



Etude de l'impact du mécanisme chimique et des taux de photolyse "online" sur les simulations 3D d'épisodes de pollution régionale. (Exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles)

Joaquim Arteta

► To cite this version:

Joaquim Arteta. Etude de l'impact du mécanisme chimique et des taux de photolyse "online" sur les simulations 3D d'épisodes de pollution régionale. (Exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles). Relativité Générale et Cosmologie Quantique [gr-qc]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21616 . tel-00684007

HAL Id: tel-00684007

<https://theses.hal.science/tel-00684007>

Submitted on 30 Mar 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.

N° D'ORDRE : D.U. 1616

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 467

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Physique de l'Atmosphère)

par

Joaquim ARTETA

Diplômé d'Etudes Approfondies

**ETUDE DE L'IMPACT DU MECANISME CHIMIQUE ET DES TAUX
DE PHOTOLYSE « ONLINE » SUR LES SIMULATIONS 3D
D'EPISODES DE POLLUTION REGIONALE.
(EXERCICE ESCOMPTE D'INTERCOMPARAISON DE MODELES)**

Soutenue publiquement le 25 Novembre 2005, devant le jury:

Président : **Guy CAUTENET**, Professeur à l'Université Blaise Pascal

Rapporteurs : **Gérard ANCELLET**, D.R. CNRS, Service d'Aéronomie
Didier HAUGLUSTAINE, C.R. CNRS au Laboratoire des
Sciences du Climat et de l'Environnement

Examineurs : **Vincent-Henri PEUCH**, Ingénieur Météo, Météo-France
Emmanuel BUISSON, Directeur de la société Numtech

Directeur de thèse : **Sylvie CAUTENET**, Professeur à l'Université Blaise Pascal

Laboratoire de Météorologie Physique, U.M.R. 6016, 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex, France.


```
% phd.m
%
% author: Cecilia
% date: 09/08/05

load THESIS_TOPIC

while (funding==true)
    data = run_experiment(THESIS_TOPIC);
    GOOD_ENOUGH = query(advisor);
    if (data > GOOD_ENOUGH)
        graduate();
        break
    else
        THESIS_TOPIC = new();
        years_in_gradschool += 1;
    end
end
```



www.phdcomics.com

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement le DR. Nadine Chaumerliac pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, lors des trois années qui constituèrent ma thèse.

Je souhaite bien évidemment aussi remercier le Professeur Sylvie Cautenet pour avoir dirigé ce travail, pour ses qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et la qualité de son encadrement, son aide et sa patience ainsi que pour le soutien permanent dont elle a fait preuve tout au long de ces trois années, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir facilité la rencontre de la communauté de la modélisation atmosphérique, et ce malgré les aléas de la vie et les difficultés qui se sont dressées sur notre route. Qu'elle reçoive ici le témoignage de toute ma gratitude et de mon éternelle estime.

Je remercie aussi le Professeur Guy Cautenet (quand même, quel beau métier professeur !), pour son aide constante et permanente et ses idées brillantes, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être président de jury de ma thèse, pour sa gentillesse remarquable, son intelligence culturelle, son humour et sa joie de vivre.

Merci :

Au DR. Gérard Ancellet et DR. Didier Hauglustaine qui malgré des emplois du temps très chargés ont accepté être rapporteur de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait cet honneur, pour le soin qu'ils ont mis à cette lecture, et à leur correction.

Au Dr. Vincent-Henry Peuch et au Dr. Emmanuel Buisson pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ma thèse et pour leurs remarques utiles.

A l'ensemble des enseignants et chercheurs du LaMP pour les discussions et échanges scientifiques.

A l'ensemble de l'équipe informatique du LaMP : F. Besserve, A. M. Lanquette, S. Banson et Ph. Cacaùlt pour leur aide précieuse concernant tous mes besoins informatiques.

A l'ensemble de l'équipe administrative du LaMP : S. Bondoux, C. Yvetot et J. L. Barthout, pour leur aide administrative, me recevant toujours avec un sourire accueillant, leur gentillesse, et pour leur patience infinie.

A tous les thésards et nouveaux docteurs du laboratoire, avec qui j'ai passé d'excellents moments et de magnifiques soirées. Merci à Maud, Céline, Olivier, Mohammad, Fanny, Gilles, Mathieu L., Claire, Damien, Marie, Karine S., Régis, Jean-Marc, Christophe, Delphine, François, Mathieu R., Paolo, Rémy, Laureline, ..., ...

Un merci plus particulier à Christel, Karine D., Justine, Jamal, Pascal et Fred L., pour m'avoir soutenu et supporté dans le même bureau qu'eux, malgré mes coups d'humeur et mes bavardages, et à Laurent et Bertrand, pour nos délires à base de popopo.

Enfin bien sur à ma famille, sans le soutien de qui rien n'aurait été possible. Elle m'a donné le moral et la force de réussir.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
---------------------	----------

CHAPITRE I – Le Temps Chimique	11
---------------------------------------	-----------

I.1 - La qualité de l'air : enjeu majeur	11
I.2 – Le temps chimique	12
I.3 - Les échelles	13
I.3.1 - L'échelle globale	13
I.3.2 - La méso-échelle	14
I.3.3 – L'échelle locale	15
I.4 - La capacité oxydante de l'atmosphère	15
I.4.1 - Production d'ozone dans l'atmosphère propre, cycle de Leighton (1961)	16
I.4.2 - Le concept de l'oxygène impair	16
I.4.3 - La production d'ozone par les réactions impliquant COV, CO et NO_x	16
I.4.4 - Les différents régimes chimiques	18
I.4.4.a - COV-limités	18
I.4.4.b - NO _x -limités	19
I.4.4.c - La somme des composés azotés réactifs : NO _y	20
I.4.5 - Efficacité de production d'ozone	20
I.5 - La campagne ESCOMPTE	21
I.5.1 - Quid ESCOMPTE ?	21
I.5.1.a - Le but	21
I.5.1.b - La zone ESCOMPTE	22
I.5.2 - Les moyens mis en place	24

