}{T} - 6,025 \times \ln(T) \quad (K_{eq} \text{ et en nano bars au carré}) \quad (1)$$

Les concentrations de HNO₃ mesurées lors de la campagne nous permettent de calculer les concentrations de NH₃ correspondantes, à l'équilibre. Notons que selon l'équation (1), plus la concentration de HNO₃ est élevée, plus celle de NH₃ est faible. Ainsi, les panaches de feu seraient moins chargés en NH₃ que les masses d'air de bruit de fond. Ceci reflète le fait qu'à l'équilibre, l'excès d'ammoniac produit par les feux serait totalement transformé en NH₄NO₃. Les résultats (Tableau 5.31) dépendent fortement de la température, et les valeurs des concentrations moyennes de NH₃ à l'équilibre calculées sont comprises entre 45 et 1034 ppt en cas de bruit de fond et entre 15 et 342 ppt en cas de panache de feu. Il faut cependant noter que la mise à l'équilibre gaz – aérosols est relativement lente. Les calculs réalisés avec le modèle suggèrent un temps de mise à l'équilibre de 2 jours en conditions de panache de feu et 5 jours en conditions de bruit de fond (la différence est due à des valeurs différentes de la surface d'aérosols disponible).

T (Kelvin)	RH _D (%)	[NH ₃] de bruit de fond (ppt)		[NH ₃] de « feu » (ppt)	
		minimum-maximum	moyenne	minimum-maximum	moyenne
255	88	2 - 33	9	0,6 - 33	3
260	84	12 - 172	45	3 - 172	15
265	80	63 - 848	223	15 - 848	74
270	77	293 - 3 930	1 034	72 - 3 930	342
275	74	1 280 - 17 170	4 520	313 - 17 170	1 593

Tableau 5.31. Concentrations d'ammoniac mesurées et calculées à l'aide du modèle en atmosphère de bruit de fond et dans les panaches de feu.

3 CARACTERISTIQUES GLOBALES DE LA CHIMIE DES MASSES D'AIR

3.1 PREMIERE APPROCHE DES EVOLUTIONS TEMPORELLES

Le but de ce paragraphe est de présenter les caractéristiques principales du comportement chimique des masses d'air étudiées.

3.1.1 Les masses d'air de bruit de fond

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO (ppt)	NO _x (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)
Valeurs initiales	97	53	7,5	34,5	38	238	0
Valeurs moyennes. Au 5 ^{ème} jour simulé	91	48	3,6	14,5	68	210	1,25×10 ⁶

Tableau 5.32. Concentrations dans l'atmosphère de bruit de fond après 5 jours de vieillissement chimique. Note : les concentrations initiales et finales en NO ne sont pas directement comparables car la concentration initiale ne représente pas une moyenne diurne.

Des variations de concentrations assez faibles sont obtenues après 5 jours de simulation (Tableau 5.32 et Figure 5.40), ceci indique que la masse d'air est relativement proche de l'équilibre chimique. L'évolution la plus forte est obtenue pour les NO_x, qui décroissent

fortement au début de la simulation, puis se stabilisent. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par Singh et al. (1994) à l'aide d'un modèle photochimique 1D. Ces auteurs ont calculé une concentration en NO_x issue du réservoir de PAN (Peroxyde Acétyle Nitrate) de l'ordre de 20 ppb à 3-4 km d'altitude. Singh et al. (1994) indiquent qu'une concentration en NO_x de 25 à 45 ppt serait nécessaire pour atteindre l'équilibre des productions et des pertes d'ozone, ce qui est en accord avec la diminution de la concentration d'ozone que nous obtenons. Les concentrations en radicaux hydroxydes des deux modèles sont également cohérentes (Singh et al. 1994 obtiennent 1.10⁶ radicaux.cm⁻³).

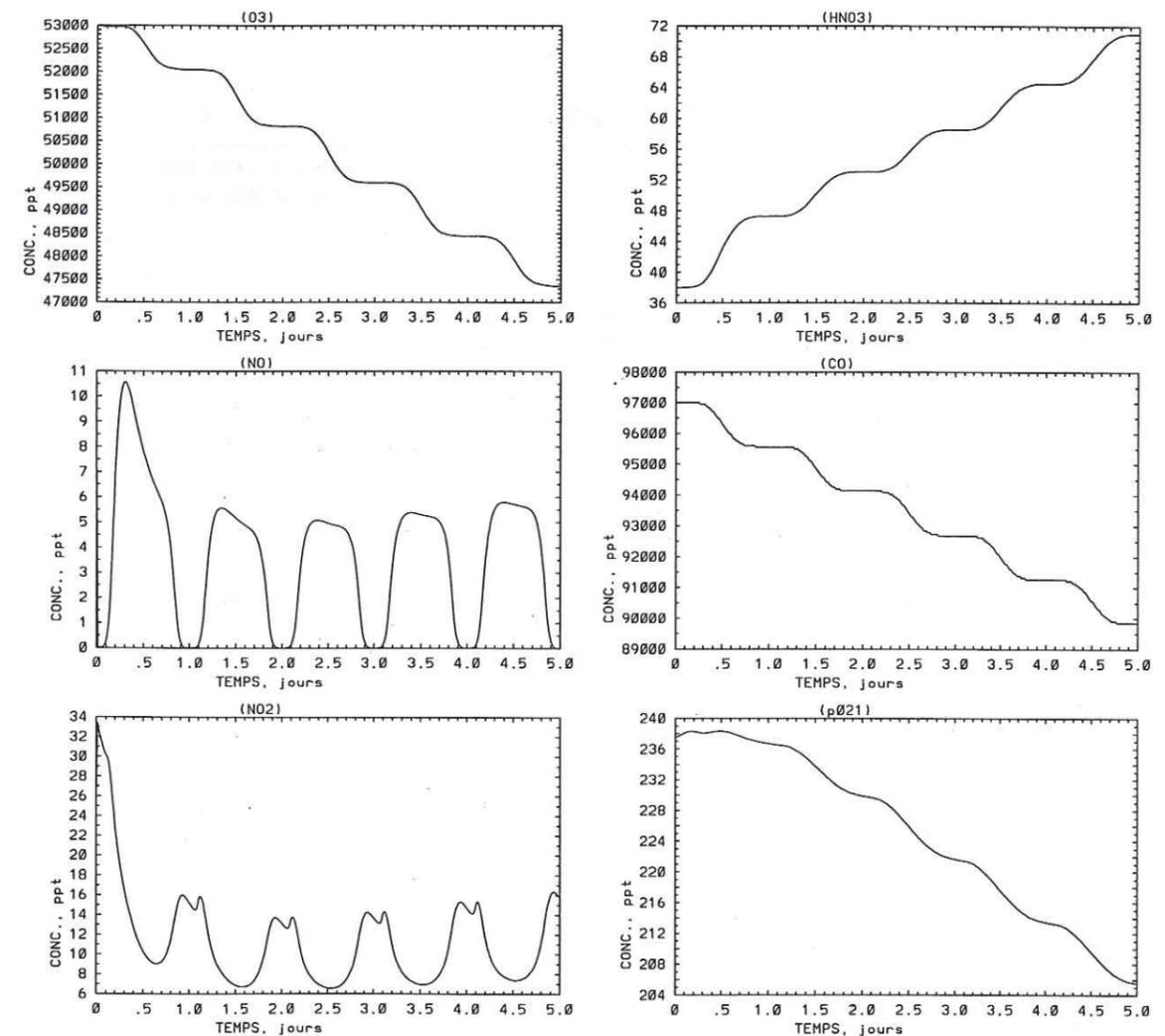


Figure 5.40. Evolution des concentrations en CO, O₃, NO, NO₂, HNO₃, PAN au cours du vieillissement chimique d'une masse d'air de bruit de fond.

Sandholm et al. (1994) ont observé un bilan déficitaire de NO_y pour 73% des mesures réalisées dans la troposphère libre : la somme des concentrations des espèces azotées réactives mesurée (les oxydes d'azote (NO_x), l'acide nitrique (HNO₃), et le PAN) est inférieure à la concentration mesurée de NO_y. En se basant sur des corrélations avec l'ozone et la température, ces auteurs concluent que les espèces non mesurées de la famille NO_y ont probablement une influence sur la capacité oxydante de l'atmosphère et pourraient représenter un réservoir de NO_y du même type que le PAN.

3.1.2 Les panaches de feux de forêts

Les masses d'air influencées par les feux de biomasse ont un comportement chimique similaire aux masses d'air de bruit de fond. Comme nous l'avons noté au paragraphe 2, les différences de concentrations des espèces chimiques entre les deux types de masses d'air sont assez faibles. Les feux observés lors de la campagne ABLE-3B sont caractérisés par des facteurs d'augmentation forts pour CO et faibles pour les NO_x, ce qui est caractéristique de feux couvants et/ou de masses d'air âgées (Talbot et al., 1994).

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO (ppt)	NO _x (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)
Valeurs initiales	137	61	10,5	44,5	115	466	0
Valeurs moyennes. Au 5 ^{ème} jour simulé	129	55	4,0	18	136	423	1,16×10 ⁶

Tableau 5.33. Concentrations dans l'atmosphère influencée par des panaches de feux après 5 jours de vieillissement chimique. Note : les concentrations initiale et finale en NO ne sont pas directement comparables car la concentration initiale ne représente pas une moyenne diurne.

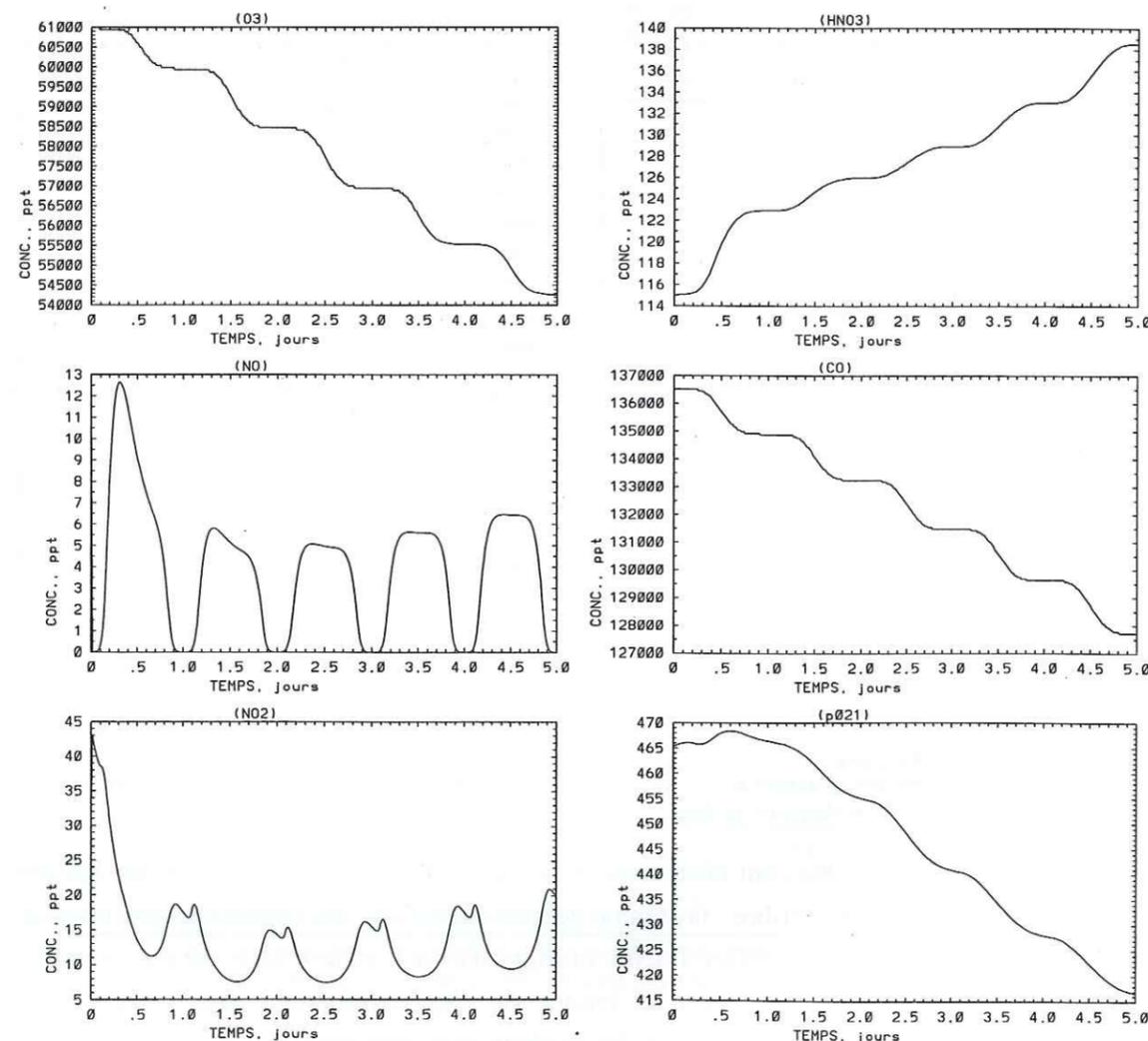


Figure 5.41. Evolution des concentrations en CO, O₃, NO, NO₂, HNO₃, PAN au cours du vieillissement chimique d'une masse d'air influencée par un panache de feu.

3.2 SENSIBILITE DES RESULTATS AUX CONDITIONS INITIALES

Pour mieux appréhender les principaux facteurs qui contrôlent les caractéristiques chimiques des masses d'air étudiées, j'ai réalisé une étude de sensibilité en faisant varier séparément la concentration initiale de chaque espèce chimique dans la gamme définie dans le Tableau 2, ainsi que les paramètres météorologiques notés dans le Tableau 5.27.

3.2.1 Les concentrations initiales

Les résultats obtenus en conditions de bruit de fond et pour une parcelle d'air affectée par un panache de feu sont similaires, avec une variabilité plus forte pour un panache de feu (car les fourchettes de concentrations initiales sont plus grandes). Nous ne présenterons donc ci-dessous que le cas d'un panache de feu.

3.2.1.1 Les espèces de la famille NO_y et les NO_x

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO _x (ppt)	NO (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)	H ₂ O ₂ (ppb)	CH ₂ O (ppt)
PAN = 158 ppt	129	53,6	7,9	1,8	117	161	1,01×10 ⁶	1,34	141
PAN = 1150 ppt	127	58,0	39,4	8,7	188	1006	1,30×10 ⁶	1,58	203
HNO ₃ = 10 ppt	129	54,6	15,7	3,6	43	416	1,12×10 ⁶	1,44	160
HNO ₃ = 550 ppt	128	56,3	28,0	6,3	519	450	1,53×10 ⁶	1,53	184
NO _x = 12 ppt	129	54,4	16,3	3,7	126	406	1,12×10 ⁶	1,40	162
NO _x = 183 ppt	127	57,8	23,9	5,3	202	470	1,30×10 ⁶	1,60	174

Tableau 5.34. Impact des concentrations initiales en PAN, HNO₃ et NO_x (résultats moyens du 5^{ème} jour de simulation).

Le PAN joue un rôle de premier plan sur la chimie des masses d'air étudiées (Tableau 5.34). Une augmentation du PAN provoque une augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère (NO_x, O₃, OH*, HO₂* et H₂O₂) et de la concentration en formaldéhyde. Le PAN est en effet un réservoir temporaire de NO_x susceptible de libérer du NO₂ par la réaction : PAN ⇌ CH₃CO(OO*) + NO₂.

Les résultats indiquent que le NO₂ produit en présence d'une forte concentration initiale de PAN est majoritairement reconverti en HNO₃ par la réaction :



Une augmentation de la concentration initiale en PAN provoque néanmoins une forte augmentation des concentrations en NO₂ et NO (la photolyse de NO₂ conduit à une production de NO : NO₂ + hv → NO + O).

Les variations (pourtant d'amplitude plus grande) de la concentration en HNO₃ ont un impact plus faible sur les résultats. Ceci est lié au fait que HNO₃ est un réservoir de NO_x moins labile que le PAN.

Les espèces de la famille NO_x (NO et NO₂) atteignent l'équilibre photochimique en moins d'une journée. Ainsi, l'initialisation du modèle avec une concentration initiale en NO_x faible affecte peu les résultats car le niveau photo-stationnaire de NO_x est généré au début de la simulation, principalement à partir du PAN. Lorsqu'on initialise le modèle avec un niveau

élevé de NO_x, ceux ci sont largement convertis en HNO₃ et PAN (dans des proportions à peu près équivalentes).

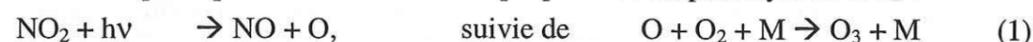
3.2.1.2 L'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO)

L'ozone et le CO agissent principalement par leur impact sur les concentrations en radical OH et l'équilibre de la famille NO_x (Tableau 5.35) :

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO _x (ppt)	NO (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)	H ₂ O ₂ (ppb)	CH ₂ O (ppt)
O ₃ = 36 ppb	131	36,1	23,2	6,6	136	424	0,96×10 ⁶	1,23	151
O ₃ = 90 ppb	126	74,4	15,4	2,8	138	417	1,43×10 ⁶	1,62	186
CO = 110 ppb	104	54,9	17,2	3,9	136	421	1,25×10 ⁶	1,28	174
CO = 355 ppb	339	55,5	23,1	5,2	135	429	0,74×10 ⁶	2,45	123

Tableau 5.35. Impact des concentrations initiales en CO et O₃ (résultats moyens du 5^{ème} jour de simulation).

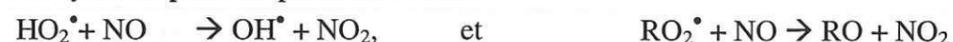
La source principale d'ozone dans la troposphère est la photolyse de NO₂ :



L'ozone ainsi produit oxyde rapidement NO en régénérant du NO₂ :



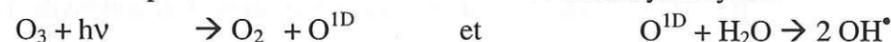
Ce cycle est perturbé par les réactions :



Le NO₂ ainsi produit fournit une source additionnelle d'ozone.

Une augmentation de la concentration initiale en ozone conduit donc, par la réaction (2), à une diminution du rapport NO/NO₂, la conversion de NO₂ en NO_y augmente, ce qui conduit à une diminution de NO_x.

L'ozone représente une source directe de radicaux hydroxyles :



L'augmentation de la teneur en OH induite par une concentration d'ozone accrue favorise l'oxydation des hydrocarbures et, ainsi, la production de formaldéhyde.

Le rapport OH/HO₂ est principalement contrôlé par les réactions :



L'augmentation de O₃ et OH, et la diminution de NO agissent de manière complexe sur ce cycle. Les résultats du modèle montrent que les concentrations en HO₂ augmentent avec la concentration initiale d'ozone. Ceci induit une production de H₂O₂ par :



La diminution de OH ainsi que l'augmentation de HO₂ et H₂O₂ produits par un accroissement de la concentration initiale en CO peuvent s'expliquer par l'impact de la réaction : CO + OH (+O₂) → HO₂* + CO₂.

3.2.1.3 Les composés organiques volatils (VOCs)

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO _x (ppt)	NO (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)	H ₂ O ₂ (ppb)	CH ₂ O (ppt)
C ₂ H ₄ = 0 ppt	128	55,2	20,0	4,5	142	431	1,20×10 ⁶	1,47	165
C ₂ H ₄ = 1700 ppt	131	54,3	11,4	2,6	122	398	1,02×10 ⁶	1,43	175
C ₃ H ₆ = 0 ppt	129	55,0	18,3	4,1	138	418	1,17×10 ⁶	1,47	165
C ₃ H ₆ = 350 ppt	129	54,5	15,9	3,6	128	437	1,11×10 ⁶	1,41	164
C ₅ H ₈ = 0 ppt	128	55,2	19,6	4,4	145	416	1,21×10 ⁶	1,54	167
C ₅ H ₈ = 300 ppt	130	54,6	14,7	3,4	124	431	1,06×10 ⁶	1,28	160
(CH ₃) ₂ CO = 850 ppt	128	55,2	20,6	4,7	141	410	1,20×10 ⁶	1,49	164
(CH ₃) ₂ CO = 4500ppt	130	54,2	11,2	2,5	122	456	1,40×10 ⁶	1,34	174

Tableau 5.36. Impact des concentrations initiales des composés organiques volatils (résultats moyens du 5^{ème} jour de simulation).

Les composés organiques que j'ai pris en compte sont le méthane, l'acétone, l'éthène, le propène et l'isoprène (ce choix des alcènes sera justifié au paragraphe 4). L'incertitude sur la concentration initiale en méthane a une influence négligeable sur nos résultats. Les autres composés organiques pris en compte (Tableau 5.36) ont des impacts d'ampleurs comparables sur la capacité oxydante de l'atmosphère, et relativement faibles compte tenu des fortes concentrations initiales que nous avons imposées. Ils contribuent tous principalement à diminuer les concentrations en NO_x et en ozone.

Si la concentration en acétone reste assez stable pendant les cinq jours simulés (destruction nette de 15% environ), l'isoprène est totalement détruit en quelques heures, et 90% du propène a disparu après le 1^{er} jour simulé. L'éthène, de durée de vie plus longue subsiste jusqu'au cinquième jour mais sa concentration a diminué de moitié au cours de la première journée. Ces destructions rapides limitent l'impact de la chimie des alcènes sur la capacité oxydante modélisée.

3.2.2 Mise à l'équilibre des espèces de durée de vie intermédiaire

Concentrations	CO (ppb)	O ₃ (ppb)	NO _x (ppt)	NO (ppt)	HNO ₃ (ppt)	PAN (ppt)	OH* (radicaux/cm ³)	H ₂ O ₂ (ppb)	CH ₂ O (ppt)
Bruit de fond sans équilibres	91	47,9	14,5	3,6	68	210	1,25×10 ⁶	1,11	139
Bruit de fond avec équilibres	91	47,9	16,3	4,0	73	216	1,33×10 ⁶	1,58	163
Panache de feu sans équilibres	129	54,9	17,8	4,0	136	423	1,16×10 ⁶	1,46	165
Panache de feu avec équilibres	128	55,1	23,4	5,2	148	445	1,29×10 ⁶	2,15	203

Tableau 5.37. Impact de la mise à l'équilibre des composés de durée de vie intermédiaire sur les principaux résultats du modèle.

Les simulations présentées ci dessus ont été initialisées avec les données expérimentales de la campagne ABLE-3B. Si les espèces de courte durée de vie comme OH* atteignent rapidement l'équilibre photochimique, d'autres espèces telles que H₂O₂, CH₂O,

CH₃OOH et de nombreux intermédiaires réactionnels de l'oxydation des hydrocarbures n'atteignent pas cet équilibre au bout de 5 jours de simulation. Dans le but d'estimer l'impact de ces déséquilibres, j'ai initialisé les concentrations de tous les composés de durée de vie intermédiaire à leur valeur à l'équilibre (Tableau 5.37).

Les concentrations de H₂O₂, CH₂O – deux espèces importantes pour la chimie en phase aqueuse – augmentent significativement lorsqu'elles sont mises à l'équilibre. L'impact des mises à l'équilibre sur les résultats principaux du modèle reste faible. Les composés les plus affectés sont les espèces de la famille NO_y, car l'initialisation des intermédiaires réactionnels de l'oxydation des hydrocarbures tels que les nitrates d'alkyles et les analogues du PAN augmentent la quantité d'azote impair disponible.

3.2.3 Les paramètres météorologiques.

Les paramètres physiques qui ont le plus d'influence sur la chimie des masses d'air étudiées sont la température et de l'humidité relative.

3.2.3.1 La température

La température agit théoriquement sur toutes les constantes cinétiques du modèle, et ainsi contrôle la cinétique globale de la chimie. Nos résultats montrent que, dans le cas étudié, l'effet principal de la température est de modifier l'équilibre PAN ⇌ CH₃CO(OO•) + NO₂. En particulier, pour des températures supérieures à 275 K, le PAN n'est plus l'espèce réservoir de la famille NO_y – les concentrations en HNO₃ deviennent supérieures à celles du PAN. Cette destruction du PAN conduit à une forte augmentation de NO_x (130%). De même, dans le cas étudié (événement de feu), une élévation de la température de 10°C provoque une augmentation de HO₂ (25%) et de OH• (15%).

3.2.3.2 L'humidité relative

L'incertitude définie sur la valeur de l'humidité relative (RH) a aussi une influence non négligeable sur les résultats, car elle impacte directement sur la production de radicaux OH• :



A la température de 265 °K, une variation de RH allant de 10 à 90 %, génère une incertitude sur la concentration de la vapeur d'eau allant de 410 ppmv à 4485 ppmv. Une augmentation de l'humidité relative induit principalement une augmentation des radicaux hydroxyles, du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde. Ces variations de concentration sont plus fortes à faible humidité relative : OH• varie de 30%, H₂O₂ de 44% et CH₂O de 17% entre 10% et 50% d'humidité relative, alors que ces espèces varient de 14% (OH•), 20% (H₂O₂) et 9% (CH₂O) entre 50% et 90% d'humidité relative.

3.2.3.3 Le flux solaire

Le flux solaire est un autre paramètre physique qui influe sur la chimie des masses d'air transportées aux hautes latitudes Nord, par son impact sur les coefficients de photo dissociation. De fait, les masses d'air issues du Canada parcourent pendant leur transport environ « 20° N » jusqu'au Groenland, et les masses d'air issues de l'Alaska environ « 10°

N ». Lorsque l'on se déplace vers le nord, les variations correspondantes des taux de photolyse affectent principalement les concentrations des radicaux hydroxyles OH• (qui diminuent d'environ 15 % tous les 10° de latitude), et de H₂O₂ (environ -20 % tous les + 10°N). Un tel déplacement vers le nord provoque également une diminution de CH₂O (environ 6% tous les 10°), de HO₂ (environ 3 % tous les 10°), de PAN (environ 1% tous les 10°); et une augmentation de NO_x (environ 7% tous les 10°), de HNO₃ (environ 2% tous les 10°), de O₃ (environ 2% tous les 10°), de CO (environ 1% tous les 10°), et de HCOOH (environ 1 à 3% tous les 10°), et de CH₃COOH (environ 2 à 5% tous les 10°). Ainsi, une diminution de l'activité photochimique due à une variation de la latitude de 10 à 20° N ne modifie pas beaucoup les résultats du modèle.

3.2.4 Conclusion

Ainsi, l'influence des fourchettes de concentrations définies en cas de bruit de fond et en cas d'événement de feu de biomasse, et des intervalles de la température et de l'humidité relative, peut être grande sur la chimie des masses d'air étudiées. Les espèces chimiques qui affectent le plus les résultats sont par ordre d'importance décroissante les oxydes d'azote, l'ozone, le monoxyde de carbone, et les hydrocarbures. Cependant il est probable que ces fourchettes soient réellement beaucoup plus petites, puisque les mesures ne proviennent pas d'un même événement, et n'ont pas été obtenues dans les mêmes conditions de température et de pression. Ainsi, l'incertitude sur les résultats du modèle est effectivement bien inférieure.

4 TROIS CAS DE TRANSPORTS

4.1 PRESENTATION DES DIFFERENTS TRANSPORTS

Les NMHCs jouent un rôle de premier plan sur la production des acides carboxyliques et du formaldéhyde. Les NMHCs dont la concentration initiale a été mesurée, sont les suivants : l'éthyne (C₂H₂), l'éthène (C₂H₄), l'éthane (C₂H₆), le propène (C₃H₆), le propane (C₃H₈), et l'isoprène (C₅H₈). Les alcanes (de formule brute C_nH_{2n+2}) représentent les NMHCs les plus abondants, mais ils sont relativement peu réactifs. Les alcènes (de formule brute C_nH_{2n}) possèdent une double liaison qui les rend plus réactifs. Ainsi, les alcènes, de part leur forte réactivité, représentent des composés chimiques importants. D'après le Tableau 5.38 ci-dessous, représentant les pseudo vitesses de réaction des NMHCs, l'isoprène, l'éthène et le propène sont les espèces qui ont le plus d'influence sur la chimie. Cependant leur pseudo vitesse de réaction est bien inférieure à celle du monoxyde de carbone. Ainsi, la chimie en phase gazeuse est principalement gouvernée, par ordre décroissant, par le monoxyde de carbone, l'isoprène et le méthane.

Dans le cas d'une atmosphère isolée, traitée au paragraphe précédent, les concentrations en isoprène et en NO_x décroissent très rapidement dans les premières heures simulées. Les niveaux de concentration de ces espèces ne peuvent être maintenus proches des valeurs observées qu'en présence d'apports importants en provenance de la surface terrestre. Ainsi, dans le but d'estimer l'impact de ces apports, nous avons décidé d'étudier un cas de transport où la concentration d'isoprène est constante au cours du temps.

Espèces chimiques	Constante de réaction par rapport à OH [•] (K _{OH}), à 298°K. En molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹	Pseudo vitesse de réaction en s ⁻¹ (V/[OH [•]])
CO	1,5×10 ⁻¹³ (JPL 97)	0,59
C ₅ H ₈	1,0×10 ⁻¹⁰ (JPL 97)	0,44
CH ₄	6,3×10 ⁻¹⁵ (JPL 97)	0,25
C ₂ H ₄	8,5×10 ⁻¹² (Atkinson)	0,045
C ₃ H ₆	2,6×10 ⁻¹¹ (Atkinson)	0,0077
C ₂ H ₆	2,4×10 ⁻¹³ (JPL 97)	0,0033
C ₂ H ₂	7,8×10 ⁻¹³ (Blake et al. 1994)	0,0028
C ₃ H ₈	1,1×10 ⁻¹² (JPL, 97)	0,0017

Tableau 5.38. Pseudo vitesses de réaction des NMHCs mesurés dans l'atmosphère d'ABLE-3B.

Cependant, l'étude météorologique nous a permis de mettre en évidence que les masses d'air issues de l'Ontario et de l'Alaska, transportées jusqu'au Groenland, côtoient peu le continent. Ainsi, si les masses d'air modélisées sont ré-alimentées par convection au cours de leur transport, c'est pendant un maximum de 1 à 2 jours. C'est pourquoi nous allons tester l'influence des 3 transports suivants sur les résultats du modèle (l'ensemble des simulations a été réalisé en mettant à l'équilibre les concentrations de H₂O₂, CH₂O et des intermédiaires réactionnels de la chimie des hydrocarbures de durée de vie relativement longue) :

- **transport 1** : les masses d'air ne sont pas ré-alimentées par la couche limite. Dans ce cas, aucune contrainte n'est imposée aux concentrations des composés modélisés, et les concentrations des NO_x et de l'isoprène décroissent très rapidement au cours du premier jour de simulation. Les concentrations du propène et de l'éthène décroissent plus lentement, mais ces composés ont totalement disparu à la fin de la simulation.
- **transport 2** : la couche limite terrestre ré-alimente les masses d'air pendant les deux premiers jours des simulations, au cours desquels les concentrations des NO_x et des alcènes sont forcées. Ensuite, les trois autres jours de simulation, les concentrations de ces composés sont « libres ».
- **transport 3** : les masses d'air sont ré-alimentées tout au long du transport (teneurs des NO_x et des alcènes sont forcées pendant les 5 jours simulés). Pour une atmosphère de bruit de fond, les concentrations en NO_x, éthène, propène et isoprène sont maintenues constantes pendant la durée du forçage. Dans le cas d'un panache de feu, les concentrations en NO_x, éthène et propène sont autorisées à décroître jusqu'à leur niveau de bruit de fond, puis sont maintenues à ces concentrations pendant la durée du forçage. L'isoprène n'étant pas émis par les feux, sa concentration est maintenue constante.

4.2 IMPACT SUR LA CAPACITE OXYDANTE

Nous allons expliquer le comportement des concentrations de l'ozone (O₃), le radical hydroperoxyde (HO₂[•]), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), et des radicaux hydroxyles (OH[•]), durant le vieillissement des masses d'air.

4.2.1 L'ozone

Dans l'atmosphère canadienne, la présence d'ozone peut caractériser une intrusion d'air stratosphérique (Shipham et al. 1994). Mais l'ozone est aussi produite par les feux de biomasse. Les teneurs en ozone, ainsi que les productions et les destructions nettes calculées, selon le transport modélisé (transport 1, 2 ou 3), dans les deux types de masses d'air, sont représentées à l'aide du Tableau 5.39 et de la Figure 5.42. Si les masses d'air simulées ne sont pas ré-alimentées au cours de leur transport (transport 1), ou si les masses d'air sont ré-alimentées pendant les deux premiers jours de leur transport (transport 2), alors l'ozone est détruit dans les masses d'air au cours du temps. Les panaches de feu modélisés qui atteignent le Groenland sont légèrement plus chargés en ozone que les masses d'air de bruit de fond (les panaches de feux comportent environ 12 à 14 % d'ozone en plus par rapport aux masses d'air de bruit de fond, selon le cas de transport 1 ou 2 étudié). Cela n'est pas dû à une évolution différente de chacune des deux masses d'air, mais à la concentration initiale d'ozone qui est plus élevée (de 15 %) en cas d'événement de feu de biomasse (61 ppb) qu'en cas de bruit de fond (53 ppb). En fait, des taux de destruction de l'ozone similaires sont observés en cas de bruit de fond et de feu de biomasse (11 à 13 %). En revanche, si les masses d'air sont systématiquement ré-alimentées tout au long de leur transport (transport 3), alors la concentration d'ozone est proche de la stabilité. Ce résultat est en accord avec ceux de Singh et al. (1994), qui indiquent qu'une concentration en NO_x de 25 à 45 ppt est nécessaire pour atteindre l'équilibre des productions et des pertes d'ozone (dans le cas du « transport 3 », le niveau de NO_x est maintenu supérieur ou égal à 34 ppt).

[O ₃] (ppb)	[O ₃] initiale	[O ₃] 5ème jour, transport 1	[O ₃] 5ème jour, transport 2	[O ₃] 5ème jour, transport 3
Masse d'air de bruit de fond	53	47,2	52	54
Panache de feu	61	53,3	59	60

Tableau 5.39. Concentrations d'ozone initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

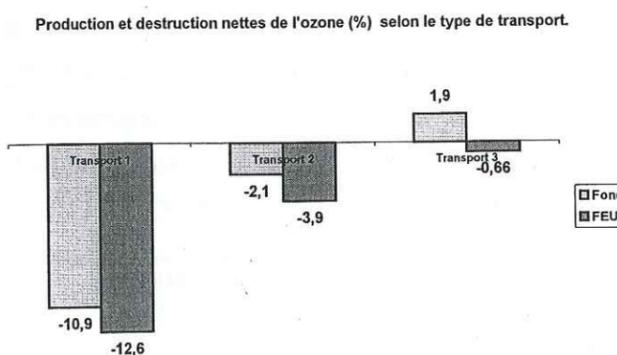


Figure 5.42. Evolution nette (productions-destructions) de l'ozone (%), selon le type de transport.

4.2.2 Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), le radical hydroperoxy (HO_2^\bullet) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Les radicaux hydroxyles sont beaucoup moins abondants dans les masses d'air des transports 2 et 3, relativement au transport 1 (Tableau 5.40). Cela reflète principalement l'effet de la chimie de l'isoprène, qui s'accroît au fil des transports 1, 2 et 3. Les concentrations en radicaux hydroxyles (OH^\bullet) en atmosphère de bruit de fond et dans les panaches de feux sont remarquablement similaires. La concentration en isoprène étant identique dans l'atmosphère de bruit de fond et les panaches de feu, la réponse identique des deux masses d'air au forçage des concentrations confirme la prépondérance de l'effet de l'isoprène sur la diminution de OH^\bullet obtenue. La similitude des niveaux de OH^\bullet en conditions de bruit de fond et de feu suggère par ailleurs que les impacts sur OH^\bullet des concentrations plus élevées en CO et en NO_x dans les panaches de feu se compensent.

Dans le cas du transport 1 et du transport 2, la concentration en OH^\bullet dans l'atmosphère de Summit est légèrement inférieure dans les panaches de feu que dans les masses d'air de bruit de fond. Cela est dû au fait que les panaches de feu modélisés comportent plus d'espèces réactives que les masses d'air de bruit de fond.

$[\text{OH}^\bullet]$ (radicaux/cm ³)	$[\text{OH}^\bullet]$ 5ème jour, transport 1	$[\text{OH}^\bullet]$ 5ème jour, transport 2	$[\text{OH}^\bullet]$ 5ème jour, transport 3
Masse d'air de bruit de fond	$1,33 \times 10^6$	$0,91 \times 10^6$	$0,58 \times 10^6$
Panache de feu	$1,29 \times 10^6$	$0,85 \times 10^6$	$0,57 \times 10^6$

Tableau 5.40. Concentrations en radicaux OH^\bullet calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités (moyennes diurnes pour le 5ème jour simulé).

Quel que soit le type de transport, les panaches de feux comportent plus de HO_2^\bullet que les masses d'air de bruit de fond (16, 11 et 89 % en plus, respectivement pour les transports 1, 2, et 3) (Tableau 5.41). De même que pour le radical OH^\bullet , le forçage des concentrations en NO_x et en alcènes induit une diminution importante des concentrations en HO_2^\bullet . Cela est principalement dû à la chimie de l'isoprène qui fait décroître la quantité de radicaux hydroxyles. La diminution de HO_2^\bullet en présence de concentrations d'hydrocarbures plus fortes peut refléter les premières étapes de l'attaque des hydrocarbures par OH^\bullet : en présence de faibles niveaux de NO_x , les radicaux RO_2^\bullet formés réagissent principalement avec HO_2^\bullet ($\text{RH} + \text{OH}^\bullet (+\text{O}_2) \rightarrow \text{RO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$, suivie de $\text{RO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$).

$[\text{HO}_2^\bullet]$ (ppt)	$[\text{HO}_2^\bullet]$ 5ème jour, transport 1	$[\text{HO}_2^\bullet]$ 5ème jour, transport 2	$[\text{HO}_2^\bullet]$ 5ème jour, transport 3
Masse d'air de bruit de fond	7,8	6,9	3,3
Panache de feu	9,1	7,7	6,2

Tableau 5.41. Concentrations en radicaux HO_2^\bullet calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités (moyennes diurnes pour le 5ème jour simulé).

Le HO_2^\bullet produisant du H_2O_2 , ce dernier composé est aussi présent en de plus grandes quantités dans les masses d'air impactées par des feux de biomasse (+18%, +25% et +33 % respectivement pour les transports 1, 2, et 3), et sa concentration diminue si les masses d'air modélisées sont ré-alimentées par la couche limite (Tableau 5.42). Les raisons qui expliquent

la présence de teneurs en HO_2^\bullet et H_2O_2 supérieures en cas feu de biomasse, sont liées au fait que les panaches de feu sont plus chargées en NMHCs, CO, HCHO et RO_2^\bullet , lesquels produisent les principaux précurseurs de ces composés.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (ppb)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 5ème jour, transport 1	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 5ème jour, transport 2	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 5ème jour, transport 3
Masse d'air de bruit de fond	1,50	1,20	0,94
Panache de feu	1,77	1,50	1,25

Tableau 5.42. Concentrations de H_2O_2 à l'équilibre, déterminées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.2.3 Conclusion

Au Groenland, la capacité oxydante est telle que les panaches de feu comprennent entre 12 et 14 % d' O_3 , 11 et 89 % de HO_2^\bullet , et 18 et 33 % de H_2O_2 en plus que les masses d'air de bruit de fond, ainsi qu'entre 0 et 6 % de radicaux hydroxyles en moins que les masses d'air de bruit de fond. Si les panaches de feu comportent plus d' O_3 , cela n'est pas dû à une évolution différente de chacune des deux masses d'air qui en fait évoluent de manière similaire au cours de leur transport, mais à la concentration initiale d'ozone qui est plus forte en cas de feu de forêt. Les panaches de feu sont légèrement moins chargées en radicaux hydroxyles que les masses d'air de bruit de fond. Cela est attribué au fait que la réactivité chimique est supérieure dans les masses d'air impactées par des composés issus de feux de biomasse.

4.3 IMPACT SUR LE FORMALDEHYDE ET LE MONOXYDE DE CARBONE

4.3.1 Le formaldéhyde (HCHO)

Les panaches de feu qui atteignent le Groenland sont plus chargées en formaldéhyde que les masses d'air de bruit de fond (environ 25, 15 et 8 % en plus, respectivement pour les transports 1, 2 et 3) (Tableau 5.43). Le principal précurseur du formaldéhyde est l'isoprène. Cependant, ce dernier composé n'est pas émis par les feux de biomasse. Ainsi, si les panaches de feu comprennent plus de HCHO que les masses d'air de bruit de fond, c'est parce qu'ils sont relativement plus réactifs, et que la production de formaldéhyde par la dégradation de l'isoprène y est donc plus efficace. Ainsi, au cours de leur transport, plus les masses d'air sont ré-alimentées longtemps, plus elles comprennent de formaldéhyde.

Les masses d'air modélisées à l'aide du transport 3 sont plus chargées en formaldéhyde, relativement à celles du transport 2 (57 % en plus en cas de bruit de fond, et 48 % en plus dans le panache de feu), lesquelles comprennent aussi plus de formaldéhyde par rapport à celles du transport 1 (60 % en plus en cas de bruit de fond, et 47 % en plus dans le panache de feu). Le fait d'imposer la concentration d'isoprène constante au cours du transport a un effet plus important sur la chimie de bruit de fond que sur celle d'un panache de feu, car ce dernier comporte déjà beaucoup de NMHCs et de NO_x . Ainsi, les productions de formaldéhyde calculées en cas de bruit de fond sont de plus en plus grandes en fonction des transports 1, 2 et 3, relativement à celles calculées en cas d'événement de feu de biomasse.

[HCHO] (ppt)	[HCHO] _{5ème jour,} transport 1	[HCHO] _{5ème jour,} transport 2	[HCHO] _{5ème jour,} transport 3
Masse d'air de bruit de fond	163	261	410
Panache de feu	203	299	442

Tableau 5.43. Concentrations de HCHO calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.3.2 *Le monoxyde de carbone (CO)*

Les panaches de feu qui atteignent le Groenland sont plus chargés en CO que les masses d'air de bruit de fond (environ 47, 44 et 41 % en plus, respectivement pour les transports 1, 2 et 3). Ceci résulte principalement de la différence entre les concentrations initiales imposées. Le comportement du CO est différent selon le type de transport simulé. Dans le cas où les masses d'air évoluent sans contrainte au cours de leur transport, le CO montre une destruction nette. Cependant, il est un peu plus détruit dans la masse d'air de bruit de fond que dans la masse d'air impactée par un feu de biomasse (Tableau 5.44 et Figure 5.43). Le fait que le CO soit moins détruit dans un panache de feu que dans la masse d'air de bruit de fond est dû au fait que cette dernière contient un peu plus de radicaux hydroxyles (lesquels détruisent CO), et contient moins de formaldéhyde et d'hydrocarbures (qui produisent du CO).

Si l'apport de la couche limite est maintenu pendant deux jours, alors le CO est faiblement produit dans les deux types de masses d'air (Figure 5.43). Ainsi, l'on peut dire que le CO est pratiquement à l'équilibre au cours du transport des masses d'air entre le nord Canada et le Groenland.

Si le transport 3 est modélisé, alors le CO montre une production plus importante au cours de son transport (Figure 5.43). Lorsque l'on passe du transport 1 au transport 3, le changement du comportement du CO est lié à la diminution de sa destruction par les radicaux hydroxyles (qui diminuent), et à l'augmentation de sa production par les composés organiques (qui augmentent).

[CO] (ppb)	[CO] _{initiale}	[CO] _{5ème jour,} transport 1	[CO] _{5ème jour,} transport 2	[CO] _{5ème jour,} transport 3
Masse d'air de bruit de fond	97	92	98	104
Panache de feu	139	135	141	147

Tableau 5.44. Concentrations de CO calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

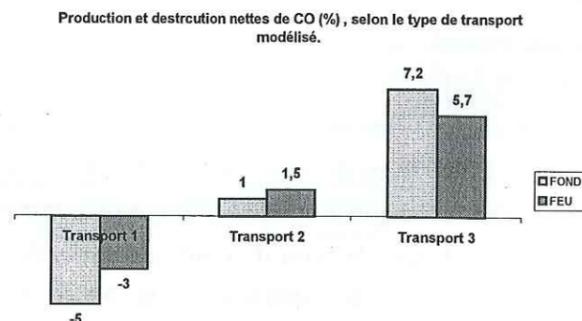


Figure 5.43. Evolution nette (productions-destructions) de CO (%), selon le type de transport modélisé.

4.3.3 *Conclusion*

Ainsi, au Groenland, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone sont plus abondants dans les panaches de feu que dans les masses d'air de bruit de fond (entre 8 et 25 % de formaldéhyde en plus, et entre 41 et 47 % de monoxyde de carbone en plus, selon le transport modélisé). Cela est dû à une évolution spécifique de chacune des deux masses d'air, via la chimie de l'isoprène.

4.4 *INFLUENCE SUR L'ACIDE NITRIQUE, LES NO_x ET LE PAN*

4.4.1 *Les NO_x (NO + NO₂)*

Les teneurs atmosphériques des NO_x en cas de bruit et en cas d'événement de feu de biomasse sont précisées à l'aide du Tableau 5.45. Les NO_x étant émis par les feux de biomasse, ils sont initialement plus abondants dans les panaches de feux que dans les masses d'air de bruit de fond, et il en est de même au Groenland central (sauf bien sûr dans le cas du transport 3). Lorsque les NO_x subissent un forçage pendant les deux premiers jours de transport, leurs concentrations diminuent ensuite très rapidement au début du troisième jour, pour retrouver un niveau final assez proche de celui obtenu sans forçage (Figure 5.44).

[NO _x] (ppt)	[NO _x] _{initiale}	[NO _x] _{5ème jour,} transport 1	[NO _x] _{5ème jour,} transport 2	[NO _x] _{5ème jour,} transport 3
Masse d'air de bruit de fond	34,0	16,3	20,9	34,0
Panache de feu	44,0	23,4	22,7	34,0

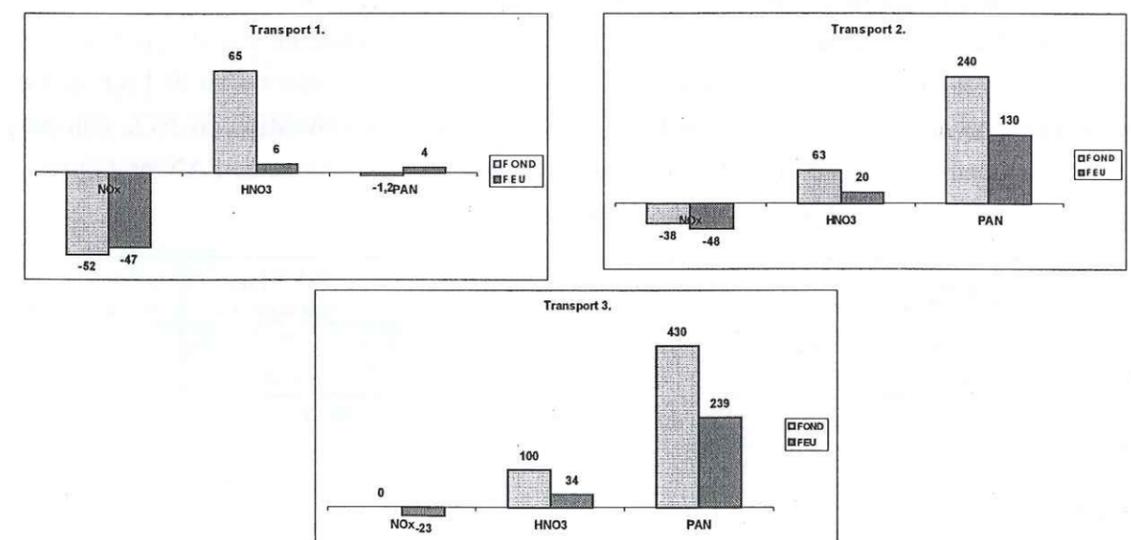
Tableau 5.45. Concentrations de NO_x initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

Figure 5.44. Evolution nette (productions-destructions) des composés azotés (%) calculées au cours des différents transports.

4.4.2 L'acide nitrique (HNO_3)

Des concentrations en acide nitrique très similaires sont obtenues, en présence ou en l'absence, de contrainte sur les NO_x (Tableau 5.46), ce qui indique que les NO_x additionnels introduits par le forçage ne sont pas convertis en HNO_3 . La concentration initiale d'acide nitrique dans les panaches de feu est supérieure à celle des masses d'air de bruit de fond. A la suite des 5 jours de simulation, les masses d'air impactées par des panaches de feu comportent également beaucoup plus de HNO_3 relativement aux masses d'air de bruit de fond, quel que soit le type de transport. La destruction de HNO_3 est identique dans les deux masses d'air modélisées, car la quantité de radicaux hydroxyles est presque la même. HNO_3 est nettement produit au cours du transport dans les deux types de masses d'air (Figure 5.44). Cependant, le rapport des concentrations PAN/ HNO_3 étant très sensible à la température, ce résultat est lié à la température choisie de nos simulations.

[HNO_3] (ppt)	[HNO_3] _{initiale}	[HNO_3] _{finale, transport 1}	[HNO_3] _{finale, transport 2}	[HNO_3] _{finale, transport 3}
Masse d'air de bruit de fond	43	71	70	86
Panache de feu	115	122	138	154

Tableau 5.46. Concentrations de HNO_3 initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.4.3 Le PAN ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OONO}_2)$)

La teneur en PAN des deux types de masses d'air varie du simple au double au-dessus du Nord Canada (Tableau 5.47). Les différences de concentrations finales entre les deux types de masses d'air restent proches de la valeur initiale (228 ppb). Si le PAN est légèrement détruit en l'absence de forçage des NO_x , il est fortement produit en cas d'apport de NO_x (transports 2 et 3). Des forçages similaires sont imposés pour les masses d'air de bruit de fond et de panache de feu : dans le second cas, on impose une concentration en NO_x minimum égale à la valeur initiale de bruit de fond. Ceci entraîne des productions de PAN pratiquement identiques pour les deux types de masses d'air.

[PAN] (ppt)	[PAN] _{initiale}	[PAN] _{finale, transport 1}	[PAN] _{finale, transport 2}	[PAN] _{finale, transport 3}
Masse d'air de bruit de fond	238	235	815	1262
Panache de feu	466	485	1062	1578

Tableau 5.47. Concentrations de PAN initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.4.4 Conclusion

L'utilisation de concentrations forcées en NO_x (transports 2 et 3) induit principalement une augmentation de la concentration en PAN. Les masses d'air impactées par des composés chimiques issus de panaches de feu qui arrivent au Groenland, comportent plus de NO_x (environ 10 à 45 %), ainsi que de HNO_3 (environ 85 à 105 %), et de PAN (environ 25 à 105 %) que les masses d'air de bruit de fond.

4.5 INFLUENCE SUR LES AUTRES COMPOSES ETUDIES

Le but principal de cette étude est d'estimer l'impact de la chimie atmosphérique sur l'évolution des concentrations en acides carboxyliques. Dans ce paragraphe, nous aborderons également le devenir de l'ammoniac, qui joue un rôle important sur le pH des précipitations.

4.5.1 Les acides carboxyliques

Les panaches de feu modélisés arrivés au Groenland comportent beaucoup plus d'acides carboxyliques que les masses d'air de bruit de fond (Tableau 5.48 et Tableau 5.49). Cependant, cela provient principalement des concentrations initiales que nous avons imposées. En effet, les concentrations d'acides carboxyliques varient assez peu pendant les 5 jours simulés, et l'apport important d'hydrocarbures imposé dans les transports 2 et 3 ne suffit pas à induire une forte production nette d'acides, en tout cas pour l'acide formique (Figure 5.45). Ce résultat confirme les conclusions de Lefer et al. (1994) : leurs données de concentrations en acides carboxyliques dans les panaches de feu de la campagne ABLE-3B n'indiquent pas de variations des facteurs d'augmentation des acides formique et acétique en fonction de l'âge des panaches de feux analysés pendant la campagne ABLE-3B.

[HCOOH] (ppt)	[HCOOH] _{initiale}	[HCOOH] _{finale, transport 1}	[HCOOH] _{finale, transport 2}	[HCOOH] _{finale, transport 3}
Masse d'air de bruit de fond	420	350	400	410
Panache de feu	2600	2230	2420	2450

Tableau 5.48. Concentrations de HCOOH initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

[CH_3COOH] (ppt)	[CH_3COOH] _{initiale}	[CH_3COOH] _{finale, transport 1}	[CH_3COOH] _{finale, transport 2}	[CH_3COOH] _{finale, transport 3}
Masse d'air de bruit de fond	570	470	830	870
Panache de feu	1700	1530	1960	1920

Tableau 5.49. Concentrations de CH_3COOH initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

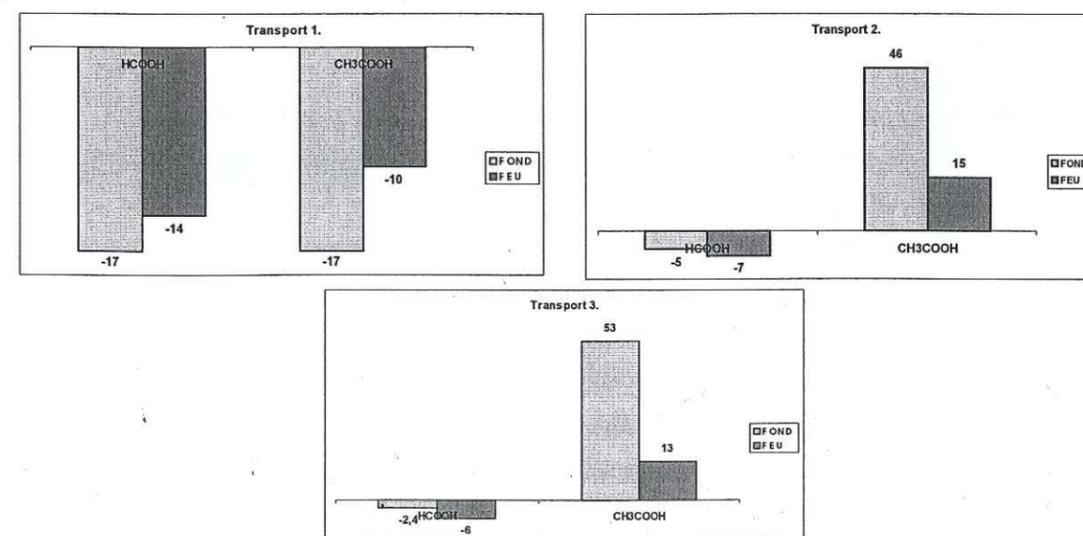


Figure 5.45. Evolution nette (productions-destructions) (%) des acides étudiés, calculées dans des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu, suite aux différents transports modélisés.

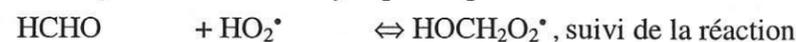
Une analyse plus fine des résultats montre cependant des différences de comportement des acides entre les différentes simulations. Dans le cas du transport 1, les deux acides sont sujets à une destruction nette similaire au cours de leur transport, dans les deux types de masses d'air. Les destructions nettes observées sont moins fortes dans les panaches de feu, relativement aux masses d'air de bruit de fond (la concentration des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) est un peu plus faible dans le panache de feu, et les concentrations en PAN, en acétone et en alcènes sont plus élevées). Dans le cas du transport 2, l'acide formique montre une destruction nette plus faible, alors que l'acide acétique montre une production nette au cours du transport (Figure 5.45). Ce comportement est cohérent avec l'augmentation des concentrations des précurseurs de ces acides (PAN, acétone et alcènes), et la diminution de leur destruction par OH^\bullet . Les résultats obtenus dans le cas du « transport 3 » sont plus complexes : malgré l'augmentation importante des niveaux de PAN et d'alcènes, et la diminution de OH^\bullet , la destruction nette d'acide formique ne diminue que légèrement, et la production nette de l'acide acétique diminue en condition de panache de feu. Pour comprendre ces résultats, je dois rappeler les mécanismes de production et de destruction des acides carboxyliques :

Les acides carboxyliques sont détruits par OH^\bullet :



L'acide acétique est détruit deux fois plus rapidement que l'acide formique.

Les productions d'acides formique et acétique sont peu nombreuses. L'acide formique peut être produit à partir du formaldéhyde par l'équilibre :



Ce processus est peu important par rapport à la voie de production provenant de l'attaque des alcènes par l'ozone qui conduit à la formation d'un bi-radical de Criegee, $\text{CH}_2^\bullet(\text{OO}^\bullet)$, qui réagit avec l'eau pour produire de l'acide formique :



Cette réaction intervient dans la chimie de l'éthène, du propène et de l'isoprène.

L'attaque du propène par l'ozone conduit à la formation d'un autre bi-radical de Criegee, qui produit de l'acide acétique :



Nos résultats montrent que cette réaction est toujours négligeable par rapport aux autres sources d'acide acétique :



Ces réactions interviennent dans l'oxydation du propène, de l'acétone et de l'isoprène, ainsi que dans la chimie du PAN.

Cependant, les réactions de $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OO}^\bullet)$ avec HO_2^\bullet et RO_2^\bullet entre en compétition avec la réaction de ce radical avec NO . Les concentrations en NO_x plus élevées imposées dans les

simulations de type « transport 3 » sont donc moins favorables à la production d'acide acétique que les concentrations en NO_x plus faibles du « transport 2 ».

Ainsi, le comportement observé dans le transport 2 est dû au fait que l'isoprène, qui est le principal précurseur d'acide acétique (via le $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OO}^\bullet)$ principalement et le $\text{CH}_3\text{CH}^\bullet\text{OO}^\bullet$) et d'acide formique (via le $\text{CH}_2^\bullet(\text{OO}^\bullet)$), produit beaucoup plus d'acide acétique que d'acide formique. Ainsi, dans ce cas de transport, les masses d'air sont plus riches en acides que celles du cas précédent (transport 1). En cas de bruit de fond (où la concentration initiale d'isoprène est la même que celle utilisée dans nos panaches de feu, l'isoprène n'étant pas émis par les feux) l'acide formique est pratiquement stable les deux premiers jours de la simulation où la teneur de l'isoprène est constante. Si l'apport d'isoprène n'est pas pris en compte, l'acide acétique est nettement détruit au cours du transport, contrairement au cas où l'apport d'isoprène est pris en compte. Cela met à nouveau en évidence le rôle important de l'isoprène sur les teneurs des acides formique et acétique modélisés.