Table des matières

I.5.2.a - Les mesures terrestres	24
I.5.2.b - Les mesures en altitude	25
I.5.2.c - Les mesures par radiosondage	26
I.5.2.d - Les mesures par avion	26
I.6 – Conclusion du chapitre I	26

CHAPITRE II - L’outil numérique : RAMS-Chimie	27
--	-----------

II.1 - Le modèle météorologique RAMS	27
II.1.1 - Pourquoi RAMS ?	27
II.1.2 - Les équations	28
II.1.3 - Les paramétrisations physiques	28
II.1.4 - La discrétisation	30
II.1.4.a - Discrétisation spatiale	30
II.1.4.b - Discrétisation temporelle	31
II.1.5 - Les grilles imbriquées	32
II.1.6 - Les conditions aux limites	33
II.1.6.a - Limites latérales	33
II.1.6.b - Limites au sommet	33
II.1.6.c - Limites au sol	34
II.1.7 - Les conditions initiales, forçage et assimilation de données	35
II.2 - L’interpréteur SPACK	35
II.2.1 - Le principe	36
II.2.2 - Les réactions prises en compte	36
II.2.3 - Le solveur chimique	39
II.2.4 - Les sources et puits	40
II.2.4.a - Le modèle d’émission	40
II.2.4.b - Le dépôt sec	41
II.2.5 - Initialisation et forçage	41

II.2.6 - Conditions aux limites	43
II.2.7 - La validation du couplage	44
II.2.7.a - Le test de Kuhn	44
II.2.7.b - Le protocole d'intercomparaison	44
II.2.7.c - Conditions initiales des différents scénarios	45
II.2.7.d - Validation du couplage	46
II.3 - Le modèle de dépôt sec	47
II.3.1 - Le modèle de résistances de Wesely	47
II.3.1.a - Le principe du modèle	47
II.3.1.b - Paramétrisation des différentes résistances	48
II.3.1.c - Adaptation du modèle de Wesely à RAMS	51
II.3.1.d - Espèces chimiques prises en compte par le modèle de dépôt sec	52
II.3.2 - Résultats	52
II.3.2.a - Hétérogénéité spatiale	52
II.3.2.b - Hétérogénéité temporelle	55
II.3.2.c - Comparaison aux mesures	55
II.4 – Le modèle de photolyse	56
II.5 – Récapitulatif des paramètres utilisés pour les simulations	57
II.5.1 - Domaines imbriquées et paramètres météorologiques	57
II.5.2 - Paramètres chimiques	58
II.6 – Conclusion du chapitre II	58
 CHAPITRE III – La photolyse	61
III.1 - La photolyse : processus majeur	61
III.2 - Les modèles utilisés pour la photolyse	62
III.2.1 - TUV	62
III.2.3 - Fast-J 3	63
III.3 - Sensibilité à la méthode de résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR)	64

III.3.1 - Les méthodes existant dans TUV	64
III.3.2 - Impact sur les taux de photolyse	65
III.3.3 - Impact sur les champs chimiques	67
III.4 - Impact du calcul offline/online des taux de photolyse	68
III.4.1 - TUV et Fast-J en offline	69
III.4.1.a - Profils verticaux	69
III.4.1.b - Variations journalières	70
III.4.2 - Impact du calcul online	70
III.4.3 - Impact de l'hétérogénéité de l'albédo de sol	75
III.4.4 - Impact de l'hétérogénéité de température	80
III.4.5 - Comparaison TUV / Fast-J	84
III.4.6 - Cas d'apparition d'un nuage	87
III.4.6.a - Paramétrisation du calcul de l'épaisseur optique des nuages	88
III.4.6.b - Nuage simulé	89
III.4.6.c - Impact sur les taux de photodissociation	92
III.4.6.d - Impact sur les espèces chimiques	94
III.5 – Conclusion du chapitre III	97
 CHAPITRE IV - Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique	 99
CHAPITRE V - L'exercice de modélisation ESCOMPTE	141
V.1 - Le cadre de l'exercice	141
V.1.1 - Le but de l'exercice	141
V.1.2 - Les différents modèles	142
V.1.3 - Le déroulement de l'exercice	143
V.1.4 - Les données d'entrée	145
V.1.4.a - Emissions	145
V.1.4.b - Conditions aux limites	145

Table des matières

V.1.4.c - Champs synoptiques	145
V.2 - La Période d’Observation Intense 3	146
V.2.1 - La situation météorologique	146
V.2.2 - La condition chimique	148
V.3 - Les simulations	150
V.3.1 - Résultats météorologiques	150
V.3.1.a - Journée du 3 Juillet 2001	150
V.3.1.b - Journée du 4 Juillet 2001	156
V.3.2 - Résultats chimiques	162
V.3.2.a - Journée du 3 Juillet 2001	163
V.3.2.b - Journée du 4 Juillet 2001	167
V.3.2.c - Analyse des situations chimiques rencontrées	172
V.4 - Comparaison aux autres modèles	175
V.4.1 - Résultats météorologiques	175
V.4.2 - Résultats chimiques	180
V.5 – Conclusion du chapitre V	182
 Conclusion	 185
 Bibliographie	 191
 Acronymes	 203

Table des matières

INTRODUCTION

Depuis déjà plusieurs décennies, l'atmosphère terrestre, milieu extrêmement fragile, et pourtant indispensable au maintien de la vie sur notre planète, a vu sa composition en gaz modifiée de façon importante. Le principal responsable de ce changement est l'homme, essentiellement de par ses choix en matière d'énergie. Ces modifications de la composition de l'atmosphère ne sont pas sans poser de nombreux problèmes, même si les composants majoritaires (O_2 , N_2) semblent être stables depuis des millions d'années (Holland, 1984). Les résultats du dernier rapport IPCC montrent que les concentrations des éléments à effet de serre ont fortement augmenté. Depuis le début de l'ère industrielle, la quantité de CO_2 s'est accrue d'un tiers, et celle de méthane a progressé de 150%, concentrations les plus fortes jamais observées depuis près de 20 millions d'années. Ces augmentations sont devenues mesurables à très courte échelle. Pour preuve, la station de mesures du Puy-de-Dôme a ainsi observé une augmentation de 17 ppm en 6 ans. Mais le CO_2 et le méthane ne sont pas les seules espèces à effet de serre. Les niveaux de base d'ozone troposphérique sous les latitudes moyennes de l'hémisphère Nord sont approximativement cinq fois plus élevés que ceux mesurés il y a un siècle, l'augmentation la plus importante ayant eu lieu après les années 1950 (Vingarzan et al., 2004). Nous subissons par conséquent probablement le plus important et le plus rapide réchauffement jamais observé dans l'hémisphère nord.