Dans le but de mieux discerner les phénomènes en jeu, nous avons représenté distinctement, les productions et les destructions chimiques de chacun des acides étudiés (Figure 5.46). Il s'agit de la somme des termes de production ou de perte des acides au cours de la simulation ($\sum(V \times \Delta t)$) où V est la vitesse de production (ou de destruction) chimique exprimée en ppt.s^{-1} et Δt est le pas de temps en secondes). Remarquons que les destructions cumulées ainsi calculées sont proportionnelles à la concentration de l'acide. Ainsi des destructions différentes sont obtenues pour des concentrations d'acides différentes, même si la concentration en oxydant (OH^\bullet) ne varie pas.

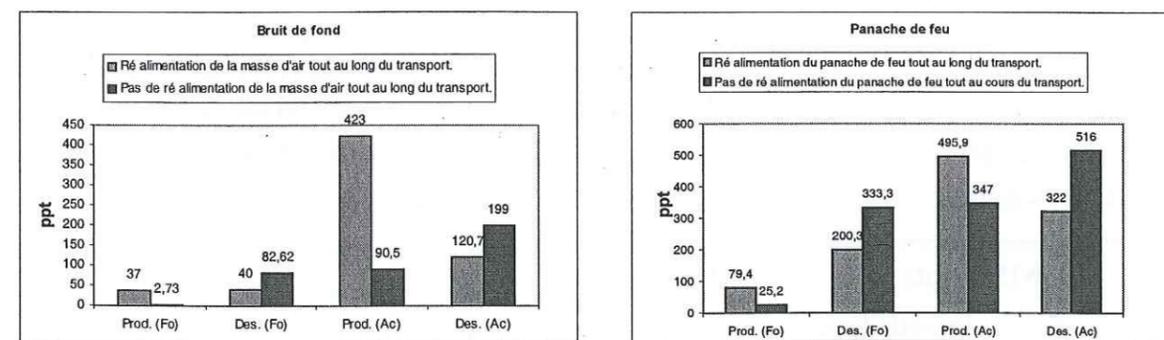


Figure 5.46. Productions et destructions chimiques cumulées de chacun des acides étudiés calculées dans des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu, suite aux différents transports 1 et 3 modélisés.

Dans le cas du transport 1, et dans chacune des deux masses d'air, la destruction des acides est systématiquement plus grande que leur production. Cela rejoint le fait que nous observons des destructions nettes de chacun de ces deux composés. Nous remarquons aussi que la production d'acide formique est très faible, car les alcènes sont détruits rapidement. L'acide acétique est produit par la chimie du PAN et de l'acétone, c'est pourquoi il a une production significative même en l'absence de ré-alimentation des masses d'air. Cette production d'acide acétique conduit à des taux de destruction nets similaires pour les deux

acides, bien que la vitesse de destruction de l'acide acétique par OH^\bullet soit deux fois plus importante que celle de l'acide formique.

Dans le cas du transport 3, les productions des deux acides sont nettement plus importantes qu'en l'absence de ré-alimentation, et leurs pertes diminuent car les concentrations en OH^\bullet sont plus faibles. Nous remarquons que dans le cas de l'acide acétique, sa production est supérieure à sa destruction, et ce dans chacune des deux masses d'air, contrairement à l'acide formique. De plus, dans le panache de feu, les productions d'acide formique et d'acide acétique ont respectivement augmenté d'environ 50 et 17 % par rapport à la masse d'air de bruit de fond. Cependant, dans le panache de feu, leurs destructions sont devenues beaucoup plus intenses que dans la masse d'air de bruit de fond, lesquelles ont augmenté d'environ 400 % dans le cas de l'acide formique, et d'environ 167 % dans le cas de l'acide acétique.

4.5.2 L'ammoniac

Nous avons vu au paragraphe 2.2.2.4 qu'il existe une incertitude importante sur les concentrations en ammoniac dans les masses d'air étudiées. La durée de vie de l'ammoniac est principalement régie par un mécanisme qui n'est pas inclus dans notre modèle : la conversion en aérosols. Cependant, nous illustrons ici l'impact de la destruction de l'ammoniac par OH^\bullet sur l'évolution de sa concentration. L'ammoniac est faiblement détruit pendant son transport en conditions de bruit de fond, comme dans un panache de feu (4-5 %). Ainsi, le fait que les masses d'air influencées par les feux de biomasse qui arrivent au Groenland sont beaucoup plus chargées en ammoniac que celles de bruit de fond (410 % d'ammoniac en plus) (Tableau 5.50), reflète principalement le choix des concentrations initiales.

Dans les cas de transport 2 et 3, l'ammoniac est un peu moins détruit que dans le cas du transport 1 (environ 2 % dans les deux types de masses d'air). Ceci reflète la diminution de OH^\bullet due à la prise en compte d'un apport d'isoprène pendant les 2 premiers jours ou les 5 jours du transport.

$[\text{NH}_3]$ (ppt)	$[\text{NH}_3]_{\text{initiale}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{finale, transport 1}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{finale, transport 2}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{finale, transport 3}}$
Masse d'air de bruit de fond	100	94	98	98
Panache de feu	500	480	488	488

Tableau 5.50. Concentrations de NH_3 initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.5.3 Les rapports (Fo/Ac) et (Fo/NH₃)

Les valeurs des rapports de concentration acide formique / acide acétique (Fo/Ac) et acide formique / ammoniac (Fo/NH₃) sont présentées dans le Tableau 5.51 et le Tableau 5.52. Au cours des transports 1, 2 et 3, le rapport Fo/Ac diminue, ce qui traduit la production chimique plus grande obtenue pour l'acide acétique que pour l'acide formique. La diminution du rapport est plus importante en cas de bruit de fond, car l'acide acétique est plus fortement produit dans une masse d'air de bruit de fond que dans un panache de feu, car l'impact de

l'isoprène est beaucoup plus grand sur la chimie de la masse d'air de bruit de fond. Les variations du rapport des concentrations des deux acides restent globalement faibles. Ce résultat est en accord avec les observations de Lefter et al. (1994), qui n'ont pas observé de variations de ce rapport en fonction de l'âge des panaches de feux analysés pendant la campagne ABLE-3B.

$(\text{Fo/Ac})_m$	$(\text{Fo/Ac})_{m, \text{initial}}$	$(\text{Fo/Ac})_{m, \text{finale, transport 1}}$	$(\text{Fo/Ac})_{m, \text{finale, transport 2}}$	$(\text{Fo/Ac})_{m, \text{finale, transport 3}}$
Masse d'air de bruit de fond	0,57	0,57	0,37	0,36
Panache de feu	1,18	1,12	0,95	0,98

Tableau 5.51. Rapports en masse initiaux et calculés à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

Dans le cas du transport 1, l'évolution du rapport Fo/NH₃ est presque identique dans les deux types de masses d'air modélisées, et il diminue de 8 % au cours du transport, car l'acide formique est détruit plus rapidement que l'ammoniac. Dans le cas du transport 2, ce rapport diminue moins, car la teneur en radicaux hydroxyles est plus faible. Il en est de même dans le cas du transport 3.

$(\text{Fo/NH}_3)_m$	$(\text{Fo/NH}_3)_{m, \text{initial}}$	$(\text{Fo/NH}_3)_{m, \text{finale, transport 1}}$	$(\text{Fo/NH}_3)_{m, \text{finale, transport 2}}$	$(\text{Fo/NH}_3)_{m, \text{finale, transport 3}}$
Masse d'air de bruit de fond	11,5	9,85	11,19	11,29
Panache de feu	12,15	10,95	11,60	11,75

Tableau 5.52. Rapports en masse initiaux et calculés à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.

4.5.4 Conclusion

Les teneurs en acides obtenues sont plus grandes dans les masses d'air qui représentent un événement de feu de biomasse. Cela est principalement dû au fait que les concentrations initiales de bruit de fond sont inférieures à celles d'un événement de feu de biomasse. En effet au cours de chacun des transports 1, 2 ou 3, les acides montrent pratiquement le même comportement dans les deux types de masses d'air. Ainsi, dans le cas de l'acide formique, nous n'avons pas observé de production secondaire nette, quel que soit le type de transport, et le type de masse d'air. Cependant, dans le cas des transports 2 et 3, nous avons observé une production d'acide acétique dans les deux types de masses d'air. Cela rejoint les conclusions de Lefter et al. (1994) selon lesquelles, dans les panaches âgés de trois jours échantillonnés durant la campagne ABLE-3B, les mécanismes de production secondaire des acides sont probablement achevés. Ainsi, si l'acide formique est produit via des productions secondaires dans les panaches, celles-ci s'effectuent très tôt après les émissions (dans les premières heures après les émissions).

Les teneurs en ammoniac sont peu sensibles à la chimie en phase gazeuse, car sa destruction par OH^\bullet est faible. Ainsi, les concentrations obtenues après 5 jours de simulation sont très proches des concentrations initiales dans les panaches de feu de forêt comme dans les masses d'air de bruit de fond. Au Groenland, les panaches de feu sont plus chargées en

ammoniac que les masses d'air de bruit de fond, mais cela reflète uniquement le choix des concentrations initiales.

4.6 CONCLUSION

Des variations de concentration relativement faibles des principaux gaz réactifs sont obtenues après 5 jours de simulation, ceci indique que les masses d'air sont assez proches de l'équilibre chimique. Le comportement des NO_x et de l'ozone est cohérent avec les résultats obtenus par Singh et al. (1994) à l'aide d'un modèle photochimique 1D. Ces auteurs ont calculé une concentration en NO_x issue du réservoir de PAN de l'ordre de 20 ppb à 3-4 km d'altitude, qui est voisine de ce que nous obtenons dans le cas du transport 1. Singh et al. (1994) indiquent qu'une concentration en NO_x de 25 à 45 ppt serait nécessaire pour atteindre l'équilibre des productions et des pertes d'ozone, ce qui est en accord avec la diminution de la concentration d'ozone que nous obtenons dans le cas des transports 1 et 2, et avec la stabilité de l'ozone lorsque qu'une concentration en NO_x de 34 ppt est imposée. Les concentrations en radicaux hydroxyles des deux modèles sont également cohérentes (Singh et al. (1994) obtiennent 1.10^6 radicaux/cm³). Quel que soit le type de simulation réalisé, les concentrations en acides formique évoluent relativement peu pendant un vieillissement chimique de 5 jours. En revanche, les évolutions de l'acide acétique sont plus grandes, car il est plus fortement produit que l'acide formique par la chimie du PAN et des alcènes pris en compte.

5 IMPACT DES PRINCIPAUX COMPOSÉS CHIMIQUES SUR LES ACIDES FORMIQUE ET ACÉTIQUE

L'étude des trois cas de transport a montré que des productions et des destructions chimiques significatives des acides formique et acétique sont obtenues. Nous avons vu que l'acide formique est produit par le formaldéhyde, l'éthène, le propène et l'isoprène, et que l'acide acétique, est lui, produit par la chimie du PAN ainsi que les oxydations du propène, de l'acétone et de l'isoprène. Les simulations réalisées jusqu'ici ne nous ont pas permis de déterminer l'importance relative de ces composés sur les concentrations des acides. Dans le but de répondre à cette question, nous avons comparé des résultats issus de simulations prenant ou non en compte la chimie des différents composés en jeu (le PAN, l'acétone, et les NMHCs traités).

Les résultats présentés ci-dessous (Figure 5.47 et Tableau 5.53) sont issus de simulations de panaches de feux pour lesquels une ré-alimentation est maintenue constante au cours des 5 jours du cheminement des masses d'air (transport 3 : teneurs en NO_x et en alcènes forcées). L'abscisse de ces figures représente la chimie prise en compte : un mécanisme chimique de base, qui ne comprend pas la chimie des composés tels que le PAN, l'acétone, et les NMHCs. A ce mécanisme de base, nous avons successivement ajouté la chimie du PAN, de l'acétone, du propène, de l'éthène et de l'isoprène. L'ordonnée de la figure ci-dessous représente les concentrations initiales, ainsi que les concentrations finales des acides carboxyliques.

	Conditions initiales	Mécanisme chimique de base	+ la chimie du PAN	+ la chimie de l'acétone	+ la chimie du propène	+ la chimie de l'éthène	+ la chimie de l'isoprène
HCOOH (ppt)	2600	2070	2070	2071	2074	2150	2480
CH ₃ COOH (ppt)	1700	970	972	1080	1150	1180	1870

Tableau 5.53. Valeurs de concentrations finales des acides en fonction de différents mécanismes chimiques. Ces valeurs sont celles de la figure 1 ci-dessus.

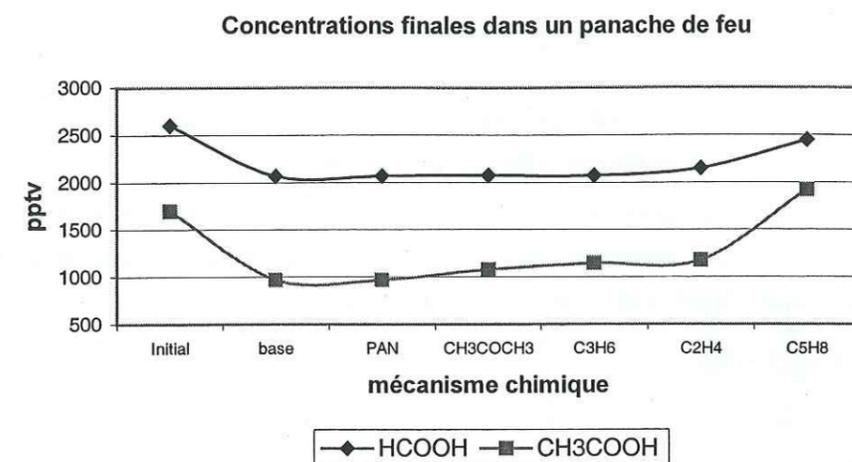
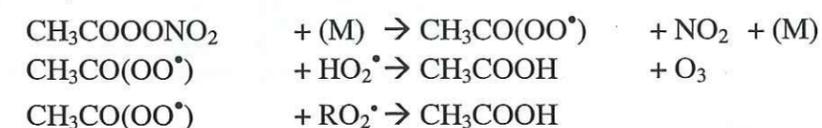


Figure 5.47. Rôle du PAN, de l'acétone, de l'éthène, du propène et de l'isoprène sur la production d'acides carboxyliques.

5.1 LE PAN (NITRATE DE PEROXY ACÉTYLE)

Le PAN produit du $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OO}^\bullet)$, qui est le principal précurseur de l'acide acétique (chapitre 2) via les réactions :



L'ajout du PAN dans le mécanisme chimique provoque une légère augmentation de l'ozone, ainsi qu'une faible diminution de OH^\bullet (0,1%). Ceci diminue très légèrement la perte d'acide formique, d'où, la faible augmentation de sa concentration. Malgré l'augmentation de la production de l'acide acétique, la destruction de ce composé reste supérieure à sa production, et sa concentration n'augmente que faiblement. Ainsi, la chimie du PAN n'a qu'une faible influence sur les concentrations des acides étudiés.

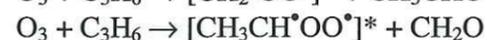
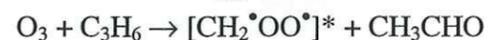
5.2 L'ACÉTONE (CH_3COCH_3)

L'ajout de l'acétone dans le mécanisme chimique provoque une légère diminution de la capacité oxydante (moins de OH^\bullet , et de HO_2^\bullet), qui induit une légère augmentation de la concentration en acide formique, bien que celui-ci ne soit pas produit par la chimie de l'acétone. L'oxydation de l'acétone produit du $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OO}^\bullet)$, précurseur de l'acide acétique. Son ajout dans le mécanisme chimique provoque une augmentation de 108 ppt de la concentration en acide acétique. Ainsi, l'acétone, telle qu'elle est prise en compte dans le

mécanisme chimique, a une faible influence relativement faible sur la chimie des acides étudiés.

5.3 LE PROPENE (C₃H₆)

Dans le mécanisme chimique, le propène est produit par l'isoprène, et dégradé par OH[•], O₃ et NO₃. L'oxydation des alcènes par NO₃ se produit la nuit, elle est donc négligeable pendant l'été à haute latitude. L'attaque du propène par O₃ conduit à la formation de deux bi-radicaux de Criegee excités :



Leur stabilisation en CH₂[•](OO[•]) et CH₃CH[•]OO[•], puis leur réaction avec l'eau produit respectivement de l'acide formique et de l'acide acétique.

La chimie du propène a aussi une influence sur la capacité oxydante : les OH[•] diminuent un peu et O₃ augmente légèrement. Sa chimie conduit à des productions nettes relativement faibles d'acides acétique (5 à 9 %), et formique (2 à 3%).

5.4 L'ETHÈNE (C₂H₄)

L'éthène n'est pas produit dans le mécanisme chimique, comme le propène, il est détruit par OH[•], O₃ et NO₃. Son attaque par O₃ conduit à la formation de CH₂[•](OO[•]) et d'acide formique. Mais l'oxydation de l'éthène ne produit pas d'acide acétique. L'ajout de la chimie de l'éthène dans le mécanisme chimique génère une légère diminution de la capacité oxydante (OH[•]), et une augmentation du CH₂[•](OO[•]). Ainsi la teneur d'acide formique est légèrement plus grande (2 à 3% en plus). La teneur d'acide acétique augmente aussi légèrement, car sa destruction par les radicaux hydroxyles est plus faible.

5.5 L'ISOPRENE (C₅H₈)

Comme l'éthène, l'isoprène n'est pas produit par le mécanisme chimique, et il est dégradé par les oxydants habituels : OH[•], O₃ et NO₃. L'ajout de la chimie de l'isoprène dans le modèle, a une influence importante sur la chimie globale, car la capacité oxydante diminue fortement (environ 50 % de OH[•] en moins). Cette chimie constitue la principale source d'acides formique et acétique. Elle provoque dans notre cas une augmentation d'environ 15% de l'acide formique, et d'environ 57% de l'acide acétique. Cette augmentation des concentrations en acides provient à la fois de l'augmentation de leur production par les bi-radicaux de Criegee et les radicaux CH₃CO(OO[•]) et de la diminution de leur destruction par OH[•]. Pour discerner l'importance relative de ces deux phénomènes, nous devons représenter séparément les termes de production et de perte chimique des deux acides.

5.6 TERMES DE PRODUCTION ET DE DESTRUCTION CHIMIQUE

Dans le but de mieux discerner l'influence de chacun des composés cités ci-dessus (le PAN, l'acétone, le propène, l'éthène, et l'isoprène) sur la chimie des acides étudiés, j'ai représenté ci-dessous (Figure 5.48) les productions et les destructions chimiques cumulées des acides formique et acétique (définies au paragraphe 4.5.1) en fonction de la chimie de chacun

de ces composés. Nous remarquons que les termes de destruction des acides carboxyliques sont stables, sauf lorsque la chimie de l'isoprène est prise en compte, car celle-ci induit une forte diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère.

La chimie du PAN et de l'acétone produisent très peu d'acide formique. La production de l'acide formique augmente si la chimie du propène et de l'éthène sont prises en compte, mais c'est la chimie de l'isoprène qui conduit à la production principale d'acide formique au cours du transport des masses d'air. La chimie du PAN produit peu d'acide acétique, et la chimie de l'acétone et du propène, un peu plus. La chimie de l'éthène n'en produit pas, et le terme de production observé diminue légèrement par rapport à la simulation précédente, car la capacité oxydante a diminué. La chimie de l'isoprène domine aussi la production d'acide acétique, mais les productions par l'acétone et le propène sont également significatives.

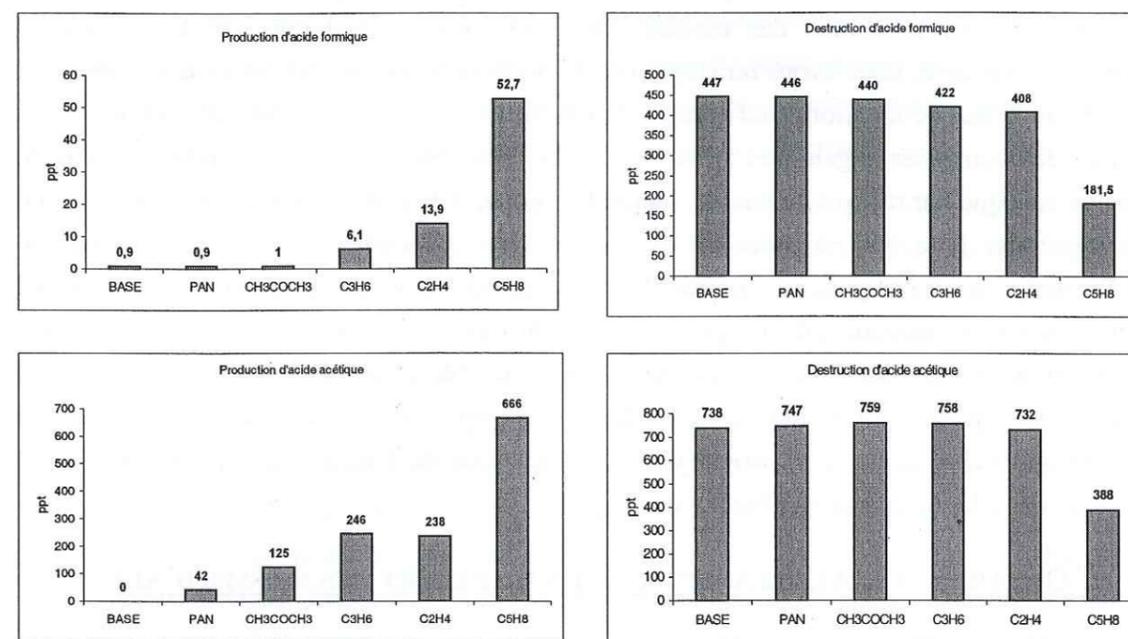


Figure 5.48. Production et destruction chimique cumulées des acides formique et acétique en fonction des composés atmosphériques importants.

La chimie de l'isoprène joue donc un rôle de premier plan la chimie des acides carboxyliques. Nous remarquons aussi que la destruction des acides est systématiquement supérieure à leur production quelle que soit la chimie prise en compte, sauf dans le cas de l'acide acétique, et si le mécanisme chimique complet est considéré. Dans ce cas, l'acide acétique est nettement produit.

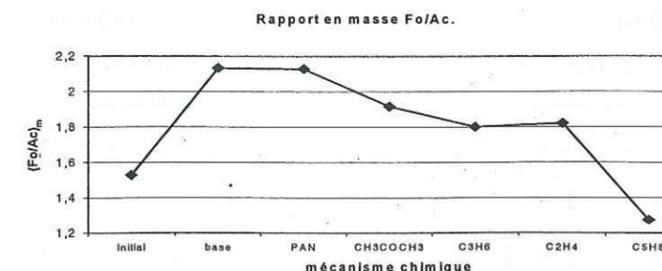


Figure 5.49. Valeurs des rapports en masse des acides étudiés à la suite de 5 jours de simulations en phase gazeuse (apports par advection constants) en fonction des différents mécanismes chimiques testés.

Ainsi, les composés organiques volatils tels qu'ils ont été introduits provoquent une production nette d'acide acétique supérieure à celle de l'acide formique. A la suite de 5 jours de simulation en phase gazeuse, le rapport en masse des ces deux acides augmente légèrement si la chimie de l'isoprène n'est pas prise en compte (Figure 5.49). Dans le cas contraire, les rapports en masse diminuent un peu.

5.7 CONCLUSION

Cette étude, au cours de laquelle nous avons testé différents mécanismes chimiques, nous a montré que la production des acides est principalement gouvernée par la chimie de l'isoprène. L'acétone et le propène contribuent aussi significativement à la production d'acide acétique. Par contre, le PAN et l'éthène produisent peu d'acides carboxyliques. La chimie de l'isoprène a également un fort impact sur les radicaux hydroxyles et joue donc un rôle de premier plan sur la chimie des masses d'air transportées. Quel que soit le mécanisme chimique considéré, nous avons remarqué que la destruction des acides est systématiquement supérieure à leur production, sauf lorsque la chimie de l'isoprène est pris en compte, où la chimie des composés organiques (principalement l'isoprène) favorise une production nette d'acide acétique par rapport à celle de l'acide formique. A la suite de 5 jours de simulation en phase gazeuse, le rapport en masse des deux acides (Fo/Ac) augmente légèrement si la chimie de l'isoprène n'est pas prise en compte. Dans le cas contraire, le rapport en masse diminue. Ainsi, peut-être manque-t-il un processus de production inconnu de l'acide formique (l'oxydation des terpènes est susceptible de jouer un rôle important), mais ce n'est pas la chimie des hydrocarbures mesurés lors de la campagne ABLE-3B qui peut induire une augmentation des rapports en masse des concentrations de l'acide formique et de l'acide acétique entre le Canada et le Groenland.

6 L'ONTARIO ET L'ALASKA, DEUX LIEUX DE DEPART DES MASSES D'AIR

Les paramètres météorologiques que nous avons contraints à l'aide des données du CEPMMT sont la concentration en vapeur d'eau, la température et la densité atmosphérique, le long du transport des panaches de feu de l'Ontario et de l'Alaska jusqu'au Groenland. Ces paramètres sont différents selon la région initiale des feux. Nous avons analysé à l'aide du modèle, la signature chimique dans l'atmosphère du Groenland, en cas de bruit de fond et en cas d'événement de feu, selon le lieu de départ des masses d'air. L'étude des deux événements (9 juillet 1990 et 26 juillet 1990, qui montrent un transport sans équivoque des masses d'air de l'Alaska et de l'Ontario jusqu'au Groenland), montre que si nous contraignons une même masse d'air avec des paramètres météorologiques différents, la signature chimique de la masse d'air qui atteint le Groenland est différente.

Lieu de départ	O ₃	CO	OH [*]	HO ₂	H ₂ O ₂	NO _x	HNO ₃	PAN	HCHO	HCOOH	CH ₃ COOH
Alaska	61	140	0,95×10 ⁻⁴	0,15×10 ⁻¹	3,22	0,15×10 ⁻¹	0,33	0,44	0,27	1,84	1,50
Ontario	58	133	0,14×10 ⁻³	0,19×10 ⁻¹	4,26	0,30×10 ⁻¹	0,62	0,22	0,36	1,56	1,22

Tableau 5.54. Concentrations (ppb) au Groenland dans les panaches issus de l'Alaska ou de l'Ontario (résultats du transport 2).

Les masses d'air issues de l'Ontario sont plus riches en NO_x, HNO₃, HCHO, OH^{*}, H₂O₂, et un peu moins riches en PAN, HCOOH et CH₃COOH (Tableau 5.54). Ceci s'explique par les valeurs de la température beaucoup plus faibles, au cours du transport des masses d'air provenant de l'Alaska plutôt que de l'Ontario. Cela pourrait expliquer les concentrations en nitrate (NO₃⁻) variables que l'on observe dans les glaces du Groenland (Savarino et Legrand, 1998).

7 RE-ALIMENTATION DES PANACHES DE FEU

Comme l'a montré l'étude météorologique du 26 juillet 1990, les panaches de feu qui se forment en Alaska peuvent, avant d'atteindre le Groenland, cheminer vers l'Ontario, qui représente un autre site de feu de biomasse, et être ré-alimenté (voir chapitre 3). Dans le but d'étudier ce phénomène, j'ai tout d'abord modélisé le transport des panaches de l'Alaska à l'Ontario. Ensuite, j'ai ajouté au panache l'apport des composés chimiques issus des feux de l'Ontario (« concentrations feux – concentrations fond » des espèces notées dans le Tableau 5.28), et j'ai simulé le vieillissement des panaches jusqu'au Groenland.

La réactivité des panaches ré-alimentés n'est pas foncièrement différente de celle des panaches qui ne le sont pas : les panaches ré-alimentés contiennent un peu plus de O₃, de HO₂ et de H₂O₂, et de OH^{*} (Tableau 5.55). En revanche, les oxydes d'azotes, ainsi que le formaldéhyde et les acides sont plus abondants dans les panaches qui ont été ré-alimentés. Les acides carboxyliques montrent pratiquement les mêmes évolutions au cours du temps, que les panaches soient ré-alimentés ou non. Cependant, la ré-alimentation en acide formique est environ deux fois plus grande que celle en acide acétique. Ainsi, le rapport en masse des panaches ré-alimentés (Fo/Ac=1,07) est supérieur à celui des panaches non ré-alimentés (Fo/Ac=0,95). Cela pourrait peut-être expliquer les valeurs excessives mesurées dans l'atmosphère du Groenland par Dibb et al. (1996). Le panache qu'ils ont observé provenait de l'Ontario, et peut-être avait-il été ré-alimenté. L'augmentation des oxydes d'azote dans les panaches ré-alimentés pourrait expliquer les différentes signatures en nitrate (NO₃⁻) observées dans les glaces du Groenland (Savarino et Legrand, 1998).

Type de panache	O ₃	CO	OH [*]	HO ₂	H ₂ O ₂	NO _x	HNO ₃	PAN	HCOOH	CH ₃ COOH	Fo/Ac
Panaches non ré-alimentés	58,6	139	0,48×10 ⁻⁴	0,77×10 ⁻²	1,49	0,23×10 ⁻¹	0,14	1,06	2,48	1,99	0,96
Panaches ré-alimentés	65,7	182	0,49×10 ⁻⁴	0,87×10 ⁻²	1,78	0,32×10 ⁻¹	0,25	2,06	4,32	3,10	1,07

Tableau 5.55. Concentrations (ppb) au Groenland dans les panaches de feux ré-alimentés ou non. Cas d'un transport 2.

8 PETITS FEUX ET GRANDS FEUX

8.1 LES FEUX REPÈRES PENDANT LA CAMPAGNE ABLE-3B, PERIODE INDUSTRIELLE

Dans le but d'analyser l'évolution de la chimie des panaches engendrés par des grands et des petits feux, nous avons dans un premier temps utilisé les concentrations minimales et maximales des données de la campagne ABLE-3B (Tableau 5.28). Au cours du transport, les

espèces chimiques ont des comportements similaires en cas de petits feux et de grands feux : dans les deux panaches, les mêmes espèces sont produites (ou détruites). L'acide nitrique fait exception à cette règle : il est pratiquement stable dans les panaches des petits feux, et il est détruit dans les panaches des grands feux (Tableau 5.56).

Production (+) ou destruction (-) nette au cours du transport (%)	CO	O ₃	NO _x	HNO ₃	PAN	HCOOH	CH ₃ COOH	Fo/Ac
Petits feux	+2	-11	-80	+1	+4	-4	+32	-27
Grands feux	+2	-14	-96	-10	+16	-3,5	+24	-18

Tableau 5.56. Evolution (%) des composés chimiques au cours du transport de panaches issus de petits et de grands feux (cas du transport 2).

Quelle que soit la quantité de NO_x dans les panaches modélisés, nous n'observons pas de production nette d'ozone, ni d'acide formique. Les résultats montrent que les rapports Fo/Ac diminuent au cours du temps, quelle que soit la taille du feu. En fin de simulation, les rapports Fo/Ac calculés ont diminué d'environ 0,2 dans les deux cas, et sont compris entre 0,50 (petits feux) et 0,80 (grands feux). Ces rapports sont faibles, relativement aux autres car ils sont initialement plus faibles ((Fo/Ac)_{masse, petits feux} = 0,71, et (Fo/Ac)_{masse, grands feux} = 1,02). Ainsi, une augmentation des espèces émises par les feux peut engendrer une augmentation non négligeable du rapport Fo/Ac au cours du transport en phase gazeuse du panache de feu. Dans ces cas, tout comme dans le cas de Dibb et al. (1996) (qui ont mesuré environ 4500 pptv d'acide formique et 6050 pptv d'acide acétique dans des panaches au Groenland), les panaches comportent plus d'acide acétique que d'acide formique. Le fait que l'importance du feu, ne modifie pas le comportement chimique (capacité oxydante) du panache généralise la portée des résultats que nous avons obtenus en utilisant les concentrations moyennes des fourchettes mesurées (Tableau 5.28).

Dans le but de mieux comprendre l'influence de l'importance du feu sur les résultats, nous avons testé l'impact de feux plus importants que ceux observés lors d'ABLE-3B en augmentant de manière linéaire les concentrations moyennes (Tableau 5.28) des composés émis par les feux à l'aide de la formule (1).

$$[\text{feu}]_{\text{gros}} = [\text{fond}] + ([\text{feu}]_{\text{petit}} - [\text{fond}]) \times \text{fact} \quad (1)$$

« fact » étant ici un facteur compris entre 5 et 100.

Les concentrations initiales sont notées dans le Tableau 5.57. Celles du plus grand feu sont peu réalistes, mais m'ont permis de tester si elles induisent une modification du comportement chimique du panache.

	« FEU×5 »	« FEU×10 »	« FEU×100 »
O ₃	93	133	854
CO	307	517,33	4301
NO (ppt)	22,5	37,5	307
NO ₂ (ppt)	62	97	727
HNO ₃ (ppt)	423	808	7740
PAN	1,38	2,52	23,04
C ₂ H ₄	4,48	8,89	88,36
C ₃ H ₆	0,91	1,79	17,70
HCOOH	11	21,77	213,47
CH ₃ COOH	5,82	10,97	103,67
CH ₃ COCH ₃	11,17	21,78	212,87
NH ₄ NO ₃ (ppt)	289	574	5 700
NH ₄ HSO ₄ (ppt)	345	635	5 860
(NH ₄) ₂ SO ₄ (ppt)	696	1390	13 901

Tableau 5.57. Concentrations initiales (ppb, sauf celles annotées ppt) dans le cas de feu respectivement 5, 10 et 100 fois plus grands que les feux "moyens" d'ABLE-3B.

	(Fo/Ac) initial	(Fo/Ac) 5 ^{ème} jour	H ₂ O ₂ 5 ^{ème} jour (ppb)	OH [*] 5 ^{ème} jour (ppt)	HCHO 5 ^{ème} jour (ppb)	NO _x 5 ^{ème} jour (ppt)	HNO ₃ 5 ^{ème} jour (ppb)	PAN 5 ^{ème} jour (ppb)
« Feu×5 »	1,45	1,33	2,90	0,042	0,46	29	0,41	2,02
« Feu×10 »	1,53	1,48	4,69	0,040	0,66	35	0,76	3,23
« Feu×100 »	1,59	1,64	31,22	0,043	3,34	99	6,86	24,49

Tableau 5.58. Valeurs des rapports (Fo/Ac) initiaux et à la suite de 5 jours de simulation en phase gazeuse, et les concentrations en H₂O₂, HCHO, NO_x, HNO₃, et PAN en fin de simulation, selon la taille du feu (cas du transport 2).

Destruction (-) nette au cours du transport (%)	HCOOH	CH ₃ COOH
« Feu×5 »	- 7,8	- 0,6
« Feu×10 »	- 7,7	- 4,1
« Feu×100 »	- 9,1	- 11,7

Tableau 5.59. Destruction nette (%) de l'acide formique et de l'acide acétique, selon la taille du feu, et à la suite de simulations de 5 jours en phase gazeuse (cas du transport 2).

Plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées de cette étude :

- Dans ce cas, les rapports Fo/Ac obtenus sont plus grands que ceux des panaches ré-alimentés, et des panaches des grands feux d'ABLE-3B. L'évolution du rapport Fo/Ac est différente de celle des études précédentes : sa diminution au cours du temps est plus faible lorsque le feu est plus grand (-0,12 pour fact=5 et -0,05 pour fact=10), et il augmente dans le cas des plus grands feux (+ 0,05 pour fact=100). Ceci s'explique par la destruction nette de l'acide formique à peu près stable en fonction de l'importance du feu, alors que celle de l'acide acétique augmente fortement en fonction de l'intensité du feu (Tableau 5.58 et Tableau 5.59).
- La concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) augmente proportionnellement à l'intensité du feu : si le facteur de la formule (1) vaut 5, 10 ou 100, alors la concentration à l'équilibre chimique de H₂O₂ vaut environ 2, 4 et 40 ppb (Tableau 5.58). Il n'en est pas de même pour le formaldéhyde (HCHO), qui n'a pas un comportement linéaire (en tous cas, il augmente moins fortement) : sa concentration à l'équilibre chimique, étant environ égale à 0,1, 1 et 7 ppb, respectivement pour une

intensité du feu 5, 10 et 100 fois plus grande. De fait, un précurseur important du formaldéhyde, l'isoprène, n'est pas émis par les feux. Rappelons que les concentrations en formaldéhyde que nous obtenons (valeurs à l'équilibre) peuvent être sous estimées car elles ne tiennent pas compte des émissions primaires dans les combustions de biomasse végétale (Yokelson et al., 1999, Holzinger et al., 1999).

- Le comportement de l'acide nitrique est différent selon la taille du feu. Il est approximativement constant au cours de la simulation 1 (fact=5), et il est détruit dans le cas de grands feux car le surplus de NO_x produits ne suffit pas à maintenir la teneur initiale d'acide nitrique.

8.2 PERIODE PREINDUSTRIELLE

Les enregistrements de feux de forêts dans les glaces du Groenland montrent, des événements de feux beaucoup plus importants, ainsi qu'une augmentation de leur fréquence, en période préindustrielle plutôt qu'au cours du vingtième siècle. La variation de la fréquence des feux a été attribuée à une variation climatique de la source (Savarino et Legrand, 1998). Puisque la taille du feu ne semble pas avoir d'influence forte sur la valeur des rapports étudiés, il est possible que les conditions environnementales aient une influence sur la signature chimique des feux, ainsi que sur les conditions chimiques du vieillissement du panache. J'ai adapté le modèle aux conditions préindustrielles, dans le but de représenter la modification des conditions environnementales. Les concentrations des composés, utilisées en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse sont présentées à l'aide du Tableau 5.60. Les concentrations des composés non précisées dans ce dernier tableau sont les mêmes que celles utilisées en période industrielle. Les concentrations de bruit de fond ont été estimées principalement à partir des données issues des carottes de glace. D'après les enregistrements de nitrate et de sulfate dans les glaces du Groenland (Mayewski et al., 1990), nous avons estimé que les oxydes de soufre et d'azote ont respectivement augmenté d'un facteur 2 et 4 depuis l'époque préindustrielle (Legrand, communication personnelle). De même, le facteur d'augmentation de monoxyde de carbone (1,7) a été estimé à partir des données de Haan et al. (1996). La concentration en ozone a été estimée à partir des mesures historiques disponibles (Marenco et al., 1994). Les facteurs d'augmentation des concentrations dans les panaches de feux sont ceux de la campagne ABLE-3B. Notons que la composition de l'atmosphère préindustrielle est mal connue, et que les estimations ci-dessous sont assez grossières. Ainsi ce travail doit être considéré comme préliminaire ou comme une étude de sensibilité.

	CO ₂	CO	O ₃	CH ₄	NO	NO ₂	HNO ₃	PAN	SO ₂
FOND	280	60	25	700	1,9	6,7	9,5	59	25
FEU	280	100	33	707	5	14	86	287	25

Tableau 5.60. Concentrations préindustrielles en ppb, et en ppt pour les composés azotés. Les valeurs des composés HNO₃, PAN et SO₂ ont été déterminées à l'aide de Legrand et Mayewski, 1997.

Ces modifications n'ont pas changé les conditions de vieillissement des masses d'air entre le Nord Canada et le Groenland. En cas de bruit de fond comme en cas de panache de feu, nous observons approximativement les mêmes intensités de production ou de destruction des espèces chimiques, en période industrielle et préindustrielle. Les différences observées sont principalement dues au fait que la chimie modélisée en période préindustrielle génère moins de radicaux hydroxyles. Les NO_x décroissent un peu moins durant le transport des masses d'air en période préindustrielle (en cas de bruit de fond : destruction de 75-78 % en période préindustrielle, et de 90 % en période industrielle, et en cas de feu de biomasse : destruction de 75-80 % en période préindustrielle, et de 85-90 % en période industrielle).

8.3 CONCLUSION

Ainsi, ces simulations, fonctions de l'intensité des feux et de la période des feux (pré industrielle ou industrielle), montrent que :

- L'évolution du rapport Fo/Ac dépend peu de l'importance et de la période des feux, sauf dans le cas des feux 5,10 et 100 fois plus grands que ceux d'ABLE-3B. Dans le cas de feux 100 fois plus grands, nous avons observé une augmentation du rapport Fo/Ac en fonction du temps. Mais, les concentrations initiales de ce grand feu ne sont pas réalistes.
- La concentration de peroxyde d'hydrogène est linéaire avec l'intensité des feux.
- La concentration de formaldéhyde augmente moins avec l'intensité des feux.
- La teneur d'acide nitrique évolue différemment au cours du temps selon la taille des feux.
- En période préindustrielle, les concentrations de OH[•] sont plus faibles et les NO_x décroissent un peu moins durant le transport des masses d'air.
- L'évolution des autres composés et du rapport Fo/Ac pendant le vieillissement du panache ne sont pas notablement modifiés en période préindustrielle.

9 CONCLUSION

Nous avons étudié le vieillissement chimique des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feux de forêts au cours de leur transport du Canada au Groenland. Nous avons testé l'impact de contraintes imposées sur les concentrations minimales en NO_x et en alcènes pendant le transport (transports 1, 2 et 3). La capacité oxydante de l'atmosphère, ainsi que les niveaux de NO_x, de PAN, et d'hydrocarbures après 5 jours de simulation en phase gazeuse sont contrôlés par le type de transport simulé. Quel que soit le type de transport, l'évolution temporelle des masses d'air est caractéristique d'une chimie limitée par les NO_x. Les masses d'air influencées par les feux de biomasse ont un comportement chimique similaire aux masses d'air de bruit de fond. Les feux observés lors de la campagne ABLE-3B sont caractérisés par des facteurs d'augmentation forts pour CO et faibles pour les NO_x, ceci est caractéristique de feux couvants et/ou de masses d'air âgées (Talbot et al., 1994).

Dans le but de comprendre la signature chimique des masses d'air enregistrée dans les carottes de glace du Groenland, nous avons simulé des transports au départ de l'Alaska et de

l'Ontario. A cause de la température plus élevée au cours du transport depuis l'Ontario, les masses d'air sont plus riches en NO_x , HNO_3 , HCHO , H_2O_2 , et un peu moins riches en PAN, HCOOH et CH_3COOH , par rapport aux masses d'air issues de l'Alaska. Cela pourrait expliquer que l'on observe dans les glaces une signature variable en NO_3^- (Savarino et Legrand, 1998).

L'étude météorologique nous a montré que les panaches de feu issus de l'Alaska peuvent se ré-alimenter en Ontario, avant d'atteindre le Groenland. Ce phénomène a une influence non négligeable sur les acides étudiés, et les oxydes d'azote qui sont alors plus abondants. L'apport d'acide formique par les feux de l'Ontario est plus important que celui d'acide acétique et d'ammoniac. Ces ré-alimentations pourraient expliquer les différentes signatures de nitrate (NO_3^-) observées dans les glaces (Savarino et Legrand, 1998).

Nous avons analysé les résultats de simulations en fonction de l'intensité des feux et de la période historique (préindustrielle ou industrielle). Ces simulations ont montré que les valeurs du rapport Fo/Ac ne dépendent pas de la période des feux. Les valeurs du rapport Fo/Ac ne semblent pas dépendre de l'importance des feux. Mais, dans le cas de feux 100 fois plus grands que ceux repérés pendant la campagne ABLE-3B (étude des feux 5, 10 et 100 fois plus grands que ceux d'ABLE-3B), nous avons observé une augmentation du rapport Fo/Ac en fonction du temps. Cependant que les concentrations initiales de ce grand feu sont peu réalistes. La concentration de peroxyde d'hydrogène augmente proportionnellement à l'intensité des feux, alors que le formaldéhyde augmente moins fortement. Cette étude nous a montré que, tout comme les mesures de Dibb et al. (1996), il est possible d'analyser des concentrations d'acides formique et acétique très largement supérieures à la celles habituellement mesurées dans l'atmosphère du Groenland, et d'avoir des concentrations d'acide acétique plus grandes que celle de l'acide formique. Ces simulations ont aussi montré qu'en période préindustrielle, les niveaux de OH^\bullet sont plus faibles et les NO_x décroissent un peu moins durant le transport des masses d'air.

Les masses d'air influencées par les feux de biomasse qui atteignent le Groenland contiennent beaucoup plus d'acides carboxyliques que les masses d'air de bruit de fond. Elles contiennent aussi plus d'acide nitrique. Les feux de biomasse représentent aussi une source d'ammoniac. Ainsi, les panaches de feux contiennent beaucoup plus d'acides et de bases, et la différence d'acidité entre masses d'air de bruit de fond et panaches de feux est difficile à prévoir.

La valeur du rapport Fo/ NH_3 est mal contrainte et dépend de la concentration initiale en NH_3 (qui n'a pas été mesurée) et nos simulations ne prennent pas en compte le passage de l'ammoniac en phase aérosol. La chimie en phase gazeuse conduit à une décroissance au cours du temps de ce rapport car l'acide formique est plus rapidement détruit par OH^\bullet que l'ammoniac (pour tous les transports étudiés, et en conditions de bruit de fond comme dans un panache de feu). L'évolution et la valeur de ce rapport dépendent principalement du comportement de l'acide formique.

Dans toutes nos simulations, les concentrations en acides formique et acétique évoluent relativement peu au cours du transport du Canada vers le Groenland. L'oxydation des composés organiques contrôle la production d'acides carboxyliques dans l'atmosphère. Les composés organiques que nous avons pris en compte produisent plus d'acide acétique que d'acide formique. Ainsi, le rapport Fo/Ac décroît au cours du transport dans les deux types de masses d'air, à cause de la production plus importante d'acide acétique. Lorsque le modèle est forcé avec des concentrations d'hydrocarbures élevées (transports 2 et 3) les résultats montrent une production nette d'acide acétique (principalement due à la chimie de l'isoprène). En revanche, nous n'avons pas observé de production nette d'acide formique. Cela rejoint l'affirmation de Lefer et al., (1994) selon laquelle la production secondaire d'acide formique au sein des panaches de feu s'effectue probablement dans les premières heures qui suivent l'émission d'un panache de feu. Les panaches de feu modélisés sont déjà âgés, c'est pourquoi leur évolution chimique pendant un vieillissement de 5 jours est relativement faible - les masses d'air sont globalement à l'équilibre chimique. On peut en conclure qu'en cas d'événement de feu de biomasse, les productions secondaires d'espèces chimiques ont eu lieu avant le moment où les panaches ont été échantillonnés pendant la campagne ABLE-3B. La chimie en phase gazeuse seule ne peut donc expliquer la valeur élevée du rapport Fo/Ac enregistrée dans les glaces du Groenland. Cependant, l'étude météorologique nous a montré que des nuages sont souvent présents au-dessus du Groenland. Ceci nous amène à analyser l'influence que peut avoir la rencontre des masses d'air modélisées avec des masses nuageuses, c'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 6

**Vieillissement chimique des panaches de feu
de forêt boréaux : les transferts de phase,
les équilibres acide-base, et la chimie en
phase aqueuse**

1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent nous a montré que la chimie en phase gazeuse ne permet pas d'expliquer la valeur du rapport de concentration entre l'acide formique et l'acide acétique mesuré dans les glaces du Groenland : le rapport 'acide formique/acide acétique' est trop faible (il vaut entre 5 et 15 dans les carottes de glace du Groenland). Cependant, les analyses des carottes de glace du Groenland montrent une nette influence du pH. Nous suspectons donc un rôle important des processus en phase aqueuse sur les résultats du modèle. De même, l'étude météorologique nous a montré que les masses d'air qui atteignent le Groenland condensent, probablement à cause du relief. Ainsi, à la suite des mécanismes en phase gazeuse, nous allons maintenant prendre en compte les équilibres gaz-liquide, puis la chimie en phase aqueuse. Il existe un grand nombre de renseignements sur la chimie aqueuse des composés étudiés, et ils ont été présentés dans le deuxième chapitre.

Le but de ce chapitre est de déterminer l'influence des transferts de phase et de la chimie aqueuse sur les composés étudiés, afin de déterminer si l'un de ces processus (ou les deux) permet(tent) d'obtenir les rapports de concentration 'acide formique/acide acétique' et 'acide formique/ammoniac' attendus. Nous présenterons tout d'abord les conditions initiales des simulations. Ensuite, nous aborderons le rôle des équilibres gaz-liquide et du pH. Nous analyserons les expressions théoriques des rapports de concentration étudiés à l'équilibre de Henry, en fonction de différents paramètres physico-chimiques importants. Ceci nous permettra de définir l'ordre de grandeur des paramètres qui favorisent l'obtention de rapports proches de ceux mesurés dans la glace. Nous terminerons par l'étude de l'impact de la chimie aqueuse.

2 INFLUENCE DES TRANSFERTS DE PHASE

2.1 INTRODUCTION

Le but de ce paragraphe est de déterminer comment les rapports de concentration entre l'acide formique, l'acide acétique et l'ammoniac sont affectés par le passage de ces espèces en phase aqueuse. Je prendrai ici en compte uniquement les transferts de phase et les équilibres acide-base.

Dans les pluies, la neige et la glace, il est mesuré une concentration des composés dite totale, c'est à dire la somme des concentrations de l'acide plus celle de la base du couple acide-base considéré. Dans le cas des espèces chimiques étudiées (les acides formique et acétique, et l'ammoniaque), les études font souvent référence aux rapports en masse des concentrations. C'est à dire que les concentrations de ces composés sont pondérées par leur masse molaire. Les masses molaires de l'acide formique ($M_{(F_0)}$), de l'acide acétique ($M_{(Ac)}$) et de l'ammoniaque ($M_{(NH_3)}$) sont respectivement égales à 46, 60 et 17 grammes. Pour faciliter toutes comparaisons, nous allons travailler sur le même type de rapports, dont l'expression est la suivante :

$$\frac{[\text{HCOOH}]_{\text{aq,tot}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq,tot}}} = \frac{([\text{HCOOH}]_{\text{aq}} + [\text{HCOO}^-]) \times M_{(\text{Fo})}}{([\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]) \times M_{(\text{Ac})}}$$

$$\frac{[\text{HCOOH}]_{\text{aq,tot}}}{[\text{NH}_3]_{\text{aq,tot}}} = \frac{([\text{HCOOH}]_{\text{aq}} + [\text{HCOO}^-]) \times M_{(\text{Fo})}}{([\text{NH}_3]_{\text{aq}} + [\text{NH}_4^+]) \times M_{(\text{NH}_3)}}$$

Par la suite, je noterai ces rapports en masse simplement : Fo/Ac et Fo/NH₃.

Au cours de cette étude nous allons prendre en compte uniquement les transferts entre la phase gazeuse et la phase liquide, et des équilibres acides-bases. Le but de ce paragraphe est de déterminer l'influence de ces processus sur les composés chimiques étudiés, et si leurs impacts suffisent à obtenir les rapports attendus. Nous allons effectuer une étude de sensibilité en fonction de la concentration d'ammoniac, et des contenus en eau liquide (0,01-1 g.m⁻³).

2.2 LES CONDITIONS DE SIMULATION

2.2.1 Les concentrations

Les concentrations initiales de cette étude sont définies à l'aide des résultats finaux issus des simulations de 5 jours en l'absence de nuage réalisées au chapitre précédent.

2.2.1.1 L'acide formique, l'acide acétique et l'ammoniac

L'évolution chimique en phase gazeuse des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu a été décrite dans le chapitre précédent. Les données de concentrations initiales de l'ammoniac ne proviennent pas de la campagne ABLE-3B. Nous avons évalué ses concentrations grâce au modèle et à la bibliographie. Elles sont présentées dans le chapitre 5 (paragraphe 2.2.2.4). L'ammoniac est un composé important, car il représente la seule base de notre système. Nous allons effectuer une étude de sensibilité sur les résultats du modèle, en fonction de la teneur en NH₃. En cas de bruit de fond, 5 concentrations initiales d'ammoniac seront considérées : 10, 50, 100, 150, et 200 pptv ; et, 7 en cas d'événement de feu de biomasse : 50, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 5000 pptv.

Les teneurs finales moyennes des acides organiques étudiés ainsi sont présentées à l'aide du Tableau 6.61 ci-dessous. Les différences fondamentales qui existent entre les deux types de masse d'air étudiés sont que les panaches de feu contiennent beaucoup plus d'acides (environ sept fois plus d'acide formique et deux fois plus d'acide acétique) :

Conditions de transport :		Pas de ré alimentation des masses d'air	Ré alimentation des masses d'air pendant environ 2 jours	Ré alimentation des masses d'air tout au long du transport
Bruit de fond	Fo (ppt)	350	400	430
	Ac (ppt)	470	830	870
Événement de feu	Fo (ppt)	2230	2420	2450
	Ac (ppt)	1530	1960	1920

Tableau 6.61. Concentrations initiales des acides étudiés en cas de bruit de fond et en cas d'événement de feu de biomasse, en fonction des différents types de transport analysés.

2.2.1.2 Les aérosols

Des mesures de la composition chimique des aérosols ont été réalisées lors de la campagne ABLE-3B (Gorzelska et al., 1994), et sont présentées à l'aide du Tableau 6.62. Les constituants solubles majeurs des aérosols sont l'ammonium, le sulfate et le nitrate. D'après M. Legrand, ces aérosols sont probablement largement neutralisés. Ainsi, le sulfate et l'ammonium sont probablement associés sous la forme d'aérosol de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄), et de bisulfate d'ammonium (NH₄HSO₄) (qui produit un proton H⁺ lors de sa dissociation en phase liquide). De même, le nitrate et l'ammonium forment probablement l'aérosol nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). La somme des anions mesurée est différente de celle des cations, et aucune mesure d'acidité n'a été accomplie. Pour dresser le Tableau 6.62, nous avons supposé que le cation manquant est le proton H⁺ de (NH₄HSO₄). Mais, le cation non mesuré peut aussi être un cation qui n'a pas d'influence sur le pH.

L'ammonium simulée en phase aqueuse provient donc de deux processus distincts : du transfert de l'ammoniac en phase aqueuse, et de la dissolution des aérosols, lesquels apportent environ 60 ppt d'ammonium en cas de bruit de fond, et 455 ppt en cas d'événement de feu de biomasse.

Composé chimique (ppt)	Concentration de bruit de fond Minimum – Maximum Moyenne, ou valeur utilisée	Concentration de feu Minimum – Maximum Moyenne, ou valeur utilisée
NO ₃ ⁻	<4 – 6 4	<4 – 235 66
SO ₄ ²⁻	36 – 67 50	25 – 510 253
NH ₄ ⁺	25 – 88 55	49 – 1015 459
NH ₄ NO ₃	<4 – 4 4	61
NH ₄ HSO ₄	55 – 67 55	113 – 253 113
(NH ₄) ₂ SO ₄	1	140 – 196 140

Tableau 6.62. Concentrations des aérosols en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse déduites des mesures de Gorzelska et al., (1994).

2.2.1.3 Les autres espèces ayant une influence sur le pH

Outre les acides carboxyliques, l'ammoniac et les aérosols, les espèces qui entrent en jeu dans le calcul du pH sont le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'acide nitrique. La concentration atmosphérique en CO₂ est très homogène, nous avons adopté une valeur de 340 ppm. D'après les données bibliographiques disponibles, la concentration en SO₂ au-dessus de l'Ontario a été estimée à environ 50 ppt (chapitre 5, paragraphe 2.2.2.3). Après un vieillissement chimique de 5 jours, l'oxydation de SO₂ par OH⁻ a diminué sa concentration de 20%. Les concentrations moyennes d'acide nitrique mesurées lors de la campagne ABLE-3B sont de 38 ppt en atmosphère de bruit de fond et 115 ppt dans un panache de feu. A l'issue de l'évolution chimique des masses d'air entre le Canada et le Groenland, nous avons obtenu des concentrations en acide nitrique qui varient peu en fonction des contraintes imposées sur les NO_x et les hydrocarbures. Les concentrations obtenues sont supérieures aux concentrations initiales (70 ppt en conditions de bruit de fond, et 140 ppt dans un panache de feu). Rappelons

que la concentration en acide nitrique est susceptible de fortes variations en fonction de la température liées à l'équilibre thermique du PAN.

2.2.2 Les données thermodynamiques et cinétiques

2.2.2.1 Les acides

Les constantes de Henry de l'acide formique et de l'acide acétique que nous avons utilisées au cours de cette étude sont celles de Johnson et al., (1996) :

$$H_{(Fo)} = 11000 \times \exp\left(6130 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad \text{et} \quad H_{(Ac)} = 7000 \times \exp\left(6250 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (\text{M.atm}^{-1})$$

Les constantes d'acidité de l'acide formique et de l'acide acétique sont les suivantes (Wagman et al., 1965 ; Chao et Zwolinsky, 1978) :

$$K_{a(Fo)} = 1,8 \times 10^{-4} \times \exp\left(151 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad \text{et} \quad K_{a(Ac)} = 1,7 \times 10^{-5} \times \exp\left(50 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$pK_{a(Fo)} = 3,72 \quad (T=265^\circ\text{K}) \quad \text{et} \quad pK_{a(Ac)} = 4,76 \quad (T=265^\circ\text{K})$$

2.2.2.2 L'ammoniaque

La constante de Henry de l'ammoniaque :

$$H_{(NH_3)} = 76 \times \exp\left(3400 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (\text{M.atm}^{-1}) \quad (\text{Hales and Drewes, 1979})$$

La constante d'équilibre de l'ammoniaque :

$$K_{a(NH_3)} = 1,7 \times 10^{-5} \times \exp\left(-450 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$pK_{a(NH_3)} = 9,2$$

2.2.3 Le contenu en eau liquide (L)

L'étude météorologique a montré que les nuages sont rarement présents au cours du transport. Les contenus en eau liquide que nous allons prendre en compte sont compris entre celui d'un brouillard et celui d'un cumulus (0,01 et 1 g.m⁻³). Cette fourchette peut paraître grande, mais il a été difficile d'obtenir des renseignements de ce type, et, nous avons préféré traiter tous les contenus en eau liquide susceptibles d'être rencontrés. Au cours du transport, la rencontre d'un cumulus (contenu en eau liquide d'environ 1 g.m⁻³) serait d'une durée approximative de 1/4 d'heure à 1 heure (d'après M^{me} Sylvie Cautenet, communication personnelle). De même, la rencontre d'un stratus (contenu en eau liquide d'environ 0,1 g.m⁻³) durerait approximativement 2h00 à 4h00, grand maximum. En été, au Groenland, le contenu en eau liquide le plus probable est celui qui représente le brouillard (0,02-0,2 g.m⁻³). Une valeur de 0,04 g.m⁻³ a été observée par Borys et al., (1992), à Summit, en été (Legrand et al. 1995, références incluses).

2.2.4 Le temps de simulation

Dans le cas des transferts de phase, nous n'avons aucune contrainte sur le temps de simulation, hormis le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de Henry entre les deux

phases gazeuse et aqueuse. Une fois celui-ci atteint, les teneurs des composés chimiques n'évoluent plus. Cela est facilement décelable, à l'aide du calcul parallèle du pH réel et du pH à l'équilibre de Henry des gouttelettes d'eau nuageuses modélisées. Un petit calcul théorique présenté au chapitre 4 (paragraphe 5.1.2) nous a permis de mettre en évidence que les temps de mise à l'équilibre de Henry augmentent avec le rayon des gouttes, et diminuent avec le contenu en eau liquide. Les temps de mise à l'équilibre des acides augmentent avec le pH, et ceux des bases varient à l'inverse. Ce sont l'ammoniaque et l'acide nitrique qui mettent le plus de temps pour s'équilibrer : ils peuvent mettre jusqu'à 2 à 3 minutes pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans les cas les plus « extrêmes » que nous avons modélisés (soit pour un faible contenu en eau liquide). La durée des simulations présentées est supérieur à ces temps de mise à l'équilibre et vaut 1 heure.

2.3 PRESENTATION DES PRINCIPAUX RESULTATS

Le but ici est de déterminer les caractéristiques des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feux qui atteignent le Groenland, à l'issue de 5 jours de simulation en phase gazeuse, et d'une heure de transfert de phase. Je présenterai ici uniquement les fourchettes de résultats calculées en fonction des différentes teneurs initiales d'ammoniac, et des contenus en eau liquide réalistes avec notre étude (0,01 - 1 g.m⁻³).

2.3.1 Conditions de bruit de fond

Les rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ à l'équilibre de Henry peuvent s'exprimer en fonction des concentrations initiales en phase gaz des espèces étudiées (notées []_o), de la température (T), des constantes thermodynamiques, et du contenu en eau liquide (L) :

$$\frac{Fo}{Ac} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(Ac)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Ac)}}{[H^+]}\right) \times T \times L}\right) \times \frac{[HCOOH]_o \times M_{(Fo)}}{[CH_3COOH]_o \times M_{(Ac)}}}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right) \times T \times L}\right)}$$

$$\frac{Fo}{NH_3} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(Ac)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Ac)}}{[H^+]}\right) \times T \times L}\right) \times \frac{[HCOOH]_o \times M_{(Fo)}}{[NH_3]_o \times M_{(NH_3)}}}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(NH_3)} \times \left(1 + \frac{K_{b(NH_3)}}{[OH^-]}\right) \times T \times L}\right)}$$

Je décrirai plus précisément la théorie du calcul de ces rapports dans le paragraphe 3. J'ai représenté ci-dessous (Figure 6.50) les valeurs théoriques des rapports Fo/Ac en fonction du pH, des contenus en eau liquide ($0,01-1 \text{ g.m}^{-3}$), pour les concentrations initiales obtenues suite aux différents cas de transports (transport 1, 2 et 3, voir chapitre 5). La Figure 1 ne représente pas les résultats du modèle à proprement dit. Les courbes ont été calculées avec les formules ci-dessus et non avec le modèle, mais les transferts de phase sont représentés dans le modèle selon le même principe. Ainsi, les résultats présentés à l'aide du Tableau 6.63 et du Tableau 6.64 se superposent aux courbes ci-dessous :

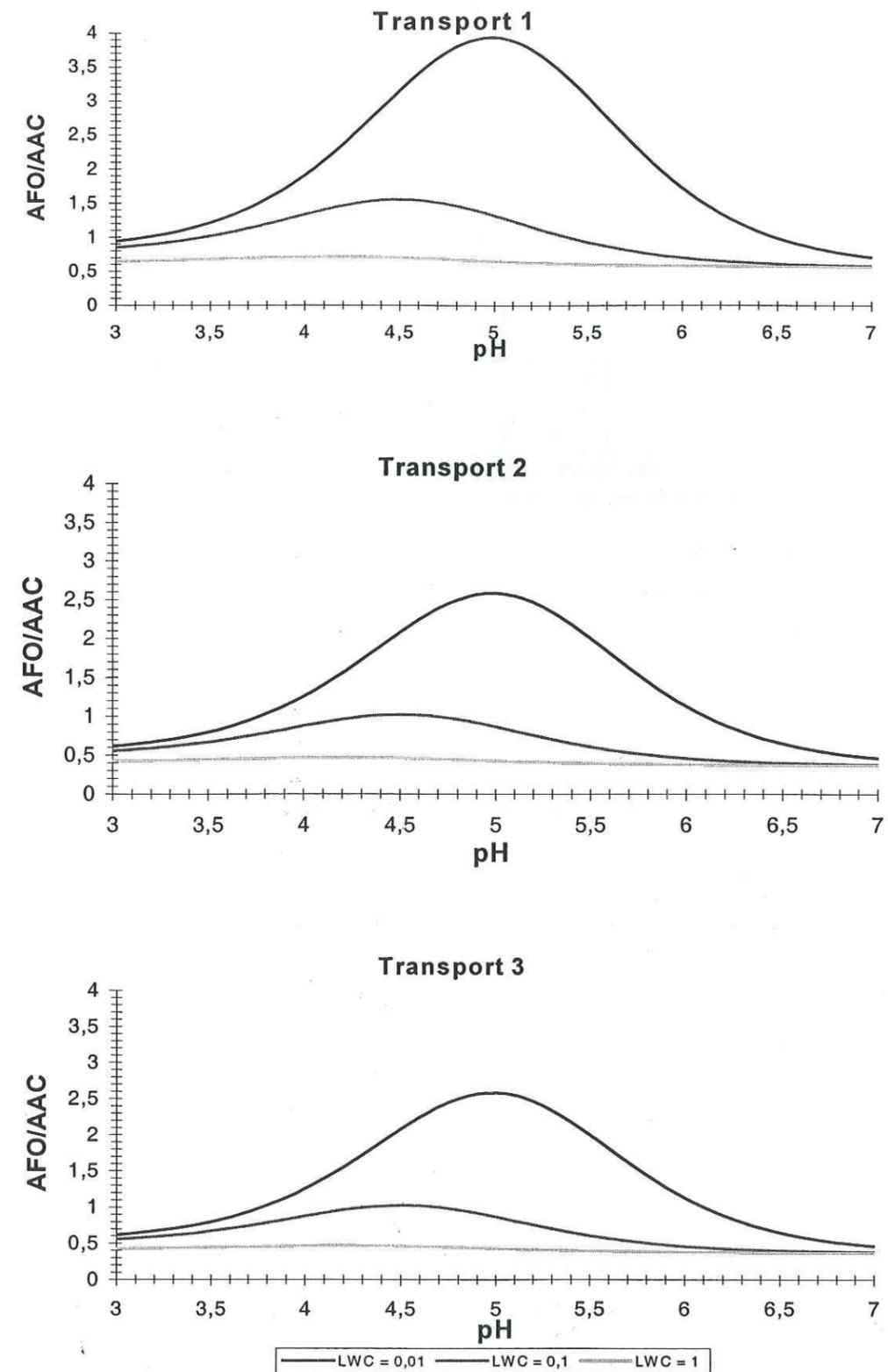


Figure 6.50. BRUIT DE FOND. Courbes théoriques des rapports en masse Fo/Ac, en fonction du pH, du contenu en eau liquide ($0,01-1 \text{ g.m}^{-3}$), et du transport (transport 1, 2 ou 3). transport 1 : pas de ré-alimentation des masses d'air pendant le transport // transport 2 : ré-alimentation des masses d'air pendant les 2 premiers jours du transport // transport 3 : ré-alimentation des masses d'air tout au long du transport.

Les valeurs théoriques maximales des rapports Fo/Ac sont comprises environ entre 0,45 ($L=1 \text{ g.m}^{-3}$) et 3,6 ($L=0,01 \text{ g.m}^{-3}$). Pour un même pH, c'est le contenu en eau liquide le plus petit qui favorise l'obtention des rapports Fo/Ac les plus grands. Quelle que soit la valeur du contenu en eau, ce sont pour des valeurs de pH de la solution comprises environ entre 4,5 et 5,5 que les maxima des rapports Fo/Ac sont atteints. Nous expliquerons ces phénomènes dans le paragraphe 3 de ce chapitre. Les résultats du modèle, pour les trois types de transport des masses d'air étudiés (transport 1, 2 et 3), pour les contenus en eau liquide réalistes avec notre étude ($0,01-1 \text{ g.m}^{-3}$), et pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 10 et 200 ppt, sont les suivants (Tableau 6.63) :

Conditions de transport	Transport 1	Transport 2	Transport 3
pH	[3,45 – 4,83]	[3,57 – 4,78]	[3,45 – 4,60]
Fo/Ac	[0,68 – 3,60]	[0,45 – 2,41]	[0,45 – 2,20]
Fo/NH ₃	[0,81 – 15,30]	[0,65 – 13,00]	[0,73 – 15,80]

Tableau 6.63. BRUIT DE FOND. Résultats du pH et des rapports étudiés issus des transferts de phase, en fonction des différents types de transport traités (contenus en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m^{-3}).

Le type de transport a peu d'influence sur les résultats en phase aqueuse. Dans notre cas, les masses d'air de bruit de fond transportées au Groenland possèdent les caractéristiques suivantes (Tableau 6.64) :

	Transferts
pH	[3,45 – 4,83]
Fo/Ac	[0,45 – 3,60]
Fo/NH ₃	[0,65 – 15,80]

Tableau 6.64. BRUIT DE FOND. Résultats issus des transferts de phase, tous types de transports et de contenus en eau confondus.

Les résultats du modèle fournissent des rapports Fo/Ac compris entre 0,45 et 3,60. Si l'on se réfère aux courbes théoriques (Figure 6.50), pour le plus petit contenu en eau ($0,01 \text{ g/m}^3$), les valeurs des rapports calculées (0,68-3,60) se situent « à gauche » des maxima des courbes. Pour les contenus en eau liquide de 0,1 et 1 g/m^3 , les résultats peuvent atteindre les maxima des courbes, lesquels valent environ 0,4 ($L=1 \text{ g/m}^3$) et 1,5 ($L=0,1 \text{ g/m}^3$). Ainsi, les gammes de pH des solutions modélisées permettent d'atteindre les valeurs maximales des courbes des rapports Fo/Ac en fonction du pH dans le cas de grands contenus en eau ($L=1$ et $0,1 \text{ g/m}^3$), et dans le cas du plus petit contenu en eau ($L=0,01 \text{ g/m}^3$), les maxima des courbes ne sont jamais atteints. Ces résultats du modèle sont encourageants car ils comprennent les valeurs des rapports Fo/Ac mesurées dans les carottes du Groenland, lesquelles sont proches de l'unité. Les rapports Fo/NH₃ modélisés sont, eux, compris entre 0,65 et 15,80. Voyons ce qu'il en est en cas d'événement de feu de biomasse.

2.3.2 Conditions de panache de feu de forêt

J'ai représenté ci-dessous (Figure 6.51) les courbes théoriques des rapports Fo/Ac en fonction du pH, des différents contenus en eau liquide traités, et des trois cas de transports étudiés :

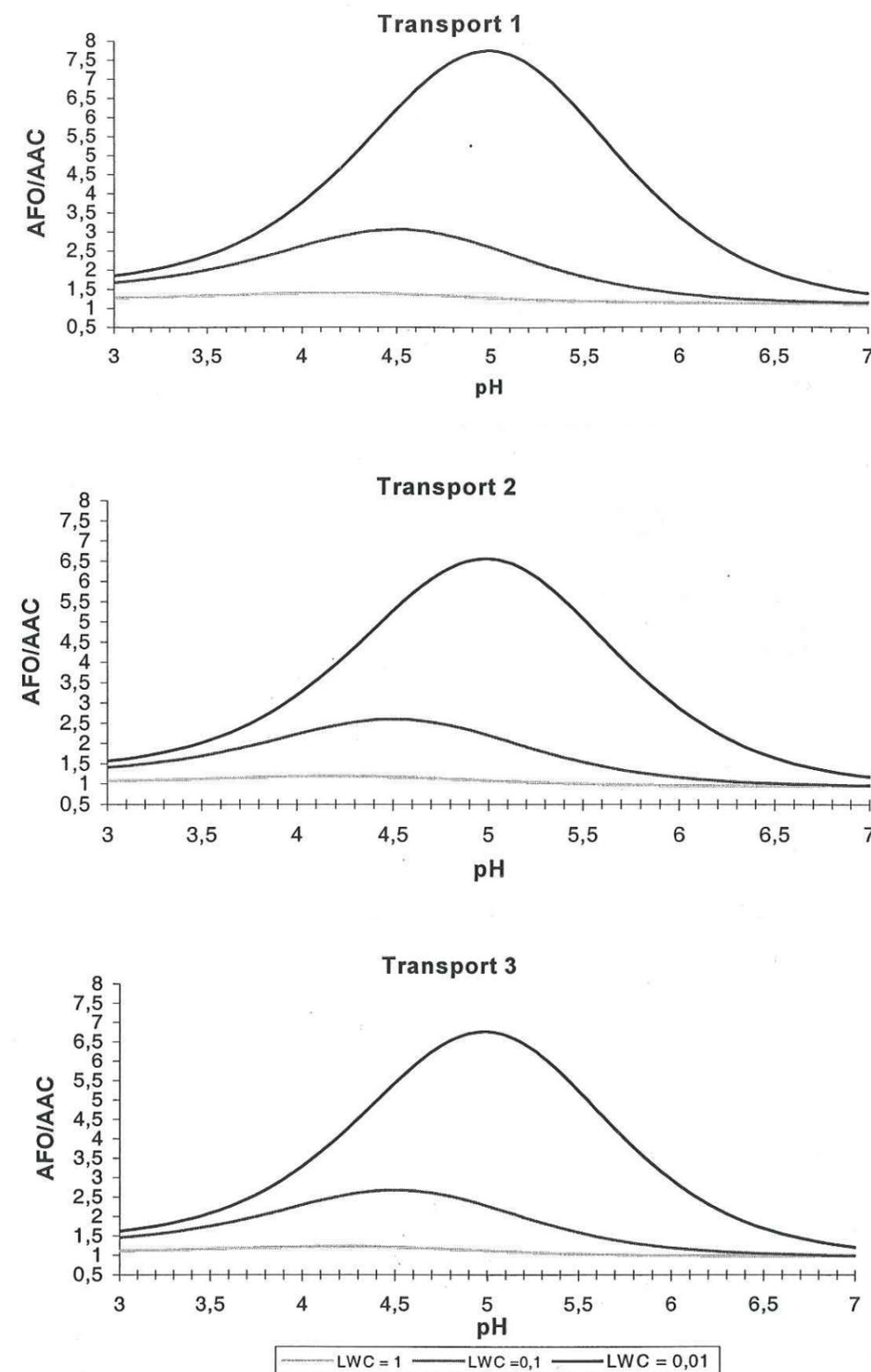


Figure 6.51. PANACHES DE FEU. Courbes théoriques des rapports en masse Fo/Ac, en fonction du pH, du contenu en eau liquide ($0,01-1 \text{ g.m}^{-3}$), et du type de transport modélisé (transport 1, 2 ou 3). Transport 1 : pas de ré alimentation des masses d'air pendant le transport // transport 2 : ré alimentation des masses d'air pendant les 2 premiers jours du transport // transport 3 : ré alimentation des masses d'air tout au long du transport.

Comme dans le cas du bruit de fond, la variabilité des résultats théoriques en fonction du type de transport est faible. Cependant, les rapports Fo/Ac peuvent être beaucoup plus grands que ceux obtenus en cas de bruit de fond. Ces courbes illustrent ce que nous avons déjà remarqué : les rapports les plus élevés sont obtenus pour des pH voisins de 5. Les rapports Fo/Ac théoriques sont compris environ entre 1 et 7,7 (contenus en eau liquide et types de transports confondus). Or, aucun des paramètres de ce calcul théorique n'a été modifié, par rapport aux conditions de bruit de fond, si ce n'est les teneurs initiales des acides. Ce phénomène est donc uniquement dû à la variation relative des concentrations initiales des acides. J'ai présenté les résultats des simulations en fonction des trois types de transport des masses d'air exposés, pour les contenus en eau liquide utilisés dans notre étude (0,01-1 g.m⁻³), et pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 50 et 5000 pptv (Tableau 6.65) :

Conditions de transport	Transport 1	Transport 2	Transport 3
pH	[3,21 – 6,61]	[3,24 – 6,30]	[3,15 – 6,28]
Fo/Ac	[1,19 – 7,68]	[0,96 – 6,44]	[0,99 – 6,55]
Fo/NH ₃	[0,46 – 11,10]	[0,51 – 12,00]	[0,47 – 12,15]

Tableau 6.65. PANACHES DE FEU. Résultats de la valeur du pH et des rapports étudiés issus des transferts de phase, en fonction des différents types de transport traités (contenus en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m⁻³).

De même qu'en cas de bruit de fond, quel que soit le type de transport, les différentes compositions chimiques des masses d'air sont semblables et nous pouvons alors caractériser les panaches de feu transportés au Groenland de la sorte (Tableau 6.66) :

	Transferts
pH	[3,15 – 6,61]
Fo/Ac	[0,96 – 7,68]
Fo/NH ₃	[0,46 – 12,15]

Tableau 6.66. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase, tous types de transport et de contenus en eau confondus.

Nous remarquons (Tableau 6.66) que le pH minimum des gouttes de panache de feu calculé (le plus grand contenu en eau liquide et la plus petite concentration initiale d'ammoniac de 50 ppt) est légèrement plus petit que celui calculé en cas de bruit de fond (dans le cas du même contenu en eau liquide et d'une concentration d'ammoniac de 10 pptv). Ainsi, dans ce cas, relativement au bruit de fond, l'apport en acides et en bases par les feux de biomasse est approximativement équivalent. En revanche, le pH maximal calculé (obtenu à l'aide du contenu en eau liquide le plus petit et de la concentration initiale d'ammoniac la plus grande) est beaucoup plus grand que celui calculé en cas de bruit de fond, et dans ce cas, l'apport en base par les feux de forêts est supérieur à celui en acides. Ce n'est qu'à partir de teneurs initiales d'ammoniac supérieures environ à 1000 pptv que l'apport en bases devient plus grand que celui en acides, et que nous obtenons des pH de gouttelettes d'eau nuageuses de panaches nettement supérieurs à ceux des gouttelettes de bruit de fond.

En cas d'événement de feu de biomasse, les rapports Fo/Ac peuvent effectivement être beaucoup plus grands que ceux calculés en cas de bruit de fond. Et, dans le cas de faibles contenus en eau, les valeurs des rapports sont proches de celles mesurées dans la glace. Selon la teneur en ammoniac prise en compte, nous obtenons aisément des solutions pour lesquelles le maximum théorique possible des rapports Fo/Ac est atteint, et même, des solutions de pH supérieurs à 5 pour lesquelles le rapport Fo/Ac est à nouveau plus petit (Figure 6.51). Les rapports Fo/Ac maximaux sont obtenus, selon le type de transport modélisé, pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 1100 et 1300 pptv, si le contenu en eau liquide est le plus petit (0,01 g.m⁻³). Si le contenu en eau liquide est un peu plus grand (0,1 g.m⁻³), alors les rapports Fo/Ac maximaux sont obtenus pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 1570 et 1780 pptv. Et si le contenu en eau liquide est le plus grand (1 g.m⁻³), les rapports Fo/Ac maximaux sont obtenus pour des concentrations d'ammoniac inférieures ou égales à 80 pptv. Les valeurs des rapport Fo/Ac obtenues à l'aide du modèle (0,96 à 7,68) sont satisfaisantes car elles ne sont pas si loin des valeurs des rapports mesurés dans les glaces du Groenland (5 à 15). Nous verrons dans le septième chapitre comment nous nous rapprochons effectivement des valeurs mesurées dans la glace.

Les résultats des rapports Fo/NH₃ sont tout aussi encourageants. Ils sont compris entre 0,46 et 12,15, et comprennent donc la valeur stœchiométrique de 2,5 (valeur en masse) mesurées dans les carottes de glace dans les couches de « feux ».

Nous avons représenté ci-dessous (Figure 6.52) les résultats obtenus dans le cas où le transport 2 est simulé. J'ai tracé à la fois les courbes théoriques des rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ en fonction du pH, et les résultats du modèle qui sont représentés par les points ajoutés. Pour chacun des contenus en eau liquide, j'ai dessiné deux courbes théoriques des rapports Fo/NH₃ qui correspondent à deux concentrations initiales d'ammoniac pour lesquelles les rapports Fo/Ac maximaux sont atteints : 1000 ppt (transport 1) et 1300 ppt (transport 3) pour L=0,01 g.m⁻³; 1500 ppt (transport 1) et 1800 ppt (transport 3) pour L=0,1 g.m⁻³; et 10 ppt (transport 1) et 80 ppt (transport 3) pour L=1 g.m⁻³.

Ces courbes théoriques (Figure 6.52) d'évolution du rapport Fo/NH₃ en fonction du pH ont des allures très différentes pour les trois valeurs de la teneur en eau liquide représentées. L'ammoniac étant une base, il est plus soluble à pH faible. Au contraire, la solubilité de l'acide formique augmente avec le pH. On s'attend donc à une forte augmentation du rapport Fo/NH₃ avec le pH. C'est ce qui est obtenu à faible teneur en eau. Lorsque la teneur en eau est élevée (1 g/m³) l'ammoniac et l'acide formique sont presque totalement dissous pour toutes les valeurs du pH, c'est pourquoi le rapport théorique Fo/NH₃ varie peu. Cette interprétation des variations du rapport théorique Fo/NH₃ ne prend pas en compte la valeur du pH à l'équilibre de Henry réellement obtenue pour une concentration d'ammoniac donnée. Ce calcul du pH des gouttes d'eau est réalisé avec le modèle. Pour une faible teneur en eau (0,01 g/m³), les rapports Fo/NH₃ calculés avec le modèle pour différentes concentrations d'ammoniac sont beaucoup moins variables que les rapports Fo/NH₃ théoriques pour une concentration en ammoniac donnée, et ils ont des valeurs assez proches du rapport stœchiométrique observé dans la glace.

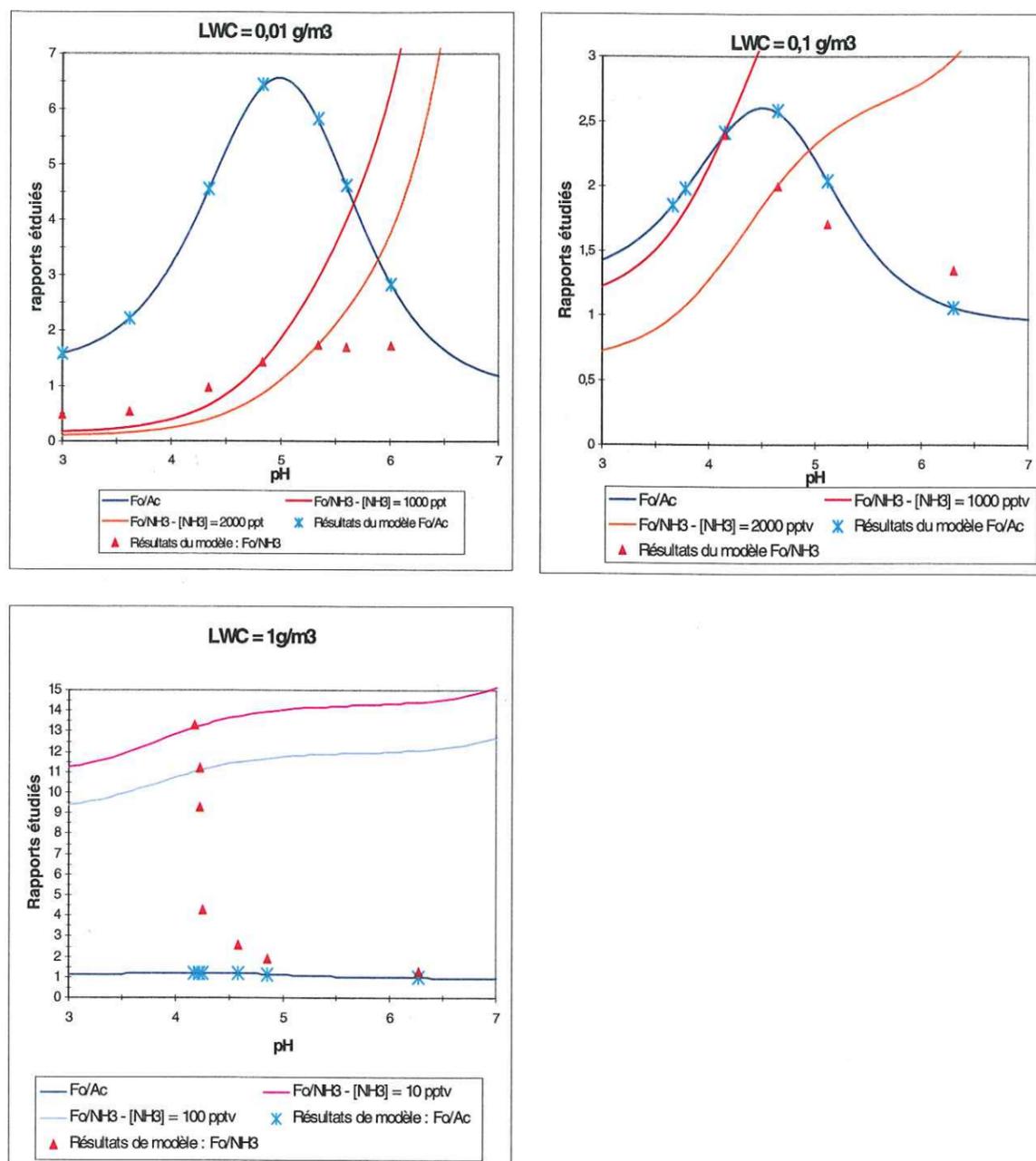


Figure 6.52. PANACHE DE FEU. Courbes théoriques des rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ en fonction de la valeur du pH et résultats du modèle calculés à l'aide de l'étude de sensibilité en fonction de la teneur initiale en ammoniac définie. Pour chacun des contenus en eau liquide, deux courbes théoriques Fo/NH₃ sont représentées, lesquelles correspondent à deux valeurs initiales intéressantes de la teneur d'ammoniac.

2.3.3 Conditions préindustrielles ou industrielles

En phase aqueuse, tout comme en phase gazeuse, la période 'historique' (industrielle ou préindustrielle) n'influe pas beaucoup sur les résultats. Cependant, les masses d'air préindustrielles sont légèrement plus basiques qu'en période industrielle : 0,2 à 0,1 unité de pH, respectivement, en cas de bruit de fond, et en cas de panache de feu.

2.3.4 Départ des masses d'air de l'Ontario ou de l'Alaska

Comme nous l'avons remarqué lors des simulations en phase gazeuse, le lieu de départ des masses d'air a une influence sur les résultats. Les masses d'air issues de l'Ontario sont plus riches en NO_x, HNO₃, HCHO, et H₂O₂, et sont un peu moins riches en PAN, en acides formique et acétique. Il en est de même en phase aqueuse (si ce n'est que le PAN n'est pas transféré en phase aqueuse) (Tableau 6.67). Ainsi, cela pourrait expliquer les différentes signatures en nitrate (NO₃⁻) observées dans les glaces du Groenland (Savarino et Legrand, 1998). Comme l'acide nitrique a une influence non négligeable sur les valeurs du pH, alors les gouttelettes d'eau formées dans les masses d'air en provenance de l'Ontario sont plus acides que celles formées dans les masses d'air en provenance de l'Alaska :

Concentrations en (ng.g ⁻¹)	NO	NO ₂	HNO ₃	HCHO	H ₂ O ₂	pH	Fo/Ac	Fo/NH ₃
Départ de l'Alaska	5,1×10 ⁻¹¹	2,0×10 ⁻⁶	5,6×10 ⁴	707	3,7×10 ⁴	4,8	6,4	1,0
Départ de l'Ontario	1,5×10 ⁻¹⁰	6,2×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁵	1190	5,5×10 ⁴	4,6	5,6	0,7

Tableau 6.67. Résultats des simulations de transferts de phase, selon le lieu de départ des masses d'air.

2.3.5 Ré-alimentation des panaches de feu

Les résultats de la chimie gazeuse montrent qu'une ré-alimentation des panaches de feux au cours de leur transport augmente de manière importante les concentrations des NO_x, du H₂O₂, du HCHO, des acides organiques et de l'ammoniac dans l'atmosphère du Groenland. Il en est de même en phase aqueuse (Tableau 6.68). Ainsi, cela pourrait expliquer les signatures en NO₃⁻ différentes observées dans les glaces du Groenland (Savarino et Legrand, 1998). Les gouttelettes des panaches qui ont été ré-alimentés sont plus acides (effet de l'acide nitrique et des acides carboxyliques). Si les teneurs initiales des acides étaient les mêmes, alors les rapports en masse Fo/Ac des gouttes des panaches ré-alimentés seraient plus faibles que ceux des panaches non ré-alimentés. Ce qui n'est pas le cas, car les panaches ré-alimentés contiennent beaucoup plus d'acide formique par rapport à l'acide acétique.

Concentrations en (ng.g ⁻¹)	NO	NO ₂	HNO ₃	HCHO	H ₂ O ₂	pH	Fo/Ac	Fo/NH ₃
Pas de ré-alimentation	8,5×10 ⁻¹¹	2,5×10 ⁻⁶	3,2×10 ⁴	465	2,0×10 ⁴	4,9	5,2	1,2
Ré-alimentation	2,2×10 ⁻¹⁰	7,0×10 ⁻⁶	6,3×10 ⁴	543	2,8×10 ⁴	4,4	5,5	0,8

Tableau 6.68. Résultats des simulations de transferts de phase : influence d'une ré-alimentation des masses d'air sont au cours de leur transport.

2.4 INCERTITUDE SUR LES RESULTATS

2.4.1 Les concentrations initiales des espèces chimiques

Nous avons effectué cette étude en cas d'événement de feu de biomasse, dans le but de présenter l'incertitude maximale des résultats, car ce sont les fourchettes de concentrations définies dans les panaches de feu qui sont les plus grandes (par rapport à celles des masses d'air de bruit de fond, chapitre 5, Tableau 6.62). Les espèces chimiques solubles qui peuvent avoir une influence sur le pH sont CO₂, SO₂, HNO₃, HCOOH, CH₃COOH, NH₃, et les aérosols solubles. Une étude de sensibilité sur les intervalles de concentrations initiales de ces

composés montre que ceux qui ont le plus d'influence sur la valeur du pH (hormis NH_3 , dans cette étude, $[\text{NH}_3]_{\text{initiale}}=500$ pptv) sont, par ordre décroissant, l'acide formique, l'acide acétique, et l'acide nitrique. L'incertitude définie sur la concentration initiale de dioxyde de soufre (5–100 pptv, chapitre 5, paragraphe 2.2.2.3) ne modifie pas les résultats. L'effet d'une augmentation des acides formique, acétique et nitrique (acide fort), est de diminuer le pH de la solution. L'incertitude maximale du pH est de $\pm 0,25$ unités de pH (soit 0,5 unités de pH, pour une gamme de pH allant de 3,98 à 4,48). La valeur maximale de l'incertitude est obtenue à l'aide de la fourchette d'acide formique et du plus grand contenu en eau liquide (1 g/m^3). La variation de la concentration initiale d'acide nitrique provoque une variation négligeable des rapports aqueux Fo/Ac et Fo/ NH_3 (au maximum une variation de 0,06). Mais il ne faut pas prendre à la lettre les variations engendrées sur les rapports étudiés, car l'importance de la variation des rapports n'est pas la même pour un intervalle identique de variation de pH, et elle dépend de la gamme de pH dans laquelle les gouttes d'eau évoluent.

2.4.2 La température

La température (255–265 °K) a une influence non négligeable sur le pH et sur les résultats du modèle. Selon les cas étudiés, une augmentation de 10 degrés de la température provoque une variation de la valeur du pH de la solution allant de 0,03 à 0,15, laquelle est accompagnée d'une variation sur les rapports Fo/Ac comprise entre 0,13 et 0,6 et d'une variation des rapports Fo/ NH_3 comprise entre 0,4 et 2. Son impact sur la valeur du pH reste toujours inférieur à l'impact des acides formique, acétique et nitrique.

2.4.3 Conclusion

Cette étude nous a permis d'évaluer l'incertitude maximale sur le pH, laquelle vaut $\pm 0,25$ unités de pH, et est due aux intervalles des concentrations initiales (chapitre 5, Tableau2). L'intervalle de température défini a aussi une influence sur les résultats du modèle, mais bien moins que les intervalles de concentrations initiales.

2.5 CONCLUSION

Ces résultats sont bien différents de ceux obtenus à l'issue de la phase gazeuse. Les rapports Fo/Ac calculés sont beaucoup plus élevés, et les rapports déterminés en cas d'événement de feux de biomasse sont bien supérieurs à ceux de bruit de fond. Le lieu de départ des masses d'air et les ré alimentations des panaches de feu, ont une influence non négligeable sur les résultats. Cela pourrait expliquer les différentes signatures en nitrate observées dans les glaces du Groenland (Savarino et Legrand, 1998). Dans le cas du plus petit contenu en eau liquide ($0,01 \text{ g.m}^{-3}$), les transferts de phase permettent « d'approcher » les valeurs des rapports en masse Fo/Ac et Fo/ NH_3 mesurées dans les glaces du Groenland. C'est pour le plus petit contenu en eau que nous approchons les mesures effectuées dans la glace. Cela n'est pas incohérent car les observations montrent que les nuages de l'atmosphère du Groenland sont souvent composés de brouillards dont les contenus en eau liquide sont proches du plus petit contenu en eau modélisé. Nous avons vu au paragraphe 2.3.1 que les rapports Fo/Ac et Fo/ NH_3 s'expriment à l'aide d'une formule littérale complexe. Nous allons maintenant effectuer une analyse mathématique de ces expressions théoriques.

3 ELEMENTS DE REFLEXION THEORIQUE SUR LES RAPPORTS ETUDIES

Le signal des acides carboxyliques et de l'ammoniaque mesuré dans les précipitations neigeuses est influencé par le pH. Les calculs réalisés au paragraphe précédent montrent cette importance du pH pour les rapports Fo/Ac et Fo/ NH_3 . Or, si l'on exprime théoriquement ces rapports, on observe bien sûr la dépendance en fonction du pH, mais aussi qu'ils dépendent d'autres paramètres physico-chimiques importants. Par exemple, d'après Warneck, (1986), en utilisant la loi des gaz parfaits, la fraction d'acide carboxylique incorporée dans la solution (ϵ) peut s'exprimer en fonction de la constante de Henry effective H^* ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{bars}^{-1}$), de la température T (en Kelvin), de la masse molaire M du composé soluble X (en grammes), et du contenu en eau liquide L (en g/m^3 d'air). Dans le but de déterminer la partition liquide-gaz du composé X, considérons un volume de nuage fixe V_n , contenant n_o moles de X. Ces n_o moles sont réparties en n_s moles en solution et n_g moles en phase gazeuse. Le contenu en eau liquide du nuage, L (g.m^{-3}), s'exprime suivant : $L = n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}} / V_n$. En utilisant la loi des gaz parfaits, nous déduisons :

$$n_o = n_s + n_g = n_s + \frac{V_n \times P}{R \times T} \quad \text{avec } H^* = \frac{n_s}{V_n \times L \times \rho} \quad \text{soit } P = \frac{n_s}{H^* \times V_n \times L \times \rho}$$

Donc,

$$n_o = n_s + \frac{n_s \times V_n}{H^* \times V_n \times L \times \rho \times R \times T}$$

H^* étant la constante de Henry effective ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{bars}^{-1}$)
 ρ étant la densité de l'eau, égale à 1 kg/dm^3
 et $R = 8,3.10^{-5} \text{ m}^3.\text{bars}.\text{deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La fraction de la substance qui est incorporée dans la solution est donnée par ϵ :

$$\epsilon = \frac{n_s}{n_o} = \frac{1}{1 + \frac{12 \times 10^6}{H^* \times L \times T}}$$

La concentration totale correspondante en phase aqueuse, $[\text{X}]_{\text{aq,tot}}$; qui est la valeur calculée par le modèle et mesurée dans les carottes de glace (qui est égale à la somme des concentrations des toutes les espèces moléculaires et ioniques en phase aqueuse issues de la solubilisation de X, par exemple, $[\text{X}]_{\text{aq,tot}} = [\text{X}]_{\text{aq}} + [\text{X}]_{\text{aq}}$; s'exprime en fonction de sa concentration en phase gazeuse $[\text{X}]_{\text{gaz}}$ (en ppt), suivant :

$$[\text{X}]_{\text{aq,tot}} = \frac{10^3 \times n_s}{n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}}} = \frac{10^3 \times \epsilon \times n_o}{L \times V_n} = \frac{\epsilon \times [\text{X}]_{\text{gaz}} \times P \times M_x \times 10^3}{R \times T \times L}$$

avec P (bars), la pression atmosphérique, et $[\text{X}]_{\text{aq,tot}}$ en (g/litre).

Donc,

$$\frac{[\text{HCOOH}]_{\text{aq,tot}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq,tot}}} = \frac{\text{Fo}}{\text{Ac}} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Ac})}^* \times T \times L}\right)}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Fo})}^* \times T \times L}\right)} \times \frac{[\text{HCOOH}]_o \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_o \times M_{(\text{Ac})}}$$

$$\frac{[\text{HCOOH}]_{\text{aq,tot}}}{[\text{NH}_3]_{\text{aq,tot}}} = \frac{\text{Fo}}{\text{NH}_3} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Ac})}^* \times T \times L}\right)}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{NH}_3)}^* \times T \times L}\right)} \times \frac{[\text{HCOOH}]_o \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{NH}_3]_o \times M_{(\text{Ac})}}$$

Je rappelle que dans le cas des acides monovalents étudiés, qui présentent en phase aqueuse un équilibre acide-base suivant le couple HX/X^- de constante d'acidité K_a , la constante de Henry effective H^* s'exprime :

$$H_{\text{HX}}^*(T) = H_{\text{HX}}(T) \times \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right)$$

De même, une base monovalente présente en phase aqueuse un équilibre acide-base suivant le couple HX^+/X de constante K_b :

$$H_{\text{HX}}^*(T) = H_{\text{HX}}(T) \times \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}\right) \text{ en mole.litre}^{-1}.\text{atmosphère}^{-1}$$

Ainsi,

$$\frac{\text{Fo}}{\text{Ac}} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Ac})} \times \left(1 + \frac{K_{a(\text{Ac})}}{[\text{H}^+]}\right) \times T \times L}\right)}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Fo})} \times \left(1 + \frac{K_{a(\text{Fo})}}{[\text{H}^+]}\right) \times T \times L}\right)} \times \frac{[\text{HCOOH}]_o \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_o \times M_{(\text{Ac})}}$$

$$\frac{\text{Fo}}{\text{NH}_3} = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{Ac})} \times \left(1 + \frac{K_{a(\text{Ac})}}{[\text{H}^+]}\right) \times T \times L}\right)}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(\text{NH}_3)} \times \left(1 + \frac{K_{b(\text{NH}_3)}}{[\text{OH}^-]}\right) \times T \times L}\right)} \times \frac{[\text{HCOOH}]_o \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{NH}_3]_o \times M_{(\text{NH}_3)}}$$

L'expression théorique de ces rapports est donc complexe. Ils dépendent des paramètres suivants, lesquels sont interdépendants :

- les constantes de Henry et les constantes de dissociation de chacun des composés,
- le pH de la solution,
- la température ($T = 265 \text{ K}$),
- le contenu en eau liquide ($L = 0,01-1 \text{ g.m}^{-3}$),
- et les concentrations gazeuses initiales des composés (en cas de feu de biomasse, $[\text{HCOOH}]_o = 2600$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_o = 1700$, et $[\text{NH}_3]_o \in [200-5000]$, en ppt), lesquels sont de plus interdépendants. On peut cependant s'affranchir de ces paramètres en

$$\text{définissant les rapports suivants : } \frac{\left(\frac{\text{Fo}}{[\text{HCOOH}]_o}\right)}{\left(\frac{\text{Ac}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_o}\right)} \text{ et } \frac{\left(\frac{\text{Fo}}{[\text{HCOOH}]_o}\right)}{\left(\frac{\text{NH}_3}{[\text{NH}_3]_o}\right)}$$

Cela n'a pas été pris en compte dans la suite de cette étude. Ainsi, les résultats présentés s'appliquent directement à notre étude, en cas d'événement de feu de biomasse, et correspondent à un cas général, au facteur près des concentrations initiales.

- Notons qu'en présence d'aérosols d'ammonium, la conservation de la masse s'écrit $[\text{NH}_4^+]_{\text{aér}} + [\text{NH}_3]_{\text{gaz}} = [\text{NH}_3]_{\text{aq,tot}} + [\text{NH}_3]_{\text{gaz}}$, et le rapport Fo/NH_3 s'exprime alors en fonction de $\frac{[\text{HCOOH}]_o}{[\text{NH}_3]_0^{\text{gaz}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{aér}}}$ au lieu de $\frac{[\text{HCOOH}]_o}{[\text{NH}_3]_0^{\text{gaz}}}$.

Le choix de la valeur de certains de ces derniers paramètres a été exposé dans le chapitre précédent (paragraphe conditions initiales), et au début de ce chapitre. Cependant, nous n'avons pas précisé l'incertitude qui existe sur les données thermodynamiques des acides carboxyliques étudiés. Dans le but d'évaluer l'impact de chacun de ces derniers paramètres sur les rapports étudiés j'ai effectué une étude mathématique des fonctions Fo/Ac et Fo/NH_3 .

3.1 INCERTITUDE SUR LES CONSTANTES DE HENRY DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Malgré l'importance atmosphérique des acides formique et acétique, leurs constantes de Henry n'ont été mesurées expérimentalement que très récemment (Servant et al., 1991 ; Johnson et al., 1996). Ainsi, la plupart des études atmosphériques utilisent des constantes de Henry calculées à partir de données thermodynamiques, comme celles de Winiwarter et al., (1988). La constante de Henry de l'acide acétique ainsi obtenue, est supérieure à celle de l'acide formique. Pourtant, le groupement méthyle (CH_3) substitué est hydrophobe, et devrait conduire à une solubilité inférieure :

$$H_{(\text{Fo})} = 5527 \times \exp\left(5736 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \text{ et } H_{(\text{Ac})} = 8685 \times \exp\left(6391 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

Les données expérimentales disponibles montrent des valeurs dispersées, avec des solubilités généralement plus élevées pour l'acide formique que pour l'acide acétique. Pour

cette raison, c'est ce type de données thermodynamiques que j'ai utilisé pour étudier l'évolution chimique des panaches de feu boréaux. Johnson et al., (1996) ont estimé une autre valeur des constantes de Henry de ces acides, laquelle représente mieux la solubilité relative des deux acides étudiés :

$$H_{(Fo)} = 11000 \times \exp\left(6130 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \text{ et } H_{(Ac)} = 7000 \times \exp\left(6250 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

La Figure 6.53 représente les variations des constantes de Henry effectives des acides formique et acétique en fonction du pH. Quel que soit le pH, les constantes de Henry des acides formique et acétique définies selon Johnson et al., (1996) sont respectivement supérieures et inférieures à celles définies par Winiwarter et al., (1988). Ainsi, les rapports Fo/Ac obtenus avec les constantes thermodynamiques de Johnson et al. (1996) sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec celles de Winiwarter et al., (1988). Si les acides obéissent aux lois de solubilité définies par Winiwarter et al., (1988), et que le pH de la solution est inférieur à 3,7 (environ le pKa de l'acide formique), alors, la solubilité de l'acide acétique est supérieure à celle de l'acide formique (Figure 6.53). Quelle que soit la base de données thermodynamique utilisée, le pKa de l'acide formique est inférieur à celui de l'acide acétique. C'est lorsque le pH est supérieur à la valeur du pKa de l'acide formique, que la constante de Henry de l'acide formique commence à grandir alors que celle de l'acide acétique est toujours très faible. Ainsi, c'est dans cette gamme de pH, entre les pKa des deux acides, que l'on peut s'attendre à obtenir les rapports Fo/Ac les plus élevés.

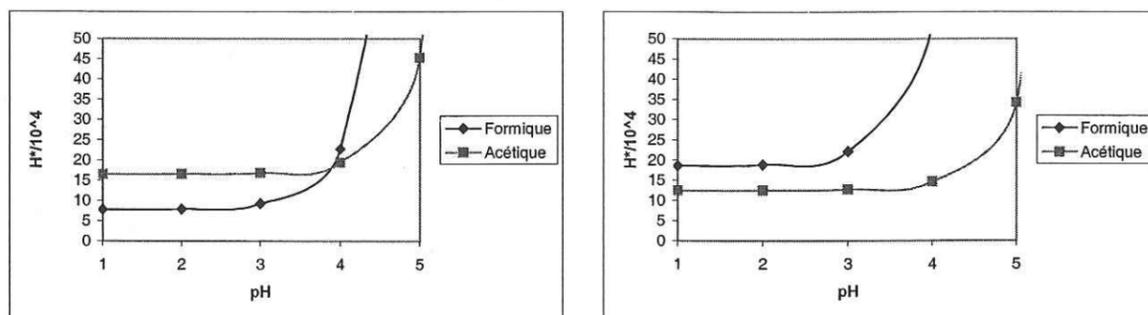


Figure 6.53. Constantes de Henry effectives (Winiwarter et al., 1988 à gauche, et Johnson et al., 1996, à droite) de l'acide formique et de l'acide acétique en fonction du pH. Conditions initiales : température = 265 Kelvin, les constantes de dissociation sont celles définies par Wagman et al., (1965) ou Chao et Zwolinsky, (1978).

Les constantes de Henry effectives de Johnson et al., (1996) favorisent la solubilité de l'acide formique, relativement à celles de Winiwarter et al., (1988). Ainsi, les données de Johnson et al., (1996) conduisent à des rapports Fo/NH₃ plus élevés (Figure 6.54). Nous avons vu que le rapport Fo/NH₃ en phase gazeuse est mal contraint. Cependant, on ne peut obtenir un rapport Fo/NH₃ en phase aqueuse proche de la stœchiométrie que si les constantes de Henry de ces deux composés sont relativement proches, c'est à dire pour des pH d'environ 4 à 6 (Figure 6.54).

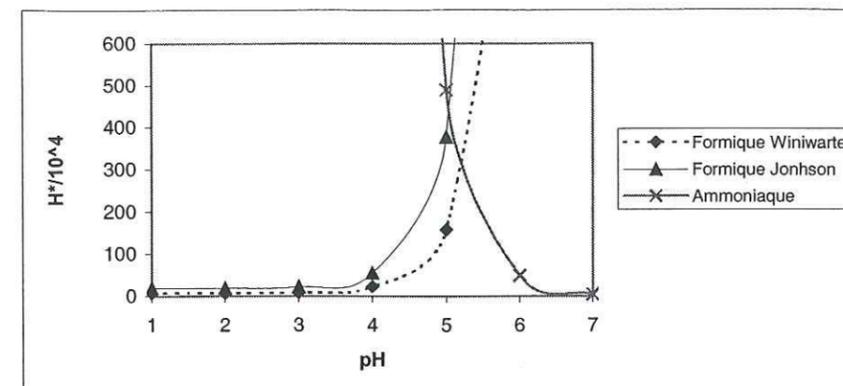


Figure 6.54. Constantes de Henry effectives de l'acide formique et de l'ammoniaque (Winiwarter et al., (1988); Johnson et al., (1996)) en fonction du pH. Conditions initiales : température = 262 Kelvin.

La littérature fait principalement référence aux données de Winiwarter et al., (1988), et puisque les deux bases de données thermodynamiques définies ont une influence distincte sur le comportement des rapports, je les ai utilisées toutes les deux dans le reste de cette étude.

3.2 ETUDE MATHÉMATIQUE DES FONCTIONS FO/AC ET FO/NH₃

L'évolution des rapports en fonction de chacun des paramètres physico-chimiques en jeu est déterminée à l'aide de l'étude des dérivées de Fo/Ac et Fo/NH₃ par rapports à ces mêmes paramètres.

3.2.1 Influence du pH

L'étude de la dérivée de ces fonctions Fo/Ac et Fo/NH₃ permet de comprendre leurs variations en fonction du pH. Les formules littérales de ces dérivées sont les suivantes :

$$\frac{d\left(\frac{Fo}{Ac}\right)}{d([H^+])} = \frac{\frac{C \times K_{a(Ac)}}{H_{(Ac)} \times ([H^+] + K_{a(Ac)})^2} \times \left(1 + \frac{C}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right)}\right) - \frac{C \times K_{a(Fo)}}{H_{(Fo)} \times ([H^+] + K_{a(Fo)})^2} \times \left(1 + \frac{C}{H_{(Ac)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Ac)}}{[H^+]}\right)}\right)}{\left(1 + \frac{C}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right)}\right)^2} \times M_1$$

$$\frac{d\left(\frac{Fo}{NH_3}\right)}{d([H^+])} = \frac{\frac{C \times K_{a(NH_3)}}{H_{(NH_3)} \times \left([H^+] + \frac{K_{a(NH_3)} \times [H^+]^2}{K_e}\right)^2} \times \left(1 + \frac{C}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right)}\right) - \frac{C \times K_{a(Fo)}}{H_{(Fo)} \times ([H^+] + K_{a(Fo)})^2} \times \left(1 + \frac{C}{H_{(NH_3)} \times \left(1 + \frac{K_{a(NH_3)}}{[H^+]}\right)}\right)}{\left(1 + \frac{C}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right)}\right)^2} \times M_2$$

$$M_1 = \frac{[\text{HCOOH}]_0 \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \times M_{(\text{Ac})}}$$

avec :

$$M_2 = \frac{[\text{HCOOH}]_0 \times M_{(\text{Fo})}}{[\text{NH}_3]_0 \times M_{(\text{NH}_3)}}$$

$$C = \frac{12 \times 10^6}{T \times L}$$

3.2.1.1 La fonction Fo/Ac

Les courbes des dérivées de Fo/Ac en fonction du pH sont représentées à l'aide de la Figure 6.55, selon la base de données thermodynamiques utilisée, et pour les trois contenus en eau liquide réalistes de notre étude. On remarque que, selon le pH de la solution, le rapport est une fonction croissante ou décroissante, pour chacun des contenus en eau liquide, et que la dérivée s'annule. Dans ce cas, le rapport est maximal, et la dérivée est une équation du 2nd degré en $[\text{H}^+]$ qui admet toujours une solution unique. La valeur du pH_{max} (pH pour lequel les rapports Fo/Ac sont maximaux) dépend des concentrations initiales des composés, des constantes thermodynamiques utilisées, de la température et du contenu en eau liquide. Ce sont principalement par ordre décroissant, les valeurs du contenu en eau liquide, de la température, et des constantes thermodynamiques qui influent le plus sur les valeurs de pH_{max} , les concentrations initiales n'ayant que peu d'influence. Les valeurs de pH_{max} sont représentées à l'aide de la Figure 6.56 en fonction de la gamme de valeurs de nos paramètres. Ainsi, la valeur du pH_{max} est une fonction croissante de la température, et décroissante du contenu en eau liquide. Dans notre cas, à la température de 262 Kelvin, les pH_{max} sont compris entre 4,6 et 5,1 puis entre 4,1 et 4,9 respectivement, avec les constantes cinétiques de 'Winiwarter' ou de 'Johnson (quel que soit le contenu en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m^{-3} (Figure 6.56). Si on élargit l'intervalle de la température l'intervalle de pH_{max} varie peu (par exemple, dans le cas d'un intervalle de 262-275 Kelvin, pH_{max} est alors compris entre 4,5 et 5,4 (Winiwarter et al. (1988)) et entre 4,1 et 5,2 (Johnson et al. (1996)). Ainsi, les valeurs de pH pour lesquelles les rapports sont maximaux sont en accord avec l'étude précédente des constantes de Henry effectives. Les valeurs des rapports correspondant à ces pH peuvent se déterminer à l'aide des courbes des rapports en fonction du pH (Figure 6.68).

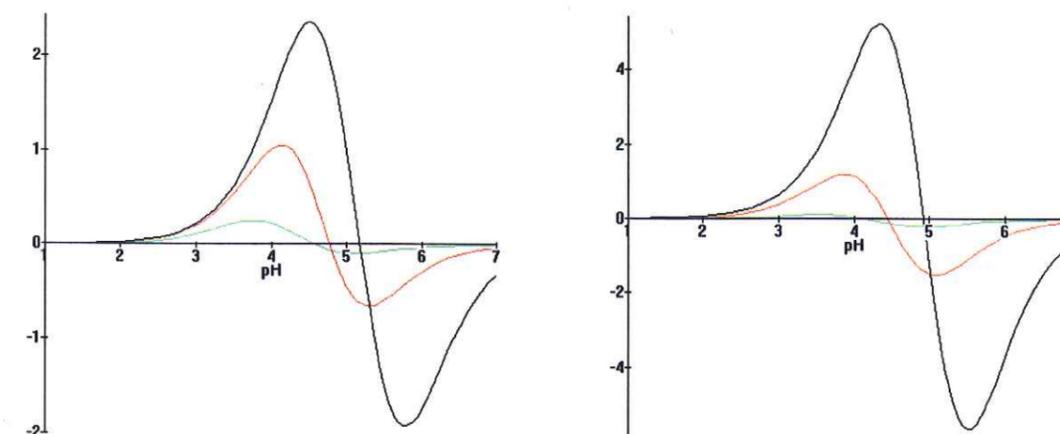


Figure 6.55. Dérivées du rapport Fo/Ac en fonction du pH, à la température de 262 Kelvin, avec les constantes de Henry de Winiwarter et al., (1988), à gauche et de Johnson et al., (1996), à droite. Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide testés : 0,01 (en noir) -0,1 (en rouge) -1 (en vert) g.m^{-3} .

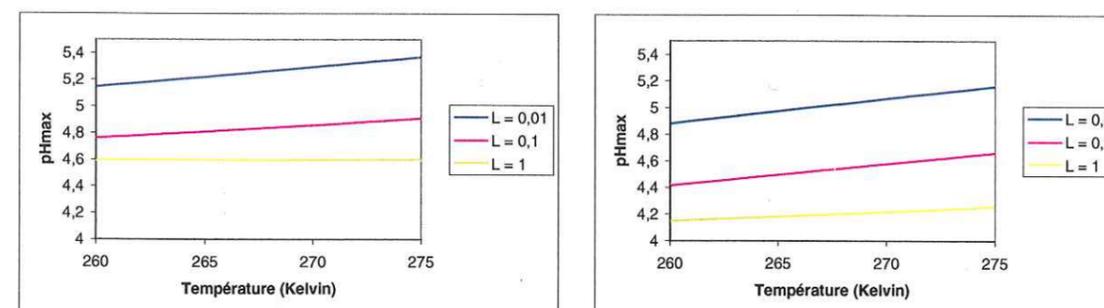


Figure 6.56. pH_{max} pour lesquels les rapports Fo/Ac sont maximums en fonction de la température et des contenus en eau liquide cohérents avec notre étude. Les constantes thermodynamiques utilisées sont celles de Winiwarter et al., (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996), à droite.

3.2.1.2 La fonction Fo/NH₃

L'acide formique est un acide, et l'ammoniaque une base, ainsi, quel que soit le contenu en eau liquide, la concentration initiale d'ammoniac, les constantes cinétiques utilisées, et le pH, le rapport Fo/NH₃ est une fonction croissante du pH, et la dérivée de ce rapport est positive. Ainsi, si le pH de la solution constituant le panache est compris dans la gamme modélisée la plus élevée (6-7, les rapports Fo/NH₃ étant compris entre 0,5 et 1,7), alors l'augmentation de pH souhaitée, dans le but d'augmenter Fo/NH₃ est extrêmement néfaste à Fo/Ac. Il en est de même, si le pH modélisé est faible (3-4,5), et si L est grand ($L=1 \text{ g.m}^{-3}$ et $\text{Fo}/\text{NH}_3=10,5$) : dans ce cas, alors une évolution de pH ne peut satisfaire à la fois la modification souhaitée pour Fo/Ac et Fo/NH₃. En revanche, pour la même gamme de pH (3-4,5), si L est petit ($0,01-0,1 \text{ g.m}^{-3}$), et $\text{Fo}/\text{NH}_3 \approx 0,5$, alors une augmentation de pH agirait dans le sens voulu pour Fo/Ac et pour Fo/NH₃ : ce cas est alors favorable.

3.2.2 Influence du contenu en eau liquide (L)

Dans le but d'analyser l'influence de la teneur en eau liquide sur les rapports Fo/Ac et Fo/NH₃, nous avons calculé leur dérivée en fonction du contenu en eau. Le signe de ces dérivées est celui des facteurs f_a et f_b. Ces facteurs sont indépendants de L, et sont fonction des constantes de Henry effectives, et donc de la température et du pH :

$$f_a = \frac{1}{H_{(Ac)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Ac)}}{[H^+]}\right) \times T} - \frac{1}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right) \times T}$$

$$f_b = \frac{1}{H_{(NH_3)} \times \left(1 + \frac{K_{b(NH_3)}}{[OH^-]}\right) \times T} - \frac{1}{H_{(Fo)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Fo)}}{[H^+]}\right) \times T}$$

3.2.2.1 Le facteur f_a

La résolution de f_a dépendant des constantes de Henry effectives, elle dépend aussi de la base cinétique utilisée (Winiwarter et al., 1988 ; ou Johnson et al., 1996). Le rapport Fo/Ac est une fonction croissante de L si et seulement si :

$$[H^+] > \frac{K_{a(Fo)} \times H_{(Fo)} - K_{a(Ac)} \times H_{(Ac)}}{H_{(Ac)} - H_{(Fo)}}$$

Si la solubilité des acides est définie à l'aide des constantes de Henry de Winiwarter et al. (1988), à une température donnée, il correspond un pH, que l'on nommera pH_{m1}, pour lequel la dérivée du rapport Fo/Ac s'annule (Figure 6.57). La valeur de pH_{m1} est une fonction linéaire décroissante de la température. Elle varie en fonction de la température, et est comprise entre 3,76 et 3,86 pour des températures comprises entre 262 et 275 K. Si à une température donnée le pH de la solution est inférieur à pH_{m1}, alors les rapports Fo/Ac sont des fonctions croissantes de L. En revanche, si la solubilité des acides est définie à l'aide des constantes de Johnson et al., (1996), la dérivée de Fo/Ac est strictement négative (la constante de Henry de l'acide acétique est supérieure à celle de l'acide formique). Fo/Ac est alors une fonction décroissante avec L, quelles que soient les conditions initiales (pH de la solution, L, et la température, etc.) (Figure 6.58).