Mais les activités humaines n'affectent pas que le climat. Une autre conséquence a été le trou dans la couche d'ozone situé dans la stratosphère, découvert en 1985 au dessus de l'Antarctique, et dû aux fortes émissions de CFC (Chloro-Fluoro-Carbène) depuis le milieu du 20^{ème} siècle. Cependant, toutes ces variations de concentration des différentes espèces chimiques présentent la propriété d'être lente, et ne touchent qu'indirectement et au bout de nombreuses années la vie de la population.

L'augmentation de la concentration d'ozone troposphérique a d'autres conséquences. Cette dernière a en effet augmenté au cours des trois dernières décennies au rythme de 1.6 à 2.4 % par an, passant de 10 ppb en 1874 à presque 50 ppb dans les années 90, comme le montrent des mesures faites au pic du Midi (Marenco, 1994), et même 60 ppb de nos jours. Cette augmentation n'est pas sans impact, car elle provoque de fait, un accroissement du nombre de pics de pollution photochimique dans les régions urbaines et industrielles. Nous avons donc assisté à l'émergence d'un nouveau type de pollution, non plus basée sur les polluants primaires, mais sur les polluants secondaires, tels que l'ozone : la pollution photooxydante. Ces pics de pollution peuvent affecter gravement la santé (Bates, 1995a, 1995b), augmenter la mortalité chez les personnes vulnérables (environ 4900 morts en France en 2003), mais aussi engendrer un flétrissement de la végétation. De plus, l'ozone étant un gaz à effet de serre, il modifie directement l'équilibre radiatif de l'atmosphère. L'augmentation des concentrations d'ozone pose donc des problèmes de santé publique à l'échelle locale, mais également de pollution à l'échelle globale.

Introduction

Les épisodes de pollution photochimique sont le plus souvent observés dans les régions où l'on mesure de fortes émissions urbaines et/ou industrielles. Ils modifient la capacité oxydante de l'atmosphère en changeant les équilibres chimiques et les concentrations d'espèces très réactives comme les peroxydes par exemple. De plus, ces épisodes de pollution ne sont pas cantonnés aux zones urbaines et industrielles, mais peuvent toucher de larges régions, et ainsi affecter des populations pourtant éloignées de ces zones d'émissions.

La compréhension des phénomènes météorologiques et chimiques liés à ces périodes de pollution, dont la variabilité spatiale et temporelle est importante, est donc nécessaire pour le développement de modèles de transport-chimie fiables, permettant l'étude, mais aussi la prévision de ces épisodes. Ce dernier point est actuellement un enjeu capital pour permettre aux pays de se conformer à la directive européenne 92/72/ECC, fixant des seuils d'information à la population et d'alerte pour la concentration atmosphérique d'ozone ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit environ 90 ppb pour le seuil d'information, $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ soit environ 180 ppb pour le seuil d'alerte). Malheureusement, l'ozone étant un polluant secondaire, la mise en place de mesures permettant la diminution de ses concentrations est complexe. De nombreux modèles de transport-chimie ont donc été développés, couvrant une grande variété d'échelles spatiales et temporelles, de configuration, des modes de fonctionnement plus ou moins faciles d'accès, afin d'étudier les mécanismes régissant la formation de ces pics de pollution, mais aussi afin de prévoir, d'anticiper leur apparition et d'essayer de réduire leur impact. La difficulté d'une telle modélisation est liée à la complexité des interactions dynamiques et chimiques intervenant dans le contrôle de l'ozone troposphérique (qui est le polluant troposphérique majeur). En effet, comme nous l'avons déjà dit, les concentrations d'ozone sont caractérisées par une variabilité spatio-temporelle très importante (Thompson, 2003) signifiant que l'ozone troposphérique est régulé par des processus dynamiques et chimiques couvrant une gamme d'échelle tant spatiale que temporelle très grande. En effet, vu le temps de vie de l'ozone troposphérique (10 à 15 jours), ce composé peut être transporté sur de longues distances (100 km, voire plus). Cependant la majeure partie de l'ozone présent dans les panaches de pollution est issu de la production journalière, due aux sources locales. Donc, à cause de cette variabilité de l'ozone, les modèles doivent posséder des capacités d'analyse multi-échelles. Les conditions aux limites des modèles de transport chimie doivent être bien réfléchies (forçage avec un modèle grande échelle, imbrications de grilles...). Les modèles de transport-chimie ont besoin d'être améliorés, validés et testés, afin de pouvoir disposer d'outils fiables, pour la prévision des épisodes de pollution, conséquence des émissions dues aux activités humaines, mais aussi pour répondre aux directives gouvernementales visant à améliorer la qualité de l'air..