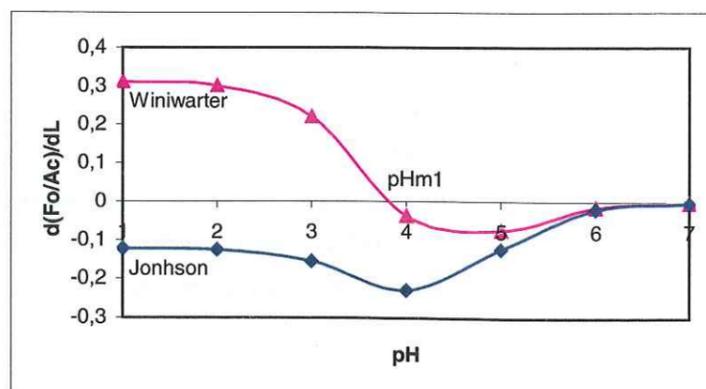


Figure 6.57. Dérivée du rapport Fo/Ac (facteur f_a) en fonction de L, dans le cas des constantes de Henry de Winiwarter (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.

Nous avons vu au paragraphe précédent que les valeurs de pH propices à l'obtention de rapports Fo/Ac élevés sont supérieures à pH_{m1}. Ils sont donc situés dans la région où le rapport Fo/Ac est une fonction décroissante de L. Les valeurs du pH des gouttelettes d'eau nuageuses modélisées au cours du transport des panaches de feu sont comprises entre 3 et 4,5 environ (pour des concentrations initiales d'ammoniac comprises entre 50 et 500 ppt) ou entre 6 et 7 environ (concentration initiale d'ammoniac de 5000 ppt). Dans le cas d'une solubilité selon Winiwarter et al., (1988), pH_{m1} étant compris dans la fourchette basse de pH (3-4,5), à la fois de faibles et de forts L vont favoriser l'obtention de grands rapports Fo/Ac. Dans notre cas, qui est celui d'une solubilité selon Johnson et al., (1996), pH_{m1} n'étant pas défini, alors les petits L favorisent des rapports élevés. En revanche, les valeurs de la fourchette haute de pH modélisées (6-7), sont supérieures à celles de pH_{m1}, et donc, quelle que soit la base cinétique à laquelle on se réfère, les faibles L favorisent des rapports Fo/Ac élevés.

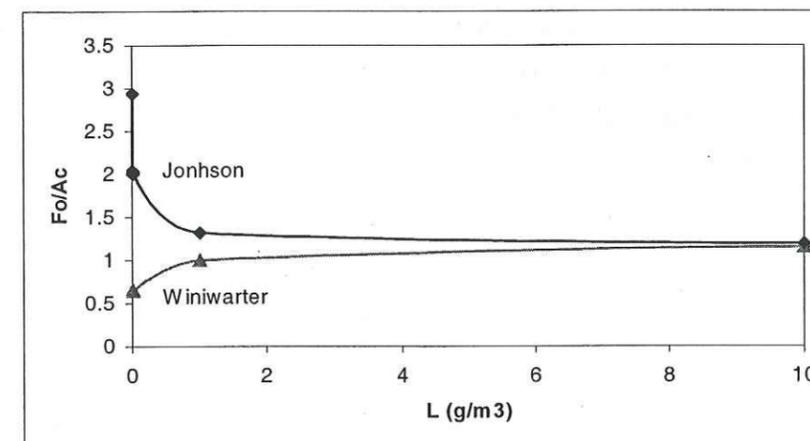


Figure 6.58. Evolution du rapport Fo/Ac en fonction du contenu en eau liquide, dans le cas des constantes cinétiques de Winiwarter et al. (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : pH = 3 ; température = 262 Kelvin.

La valeur du pH pour lequel les rapports Fo/Ac sont maximaux dépend peu de la valeur du contenu en eau liquide dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996). L'effet de L sur le pH est légèrement supérieur dans le cas d'un solubilité selon Winiwarter et al. (1988), comme le montre la Figure 6.59 :

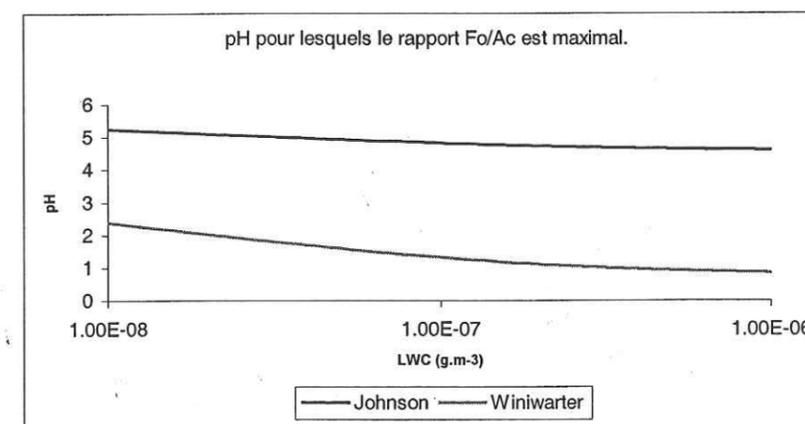


Figure 6.59. Valeurs du pH pour lequel le rapport Fo/Ac est maximal en fonction du contenu en eau liquide (L), et de la base de données cinétiques utilisée. Conditions initiales : température = 262 Kelvin.

3.2.2.2 Le facteur f_b

La résolution de l'équation du 2^{ème} degré suivante permet de déterminer la valeur du pH que l'on nommera pH_{m2} , pour lequel f_b s'annule :

$$[H^+]^2 \times \frac{H_{(NH_3)} \times K_{a(NH_3)}}{K_e} + [H^+] \times (H_{(NH_3)} - H_{(Fo)}) - K_{a(Fo)} \times H_{(Fo)} = 0$$

Ainsi, pour des températures allant de 262 à 275 Kelvin, Fo/NH_3 s'annule lorsque pH_{m2} est compris entre 5,25 et 5,37 (cas d'une solubilité des acides selon Winiwarter et al., (1988)) et entre 5,06 et 5,19 (cas d'une solubilité des acides selon Johnson et al., (1988)). Donc, selon le pH de la solution (et à une température donnée), le rapport est alors une fonction croissante ou décroissante de L. Cela est illustré à l'aide de la Figure 6.60 qui représente f_b en fonction du pH, et à l'aide de la Figure 6.61 qui représente Fo/NH_3 en fonction de L pour des pH égaux à 5 et à 6. Notons qu'il n'existe pas de différence notable entre les courbes de Fo/NH_3 obtenues à l'aide des deux bases de données des constantes cinétiques (Winiwarter et al., (1988) et Johnson et al., (1996)). Ainsi, je représenterai par la suite uniquement les courbes de Fo/NH_3 obtenues à l'aide des données de Johnson et al., (1996).

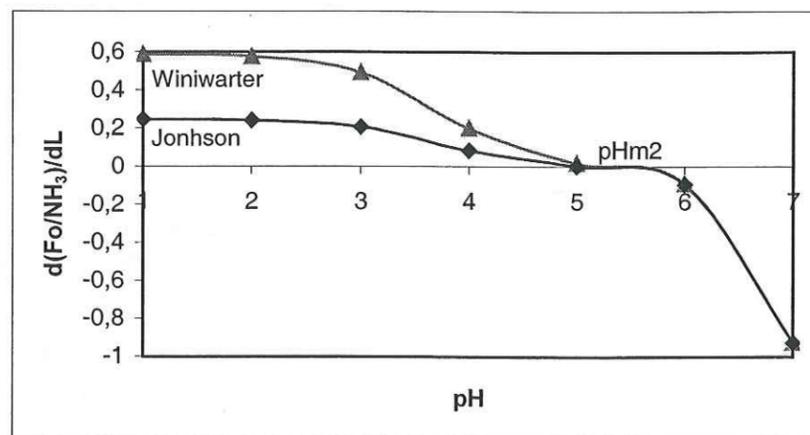


Figure 6.60. Dérivée du rapport Fo/NH_3 (facteur f_b) en fonction du pH, dans le cas des constantes de Henry de Winiwarter (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.

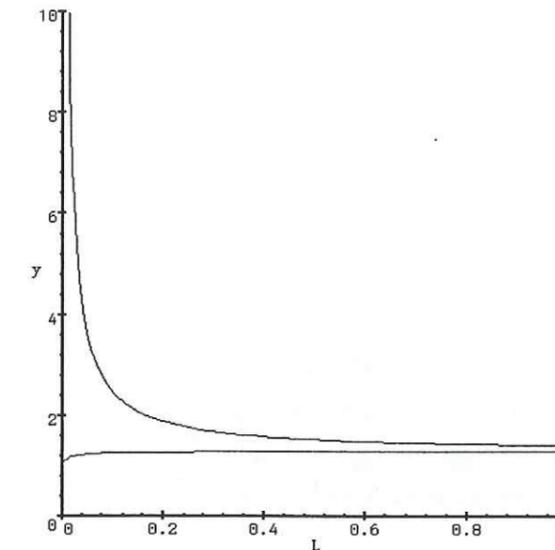


Figure 6.61. Evolution du rapport Fo/NH_3 (y) en fonction du contenu en eau liquide pour un pH de 5 (fonction croissante) et un pH de 6 (fonction décroissante). Conditions initiales : concentration initiale en ammoniac = 500 ppt, température = 262 Kelvin, constantes cinétiques de Johnson et al. (1996).

Les études précédentes nous ont montré qu'au cours du cheminement des panaches de feu, les rapports Fo/NH_3 sont compris entre 0,5 ($L=0,01 \text{ g.m}^{-3}$) et 10,5 ($L=1 \text{ g.m}^{-3}$) si de faibles concentrations d'ammoniac initiales (50-500 ppt) sont prises en compte. Dans ce cas, les pH modélisés sont faibles, allant de 3 à 4,5 environ. En revanche, si une concentration initiale élevée d'ammoniac est prise en compte (5 000 ppt), alors les pH obtenus sont beaucoup plus forts, allant de 6 à 7 environ, et les rapports beaucoup plus petits, allant de 0,1 à 1,7 environ. En dehors du fait qu'il est peu réaliste d'être en présence de pH aussi forts, ce dernier cas peut-être qualifié de 'favorable', car les faibles contenus en eau liquide qui favorisent des rapports Fo/Ac élevés, favorisent aussi des rapports Fo/NH_3 attendus (soit plus grands que 0,1-2 ; (2,5)). Cependant, il ne faut pas que L (contenu en eau liquide) soit trop petit, car sinon les rapports Fo/NH_3 deviennent trop grands (Figure 6.61).

En revanche, si la gamme de pH est plus faible (3-4,5), et inférieure à pH_{m2} , alors nous devons différencier dans la discussion le cas où L est initialement déjà grand et où Fo/NH_3 doit diminuer, et le cas où L est initialement petit, et où Fo/NH_3 doit augmenter, pour se rapprocher des mesures effectuées dans la glace. Dans ce dernier cas (L initialement petit), pour que Fo/Ac et Fo/NH_3 se rapprochent des valeurs souhaitées (mesurées dans la glace), il faut que les rapports soient issus d'une solubilité selon Winiwarter et al. (1988) et que le pH soit inférieur à pH_{m1} . En revanche, le cas où L est initialement grand est 'favorable' si le pH est supérieur à pH_{m1} , et si se sont les données de Winiwarter et al., (1988) qui sont prises en compte. Ce cas est aussi favorable quel que soit le pH si les données de Johnson et al., (1996) sont prises en compte.

3.2.3 Influence de la température

3.2.3.1 La fonction Fo/Ac

La variabilité du rapport avec la température est plus grande si on utilise les constantes de Henry de Johnson et al. (1996), plutôt que celles de Winiwarter et al. (1988) car :

- L'énergie d'activation de la constante de Henry de l'acide formique est largement inférieure à celle de Johnson et al.,
- L'énergie d'activation de l'acide acétique est approximativement la même pour les deux bases de données thermodynamiques.

Je ne fournirai pas la formule littérale de la dérivée de Fo/Ac en fonction de la température. Celle-ci dépend du contenu en eau liquide, du pH, et des constantes cinétiques utilisées. Les courbes des dérivées suivantes (Figure 6.62) sont données ci-dessous pour un pH de 3, et pour les trois contenus en eau liquide et les deux bases de données cinétiques utilisées dans notre étude.

Si les acides carboxyliques obéissent aux lois de solubilité Winiwarter et al., (1988), nous remarquons que pour un contenu en eau liquide de $0,01 \text{ g.m}^{-3}$, Fo/Ac est une fonction croissante de la température quelle que soit la température de la solution comprise dans notre intervalle d'étude (250-298 Kelvin) (Figure 6.62). En revanche, pour des contenus en eau liquide de $0,1$ et 1 g.m^{-3} , les dérivées respectives s'annulent pour des températures, nommées T_{\max} , de 264 et 287 Kelvin. La valeur de T_{\max} est fonction du pH. Par exemple, dans le cas d'un contenu en eau liquide de $0,1 \text{ g.m}^{-3}$, le pH, nommé pH_T , à partir duquel les dérivées deviennent systématiquement positives dans l'intervalle étudié, vaut 3,75 (pH pour lequel la dérivée s'annule à $T_{\max}=250$ kelvin). Si le pH de la solution est supérieur à 3,75, alors, Fo/Ac devient une fonction strictement croissante de la température dans l'intervalle de température étudiée (250-298 kelvin). Ainsi, si le pH de la solution est inférieur à 3,75 alors la dérivée s'annule pour une valeur de T_{\max} . Un raisonnement identique appliqué au contenu en eau liquide de 1 g.m^{-3} conduit au même résultat, mais pH_T vaut 3,84.

En revanche, si les constantes thermodynamiques de Johnson et al., (1996) sont utilisées, alors les dérivées sont positives quel que soit le pH (compris entre 1 et 7) et le contenu en eau liquide ($0,01$ - 1 g.m^{-3}).

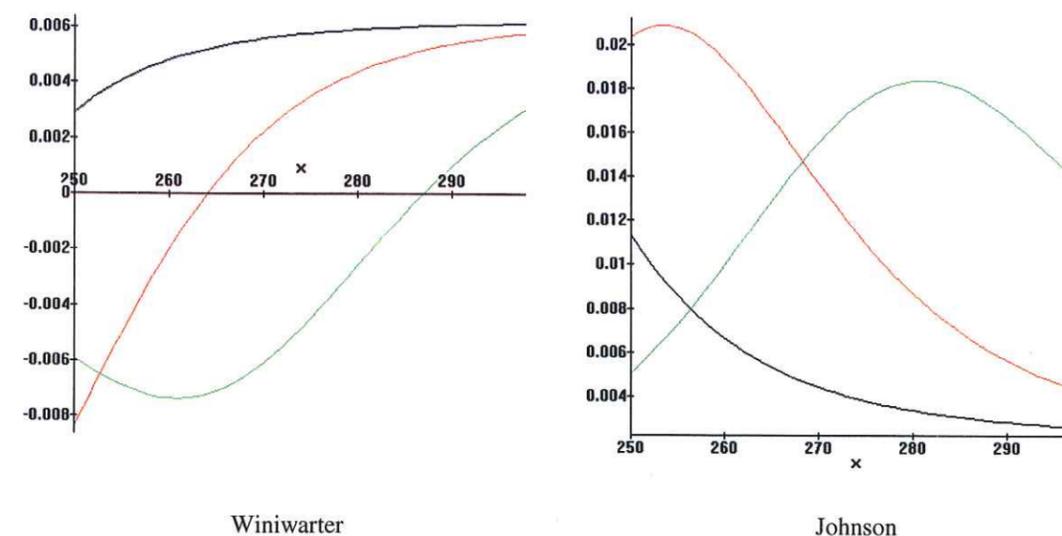


Figure 6.62. Dérivées de la fonction Fo/Ac avec la température (x) en Kelvin, pour les trois contenus en eau liquide $0,01$ (noire), $0,1$ (rouge) et 1 (vert) g.m^{-3} et dans le cas des constantes cinétiques de Winiwarter et al. (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996), à droite. Conditions initiales : pH = 3.

J'ai représenté la variabilité du rapport Fo/Ac en fonction de la température pour deux valeurs du pH (3 et 4,8) (Figure 6.63 et Figure 6.64). Dans le cas d'un pH de 4,8, la variabilité est beaucoup plus grande que dans le cas d'un pH de 3. De fait, le pH de 4,8 est approximativement le pH pour lequel le rapport Fo/Ac est maximal. C'est au voisinage de ce maximum que le rapport Fo/Ac est le plus sensible aux variations thermiques des constantes de Henry.

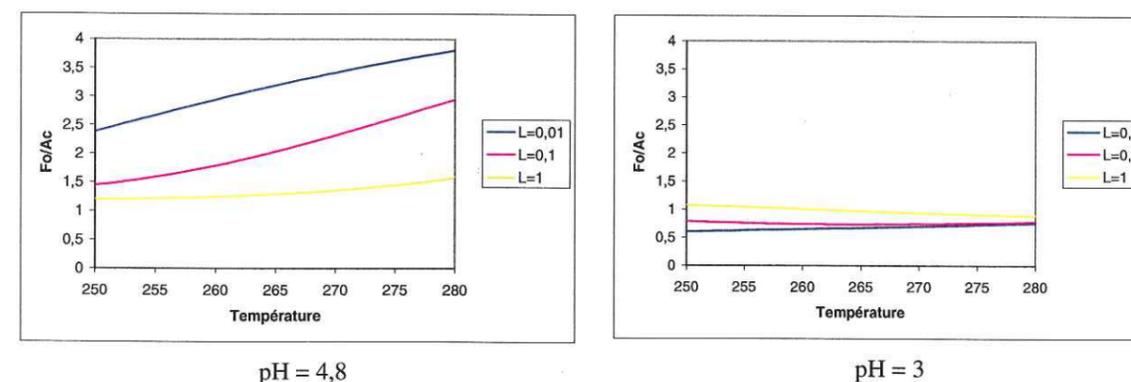


Figure 6.63. Variation des rapports Fo/Ac en fonction de la température pour 3 contenus en eau liquide (g.m^{-3}). Conditions initiales : constantes de Henry utilisées = celles de Winiwarter et al. (1988), pH = 4,8 (figure de gauche), et pH = 3 (figure de droite).

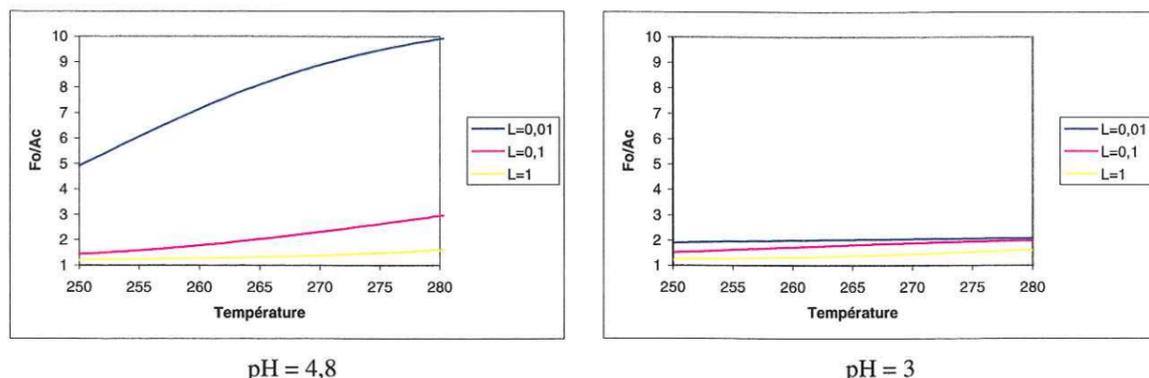


Figure 6.64. Variation des rapports Fo/Ac en fonction de la température pour 3 contenus en eau liquide (g.m^{-3}). Conditions initiales : constantes de Henry de Johnson et al. (1996), pH = 4.8 (figure de gauche), et pH = 3 (figure de droite).

La température attendue dans un panache de feu boréal, à une altitude de 4 km, est d'environ 265 Kelvin. Ainsi, si la solubilité s'effectue selon Johnson et al. (1996), un réchauffement provoquera une élévation du rapport Fo/Ac. Il en est de même et dans le cas d'une solubilité selon Winiwarter et al., (1988), si le contenu en eau liquide est faible. Si les contenus en eau liquide sont plus grands (0,1 et 1 g.m^{-3}), il faut prendre en compte la valeur du pH de la solution pour évaluer l'évolution des rapports en fonction de la température. Ainsi, si le pH est supérieur à 3,84 (pH_T) (nous avons obtenu des pH compris entre 3 et 7), alors les rapports Fo/Ac augmentent aussi avec la température quel que soit le contenu en eau liquide. Si le pH est compris entre 3,75 et pH_T , alors les rapports évolueront de la même façon si le contenu en eau liquide est inférieur à 0,1 g.m^{-3} (ils augmentent avec L, le contenu en eau liquide). Et si le pH de la solution est inférieur à 3,75, alors une augmentation des rapports Fo/Ac n'est possible que si la masse d'air se refroidit, pour des contenus en eau liquide supérieurs à environ 0,1 g.m^{-3} .

3.2.3.2 La fonction Fo/NH₃

Pour la même raison que dans le cas du rapport Fo/Ac, la variabilité du rapport Fo/NH₃ est plus grande si l'on utilise les constantes de Henry de Johnson et al., (1996) plutôt que celles de Winiwarter et al. (1988).

J'ai représenté ci-dessous la dérivée du rapport Fo/NH₃ (Figure 6.65), et le rapport Fo/NH₃ (Figure 6.66) en fonction de la température pour les trois contenus en eau liquide - 0,01, 0,1 et 1 g.m^{-3} -, et pour trois pH intéressants. Dans le cas des constantes de Henry de Winiwarter et al., (1988), selon la valeur du contenu en eau liquide, les dérivées coupent l'axe des ordonnées (intervalle de températures d'étude : 250-298 Kelvin) respectivement à partir d'une valeur de pH, nommée pH_{max} comprise entre 5,45-6,7 ($L=0,01 \text{ g.m}^{-3}$), 5,35-5,85 ($L=0,1 \text{ g.m}^{-3}$) et 5,3-5,75 ($L=1 \text{ g.m}^{-3}$). Il en est de même si l'on utilise les constantes cinétiques de Johnson et al. (1996). Mais, dans ce cas, les intervalles de pH_{max} pour lesquels l'axe des températures est coupé dans l'intervalle étudié de 250-298 Kelvin sont les suivants : 5,2-6,4, 5,15-5,7, et 5,1-5,6, respectivement pour les contenus en eau liquide de 0,01, 0,1 et 1 g.m^{-3} . Ainsi, pour chacun des contenus en eau liquide, si le pH de la solution est inférieur aux intervalles de pH_{max} respectifs (5,3 (Winiwarter et al., 1988), ou 5,1 (Johnson et al., 1996)),

Fo/NH₃ est une fonction décroissante de la température dans l'intervalle de température étudié (250-298) quelles que soient les valeurs des autres paramètres compris dans nos intervalles d'études. Si le pH de la solution est compris dans les intervalles de pH_{max} respectifs (entre 5,3 et 6,7 (Winiwarter et al., 1988), ou 5,1 et 6,4 (Johnson et al., 1996)), alors au moins 1 dérivée, pour un des trois contenus en eau liquide, s'annulera pour un T_{max} compris dans l'intervalle de température d'étude. Et de même, si le pH est supérieur aux intervalles de pH_{max} respectifs (6,7 (Winiwarter et al., 1988), ou 6,4 (Johnson et al., 1996)), Fo/NH₃ est une fonction croissante de la température dans l'intervalle de température étudié (250-298) quelle que soit la valeur des autres paramètres compris dans nos intervalles d'études.

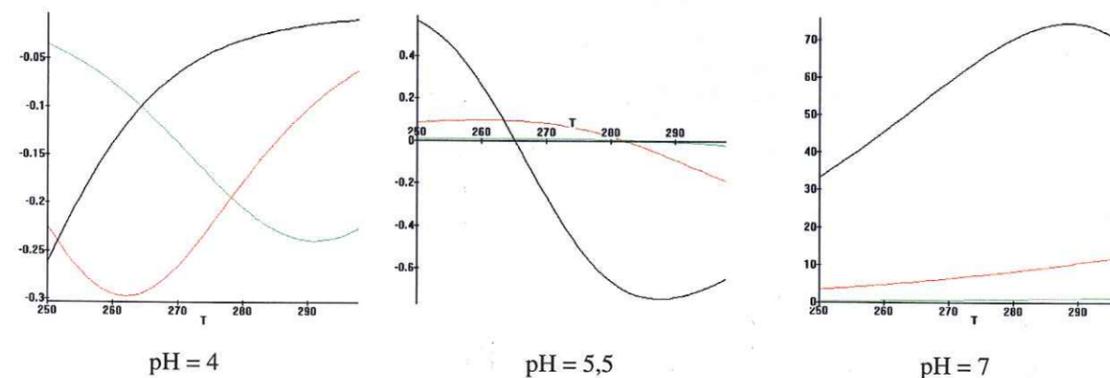


Figure 6.65. Dérivée de la fonction Fo/NH₃ avec la température (x) en Kelvin, pour un pH de 4, 5,5 et 7, respectivement, de gauche à droite, pour les trois contenus en eau liquide 0,01 (noir), 0,1 (rouge) et 1 (vert) g.m^{-3} , et dans le cas des constantes cinétiques de Johnson et al., (1996).

Les études précédentes de modélisation du transport de panache de feu nous ont montré que dans le cas de faibles pH (3-4,5 environ), alors les rapports Fo/NH₃ sont compris entre 0,5 (faibles L, $L=0,01 \text{ g.m}^{-3}$ dans notre étude) et 10,5 (forts L, $L=1 \text{ g.m}^{-3}$ dans notre étude). Pour ces faibles valeurs de pH et à faible L, une augmentation des rapports Fo/NH₃ n'est possible que si la température diminue quelle que soit la base de données cinétiques utilisée. Ce cas est dit défavorable, car dans le cas d'une diminution de la température, les rapports Fo/Ac vont diminuer. Et pour de grands L, une diminution des rapports Fo/NH₃ n'est possible que si la température augmente. Si les constantes de Johnson et al., (1996) sont utilisées, ce cas est dit favorable, car les rapports Fo/Ac suivent la même évolution que Fo/NH₃ avec la température. Si on se réfère aux constantes de Winiwarter et al. (1988), ce cas est encore favorable, si le pH est supérieur à pH_T . En revanche, si le pH est inférieur à cette valeur, et dans le cas de grands L, alors l'évolution de Fo/Ac avec la température est l'inverse de celle de Fo/NH₃ : ces conditions sont défavorables. Dans le cas de forts pH (6-7), les rapports Fo/NH₃ sont compris entre 0,1 et 1,7. Dans ce cas, une augmentation de la température conduit à des rapports Fo/NH₃ plus proches de ceux mesurés dans la glace, quelle que soit la valeur du contenu en eau liquide. Ce cas est dit favorable car il en est de même pour les rapports Fo/Ac.

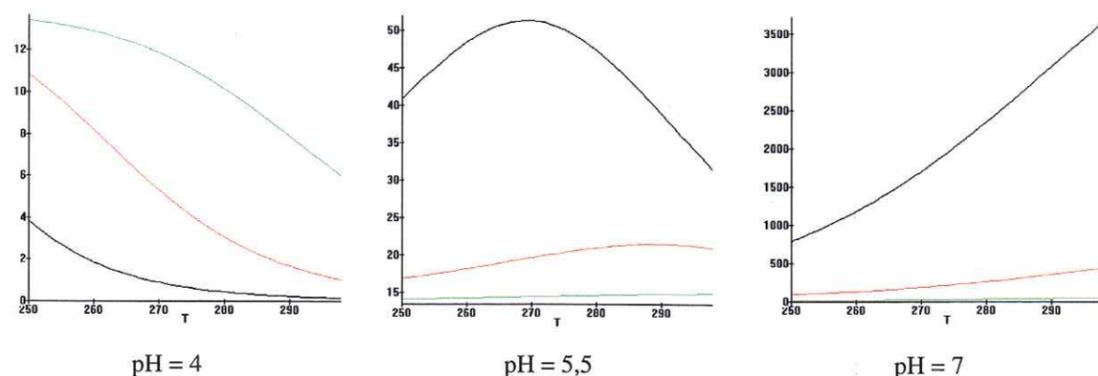


Figure 6.66. Variation des rapports Fo/NH_3 en fonction de la température dans le cas des constantes de Henry de Johnson (1996), pour les 3 contenus en eau liquide usuels de cette étude: 0,01 (noir), 0,1 (rouge), 1 (vert) ($g.m^{-3}$). La figure de gauche est obtenue à l'aide d'un pH de 4, celle du milieu à l'aide d'un pH de 5,5, et celle de droite à l'aide d'un pH de 7. La concentration initiale en ammoniac utilisée est de 50 ppt. Dans le cas de concentrations initiales de 500 et 5000 ppt les courbes sont les mêmes, à un facteur près (facteur 10 dans le cas de 5 000 ppt).

3.3 CAS PARTICULIER DU RAPPORT Fo/NH_3

Nous venons d'étudier les dérivées des rapports Fo/Ac et Fo/NH_3 en fonction des paramètres pertinents de notre étude. Ainsi nous connaissons à priori l'évolution de chacun des rapports, suite à la modification d'un paramètre, et nous savons quels sont les cas qui permettent de rapprocher à la fois le rapport Fo/Ac et le rapport Fo/NH_3 des mesures dans la glace.

Dans le cas du rapport Fo/Ac , les résultats précédents obtenus dans l'étude des transferts de phase nous montrent que ce sont les maximums de ce rapport (en tous cas en fonction du pH) qui sont le plus similaires à ceux de la glace. Ainsi, cette étude de dérivée est très bien appropriée. Cependant, les mesures du rapport Fo/NH_3 dans la glace nous suggèrent une valeur unique, proche de la stoechiométrie de 2,5. Ainsi, en plus du fait de déterminer comment il est possible de s'approcher de cette valeur, nous pouvons aussi résoudre l'équation suivante $Fo/NH_3 = 2,5$, qui s'exprime :

$$1 = \frac{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(Ac)} \times \left(1 + \frac{K_{a(Ac)}}{[H^+]} \right) \times T \times L} \right)}{\left(1 + \frac{12 \times 10^6}{H_{(NH_3)} \times \left(1 + \frac{K_{b(NH_3)}}{[OH^-]} \right) \times T \times L} \right)} \times \frac{[HCOOH]_0}{[NH_3]_0} \quad (EQ1)$$

Il s'agit d'une équation du 2nd degré en $[H^+]$. Les solutions de cette équation sont présentées sur les deux figures suivantes, en fonction du rapport Fo/NH_3 initial, dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), et pour 3 contenus en eau (0,01-0,1-1 $g.m^{-3}$) et 3 températures (255-265-275 Kelvin) :

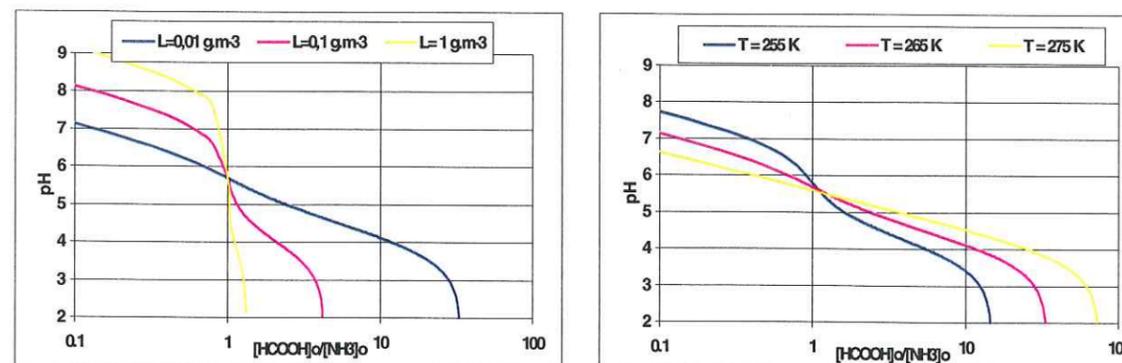


Figure 6.67. pH solutions de l'équation (EQ1) en fonction du rapport des concentrations $[HCOOH]_0/[NH_3]_0$. Ces courbes sont tracées dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), et pour 3 contenus en eau (0,01-0,1-1 $g.m^{-3}$) et 3 températures (255-265-275 Kelvin). Conditions initiales : température = 262 Kelvin, pour la figure de gauche, et $L = ?$, pour la figure de droite.

A l'aide de la Figure 6.67, nous remarquons que c'est pour le contenu en eau de 0,01 $g.m^{-3}$ et pour température de 275 Kelvin que les solutions correspondent à la gamme de rapports Fo/NH_3 initiaux la plus large. Si $[HCOOH]_0/[NH_3]_0$ est compris entre 1 et 30 (contenu en eau $\in [0,01-1] g.m^{-3}$), et est si $[HCOOH]_0/[NH_3]_0$ est compris entre 10 et 70 (températures $\in [255-265] K$), alors, il existe un grand nombre de solutions pour des pH d'intérêt atmosphérique (3-6). Les rapports en masse initiaux Fo/NH_3 que nous avons modélisés dans les panaches de feu sont compris entre 1,3 ($2600/5000 \times 2,5$) et 32,5 ($2600/200 \times 2,5$). Ainsi, les rapports Fo/NH_3 initiaux modélisés sont en bon accord avec ceux définis à l'aide de la résolution de EQ1 (1-70). Cependant, des feux plus étendus nous amèneraient à des rapports initiaux plus grands car l'enrichissement de l'acide formique par rapport à celui du monoxyde de carbone (0,037) (Lefer et al., 1994) est supérieur à celui de l'ammoniac (0,013) (Nance et al., 1993).

3.4 CONCLUSION

Les études précédentes montrent la sensibilité des rapports Fo/Ac et Fo/NH_3 en fonction du pH, du contenu en eau, et de la température, et des constantes de Winiwarter et al (1988), ou de Johnson et al., (1996). Dans ce paragraphe, nous allons mettre en évidence les conditions les plus favorables à l'obtention de rapports Fo/Ac et Fo/NH_3 proches de ceux obtenus dans la glace en utilisant la Figure 6.68 et la Figure 6.69 qui présentent les rapports en masse en fonction du pH, qui est le paramètre qui contrôle principalement les deux rapports. Il faut garder en mémoire que la plus part des paramètres de cette étude sont en fait interdépendants (par exemple, le pH_{max} et la température (Figure 6.56), et le pH et le contenu en eau liquide (Figure 6.59)). Ensuite nous dégagerons quelles sont les conditions permettant d'approcher les rapports des enregistrements glaciaires.

3.4.1 Courbes théoriques de la fonction Fo/Ac

La courbe Fo/Ac (en fonction du pH) présente un maximum, lequel est compris entre les pKa des acides étudiés. La valeur du pH pour lequel le rapport Fo/Ac est maximum est une fonction décroissante du contenu en eau liquide. Les valeurs maximales des rapports peuvent être proches de celles mesurées dans les glaces du Groenland lorsque le pH de la

solution est proche de 4-5, et pour de faibles contenus en eau liquide. Rappelons que la valeur de ce maximum est proportionnelle à la valeur initiale du rapport Fo/Ac en phase gazeuse, c'est pourquoi des valeurs plus élevées du rapport à l'équilibre de Henry peuvent être obtenues par exemple en cas de ré-alimentation du panache ou de feux plus étendus que ceux obtenus lors de la campagne ABLE-3B.

Les constantes de Henry des acides formique et acétique n'ont été mesurées que récemment, et il existe encore une incertitude importante sur leurs valeurs. Cette incertitude affecte principalement la valeur du maximum du rapport Fo/Ac en fonction du pH, qui est très sensible à la différence de solubilité entre les deux acides : la valeur du maximum varie du simple au double lorsque les constantes de Henry de Winiwarter et al. (1988) ou Johnson et al. (1996) sont utilisées.

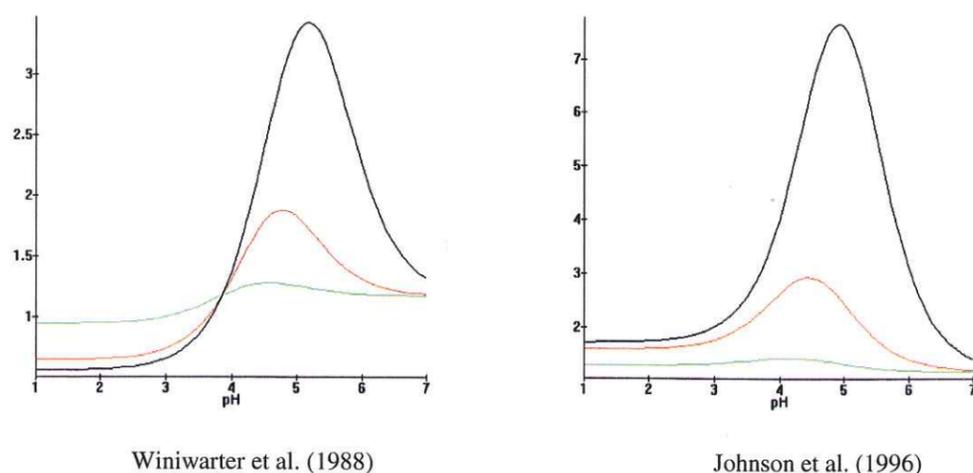


Figure 6.68. Rapports Fo/Ac en masse en fonction du pH selon les conditions initiales définies auparavant à l'aide des données thermodynamiques de Winiwarter et al. (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996), à droite. Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide : 0,01 (noir), 0,1 (rouge), et 1 g.m⁻³ (vert). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.

3.4.2 Courbes théoriques de la fonction Fo/NH₃

Les courbes théoriques de l'évolution des rapports Fo/NH₃ en fonction du pH, sont représentées ci-dessous, dans les conditions relatives à notre étude de feu de biomasse :

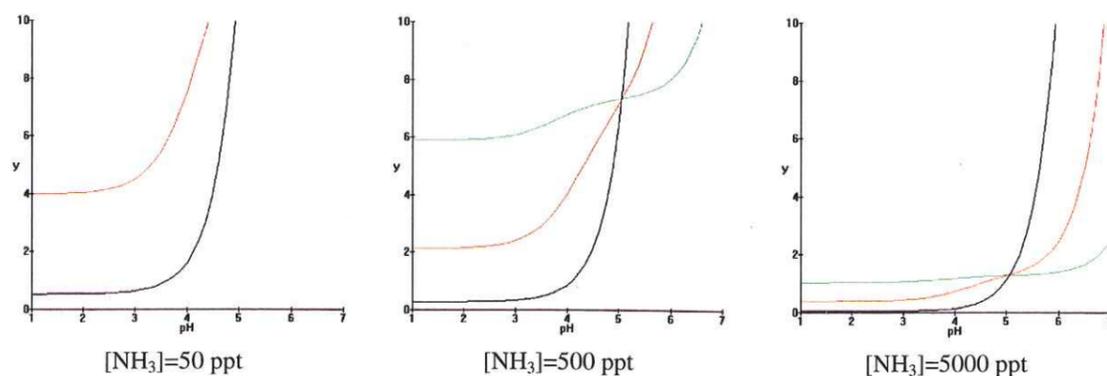


Figure 6.69. Rapports Fo/NH₃ en masse en fonction du pH, pour des concentrations en NH₃ de 50, 500 et 5000 ppt, de droite à gauche respectivement, et selon les conditions initiales définies auparavant. Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide : 0,01 (noir), 0,1 (rouge), et 1 g.m⁻³ (vert). Conditions initiales : température = 262 Kelvin, les données cinétiques sont celles de Johnson et al. (1996).

Les rapports Fo/NH₃, de même que les rapports Fo/Ac, dépendent fortement du contenu en eau liquide, du pH, et donc des concentrations initiales en NH₃. Nous avons vu que les valeurs faibles de la teneur en eau (proches de celles d'un brouillard) sont donc les plus favorables à l'obtention de rapports Fo/Ac élevés. Une faible teneur en eau permet également d'obtenir une stabilité du rapport Fo/NH₃ en fonction du pH autour de valeurs proches de la stoechiométrie. Des rapports Fo/NH₃ proches de 2,5 sont obtenus pour différents pH de la solution, en fonction du contenu en eau liquide, et de la concentration initiale d'ammoniac, lesquels sont égaux à :

	L = 0,01 g.m ⁻³	L = 0,1 g.m ⁻³	L = 1 g.m ⁻³
[NH ₃] _i = 50 pptv	4,2	-	-
[NH ₃] _i = 500 pptv	4,5	3,3	-
[NH ₃] _i = 5 000 pptv	5,2	6,1	7

Tableau 6.69. pH pour lesquels des rapports Fo/NH₃ proches de 2,5 en fonction de la concentration initiale d'ammoniac, et le contenu en eau liquide.

Les variations des rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ en fonction de la température, n'ont pas été illustrés dans ce paragraphe car la température a une influence plus faible sur les résultats que le pH ou la teneur en eau liquide. Rappelons que les températures élevées favorisent l'obtention de rapports Fo/Ac élevés et de rapports Fo/NH₃ stables.

3.4.3 Conditions d'obtention de rapports proches des enregistrements glaciaires

En conclusion, ces résultats permettent de comprendre la raison pour laquelle on peut obtenir d'importantes valeurs d'acide formique dans les précipitations et donc dans la neige. S'il ne m'a pas été possible de rapprocher suffisamment les rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ de ceux mesurés dans les glaces du Groenland (le rapport Fo/Ac vaut entre 5 à 15, et le rapport Fo/NH₃ 2,5), à l'aide de la chimie en phase gazeuse telle qu'elle a été introduite, en revanche, les transferts de phase peuvent y aider. Dans le but de rapprocher les valeurs des rapports modélisés de celles mesurées dans les carottes de glace, nous pouvons ainsi agir sur les paramètres considérés de la manière suivante :

- Si la concentration initiale d'ammoniac est relativement forte ([NH₃]_i = 5 000 ppt) :
 - Il n'existe pas de 'cas favorable' quelle que soit la modification apportée à la valeur du pH de la solution.
 - Diminuer le contenu en eau liquide.
 - Augmenter la température.
- Si la concentration initiale d'ammoniac est relativement faible ([NH₃]_i = 50 - 500 ppt) :
 - Si le contenu en eau liquide est grand (1 g.m⁻³) :
 - Il n'existe pas de moyen d'améliorer les rapports modélisés en modifiant le pH.
 - Dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), il faut diminuer le contenu en eau liquide. Il en est de même dans le cas d'une solubilité selon Winiwarter et al. (1988), mais le pH de la solution doit être supérieur à pH_{m1}.

- Dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), il faut augmenter la température. Il en est de même dans le cas d'une solubilité selon Winiwarter et al. (1988), mais le pH de la solution doit être supérieur à pH_T .
- Si le contenu en eau liquide est faible ($0,01-0,1 \text{ g.m}^{-3}$) :
 - Augmenter légèrement le pH.
 - Dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), il n'existe pas de moyen d'améliorer les rapports modélisés en modifiant le contenu en eau liquide. Dans le cas d'une solubilité selon Winiwarter et al. (1988), il faut augmenter le contenu en eau liquide, et le pH de la solution doit être inférieur à pH_m .
 - Il n'existe pas de moyen d'améliorer les rapports modélisés en modifiant la température.

4 INFLUENCE DE LA CHIMIE EN PHASE AQUEUSE

4.1 INTRODUCTION

Un dernier phénomène n'a pas encore été testé, celui de la chimie en phase aqueuse. Dans le but d'évaluer son influence sur les résultats du modèle, les mécanismes chimiques pris en compte au cours de cette étude sont ceux du mécanisme complet : les réactions en phase gazeuse, les transferts de phase et les réactions en phase aqueuse. Nous allons toujours procéder à l'aide d'une étude de sensibilité de nos rapports en fonction de la concentration d'ammoniac, et du contenu en eau liquide. Les acquis bibliographiques qui concernent la chimie aqueuse des composés étudiés sont présentés en détail dans le chapitre 2, au paragraphe 2.3.2.

4.2 LES CONDITIONS DE SIMULATIONS

Les conditions des simulations en phase aqueuse sont les mêmes que celles des simulations effectuées avec uniquement les transferts de phase, en ce qui concerne les concentrations initiales. Nous avons choisi de présenter des résultats issus de simulations de 1 heure en phase aqueuse (entre 7h00 et 8h00). L'influence de simulations plus longues, ainsi que celle de l'heure des simulations, sur les résultats sera étudiée.

4.3 PRESENTATION DES RESULTATS PRINCIPAUX

4.3.1 Conditions de bruit de fond

Les résultats du modèle en fonction des trois types de transport (transport 1, 2 et 3), pour les trois contenus en eau ($0,01, 0,1$ et 1 g.m^{-3}), et pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 10 et 200 pptv, sont les suivants (le Tableau 6.70) :

	<i>Transferts + chimie Transport 1</i>	<i>Transferts + chimie Transport 2</i>	<i>Transferts + chimie Transport 3</i>
pH	[3,44 - 4,86]	[3,56 - 4,75]	[3,38 - 4,72]
Fo/Ac	[0,65 - 3,50]	[0,45 - 2,40]	[0,44 - 1,97]
Fo/NH₃	[0,60 - 12,90]	[0,80 - 15,27]	[0,72 - 15,60]

Tableau 6.70. BRUIT DE FOND. Résultats de la valeur du pH et des rapports étudiés issus de la chimie en phase aqueuse, pour des contenus en eau liquide compris entre $0,01$ et 1 g.m^{-3} .

Ainsi, tout comme les résultats issus des transferts de phase, nous n'observons pas d'influence importante du type de transport. Nous pouvons donc résumer nos résultats en phase aqueuse à l'aide du Tableau 6.71 ci-dessous. Dans le but d'analyser l'influence de la chimie aqueuse sur les masses d'air, nous allons comparer les résultats issus des simulations où la chimie complète est prise en compte avec ceux où la chimie en phase aqueuse n'est pas prise en compte. Ces résultats montrent que la chimie aqueuse a peu d'influence sur les résultats du modèle :

	<i>Transferts</i>	<i>Transferts + chimie aqueuse</i>
pH	[3,45 - 4,83]	[3,38 - 4,86]
Fo/Ac	[0,45 - 3,60]	[0,44 - 3,50]
Fo/NH₃	[0,65 - 15,80]	[0,60 - 15,60]

Tableau 6.71. BRUIT DE FOND. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transports et de contenus en eau confondus.

4.3.2 Conditions de panache de feu de forêt

De même, nous n'observons pas d'influence du type de transport sur les résultats. Ainsi nous ne détaillerons pas les résultats en fonction du type de transport. Nos résultats sont présentés à l'aide du Tableau 6.72 et du Tableau 6.73, pour des concentrations d'ammoniac initiales comprises entre 50 et 2000 pptv, puis entre 3000 et 5000 pptv (tous les contenus en eau (0,01-1 g.m⁻³) et les types de transport (transport 1, 2 et 3) sont confondus) :

[NH₃]_i = 50 à 2000 pptv

	Transferts	Transferts + chimie aqueuse
pH	[3,15 – 5,40]	[2,93 – 5,50]
Fo/Ac	[1,17 – 7,68]	[1,06 – 7,43]
Fo/NH ₃	[0,46 – 12,15]	[0,42 – 11,90]

Tableau 6.72. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transport et de contenus en eau confondus. [NH₃]_i = 50 à 2000 pptv.

[NH₃]_i = 3000 à 5000 pptv

	Transferts	Transferts + chimie aqueuse
pH	[5,20 – 6,61]	[5,50 – 7,01]
Fo/Ac	[0,96 – 3,08]	[0,10 – 1,50]
Fo/NH ₃	[1,10 – 1,80]	[0,10 – 0,95]

Tableau 6.73. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transport et de contenus en eau confondus. [NH₃]_i = 3000 à 5000 pptv.

Pour des concentrations initiales d'ammoniac comprises entre 50 et 2000 ppt, les résultats issus des équilibres liquide-gaz, modifiés ou non par la réactivité en phase aqueuse, sont sensiblement égaux, que se soit en cas de bruit de fond ou en cas d'événement de feu de biomasse (le Tableau 6.71, et le Tableau 6.72). Ainsi, dans cette gamme de pH (3-5), la chimie aqueuse n'a que peu d'influence sur la chimie des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu. Ce sont donc principalement les transferts de phase qui contrôlent les valeurs des rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ en phase aqueuse.

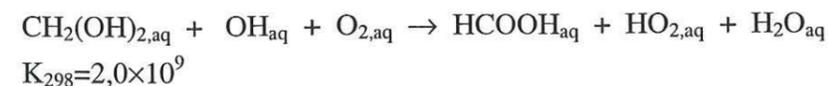
Cependant, dans le cas de concentrations initiales d'ammoniac plus élevées (3000-5000 pptv), et pour une gamme de pH comprise environ entre 5,5 et 7, nous observons que la chimie en phase aqueuse a une influence non négligeable sur les résultats. La chimie en phase aqueuse peut provoquer une diminution importante des rapports Fo/Ac et Fo/NH₃ allant d'un facteur 2 à 10. Les résultats qui résultent des équilibres (équilibres de Henry, équilibres acide-base) qui s'établissent à l'issue de la dissolution des gaz dans les gouttes d'eau peuvent être perturbés par deux processus : les destructions des acides formique et acétique en phase aqueuse par le radical OH[•] dissout et la production d'acide formique par oxydation du formaldéhyde.

4.3.3 Les processus théoriques en jeu

production aqueuse d'acide formique :

L'outil de modélisation que nous utilisons se trouve être un excellent moyen pour tester ces phénomènes. Nous enlèverons successivement du mécanisme chimique les réactions de production de l'acide formique, et de destruction d'acide formique et d'acide acétique, et nous comparerons les résultats obtenus.

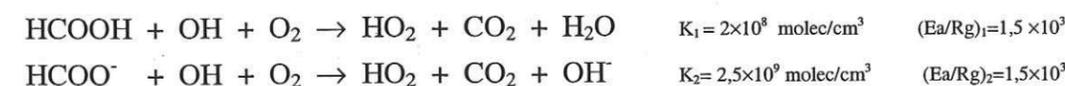
En phase aqueuse, l'acide formique provient à la fois de la dissolution de sa forme gazeuse, et de la dissolution du formaldéhyde, qui une fois en phase aqueuse produit de l'acide formique selon la réaction suivante :



Les résultats obtenus en prenant ou non en compte la production aqueuse d'acide formique sont similaires. Il en est de même que l'on considère ou non la chimie de l'isoprène, précurseur de formaldéhyde en phase gazeuse. Les concentrations d'isoprène utilisées dans nos simulations sont telles que sa chimie peut produire des quantités de formaldéhyde jusqu'à deux fois supérieures à celles calculées si sa chimie n'est pas prise en compte. Cependant, la concentration gazeuse de formaldéhyde est trop faible pour avoir une influence, que la chimie de l'isoprène soit considérée ou non.

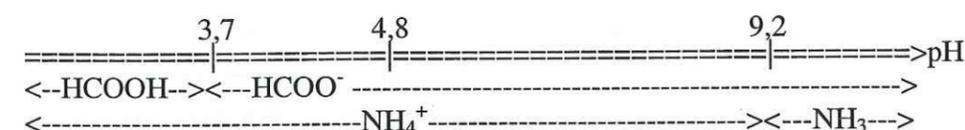
destruction aqueuse d'acide formique :

Les réactions de destruction de l'acide formique et du formiate en phase aqueuse sont les suivantes :



La destruction du formiate est beaucoup plus rapide que celle de l'acide formique :

$$K_2 = 12,5 \times K_1$$



Les concentrations aqueuses d'acide formique obtenues sans prendre en compte ces deux dernières réactions sont sensiblement plus élevées que celles calculées si l'on prend en compte le mécanisme chimique complet. Les écarts des concentrations d'acide formique calculées en prenant ou non en compte ses réactions de destruction augmentent avec le pH. Il en est de même avec les rapports Fo/Ac. Les rapports à l'équilibre de Henry sont légèrement plus grands que ceux calculés en prenant en compte la destruction de l'acide formique en phase aqueuse, et les écarts observés augmentent avec le pH. Le formiate étant de plus en plus abondant (relativement à l'acide formique), lorsque le pH augmente, l'efficacité de destruction de l'acide formique total ([HCOOH]_{aq,tot} = [HCOOH]_{aq} + [HCOO⁻]) augmente fortement avec le pH. Nos résultats sont en accord avec ceux de Jacob et al. (1986), lesquels affirment que la destruction d'acide formique en phase aqueuse devient effective dans des solutions dont le pH est supérieur à 5. Ainsi, la destruction de l'acide formique en phase aqueuse joue un rôle important sur les résultats du modèle.

destruction aqueuse d'acide acétique:

En phase aqueuse, l'acide acétique n'est pas produit, et il provient de sa dissolution.

L'acide acétique et l'acétate sont sujets aux réactions de destruction suivantes :



$$K_2 = 3,5 \times K_1$$



Si l'on compare des résultats obtenus en prenant en compte ou non ces deux réactions de destruction, alors, ils sont pratiquement identiques quel que soit le pH (et le contenu en eau), sauf dans le cas de forts pH (6-7). Cela s'explique par le fait que l'acétate (CH_3COO^-) est détruit plus rapidement (3,5 fois) que l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}$), et que l'acétate devient plus abondant que l'acide acétique aqueux lorsque le pH est supérieur à 4,8 (pKa de l'acide acétique). Ainsi, les concentrations calculées par le modèle montrent que l'acide acétique total en phase aqueuse ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$) est détruit beaucoup plus rapidement lorsque le pH de la solution devient fort (6-7). On remarque que la valeur du rapport Fo/NH_3 varie très légèrement, bien que le cycle des deux espèces n'ait pas été modifié. De fait, les radicaux hydroxyles qui n'ont pas servi à détruire l'acide acétique (lorsque nous supprimons cette destruction) sont disponibles pour détruire plus de formiate.

4.3.4 Conditions préindustrielles ou industrielles, lieu de départ des masses d'air, et cas d'une ré-alimentation

Si on exclue les très fortes concentrations en NH_3 qui conduisent à des pH élevés, la chimie en phase aqueuse a peu d'influence sur les résultats du modèle issus des transferts de phase. Ainsi, je ne détaillerai pas à nouveau l'influence de la période de simulation sur les résultats, ni nouveau les résultats des masses d'air qui proviennent de l'Ontario ou de l'Alaska, ni l'influence d'une ré-alimentation au cours du transport : les conclusions sont les mêmes que celles émises lors de l'étude des transferts de phase.

4.4 INCERTITUDE SUR LES RESULTATS**4.4.1 Influence de l'heure de la journée à laquelle s'effectue le passage en phase aqueuse**

Comme nous l'avons précisé dans les conditions de simulation, tous les résultats précédents ont été calculés entre 7h00 et 8h00, alors que la teneur maximale de radicaux hydroxyles s'observe vers 12h00. Nous avons effectué des simulations en phase aqueuse à différentes heures de la journée, comprises entre 12h00 et 20h00. Nous avons limité cette étude à des valeurs de pH réalistes, soit à des pH inférieurs à 5,5 (obtenus pour une concentration initiale d'ammoniac d'environ 3000 pptv). Quelle que soit l'heure de l'introduction du panache dans un nuage, les résultats sont peu modifiés. Cependant, à partir de la concentration initiale d'ammoniac de 3000 pptv, nous commençons à observer une influence de l'heure de la journée : selon le contenu en eau liquide, le pH diminue d'environ 0,1, le rapport Fo/Ac diminue d'environ 0,3, et le rapport Fo/NH_3 d'environ 0,1. Néanmoins, il ne faut pas prendre à la lettre les variations engendrées sur les rapports étudiés, car, selon la

gamme de pH dans laquelle la goutte évolue, l'importance de la variation des rapports n'est pas la même, pour une même valeur de la variation du pH de la solution.

4.4.2 Impact du temps de simulation

De même, nous avons limité cette étude à des valeurs de pH réalistes, soit à des pH inférieurs à 5,5 (obtenus pour une concentration initiale d'ammoniac d'environ 3000 pptv). Nous avons comparé des résultats issus de simulation de 1 heure en phase aqueuse avec des résultats issus de simulation de 3 heures en phase aqueuse. C'est à partir de la concentration initiale d'ammoniac de 3000 pptv que nous commençons à observer une influence du temps de simulation : selon le contenu en eau liquide, le pH diminue d'environ 0,6, le rapport Fo/Ac diminue d'environ 1,0, et le rapport Fo/NH_3 d'environ 0,6. Cela traduit l'augmentation de la destruction de l'acide formique et de l'acide acétique en fonction du pH de la solution.

4.4.3 Les intervalles définis des concentrations initiales et de la température

L'incertitude sur les résultats est causée par les mêmes phénomènes que celle des résultats issus de simulations pour lesquelles il est pris en compte uniquement les transferts de phase, et est donc du même ordre de grandeur. De même, ce sont les fourchettes de concentrations initiales des acides formique, acétique et nitrique (et les intervalles de la température définies) qui ont le plus d'influence sur les résultats. Par exemple, l'incertitude sur le pH peut aller jusqu'à $\pm 0,3$ unités de pH, pour une gamme de pH allant de 3,98 à 4,58. Cette incertitude maximale est obtenue à l'aide la fourchette de l'acide formique définie, et du plus grand contenu en eau liquide (1 g/m^3).

4.5 CONCLUSION

Nous avons discerné quels sont les mécanismes chimiques importants qui ont lieu au sein des nuages rencontrés au Groenland. Les résultats des diverses simulations effectuées nous portent à conclure que :

- La concentration des acides carboxyliques dans le nuage est très dépendante du pH de la solution.
- L'acide formique n'est pas produit en phase aqueuse.
- En phase aqueuse l'acide formique est détruit plus rapidement qu'il n'est produit, et il est détruit plus rapidement que l'acide acétique. Les mécanismes en jeu sont les suivants :
 - La production d'acide formique aqueux, via la dégradation du formaldéhyde, est négligeable. Selon les cas analysés, nous avons montré que la concentration initiale de formaldéhyde est trop faible.
 - Les destructions du formiate (HCOO^-) et de l'acétate (CH_3COO^-) en phase aqueuse sont beaucoup plus rapides que celles de l'acide formique (HCOOH) et de l'acide acétique (CH_3COOH). Plus le pH est grand, plus le formiate et l'acétate dominant relativement les acides formique et acétique. Ces processus

ont une influence importante sur les résultats obtenus à fort pH (concentrations en ammoniac supérieures à 3000 pptv).

- Nous avons observé une destruction importante de l'acide formique en phase aqueuse pour des pH de solution supérieurs à 5, comme cela a été calculé par Jacob et al., (1986).

- La période (période industrielle ou préindustrielle) des feux, comme le lieu de départ et les ré alimentations des masses d'air, ont une faible influence sur les résultats.

5 CONCLUSION

Nous avons tenté d'expliquer l'évolution du rapport 'acide formique/acide acétique' au cours du transport d'un panache de feu de forêt vers le Groenland, ainsi que la présence du formiate d'ammonium dans la glace du Groenland. Nous avons analysé l'influence des transferts de phase et de la chimie en phase aqueuse au cours du transport des masses d'air boréales jusqu'au Groenland. Nous avons déterminé que se sont les transferts de phase qui permettent l'obtention de rapports en masse Fo/Ac et Fo/NH₃ proches de ceux mesurés dans la glace, la chimie aqueuse ayant une faible influence sur les résultats, pour des pH réalistes inférieurs à 5. Les rapports Fo/Ac sont beaucoup plus élevés que ceux en phase gaz et les rapports déterminés en cas d'événement de feu de biomasse sont bien supérieurs à ceux de bruit de fond. Nos résultats montrent une certaine stabilité des rapports aqueux Fo/NH₃ (qui sont compris entre 0,4 et 16 dans les masses d'air modélisées), la quelle n'est pas si éloignée du rapport stœchiométrique (2,5) observé dans les carottes de glace. Pour éviter que le rapport Fo/NH₃ reste trop faible, il ne faut pas trop diminuer le pH. Nous avons aussi évalué les paramètres déterminants sur les résultats, et comment, à l'aide de ces paramètres, nous pouvions approcher les résultats du modèle à ceux de la glace. Il est à noter que le modèle ne permet pas de prendre en considération ni la phase glace, ni les phénomènes de post dépôt, de diffusion, etc. Par exemple, une congélation d'eau liquide ou de gaz provoquerait un blocage des réactions chimiques. De plus, les réactions de transfert entre les phases gazeuse et la phase glace, se font hors équilibre thermodynamique. Dans le prochain chapitre, nous examinerons les phénomènes qui peuvent se présenter entre la phase aqueuse et la phase glace, lors de la congélation des gouttelettes nuageuses, ainsi que de leur influence sur les résultats du modèle.

Chapitre 7

La glace

1 INTRODUCTION

La concentration d'un composé chimique dans la neige ou dans la glace peut-être reliée à sa concentration atmosphérique au moment du dépôt. Cette relation "air-neige" n'est cependant pas une fonction simple. En effet, la nature et la complexité des phénomènes intervenant dans cette relation diffèrent d'une espèce à l'autre. Il est possible d'effectuer une classification grossière des espèces chimiques entre celles qui sont "réversiblement" et "irréversiblement" piégées dans la précipitation solide (Legrand et Mayewski, 1997, références incluses). Par exemple, les mécanismes d'incorporation dans le flocon de neige des composés présents dans l'atmosphère à l'état d'aérosol (comme l'oxalate et partiellement l'ammonium), sont relativement bien connus. Ces espèces sont, au moins dans un premier temps, irréversiblement piégées dans les couches de neige. En revanche, pour les composés volatiles (présents dans l'atmosphère majoritairement en phase gazeuse, comme l'acide nitrique, les acides carboxyliques à chaîne courte, le peroxyde d'hydrogène ou encore le formaldéhyde) le problème est plus complexe. En effet, ces composés s'incorporent dans le flocon par différents mécanismes, qui restent encore mal connus. De plus, leur concentration peut être modifiée après le dépôt, par des processus de redistribution à l'intérieur du manteau neigeux.

Le modèle de chimie atmosphérique que nous avons utilisé prend en compte l'échange des composés entre les phases gazeuse et aqueuse, et la phase glace n'est pas modélisée. La comparaison entre la composition chimique de la phase aqueuse (surfondue) du nuage (résultats du modèle), et celle du flocon de neige, puis celle de la glace, nécessite donc de revenir ici sur les mécanismes de formation de la glace dans l'atmosphère et de discuter des mécanismes d'incorporation des différents composés dans le flocon de neige.

2 LES MECANISMES D'INCORPORATION DES GAZ ET DES AEROSOLS DANS LES PRECIPITATIONS SOLIDES

En été, les nuages présents dans la région de Summit (située à environ 3 km d'altitude) sont formés dans la troposphère libre à une température oscillant entre -10°C et -20°C (Borys et al., 1992). Les données météorologiques du CEPMMT nous ont montré, de même, que la température est comprise entre -23°C et -11°C , à 4 km d'altitude, en été. Dans ces conditions, le nuage est un milieu où les trois phases de l'eau coexistent : la vapeur d'eau, l'eau liquide (eau surfondue), et la glace.

Entre 0 et -10°C , les nuages sont principalement constitués de gouttelettes d'eau surfondues qui ont condensé sur des aérosols hydrophiles. La glace n'apparaît de manière significative qu'en dessous de ces températures, l'eau condensant alors sur des noyaux glaçogènes (*nucléation*) (Triplet et Roche, 1986). Ces noyaux glaçogènes sont des particules insolubles telles qu'une particule minérale ou un micro-organisme. De manière générale, les noyaux glaçogènes sont constitués d'aérosols insolubles à structure cristalline proche de la

glace (Pruppacher et Klett, 1997). La vapeur d'eau en excès peut condenser sous forme liquide jusqu'à environ -20°C (les noyaux de glace sont encore peu nombreux). Du fait que la pression de vapeur saturante au-dessus de la glace est inférieure à la pression de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide, la glace est plus stable que l'eau. Dans les nuages mixtes (composés d'eau liquide et solide), les particules de glace vont croître au détriment des gouttelettes d'eau surfondues, par transfert de vapeur d'eau de l'eau vers la glace (effet Wegner-Bergeron) (Triplet et Roche, 1986 ; Lliboutry, 1964). Durant ces échanges entre les différentes phases de l'eau, certaines espèces volatiles peuvent être échangées. Ainsi, l'évaporation des gouttelettes surfondues peut s'accompagner d'une volatilisation de certains gaz. De plus, certains de ces gaz peuvent *co-condenser* avec la vapeur d'eau sur les particules de glace. Lorsque les cristaux deviennent suffisamment gros (diamètre d'environ $300\ \mu\text{m}$), ils peuvent chuter et collecter les aérosols présents dans l'air interstitiel du nuage, ainsi que les gouttelettes d'eau surfondues. Lors de l'impaction entre les cristaux de glace et les gouttelettes d'eau surfondues, ces dernières gèlent alors directement par rupture de surfusion à la surface des cristaux.

Les cristaux de glace croissent donc par capture d'eau surfondue (givrage) et par dépôt de vapeur d'eau (effet Bergeron). La part relative de ces deux phénomènes est variable. Contrairement à ce que l'on observe dans les régions de moyennes latitudes (Kalina and Puxbaum, 1994 ; Collett et al., 1991), au Groenland, les cristaux croissent surtout par dépôt de vapeur d'eau, du fait des faibles teneurs en eau liquide du nuage, et de la petite taille des cristaux de glace (l'influence de ces deux paramètres est discutée dans Voisin et al., 2000). Une étude morphologique des cristaux de glace dans les précipitations au Groenland suggère effectivement un très faible taux de givrage (Borys et al., 1992 ; 1993).

Quelque que soit le type d'environnement considéré (Groenland ou moyennes latitudes), les aérosols sont majoritairement incorporés par givrage des cristaux (Borys et al., 1988 ; Barrie, 1991) : étape au cours de laquelle les aérosols préalablement capturés par les gouttelettes surfondues se trouvent incorporés dans la phase solide. La collection d'aérosols interstitiels pendant la chute du cristal de glace, demeure en général, un phénomène mineur (Voisin et al., 2000 ; Borys et al., 1988).

En revanche, les composés gazeux peuvent être incorporés soit directement dans le cristal pendant sa croissance par diffusion de vapeur d'eau (*co-condensation du gaz et de la vapeur d'eau*), soit lors du givrage de gouttelettes ayant préalablement solubilisé le gaz considéré. Lors de ce dernier phénomène, certaines de ces espèces peuvent être en partie rejetées dans la phase gazeuse. En effet, quand l'eau gèle, le réseau cristallin n'incorpore pas la totalité des gaz dissous dans l'eau et l'on peut assister à une exclusion des solutés par le front de solidification et à un enrichissement de la solution mère. Celle-ci peut alors se trouver sursaturée en gaz dissous, provoquant une perte vers l'atmosphère. L'importance de ce processus, quantifiée par le coefficient de rétention lors du givrage, reste très mal connue. On peut néanmoins s'attendre à avoir un coefficient de rétention voisin de l'unité pour les espèces

ayant une faible tension de vapeur (aérosols et gaz peu volatils) alors que les espèces volatiles devraient être plus ou moins bien retenues dans la phase condensée. Une fois le cristal formé, l'incorporation des gaz peut se poursuivre par *adsorption*, puis par *diffusion* dans le volume du cristal, jusqu'à atteindre la solubilité du composé dans la glace. Alors que les données thermodynamiques (constantes de Henry) sont nombreuses concernant l'incorporation des gaz dans l'eau, elles sont beaucoup plus rares pour l'incorporation dans la glace. La solubilité des gaz est beaucoup plus grande dans l'eau que dans la glace. Seuls HCl et HNO_3 ont été étudiés en terme de solubilité et diffusion dans un monocristal de glace (Thibert et Dominé, 1997 ; Thibert, 1996). La Figure 7.70 ci-dessous résume les différents processus de transfert de matière entre les différentes phases décrits dans ce paragraphe.

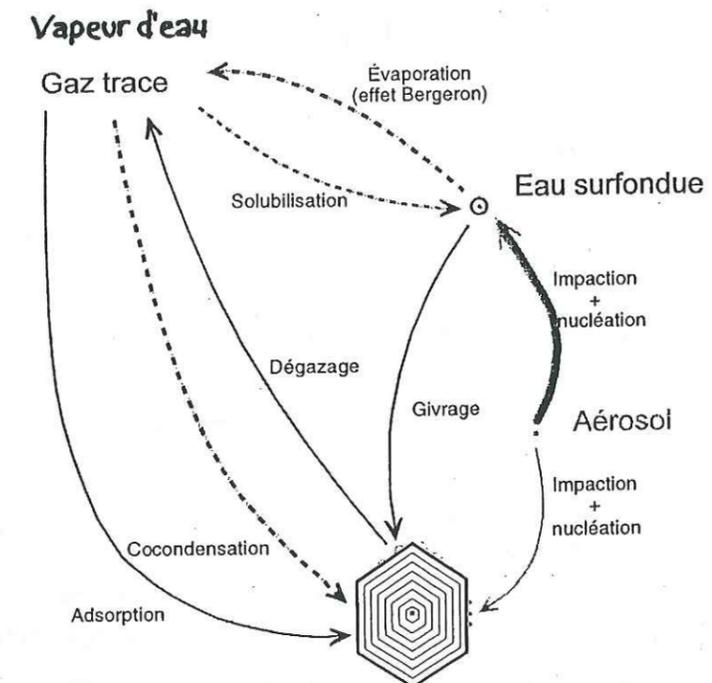


Figure 7.70. Schéma simplifié des mécanismes de transferts de masse entre les diverses phases présentes dans les nuages mixtes.

3 RELATIONS ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EAU SURFONDUE ET DES CRISTAUX DE GLACE

Dans ce paragraphe, nous présentons les différents calculs qui permettent de relier la concentration d'une espèce chimique dans l'eau surfondue (simulée par le modèle) à celle du flocon de neige (mesurée dans la neige ou la glace du Groenland), moyennant certaines hypothèses simplificatrices.

3.1 LE GIVRAGE

Le degré de givrage du flocon de neige (D), défini comme le rapport entre la masse de givre (c'est à dire la masse des gouttelettes surfondues qu'il a collectées) et la masse totale du flocon, est le premier paramètre dont dépend la quantité d'impuretés incorporée dans la neige.

Des cristaux dendritiques et stellaires sont souvent observés l'été à Summit (Borys et al., 1992). Ils se forment à des températures comprises entre -13 et -17 °C. Borys et al. (1992) ont effectué une observation qualitative du degré de givrage : forme et taille des flocons, présence de gouttelettes éparses, ou présence d'une monocouche de gouttelettes. A partir de ces données, Legrand et De Angelis (1995) ont estimé que le givrage en été à Summit représente environ 4×10^{-3} fois la masse de la particule de glace (gouttelettes d'eau surfondue de 20 μm de diamètre). Ces auteurs soulignent bien que cette valeur doit être considérée comme un ordre de grandeur. La connaissance de D permet de relier la concentration dans l'eau surfondue à celle dans le flocon de neige. Pour les espèces aérosols, si l'on suppose négligeable la capture d'aérosol interstitiel durant la chute du flocon, on peut écrire :

$$[X]_{\text{glace}}^{\text{aérosol}} = 4 \times 10^{-3} \times [X]_{\text{aqueuse}}^{\text{aérosol}} \quad ([X], \text{concentration du composé X en ng.g}^{-1})$$

et $D = 4 \times 10^{-3}$

Pour les aérosols, la concentration présente dans la phase aqueuse correspond à 100% de la masse d'aérosol initialement présente dans la masse d'air avant l'apparition du nuage. Ceci est légitime puisque dans un nuage, près de 90% de l'aérosol hydrosoluble est incorporé dans les gouttelettes (Chaumerliac, 1987).

Pour les composés gazeux, la contribution du givre à l'incorporation des impuretés peut être également évaluée à l'aide de l'équation précédente. En supposant une rétention parfaite lors de la rupture de surfusion, nous calculerons cette contribution en appliquant la concentration en phase aqueuse donnée par le modèle. Notons que Voisin et al. (2000) ont examiné la rétention de certains composés volatiles comme HNO_3 , les acides carboxyliques, le SO_2 . Ils suggèrent que les composés solubles dans l'eau sont bien retenus lors de la rupture de surfusion, mais qu'il n'est pas de même pour les composés peu solubles, comme SO_2 . Il nous semble donc légitime de faire l'hypothèse d'un coefficient de rétention égal à l'unité, car les composés que nous étudions (HNO_3 , acides carboxyliques, HCHO et H_2O_2) sont relativement solubles dans l'eau.

3.2 LA CO-CONDENSATION

Pour un gaz, l'incorporation durant la croissance cristalline, par transfert de vapeur d'eau (co-condensation), est fonction du nombre de molécules qui frappent et restent collées à la surface des cristaux. Ce phénomène est donc proportionnel au taux de collisions des molécules sur la surface de glace, et au coefficient de collage, nommé α , de chacun des composés gazeux. D'après la théorie cinétique des gaz, le taux de collision est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire du composé gazeux étudié. La concentration d'un gaz X incorporé dans la glace par le seul mécanisme d'incorporation par co-condensation avec la vapeur d'eau s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

$$[X] = \frac{P_x}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{\alpha_x}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \times \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_x}} \quad (R_1)$$

Avec : $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression partielle de vapeur saturante de l'eau.

Elle est égale à 3,3 millibars à la température de 265°K,

P_x la pression partielle du gaz X.

Elle est égale au produit du rapport de mélange (ppt) par la pression atmosphérique (650 millibars dans nos simulations) :

$$P_x = [X]_{\text{modèle}} \times 10^{-12} \times 650$$

α_x le coefficient de collage sur la glace du composé X

- Les coefficients de collage utilisés sont :

Composé chimique	H_2O	H_2O_2	HCOOH	CH_3COOH	HNO_3
Coefficient de collage	0,5	0,7	0,1	0,15	0,2
Support	glace	Glace	eau	eau	glace

Tableau 7.74. Valeurs des coefficients de collage sur l'eau utilisés dans cette étude. Les valeurs de α sont connues sur la glace pour H_2O , HNO_3 (Dominé et Thibert, 1996) et H_2O_2 (Duan et al., 1993). Pour les acides carboxyliques (HCOOH et CH_3COOH) nous avons utilisé les seules valeurs connues (sur l'eau) (Jaynes et al., 1991).

Il n'existe pas de données disponibles sur la solubilité de l'ammoniac dans la glace. D'après les travaux de D. Voisin (1998), l'incorporation par co-condensation de la phase gazeuse fournit une concentration négligeable devant les concentrations mesurées. Comme pour l'acide nitrique, le givrage suffit à expliquer leurs observations.

- Les masses molaires des composés étudiés sont les suivantes :

Espèce chimique	Formule chimique	Masse molaire (g)
Eau	H_2O	18
Proton	H^+	1
Ammonium	NH_4^+	18
Formiate	HCOO^-	45
Acétate	CH_3COO^-	59
Oxalate	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	88
Nitrate	NO_3^-	62
Formaldéhyde	HCHO	30
Peroxyde de d'hydrogène	H_2O_2	34

Tableau 7.75. Tableau de conversion des unités molaires en unités de masse.

4 LES DONNEES DE CONCENTRATIONS DANS LA GLACE

Les concentrations des espèces chimiques mesurées dans la glace du Groenland que nous allons comparer avec nos résultats de modèle, sont celles de l'ammonium (NH_4^+), de l'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), de l'acide formique et du formiate (HCOOH et HCOO^-), de l'acide acétique et de l'acétate (CH_3COOH et CH_3COO^-), du formaldéhyde (HCHO), de l'acide nitrique (NO_3^-) et du peroxyde de d'hydrogène (H_2O_2). Dans les couches de glace d'été, les concentrations analysées par différents auteurs sont résumées dans les deux tableaux suivants, pour des conditions dites de bruit de fond et de feux.

4.1 CONCENTRATIONS DE BRUIT DE FOND

Espèce chimique	NH ₄ ⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	(HCHO) _{aq}	NO ₃ ⁻	(H ₂ O ₂) _{aq}	C ₂ O ₄ ²⁻
Teneurs moyennes mesurées dans les couches de glaces estivales (ng.g-1)	3,7±3 ^b à 15 ^c	7,4±2,4 ^b à 9,7±7,7 ^e	7,2±2,6 ^b à 10,0±7,7 ^e	1,5 à 2,1 ^e	62±19 ^b à 124 ^a	70 ^e à 130 ^d	0,3±0,3 ^b à 0,55±1,22 ^e

Rapport en masse	HCOO ⁻ /CH ₃ COO ⁻
Teneurs moyennes mesurées dans les couches de glaces estivales	1,0 ± 0,2 ^{b,g}

Tableau 7.76. Mesures relevées dans la glace en cas de bruit de fond.

a. Whitlow et al., 1992	d. Anklin et al., 1997	g. Savarino et Legrand, 1998
b. Legrand et De Angelis, 1996	e. Fuhrer et al., 1993	h. Legrand et Mayewski, 1997
c. Fuhrer et al., 1996	f. Legrand et De Angelis, 1995	i. Legrand et al., 1992

L'origine de bruit de fond des composés présents dans les couches de neige déposées en été au centre du Groenland a été discutée de manière plus ou moins approfondie dans les différentes études référencées dans le tableau précédent. Nous résumons ici les principales conclusions tirées de ces études :

- La présence de l'ammonium de bruit de fond est liée aux émissions estivales d'ammoniac par les sols (Fuhrer et al., 1996).
- La présence d'acide formique et acétique serait due aux émissions biogéniques de la forêt boréale (émissions primaires et productions secondaires durant l'oxydation des NMHCs biogéniques) (Legrand et De Angelis, 1995 et 1996).
- L'oxalate a probablement pour origine un bruit de fond troposphérique alimenté par des combustions de biomasse à l'échelle des moyennes et des hautes latitudes Nord (Legrand and De Angelis, 1996).
- L'origine des nitrates n'a pas été réellement discutée dans la littérature. Par analogie avec la discussion menée par Legrand et Kirchner (1990) pour les hautes latitudes Sud, et en considérant ici la proximité du Groenland aux continents (figure 1 du chapitre 1), on peut suggérer une origine naturelle multiple du nitrate incluant le réservoir stratosphérique, les éclairs et les émissions de NO par les sols, auxquelles il faut ajouter la contribution des émissions anthropiques de NO dans les couches de neige récentes (Mayewski et al., 1990b).
- Si la première étude de HCHO dans la glace du Groenland effectuée par Staffebach et al. (1991) met en avant la production de HCHO par l'oxydation du méthane, il est clair que l'oxydation des NMHCs biogéniques peut également contribuer aux concentrations observées en été au Groenland (voir chapitre 2 et chapitre 5).
- La présence de H₂O₂ est directement liée à la teneur en radicaux HO₂ et à la capacité oxydante de l'atmosphère (Neftel et al., 1986).

4.2 CONCENTRATIONS ATTRIBUEES A DES FEUX DE BIOMASSE

Espèce chimique	NH ₄ ⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	(HCHO) _{aq}	NO ₃ ⁻	(H ₂ O ₂) _{aq}	C ₂ O ₄ ²⁻
Teneurs moyennes mesurées dans les couches de glaces estivales (ng.g-1)	20 ^f à 150 ^f à 445 ^{f,e} (cas de très grand feu)	50 ^e à 270 ^f à 1000 ⁱ (cas de très grand feu)	15 ^b à 70 ^f	6 à 15 ^e	72±26 ^b à 200 ^e	170 à 680 ^e	3b à 40 ^e

Rapport en masse	HCOO ⁻ /CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻ /NH ₄ ⁺
Teneurs moyennes mesurées dans les couches de glaces estivales	14 ^{i,f}	~ 2,5 ^{b,g,i,f}

Tableau 7.77. Mesures relevées dans la glace en cas d'événement de feu de biomasse. Les références bibliographiques sont les mêmes que celles du Tableau 3.

Un exemple de perturbation de la chimie des couches de neige estivales du Groenland par un apport de feux de forêt est présenté ci-dessous :

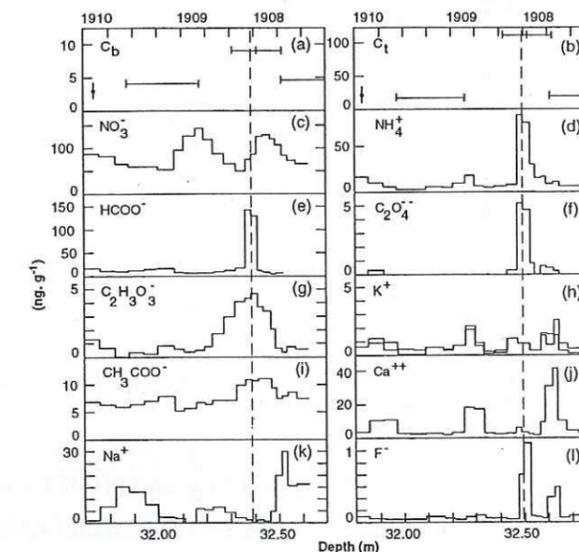


Figure 7.71. Caractéristiques chimiques d'une perturbation par un feu de forêt en 1908 d'une couche de glace au Groenland. Adapté de Legrand et al., (1995).

Les couches de neige du Groenland, qui ont été contaminées par le passage d'une masse d'air contenant des débris de feux, se caractérisent par les phénomènes suivants :

- Une forte augmentation des teneurs en ammonium (NH₄⁺), formiate (HCOO⁻) et oxalate (C₂O₄²⁻) (Legrand et al., 1992, Legrand and De Angelis, 1996, Savarino and Legrand, 1998). Les teneurs en acétate (CH₃COO⁻) présentent également une augmentation, mais celle-ci est plus modérée. Cependant, comme le discutent Legrand et De Angelis (1995), la perturbation en CH₃COO⁻ est plus large que les perturbations en NH₄⁺, HCOO⁻ et C₂O₄²⁻ (Figure 7.71) probablement car cette espèce est redistribuée dans le manteau neigeux après sa déposition. La valeur des concentrations en CH₃COO⁻ présentée dans le Tableau 7.77 tient compte de ce phénomène.

- Les résultats des concentrations de peroxyde de d'hydrogène (H_2O_2) et de formaldéhyde (HCHO) publiés par Fuhrer et al. (1993) n'ont pas été discutés quantitativement en terme de perturbation liée à des feux de forêts. Comme le montre la Figure 7.72, les grands pics d'ammonium présents dans certaines couches de glace sont clairement accompagnés d'une augmentation des teneurs en H_2O_2 et HCHO. Mais, comme dans le cas de l'acétate, on peut noter un important élargissement de la perturbation. Nous avons donc tenu compte de la surface de ces pics pour évaluer l'importance de la perturbation reportée pour ces deux espèces dans le Tableau 7.77.

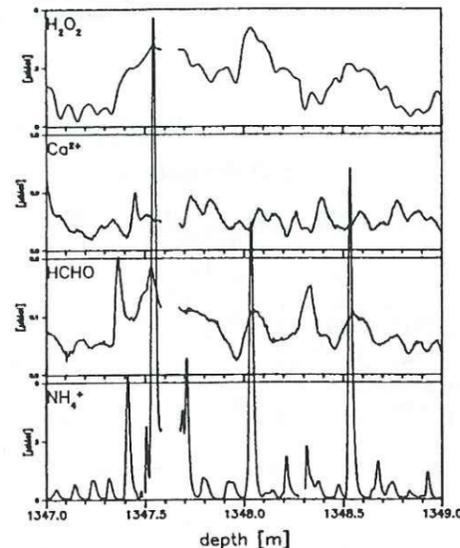


Figure 7.72. Evolution des concentrations dans la glace de H_2O_2 , Ca^{2+} , HCHO et NH_4^+ sur une carotte de glace (GRIP) datée à environ 8300 ans avant Jésus Christ. Les grands pics d'ammonium reflètent des apports de feux de forêts.. D'après Fuhrer et al., (1993).

- Legrand et De Angelis (1996), Savarino and Legrand (1998) ont noté une perturbation en nitrate (NO_3^-) dont l'importance est cette fois fortement variable d'un événement à un autre (Figure 7.71).
- Le rapport en masse des concentrations de formiate et d'acétate (noté Fo/Ac) vaut environ 1 en cas de bruit de fond, et augmente en cas d'événement de feu de biomasse, pour valoir environ 14 (en tenant compte de l'élargissement des pics). D'après M. Legrand (communication personnelle), en moyenne, dans les couches d'été "de feu", le rapport en masse de Fo/Ac est compris entre 5 et 15.
- Les mesures effectuées dans les neiges et glaces du Groenland montrent en moyenne que l'augmentation des concentrations de formiate et d'ammonium sont proches de la stœchiométrie et que si l'on prend en compte la concentration de nitrate, la stœchiométrie est encore mieux vérifiée (cf. Figure 7.73). L'excès d'ammonium présent dans la glace par rapport au bruit de fond mesuré, est fonction de celui du formiate selon :

$$\Delta[NH_4^+] = 1,3 \times \Delta[HCOO^-] + 0,71 \text{ (coefficient de corrélation R de 0,85)}$$

(les concentrations sont exprimées ici en micro équivalents par litre et une pente proche de l'unité correspond à la stœchiométrie du sel correspondant, Legrand et De Angelis, 1996).

Si la teneur de nitrate est prise en compte, nous obtenons une droite linéaire d'équation :

$$\Delta[NH_4^+] = 1,08 \times (\Delta[HCOO^-] + \Delta[NO_3^-]) + 0,43 \text{ (coefficient de corrélation R de 0,96)}$$

(Savarino et Legrand, 1998).

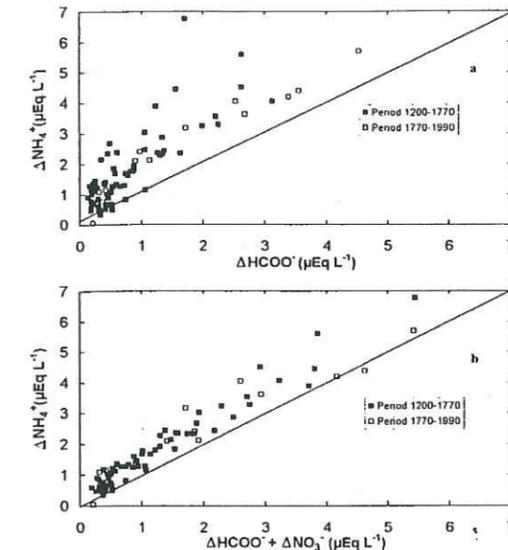


Figure 7.73. Excès d'ammonium par rapport au bruit de fond en fonction de l'excès de formiate. Les carrés noirs correspondent à la période de 1200 à 1770 A.D., les carrés blancs à la période de 1770 à 1990 A.D. D'après Savarino et Legrand (1998).

5 LES RESULTATS DU MODELE

5.1 RESULTATS PRELIMINAIRES

Comme nous l'avons vu aux chapitres 5 et 6, les résultats du modèle sont peu influencés par le type de transport considéré. La seule influence que nous avons notée concerne le lieu de départ, celui-ci modulant les températures rencontrées pendant le transport et provoquant une modification de partition NO_x/NO_y (voir chapitre 5). Dans ce chapitre, nous avons choisi d'analyser les résultats issus du transport de masses d'air ré alimentées les 2 premiers jours du transport, car c'est ce qui représente le mieux la réalité (les conditions initiales sont indiquées au chapitre 5).

Les résultats des simulations de la chimie en phase aqueuse sont reportés dans le Tableau 7.78 et le Tableau 7.79 (contenu en eau liquide de $0,01 \text{ g.m}^{-3}$), pour des conditions de bruit de fond et de panaches, respectivement. Pour les conditions de bruit de fond nous avons utilisé une concentration initiale en ammoniac de 50 pptv, et une concentration initiale d'oxalate de 2,05 pptv (valeur moyenne observée durant la campagne ABLE-3B, Gorzelska et al., 1994). Pour les conditions de panache nous avons pris une concentration initiale d'ammoniac de 1000 pptv et d'oxalate de 15 pptv (Gorzelska et al., 1994). En utilisant un

degré de givrage (D) de 4×10^{-3} , nous avons alors calculé les concentrations attendues dans la glace en utilisant les hypothèses présentées auparavant. A ce stade, on gardera bien en mémoire que les valeurs de D et L (L étant la teneur en eau liquide du nuage) utilisées ne sont que des ordres de grandeur et que les concentrations d'ammoniac utilisées ne s'appuient sur aucune observation réelle.

Pour les autres espèces que l'oxalate, leur teneur dans la phase aqueuse est simulée par le modèle. Dans le cas de l'oxalate, que nous supposons présent au-dessus du Canada à l'état d'aérosol, nous avons supposé que sa teneur initiale ($[O_x]_{air}$) dans le panache n'a pas été modifiée de manière significative durant le transport (le temps de transport de quelques jours étant inférieur au temps de vie dans l'atmosphère de cet aérosol submicronique). Sa concentration dans l'eau surfondue du nuage ($[O_x]_{eau}$) vaut $[O_x]_{air}/L$. La concentration en oxalate ($[O_x]_{glace}$) dans le flocon de neige s'exprimera alors suivant :

$$[O_x]_{glace} = D \times [O_x]_{air}/L \quad (R1)$$

Si nous appliquons cette relation à une teneur en oxalate de 2,05 pptv (concentration de bruit de fond observée dans l'atmosphère du Canada), nous calculons une valeur une concentration d'oxalate dans la glace de 3,3 ppb (Tableau 7.78).

	Concentration aqueuse [X] (ng.g ⁻¹)	Riming [X] × D (ng.g ⁻¹)	Rapport de mélange gazeux [X] (ppb)	Co condensation (ng.g ⁻¹)	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
(NH ₄ ⁺)total	$5,45 \times 10^3$	21,8			21,8
NH ₄ ⁺ provenant de l'aérosol	$2,97 \times 10^3$				
NH ₄ ⁺ provenant du gaz	$2,48 \times 10^3$		$4,03 \times 10^{-3}$		
C ₂ O ₄ ⁻	$2,05 \times 10^{-3}$	3,3			3,3
HCOOH + HCOO ⁻	$3,30 \times 10^3$	13,2	0,3793	9,35	22,55
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	$3,35 \times 10^3$	13,4	0,8125	30,03	43,42
NO ₃ ⁻	$7,80 \times 10^3$	31,2	$5,31 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-4}$	31,2
HCHO	$2,96 \times 10^2$	1,18	0,1685	1,03	2,21
H ₂ O ₂	$1,09 \times 10^4$	43,6	0,4267	84,05	127,65

Tableau 7.78. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h₂o}=3,3 mb, T=265°K, L= 0,01 g.m⁻³, D= 4×10^{-3} , [NH₃] = 50 pptv, [Ox] = 2,05 pptv.

	Concentration aqueuse [X] (ng.g ⁻¹)	Riming [X] × D (ng.g ⁻¹)	Rapport de mélange gazeux [X] (ppb)	Co condensation (ng.g ⁻¹)	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
(NH ₄ ⁺)total	$7,05 \times 10^4$	282			282,0
NH ₄ ⁺ provenant de l'aérosol	$2,11 \times 10^4$				
NH ₄ ⁺ provenant du gaz	$4,94 \times 10^4$		$4,76 \times 10^{-2}$		
C ₂ O ₄ ⁻	$1,50 \times 10^{-2}$	24,1			24,1
HCOOH + HCOO ⁻	$8,30 \times 10^4$	332	1,81	44,60	376,6
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	$1,35 \times 10^4$	54	1,88	69,50	123,5
NO ₃ ⁻	$3,12 \times 10^4$	124,8	$1,43 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-4}$	124,8
HCHO	$4,57 \times 10^2$	1,8	0,26	1,59	3,4
H ₂ O ₂	$2,03 \times 10^4$	81,2	0,80	157,58	238,8

Tableau 7.79. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h₂o}=3,3 mb, T=265°K, L= 0,01 g.m⁻³, D= 4×10^{-3} , [NH₃] = 1000 pptv, [Ox] = 2,05 pptv.

Ce premier exercice de simulation de la phase aqueuse et de la concentration dans le flocon de neige correspondant met en lumière des différences importantes dans le comportement des différentes espèces :

- Pour le nitrate, le phénomène de co-condensation est un mécanisme d'incorporation minoritaire par rapport au givrage. Ceci s'explique simplement par le fait que l'acide nitrique, qui est un composé très soluble dans l'eau, se trouve majoritairement présent dans l'eau surfondue du nuage.
- A l'inverse, l'acide acétique, qui est un composé nettement moins soluble dans l'eau, reste partiellement présent dans l'air interstitiel du nuage et le phénomène d'incorporation lors de la croissance cristalline n'est plus négligeable.
- Pour l'ammonium, la concentration observée dans la phase aqueuse est due à la présence d'ammonium, présent initialement à l'état d'aérosol, ainsi qu'à la dissolution de l'ammoniac. Ce composé étant très soluble dans l'eau aux pH rencontrés, le phénomène de co-condensation est quasi insignifiant.

Une première comparaison des résultats de ces simulations avec les concentrations observées dans la glace nous indique un accord raisonnable entre les deux, tant pour les conditions de bruit de fond, que pour les conditions de panache. Par exemple, la concentration moyenne d'ammonium de bruit de fond, en été, est comprise entre $3,7 \pm 3$ à 15 ppb (Legrand et de Angelis, 1996 ; Fuhrer al., 1996). Or, nous calculons selon les simulations effectuées (à l'aide de la fourchette de concentration d'ammoniac définie préalablement en cas de bruit de fond : [10–200 ppt]) des teneurs d'ammonium dans la glace comprises entre environ 14 ng.g⁻¹ et 50,4 ng.g⁻¹. Toujours pour le bruit de fond nous calculons une concentration de 3,3 ppb d'oxalate, ce qui est l'ordre de grandeur des teneurs observées dans la glace allant jusqu'à 1,77 ppb. Le même accord sur les ordres de grandeurs apparaît pour des conditions de feux pour l'ammonium et l'oxalate.

5.2 LES CONTRAINTES

Dans le but de mieux contraindre le système « composition chimique modélisée des gouttelettes surfondues et composition chimique de la neige du Groenland », nous avons utilisé les espèces chimiques présentes à l'état d'aérosol (à savoir l'ammoniaque et l'acide oxalique). Ce choix est motivé par la relative simplicité des mécanismes d'incorporation de ces espèces par rapport aux autres espèces présentes en phase gazeuse et pour lesquelles, outre les incertitudes liées aux variables D et L, s'ajoutent les incertitudes du calcul de la co-condensation (coefficient de collage mal connu), la rétention lors du givrage, et les effets post-dépôt.

La connaissance des teneurs en oxalate dans l'atmosphère de bruit de fond et dans les panaches au-dessus du Canada ainsi que dans les couches de neige déposées au Groenland en été durant des années « avec » et « sans » feux de forêt (Tableau 7.76 et Tableau 7.77) va permettre d'affiner les variables comme la teneur en eau du nuage et le degré de givrage de la

précipitation. Ceci nous permettra en retour d'affiner les teneurs en ammoniac que nous avons été contraints (par manque de données directes) d'estimer pour l'atmosphère de bruit de fond et pour un panache de feux au-dessus du Canada.

5.2.1 Les conditions de bruit de fond

La valeur de la concentration d'oxalate calculée dans la glace de 3,3 ppb (Tableau 7.78) est supérieure à la valeur moyenne observée dans les couches de neige d'été en l'absence d'apport de feu (Tableau 7.76). Une étude de sensibilité sur les valeurs de D et L, nous a permis de nous rapprocher des valeurs mesurées dans la glace, et de déduire que le rapport D/L doit être voisin de 0,1. Dans ce cas, nous calculons une concentration d'oxalate dans la glace d'environ 0,8 ppb (Tableau 7.80 et Tableau 7.81). Comme nous l'avons discuté, la relation R1 s'applique aussi à l'ammonium (fraction aérosol) ce qui nous permet en retour d'affiner les conditions initiales pour la concentration en ammoniac. Pour les conditions de bruit de fond, la simulation pour une valeur de D/L de 0,1 donne une valeur d'ammonium dans la neige de 5,45 ppb (pour une valeur initiale d'ammoniac de 50 pptv) (Tableau 7.80). Les valeurs moyennes en ammonium dans les couches de neige estivales étant proches de 10 ppb, ceci nous amène à considérer une valeur initiale d'ammoniac de 160 pptv (Tableau 7.81). Notons que cette valeur reste dans la gamme de 10 à 200 pptv que nous nous étions initialement fixée comme raisonnable. Dans ce cas, nous calculons une concentration d'ammonium dans la glace d'environ 10 ppb (Tableau 7.81).

	Concentration aqueuse [X] (ng.g ⁻¹)	Riming [X] × D (ng.g ⁻¹)	Rapport de mélange gazeux [X] (ppb)	Co condensation (ng.g ⁻¹)	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	5450	5,45			5,45
C ₂ O ₄ ⁻	0,002	0,82			0,82
HCOOH + HCOO ⁻	3300	3,30	0,38	9,35	12,65
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	3350	3,35	0,81	26,30	29,65
NO ₃ ⁻	7800	7,80	0,00005314	0,0002	7,80
HCHO	296	0,30	0,17	1,03	1,32
H ₂ O ₂	10900	10,90	0,43	84,05	94,95

Tableau 7.80. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h2o}=3,3 mb, T=265°K, L=0,01 g.m⁻³, D=10⁻³, [NH₃] = 50 pptv, et [(COOH)₂] = 2,05 pptv.

	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	10,7 - 10,9
C ₂ O ₄ ⁻	0,8
HCOOH + HCOO ⁻	17,9 - 26,2
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	30,7 - 39,1
NO ₃ ⁻	7,8
HCHO	1,3 - 2,1
H ₂ O ₂	79,3 - 94,9

Tableau 7.81. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h2o}=3,3 mb, T=265°K, D/L=0,1 (avec : L=0,01-0,02-0,04 g.m⁻³, et D=10⁻³, 2×10⁻³, 4×10⁻³), [NH₃] = 160 pptv, et [(COOH)₂] = 2,05 pptv.

5.2.2 Les panaches de feu

Le Tableau 7.79 nous montre qu'avec un rapport D/L de 0,4 et une teneur en ammoniac de 1000 pptv, nous simulons une concentration en oxalate dans la neige de 24 ppb (la concentration d'oxalate dans l'atmosphère canadienne influencée par des panaches de feu étant d'environ 15 ppt). Si nous ramenons le rapport D/L à 0,1 comme dans le cas du bruit de fond, nous obtenons une valeur quatre fois plus faible, soit 6 ppb d'oxalate (Tableau 7.82).

	Concentration aqueuse [X] (ng.g ⁻¹)	Riming [X] × D (ng.g ⁻¹)	Rapport de mélange gazeux [X] (ppb)	Co condensation (ng.g ⁻¹)	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	70500	70,50			70,50
C ₂ O ₄ ⁻	0,015	6,03			6,03
HCOOH + HCOO ⁻	83000	83	1,81	44,60	127,60
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	13500	13,50	1,88	60,85	74,35
NO ₃ ⁻	31200	31,20	0,0000143	0,0006	31,20
HCHO	457	0,46	0,26	1,59	2,04
H ₂ O ₂	20300	20,30	0,80	157,58	177,87

Tableau 7.82. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h2o}=3,3 mb, T=265°K, L=0,01 g.m⁻³, D=10⁻³, [NH₃] = 1000 pptv, et [(COOH)₂] = 15 pptv.

Comme le montre la Figure 7.74, la teneur en oxalate est linéairement dépendante de celle de l'ammonium dans les couches de neige d'été contaminées par des panaches de feux. A une teneur en oxalate de 6 ppb, il devrait correspondre une teneur en ammonium de 90 ppb. Cela nous contraint à avoir initialement au-dessus du nord Canada environ 1300 ppt d'ammoniac en cas d'événement de feu de biomasse, ce qui reste toujours dans la gamme 50 à 5000 pptv initialement envisagée (Tableau 7.83).

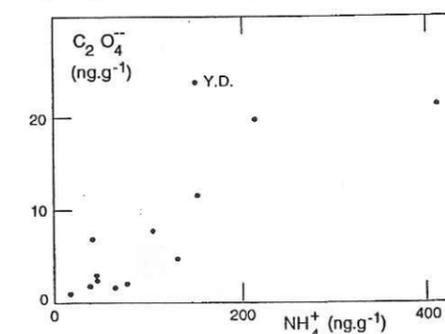


Figure 7.74. Teneurs d'oxalate et d'ammonium mesurées le long de la carotte de glace de GRIP. Le point noté Y.D. correspond à un événement observé à la profondeur de 1649 m (Petit Age Glaciaire) et montre une relation différente entre l'oxalate et l'ammonium (d'après Legrand et De Angelis, 1995).

	Concentration glace (ng.g ⁻¹)
NH ₄ ⁺	83,4 - 87,6
C ₂ O ₄ ⁻	6,0
HCOOH + HCOO ⁻	152,4 - 177,9
CH ₃ COOH+CH ₃ COO ⁻	77,5 - 95,3
NO ₃ ⁻	31,3
HCHO	2,0 - 3,2
H ₂ O ₂	148,5 - 177,9

Tableau 7.83. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P_{atm}=650 mb, et P_{h2o}=3,3 mb, T=265°K, D/L=0,1 (avec : L=0,01-0,02-0,04 g.m⁻³, et D=10⁻³, 2×10⁻³, 4×10⁻³). [NH₃] = 1300 pptv, et [(COOH)₂] = 15 pptv.

6 DISCUSSION GLOBALE

6.1 L'ACIDE FORMIQUE (HCOOH)

Les résultats des simulations montrent une bonne cohésion avec les observations de la glace : en cas de bruit de fond, les concentrations calculées (18 à 26 ppb, Tableau 7.81) sont en bon accord avec les observations (5 à 17 ppb, Tableau 7.76). Pour les panaches de feux, les simulations prédisent 150 à 180 ppb de formiate (pour 80 à 90 ppb d'ammonium), ce qui reste dans l'intervalle des perturbations observées dans la glace (50 à 270 ppb, Tableau 7.77). Ainsi, les mesures de Legrand et De Angelis (1995) ont montré que pour une concentration de 60 ppb d'ammonium dans la glace contaminée par des feux de biomasse, il correspond un apport d'environ 100 ppb de formiate (Figure 7.75). Cela est en total accord avec nos calculs qui montrent une augmentation de la concentration d'acide formique dans la glace due aux événements de feux de biomasse d'environ 120 ppb (Tableau 7.81 et Tableau 7.83). Dans la suite de cette étude, nous ne discuterons pas les différences, entre les mesures et les calculs des concentrations des composés gazeux dans la glace, d'un facteur inférieur ou égal à 2. Cette suggestion s'appuie principalement sur deux raisons : ces composés gazeux sont sujets à des phénomènes de post-dépôt, et les résultats du modèle de chimie atmosphérique en phase gazeuse montrent une différence pouvant aller jusqu'à un facteur 2, selon le type de transport (1, 2 ou 3, voir chapitre 5) simulé.

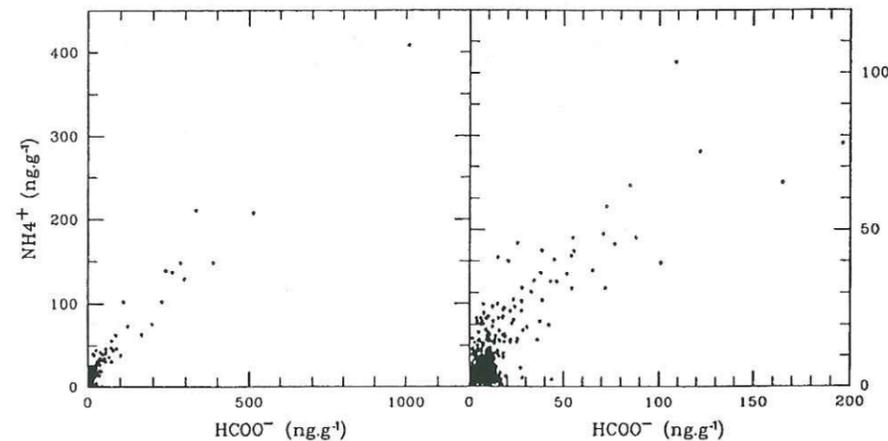


Figure 7.75. Concentrations d'ammonium en fonction de celles du formiate observées dans tous les échantillons de la carotte de GRIP. La pente de la courbe de régression calculée lorsque les teneurs d'ammonium excèdent 20 ng.g^{-1} vaut 0,398. Elle est proche du rapport molaire $\text{NH}_4^+/\text{HCOO}^-$ de 0,4.

Si nous analysons les teneurs simulées en acide formique dissous (forme moléculaire) et en formiate dans les gouttes d'eau, nous observons qu'il y a environ 10 fois plus de formiate (HCOO^-) que d'acide formique (HCOOH). Ceci reste vrai dans le cas du bruit de fond comme dans le cas des panaches, pour des pH voisins de 4,5-5. De plus, le processus d'incorporation dominant de l'acide formique dans la glace étant le givrage, l'acide formique est principalement présent sous sa forme ionique (HCOO^-). Ceci pourra limiter la ré-émission de ce composé vers l'atmosphère après dépôt.

6.2 L'ACIDE ACÉTIQUE (CH_3COOH)

Nous remarquons que quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous plaçons, le calcul de l'incorporation de l'acide acétique dans la glace fournit toujours une valeur systématiquement supérieure à celle mesurée dans la glace. Dans le cas du bruit de fond, la simulation prédit une valeur de 30 à 40 ppb dans la glace alors que les mesures montrent des concentrations de bruit de fond voisines de 7 à 10 ppb (soit une différence d'un facteur moyen de 4). Contrairement à l'acide formique qui est principalement présent sous sa forme ionisée (HCOO^-) plutôt que sous sa forme moléculaire (HCOOH), l'acide acétique est principalement présent sous sa forme moléculaire (CH_3COOH). Ainsi en conditions de bruit de fond il y a trois fois plus d'acide acétique dissous que d'acétate dans les gouttelettes d'eau. De plus, si nous examinons les apports d'acide acétique par les différents processus d'incorporation, nous remarquons que c'est le processus de co-condensation qui domine l'apport d'acide acétique dans la glace, lequel permet l'apport de 60 à 90 % de l'acide acétique mesuré dans la glace. Ceci nous amène à formuler l'hypothèse suivante : le désaccord entre simulations et observations pourrait être du au fait qu'une fois intégré dans le flocon l'acide acétique est facilement mobilisable et qu'une perte importante par ré-émission vers l'atmosphère prendra place durant le métamorphisme rapide de la neige de surface.

Dans le cas de panache de feux, la comparaison simulations/observations (80 à 95 ppb simulés, et 15 à 35 ppb mesurés) reste délicate du fait de l'élargissement des pics observés en acétate autour de la perturbation en ammonium et en formiate. Si l'on se réfère à Legrand et De Angelis (1995), la prise en compte de la surface (et non de la hauteur comme sur la Figure 7.76) du pic d'acétate suggère que pour une perturbation de 1000 ppb d'ammonium une augmentation initiale de 70 ppb d'acétate est enregistrée. Pour une perturbation de 70 ppb d'ammonium (Tableau 7.81 et Tableau 7.82), on peut donc attendre un pic étalé d'acétate au-dessus de la valeur de bruit de fond correspondant à une hauteur équivalente de 5 ppb. Les concentrations de bruit de fond mesurées étant comprises entre 7 et 10 ppb, la hauteur totale de la perturbation initiale serait alors de 12 à 15 ppb, à comparer aux 80 à 95 ppb simulées. Là encore, une différence d'un facteur 6 à 8, apparaît entre simulations et observations.

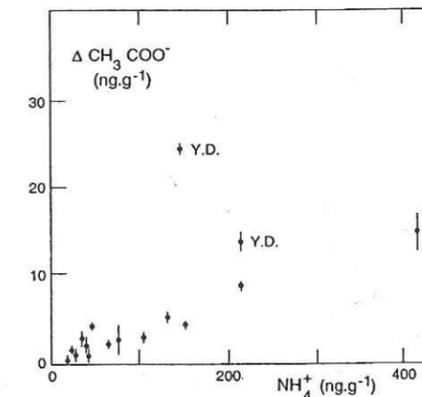


Figure 7.76. Enrichissement d'acétate par rapport au bruit de fond en fonction de la teneur d'ammonium mesuré le long de la carotte de glace de GRIP. Les points notés Y.D. correspondent à un événement observé à la profondeur de 1649 m (Younger Dryas, 11000 B.P.) et montrent une relation différente entre l'acétate et l'ammonium (d'après Legrand et De Angelis, 1995).

6.3 LE RAPPORT HCOOH/CH₃COOH

En conditions de bruit de fond, le rapport massique formique sur acétique simulé vaut 2 dans l'eau surfondue, et 0,6 dans la glace (Tableau 7.81). Cette différence est liée à l'incorporation additionnelle plus importante d'acide acétique que celle d'acide formique, lors de la co-condensation. Le rapport observé dans les couches de glace en été au Groenland est voisin de 1 (Tableau 7.76). Si l'on corrige d'un facteur 4 la sous-estimation des teneurs en acide acétique, liée à la ré-émission d'acide acétique après dépôt, le rapport initial (avant le phénomène de post-dépôt) dans la glace est proche de 0,3. Cette dernière valeur est deux fois plus faible que le rapport simulé dans la glace. Cette différence reste cohérente avec le facteur 2 moyen observé entre les observations et les simulations pour les teneurs en bruit de fond d'acide formique.

En cas de feu de biomasse, le rapport en masse simulé Fo/Ac vaut 6,7 dans l'eau surfondue, et environ 2 dans la glace (Tableau 7.82). En tenant compte de l'élargissement des pics d'acétate, le rapport Fo/Ac dans les couches contaminées par des panaches de feux est voisin de 14 (Tableau 7.77, cette valeur tient compte de l'élargissement des pics). Si l'on admet que les concentrations en acétate dans la glace sont aussi sous-estimées d'un facteur 4 par rapport à leurs concentrations initiales (avant un phénomène de post-dépôt), le rapport théorique enregistré dans la neige du Groenland est voisin de 3,6. Ceci n'est différent que d'environ un facteur 2 de la simulation.

6.4 LE NITRATE (NO₃⁻)

Ce composé est extrêmement soluble, si bien que son incorporation dans la glace est dominée par le processus de givrage (Tableau 7.80 et Tableau 7.82). Nos simulations de la concentration en acide nitrique dans les neiges et glaces, sont très inférieures aux concentrations observées (environ 2 à 10 fois moins) (Tableau 7.76 et Tableau 7.77), à la fois dans les couches de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse. Ce, quels que soient le contenu en eau et le degré de givrage considérés. Nos simulations suggèrent une augmentation moyenne des teneurs en nitrate de glace entre le bruit de fond et les couches de glace contaminées par des panaches de feu voisines de 20 ppb. Ceci est cette fois compatible avec les observations. On notera que cet apport est lié à la présence de nitrate.

Deux explications peuvent être avancées. Toutes les études antérieures qui portent sur l'incorporation de l'acide nitrique dans les précipitations solides (Dominé et Thibert, 1996, Voisin et al., 2000), la neige apparaît largement sursaturée en nitrate par rapport aux mécanismes d'incorporation. D'autre part, les sources d'acide nitrique dans l'atmosphère demeurent mal connues aux hautes latitudes Nord, et il reste possible que nos simulations (faute de données) n'aient pas pris en compte une ré-alimentation de la masse d'air durant son transport vers le Groenland par des sources autres que les sources de surface (par exemple, les éclairs et les échanges entre la stratosphère et la troposphère).

6.5 LE FORMIATE D'AMMONIUM (NH₄COOH)

En cas d'événement de feu de biomasse, le rapport en masse ammonium/formiate mesuré en excès par rapport au bruit de fond dans la glace ($\Delta\text{NH}_4^+/\Delta\text{HCOO}^-$) est proche de 0,4 (ou 2,5 si l'on se réfère au rapport en masse $\Delta\text{HCOO}^-/\Delta\text{NH}_4^+$, ou 1, si l'on se réfère au rapport molaire) (Legrand et al., 1992 ; Legrand et De Angelis, 1995 ; 1996 ; Savarino et Legrand, 1998). Nos calculs montrent dans la glace une augmentation par rapport au bruit de fond dû aux feux de biomasse d'environ 70 ppb d'ammonium, et d'environ 120 ppb de formiate (Tableau 7.81 et Tableau 7.83). Ainsi, nos calculs nous confèrent des rapports en masse d'environ 0,58, lesquels sont proches de la valeur stœchiométrique correspondant à la présence de formiate d'ammonium de 0,4. Ces mêmes calculs nous confèrent un rapport molaire $\Delta\text{NH}_4^+/\Delta\text{HCOO}^-$ d'environ 0,23.

Plus récemment, Savarino et Legrand (1998) ont montré que les apports de formiate étaient en fait accompagnés d'un apport d'ammonium, mais aussi de nitrate. Nos simulations montrent un enrichissement d'acide nitrique d'environ 23 ppb. Si, nous prenons également en compte le nitrate dans nos simulations, le rapport molaire que nous calculons s'approche également de la valeur stœchiométrique observée dans la glace :

$$\frac{(\Delta[\text{NH}_4^+] + \Delta[\text{NO}_3^-])}{\Delta[\text{HCOO}^-]} = \frac{70 \times 18 + 23 \times 62}{120 \times 45} = 1,18$$

6.6 LE FORMALDÉHYDE (HCHO)

Il faut rappeler ici que ce composé, tout comme l'ammoniac, n'a pas été mesuré durant la campagne ABLE-3B, et que nous avons estimé sa concentration initiale, en cas de bruit de fond et en cas d'événement de feu de biomasse, à l'aide du modèle. Comme l'indique la Figure 7.72, la perturbation de formiate et d'ammonium dans la glace qui représente un événement de feu de biomasse, se caractérise par un pic étalé de formaldéhyde (tout comme l'acétate). Ce phénomène a été pris en compte dans l'évaluation des concentrations présentées dans le Tableau 7.76 et le Tableau 7.77. La comparaison de nos simulations avec les données extraites de la glace va nous permettre de discuter les concentrations initiales de formaldéhyde que nous avons estimées.

Si pour le cas du bruit de fond, les mesures dans la glace (1,5 à 2,1 ppb) sont en accord avec les résultats du modèle (concentrations voisines de 1 à 2 ppb), pour les panaches, les concentrations en formaldéhyde dans la glace (6 à 15 ppb) sont 3 à 7 fois supérieures à celles que nous simulons (2 à 3 ppb). L'augmentation des concentrations simulées de formaldéhyde dans la glace, pour un événement de feu de biomasse, reste faible (environ 1 à 2 ppb). Or, les mesures de Fuhrer et al., (1993) montrent une augmentation de 4 à 13 ng.g⁻¹. Le bon accord observé pour les conditions de bruit de fond nous suggère que la différence estimée pour les panaches de feux vient d'une sous estimation des conditions initiales de panaches que nous avons prises.

De plus, en tenant compte de l'élargissement des pics observés dans la glace, les mesures de Fuhrer et al., (1993) nous ont permis de tracer une relation linéaire entre les concentrations en ammonium et en formaldéhyde dans la glace, en cas d'événement de feu de biomasse (Figure 7.77) :

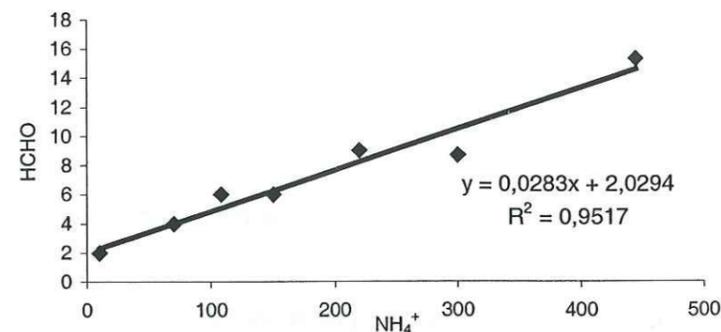


Figure 7.77. Teneurs de HCHO en fonction de celles de NH₄⁺, calculées à l'aide des données de Fuhrer et al., (1993).

Or, l'analyse des résultats en phase gazeuse nous a montré que la concentration initiale de formaldéhyde déduite des simulations n'était pas linéaire avec l'importance du feu, contrairement à l'ammoniac. La chimie du formaldéhyde est peut-être mal simulée par le modèle. L'isoprène n'est probablement pas le principal précurseur du formaldéhyde (comme cela est simulé dans le modèle, lequel peut produire jusqu'à 50 % du formaldéhyde dans nos conditions de simulation), et le formaldéhyde est vraisemblablement présent dans les panaches avec des teneurs plus élevées que celles que nous avons utilisées. Ceci est d'ailleurs en accord avec le fait que l'émission primaire de formaldéhyde est un phénomène important dans les combustions de biomasse végétale (Yokelson et al., 1999, Holzinger et al., 1999).