Le but de cette étude a été tout d'abord de développer le modèle méso-échelle préexistant, RAMS-Chimie, permettant d'aborder les interactions dynamique-chimie sur une large gamme d'échelles allant de l'échelle régionale (quelques milliers de kilomètres) à l'échelle locale (de l'ordre du kilomètre). Il a déjà été utilisé et validé par Taghavi durant son doctorat (2003) mais pour cette étude, nous voulons avoir un outil encore plus fiable, facile d'accès et hautement modulable. Cet outil doit permettre une large variété d'études qui sont effectuées au sein de notre laboratoire (LaMP) comme par exemple : l'étude de l'impact des nuages sur la physico-chimie de l'atmosphère, ou du mélange de panaches d'aérosols..... Ce développement a notamment consisté en une refonte complète de la partie chimique, et du couplage de plusieurs modules paramétrisant les phénomènes physico-chimiques importants lors des épisodes de pollution photochimique. Ces nouvelles paramétrisations, plus performantes que celles existant initialement, sont codées de manière à garder la structure parallélisée qui existe dans le modèle RAMS. Ce développement a consisté à mettre en place :

Introduction

- Un interpréteur de mécanisme chimique en phase gazeuse (SPACK: Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics) rendant le modèle plus convivial, mais aussi permettant de rajouter facilement d'autres réactions en vue d'études particulières (phase condensée : aqueuse, particulaire).
- Une paramétrisation explicite pour le calcul des vitesses du dépôt sec (Wesely, 1989; Wesely et Hicks, 2000) prenant en compte l'hétérogénéité du couvert végétal, afin de mieux reproduire les concentrations observées dans les basses couches de la troposphère.
- Le calcul « online » du taux de photolyse (Fast-J, Wild et al, 2000) qui, en utilisant les paramètres optiques déterminés par le modèle, tient compte de toutes les variations spatiales et temporelles de ces paramètres. Cette amélioration dans le modèle est très importante pour des simulations où se présente un développement nuageux

Dans l'étude de la pollution photochimique, il est évident que les paramètres les plus importants sont le code de photolyse, qui va calculer les taux de photodissociation, et le mécanisme chimique utilisé. Les taux de photolyse sont sensibles à un certain nombre de paramètres dont l'hétérogénéité spatio-temporelle est grande. Cependant, une grande partie des modèles méso-échelles calculent en « offline » les taux de photolyse, ignorant bien souvent ces hétérogénéités. Il est donc crucial de se poser un certain nombre de questions :

- Quels sont les paramètres fortement hétérogènes qui doivent être pris obligatoirement en compte pour le calcul des taux de photolyse ?
- Ces paramètres nécessitent-ils un calcul « online » des taux de photolyse et au final sur la capacité oxydante de l'atmosphère et les concentrations des principaux polluants?

D'autre part, nombre de mécanismes chimiques extrêmement variés, et plus ou moins détaillés, ont été développés durant ces dernières années. Leurs différences ont souvent été étudiées, mais quasi uniquement au moyen de modèles 0D.

- les conclusions qui se dégagent de ces études en 0D sont-elles valables lorsque ces mêmes modules sont utilisés dans un modèle méso-échelle, où tous les processus dynamiques interviennent en plus?
- Les différences observées entre les mécanismes dans les modèles 0D sont-elles significatives lorsque ces mécanismes réactionnels sont utilisés dans un CTM ?
- Un mécanisme détaillé est-il obligatoirement nécessaire pour l'étude et la prévision de la qualité de l'air ?

Le couplage des modules précédemment cités va permettre de répondre à ces questions.

Dans un premier chapitre, nous montrerons pourquoi il est si important de réussir à comprendre les mécanismes régissant la formation de la pollution photochimique et à prévoir celle-ci, et pourquoi les modèles méso-échelles tiennent une place très importante pour l'étude de ces épisodes. Nous exposerons les principaux mécanismes contrôlant la capacité oxydante de l'atmosphère et la formation d'ozone. Enfin nous présenterons brièvement la campagne ESCOMPTE.

Dans un second chapitre, nous développerons les modifications et ajouts majeurs apportés au modèle RAMS-Chimie, comme l'interpréteur de mécanismes chimiques SPACK, ou le modèle de dépôt sec, permettant de mieux reproduire les concentrations observées dans les basses couches de la troposphère. Ces nouveaux modules seront testés et validés dans le cadre de la campagne de mesures ESCOMPTE (2001), réalisée dans le sud de la France,

Introduction

région caractérisée par de complexes circulations locales associées à de nombreux épisodes de pollution photochimique.

Puis nous aborderons le couplage « online » d'un nouveau code de calcul des taux de photodissociation du modèle Fast-J, qui nous permettra de tester l'impact de plusieurs paramètres sur les taux de photolyse et les champs chimiques. Nous nous intéresserons particulièrement à l'impact du développement de stratocumulus.

Dans le 4^{ème} chapitre, nous évaluerons l'impact de 2 mécanismes chimiques différents quant à leur complexité, sur la prédiction des concentrations des polluants atmosphériques, afin de déterminer le niveau de détail nécessaire pour l'étude et la prévision de la formation de pic de pollution à l'ozone.

Enfin, dans le 5^{ème} et dernier chapitre, nous étudierons tout d'abord en détail 2 journées qui sont caractérisées par des champs météorologiques au sol relativement proches, mais très différents quant à leur distribution spatiale au sol de l'ozone. Ce travail a plus particulièrement été réalisé au sein d'un exercice d'intercomparaison de modèles de transport-chimie (CTM), organisé à la suite de la campagne ESCOMPTE. Cette étude permettra de valider le nouvel outil à notre disposition. Nous essayerons d'expliquer les mécanismes régissant les concentrations atmosphériques d'ozone de ces 2 journées. Ensuite l'exercice d'intercomparaison est introduit, puis utilisé pour valider le nouvel outil. Enfin, cet exercice, qui a confronté une dizaine de CTMs présentant un large éventail de paramétrisations physico-chimiques dans la simulation d'épisodes de pollution photochimique, ayant eu lieu sur la région PACA durant l'été 2001, nous donnera l'occasion d'évaluer la place de RAMS-Chimie vis-à-vis d'autres modèles de transport-chimie.

Le temps chimique

Depuis quelques années déjà, l'étude de la qualité de l'air passée, présente et future est devenue un enjeu majeur, tant au niveau scientifique que gouvernemental. Dans ce premier chapitre, nous allons présenter pourquoi il est devenu indispensable d'étudier et de prédire l'évolution de la qualité de l'air. Quels sont les moyens utilisés pour ces études, leurs domaines d'action, leurs limites ? Nous montrerons aussi ce qu'est la capacité oxydante de l'atmosphère, et son rôle dans la pollution de l'air. Enfin, nous ferons découvrir au lecteur la campagne de mesures ESCOMPTE, dont les données nous ont servi à valider tous les résultats numériques présentés dans ce manuscrit.

I.1) La qualité de l'air : enjeu majeur

Dorénavant, nous sommes quotidiennement confrontés aux problèmes environnementaux dans les médias. Pour ceux-ci, les occasions sont malheureusement devenues multiples et la pollution atmosphérique s'impose comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques et les gouvernements. A ce titre, les alertes à la pollution sont nombreuses comme en témoignent les titres dans la presse. Ces informations et ces préoccupations relativement récentes (elles datent d'une vingtaine d'années environ) attestent de l'inquiétude croissante des citoyens, des scientifiques, et même des politiques. Ceci explique le renforcement des réseaux de mesures de la pollution atmosphérique. Nous pouvons aussi citer la multiplication des actions symboliques comme la journée annuelle "En ville sans ma voiture" dont les avantages ne sont pas perçus unanimement.

L'air demeure un élément fondamental et indispensable pour les êtres vivants. Ainsi, chaque jour, nous inspirons environ 20 m³ d'air. Celui-ci se compose originellement d'un ensemble de gaz et de particules dont la présence et les concentrations sont telles que la vie est possible (tableau I.1), ce qui reste pour l'instant un cas unique dans l'ensemble des planètes connues.

Toutefois, l'appréhension exhaustive de la composition de l'air reste hors de portée. C'est en effet un milieu dynamique : ses multiples constituants sont en perpétuelle transformation, par suite des conditions météorologiques, des flux atmosphériques et des réactions chimiques. Ainsi, les variations temporelles sont considérables. Depuis la formation de la Terre, le système climatique a continuellement évolué, conséquence de phénomènes naturels (astronomiques, géologiques et biologiques notamment) évoluant sur de longues périodes de dizaines de milliers d'années voire davantage. Pourtant, même si des événements d'origine naturelle peuvent induire des changements brutaux dans la composition de cet équilibre atmosphérique (comme en témoignent les éruptions volcaniques et les collisions

avec des météorites), depuis le début de l'ère industrielle, il y a 200 à 250 ans, les sociétés humaines perturbent sensiblement l'atmosphère et le climat sur un pas de temps beaucoup plus court.

Gaz constituants	Concentration volumique (%)
Azote (N ₂)	78,09
Oxygène (O ₂)	20,95
Argon (A)	0,93
Anhydride carbonique (CO ₂)	0,035
Néon (Ne)	1,8 10 ⁻³
Hélium	5,24 10 ⁻⁴
Méthane (CH ₄)	1,7 10 ⁻⁴
Krypton (Kr)	1,0 10 ⁻⁴
Hydrogène (H ₂)	5,0 10 ⁻⁵
Xénon (Xe)	8,0 10 ⁻⁶
Ozone (O ₃)	1,0 10 ⁻⁶
Oxyde nitreux (N ₂ O)	3,1 10 ⁻⁸
Radon (Rn)	6,0 10 ⁻¹⁸

Tab. I.1 : Concentration des principaux gaz dans l'atmosphère

Mais surtout, nous introduisons de plus en plus d'éléments chimiques, parfois nocifs pour la santé, dans l'air que nous respirons, et ceci dans des quantités telles que la biosphère peine à les "digérer". La pollution atmosphérique signifie donc la présence indésirable d'impuretés ou l'élévation "anormale" de la proportion de certains constituants de l'atmosphère. La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (dite loi Lepage) du 30 décembre 1996 propose une définition : "Constitue une pollution atmosphérique, au sens de la présente loi, l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives."

Trois conséquences majeures en découlent :

- l'accentuation de pathologies respiratoires
- l'appauvrissement des écosystèmes (Taylor, 1969 ; Heck et al., 1984)
- une modification des systèmes climatiques à différentes échelles (planétaire à locale).

Actuellement, un des principaux polluants incriminés est l'ozone, à cause de son haut pouvoir oxydant, qui peut affecter la santé humaine (Cvitas et al., 2005).

I.2) Le temps chimique

Une nouvelle notion est alors apparue il y a quelques années : celle de « temps chimique » (Lawrence et al., 2005). Ce terme peut aisément être comparé à son analogue, le temps météorologique, dont la prévision est devenue aujourd'hui relativement performante, mais se distingue du « climat chimique », qui s'intéresse à l'évolution des gaz traces sur de longues périodes de temps. Tout comme le temps météorologique, le « temps chimique »

concerne uniquement la troposphère, et se concentre sur la variabilité à court terme des concentrations des polluants, résultant de la forte influence de la variabilité météorologique, de la complexité de la chimie atmosphérique et des variations des émissions dans l'espace et dans le temps. Modèles et mesures sont donc indispensables pour ces études : synergie est nécessaire pour l'interprétation des données, l'évaluation des modèles, et, voire apparue il y a seulement quelques années, l'assimilation de données pour améliorer la qualité des simulations. Les observations utilisables couvrent un large éventail allant des mesures in-situ au sol, jusqu'aux mesures avion ou satellitaires. De nombreux modèles ont donc été développés pour étudier, mais aussi pour fournir régulièrement des prévisions du « temps chimique » (WRF, MOCAGE, CHIMERE, ...). La capacité de ces modèles à fournir des prévisions fiables passe tout d'abord par la compréhension de la complexité de la chimie atmosphérique, et notamment de la capacité oxydante de celle-ci, mais aussi des interactions entre météo, chimie, concentration des aérosols, temps de vie des nuages, précipitations, ... qui interviennent à différentes échelles.