6.7 LE PEROXYDE DE D'HYDROGENE (H₂O₂)

De même que l'ammoniac et le formaldéhyde, H₂O₂ est un composé dont nous avons estimé la concentration initiale à l'aide du modèle. Nous avons tenu compte de l'élargissement des pics (Figure 7.72) dans les valeurs reportées (Tableau 7.76 et Tableau 7.77). Les conditions de bruit de fond, amènent à des concentrations simulées allant de 80 à 95 ppb, pour des teneurs observées dans la glace de 70 à 130 ppb. L'accord entre les résultats des simulations et les mesures reste donc globalement bon.

Pour des conditions de panaches de feu, contrairement à HCHO, les augmentations de H₂O₂ observées dans la glace sont très mal corrélées aux augmentations d'ammonium. Par exemple, l'augmentation simulée des teneurs dans les panaches reste de l'ordre de 60 à 100 ppb tandis que les mesures dans la glace indiquent des augmentations très variables allant de 50 à 700 ppb. De même, pour un pic d'ammonium équivalent, les perturbations associées en H₂O₂ vont de 170 à 680 ppb (Figure 7.72). Or, l'analyse des résultats en phase gazeuse nous a montré le contraire (nous avons montré que la teneur de H₂O₂ émise dans l'atmosphère est fonction de l'importance du feu, tout comme l'ammoniac). Mais nous n'apporterons aucune

conclusion, à cause du grand nombre d'incertitudes qui existent sur les mesures de ce composé dans la glace. Ainsi, il reste ici difficile d'avancer une hypothèse sur ces différences.

7 CONCLUSION

Cette étude comparative entre les simulations de la phase aqueuse et les mesures obtenues dans la glace, nous a permis d'avancer les explications suivantes sur la signature chimique des feux et leur modélisation :

- Dans la gamme de pH modélisés, en cas de bruit de fond comme de panaches de feux, l'acide formique est incorporé sous forme ionique, essentiellement durant sa solubilisation dans les gouttes surfondues et le givrage. A l'inverse, l'acide acétique est surtout incorporé sous sa forme moléculaire durant le givrage, tout comme durant la croissance cristalline du flocon. Nous suggérons que les fortes divergences entre observations et simulations de l'acide acétique sont liées à cela : l'acide acétique incorporé sous forme moléculaire est susceptible d'être ré-émis après dépôt. Ceci permet également d'expliquer l'observation faite d'un élargissement de la perturbation en acétate dans la glace. Ceci explique aussi pourquoi les rapports Fo/Ac que nous avons calculés en cas d'événement de feu de biomasse (pH compris entre le pKa des deux acides) sont plus petits que ceux mesurés dans la glace.
- La stœchiométrie correspondant à la présence de formiate d'ammonium dans les couches de glace contaminée par des panaches de feux a pu être expliquée par nos simulations.
- Nous avons pu mieux contraindre certaines variables météorologiques comme la teneur en eau liquide du nuage donnant naissance à la précipitation au Groenland ainsi qu'au degré de givrage dans ces régions : $L=0,01 \text{ g.m}^{-3}$ et $D=10^{-3}$, $L=0,02 \text{ g.m}^{-3}$ et $D=2 \times 10^{-3}$, et $L=0,04$ et $D=4 \times 10^{-3}$ représentant une gamme raisonnable. Une étude de sensibilité sur les valeurs de D et L, nous a permis de déduire que le rapport D/L doit être voisin de 0,1.

En ce qui concerne les composés dont les concentrations initiales ont été estimées à l'aide du modèle : l'ammoniac (NH₃), le formaldéhyde (HCHO) et le peroxyde de d'hydrogène (H₂O₂), la comparaison simulation/observation nous suggère :

NH₃ : La gamme de concentrations initiales d'ammoniac que nous avons utilisée nous a permis de calculer des concentrations proches de celles mesurées dans la glace, à la fois en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse. La comparaison des résultats du modèle et des mesures effectuées dans les neiges et glaces du Groenland nous a permis de déterminer, qu'au-dessus du Canada, les masses d'air modélisées contiennent environ 160 ppt d'ammoniac en cas de bruit de fond, et, 1300 ppt d'ammoniac dans les panaches de feu. La valeur de 1300 ppt est celle pour laquelle

nous obtenons en phase aqueuse les rapports Fo/Ac maximaux et pour laquelle le pH de la solution est compris entre le pKa des deux acides formique et acétique.

HCHO : Si nous faisons l'hypothèse que les pertes de HCHO après dépôt restent limitées, comme le suggère le bon accord observé entre simulation et observation pour le cas du bruit de fond, la teneur HCHO dans les panaches de feu est vraisemblablement supérieure à celle que nous avons estimée à l'aide du modèle (263-483 ppt). Ceci est en accord avec des émissions primaires significatives lors des combustions primaires.

H₂O₂ : En cas de bruit de fond, l'accord entre les résultats des simulations et les mesures est globalement bon. Cependant, il n'en est pas de même en cas d'événement de feu de biomasse. Le manque de corrélation entre les augmentations de H₂O₂ et d'ammonium dans la glace, nous amène à rester prudent quant aux explications à avancer. De futurs travaux sont ici nécessaires, et ce d'autant plus que la teneur en H₂O₂ est assez directement liée à la capacité oxydante de l'atmosphère. Ainsi, si nous avons sous-estimé les teneurs initiales de HCHO modélisées en cas d'événement de feux de biomasse au Nord Canada, et bien il en est de même avec la concentration initiale de H₂O₂.

Conclusion générale et Perspectives

Cette étude a eu pour objectif de déterminer les processus qui contrôlent le vieillissement des panaches transportant les espèces chimiques issues des feux de forêts boréaux, afin d'expliquer la signature des feux mesurée dans les couches d'été des carottes de glace du Groenland. Les feux des forêts boréales représentent environ 3 % de la masse totale mondiale brûlée annuellement, toutes sources de combustion de biomasse confondues (Andreae, 1991). Cette valeur semble faible, relativement à la contribution des feux de savane (42,5 %) et des feux de forêts tropicaux (14,5 %). Mais, comme le souligne Levine et al. (1995), il ne faut pas sous estimer cette valeur, et les émissions atmosphériques des feux de forêts boréales doivent être incluses dans le bilan global des espèces.

L'étude des rétro-trajectoires (pour la période analysée de juin à juillet 1990) au départ de Summit (Groenland central), nous a montré que les feux du Canada et de l'Alaska peuvent notablement influencer l'atmosphère de Summit, et cela jusqu'à un maximum en fréquence d'environ 65 % (toutes altitudes entre 700 et 300 hPa comprises). Les autres études de trajectographie (par exemple, Kahl, 1997), et les études des feux boréaux (caractéristiques, biomasses, altitudes des panaches, etc.) concordent pour attribuer les panaches de feux observés à Summit à ceux issus des feux de l'Alaska et du Nord Canada. Ce travail a aussi permis de définir les paramètres météorologiques nécessaires pour contraindre le modèle de chimie atmosphérique de boîte que nous avons utilisé par la suite (durée du transport, température, pression, humidité relative, probabilité de présence de nuage).

Les courtes échelles de temps et d'espace considérées, et la nécessité d'explorer le rôle de différents mécanismes chimiques (productions d'acides carboxyliques par les hydrocarbures en phase gazeuse, et une chimie en phase aqueuse) désignent les modèles de boîte à chimie complexe comme l'outil le mieux adapté à cette étude. Nous avons apporté plusieurs améliorations au modèle de chimie existant (Madronich et Calvert, 1990) dans le but de l'adapter à notre étude. La table de réactions chimie a été actualisée : mise à jour du mécanisme chimique de base de Grégoire et al., 1994, auquel nous avons ajouté le schéma réactionnel de la chimie organique, du méthane, de l'acétone, de l'éthène, du propène et de l'isoprène (représentant environ 500 réactions) (Demore et al., 1997 ; Atkinson et al., 1997 ; Jenkin et al., 1997 ; Saunders et al., 1997). Le code photochimique du modèle a aussi été ré actualisé (Madronich et Floke, 1998). Un module original de calcul du pH hors équilibre de Henry a été développé. Ceci nous a amenés à coupler un solveur mathématique plus performant au modèle (Brown et al., 1999).

Les données de la campagne ABLE-3B (Arctic Boundary Layer Expedition), ainsi que l'étude des rétro-trajectoires nous ont permis de contraindre le modèle de chimie atmosphérique. Cependant, certains paramètres importants, non mesurés pendant la campagne ABLE-3B, tels que les concentrations initiales d'ammoniac (NH_3), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de formaldéhyde (HCHO), ainsi que le contenu en eau liquide n'ont pu être déterminés. Nous avons simulé le vieillissement chimique des masses d'air de bruit de fond et

des panaches de feux de forêts au cours de leur transport du Canada au Groenland. Comme nous l'a montrée l'étude météorologique, les masses d'air du continent Nord Américain qui se dirigent vers le Groenland pourraient ne pas condenser pendant leur trajet.

Ainsi, nous avons tout d'abord simulé un vieillissement des masses d'air de cinq jours en phase gazeuse. Quel que soit le type de transport (ré-alimentation ou pas), l'évolution temporelle des masses d'air est caractéristique d'une chimie limitée par les NO_x . Les masses d'air transportant des espèces chimiques émises par les feux de biomasse ont une capacité oxydante similaire aux masses d'air de bruit de fond. Les feux observés lors de la campagne ABLE-3B sont caractérisés par des facteurs d'émission forts pour le CO et faibles pour les NO_x , ceci étant la caractéristique de feux couvants et/ou de masses d'air âgées (Talbot et al., 1994).

Nous avons pu montrer que la signature variable en nitrate observée dans les glaces (Savarino et Legrand, 1998) peut s'expliquer par des variations de la teneur atmosphérique en acide nitrique liées à :

- L'origine géographique des masses d'air : des températures plus élevées sont observées au cours du transport démarrant de l'Ontario, relativement au transport démarrant de l'Alaska, et modifie le rapport PAN/ HNO_3 .
- Un phénomène de ré-alimentation des panaches de feu au cours de leur transport.

Les résultats des simulations en fonction de l'intensité des feux et de la période historique (préindustrielle ou industrielle) montrent que les valeurs des rapports Fo/Ac et Fo/ NH_3 dépendent peu de l'intensité et de la période des feux. La concentration du peroxyde d'hydrogène augmente proportionnellement à l'intensité des feux, alors que le formaldéhyde augmente moins fortement. Ces simulations ont aussi montré qu'en période préindustrielle, les niveaux de OH^\bullet sont plus faibles et les NO_x décroissent un peu moins durant le transport des masses d'air.

Dans toutes nos simulations, les concentrations des acides formique et acétique évoluent relativement peu au cours du transport du Canada vers le Groenland. L'oxydation des composés organiques contrôle la production d'acides carboxyliques dans l'atmosphère. Les composés organiques que nous avons pris en compte produisent plus d'acide acétique que d'acide formique. Ainsi, à cause de la production plus importante d'acide acétique, le rapport Fo/Ac décroît au cours du transport dans les deux types de masses d'air considérées. Cependant, dans le cas de feux 100 fois plus grands (concentrations initiales non réalistes) que ceux observés pendant la campagne ABLE-3B, nous avons calculé une légère augmentation du rapport Fo/Ac au cours du transport. En revanche, nous n'avons pas observé de production nette d'acide formique. Cela rejoint l'affirmation de Lefer et al., (1994) selon laquelle la production secondaire d'acide formique au sein des panaches de feu s'effectue probablement dans les premières heures qui suivent l'émission d'un panache de feu. Les panaches de feu modélisés sont déjà âgés, c'est pourquoi leur évolution chimique pendant un

vieillessement de 5 jours est relativement faible : les masses d'air sont globalement à l'équilibre chimique. La chimie en phase gazeuse seule ne peut donc expliquer la valeur élevée du rapport Fo/Ac enregistrée dans les glaces du Groenland.

L'étude météorologique nous a montré que des nuages sont souvent présents au-dessus du Groenland, ce qui nous a amené à analyser l'influence que peut avoir la rencontre des masses d'air modélisées avec des masses nuageuses. Les panaches de feux contiennent beaucoup plus d'acides et de base que l'air environnant, et la différence d'acidité entre masses d'air de bruit de fond et panaches de feux est difficile à prévoir à cause de l'incertitude sur la concentration initiale d'ammoniac. Nous avons conclu que ce sont les transferts de phase gaz-liquide qui permettent l'obtention de rapports en masse Fo/Ac et Fo/ NH_3 proches de ceux mesurés dans la glace. Le rapport Fo/Ac en phase aqueuse présente un maximum au voisinage de pH 4-5. La valeur maximum du rapport atteint alors environ 7,68 pour une teneur en eau liquide typique de brouillards ($0,01 \text{ g.m}^{-3}$). Nos résultats montrent une certaine stabilité du rapport Fo/ NH_3 autour de la valeur stœchiométrique. A faible pH, la chimie aqueuse a peu d'influence sur les résultats. Nous avons aussi évalué les paramètres qui contrôlent la valeur des rapports étudiés, et comment, à l'aide de ces paramètres, nous pouvions approcher les résultats du modèle de ceux de la glace.

Enfin, nous avons examiné les phénomènes qui peuvent se présenter entre la phase aqueuse et la phase glace, lors de la congélation des gouttelettes nuageuses, ainsi que leur influence sur les résultats du modèle. Les mécanismes d'incorporation des composés dans le flocon de neige sont encore, pour la majorité, mal connus. Cependant, les processus connus qui permettent d'expliquer les concentrations des composés incorporés dans les flocons de neige sont les suivants : les composés aérosols sont incorporés uniquement par processus de givrage, tandis que les composés gazeux comme l'acide nitrique, les acides carboxyliques à chaîne courte, le peroxyde d'hydrogène ou encore le formaldéhyde s'incorporent avec un processus supplémentaire : la co-condensation. Cette étude comparative entre les simulations de la phase aqueuse et les mesures obtenues dans la glace, nous a permis de conclure que, dans la gamme de pH modélisée, en cas de bruit de fond ou de panaches de feux, l'acide formique est essentiellement incorporé sous forme ionique durant sa solubilisation dans les gouttes surfondues et le givrage. A l'inverse, l'acide acétique est surtout incorporé sous sa forme moléculaire durant le givrage, tout comme durant la croissance cristalline du flocon, et est susceptible d'être ré-émis après dépôt. Ceci explique aussi pourquoi les rapports Fo/Ac que nous avons calculés en cas d'événement de feu de biomasse (pH compris entre le pKa des deux acides) sont plus petits que ceux mesurés dans la glace. La stœchiométrie correspondant à la présence de formiate d'ammonium dans les couches de glace contaminées par des panaches de feux a pu être expliquée par nos simulations.

En ce qui concerne les composés dont les concentrations initiales ont été estimées à l'aide du modèle : l'ammoniac (NH_3), le formaldéhyde (HCHO) et le peroxyde de d'hydrogène (H_2O_2), la comparaison simulations/observations dans la glace nous suggère que

les masses d'air de fond contiennent environ 160 ppt d'ammoniac et les panaches de feu 1300 ppt d'ammoniac. La valeur de 1300 ppt est celle pour laquelle nous obtenons en phase aqueuse les rapports Fo/Ac maximaux et pour laquelle le pH de la solution est compris entre le pKa des deux acides formique et acétique. La teneur HCHO dans les panaches de feu est vraisemblablement supérieure à celle que nous avons estimée à l'aide du modèle (263-483 ppt). Ceci est en accord avec des émissions primaires significatives lors des combustions de biomasse. Nous avons préféré ne pas apporter de conclusion quant à la comparaison des teneurs en H₂O₂ modélisées et mesurées dans la glace. Enfin, nous avons pu mieux contraindre certaines variables météorologiques comme la teneur en eau liquide (L) du nuage donnant naissance à la précipitation au Groenland ainsi que le degré de givrage (D) dans ces régions : le rapport D/L doit être voisin de 0,1, et L=0,01 g.m⁻³ et D=10⁻³, L= 0,02 g.m⁻³ et D=2×10⁻³, et L=0,04 et D= 4×10⁻³ représentent une gamme raisonnable.

Ce travail sera utile à l'équipe du professeur Girardet du laboratoire d'Aérodynamique de Besançon (département de physique moléculaire) qui réalise des études de structure et de mouvements d'impuretés moléculaires dans la glace et qui s'intéresse en particulier à l'adsorption/désorption de ces espèces au moyen de simulations par dynamique moléculaire sur des films de glace. L'application à l'incorporation et la désorption différentielle des acides acétique et formique et de l'ammoniac paraît adaptée à leurs méthodes de calcul et ils vont développer des simulations dans ce sens.

La poursuite de ce travail dans les prochaines années, et dans le but d'approfondir nos conclusions concernant l'évolution des composés chimiques entre le Canada et le Groenland, consisterait à effectuer une étude de modélisation couvrant tout le domaine déterminé par les rétro-trajectoires avec un modèle météorologique méso-échelle couplé « on line » à un code de chimie décrivant les différents mécanismes que nous avons étudiés, et incluant les différentes phases (gaz, liquide, aérosol et glace). Actuellement, certains modèles régionaux tel que le RAMS (Pielke et al., 1992) permettent déjà de prendre en compte une chimie plus ou moins simplifiée.

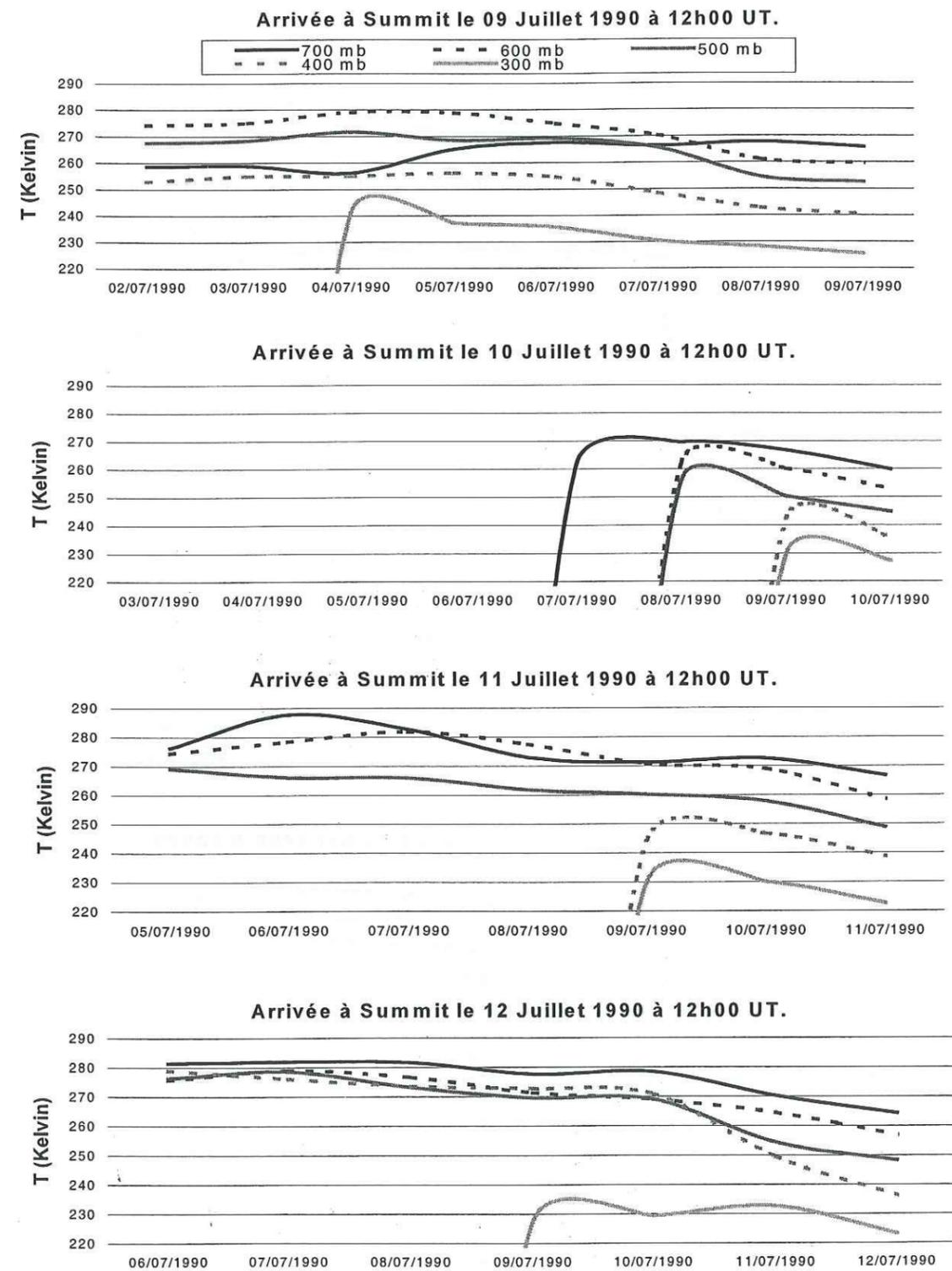
Pour simuler correctement les productions des acides formique et acétique, par oxydation des composés organiques volatils, le schéma réactionnel d'un modèle de ce type devra être adapté (Poisson et al., sous presse). Une représentation simplifiée des transferts de phase gaz-liquide (partition à l'équilibre de Henry) devra aussi être adaptée pour limiter le coût numérique des calculs. Cependant, une telle étude permettrait de généraliser les résultats obtenus en permettant une représentation explicite du mélange atmosphérique, des apports de la biosphère et de la couverture nuageuse. L'intérêt d'une telle étude serait renforcé par l'analyse d'un même panache de feu, dans l'atmosphère canadienne et groenlandaise, lors de futures campagnes de mesures. Du point de vue des processus non pris en compte, les études actuellement en plein essor sur la caractéristique physico-chimique des aérosols, la solubilité et la réactivité en phase aqueuse des composés organiques, ainsi que les processus

d'incorporation des composés chimiques dans les nuages glacés permettront certainement, à l'avenir, de modéliser de manière plus complète les phénomènes en jeu.

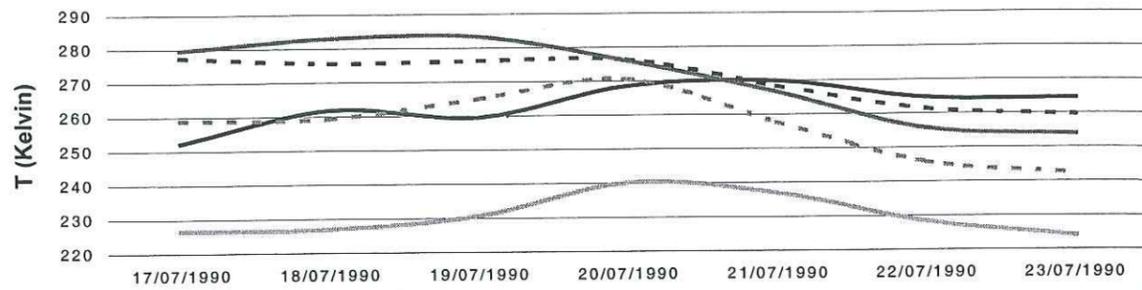
Annexes

ETUDE METEOROLOGIQUE**Figures 1 à 8 :****TEMPERATURE AU COURS DU TRANSPORT**

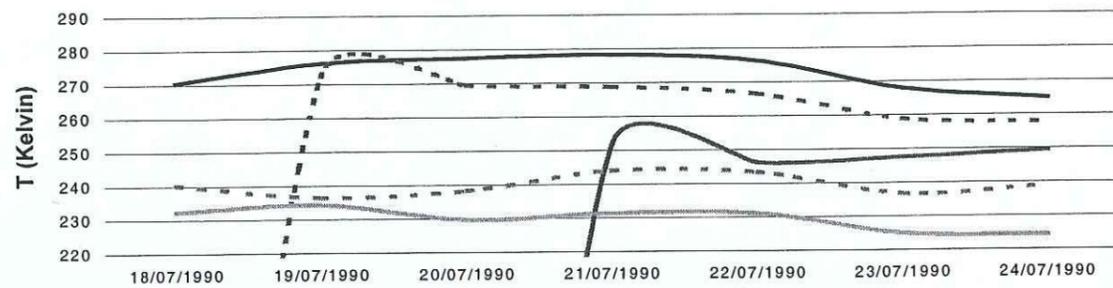
Il s'agit de données lissées, le long de chacune des trajectoires inversées calculées (700, 600, 500, 400 et 300 millibars), à midi, au départ de Summit, pour les 9-12 juillet et 23-26 juillet 1990.



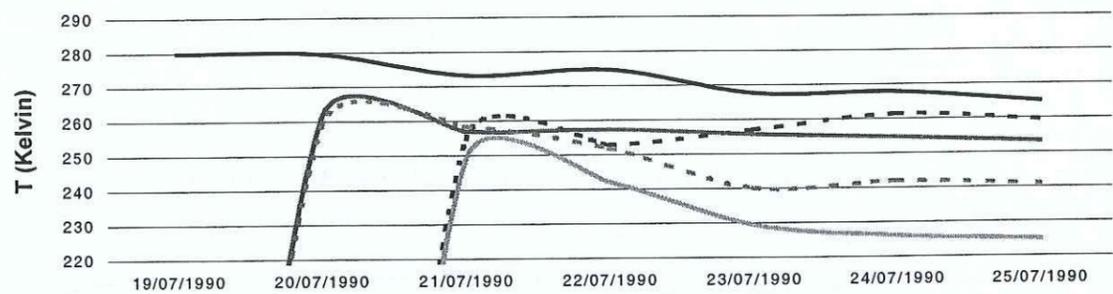
Arrivée à Summit le 23 Juillet 1990 à 12h00 UT.



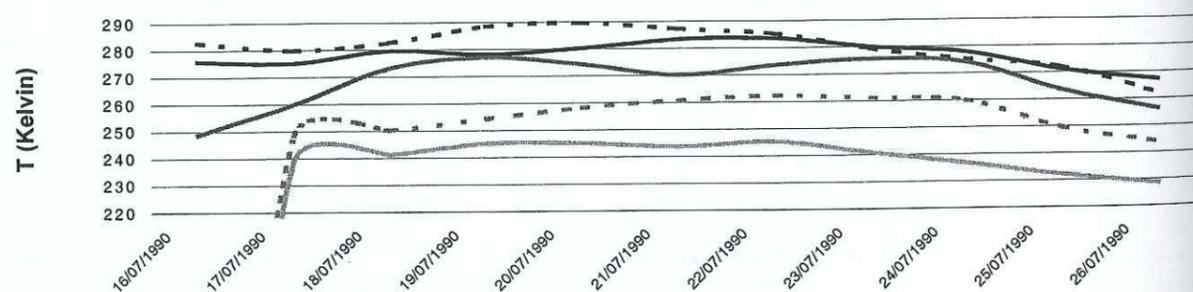
Arrivée à Summit le 24 Juillet 1990 à 12h00 UT.



Arrivée à Summit le 25 Juillet 1990 à 12h00 UT.



Arrivée à Summit le 26 Juillet 1990 à 12h00 UT.

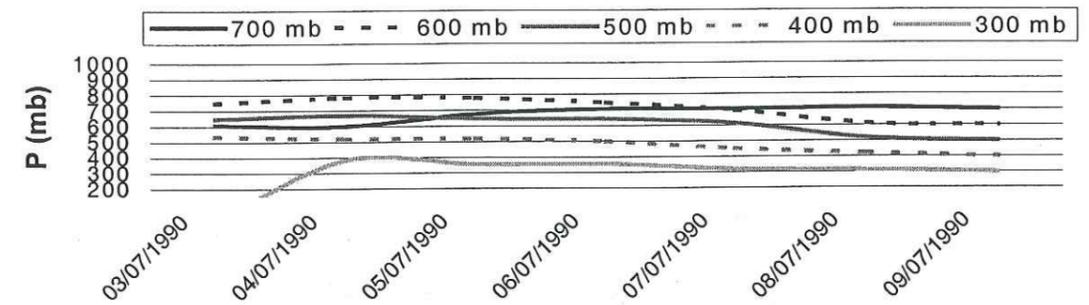


Figures 9 à 16 :

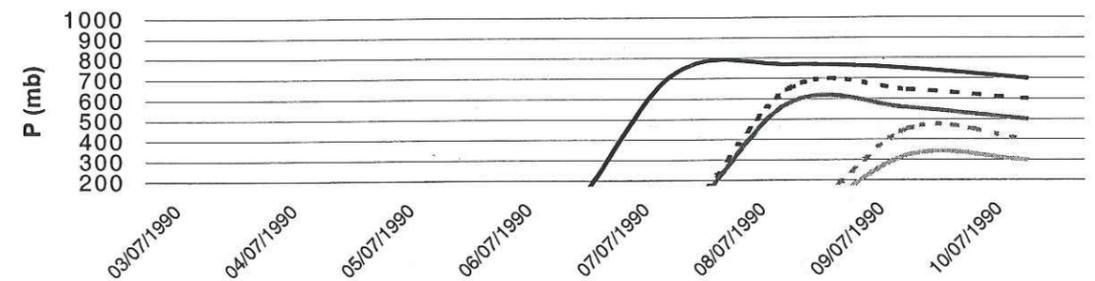
PRESSION AU COURS DU TRANSPORT

Il s'agit de données lissées, le long de chacune des trajectoires inverses calculées (700, 600, 500, 400 et 300 millibars), à midi, au départ de Summit, pour les 9-12 juillet et 23-26 juillet 1990.

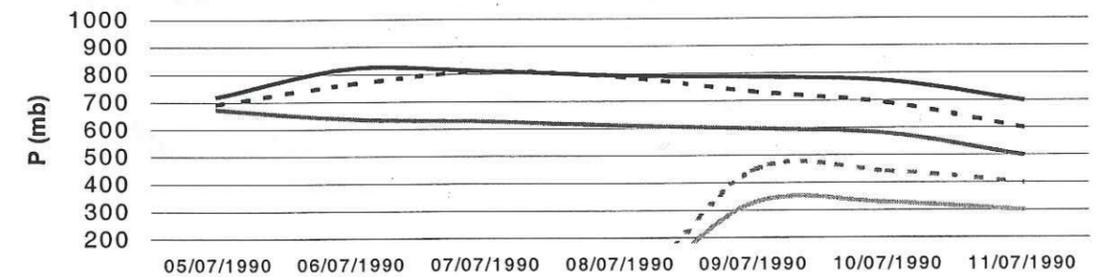
Arrivée à Summit le 09 Juillet 1990 à 12h00 UT.



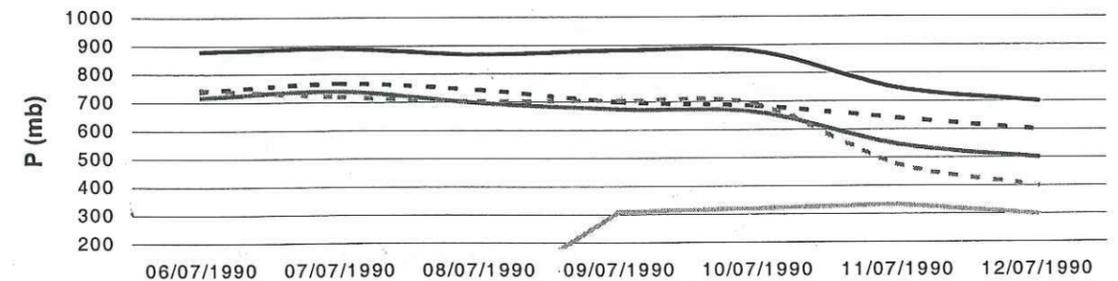
Arrivée à Summit le 10 Juillet 1990 à 12h00 UT.



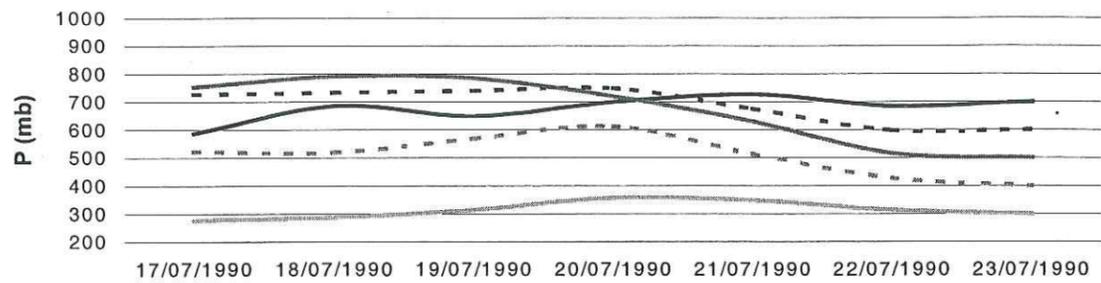
Arrivée à Summit le 11 Juillet 1990 à 12h00 UT.



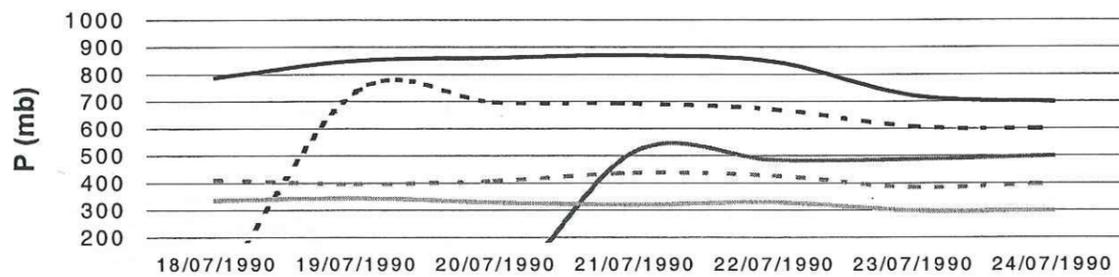
Arrivée à Summit le 12 Juillet 1990 à 12h00 UT.



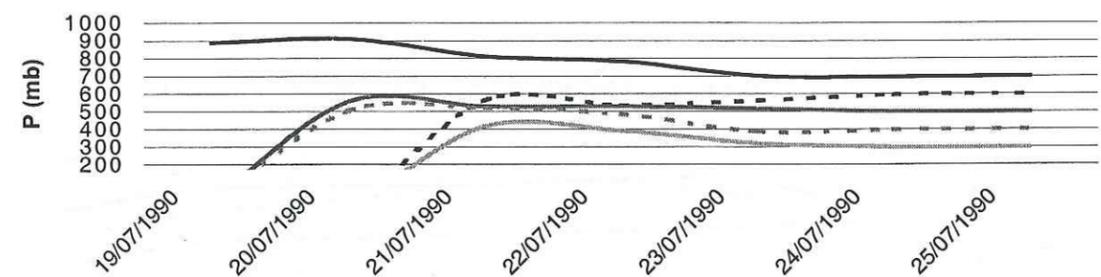
Arrivée à Summit le 23 Juillet 1990 à 12h00 UT.



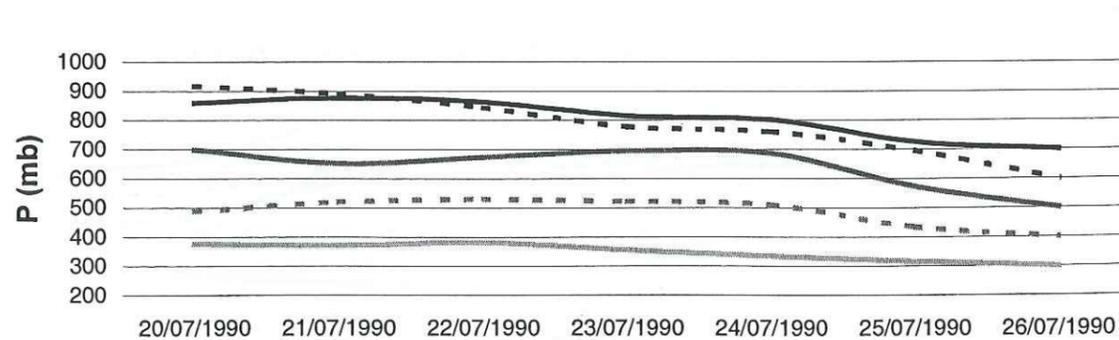
Arrivée à Summit le 24 Juillet 1990 à 12h00 UT.



Arrivée à Summit le 25 Juillet 1990 à 12h00 UT.



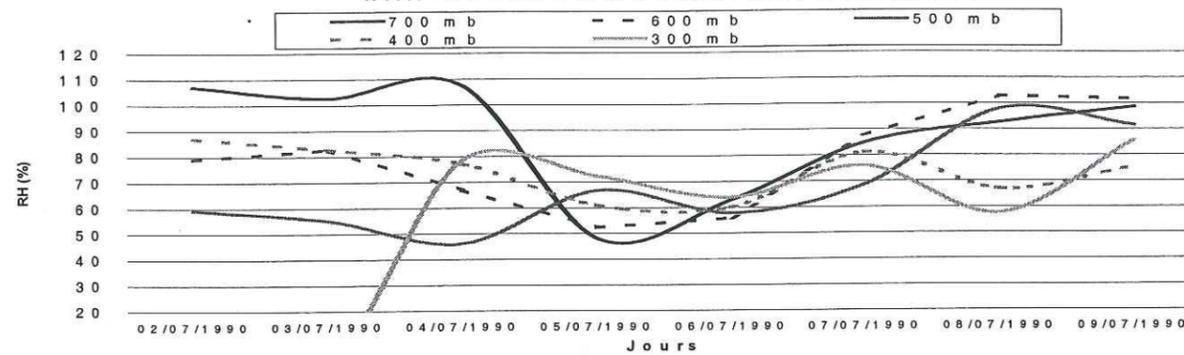
Arrivée à Summit le 26 Juillet 1990 à 12h00 UT.



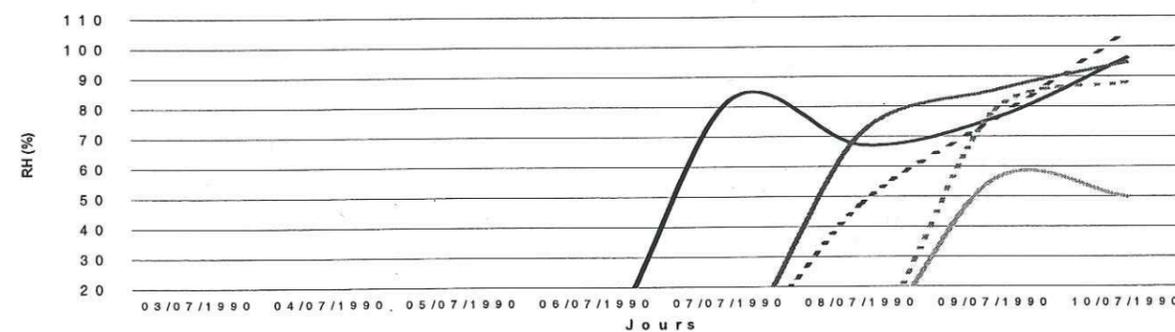
Figures 17 à 24 : HUMIDITE RELATIVE AU COURS DU TRANSPORT

Il s'agit de données lissées, le long de chacune des trajectoires inverses calculées (700, 600, 500, 400 et 300 millibars), à midi, au départ de Summit, pour les 9-12 juillet et 23-26 juillet 1990.

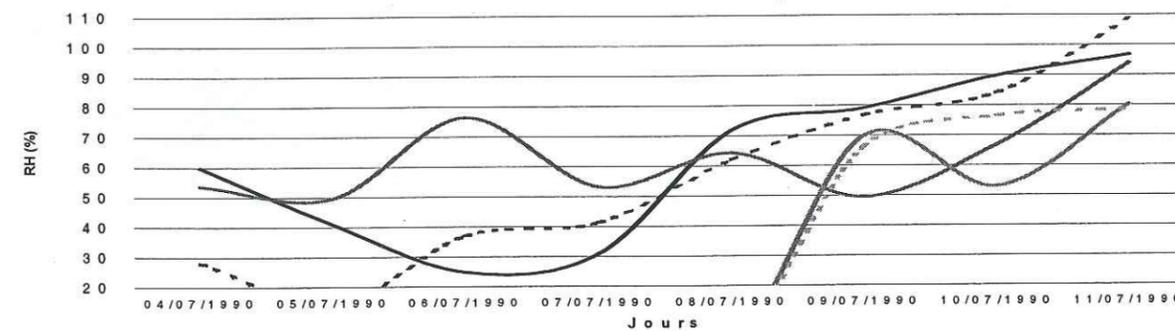
Arrivée à Summit le 9 Juillet 1990 à 12h00 UT.



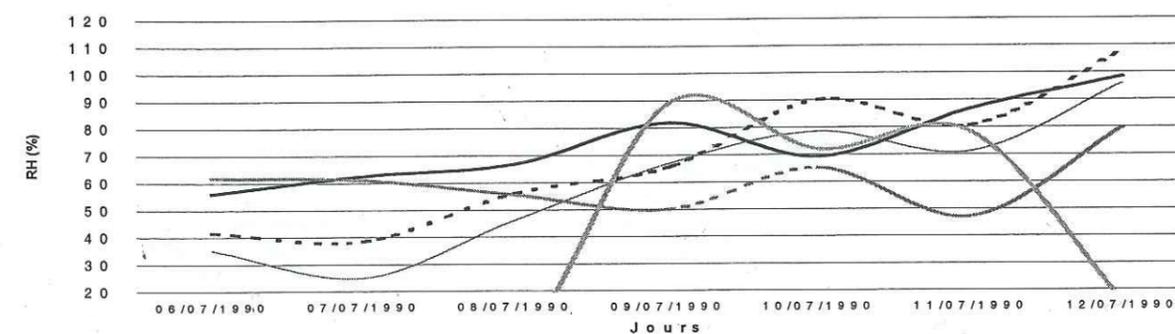
Arrivée à Summit le 10 Juillet 1990 à 12h00 UT.



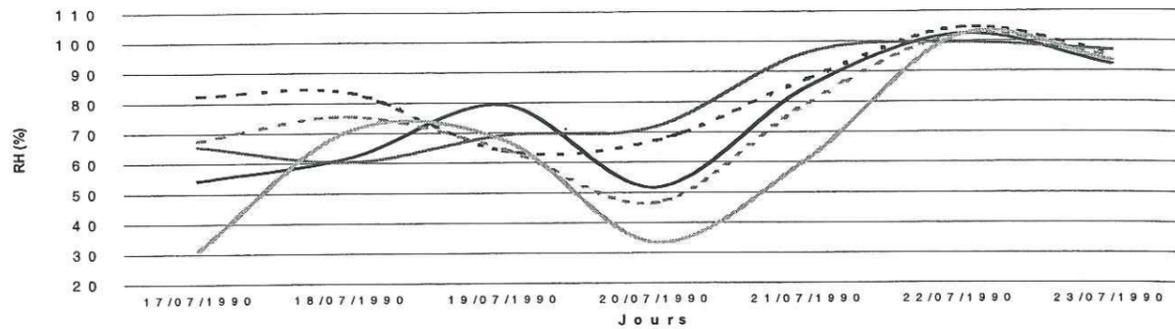
Arrivée à Summit le 11 Juillet 1990 à 12h00 UT.



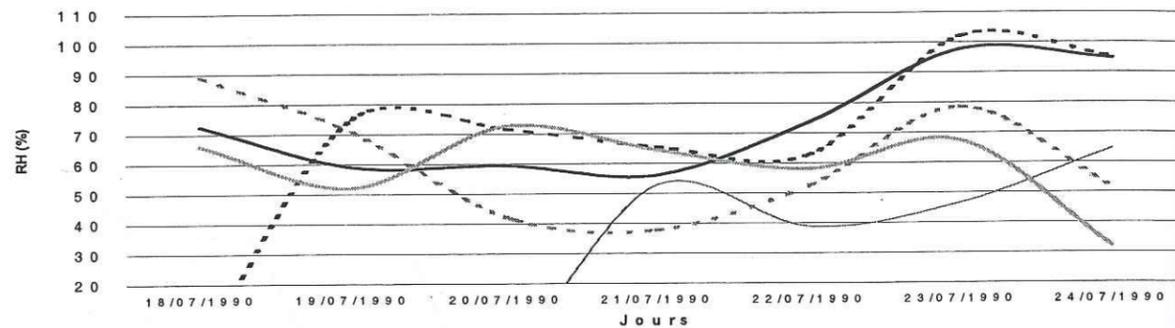
Arrivée à Summit le 12 Juillet 1990 à 12h00 UT.



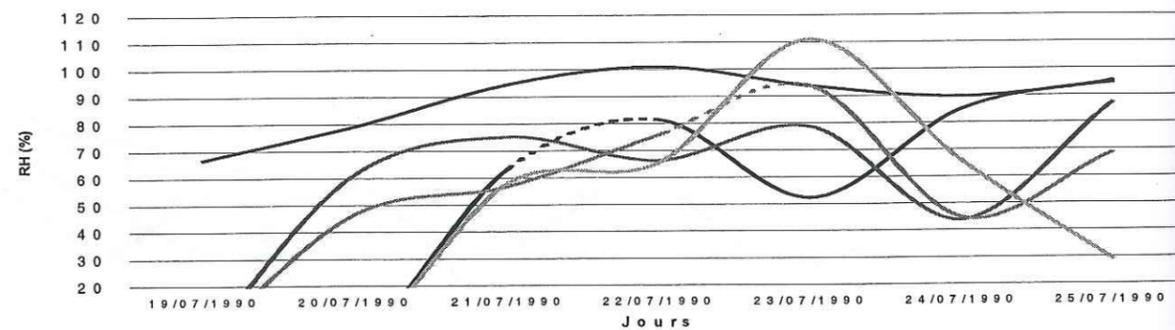
Arrivée à Summit le 23 Juillet 1990 à 12h00 UT.



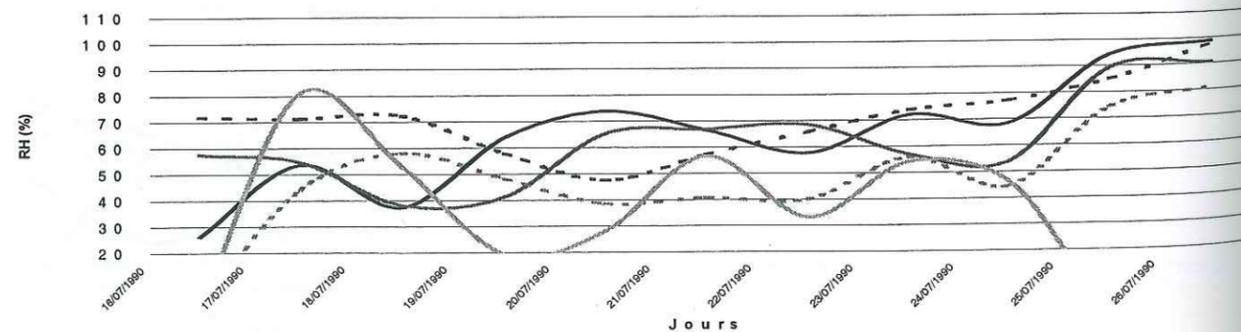
Arrivée à Summit le 24 Juillet 1990 à 12h00 UT.



Arrivée à Summit le 25 Juillet 1990 à 12h00 UT.



Arrivée à Summit le 26 Juillet 1990 à 12h00 UT.



MECANISME CHIMIQUE DU PROPENE DE L'ISOPRENE ET DE L'ETHENE

PROPENE	
HO + CH ₃ CH=CH ₂ -> CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH)	KMT16*0.87
HO + CH ₃ CH=CH ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.)	KMT16*0.13
O ₃ + CH ₃ CH=CH ₂ -> [CH ₂ OO]* + CH ₃ CHO	6.50E-15*EXP(-1880/TEMP)*0.5
O ₃ + CH ₃ CH=CH ₂ -> [CH ₃ CHOO]* + CH ₂ O	6.50E-15*EXP(-1880/TEMP)*0.5
NO ₃ + CH ₃ CH=CH ₂ -> CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ (OO.)	9.40E-15*0.35
NO ₃ + CH ₃ CH=CH ₂ -> CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂)	9.40E-15*0.65
[CH ₂ OO]*	
[CH ₂ OO]* -> CH ₂ (OO.)	KDEC*0.24
[CH ₂ OO]* -> HO ₂ + CO + HO	KDEC*0.36
[CH ₂ OO]* -> CO	KDEC*0.40
CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ O + NO ₂	1.00E-14
CH ₂ (OO.) + NO ₂ -> CH ₂ O + NO ₃	1.00E-15
CH ₂ (OO.) + SO ₂ -> CH ₂ O + SO ₃	7.00E-14
CH ₂ (OO.) + H ₂ O -> HCO(OH)	1.00E-17*H ₂ O
CH ₂ (OO.) + H ₂ O -> CH ₂ O + H ₂ O ₂	6.00E-18*H ₂ O
CH ₂ (OO.) + CO -> CH ₂ O	1.20E-15
[CH ₃ CHOO]*	
[CH ₃ CHOO]* -> CH ₃ CH(OO.)	KDEC*0.24
[CH ₃ CHOO]* -> CH ₃ (OO.) + CO + HO	KDEC*0.36
[CH ₃ CHOO]* -> CH ₃ (OO.) + HO ₂	KDEC*0.20
[CH ₃ CHOO]* -> CH ₄	KDEC*0.20
CH ₃ CH(OO.) + NO -> CH ₃ CHO + NO ₂	1.00E-14
CH ₃ CH(OO.) + NO ₂ -> CH ₃ CHO + NO ₃	1.00E-15
CH ₃ CH(OO.) + SO ₂ -> CH ₃ CHO + SO ₃	7.00E-14
CH ₃ CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₃ CO(OH)	1.00E-17*H ₂ O
CH ₃ CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₃ CHO + H ₂ O ₂	6.00E-18*H ₂ O
CH ₃ CH(OO.) + CO -> CH ₃ CHO	1.20E-15
CH₃CHO	
HO + CH ₃ CHO -> CH ₃ CO(OO.)	5.55E-12*EXP(311/TEMP)
NO ₃ + CH ₃ CHO -> HNO ₃ + CH ₃ CO(OO.)	KNO3AL
CH ₃ CHO + hv -> CH ₃ (OO.) + HO ₂ + CO	J13
CH₃CH(OO.)CH₂(OH)	
NO + CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)CH(O.)CH ₃ + NO ₂	KRO2NO*0.71*0.977
NO + CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) -> CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ (OH)	KRO2NO*0.71*0.023
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)CH(O.)CH ₃ + NO ₂	KRO2NO ₃
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (OH)	KRO2HO ₂ *0.64
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH(O.)CH ₃	8.80E-13*0.6*RO ₂
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OH)	8.80E-13*0.2*RO ₂
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₃ COCH ₂ (OH)	8.80E-13*0.2*RO ₂
CH ₂ (OH)CH(O.)CH ₃ -> CH ₃ CHO + CH ₂ O + HO ₂	KDEC
CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + NO ₂	1.35E-12
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (OH)CH(O.)CH ₃ + HO	J41
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (OH)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + HO	3.46E-11
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CHO + HO ₂	1.20E-11*0.317
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + HO ₂	1.20E-11*0.683
CH₃CH(OH)CH₂(OO.)	
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.71*0.991
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (ONO ₂)	KRO2NO*0.71*0.009
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO ₃
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH)	KRO2HO ₂ *0.64
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.)	2.00E-12*0.6*RO ₂
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CHO	2.00E-12*0.2*RO ₂
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OH)	2.00E-12*0.2*RO ₂

CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) -> CH ₃ CHO + CH ₂ O + HO ₂	KDEC
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₃ CH(OH)CHO + NO ₂	2.29E-12
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CHO + HO	2.24E-11
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + hv -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.)	
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.71
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH)	KRO2HO2*0.64
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.)	6.00E-13*0.6*RO2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OH)	6.00E-13*0.2*RO2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CHO	6.00E-13*0.2*RO2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) -> CH ₃ CH(OH)CHO + HO ₂	KALKOXY
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) -> CH ₂ O + CH ₃ CHO + NO ₂	7.00E+03
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + hv -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OO.)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₃ CH(OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CHO + HO	3.74E-12
CH ₃ CH(OH)CHO + hv -> CH ₃ CH(O.)CHO + NO ₂	J56
CH ₃ CH(OH)CHO + hv -> HO ₂ + CO + CH ₃ CHO + NO ₂	J57
CH ₃ CH(OH)CHO + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.)	5.25E-12
CH ₃ CH(OH)CHO + NO ₃ -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL
CH ₃ CH(O.)CHO -> CH ₃ CHO + HO ₂ + CO	KDEC
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂)	
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃ + NO ₂	KRO2NO*0.71
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (ONO ₂)	KRO2HO2*0.64
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃	4.00E-14*0.6*RO2
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CH ₂ (ONO ₂)	4.00E-14*0.2*RO2
CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂) + RO ₂ -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂)	4.00E-14*0.2*RO2
CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃ -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + HO ₂	KALKPXY
CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃ -> CH ₃ CHO + CH ₂ O + NO ₂	7.00E+03
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (ONO ₂) + hv -> CH ₂ (ONO ₂)CH(O.)CH ₃ + HO	J41
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₃ CH(OO.)CH ₂ (ONO ₂)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₃ CH(OOH)CH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + HO	7.52E-12
CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + hv -> CH ₃ COCH ₂ (O.) + NO ₂	J56
CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + hv -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O + NO ₂	J57
CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₃ COCHO + NO ₂	2.24E-13
CH ₃ CH(OH)CHO	
CH ₃ CH(OH)CHO + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.)	2.62E-11
CH ₃ CH(OH)CHO + hv -> CH ₃ CHO + HO ₂ + CO + HO ₂	J17
CH ₃ CH(OH)CHO + NO ₃ -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO -> CH ₃ CHO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO*2.70
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₃ -> CH ₃ CHO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OOH)	KAPHO2
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CHO + HO ₂	5.00E-12*RO2
CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂) -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂	KBPAN
CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂) + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂	5.40E-12
CH ₃ CH(OH)CO(OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.)	8.99E-12
CH ₃ CH(OH)CO(OOH) + hv -> CH ₃ CHO + HO ₂ + HO	J41
CH ₃ CH(OH)CO(OO.)	
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO -> CH ₃ CHO + NO ₂ + NO ₂	KRO2NO*2.70
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₃ -> CH ₃ CHO + NO ₂ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OOH)	KAPHO2*0.71
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OH) + O ₃	KAPHO2*0.29
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CHO + NO ₂	5.00E-12*0.7*RO2
CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₃ CH(OH)CO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂) -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂	KBPAN
CH ₃ CH(OH)CO(OONO ₂) + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.) + NO ₂	4.16E-13

CH ₃ CH(OH)CO(OOH) + hv -> CH ₃ CHO + NO ₂ + HO	J41
CH ₃ CH(OH)CO(OOH) + HO -> CH ₃ CH(OH)CO(OO.)	4.01E-12
CH ₃ CH(OH)CO(OH) + HO -> CH ₃ CHO + NO ₂	4.52E-13
ISOPRENE	
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.)	2.54E-11*EXP(410/TEMP)*0.164
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	2.54E-11*EXP(410/TEMP)*0.491
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	2.54E-11*EXP(410/TEMP)*0.086
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH)	2.54E-11*EXP(410/TEMP)*0.259
NO ₃ + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.)	3.03E-12*EXP(-446/TEMP)
O ₃ + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> [CH ₂ OO]* + CH ₂ =CHCOCH ₃	7.86E-15*EXP(-1913/TEMP)*0.2
O ₃ + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ O + [CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]*	7.86E-15*EXP(-1913/TEMP)*0.2
O ₃ + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> [CH ₂ OO]* + CH ₂ =C(CH ₃)CHO	7.86E-15*EXP(-1913/TEMP)*0.3
O ₃ + CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ O + [CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]*	7.86E-15*EXP(-1913/TEMP)*0.3
[CH ₂ OO]*	
[CH ₂ OO]* -> CH ₂ (OO.)	KDEC*0.22
[CH ₂ OO]* -> HO ₂ + CO + HO	KDEC*0.27
[CH ₂ OO]* -> CO	KDEC*0.51
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]*	
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)	KDEC*0.22
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> HO + CO + CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O	KDEC*0.27
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O + HO ₂	KDEC*0.255
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> CH ₃ CH=CH ₂	KDEC*0.255
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O + HO ₂	KDEC*0.20
[CH ₂ =C(CH ₃)CHOO]* -> CH ₃ CHO	KDEC*0.20
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + SO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO + SO ₃	7.0E-14
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + CO -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO	1.2E-15
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + NO -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO + NO ₂	1.0E-14
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO + NO ₃	1.0E-15
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO + H ₂ O ₂	6.0E-18*H2O
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₂ =C(CH ₃)CO(OH)	1.0E-17*H2O
[CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]*	
[CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]* -> CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃	KDEC*0.22
[CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]* -> HO + CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.)	KDEC*0.27
[CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]* -> CH ₃ (OO.) + CH ₂ O + CO + HO ₂	KDEC*0.255
[CH ₂ =CHC(CH ₃)OO]* -> CH ₃ CH=CH ₂	KDEC*0.255
CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃ + SO ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + SO ₃	7.0E-14
CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃ + CO -> CH ₂ =CHCOCH ₃	1.2E-15
CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃ + NO -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + NO ₂	1.0E-14
CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃ + NO ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + NO ₃	1.0E-15
CH ₂ =CHC(OO.)CH ₃ + H ₂ O -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + H ₂ O ₂	6.0E-18*H2O
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.)	
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.60
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (OOH)	KRO2HO2*0.74
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (O.)	2.00E-12*0.6*RO2
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (OH)	2.00E-12*0.2*RO2
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ =CHCOCHO	2.00E-12*0.2*RO2
CH ₂ =CHCOCH ₂ (O.) -> CH ₂ O + CH ₂ =CHCO(OO.)	KDEC
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OOH) + hv -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OOH) + hv -> CH ₂ O + HO + CH ₂ =CHCO(OO.)	J24
HO + CH ₂ =CHCOCH ₂ (OOH) -> CH ₂ =CHCOCHO + HO	2.55E-11
HO + CH ₂ =CHCOCH ₂ (OOH) -> CH ₂ =CHCOCH ₂ (OO.)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₂ =CHCOCH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ O + HO ₂ + CH ₂ (OH)CO(OO.) + CO	J24
HO + CH ₂ =CHCOCH ₂ (OH) -> CH ₂ =CHCOCHO + HO ₂	1.95E-11
CH ₂ =CHCOCHO + hv -> HO ₂ + CO + CH ₂ =CHCO(OO.)	J34
HO + CH ₂ =CHCOCHO -> CO + CH ₂ =CHCO(OO.)	2.95E-11
NO ₃ + CH ₂ =CHCOCHO -> CO + CH ₂ =CHCO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL
CH ₂ =CHCO(OO.)	
CH ₂ =CHCO(OO.) + NO -> HO ₂ + CO + CH ₂ O + NO ₂	KRO2NO*2.7