I.3) Les échelles

La partie de l'atmosphère concernée par les problèmes de pollution comprend la troposphère (du sol jusqu'à 8 à 15 km d'altitude suivant la latitude) et la stratosphère (entre 15 et 50 km d'altitude), mais seules les émissions de polluants à durée de vie supérieure à 5 ans environ peuvent atteindre la stratosphère. La concentration et/ou la dispersion des polluants dépendent ensuite en général des conditions météorologiques. Les gaz produits par les véhicules, les fumées des usines, la combustion fossile, l'évaporation des solvants et la libération d'hydrocarbures sont les principales sources qui sont à l'origine de la pollution de l'air. Celle-ci a des effets variés sur la santé et l'environnement et se manifeste à différentes échelles géographiques. Ces échelles diffèrent cependant des échelles météorologiques, car le temps de vie des espèces chimiques intervient dans la définition de celles-ci.

I.3.1) L'échelle globale

L'échelle globale concerne les phénomènes susceptibles d'affecter l'équilibre de l'écosystème Terre dans son ensemble. On distingue de nombreux types d'impacts, touchants divers processus atmosphériques. On peut notamment citer :

- La destruction de la couche d'ozone due essentiellement à l'action de certains composés halogénés libérés par les activités humaines réduit le pouvoir filtrant de la couche d'ozone stratosphérique (19-30 km d'altitude). L'accroissement du rayonnement UV-B résultant de cet appauvrissement représente une menace réelle pour la santé (cancers de la peau) et l'environnement.
- L'augmentation de l'effet de serre lié à la production excessive de gaz de combustion (CO_2) entraînera des changements climatiques significatifs (élévation de la température du globe et modifications climatiques lourdes de conséquences pour la vie terrestre).

On rencontre principalement à cette échelle les polluants ayant une durée de vie longue (plusieurs semaines, voire plus).

C'est aussi le cas de l'ozone, qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre d'une étude de la capacité oxydante de l'atmosphère. Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction, de nombreuses études ont montré que la concentration d'ozone a doublé depuis l'ère préindustrielle en Europe. Marenco et al (1994), à partir de l'analyse de l'ensemble des mesures réalisées au Pic du Midi et dans diverses stations en Europe entre 1870 et 1994, ont mis en évidence que les concentrations de fond d'ozone dans l'ouest de l'Europe ne cessait d'augmenter, passant de 1,6% par an en 1970 à 2,4% par an en 1990 (Figure I.2). Cette augmentation a des effets sur plusieurs plans :

- Un impact sur les rendements agricoles, mais aussi et surtout sur la santé humaine (Bates, 1995a, 1995b)
- Un impact sur l'effet de serre, l'ozone possédant un fort pouvoir absorbant dans l'infrarouge

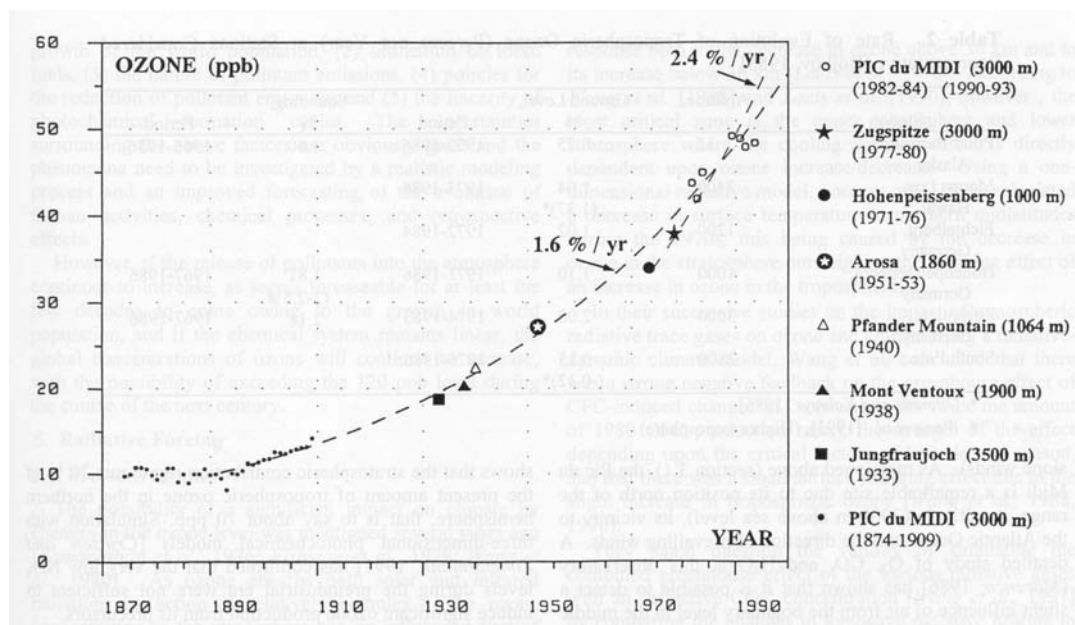


Fig. I.2 : Concentrations d'ozone en ppb mesurées entre 1870 et 1994 dans diverses station (Marenco et al., 1994).

I.3.2) La méso-échelle

L'échelle régionale (ou méso-échelle) rassemble des pollutions à durée de vie moyenne (de quelques heures à quelques jours) dont les effets peuvent être sensibles sur des centaines de kilomètres. C'est par exemple le cas de la pollution acide (ou pluies acides), liée aux polluants acides émis par les activités humaines qui retombent sous forme de dépôts secs ou humides. Elles ont des effets sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et les écosystèmes d'eau douce.

C'est aussi le cas de la pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante), qui est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants à partir de polluants primaires (appelés « précurseurs ») : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV). L'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire entretient la formation de l'ozone troposphérique. Ces phénomènes ont lieu dans

les couches d'air proches du sol et dans la troposphère libre. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux. D'une façon générale, les plus fortes concentrations d'ozone sont mesurées sous le vent des centres urbains et/ou industriels, en été. Les émissions de précurseurs de l'ozone peuvent générer de forts pics d'ozone (supérieurs à 100 ppb) dans des régions éloignées, et ce parfois à plus de 100 km des sources d'émissions.