CH ₂ =CHCO(OO.) + NO ₃ -> HO ₂ + CO + CH ₂ O + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ =CHCO(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ =CHCO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₂ =CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ =CHCO(OOH)	KAPHO2*0.71
CH ₂ =CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ =CHCO(OH) + O ₃	KAPHO2*0.29
CH ₂ =CHCO(OO.) + RO ₂ -> HO ₂ + CO + CH ₂ O	5.00E-12*0.7*RO2
CH ₂ =CHCO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH ₂ =CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ =CHCO(OO.) + NO ₂	KBPAN
HO + CH ₂ =CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ =CHCO(OO.) + NO ₂	8.63E-12
HO + CH ₂ =CHCO(OOH) -> CH ₂ =CHCO(OO.)	1.22E-11
CH ₂ =CHCO(OOH) + hv -> HO ₂ + CO + CH ₂ O + HO	J41
HO + CH ₂ =CHCO(OH) -> HO ₂ + CO + CH ₂ O	8.66E-12
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CO(OH) -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O	1.51E-11
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂ + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.9
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ =CHC(ONO ₂)(CH ₃)CH ₂ (OH)	KRO2NO*0.51*0.1
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ =CHC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂	1.60E-13*0.7*RO2
CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ =CHC(CH ₃)(OH)CH ₂ (OH)	1.60E-13*0.3*RO2
CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂ -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + CH ₂ O + HO ₂	KDEC
HO + CH ₂ =CHC(ONO ₂)(CH ₃)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =CHCOCH ₃ + CH ₂ O + NO ₂	3.55E-11
CH ₂ =CHC(ONO ₂)(CH ₃)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂ + NO ₂	J55
HO + CH ₂ =CHC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =CHC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	4.20E-11
CH ₂ =CHC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂ + HO	J41
HO + CH ₂ =CHC(CH ₃)(OH)CH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH=CH ₂	3.85E-11
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH)	
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.9
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(ONO ₂)CH ₂ (OH)	KRO2NO*0.51*0.1
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(OOH)CH ₂ (OH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH)	1.40E-12*0.6*RO2
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH)	1.40E-12*0.2*RO2
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OO.)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH)	1.40E-12*0.2*RO2
CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =C(CH ₃)CHO + CH ₂ O + HO ₂	KDEC
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH(ONO ₂)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH) + NO ₂	6.10E-11
CH ₂ =C(CH ₃)CH(ONO ₂)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH) + NO ₂	J54
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH(OOH)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH) + HO	1.07E-10
CH ₂ =C(CH ₃)CH(OOH)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ =C(CH ₃)CH(O.)CH ₂ (OH) + HO	J41
HO + CH ₂ =C(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH) -> CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH) + HO ₂	7.38E-11
CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH) + hv -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ O + CH ₂ (OH)CO(OO.)	J24
HO + CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	3.81E-11
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.)	
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.9
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂)	KRO2NO*0.51*0.1
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OOH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.)	1.30E-12*0.6*RO2
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO ₂	8.4E+10*EXP(-3523/TEMP)
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	8.91E-11
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	J53
HO + CH ₂ (OOH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO	1.07E-10
CH ₂ (OOH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO	J41
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.)	
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.948
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂)	KRO2NO*0.51*0.052
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OOH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.)	1.30E-12*0.6*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + O ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + HO ₂	3.7E-14*EXP(-460/TEMP)*O2
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂) ->	8.55E-11
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + NO ₂	

HO + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO -> CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	4.52E-11*0.52
NO ₃ + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL
O ₃ + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + [CHOCHO]*	2.40E-17*0.5
O ₃ + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO -> [CH ₂ (OH)C(CH ₃)OO]* + CHOCHO	2.40E-17*0.5
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO*2.7
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₃ -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OOH)	KAPHO2*0.71
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OH) + O ₃	KAPHO2*0.29
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + RO ₂ -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + HO ₂ + CO	5.00E-12*0.7*RO2
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂	KBPAN
HO + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂	2.52E-11
HO + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OOH) -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OO.)	2.88E-11
CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OOH) + hv -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CO + HO ₂ + HO	J41
HO + CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCO(OH) -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CO + HO ₂	2.52E-11
CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	
CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO ₂	J19
CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CH ₃ CO(OO.) + HO ₂ + CO + CH ₂ (OH)CHO	J18
HO + CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	4.52E-11*0.48
HO + CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO	4.52E-11*0.52
NO ₃ + CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HNO ₃	KNO3AL
O ₃ + CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CH ₃ COCHO + [CH ₂ (OH)CHOO]*	2.40E-17*0.5
O ₃ + CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> [CHOC(CH ₃)OO]* + CH ₂ (OH)CHO	2.40E-17*0.5
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ (OH)CHO + NO ₂	KRO2NO*2.7
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂ -> CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OONO ₂)	KFPAN
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ (OH)CHO + NO ₂	KRO2NO3
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OOH)	KAPHO2*0.71
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OH) + O ₃	KAPHO2*0.29
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ (OH)CHO	5.00E-12*0.7*RO2
CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OONO ₂) -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	KBPAN
HO + CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OONO ₂) -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	2.52E-11
HO + CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OOH) -> CO(OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	2.88E-11
CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OOH) + hv -> CH ₂ (OH)CHO + CH ₃ CO(OO.) + HO	J41
HO + CH ₂ (OH)CH=C(CH ₃)CO(OH) -> CH ₃ CO(OO.) + CH ₂ (OH)CHO	2.52E-11
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.9
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	KRO2NO*0.51*0.1
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ (OOH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.6*RO2
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + RO ₂ -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (OO.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)C(CH ₃)=CHCHO + HO ₂	8.4E+10*EXP(-3523/TEMP)
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	8.91E-11
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + NO ₂	J53
HO + CH ₂ (OOH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) -> CHOC(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO	1.07E-10
CH ₂ (OOH)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (O.)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH) + HO	J41
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.)	
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.948
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂)	KRO2NO*0.51*0.052
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OOH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.)	1.30E-12*0.6*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OH)	1.30E-12*0.2*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + O ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + HO ₂	3.7E-14*EXP(-460/TEMP)*O2
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂) ->	8.55E-11
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + NO ₂	

CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (ONO ₂) + hv -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + NO ₂	J53*2.0
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OOH) -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + HO	1.03E-10
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (OOH) + hv -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO + hv -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CO + CO + HO ₂ + HO ₂	J18
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.)	4.16E-11*0.48
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO -> CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂)	4.16E-11*0.52
NO ₃ + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL
O ₃ + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + [CHOCHOO]*	2.40E-17*0.5
O ₃ + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCHO -> [CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)OO]* + CHOCHO	2.40E-17*0.5
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO*2.7
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₃ -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CO + HO ₂ + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OOH)	KAPHO2*0.71
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OH) + O ₃	KAPHO2*0.29
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + RO ₂ -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + HO ₂ + CO	5.00E-12*0.7*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂	KBPAN
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OONO ₂) -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.) + NO ₂	2.16E-11
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OOH) -> CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OO.)	2.52E-11
CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OOH) + hv -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CO + HO ₂ + HO	J41
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(CH ₃)=CHCO(OH) -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CO + HO ₂	2.16E-11
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂)	
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + NO -> CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + NO ₂	KRO2NO*0.51
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + NO ₃ -> CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + NO ₂	KRO2NO3
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO	KRO2HO2*0.82
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + RO ₂ -> CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂)	9.20E-14*0.7*RO2
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)C(OH)(CH ₃)CH(OH)CHO	9.20E-14*0.3*RO2
CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) -> CH ₃ COCH ₂ (ONO ₂) + CHOCHO + HO ₂	KDEC
CH ₂ (ONO ₂)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO + hv -> CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂) + HO	J41
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂)	2.81E-11
HO + CH ₂ (ONO ₂)C(OH)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CHOCH(OH)C(O.)(CH ₃)CH ₂ (ONO ₂)	2.69E-11
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO	
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO + NO -> CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO*0.51
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO + NO ₃ -> CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CH(OH)C(OOH)(CH ₃)CHO	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO + RO ₂ -> CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH)	9.20E-14*0.7*RO2
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH(OH)C(OH)(CH ₃)CHO	9.20E-14*0.3*RO2
CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH) -> CH ₃ COCHO + CH ₂ (OH)CHO + HO ₂	KDEC
CH ₂ (OH)CH(OH)C(OOH)(CH ₃)CHO + hv -> CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH) + HO	J41
HO + CH ₂ (OH)CH(OH)C(OOH)(CH ₃)CHO -> CH ₂ (OH)CH(OH)C(OO.)(CH ₃)CHO	3.16E-11
HO + CH ₂ (OH)CH(OH)C(OH)(CH ₃)CHO -> CHOC(O.)(CH ₃)CH(OH)CH ₂ (OH)	3.04E-11
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.981
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO -> CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO*0.51*0.019

CH ₂ (OH)C(OONO ₂)(CH ₃)CH(OH)CHO	
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO + NO ₂	KRO2NO3
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO	KRO2HO2*0.82
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO	9.20E-14*0.7*RO2
CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)C(OH)(CH ₃)CH(OH)CHO	9.20E-14*0.3*RO2
CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CHOCHO + HO ₂	KDEC
HO + CH ₂ (OH)C(OONO ₂)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CH ₃ COCHO + HO ₂	2.32E-11
CH ₂ (OH)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO + hv -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO + HO	J41
HO + CH ₂ (OH)C(OOH)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CHOCH(OH)C(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	3.16E-11
HO + CH ₂ (OH)C(OH)(CH ₃)CH(OH)CHO -> CH ₂ (OH)C(O.)(CH ₃)CH(OH)CHO	3.04E-11
CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	
CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO -> CH ₂ (OH)COC(O.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO*0.51
CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)COC(O.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + NO ₂	KRO2NO3
CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)COC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH)	KRO2HO2*0.82
CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)COC(O.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	9.20E-14*RO2
CH ₂ (OH)COC(O.)(CH ₃)CH ₂ (OH) -> CH ₃ COCH ₂ (OH) + CH ₂ (OH)CO(OO.)	KDEC
HO + CH ₂ (OH)COC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH) -> CH ₂ (OH)COC(OO.)(CH ₃)CH ₂ (OH)	9.70E-12
CH ₂ (OH)COC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (OH)COC(O.)(CH ₃)CH ₂ (OH) + HO	J41
CH ₂ (OH)COC(OOH)(CH ₃)CH ₂ (OH) + hv -> CH ₂ (OH)CO(OO.) + CH ₃ COCH ₂ (OH) + HO	J22
CHOCHO	
CHOCHO + hv -> CO + CO + H ₂	J31
CHOCHO + hv -> CH ₂ O + CO	J32
CHOCHO + hv -> CO + CO + HO ₂ + HO ₂	J33
HO + CHOCHO -> CO + CO + HO ₂	1.14E-11*0.6
HO + CHOCHO -> CHOCO(OO.)	1.14E-11*0.4
NO ₃ + CHOCHO -> CO + CO + HO ₂ + HNO ₃	KNO3AL*0.6
NO ₃ + CHOCHO -> CHOCO(OO.) + HNO ₃	KNO3AL*0.4
CHOCO(OO.) + NO -> HO ₂ + CO + NO ₂	KRO2NO*2.7
CHOCO(OO.) + NO ₂ -> CO(OONO ₂)CHO	KFPAN
CHOCO(OO.) + NO ₃ -> HO ₂ + CO + NO ₂	KRO2NO3
CHOCO(OO.) + HO ₂ -> CO(OOH)CHO	KAPHO2*0.71
CHOCO(OO.) + HO ₂ -> CO(OH)CHO + O ₃	KAPHO2*0.29
CHOCO(OO.) + RO ₂ -> CO + HO ₂	5.00E-12*0.7*RO2
CHOCO(OO.) + RO ₂ -> CO(OH)CHO	5.00E-12*0.3*RO2
CO(OONO ₂)CHO -> CHOCO(OO.) + NO ₂	KBPAN
HO + CO(OONO ₂)CHO -> CHOCO(OO.) + NO ₂	1.22E-11
HO + CO(OOH)CHO -> CHOCO(OO.)	1.58E-11
CO(OOH)CHO + hv -> HO ₂ + CO + HO	J41
HO + CO(OH)CHO -> CO + HO ₂	1.23E-11
[CH ₂ (OH)CHOO]*	
[CH ₂ (OH)CHOO]* -> CH ₂ (OH)CH(OO.)	KDEC*0.11
[CH ₂ (OH)CHOO]* -> HO + HO ₂ + CO + CH ₂ O	KDEC*0.89
CH ₂ (OH)CH(OO.) + SO ₂ -> CH ₂ (OH)CHO + SO ₃	7.0E-14
CH ₂ (OH)CH(OO.) + CO -> CH ₂ (OH)CHO	1.2E-15
CH ₂ (OH)CH(OO.) + NO -> CH ₂ (OH)CHO + NO ₂	1.0E-14
CH ₂ (OH)CH(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ (OH)CHO + NO ₃	1.0E-15
CH ₂ (OH)CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₂ (OH)CHO + H ₂ O ₂	6.0E-18*H2O
CH ₂ (OH)CH(OO.) + H ₂ O -> CH ₂ (OH)CO(OH)	1.0E-17*H2O
[CHOCHOO]*	
[CHOCHOO]* -> CHOCH(OO.)	KDEC*0.11

[CHOCHO]* -> HO + HO2 + CO + CO	KDEC*0.89
CHOCH(OO.) + SO2 -> CHOCHO + SO3	7.0E-14
CHOCH(OO.) + CO -> CHOCHO	1.2E-15
CHOCH(OO.) + NO -> CHOCHO + NO2	1.0E-14
CHOCH(OO.) + NO2 -> CHOCHO + NO3	1.0E-15
CHOCH(OO.) + H2O -> CHOCHO + H2O2	6.0E-18*H2O
CHOCH(OO.) + H2O -> CO(OH)CHO	1.0E-17*H2O
[CH2(OH)C(CH3)OO]*	
[CH2(OH)C(CH3)OO]* -> CH2(OH)C.(CH3)(OO.)	KDEC*0.11
[CH2(OH)C(CH3)OO]* -> HO + HO2 + CH3COCHO	KDEC*0.89
CH2(OH)C.(CH3)(OO.) + SO2 -> CH3COCH2(OH) + SO3	7.0E-14
CH2(OH)C.(CH3)(OO.) + CO -> CH3COCH2(OH)	1.2E-15
CH2(OH)C.(CH3)(OO.) + NO -> CH3COCH2(OH) + NO2	1.0E-14
CH2(OH)C.(CH3)(OO.) + NO2 -> CH3COCH2(OH) + NO3	1.0E-15
CH2(OH)C.(CH3)(OO.) + H2O -> CH3COCH2(OH) + H2O2	6.0E-18*H2O
[CH2(ONO2)C(CH3)OO]*	
[CH2(ONO2)C(CH3)OO]* -> CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.)	KDEC*0.11
[CH2(ONO2)C(CH3)OO]* -> HO + NO2 + CH3COCHO	KDEC*0.89
CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.) + SO2 -> CH3COCH2(ONO2) + SO3	7.0E-14
CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.) + CO -> CH3COCH2(ONO2)	1.2E-15
CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.) + NO -> CH3COCH2(ONO2) + NO2	1.0E-14
CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.) + NO2 -> CH3COCH2(ONO2) + NO3	1.0E-15
CH2(ONO2)C.(CH3)(OO.) + H2O -> CH3COCH2(ONO2) + H2O2	6.0E-18*H2O
CH2=C(CH3)CHO	
CH2=C(CH3)CHO + hv -> CH2=C(CH3)CO(OO.) + HO2	J19
CH2=C(CH3)CHO + hv -> CH3CO(OO.) + CH2O + CO + HO2	J18
HO + CH2=C(CH3)CHO -> CH2=C(CH3)CO(OO.)	1.86E-11*EXP(175/TEMP)*0.57
HO + CH2=C(CH3)CHO -> CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO	1.86E-11*EXP(175/TEMP)*0.43
NO3 + CH2=C(CH3)CHO -> CH2=C(CH3)CO(OO.) + HNO3	KNO3AL
O3 + CH2=C(CH3)CHO -> [CH2OO]* + CH3COCHO	1.36E-15*EXP(-2112/TEMP)*0.5
O3 + CH2=C(CH3)CHO -> CH2O + [CHOC(CH3)OO]*	1.36E-15*EXP(-2112/TEMP)*0.5
CH2=C(CH3)CO(OO.) + NO -> CH3CO(OO.) + CH2O + NO2	KRO2NO*2.7
CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO + NO -> CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO + NO2	KRO2NO*0.60
CH2=C(CH3)CO(OO.) + NO3 -> CH3CO(OO.) + CH2O + NO2	KRO2NO3
CH2=C(CH3)CO(OO.) + NO2 -> CH2=C(CH3)CO(OONO2)	KFPAN
CH2=C(CH3)CO(OO.) + HO2 -> CH2=C(CH3)CO(OOH)	KAPHO2*0.71
CH2=C(CH3)CO(OO.) + HO2 -> CH2=C(CH3)CO(OH) + O3	KAPHO2*0.29
CH2=C(CH3)CO(OO.) + RO2 -> CH3CO(OO.) + CH2O	5.00E-12*0.7*RO2
CH2=C(CH3)CO(OO.) + RO2 -> CH2=C(CH3)CO(OH)	5.00E-12*0.3*RO2
CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO + NO3 -> CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO + NO2	KRO2NO3
CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO + HO2 -> CH2(OH)C(OOH)(CH3)CHO	KRO2HO2*0.74
CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO + RO2 -> CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO	9.20E-14*0.7*RO2
CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO + RO2 -> CH2(OH)C(OH)(CH3)CHO	9.20E-14*0.3*RO2
CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO -> CH3COCH2(OH) + CH2O + HO2	KDEC
CH2=C(CH3)CO(OONO2) -> CH2=C(CH3)CO(OO.) + NO2	KBPAN
HO + CH2=C(CH3)CO(OONO2) -> CH2=C(CH3)CO(OO.) + NO2	3.60E-12
HO + CH2=C(CH3)CO(OOH) -> CH2=C(CH3)CO(OO.)	1.87E-11
CH2=C(CH3)CO(OOH) + hv -> CH3CO(OO.) + CH2O + HO	J41
CH2(OH)C(OOH)(CH3)CHO + hv -> CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO + HO	J41
CH2(OH)C(OOH)(CH3)CHO + hv -> CH3COCH2(OH) + CO + HO2 + HO	J17
HO + CH2(OH)C(OOH)(CH3)CHO -> CH2(OH)C(OO.)(CH3)CHO	2.82E-11
HO + CH2(OH)C(OH)(CH3)CHO -> CH2(OH)C(O.)(CH3)CHO	2.46E-11
CH2(OH)C(OH)(CH3)CHO + hv -> CH3COCH2(OH) + CO + HO2 + HO2	J17
[CHOC(CH3)OO]*	
[CHOC(CH3)OO]* -> CH3C.(OO.)CHO	KDEC*0.18
[CHOC(CH3)OO]* -> HO + CO + CH3CO(OO.)	KDEC*0.82
CH3C.(OO.)CHO + SO2 -> CH3COCHO + SO3	7.0E-14
CH3C.(OO.)CHO + CO -> CH3COCHO	1.2E-15
CH3C.(OO.)CHO + NO -> CH3COCHO + NO2	1.0E-14
CH3C.(OO.)CHO + NO2 -> CH3COCHO + NO3	1.0E-15

CH3C.(OO.)CHO + H2O -> CH3COCHO + H2O2	6.0E-18*H2O
[CHOC(CH3)OO]*	
[CHOC(CH3)OO]* -> CH3C.(OO.)CHO	KDEC*0.11
[CHOC(CH3)OO]* -> HO + CO + CH3CO(OO.)	KDEC*0.89
[CH2OO]*	
[CH2OO]* -> CH2.(OO.)	KDEC*0.18
[CH2OO]* -> HO2 + CO + HO	KDEC*0.82
CH2=CHCOCH3	
CH2=CHCOCH3 + hv -> CH3CH=CH2 + CO	J23
CH2=CHCOCH3 + hv -> CH3CO(OO.) + CH2O + CO + HO2	J24
HO + CH2=CHCOCH3 -> CH3COCH(OH)CH2(OO.)	4.13E-12*EXP(452/TEMP)*0.3
HO + CH2=CHCOCH3 -> CH3COCH(OO.)CH2(OH)	4.13E-12*EXP(452/TEMP)*0.7
O3 + CH2=CHCOCH3 -> CH3COCHO + [CH2OO]*	7.51E-16*EXP(-1521/TEMP)*0.5
O3 + CH2=CHCOCH3 -> [CH3COCHO]* + CH2O	7.51E-16*EXP(-1521/TEMP)*0.5
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + NO -> CH3COCH(OH)CH2(O.) + NO2	KRO2NO*0.60*0.983
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + NO -> CH3COCH(OH)CH2(ONO2)	KRO2NO*0.60*0.017
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + NO3 -> CH3COCH(OH)CH2(O.) + NO2	KRO2NO3
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + HO2 -> CH3COCH(OH)CH2(OOH)	KRO2HO2*0.74
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + RO2 -> CH3COCH(OH)CH2(O.)	2.00E-12*0.6*RO2
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + RO2 -> CH2(OH)CH(OH)COCH3	2.00E-12*0.2*RO2
CH3COCH(OH)CH2(OO.) + RO2 -> CH3COCH(OH)CHO	2.00E-12*0.2*RO2
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + NO -> CH3COCH(O.)CH2(OH) + NO2	KRO2NO*0.60
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + NO3 -> CH3COCH(O.)CH2(OH) + NO2	KRO2NO3
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + HO2 -> CH3COCH(OOH)CH2(OH)	KRO2HO2*0.74
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + RO2 -> CH3COCH(O.)CH2(OH)	8.80E-13*0.6*RO2
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + RO2 -> CH2(OH)CH(OH)COCH3	8.80E-13*0.2*RO2
CH3COCH(OO.)CH2(OH) + RO2 -> CH2(OH)COCOCH3	8.80E-13*0.2*RO2
CH3COCH(OH)CH2(O.) -> CH3COCHO + CH2O + HO2	KDEC
CH3COCH(O.)CH2(OH) -> CH3CO(OO.) + CH2(OH)CHO	KDEC
HO + CH3COCH(OH)CH2(ONO2) -> CH3COCH(OH)CHO + NO2	2.23E-12
HO + CH3COCH(OH)CH2(OOH) -> CH3COCH(OH)CHO + HO	5.77E-11
CH3COCH(OH)CH2(OOH) + hv -> CH3COCH(OH)CH2(O.) + HO	J41
HO + CH3COCH(OOH)CH2(OH) -> CH2(OH)COCOCH3 + HO	3.95E-11
CH3COCH(OOH)CH2(OH) + hv -> CH3COCH(O.)CH2(OH) + HO	J41
CH2(OH)CH(OH)COCH3	
HO + CH2(OH)CH(OH)COCH3 -> CH2(OH)COCOCH3 + HO2	1.88E-11
CH2(OH)CH(OH)COCH3 + hv -> CH3CO(OO.) + CH2(OH)CHO + HO2	J22
HO + CH2(OH)COCOCH3 -> CH3COCOCHO + HO2	2.31E-12
CH2(OH)COCOCH3 + hv -> CH3CO(OO.) + CH2(OH)CO(OO.)	J35
HO + CH3COCOCHO -> CH3CO(OO.) + CO + CO	1.23E-11
NO3 + CH3COCOCHO -> CH3CO(OO.) + CO + CO + HNO3	KNO3AL
CH3COCH(OH)CHO	
CH3COCH(OH)CHO + hv -> CH3COCHO + CO + HO2 + HO2	J15
HO + CH3COCH(OH)CHO -> CH3COCH(OH)CO(OO.)	2.45E-11
NO3 + CH3COCH(OH)CHO -> CH3COCH(OH)CO(OO.) + HNO3	KNO3AL
CH3COCH(OH)CO(OO.) + NO -> CH3COCHO + HO2 + NO2	KRO2NO*2.7
CH3COCH(OH)CO(OO.) + NO2 -> CH3COCH(OH)CO(OONO2)	KFPAN
CH3COCH(OH)CO(OO.) + NO3 -> CH3COCHO + HO2 + NO2	KRO2NO3
CH3COCH(OH)CO(OO.) + HO2 -> CH3COCH(OH)CO(OOH)	KAPHO2
CH3COCH(OH)CO(OO.) + RO2 -> CH3COCHO + HO2	5.00E-12*RO2
CH3COCH(OH)CO(OONO2) -> CH3COCH(OH)CO(OO.) + NO2	KBPAN
HO + CH3COCH(OH)CO(OONO2) -> CH3COCH(OH)CO(OO.) + NO2	3.74E-12
HO + CH3COCH(OH)CO(OOH) -> CH3COCH(OH)CO(OO.)	7.34E-12
CH3COCH(OH)CO(OOH) + hv -> CH3COCHO + HO2 + HO	J41
CH3COCH(OH)CO(OOH) + hv -> CH3CO(OO.) + HO2 + CO(OOH)CHO	J22
[CH3COCHO]*	
[CH3COCHO]* -> CH3COCH.(OO.)	KDEC*0.24
[CH3COCHO]* -> HO + CO + CH3CO(OO.)	KDEC*0.36
CH3COCH.(OO.) + SO2 -> CH3COCHO + SO3	7.0E-14
CH3COCH.(OO.) + CO -> CH3COCHO	1.2E-15

CH ₃ COCH(OO.) + NO -> CH ₃ COCHO + NO ₂	1.0E-14
CH ₃ COCH(OO.) + NO ₂ -> CH ₃ COCHO + NO ₃	1.0E-15
CH ₃ COCH(OO.) + H ₂ O -> CH ₃ COCHO + H ₂ O ₂	6.0E-18*H ₂ O
CH ₃ COCH(OO.) + H ₂ O -> CH ₃ COCO(OH)	1.0E-17*H ₂ O
CH ₃ COCO(OH) + hv -> CH ₃ CO(OO.) + HO ₂	J22
HO + CH ₃ COCO(OH) -> CH ₃ CO(OO.)	8.0E-13
CH₂(OH)CHO	
CH ₂ (OH)CHO + HO -> CH ₂ (OH)CO(OO.)	7.92E-12
CH ₂ (OH)CHO + HO -> CHOCHO + HO ₂	1.98E-12
CH ₂ (OH)CHO + hv -> HO ₂ + CH ₂ O + HO ₂ + CO	J15
CH ₂ (OH)CHO + NO ₃ -> CH ₂ (OH)CO(OO.) + HNO ₃	KNO ₃ AL
CH ₂ (OH)CO(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ (OH)CO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₂ (OH)CO(OO.) + NO -> NO ₂ + HO ₂ + CH ₂ O	KRO ₂ NO*2.70
CH ₂ (OH)CO(OO.) + NO ₃ -> NO ₂ + HO ₂ + CH ₂ O	KRO ₂ NO ₃
CH ₂ (OH)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CO(OOH)	KAPHO ₂ *0.71
CH ₂ (OH)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CO(OH) + O ₃	KAPHO ₂ *0.29
CH ₂ (OH)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ O + HO ₂	5.00E-12*0.7*RO ₂
CH ₂ (OH)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CO(OH)	5.00E-12*0.3*RO ₂
CH ₂ (OH)CO(OONO ₂) -> CH ₂ (OH)CO(OO.) + NO ₂	KBPAN
CH ₂ (OH)CO(OH) + HO -> CH ₂ O + HO ₂	3.00E-12
CH ₂ (OH)CO(OOH) + hv -> CH ₂ O + HO ₂ + HO	J41
CH ₂ (OH)CO(OOH) + HO -> CH ₂ (OH)CO(OO.)	5.80E-12

ETHENE	
CH ₂ =CH ₂ + HO -> CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.)	KMT15
CH ₂ =CH ₂ + O ₃ -> CH ₂ O + [CH ₂ OO]*	1.20E-14*EXP(-2633/TEMP)
CH ₂ =CH ₂ + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.)	2.10E-16
[CH₂OO]*	
[CH ₂ OO]* -> CH ₂ (OO.)	KDEC*0.37
[CH ₂ OO]* -> HO ₂ + CO + HO	KDEC*0.12
[CH ₂ OO]* -> CO	KDEC*0.51
CH₂(OH)CH₂(OO.)	
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO ₂ NO*0.995
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (OH)CH ₂ (ONO ₂)	KRO ₂ NO*0.005
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ (OH)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO ₂ NO ₃
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (OH)CH ₂ (OOH)	2.03E-13*EXP(1250/TEMP)
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH ₂ (O.)	2.00E-12*0.6*RO ₂
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	2.00E-12*0.2*RO ₂
CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CHO	2.00E-12*0.2*RO ₂
CH ₂ (OH)CH ₂ (O.) -> HO ₂ + CH ₂ O + CH ₂ O	9.50E+13*EXP(-5988/TEMP)
CH ₂ (OH)CH ₂ (O.) + O ₂ -> HO ₂ + CH ₂ (OH)CHO	6.00E-14*EXP(-550/TEMP)*O ₂
CH ₂ (OH)CH ₂ (OOH) + hv -> CH ₂ (OH)CH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₂ (OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₂ (OH)CH ₂ (OO.)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₂ (OH)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₂ (OH)CHO + HO	1.77E-11
CH ₂ (OH)CH ₂ (OH) + HO -> CH ₂ (OH)CHO + HO ₂	7.70E-12
CH₂(ONO₂)CH₂(OO.)	
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + NO -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO ₂ NO
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OOH)	KRO ₂ HO ₂ *0.49
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.) + NO ₂	KRO ₂ NO ₃
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.)	6.00E-13*0.6*RO ₂
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (OH)CH ₂ (ONO ₂)	6.00E-13*0.2*RO ₂
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.) + RO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CHO	6.00E-13*0.2*RO ₂
CH ₂ (OH)CH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₂ (OH)CHO + NO ₂	1.09E-12
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.) -> CH ₂ (ONO ₂)CHO + HO ₂	KALKOXY
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.) -> NO ₂ + CH ₂ O + CH ₂ O	7.00E+03
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OOH) + hv -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (O.) + HO	J41
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OO.)	1.90E-12*EXP(190/TEMP)
CH ₂ (ONO ₂)CH ₂ (OOH) + HO -> CH ₂ (ONO ₂)CHO + HO	3.47E-12
CH ₂ (ONO ₂)CHO + hv -> NO ₂ + CHOCH ₂ (O.)	J56
CH ₂ (ONO ₂)CHO + hv -> HO ₂ + CO + CH ₂ O + NO ₂	J57

CH ₂ (ONO ₂)CHO + HO -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.)	4.95E-12
CH ₂ (ONO ₂)CHO + NO ₃ -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + HNO ₃	KNO ₃ AL
CHOCH ₂ (O.) -> CH ₂ O + CO + HO ₂	KDEC
CH₂(ONO₂)CO(OO.)	
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + NO -> CH ₂ O + NO ₂ + NO ₂	KRO ₂ NO*2.70
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + NO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OONO ₂)	KFPAN
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + NO ₃ -> CH ₂ O + NO ₂ + NO ₂	KRO ₂ NO ₃
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + HO ₂ -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OOH)	KAPHO ₂ *0.71
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + HO ₂ -> CO(OH)CH ₂ (ONO ₂) + O ₃	KAPHO ₂ *0.29
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + RO ₂ -> CH ₂ O + NO ₂	5.00E-12*0.7*RO ₂
CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + RO ₂ -> CO(OH)CH ₂ (ONO ₂)	5.00E-12*0.3*RO ₂
CH ₂ (ONO ₂)CO(OONO ₂) -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + NO ₂	KBPAN
CH ₂ (ONO ₂)CO(OONO ₂) + HO -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.) + NO ₂	1.15E-13
CH ₂ (ONO ₂)CO(OOH) + hv -> CH ₂ O + NO ₂ + HO	J41
CH ₂ (ONO ₂)CO(OOH) + HO -> CH ₂ (ONO ₂)CO(OO.)	3.71E-12
CO(OH)CH ₂ (ONO ₂) + HO -> CH ₂ O + NO ₂	1.51E-13

Photodissociations :

J13 CH₃CHO -> CH₃O₂ + HO₂ + CO
 J14 C₂H₅CHO -> C₂H₅O₂ + HO₂ + CO
 J15 C₃H₇CHO -> nC₃H₇O₂ + CO + HO₂
 J16 C₃H₇CHO -> CH₃CHO + C₂H₄
 J17 CH₃CH(CH₃)CHO -> CH₃CH(CH₃)C(OO.) + HO₂ + CO
 J18 CH₂=C(CH₃)CHO -> CH₃CO₃ + HCHO + CO + HO₂
 J19 CH₂=C(CH₃)CHO -> CH₂=C(CH₃)CO(OO.) + HO₂
 J22 CH₃CH₂COCH₃ -> CH₃CO₃ + C₂H₅O₂
 J23 CH₂=CHCOCH₃ -> C₃H₆ + CO
 J24 CH₂=CHCOCH₃ -> CH₃CO₃ + HCHO + CO + HO₂
 J31 CHOCHO -> CO + CO + H₂
 J32 CHOCHO -> HCHO + CO
 J33 CHOCHO -> CO + CO + HO₂ + HO₂
 J34 CH₃COCHO -> CH₃CO₃ + CO + HO₂
 J35 CH₃COCOCH₃ -> CH₃CO₃ + CH₃CO₃
 J41 CH₃OOH -> CH₃O + OH
 J53 NC₃H₇NO₃ -> NC₃H₇O + NO₂
 J54 IC₃H₇NO₃ -> IC₃H₇O + NO₂
 J55 TC₄H₉NO₃ -> TC₄H₉O + NO₂
 J56 NO -> CH₃COCH₂O + NO₂
 J57 NO -> CH₃CO₃ + HCHO + NO₂

Coefficients de réaction génériques :

KRO₂NO = 4.10E-12*EXP(180./TEMP)
 KRO₂HO₂ = 3.00E-13*EXP(1250./TEMP)
 KAPHO₂ = 4.30E-13*EXP(1040./TEMP)
 KRO₂NO₃ = 2.50E-12
 KNO₃AL = 1.44E-12*EXP(-1862./TEMP)
 KDEC = 1.0E+06
 KALKOXY = 3.70E-14*EXP(-460./TEMP)*O₂
 KALKPXY = 1.80E-14*EXP(-260./TEMP)*O₂
 KFPAN (CH₃CO₃ + NO₂ <=> PAN , etc.)
 KBPAN (CH₃CO₃ + NO₂ <=> PAN)
 KMT15 (C₂H₄ + OH -> HOCH₂CH₂O₂)
 K0 = 7.00E-29*((TEMP/300.)**3.1)*M
 KI = 9.00E-12*((TEMP/300.)**0.0)
 FC = 0.7
 KMT16 (OH + C₃H₆ -> HYPROPO₂, OH + C₃H₆ -> ROPOLO₂)
 K0 = 8.00E-27*((TEMP/300.)**3.1)*M
 KI = 3.00E-11*((TEMP/300.)**0.0)
 FC = 0.5

Liste des figures

Figure 1.1. La forêt boréale.	7
Figure 1.2. Les écosystèmes forestiers du Canada.	8
Figure 1.3. La couverture végétale de la forêt boréale du Canada.	9
Figure 1.4. Feux « Canadiens » dont la superficie excède les 900 hectares (1980-1989) (atlas.gc.ca/legacy/schoolnet/issues/borealnet/g_disturb/firemapf.htm).....	10
Figure 1.5. Nombre de feux et superficie brûlée au Canada (moyenne annuelle) (1900-1995) (Stocks).	11
Figure 1.6. Surface brûlée au Canada (moyenne sur 10 ans), (Stocks, IPCC, 1994).	11
Figure 1.7. La surface brûlée, au Canada, pour les 10 années du XX ^{ème} siècle les plus propices aux feux.	11
Figure 1.8. Part relative (%) des différents feux de biomasse dans les régions tropicales, d'après Andreae (1991).	13
Figure 1.9. Estimation globale annuelle (en pourcent), de la quantité de biomasse brûlée, relativement aux quantités totales brûlées dans le monde, d'après Andreae (1991).	14
Figure 1.10. Représentation schématique des processus d'échanges de masse et de chaleur à la surface : m'' est la vitesse de perte de masse surfacique, Q''_F , est le flux de chaleur provenant de la flamme, et Q''_L représente les pertes de chaleur exprimées comme un flux à travers la surface du combustible.	16
Figure 1.11. Contribution des feux de biomasse au bilan global des principaux gaz à effet de serre (d'après Andreae, 1991).	19
Figure 1.12. Contribution des différents gaz à effet de serre (estimation personnelle à partir de Shine et al. 1999, et de l'IPCC, 1995 (pour les HCFCs et les CFCs))	20
Figure 1.13. Contribution des feux de biomasse à l'effet de serre (estimation personnelle d'après IPCC 95 et Andreae, 1991).	20
Figure 2.14. Chimie atmosphérique locale et régionale à laquelle participent les hydrocarbures (CH ₄ , et RH, avec R radical alkyle, alcène ou aromatique comportant 2 à 10 atomes de carbone), le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote (NO et NO ₂), et l'ammoniac émis par les feux de biomasse. Le symbole hv représente le photon dans le proche ultra violet, d'après Prinn, (1991).	57
Figure 2.15. Schéma de la chimie des composés organiques volatiles(VOC) avec les oxydes d'azote (NO _x). Les RO ₂ [•] représentent les radicaux peroxydes, RO [•] , les radicaux alkoxy, et RC(O)OO [•] , les radicaux acyl peroxyacyl (Seinfeld et Pandis, 1997, références incluses).	57
Figure 2.16. Flux (sur les flèches, en molécules.cm ⁻³ .s ⁻¹) et concentrations (en molécules.cm ⁻³) entre OH [•] et HO ₂ [•] . Calculs simulés dans une masse d'air observée entre 9h00 et 11h30, le 20 mai 1983 à Deuselbach, en Allemagne (Seinfeld et Pandis, 1997, références incluses).....	64
Figure 3.17. Conditions moyennes près du sol et circulation méridienne moyenne. D'après P. Iuoney (1974) et Hann-Süring (1943) pour la pression.	72
Figure 3.18. Circulation moyenne à 500-hPa (environ 5 km d'altitude), du 1er juillet au 13 août 1990. Les flèches représentent les chemins initiaux des masses d'air qui ont atteint les zones de trajets des avions d'ABLE-3B. La zone de montagne qui s'étend de l'Alaska aux montagnes Rocheuses est représentée par la ligne dentelée.	77
Figure 3.19. Zones géographiques d'étude du modèle. Origine des feux repérés pendant la campagne ABLE-3B, et lieux clefs de l'étude.	86
Figure 3.20. Trajectoires inverses calculées au départ de Summit le 9 juillet 1990. Les trajectoires sont numérotées de 1 à 5 et correspondent aux pressions initiales à Summit comprises entre 700 et 300 millibars.	91
Figure 3.21. Champs des vents calculés le 9 juillet 1990 à la pression de 500 millibars.	92
Figure 3.22. Composante E/O du vent (en m.s ⁻¹), des rétro trajectoires du 9 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).	92
Figure 3.23. Composante N/S du vent (en m.s ⁻¹), des rétro trajectoires du 9 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).	93
Figure 3.24. Altitude (en km) des rétro trajectoires du 9 juillet, pour chaque niveau de pression initiale à Summit (700-300 mbars), au cours du transport.	93
Figure 3.25. Trajectoires inverses calculées au départ de Summit le 26 juillet 1990. Les trajectoires sont numérotées de 1 à 5 et correspondent aux pressions initiales à Summit comprises entre 700 et 300 millibars.	94
Figure 3.26. Champs de vent calculés le 26 juillet 1990 à la pression de 500 millibars.	95
Figure 3.27. Composante E/O du vent (en m.s ⁻¹), des rétro trajectoires du 26 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).	95
Figure 3.28. Composante N/S du vent (en m.s ⁻¹), des rétro trajectoires du 26 juillet, au cours du transport, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars).	96
Figure 3.29. Altitudes (en km) des rétro trajectoires, pour chacune des pressions initiales à Summit (700-300 mbars), au cours du transport.	96
Figure 3.30. Couverture nuageuse de l'Alaska, du Canada et du Groenland du mois de Juillet 1990 (données AVHRR de type statistique, moyennées sur 1 mois).	100
Figure 3.31. Valeurs de RH le long du transport des rétro trajectoires le 9 juillet 1990.	102
Figure 3.32. Valeurs de RH le long du transport des rétro trajectoires le 26 juillet 1990.	102

Figure 4.33. Modules composant le modèle de chimie atmosphérique.	110
Figure 4.34. Liste des réactions et des équilibres en phase gazeuse avec les vitesses de réaction et constantes d'équilibre correspondantes.	112
Figure 4.35. Liste des équilibres liquide-gaz avec les constantes de Henry correspondantes, et des équilibres aqueux avec les constantes de dissociation correspondantes (Lelieveld et Crutzen, 1991).	112
Figure 4.36. Liste des réactions en phase aqueuse avec les constantes de vitesse correspondantes (Lelieveld et Crutzen, 1991).	113
Figure 4.37. Mise à l'équilibre de l'acide nitrique, de l'ammoniac et du nitrate d'ammonium aérosol en fonction du temps, dans un panache de feu. Les conditions initiales sont définies par ABLE-3B.	134
Figure 4.38. Evolution temporelle des concentrations des espèces et du pH, pour les conditions de Charlson et Rodhe (1982). Les conditions de calcul sont les suivantes : $T=278$ K, $L=5 \times 10^{-7}$ l d'eau/l d'air, $[CO_2]=340$ ppmv, $[SO_2]=100$ pptv, $[NH_3]=270$ pptv. La concentration en CO_2 gazeux est constante pendant toute la durée de la simulation ($\log[CO_2]_{gaz}=-3,47$). Les concentrations en phase aqueuse sont les concentrations en « espèces totales » - par exemple $[NH_3]_{tot} = [NH_3]_{aq} + [NH_4^+]_{aq}$	142
Figure 4.39. Evolution du pH d'une goutte d'eau lors de la dissolution de gaz atmosphériques. Les conditions de calcul proviennent de Warneck (1986). le calcul (b) fait intervenir une espèce aérosol : NH_4HSO_4 . Elle se dissout instantanément, puis la concentration en ammoniac aqueux se rééquilibre avec l'ammoniac en phase gaz.	144
Figure 5.40. Evolution des concentrations en CO , O_3 , NO , NO_2 , HNO_3 , PAN au cours du vieillissement chimique d'une masse d'air de bruit de fond.	159
Figure 5.41. Evolution des concentrations en CO , O_3 , NO , NO_2 , HNO_3 , PAN au cours du vieillissement chimique d'une masse d'air influencée par un panache de feu.	160
Figure 5.42. Evolution nette (productions-destructions) de l'ozone (%), selon le type de transport.	167
Figure 5.43. Evolution nette (productions-destructions) de CO (%), selon le type de transport modélisé.	170
Figure 5.44. Evolution nette (productions-destructions) des composés azotés (%) calculées au cours des différents transports.	171
Figure 5.45. Evolution nette (productions-destructions) (%) des acides étudiés, calculées dans des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu, suite aux différents transports modélisés.	173
Figure 5.46. Productions et destructions chimiques cumulées de chacun des acides étudiés calculées dans des masses d'air de bruit de fond et des panaches de feu, suite aux différents transports 1 et 3 modélisés.	175
Figure 5.47. Rôle du PAN, de l'acétone, de l'éthène, du propène et de l'isoprène sur la production d'acides carboxyliques.	179
Figure 5.48. Production et destruction chimique cumulées des acides formique et acétique en fonction des composés atmosphériques importants.	181
Figure 5.49. Valeurs des rapports en masse des acides étudiés à la suite de 5 jours de simulations en phase gazeuse (apports par advection constants) en fonction des différents mécanismes chimiques testés.	181
Figure 6.50. BRUIT DE FOND. Courbes théoriques des rapports en masse Fo/Ac, en fonction du pH, du contenu en eau liquide ($0,01-1$ g.m ⁻³), et du transport (transport 1, 2 ou 3). <u>transport 1</u> : pas de ré alimentation des masses d'air pendant le transport // <u>transport 2</u> : ré alimentation des masses d'air pendant les 2 premiers jours du transport // <u>transport 3</u> : ré alimentation des masses d'air tout au long du transport.	199
Figure 6.51. PANACHES DE FEU. Courbes théoriques des rapports en masse Fo/Ac, en fonction du pH, du contenu en eau liquide ($0,01-1$ g.m ⁻³), et du type de transport modélisé (transport 1, 2 ou 3). <u>Transport 1</u> : pas de ré alimentation des masses d'air pendant le transport // <u>transport 2</u> : ré alimentation des masses d'air pendant les 2 premiers jours du transport // <u>transport 3</u> : ré alimentation des masses d'air tout au long du transport.	201
Figure 6.52. PANACHE DE FEU. Courbes théoriques des rapports Fo/Ac et Fo/NH ₃ en fonction de la valeur du pH et résultats du modèle calculés à l'aide de l'étude de sensibilité en fonction de la teneur initiale en ammoniac définie. Pour chacun des contenus en eau liquide, deux courbes théoriques Fo/NH ₃ sont représentées, lesquelles correspondent à deux valeurs initiales intéressantes de la teneur d'ammoniac.	204
Figure 6.53. Constantes de Henry effectives (Winiwarter et al., 1988 à gauche, et Johnson et al., 1996, à droite) de l'acide formique et de l'acide acétique en fonction du pH. Conditions initiales : température = 265 Kelvin, les constantes de dissociation sont celles définies par Wagman et al., (1965) ou Chao et Zwolinsky, (1978).	210
Figure 6.54. Constantes de Henry effectives de l'acide formique et de l'ammoniac (Winiwarter et al., (1988); Johnson et al., (1996)) en fonction du pH. Conditions initiales : température = 262 Kelvin.	211
Figure 6.55. Dérivées du rapport Fo/Ac en fonction du pH, à la température de 262 Kelvin, avec les constantes de Henry de Winiwarter et al., (1988), à gauche et de Johnson et al., (1996), à droite. Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide testés : 0,01 (en noire) -0,1 (en rouge) -1 (en vert) g.m ⁻³	213
Figure 6.56. pHmax pour lesquels les rapports Fo/Ac sont maximums en fonction de la température et des contenus en eau liquide cohérents avec notre étude. Les constantes thermodynamiques utilisées sont celles de Winiwarter et al., (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996), à droite.	213
Figure 6.57. Dérivée du rapport Fo/Ac (facteur f_a) en fonction du pH, dans le cas des constantes de Henry de Winiwarter (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.	214

Figure 6.58. Evolution du rapport Fo/Ac en fonction du contenu en eau liquide, dans le cas des constantes cinétiques de Winiwarter et al. (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : pH = 3 ; température = 262 Kelvin.	215
Figure 6.59. Valeurs du pH pour lequel le rapport Fo/Ac est maximal en fonction du contenu en eau liquide (L), et de la base de données cinétiques utilisée. Conditions initiales : température = 262 Kelvin.	215
Figure 6.60. Dérivée du rapport Fo/NH ₃ (facteur f_b) en fonction du pH, dans le cas des constantes de Henry de Winiwarter (1988) et de Johnson et al. (1996). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.	216
Figure 6.61. Evolution du rapport Fo/NH ₃ (y) en fonction du contenu en eau liquide pour un pH de 5 (fonction croissante) et un pH de 6 (fonction décroissante). Conditions initiales : concentration initiale en ammoniac = 500 ppt, température = 262 Kelvin, constantes cinétiques de Johnson et al. (1996).	217
Figure 6.62. Dérivées de la fonction Fo/Ac avec la température (x) en Kelvin, pour les trois contenus en eau liquide 0,01 (noire), 0,1 (rouge) et 1 (vert) g.m ⁻³ et dans le cas des constantes cinétiques de Winiwarter et al. (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996), à droite. Conditions initiales : pH = 3.	219
Figure 6.63. Variation des rapports Fo/Ac en fonction de la température pour 3 contenus en eau liquide (g.m ⁻³). Conditions initiales : constantes de Henry utilisées = celles de Winiwarter et al. (1988), pH = 4.8 (figure de gauche), et pH = 3 (figure de droite).	219
Figure 6.64. Variation des rapports Fo/Ac en fonction de la température pour 3 contenus en eau liquide (g.m ⁻³). Conditions initiales : constantes de Henry de Johnson et al. (1996), pH = 4.8 (figure de gauche), et pH = 3 (figure de droite).	220
Figure 6.65. Dérivée de la fonction Fo/NH ₃ avec la température (x) en Kelvin, pour un pH de 4, 5.5 et 7, respectivement, de gauche à droite, pour les trois contenus en eau liquide 0,01 (noir), 0,1 (rouge) et 1 (vert) g.m ⁻³ , et dans le cas des constantes cinétiques de Johnson et al., (1996).	221
Figure 6.66. Variation des rapports Fo/NH ₃ en fonction de la température dans le cas des constantes de Henry de Johnson (1996), pour les 3 contenus en eau liquide usuels de cette étude: 0,01 (noir), 0,1 (rouge), 1 (vert) (g.m ⁻³). La figure de gauche est obtenue à l'aide d'un pH de 4, celle du milieu à l'aide d'un pH de 5.5, et celle de droite à l'aide d'un pH de 7. La concentration initiale en ammoniac utilisée est de 50 ppt. Dans le cas de concentrations initiales de 500 et 5000 ppt les courbes sont les mêmes, à un facteur près (facteur 10 dans le cas de 5 000 ppt).	222
Figure 6.67. pH solutions de l'équation (EQ1) en fonction du rapport des concentrations $[HCOOH]_0/[NH_3]_0$. Ces courbes sont tracées dans le cas d'une solubilité selon Johnson et al. (1996), et pour 3 contenus en eau ($0,01-0,1-1$ g.m ⁻³) et 3 températures (255-265-275 Kelvin). Conditions initiales : température = 262 Kelvin, pour la figure de gauche, et $L = ?$, pour la figure de droite.	223
Figure 6.68. Rapports Fo/Ac en masse en fonction du pH selon les conditions initiales définies auparavant à l'aide des données thermodynamiques de Winiwarter et al. (1988), à gauche, et de Johnson et al., (1996). Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide : 0,01 (noir), 0,1 (rouge), et 1 g.m ⁻³ (vert). Conditions initiales : température = 262 Kelvin.	224
Figure 6.69. Rapports Fo/NH ₃ en masse en fonction du pH, pour des concentrations en NH ₃ de 50, 500 et 5000 ppt, de droite à gauche respectivement, et selon les conditions initiales définies auparavant. Les trois courbes correspondent aux trois contenus en eau liquide : 0,01 (noir), 0,1 (rouge), et 1 g.m ⁻³ (vert). Conditions initiales : température = 262 Kelvin, les données cinétiques sont celles de Johnson et al. (1996).	224
Figure 7.70. Schéma simplifié des mécanismes de transferts de masse entre les diverses phases présentes dans les nuages mixtes.	237
Figure 7.71. Caractéristiques chimiques d'une perturbation par un feu de forêt en 1908 d'une couche de glace au Groenland. Adapté de Legrand et al., (1995).	241
Figure 7.72. Evolution des concentrations dans la glace de H_2O_2 , Ca^{2+} , HCHO et NH_4^+ sur une carotte de glace (GRIP) datée à environ 8300 ans avant Jésus Christ. Les grands pics d'ammonium reflètent des apports de feux de forêts. D'après Fuhrer et al., (1993).	242
Figure 7.73. Excès d'ammonium par rapport au bruit de fond en fonction de l'excès de formiate. Les carrés noirs correspondent à la période de 1200 à 1770 A.D., les carrés blancs à la période de 1770 à 1990 A.D. D'après Savarino et Legrand (1998).	243
Figure 7.74. Teneurs d'oxalate et d'ammonium mesurées le long de la carotte de glace de GRIP. Le point noté Y.D. correspond à un événement observé à la profondeur de 1649 m (Petit Age Glaciaire) et montre une relation différente entre l'oxalate et l'ammonium (D'après Legrand et De Angelis, 1995).	247
Figure 7.75. Concentrations d'ammonium en fonction de celles du formiate observées dans tous les échantillons de la carotte de GRIP. La pente de la courbe de régression calculée lorsque les teneurs d'ammonium excèdent 20 ng.g ⁻¹ vaut 0,398. Elle est proche du rapport molaire $NH_4^+/HCOO^-$ de 0,4.	248
Figure 7.76. Enrichissement d'acétate par rapport au bruit de fond en fonction de la teneur d'ammonium mesuré le long de la carotte de glace de GRIP. Les points notés Y.D. correspondent à un événement observé à la profondeur de 1649 m (Younger Dryas, 11,000 B.P.) et montrent une relation différente entre l'acétate et l'ammonium. (D'après Legrand et De Angelis, 1995).	249
Figure 7.77. Teneurs de HCHO en fonction de celles de NH_4^+ , calculées à l'aide des données de Fuhrer et al., (1993).	252

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Estimations des quantités de biomasse brûlée dans les principaux écosystèmes. D'après Cachier, (1992).....	14
Tableau 1.2. Rapport d'émission des principaux gaz réduits dans chacune des phases de combustion. D'après Lobert et al. (1991) (étude en laboratoire).....	18
Tableau 1.3. Les émissions globales des feux de biomasse, et leur contribution aux émissions globales (feux de biomasse inclus) d'après Andreae (1991), et IPCC (1994).....	19
Tableau 1.4. Contribution des émissions des feux tropicaux et des autres feux de biomasse aux émissions globales des feux, d'après Andreae (1991).....	27
Tableau 1.5. Enrichissement des composés chimiques issus de combustions de biomasse tropicale et boréale. ...	29
Tableau 1.6. Rapports d'émission minimums et maximums (moyens) des composés gazeux émis lors de feux de savanes et de forêts tropicales et boréales.....	30
Tableau 1.7. Rapports d'émission moyens (en %) des composés gazeux émis lors des différentes phases de combustion de feux de savanes et de forêts tropicales et boréales.....	31
Tableau 1.8. Facteur d'émission des combustions de biomasse tropicales et boréales.	33
Tableau 1.9. Facteur d'émission des combustions de biomasse tropicales et boréales, d'après D. Borcard (thèse de troisième cycle, références incluses, 1996) (combustion dite mixte). Les données entre parenthèses proviennent de l'article de Lacaux et al. (1995), DECAFE91, et la donnée notée ¹ provient de Gaudichet et al. 1995.	34
Tableau 3.10. Origine et superficie des plus grands feux répertoriés au Canada et en Alaska au cours de l'été 1990 (Shipham et al., 1994).....	87
Tableau 3.11. Influence des panaches de feux boréaux sur l'atmosphère de Summit (Pression entre 300 et 700 millibars). La position géographique des zones 1 et 2 est représentée à l'aide de la figure 2.	88
Tableau 3.12. Sources des masses d'air qui influencent l'atmosphère de Summit (Pressions comprises entre 300 et 700 millibars).....	89
Tableau 3.13. Résultats de l'étude de trajectoires de Kalh et al. (1997), effectuée sur 44 ans.	90
Tableau 3.14. Intervalles des valeurs correspondant aux courbes u et v (en m.s ⁻¹) des Figures 3.22 et 3.23 (9 juillet).....	93
Tableau 3.15. Vitesses maximales des rétro trajectoires du 9 juillet 1990 (en m.s ⁻¹).	93
Tableau 3.16. Valeurs du géopotential correspondant à la figure 3.24.	93
Tableau 3.17. Intervalles des valeurs des courbes u et v (en m.s ⁻¹) des Figures 3.27 et 3.28 (26 juillet 1990).....	96
Tableau 3.18. Vitesses maximales des rétro trajectoires du 26 juillet 1990.....	96
Tableau 3.19. Valeurs du géopotential correspondant à la figure 3.29.	96
Tableau 3.20. Variation de la pression et de l'altitude au cours du transport entre le Nord Canada et le Groenland, pour les huit jours étudiés.	99
Tableau 4.21. Comparaison des pH à l'équilibre de Henry calculés avec le modèle à ceux publiés par Charlson et Rodhe (1982). Les conditions de calcul sont les suivantes : T = 278 K, L = 5×10 ⁻⁷ l d'eau/l d'air, [CO ₂] = 340 ppmv, [SO ₂] = 100 pptv, [NH ₃] = 270 pptv, [H ₂ SO ₄] ^{act} = 370 pptv. Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (supérieurs à 10 secondes).	139
Tableau 4.22. Comparaison des pH à l'équilibre de Henry calculés avec le modèle à ceux publiés par Warneck (1986). Les conditions de calcul sont les suivantes : T = 283 K, L = 1×10 ⁻⁷ ou 1×10 ⁻⁶ l d'eau/l d'air, [CO ₂] = 330 ppmv, [SO ₂] = [NH ₃] = [HNO ₃] = 1 ppbv (lorsque des concentrations différentes sont utilisées pour SO ₂ ou HNO ₃ , elles sont indiquées dans la table). Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (* : supérieurs à 10 secondes, ** : supérieurs à 1 minute).	140
Tableau 4.23. Temps de mise à l'équilibre de Henry des gaz modélisés (en secondes). Les conditions de calcul sont les suivantes : ε = 5.10 ⁻² , T = 283 K, a = 10 ⁻³ cm, Dg = 0,1 cm ² s ⁻¹ , α = 0,1.	142
Tableau 4.24. Comparaison des temps de mise à l'équilibre de Henry théoriques et calculés avec le modèle. Les conditions de calcul sont les suivantes (Warneck, 1986): T=283 K, L=1×10 ⁻⁷ l d'eau/l d'air, [CO ₂]=330 ppmv, [SO ₂]=[NH ₃]=1 ppbv. Les résultats marqués d'une étoile correspondent à des temps de calcul anormalement élevés (supérieurs à 10 secondes).....	143
Tableau 4.25. Comparaison de différents schémas réactionnels en phase gaz. Les 3 premiers correspondent à la Table 1 du paragraphe 3.4. Les premier privilégie la base de données cinétiques de De More et al. (1997), le deuxième privilégie celle de Atkinson et al. (1997). Le troisième est exactement conforme à la Table 1 (qui privilégie De More et al. (1997) sauf pour les réactions G54-55, et G65-66). Le quatrième schéma est celui du modèle MCM2.0, et le dernier reprend ce schéma avec un traitement explicite des réactions entre radicaux peroxy (réactions G43-44, G70-72, et G83-89 de la Table 1).	144
Tableau 4.26. Taux de production des produits obtenus à l'issue des premières étapes de l'oxydation de l'isoprène. HMVK est l'hydroxy-méthyle-vinyle-cétone. Les données des deux premières colonnes proviennent de l'article de Jenkin et al. (1998), Table II. Les résultats des trois dernières colonnes ont été obtenus avec notre modèle.....	146
Tableau 5.27. Incertitude sur les valeurs de la température et de l'humidité relative, à 4km d'altitude, aux hautes latitudes Nord selon la campagne ABLE-3B et les données du CEPMMT.....	153
Tableau 5.28. Concentrations de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse mesurées dans l'atmosphère du Nord Canada (ABLE-3B, 1990).	154