C'est donc à cette échelle que les phénomènes de pollution les plus nocifs pour la santé se rencontrent. Cependant, les concentrations de polluants tels que l'ozone dépendent de plusieurs paramètres :

- La quantité des différents précurseurs
- Les conditions météorologiques

A émissions constantes, c'est la dynamique, et particulièrement celle de la couche limite, qui gouverne les concentrations des précurseurs. C'est pour cela que l'utilisation de modèles méso-échelles est indispensable. Les modèles de prévision de la qualité de l'air, qui sont souvent à la base des modèles « quasi » grande-échelle afin de prendre en compte l'impact des sources d'émission lointaines et le transport à grande échelle, se rapprochent d'ailleurs de plus en plus des modèles méso-échelle en terme de résolution, la limite étant la disponibilité de cadastres d'émissions adéquates. En effet, seuls les modèles méso-échelle vont pouvoir représenter finement les structures des panaches de polluants dues aux circulations locales.

I.3.3) L'échelle locale

L'échelle locale réunit des pollutions de proximité, dont la durée de vie est courte (quelques minutes à quelques heures), ayant un impact direct sur l'air respiré. Ozone, dioxyde de soufre et particules en suspension, plomb, dioxyde d'azote et monoxyde de carbone, sont autant de substances responsables d'une dégradation de la qualité de l'air. Les polluants sont émis par les transports, les établissements industriels, les installations de chauffage, ou encore les épandages agricoles, qui sont une grande source d'oxydes d'azotes. Ces pollutions affectent une rue, ou bien un quartier.

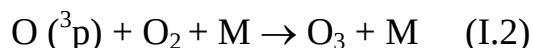
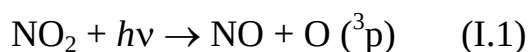
I.4) La capacité oxydante de l'atmosphère

Comme nous venons de le dire, la compréhension des mécanismes gérant la capacité oxydante de l'atmosphère est indispensable car un simple changement dans la capacité oxydante peut avoir de vastes répercussions dans la pollution de l'air, et aussi dans la formation des aérosols et nombre d'autres processus. Dans l'atmosphère, un grand nombre d'espèces traces est transformé par oxydation. C'est notamment le cas du monoxyde de carbone, des composés organiques volatils, ou bien des oxydes d'azotes.

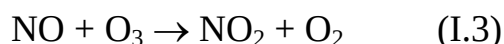
Les 2 oxydants les plus abondants dans l'atmosphère sont l'ozone, et bien évidemment l'oxygène. Cependant, ces deux espèces sont relativement stables et l'oxydation d'espèces non-radicalaires par celles-ci est quasiment nulle. Par contre, les simulations de photochimie ont montré le rôle des radicaux HO et O (généralement issu de la photolyse de O₃ et H₂O) dans l'oxydation de CO et CH₄ (Bates et Withespoon, 1952), et d'autres espèces chimiques. Le rôle de ces radicaux dans la chaîne d'oxydation menant à la formation d'ozone troposphérique a été démontré par Leighton (1961)

I.4.1) Production d’ozone dans l’atmosphère propre, cycle de Leighton (1961)

L’ozone est produit directement par la photolyse de NO_2 :



où l’atome d’oxygène (O) se recombine rapidement avec l’oxygène moléculaire (O_2) pour produire l’ozone (O_3). Normalement, cette réaction est équilibrée par la réaction de NO avec l’ozone:



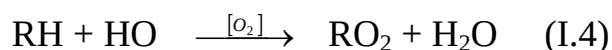
Prises ensemble, les réactions (I.1) et (I.3) ne produisent aucun changement net de l’ozone. Chacune de ces réactions se produit rapidement, sur une échelle de temps de 200s ou moins. Typiquement, les deux composés principaux de NO_x (NO et NO_2) s’ajustent et on obtient un état équilibré entre les réactions (I.1) et (I.3). Cependant, il y a deux situations distinctes pour lesquelles ces réactions entraînent un changement net dans la concentration d’ozone: (i) la perte d’ozone par l’intermédiaire de la réaction (I.3) le soir ou à proximité de sources intenses de NO_x (parfois désignées sous le nom de « titration de NO_x ») et (ii) la production nette d’ozone lors de la photochimie des NO_x -COV. La perte d’ozone se produit quand la réaction (I.3) domine sur la réaction (I.1).

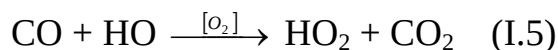
I.4.2) Le concept de l’oxygène impair

Les analyses de la chimie de l’ozone emploient souvent le concept de l’oxygène impair : $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{O} + \text{NO}_2$ (Logan et al, 1981). Cela permet de séparer le processus de titration de NO_x , des processus de formation et perte d’ozone qui se produisent sur des échelles de temps plus longues. L’oxygène impair n’est pas affecté par les réactions (I.1) et (I.3) et reste constant dans les situations dominées par la titration de NO_x , telle que dans l’état initial des rejets des cheminées d’usine. La production de l’oxygène impair est seulement attribuée à la chimie des NO_x -COV-CO, et la perte de l’oxygène impair est produite par la conversion de NO_2 en PAN et HNO_3 ou par des réactions plus lentes de perte d’ozone (par exemple la réaction (I.8)), plutôt que par les réactions plus rapides de (I.1) et (I.3). Le temps de vie chimique de l’oxygène impair relativement à ces pertes est typiquement 2-3 jours dans la basse troposphère.