Tableau 5.29. Concentrations de formaldéhyde en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse : revue.	155
Tableau 5.30. Concentrations de peroxyde d'hydrogène en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse : revue.	156
Tableau 5.31. Concentrations d'ammoniac mesurées et calculées à l'aide du modèle en atmosphère de bruit de fond et dans les panaches de feu.	158
Tableau 5.32. Concentrations dans l'atmosphère de bruit de fond après 5 jours de vieillissement chimique. Note : les concentrations initiales et finales en NO ne sont pas directement comparables car la concentration initiale ne représente pas une moyenne diurne.	158
Tableau 5.33. Concentrations dans l'atmosphère influencée par des panaches de feux après 5 jours de vieillissement chimique. Note : les concentrations initiale et finale en NO ne sont pas directement comparables car la concentration initiale ne représente pas une moyenne diurne.	160
Tableau 5.34. Impact des concentrations initiales en PAN, HNO ₃ et NO _x (résultats moyens du 5ème jour de simulation).	161
Tableau 5.35. Impact des concentrations initiales en CO et O ₃ (résultats moyens du 5ème jour de simulation).	162
Tableau 5.36. Impact des concentrations initiales des composés organiques volatils (résultats moyens du 5ème jour de simulation).	163
Tableau 5.37. Impact de la mise à l'équilibre des composés de durée de vie intermédiaire sur les principaux résultats du modèle.	163
Tableau 5.38. Pseudo vitesses de réaction des NMHCs mesurés dans l'atmosphère d'ABLE-3B.	166
Tableau 5.39. Concentrations d'ozone initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	167
Tableau 5.40. Concentrations en radicaux OH [•] calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités (moyennes diurnes pour le 5ème jour simulé).	168
Tableau 5.41. Concentrations en radicaux HO ₂ calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités (moyennes diurnes pour le 5ème jour simulé).	168
Tableau 5.42. Concentrations de H ₂ O ₂ à l'équilibre, déterminées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	169
Tableau 5.43. Concentrations de HCHO calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	170
Tableau 5.44. Concentrations de CO calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	170
Tableau 5.45. Concentrations de NO _x initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	171
Tableau 5.46. Concentrations de HNO ₃ initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	172
Tableau 5.47. Concentrations de PAN initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	172
Tableau 5.48. Concentrations de HCOOH initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	173
Tableau 5.49. Concentrations de CH ₃ COOH initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	173
Tableau 5.50. Concentrations de NH ₃ initiales et calculées à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	176
Tableau 5.51. Rapports en masse initiaux et calculés à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	177
Tableau 5.52. Rapports en masse initiaux et calculés à l'aide du modèle, suite aux différents transports traités.	177
Tableau 5.53. Valeurs de concentrations finales des acides en fonction de différents mécanismes chimiques. Ces valeurs sont celles de la figure 1 ci-dessus.	179
Tableau 5.54. Concentrations (ppb) au Groenland dans les panaches issus de l'Alaska ou de l'Ontario.	182
Tableau 5.55. Concentrations (ppb) au Groenland dans les panaches de feux ré-alimentés ou non. Cas d'un transport 2.	183
Tableau 5.56. Evolution (%) des composés chimiques au cours du transport de panaches issus de petits et de grands feux.	184
Tableau 5.57. Concentrations initiales (ppb, sauf celles annotées ppt) dans le cas de feu respectivement 5, 10 et 100 fois plus grands que les feux "moyens" d'ABLE-3B.	185
Tableau 5.58. Valeurs des rapports (Fo/Ac) initiaux et à la suite de 5 jours de simulation en phase gazeuse, et les concentrations en H ₂ O ₂ , HCHO, NO _x , HNO ₃ , et PAN en fin de simulation, selon la taille du feu.	185
Tableau 5.59. Production et destruction (ppb) de l'acide formique et de l'acide acétique, selon la taille du feu, et à la suite de simulations de 5 jours en phase gazeuse.	185
Tableau 5.60. Concentrations préindustrielles en ppb, et en ppt pour les composés azotés. Les valeurs des composés HNO ₃ , PAN et SO ₂ ont été déterminées à l'aide de Legrand et Mayewski, 1977.	186
Tableau 6.61. Concentrations initiales des acides étudiés en cas de bruit de fond et en cas d'événement de feu de biomasse, en fonction des différents types de transport analysés.	194

Tableau 6.62. Concentrations des aérosols en cas de bruit de fond et d'événement de feu de biomasse déduites des mesures de Gorzelska et al., (1994).	195
Tableau 6.63. BRUIT DE FOND. Résultats du pH et des rapports étudiés issus des transferts de phase, en fonction des différents types de transport traités (contenus en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m ⁻³).	200
Tableau 6.64. BRUIT DE FOND. Résultats issus des transferts de phase, tous types de transports et de contenus en eau confondus.	200
Tableau 6.65. PANACHES DE FEU. Résultats de la valeur du pH et des rapports étudiés issus des transferts de phase, en fonction des différents types de transport traités (contenus en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m ⁻³).	202
Tableau 6.66. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase, tous types de transport et de contenus en eau confondus.	202
Tableau 6.67. Résultats des simulations de transferts de phase, selon le lieu de départ des masses d'air.	205
Tableau 6.68. Résultats des simulations de transferts de phase : influence d'une ré-alimentation des masses d'air sont au cours de leur transport.	205
Tableau 6.69. pH pour lesquels des rapports Fo/NH ₃ prochent de 2,5 en fonction de la concentration initiale d'ammoniac, et le contenu en eau liquide.	225
Tableau 6.70. BRUIT DE FOND. Résultats de la valeur du pH et des rapports étudiés issus de la chimie en phase aqueuse, pour des contenus en eau liquide compris entre 0,01 et 1 g.m ⁻³	227
Tableau 6.71. BRUIT DE FOND. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transports et de contenus en eau confondus.	227
Tableau 6.72. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transport et de contenus en eau confondus. [NH ₃] _i = 50 à 2000 pptv.	228
Tableau 6.73. PANACHES DE FEU. Résultats issus des transferts de phase et de la chimie aqueuse, tous types de transport et de contenus en eau confondus. [NH ₃] _i = 3000 à 5000 pptv.	228
Tableau 7.74. Valeurs des coefficients de collage sur l'eau utilisés dans cette étude. Les valeurs de α sont connues sur la glace pour H ₂ O, HNO ₃ (Dominé et Thibert, 1996) et H ₂ O ₂ (Duan et al., 1993). Pour les acides carboxyliques (HCOOH et CH ₃ COOH) nous avons utilisé les seules valeurs connues (sur l'eau) (Jaynes et al., 1991).	239
Tableau 7.75. Tableau de conversion des unités molaires en unités de masse.	239
Tableau 7.76. Mesures relevées dans la glace en cas de bruit de fond.	240
Tableau 7.77. Mesures relevées dans la glace en cas d'événement de feu de biomasse. Les références bibliographiques sont les mêmes que celles du Tableau 3.	241
Tableau 7.78. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, L= 0,01 g.m ⁻³ , D= 4×10 ⁻³ , [NH ₃] = 50 pptv, [Ox] = 2,05 pptv.	244
Tableau 7.79. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, L= 0,01 g.m ⁻³ , D= 4×10 ⁻³ , [NH ₃] = 1000 pptv, [Ox] = 2,05 pptv.	244
Tableau 7.80. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, L=0,01 g.m ⁻³ , D=10 ⁻³ , [NH ₃] = 50 pptv, et [(COOH) ₂] = 2,05 pptv.	246
Tableau 7.81. BRUIT DE FOND. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, D/L=0,1 (avec : L=0,01-0,02-0,04 g.m ⁻³ , et D=10 ⁻³ , 2×10 ⁻³ , 4×10 ⁻³), [NH ₃] = 160 pptv, et [(COOH) ₂] = 2,05 pptv.	246
Tableau 7.82. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, L=0,01 g.m ⁻³ , D=10 ⁻³ , [NH ₃] = 1000 pptv, et [(COOH) ₂] = 15 pptv.	247
Tableau 7.83. PANACHE DE FEU. Résultats des calculs des concentrations dans la glace des principaux composés étudiés. Conditions : P _{atm} =650 mb, et P _{h2o} =3,3 mb, T=265°K, D/L=0,1 (avec : L=0,01-0,02-0,04 g.m ⁻³ , et D=10 ⁻³ , 2×10 ⁻³ , 4×10 ⁻³). [NH ₃] = 1300 pptv, et [(COOH) ₂] = 15 pptv.	247

Bibliographie

- Adams, P. J., J. H. Seinfeld and D. M. Koch, Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 104, D11, 13791-13823, 1999.
- Andreae, M.O., R. W. Talbot, and S. M. Li, Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid, *J. Geophys. Res.*, 92, D6, 6635-6641, 1987.
- Andreae, M.O., E. Browell, M. Garstang, G.L. Gregory, R.C. Harris, G.F. Hill, D.J. Jacob, M.C. M.C. Pereira, G. Sashe, A. Setzer A., P.L. Silva Dias, R.T. Talbot, A.L. Torres and S.C. Wosfy, Biomass Burning Emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 93, 1509-1527, 1988b.
- Andreae, M.O., Talbot R.W., Andreae T.W. and Hariss R.C., Formic and Acetic Over the Central Amazon Region, Brazil 1. Dry season, *J. Geophys. Res.*, 93, D2, 1616-1624, 1988.
- Andreae, M. O., Biomass Burning: Its History, Use, and Distribution and Its Impacts on Environmental Quality and Global Climate, in: J. S. Levine (ed): *Biomass Burning and Global change*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1-21, 1991.
- Arlander, D. W., D. R. Crann, J. C. Farmer, F. A. Menzia and H. H. Westberg, Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 16391-16403, 1990.
- Arlander, D.W., Brüning D., Schmidt U., and Ehhalt D.H., The Tropospheric Distribution of Formaldehyde During TROPOZ II, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 251-268, 1995.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr and J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : supplement III, *J. phys. Chem.*, 18, 881-1097, 1989.
- Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds : a review, *Atmos. Environ.*, 24A, 1-41, 1990.
- Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds : 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26(2), 215-290, 1997.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, et J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry : supplement V. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26(3), 521-1011, 1997.
- Audiffren, N., M. Renard, E. Buisson, N. Chaumerliac, Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events : a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numericeffects, *Atmos. Res.*, 49, 2, 139-161, 1998.
- Aumont, B., Modélisation de la chimie de la basse troposphère continentale : développement et tests d'un modèle chimique condensé, *thèse de Doctorat, Paris VII*.
- Baker, H. G., K. S. Bawa, G. W. Frankie, and P. A. Opler, Reproductive Biology of Plants in Tropical Forest, *Ecosystems of the World, 14A: Tropical Forest Ecosystems*, edited by F. B. Golley, Amsterdam: Elsevier, 183-215, 1983.
- Balasubramanian, R., and L. Husain, Observations of gas-phase hydrogen peroxide at an elevated rural site in New York, *J. Geophys. Res.*, 102, D17, 21,209-21,220, 1997.
- Barnes, I., K. H. Becker, et T. Zhu, Near UV absorption spectra and photolysis products of difunctional organic nitrates : possible importance as NO_x reservoirs, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17, 353-373, 1993.
- Barrie, L.M., and J.M. Hales, The Spatial Distributions of Precipitation Acidity and Major Ion Wet Deposition in North America during 1980, *Tellus*, 36B, 333-355, 1984.
- Beltrando, G. et Chémery, L., *Dictionnaire du Climat, Larousse*, 1995.
- Blake, D. R., T. W. Smith, Jr., T.-Y. Chen, W. J. Whipple, and F. S. Rowland, Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian Wetlands, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1699-1719, 1994.
- Blake, N.J., D.R. Blake, B.C. Sive, T-Y ; Chen, F ;S. Rowland, J.E. Collins, G.W. Sachse, and B. E. Anderson, Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the South Atlantic region, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 24,151-24,164, 1996.
- Bonsang, B.C., G. Lambert, and C. Boissard, Light Hydrocarbons Emissions from african savanna Burnings, in: J. S. Levine (ed): *Biomass Burning and Global change*, MIT Press, Cambridge, Mass., 155-161, 1991.
- Bonsang, B.C., M.F. Boissard, M.F. Le Cloarec, J. Rudolph, and J.P. Lacaux, Methane, carbon monoxide and light NMHCs emissions from african savanna burnings during the FOS :DECAFE Experiment, *J. Atmos. Chem.*, 22, 149-162, 1995.
- Borys, R. D., E. E. Hindman, and P. J. Demott, The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow crystal formation and growth, *J. Atmos. Chem.*, 7, 213-239, 1988.
- Borys, R. D., D. Del Vecchio, J. L. Jaffrezo, J. E. Dibb, and D. L. Mitchell, Field observation, measurements and preliminary results from a study of wet deposition processes influencing snow and ice chemistry at Summit, Greenland, in *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchanges*, edited by S.E. Schwartz and W.G.N. Slinn, pp. 1705-1718, Hemisphere, Washington D.C., 1992.

- Borys, R. D., D. Del Vecchio, J. L. Jaffrezo, J. E. Dibb, and D. L. Mitchell, Assessment of ice particle growth processes at Dye-3, Greenland, *Atmos. Environ.*, 27A(17/18), 2815-2822, 1993.
- Bouwman, A. F., Lee D. S., Asman W. A. H., Dentener F. J., Van Der Hoek K. W., et Olivier J. G. J., A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol. 11, no 4, pp. 561-587, 1997.
- Brown, P. N., G. D. Byrne, and A. C. Hindmarsh, VODE: A variable-coefficient ODE solver, *SIAM J. Sci. Comput.*, Vol. 10, N° 5, pp 1038-1051, 1999.
- Brown, P. N., G. D. Byrne et A. C. Hindmarsh, VODE: a variable-coefficient ODE solver, *Siam J. Sci. Stat. Comput.*, 10(5), 1038-1051, 1989.
- Burkholder, J. B., R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara, et S. Solomon, Temperature dependence of the HNO₃ UV absorption cross section, *Journal of Geophysical Research*, 98(D12), 22937-22948, 1993.
- Calas, N., Panaches de feu au-dessus de Summit (Groenland central): Etude atmosphérique, processus d'assimilation, et vieillissement des neiges de surface, Rapport de DEA, 1997.
- Cachier, H., Biomass Burning Sources, *Encyclopedia of Earth Science, Volume 1, Academic Press, Inc.*, 377-385, 1992.
- Cachier, H., C. Lioussé, P. Buat-Menard, and A. Gaudichet, Particulate Content of savanna Fire emissions, *J. Atmos. Chem.*, 22, 1-2, 123-148, 1995.
- Cautenet, S. D. Poulet, C. Delon, R. Delmas, J.-M. Grégoire, J. M. Pereira, S. Cherchali, O. Amram, and G. Fluozat, Simulation of carbon monoxide redistribution over central Africa during biomass burning events (Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO)), *J. Geophys. Res.* 104, D23, 30,641-30,657, 1999.
- Chameides, W. L. and D. D. Davis, Aqueous-phase source of formic acid in clouds, *Nature*, 304, 427-429, 1983.
- Chameides, W. L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, 89, 4739-4755, 1984.
- Charlson, R. J. et H. Rodhe, Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 683-685, 1982.
- Chaumerliac, N., E. Richard, J. P. Pinty, and E. C. Nickerson, Sulphur scavenging in a meso-scale model with quasi-spectral microphysics: two-dimensional results for continental and maritime clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 3114-3126, 1987.
- Chebbi, A. and P. Carlier, Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review, *Atmos. Environ.*, 30, 24, 4233-4249, 1996.
- Cicerone, R.J., and R.S. Orlemland, Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane, *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 299-327, 1988.
- Cicerone, R.J., Fire, atmospheric chemistry, and the ozone layer, *Science*, 263, 1243-1245, 1994.
- Cofer, W.R.III, J.S. Levine, P.J. Riggan, D.I. Sebacher, et al., Trace Gas Emissions from a Mid-Latitude Prescribed Chaparral Fire, *J. Geophys. Res.* 93, 1653-1658, 1988a.
- Cofer, W.R.III, J.S. Levine, D.I. Sebacher, E.L. Winstead, et al., Particulate Emission from a Mid-Latitude Prescribed Chaparral Fire, *J. Geophys. Res.* 93, 5207-5212, 1988b.
- Cofer, W.R. III, J.S. Levine, D.I. Sebacher, E.L. Winstead, P.J. Riggan, B.J. Stocks, J.A. Brass, V.G. Ambrosia, and P.J. Boston, Trace Gas Emissions for Chaparral and Boreal Forest Fires, *J. Geophys. Res.*, 94, 2255-2259, 1989.
- Cofer, W.R.III, J.S. Levine, E. L. Winstead and B.J. Stocks, Trace gas and particulate emissions from biomass burning in temperate ecosystems, in: J. S. Levine (ed): *Biomass Burning and Global change*, MIT Press, Cambridge, Mass., 203-208, 1991.
- Cofer, W.R.III, J.S. Levine, E.L. Winstead, D.R. Cahoon, D.I. Sebacher, J.P. Pinto, and B. J. Stocks, Source compositions of trace gases released during African savanna fires, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23,597-23,602, 1996.
- Cofer, W.R. III, E.L. Winstead, B.J. Stocks, J.G. Goldammer, and D.R. Cahoon, Crown fire emissions of CO₂, CO, H₂, CH₄, and TNMHC from a dense jack pine boreal forest fire, *Geophys. Res. Letters*, 25, 21, 3919-3922, 1998.
- Collett, J.L., A.S.H. Prévôt, J. Staehelin and A. Waldvogel, Physical factors influencing winter precipitation chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 782-788, 1991.
- Crutzen, P.J., L.E. Heidt, J.P. Krasnec, W.H. Polloc, and W. Seiler, Biomass Burning as a source of Atmospheric Gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl, and COS, *Nature*, 282, 253-256, 1979.
- Crutzen, P.J., Acid Rain at the K/T Boundary, *Nature*, 330, 108-109, 1987.
- Crutzen, P.J., A.C. Delany, J. Geenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Polloc, W. Seiler, A. Wartburg, and P. Zimmerman, Tropospheric Chemical composition Measurements in Brazil during the Dry Season, *J. Atmos. Chem.*, 2, 233-256, 1985.
- Crutzen, P.J., and M.O. Andreae, Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles, *Science*, 250, 1669-1678, 1990.

- Dabdub, D. et J. H. Seinfeld, Extrapolation techniques used in the solution of stiff ODEs associated with chemical kinetics of air quality models, *Atmospheric Environment*, 29(3), 403-410, 1995.
- Davidson, C.I., J.-L. Jaffrezo, M.J. Small, P.W. Summers, M.P. Olson, and R.D. Borys, Trajectory analysis of source regions influencing the south Greenland Ice Sheet during the DYE 3 Gas and Aerosol Sampling Program, *Atmos. Environ.*, PART A, 27, 2739-2749, 1993.
- Delmas, R., On the Emission of Carbon, Nitrogen and Sulphur in the Atmosphere during Bushfires in Intertropical Savanna Zones, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 761-764, 1982.
- Delmas, R., J.P. Lacaux, J.C. Menaut, L. Abbadie, X. Leroux, G. Hélas, and J. Lobert, Nitrogen Compound Emission from Biomass Burning in Tropical African Savanna FOS/DECAFE 1991 Experiment (Latmo, Ivory Coast), *J. Atmos. Chem.*, 22, 175-193, 1995a.
- Delmas, R., J. P. Lacaux, and D. Brocard, Determination of biomass burning emissions factors: methods and results, *Environmental Monitoring and Assessment*, 38, 81-204, 1995b.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and J. M. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, *JPL-NASA: Evaluation number 10*, 1992.
- DeMore, W. B., 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 modelling, Eval. 12, *JPL publ. 97-4*, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif., 1997.
- Dentener, F. J., and P.J. Crutzen, Reaction of N₂O₅ on Tropospheric Aerosols: Impact on the global Distribution of NO_x, O₃, and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, D4, 7149-7163, 1993.
- Dentener, F. J. et P. J. Crutzen, A three-dimensional model of the global ammonia cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19(4), 331-369, 1994.
- De Serves, C., Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 99, D12, 25,391-25,398, 1994.
- Dibb, J. E., J-L Jaffrezo, and M. Legrand, Initial findings of recent investigations of air-snow relationships in the Summit region of the Greenland Ice Sheet, *J. Atmos. Chem.*, 14, 167-180, 1992.
- Dibb, J.E., R.W. Talbot, and M.H. Bergin, Soluble Acidic Species in air and snow at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Letters*, 21, 15, 1627-1630, 1994.
- Dibb, J.E., R.W. Talbot, S.I. Whitlow, M.C. Sipham, J. Winterle, J. McConnell, and R. Bales, Biomass Burning Signatures in the Atmosphere and snow at Summit, Greenland: an Event on 5 August, *Atmos. Environ.*, 30, 4, 553-561, 1996.
- Dibb, J. E., and J-L Jaffrezo, Air-snow exchange investigations at Summit, Greenland: An overview, *J. Geophys. Res.*, 102, C12, 26,795-26,807, 1997.
- Dominé, F., and E. Thibert, Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3627-3630, 1996.
- Duan, S. X., J. T. Jayne, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, and C. E. Kolb, Uptake of Gas-Phase by Water Surfaces, *J. Phys. Chem.*, 97, 10, pp 2285-2288, 1993.
- Enders, G., R. Dlugi, R. Steinbrecher, B. Clement, R. Daiber, J. V. Eijik, S. Gabs, et al., Biosphere/atmosphere interactions: integrated research in a European coniferous forest ecosystem, *Atmos. Environ.*, 26, 171-189, 1992.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts Jr J. N., Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques, *A Wiley interscience publication, John Wiley and sons*, New York, 1986.
- Flannigan et Van Wagner, Climate change and wildfire in Canada, *Canadian journal of forest research*, 21, 1, 66-72, 1991.
- Fuelberg, H. E. et al., Isentropic and kinematic methods, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23,927-23,939, 1996.
- Fuhrer, K., A. Nftel, M. Anklin, and V. Maggi, Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, central Greenland, *Atmos. Environ.*, 27 A, 12, 1873-1880, 1993.
- Fuhrer, K., A. Nftel, M. Anklin, T. Staffelbach, and M. Legrand, High-resolution ammonium ice core record covering complete glacial-interglacial cycle, *J. Geophys. Res.*, 101, D2, 4147-4164, 1996.
- Galloway, J. N., G. E. Likens, W. C. Keene and J. M. Miller, The composition of precipitation in remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, 87, 8771-8786, 1982.
- Gardner, E. P., P. D. Sperry, et J. G. Calvert, Primary quantum yields of NO₂ photodissociation. *Journal of Geophysical Research*, 92, 6642-6652, 1987.
- Gaudichet A., F. Echalar, B. chatenet, et al., Trace elements in tropical african savanna biomass burning aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 22, 19-39, 1995.
- Gear, C. W., Numerical initial value problems in ordinary differential equation, *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*, 158-166, 1971.

- Gorzelska, K. R.W. Talbot, K. Kleem, B. Lefer, O. Klemm, G.L. Gregory, et al., Chemical composition of the atmospheric aerosol in the troposphere over the Hudson Bay lowlands and Quebec-Labrador regions of Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1763-1780, 1994.
- Graedel, T. E. and T. Eisner, Atmospheric formic acid from formicine ants : a preliminary assessment, *Tellus*, 40 B, 335-339, 1988.
- Graham, R. A., et H. S. Johnston, The photochemistry of NO₃ and the kinetics of the N₂O₅-O₃ system, *J. Phys. Chem.*, 82, 254-268, 1978.
- Greenberg, J.P., P.R. Zimmermann, L. Heidt, and W. Pollock, Hydrocarbon and Carbon Monoxide Emissions from Biomass Burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, 89, 1350-1354, 1984.
- Grégoire, P. J., N. Chaumerliac, et E. C. Nickerson, Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry : advances in modeling the interactions between microphysical and chemical processes, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18, 247-266, 1994.
- Grégoire, P. J., Chimie troposphérique et nuages : étude des interactions par modélisation et confrontation avec l'expérience, thèse de troisième cycle de l'Université Blaise Pascal, 133p, 1995.
- Griffith, D. W. T., W. G. Mankin, M. T. Coffey, D. E. Ward and A. Riebau, FTIR Remote Sensing of biomass burning Emissions of CO₂, CO, CH₄, CH₂O, NO, NO₂, NH₃, N₂O, MIT Press, *Global biomass burning*, p230, 1991.
- Grosjean, D., Formic and acetic acids : emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations, *Atmos. Environ.*, 26A, 3279-3286, 1992.
- Haan, D., P. Martinerie et D. Raynaud, Ice core data of atmospheric carbon monoxide over Antarctica and Greenland during the last 200 years, *Geophys. Res. Lett.*, 23(17), 2235-2238, 1996.
- Hao, W.M., D.E. Ward, G. Olbu, and S.P. Baker, Emissions of CO₂, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23,577-23,584, 1996.
- Harris, R. C., S. C. Wosfy, J. M. Hoell, R. J. Bendura, J. W. Drewry, R. J. McNeal, D. Pierce, V. Rabine, and R. L. Snell, The Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE-3B): July-August 1990, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1635-1644, 1994.
- Harris, J.M. and Kahl J. D. W., An analysis of 10-days isentropic flow patterns for Barrow, Alaska : 1985-1992, *J. Geophys. Res.*, 99, C12, 25,845-25,955, 1994.
- Hartmann, W. R., M. O. Andreae and G. Heals, Measurements of organic acids over central Germany, *Atmos. Environ.*, 23, 1531-1533, 1989.
- Hartmann, W. R., M. Santana, M. Hermoso, M. O. Andreae, and E. Sanhueza, Diurnal cycles of formic and acetic acids in northern part of Guyana Shield, Venezuela, *J. Atmos. Chem.*, 13, 63-73, 1991.
- Hegg, D. A., L. F. Radke and P. V. Hobbs, Ammonia emissions from biomass burning, *Geophys. Res. Letters*, 15, 4, 335-337, 1988.
- Hegg, D.A., L.F. Radke, P.V. Hobbs, R.A. Rasmussen, and P.J. Riggan, Emissions of Some Trace Gases from Biomass Fires, *J. Geophys. Res.*, 95, 5669-5675, 1990.
- Helas, G., H. Bingemer, and O. A. Meinrat, Organic Acids Over Equatorial Africa: Results From DECAFE 88, *J. Geophys. Res.*, 97, D6, 6187-6194, 1992.
- Helas, G. J. Lobert, D. Scharffe, L. Schäfer, J. Goldammer, J. Baudet, et al., Ozone Production Due to Emissions from Vegetation Burning, *J. Atmos. Chem.*, 22, 163-174, 1995.
- Helas, G., J. Lobert, D. Scharffe, L. Schäfer, J. Goldammer, J. Baudet, A.L. Ajavon, B. Ahoua, J.P. Lacaux, R. Delmas, and, M.O. Andreae, Airborne Measurements of Savanna Fire Emissions and the Regional Distribution of Pyrogenic Pollutants over Western Africa, *J. Atmos. Chem.*, 22, 195-216, 1995.
- Herlihy, L. J., J. N. Galloway and A. L. Millas, Bacterial utilisation of formic and acetic acids in rainwater, *Atmos. Environ.*, 21, 2397-2402, 1987.
- Herron, J. T. and R. E. Huie, Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase. Propene and isobutene. *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 1019-1040, 1978.
- Hesstvedt, E., O. Hov and I.S.A. Isaken, Quasi-steady-state approximations in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 971-974, 1978.
- Holzinger, R. C. Warneke, A. Hansel, A. Jordan, and W. Lindinger, Biomass Burning as a source of Formaldehyde, Acetaldehyde, Methanol, Acetonitrile, and Hydrogen Cyanide, *Geophys. Res. Letters*, 26, 8, 1161-1164, 1999.
- Hurst, D. F., D.W.T. Griffith, J. N. Carras, D. J. Williams, and P.J. Fraser, Measurements of trace gases emitted by Australian savanna fires during the 1990 dry season, *J. Atmos. Chem.*, 18, 33-56, 1994.
- Iueney, P., Eléments de Météorologie, Masson, 1974.
- Jacob, D. J., Chemistry of OH in remote clouds and its production of formic acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.*, 91, 9807-9826, 1986.
- Jacob, D.J., and S.C. Wosfy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 93, D2, 1477-1486, 1988.

- Jacob, D.J., S. Sillman, J.A. Logan, S.C. Wolfy, Least independent variables method for simulation of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 94,8497-94,8510, 1989.
- Jacob, D.J., S.C. Wosfy, P.S., Backwin, S-M Fan, R.W. Talbot, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.B. Singh, E.V., Browell, G.L. Gregory, G.W. Sachse, M.C. Sipham, D.R. Blake, and D.R. Fitzjarrald, Summertime Photochemistry of the Troposphere at High Northern latitudes, *J. Geophys. Res.*, 97, D15, 16421-16431, 1992.
- Jacobson, M. J., et R.P. Turco, SMVGEAR : A sparse-matrix, vectorized gear code for atmospheric models, *Atmos. Environ.*, 28(2), 273-284, 1994.
- Jaffrezo, J. L et al., Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland, *J. Geophys. Res.*, 103, D23, 31,067-31,078, 1998.
- Jaffrezo, J. L. et al., Biomass burning plumes over central Greenland : sources, characteristics of the aerosols, and record in the snow, *sous presse*, 1999.
- Jenkin, M. E., A. A. Boyd et R. Lesclaux, Peroxy radical kinetics resulting from the OH-initiated oxidation of 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and isoprene, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 29, 267-298, 1998.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders et M. J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds : a protocol for mechanism development. *Atmos. Environ.*, 31(1), 81-104, 1997.
- Jobson, B. T. Z. Wu, H. Niki, and L. A. Barrie, Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1589-1600, 1994.
- Johnson, B. J., E. A. Betterton, and D. Craig, Henry's Law Coefficients of Formic and Acetic Acids, *J. Atmos. Chem.* 24, 113-119, 1996.
- Joussaume, S., Climat d'Hier à demain, science au Présent, CNRS éditions/CEA, 1993.
- Kahl, J. D. and Samson P. J., Uncertainty in trajectory calculations due to low resolution meteorological data, *J. of Climate Meteorology*, 25, 12, 1986.
- Kahl, J. D. and Samson P. J., Trajectory sensitivity to rainsonne data resolution, *Atmos. Environ.*, 22, 7, 1291-1299, 1988.
- Kahl, J. D. et al., Intercomparison of three long-range trajectory models applied to Arctic haze, *Tellus 41 B*, 524-536, 1989.
- Kahl, J. D., Martinez D. A., Kuhns H., et al., Air mass trajectories to Summit, Greenland : A 44-year climatology and some episodic events, *J. Geophys. Res.*, 102, C12, 26,861-26,875, 1997.
- Kalina, M.F. and H. Puxbaum, A study on the influence of riming of ice crystals on snow chemistry during different seasons in precipitating continental clouds, *Atmos. Environ.*, 28(20), 3311-3328, 1994.
- Kanakidou, M. and P.J. Crutzen, The photochemical source of carbon monoxide : Importance Uncertainties and feedbacks, *Chemosphere*, in press, 1999.
- Kaufman et al., Biomass Burning Airborne and Spaceborne Experiment in the Amazonas (BASE-A), *J. Geophys. Res.*, 97, D13, 14 581-14 599, 1992.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway, Organic acidity of precipitation of north America, *Atmos. Environ.*, 18, 2491-2497, 1984.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway, Considerations regarding sources of formic and acetic acids in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 91, 14466-14474, 1986.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway, The biological cycling of formic and acetic acids through the troposphere : an overview of current understanding, *Tellus*, 40B, 322-334, 1988.
- Keene, W. C., Mosher B. W., Jacob D. J., Munger J. W., Talbot R. W., Artz R. S., Maben J. R., Daube B. C., Galloway J. N., Keene W. C., Mosher B. W., Jacob D. J., Munger J. W., Talbot R. W., Artz R. S., Maben J. R., Daube B. C., Galloway J. N., Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 9345-9357, 1995.
- Klemm, O., et R.W. Talbot, A sensitive method for measuring atmospheric concentrations of sulfur dioxide, *J. Atmos. Chem.*, 13, 325-342, 1991.
- Klemm, O., R.W. Talbot, D.R. Fitzgerald, K.I. Kleem, and B.L. Lefer, Low to Middle Tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases into the summertime Canadian Taïga, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1687-1698, 1994.
- Koppman, R.A. Khedim, J. Rudolph, D. Poppe, G. Helas, M. Welling, and T. Zenker, Emissions of Organic Trace Gases from Savanna Fires in Southern Africa during SAFARI 92 and their Impact on the Formation of Tropospheric Ozone, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23585-23595, 1996.
- Lacaux, J-P, R.A., Delmas, B. Cros, B. Lefeuvre, and M.O. Andreae, Influence of Biomass Burning Emissions on Precipitation Chemistry in the Equatorial Forests of Africa, *Global Biomass Burning*, Levine J. S. ed., MIT press, 167-173, 1991.
- Lacaux, J. P. R. Delmas, G. Kouadio, B. Cros, and M. O. Andreae, Precipitation Chemistry in the Mayombé Forest of Equatorial Africa, *J. Geophys. Res.*, 97, D6, 6195-6206, 1992.

- Lacaux, J.P., J.M. Brustet, R. Delmas, J.C. Menaut, et al., Biomass Burning in the tropical savannas of Ivory Coast: an overview of the field experiment fire of savannas (FOS/DECAFE 91), *J. Atmos. Chem.*, 22, 195-216, 1995.
- Lacaux, J.P., R. Delmas, C. Jambert, and T.A.J. Kuhlbusch, NO_x emissions from African savanna fires, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23,585-23,595, 1996.
- Langford, A. O. and F. C. Fehsenfeld, Natural Vegetation as a Source or Sink for Atmospheric Ammonia: A Case Study, *Science, Reports*, 581-583, 1992.
- Lanly, J. P., Tropical Forest Resources. FAO Forestry Paper 30. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 1982.
- Laursen, K. K., Hobbs P. V., Radke L. F., Rasmussen R. A., Some Trace Gas Emissions From North American Biomass Fires With An Assessment Of Regional And Global Fluxes From Biomass Burning, *J. Geophys. Res.*, 97, D18, 20687-20701, 1992.
- Le Bras, G. K. H. Becker, R.A. Cox, et al., Laboratory Studies of Chemistry Related to Tropospheric Ozone 'LACTOZ', A joint EUROTRAC/CEC project final report, Garmish-Partenkirchen, 1995.
- LeBel, P.J., S.A. Vay, and P.B. Roberts, Ammonia and nitric acid emissions from wetlands and boreal forest fires, *Global Biomass Burning, Levine J. S. ed.*, MIT press, 225-229, 1991.
- Lee, M., B.G. Heikes, D.J. Jacob, G. Sachse and B. Anderson, Hydrogen peroxyde, organis hydroperoxyde, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 102, D1, 1301-1309, 1997.
- Lefer, B.L. Talbot R.W., Hariss R.C., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Olson J.O., Sachse G.W., Collins J., Sipham M.A., Blake D.R., Klemm K.I., Klemm O., Gorzelka K. and Barrick J., Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1721-1737, 1994.
- Legrand, M., and S. Kirchner, Origins and variations of nitrate in south polar precipitation, *J. Geophys. Res.*, 95, 3493-3507, 1990.
- Legrand, M., M. De Angelis, T. Staffelbach, A. Nefel, and B. Stauffer, Large Perturbations of Ammonium and Organic Acids Content in the Summit-Greenland Ice Core, Fingerprint from forest fires ?, *Geophys. Res. Letters*, 19, 5, 473-475, 1992.
- Legrand, M., and M. De Angelis, Origins and Variations of Light Carboxylic Acids in Polar Precipitation, *J. Geophys. Res.*, 100, D1, 1445-1462, 1995.
- Legrand, M., M. De Angelis, H. Cachier, and A. Gaudichet, Boreal biomass burning over the last 80 years recorded at Summit-Greenland ice core, NATO ASI Ser. On "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycle", Vol. 30, Delmas R. ed. 347-358, 1995.
- Legrand, M., *Cours de DEA (Diplôme d'Etudes Approfondies)*, 1996.
- Legrand, M. et M. De Angelis, Light carboxylic acids in Greenland ice : A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101, D2, 4129-4145, 1996.
- Legrand, M. et P. Mayewski, Glaciochemistry Of Polar Ice Cores : A Review, *Reviews of Geophysics*, Vol. 35, Num. 3, 1997.
- Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney, and J. Hall, Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow : role of polar ocean and penguin emissions, *J. Geophys. Res.*, 10, D9, 11,043-11,056, 1998.
- Lelieveld, J., and P.J. Crutzen, The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atm. Chem.*, 12, 229-267, 1991.
- Léopold, A., Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO₃, HCL), Thèse de troisième cycle, 1995.
- Levine, J.S., Global Biomass Burning : Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications, in: *J. S. Levine (ed): Biomass Burning and Global change, MIT Press, Cambridge, Mass, 22-29, 1991.*
- Levine, J. S., W. R. Cofer, D. R. Cahoon, E. L. Winstead, Biomass Burning. A Driver For Global Change, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, N°3, 1995.
- Li, S. M. and J. W. Winchester, Geochemistry of organic and inorganic ions of late winter Arctic aerosols, *Atmos. Environ.*, 23, 2401-2415, 1989.
- Lobert et al., Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases, Letter to Nature, 346, 552-554, 1990.
- Lobert, J.M., Scharffe D.H., Hao W-M., Kuhlbusch T.A., Seuwen R., Warneck P. and Crutzen P.J., Experimental evaluation of biomass burning emissions : nitrogen and carbon containing compounds, *Global Biomass Burning, Levine J. S. ed.*, MIT press, 289-304, 1991.
- Logan J.A., M.J. Prather, S.C. Wosfy, and M.B. McElroy, Tropospheric chemistry: a global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7247, 1981.
- Lliboutry, L., *Traité de glaciologie, édition Masson*, 1964.

- Macdonald, A. M., Anlauf K. G., Banic C. M., Leaitch W. R., Wiebe H. A., Airborne measurements of aqueous and gaseous hydrogen peroxide during spring and summer in Ontario, Canada, *J. Geophys. Res.*, vol. 100, no D4, pp. 7253 - 7262, 1995.
- Macdonald, A.M. et al., Airborn measurement of aqueous and gaseous H₂O₂ during spring and summer in Ontario, Canada, *J. Geophys. Res.*, 100, D4, 7253-7262, 1995.
- Madronich, S. et J. G. Calvert, Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95(D5), 5697-5715, 1990.
- Madronich, S. R.B. Chatfield, J.G. Calvert, G.K. Moortgat, B. Veyret, and R. Leslaux, A Photochemical Origin of Acetic Acid in the Troposphere, *Geophys. Res. Letters*, 17, 2361-2364, 1990.
- Madronich, S. et S. Flocke, The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, Edited by P. Boule, 1-26, Springer-Verlag, New York, 1998.
- Manö, S., and M.A. Andreae, Emission of methyl bromide from biomass burning, *Science*, 263, 1255-1256, 1994.
- Marengo, A., H. Gouget, P. Nédélec et J.-P. Pagès, Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : Consequences : positive radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 99(D8), 16,617-16,632, 1994.
- Maroulis, P. J., A. L. Tones, A. B. Goldberg, et A. R. Bandy, Atmospheric SO₂ measurements on project GAMETAG, *J. Geophys. Res.*, 85, C12, pp 7345-7349, 1980.
- Martin, D., M. Tsivon, B. Bonsang, C. Abonnel, T. Carsey, M. Springer-Young, A. Pszenny, and K. suhre, Hydrogen peroxide in the marine atmospheric boundary layer during the Atlantic Straticumulus Transition Experiment/ Marine Aerosol and Gas Exchange experiment in the eastern subtropical North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, D5, 6003-6015, 1997.
- Martinez, R. D., A. A. Buitrago, N. W. Howell, C. H. G. Hearn, et J. A. Joens, The near UV absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones at 300 K. *Atmospheric Environment*, 26A, 785-792, 1992.
- Mayewski, P. W. B. Lyons, M. J. Spencer, M. S. Twickler, C.F. Buck, and S. Whitlow, An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate, *Nature*, 346, 554-556, 1990b.
- McKeen, S. A., T. Gierczak, J. B. Burkholder, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R.-S. Gao, S. C. Liu, A. R. Ravishankara, et D. W. Fahey, The photochemistry of acetone in the upper troposphere: a source of odd-hydrogen radicals. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3177-3180, 1997.
- Molina, L. T. et M. J. Molina, Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- 350-nm range, *Journal of Geophysical Research*, 91, 14501-14508, 1986.
- Moortgat, G., B. Veyret and R. Leslaux, Absorption spectrum and kinetics of reactions of the acetylperoxy radical, *J. Phys. Chem.*, 93, 2362-2368, 1989a.
- Moortgat, G., B. Veyret and R. Lescaux, Kinetics of the reaction of HO₂ with CH₃C(O)O₂ in the temperature range 253-368 K, *Chem. Phys. Lett.*, 160, 443-447, 1989b.
- Mozurkewich M., The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size, *Atmos. Environ.*, 27A, 2, 261-270, 1993.
- Muller, J.F., Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la troposphère, Thèse de troisième cycle, 1992.
- Muller J.F., and G.P. Brasseur, IMAGES : A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, D8,445-16,490, 1995.
- Nance J.D., P.V. Hobbs, and L. Radke, Airborne measurements of gases and particles from an Alaskan Wildfire, *J. Geophys. Res.*, 98, D8, 14,873-14,882, 1993.
- Nefel, A., P. Jacob, and D. Klockow, Long-term record of H₂O₂ in polar ice samples, *Tellus*, 38, 262-270, 1986.
- Notholt, J., Toon G., Stordal F., Solberg S., Schmidbauer N., Becker E., Meier A., and Sen B., Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high arctic at 79°N, *J. Geophys. Res.*, pp. 12855 - 12861, vol. 102, no D11, 1997.
- Paulson, S. E. and J. H. Seinfeld, Development and Evaluation of a Photooxidation Mechanism for Isoprene, *J. Geophys. Res.*, 97, D18, 20703-20715, 1992.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Atmospheric Photooxidation of Isoprene 1, The reactions of isoprene with hydroxyl radical and ground state atomic oxygen, *Int. J. chem. Kinet.*, 24, 79-102, 1992a.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Atmospheric Photooxidation of Isoprene 2, The isoprene-ozoné reactions, *Int. J. chem. Kinet.*, 24, 103-125, 1992b.
- Pickering et al., Trajectory intercomparison, 1, Effect of different input analyses, *J. Geophys. Res.*, 101, D19, 23,903-23,925, 1996.
- Pielke, R. A., W. R. cotton, R. L. Walko, C. J. Tremback, M. E. Nicholls, M. D. Moran, D. A. Wesley, T. J. Lee, and J. H. Copeland, A comprehensive meteorological modeling system-RAMS, *Meteorol. Atmos. Phys.* 49, 69-91, 1992.

- Plum, C. N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, et J. N. Pitts, Jr., OH radical rate constants and photolysis rates of α -dicarbonyls, *Environmental Science & Technology*, 17(8), 479-484, 1983.
- Poisson, N. Impact des hydrocarbures non méthaniques sur la chimie troposphérique, thèse de troisième cycle, Université de Paris 7, Avril 1997a.
- Poisson, N. Mécanisme détaillé de l'oxydation des NMHC dans l'atmosphère, Rapport CFR/CNRS, Janvier 1997b.
- Poisson, N., M. Kanakidou, and P.J. Crutzen, Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results, *submitted to J. Atmos. Chem.*, 1998.
- Poisson, N. et al., The impact of natural nonmethane hydrocarbon oxidation on the free radical and ozone budget above an eucalyptus forest, *Chemosphere*, sous presse (1999).
- Prinn, R.G., Biomass Burning Studies and the International Global Atmospheric Chemistry -IGAC) Project, *Global Biomass Burning*, Levine J. S. ed., MIT press, 22-29, 1991.
- Pruppacher, H. R., and J. D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation (2nd edition)*, Reidel, Dordrecht, 1997.
- Raber, W. H., et G. K. Moortgat, Photo-oxidation of selected carbonyl compounds in air: methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, methacrolein and methyl glyoxal. Dans *Advanced series in physical chemistry. Progress and problems in atmospheric chemistry*, Edité par Barker, J. R., 3, 318-373, World Scientific Publ. Co., Singapore.
- Radke, L. F., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. D. Nance, et al., Particulate and Trace Gas Emissions from Large Biomass Fires in North America, in: *J. S. Levine (ed): Biomass Burning and Global change*, MIT Press, Cambridge, Mass., 209-224, 1991.
- Radke, L.F., A.S. Hegg, P.V. Hobbs, J.E. Penner, Effects of aging on the smoke from a large forest fire, *Atmos. Res.*, 38, 315-332, 1995.
- Reiner, T., O. Möhler and F. Arnold, Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, D11, 13943-13952, 1999.
- Roelofs, G.J. et Lelieveld D.J., Distribution And Budget Of O₃ In The Troposphere Calculated With A Chemistry General Circulation Model, *J. Geophys. Res.* 100, D10, 20983-20998, 1995.
- Rozycki, H and E. Stelczyk, Organic acids production by streptomyces spp. Isolated from soil, rhizosphere and mycorrhizosphere of pine (pinus sylvestris L.), *Plant soil*, 96, 337-345, 1986.
- Rudolph, J., A. Khedim, R. Koppmann, and B. Bonsang, Field study of the emissions of methyl chloride and other halocarbons from biomass burning in Western Africa, *J. Atmos. Chem.*, 22, 67-80, 1995.
- Sandholm S., J. Olson, J. Bradshaw, R. Talbot, H. Singh, G. Gregory, D. Blake, B. Anderson, G. Sachse, J. Barrick, J. Collins, K. Klemm, B. Lefter, O. Klemm, K. Gorzelska, D. Herlth, and D. O'Hara, Summertime partitioning and budget of NO_y compounds in the troposphere over Alaska and Canada: ABL 3B, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1837-1861, 1994.
- Sandu, A., J. G. Verwer, M. Van Loon, G. R. Carmichael, F. A. Potra, D. Dabdub, et J. H. Seinfeld, Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems-I. implicit vs explicit. *Atmospheric Environment*, 31(19), 3151-3166, 1997.
- Sanhueza, E. and M. O. Andreae, Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 1707-1710, 1991.
- Sanhueza, E., M. C. Harias, L. Donoso, N. Graterol, M. Hermoso, I. Marti, J. Romero, A. Rondon and M. Santana, Chemical composition of acid rains in Venezuelan savannah region, *Tellus 44b*, 54-62, 1992.
- Sanhueza, E., L. Figueroa and M. Santana, Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela, *Atmos. Environ.*, 30, 10-11, 1861-1873, 1996.
- Sardeshmukh, P. D. and Libermann B., An Assessment of low frequency variability in the tropics as indicated by some proxies of tropical convection, *J. of Climate*, 6, 569-575, 1993.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent et M. J. Pilling, World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1249, 1997.
- Savarino, J., Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central): variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire, *Thèse de troisième cycle*, 1996.
- Savarino, J., M. Legrand, High northern latitude forest fires and vegetation emissions over the last millennium inferred from the chemistry of a central Greenland ice core, *J. Geophys. Res.*, 103, D7, 8267-8279, 1998.
- Saylor, R. D. et G. D. Ford, On the comparison of numerical methods for the integration of kinetic equations in atmospheric chemistry and transport models. *Atmospheric Environment*, 29(19), 2585-2593, 1995.
- Schwartz, S.E. and J.E. Freiberg, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO₂ in aqueous solution, *Atm. Environ.*, 15, 1129-1144, 1981.

- Schwartz, S.E., Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, *Chemistry of multi-phase atmospheric systems (ed. Jaeschke)*, NATO ASI Series, Springer-Verlag, G6, 415-471, 1986.
- Seiler, W., et J.P. Crutzen, Estimates Of Gross And Net Fluxes Of Carbon Between The Biosphere And The Atmosphere From Biomass Burning, *Clim. Change*, 2, 207-247, 1980.
- Seinfeld, J. H. et S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, *A Wiley-interscience publication, John Wiley and Sons, INC.*, 1997.
- Seinfeld, Global Atmospheric Chemistry Of Reactive Hydrocarbons, *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere, Chapitre 8*, Edité par Nicholas Hewitt, 1999.
- Servant, J., G. Kouadio, B. Cros and R. Delmas, Carboxylic Monoacids in the Air of Mayombe Forest (Congo): Role of the Forest as a Source or Sink, *J. Atmos. Chem.*, 12, 367-380, 1991.
- Shipham, M.C., Bachleier A.S., Cahoon D.R. and Browell E.V., Meteorological overview of the Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE-3A), *J. Geophys. Res.*, 97, D15, 16395-16429, 1992.
- Shipham, M. C., A. S. Bachmeier, D. R. Cahoon, Jr., G. L. Gregory, B. E. Anderson, and E. V. Browell, A meteorological interpretation of the Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE) 3B flight series, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1645-1657, 1994.
- Sigg, A., T. Staffelbach, and A. Neftel, Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores, *J. Atmos. Chem.*, 14, 223-232, 1992.
- Simmons, R. F., Combustion Fundamentals of Fire, *Edited by G.Cox, Fire Research Station, Academic Press*, 405-473, 1995.
- Simpson, D., Y. Andersson-Sköld, and M. E. Jenkin, Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model: current status, *EMEP MSC-W Note 2/93*, pp.31, 1993.
- Singh, H. B., D. O'hara, D. Herlth, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou, P. J. Crutzen, Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1805-1819, 1994.
- Singh, H.B., Herlth D., D. O'Hara, K. Zahnle, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, R. Talbot, G.L. Gregory, G.W. Sachse, D.R. Blake, and Wosfy, Summertime distribution of PAN and other reactive nitrogen species in the northern high-latitude atmosphere of eastern Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1821-1837, 1994.
- Staffelbach, T., A. Neftel, B. Stauffer, and D. Jacob, A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores, *Nature*, 349, 603-605, 1991.
- Stelson, A.W., and J.H. Seinfeld, Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25 °C, *Atmos. Environ.*, 16, 5, 993-1000, 1982.
- Stelson, A.W., and J.H. Seinfeld, Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16, 5, 983-992, 1982.
- Stocks B. J., The Extent and Impact of Forest Fires in Northern Circumpolar Countries, in: *J. S. Levine (ed): Biomass Burning and Global change*, MIT Press, Cambridge, Mass., 197-202, 1991.
- Stohl A. and Koffi, Evaluation of trajectories calculated from ECMWF data against constant volume balloon flights during etex, *Atmos. Environ.*, 32, 24, 4151-4156, 1998.
- Stohl A., Computation, Accuracy and applications of trajectories - A review and bibliography, *Atmos. Environ.*, 32, 6, 947-966, 1998.
- Susott, R.A., Ward D.E., Baddit R.E. and Latham D., The measurement of trace emissions and combustion characteristics for a mass fire, *Global Biomass Burning*, Levine J. S. ed., MIT press, 245-257, 1991.
- Talbot, R.W., K.M. Beecher, R.C. Harris, E. V. Browell, G. L. Gregory, D. I. Sebacher and S. M. Beck, Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere: relationship to Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, 91, 5173-5182, 1986.
- Talbot, R.W., K.M. Beecher, R.C. Harris, and W.R. Cofer, Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids, *J. Geophys. Res.*, 93, 1638-1652, 1988.
- Talbot, R.W., M.O Andreae, H. Berresein, D. J. Jacob, and K. M. Beecher, Source and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, D10, 16799-16881, 1990.
- Talbot, R.W., A.S. Vijgen, and R.C. Harris, Soluble Species in the Arctic Summer Troposphere: Acidic Gases, Aerosols and Precipitation, *J. Geophys. Res.*, 97, D15, 16531-16543, 1992.
- Talbot, R. W., J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, H. B. Singh, G. W. Sachse et al., Summertime distribution and relations of reactive odd nitrogen species and NO_y in the troposphere over Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1863-1885, 1994.
- Talbot, R. W., Mosher B. W., Heikes B. G., Jacob D. J., Munger J. W., Daube B. C., Keene W. C., Maben J. R., Artz R. S., Talbot R. W., Mosher B. W., Heikes B. G., Jacob D. J., Munger J. W., Daube B. C., Keene W. C., Maben J. R., Artz R. S., Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern united states during the Shenandoah cloud and photochemistry experiment, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 9335-9343, 1995.

- Talukdar, R. K., J. B. Burkholder, A. M. Schmoltner, J. M. Roberts, R. R. Wilson, A. R. Ravishankara, Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH. *Journal of Geophysical Research*, 100(D7), 14163-14173, 1995.
- Talukdar, R. K., J. B. Burkholder, M. Hunter, M. K. Gilles, J. M. Roberts, A. R. Ravishankara, Atmospheric fate of several alkyl nitrates. Part 2. UV absorption cross-sections and photodissociation quantum yields. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 93(16), 2797-2805, 1997.
- Tanner, R. L., B. Zielinske, E. Uberna, and G. Harshfield, Concentrations of carbonyl compounds and the carbon isotope of formaldehyde at a coastal site in Nova Scotia during the NARE summer intensive, *J. Geophys. Res.*, pp. 28,961 – 28,970, vol. 101, no D22, 1996.
- Thibert, E., Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCL-H₂O et HNO₃-H₂O; Implications atmosphériques, *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I*, 1996.
- Thibert, E., and F. Dominé, Thermodynamics and Kinetics of the Solid Solution of HCL in Ice, *J. of Phys. Chem.*, B, 101 (B18), 3554-3565, 1997.
- Thornton, D. C., A. R. Bandy, et A. R. Driedger III, Sulfur dioxide in the North American Arctic, *J. Atmos. Chem.*, 9, 331-346, 1989.
- Triplet et Roche, *Météorologie générale*, édité par l'école nationale de météorologie, 1986.
- Verwer, J.G., J. G. Blom ; M. V. Loon, and E. J. Spee, A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems, *Atmos. Environ.*, 10, 1, pp49-58, 1996.
- Verwer, J. G., J. G. Blom, M. Van Loon, et E. J. Spee, A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems. *Atmospheric Environment*, 30(1), 49-58, 1996.
- Voisin, D., Composition chimique détaillée d'un nuage mixte. Etude in situ des mécanismes d'incorporation d'acides forts et faibles dans la précipitation, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I*, 1998.
- Voisin, D., M. Legrand, et N. Chaumerliac, Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCL, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France), *J. of Geophys. Res.*, 105, D5, 6817-1835, 2000.
- Walmsley, J. L. and Mailhot, J. On the numerical accuracy of trajectory models for long-range transport of atmospheric pollutants, *Atmos.-Ocean* 21, 14-39, 1983.
- Ward, D.E., R.A. Sussott, J.B. Kaufman, and R.A. Rasmusen, Smoke and Fire Characteristics for Cerrado and Deforestation Burns In Brazil: BASE-B Experiment. *J. Geophys. Res.*, 97, D13, 14 601-14 619, 1992.
- Ward, D.E., W.M. Hao, R.A. Babbitt, R.W. Shea, J.B. Kaufman, C.O. Justice, Effect of fuel composition on combustion efficiency and emission factors for African savanna ecosystems, *J. Geophys. Res.*, 01, D19, 23,585-23,595, 1996.
- Warneck, P., Chemistry of the Natural Atmosphere, *International Geophysical Series, Vol. 41*, Academic press, San Diego, 1988.
- Weber, M. G., et B. J. Stocks, Forest Fires and Sustainability in the Boreal Forests of Canada, *Ambio*, 27, 7, 545-550, 1998.
- Whitlow, S., P.A. Mayewski, J.E. Dibb, G. Holdsworth, and M. Twickler, An Ice-Core Based Record of Biomass Burning in the Arctic and Subarctic, 1753-1980, *Tellus*, 46B, 234-242, 1994.
- Winiwarter, W., H. Fierlinger, H. Puxbaum, M. C. Facchini, B. G. Arends, S. Fuzzi, D. Schell, U. Kaminski, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly, C. Krusz, Henry's law and the behavior of weak acids and bases in fog and cloud, *J. atmos. chem.*, 19, 1-2, 173 – 188, 1994.
- Wofsy, S.C. R.C. Harris, and W.A. Kaplan, Carbon dioxide in the Atmosphere Over the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 93, D2, 1377-1388, 1988.
- Wofsy, S.C., G.W. Sachse, G.L. Gregory, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.B. Singh, J.A. Barrick, R.C. Harris, R.W. Talbot, M.A. Sipham, E.V. Browell, D.J. Jacob, and J.A Logan, Atmospheric Chemistry in the Arctic and Subarctic : Influence of Natural Fires, Industrial Emissions, and Stratospheric Inputs, *J. Geophys. Res.*, 97, D15, 16731-16746, 1992.
- Wofsy, S. C., S.-M. Fan, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, S. T., Sandholm, H. B. Singh, G. W. Sachse, et R. C. Harris, Factors influencing atmospheric composition over Subarctic North America during summer, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1887-1897, 1994.
- World Meteorological Organisation, Atmospheric ozone, 1985, assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change, Rep. 16, Global Ozone Res. and Monit. Proj., Geneva, 1986.
- Yokelson, R. J., J. G. Goode, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, D. D. Wade, I. Bertschi, Q. W. T. Griffith, and W. M. Hao, Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 104, D23, 30,109-30,125, 1999.
- Ziereis, H., et F. Arnold, Gaseous ammonia and ammonium ions in the free troposphere, *Nature*, 321, pp 503-505, 1986.
- Zimmermann, J., and D. Poppe, Supplement for the RADM2 Chemical Mechanism : the photooxidation of isoprene, *KFA, Institut für Chemie und Dynamic der Geosphäre 3 : Atmosphärische Chemie*, Jül-2938, pp. 51, 1995.