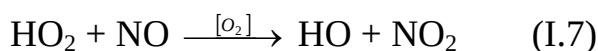
I.4.3) La production d’ozone par les réactions impliquant COV, CO et NO_x

Le processus chimique de la formation de l’ozone se produit par des réactions impliquant les COVs (hydrocarbures, isoprènes, ...), le CO et les NO_x , qui ont comme conséquence la conversion de NO en NO_2 par d’autres processus que la réaction (I.3). Ces réactions sont presque toujours démarrées par les réactions des hydrocarbures RH ou du CO avec HO:

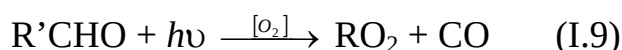
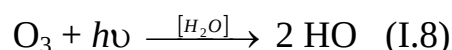




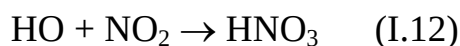
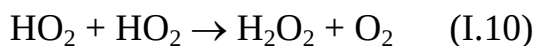
suivies des réactions radicalaires de RO_2 et HO_2 avec NO



Les réactions (I.6) et (I.7) transforment NO en NO_2 et entraînent la formation d'ozone par les réactions (I.1 et I.2). $\text{R}'\text{CHO}$ représente l'espèce organique intermédiaire, comprenant en général des aldéhydes et des cétones. Ces réactions modifient donc le rapport NO_2/NO . Des valeurs mesurées de ce rapport peuvent être employées (particulièrement dans la troposphère libre) pour identifier le processus de formation d'ozone. Quand le rapport NO_2/NO est plus élevé que s'il était déterminé seulement par les réactions (I.1) et (I.3), il va guider la formation d'ozone (Ridley et al, 1992). Les réactions (I.1), (I.3), (I.6) et (I.7) peuvent être combinées pour connaître la concentration des radicaux HO_2 et RO_2 à partir de mesures d'ozone, NO , NO_2 et du rayonnement solaire (Duderstadt et al, 1998). Pour $\text{NO}_x > 0.5$ ppb (typique sur des sites urbains et ruraux pollués en Europe de l'ouest), les réactions (I.6) et (I.7) représentent les processus réactionnels dominants pour les radicaux HO_2 et RO_2 . Dans ce cas, le taux de production d'ozone est dirigé par la disponibilité des radicaux d'hydrogènes impairs HO_x , définis par Kleinman (1986), comme étant la somme d' HO , HO_2 et RO_2 ($\text{HO}_x = \text{HO} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2$), et en particulier par le radical HO en liaison avec les réactions (I.5) avec CO et (I.4) avec les hydrocarbures. Des radicaux d'hydrogènes impairs sont produits par la photolyse de l'ozone (I.8), du formaldéhyde et d'autres produits organiques intermédiaires (I.9):



Ces radicaux d'hydrogène impair sont détruits par les réactions qui produisent les peroxydes (I.10), les hydroperoxydes (I.11), et l'acide nitrique (I.12):



La formation de peroxyde acétyle nitrate ($\text{PAN} = \text{RC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$) et homologues supérieurs via l'oxydation par HO des aldéhydes conduit également à une perte significative d'hydrogène impair (I.13 à I.15).



La figure I.3 montre de façon schématique et simplifiée le cycle photochimique menant à la production d'ozone et de radicaux.

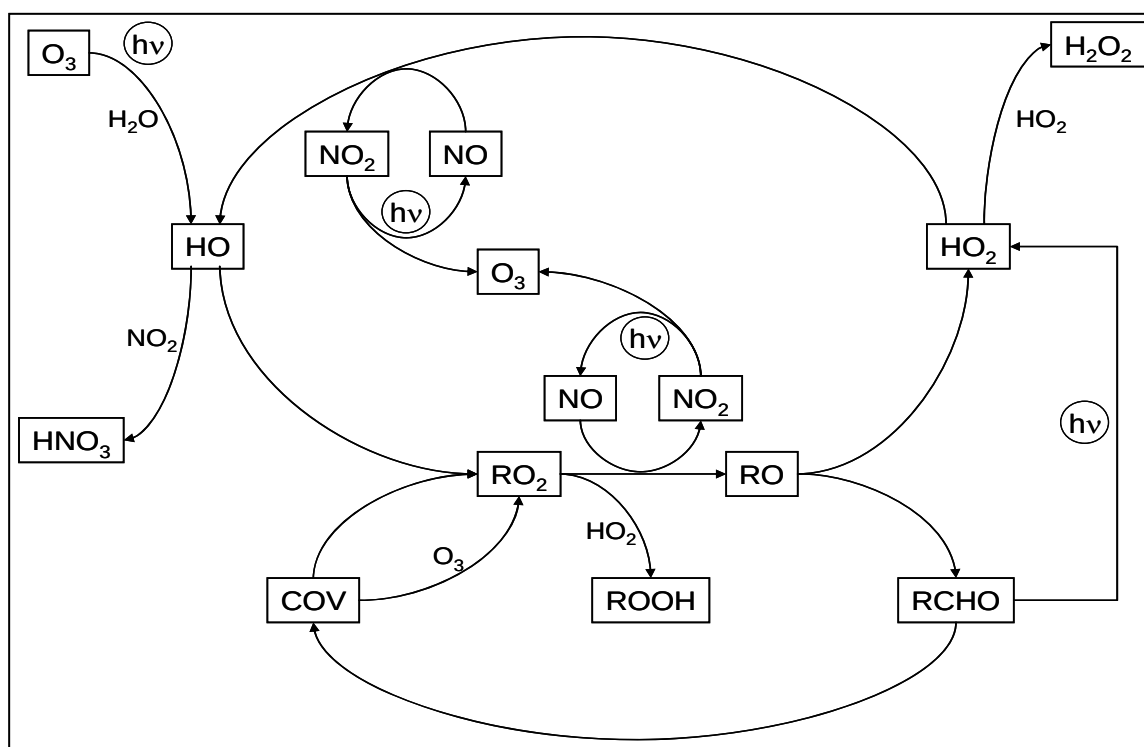


Fig. I.3 : Cycle photochimique simplifié de la production d'ozone (pour la clarté, de nombreuses réactions donc celles de CO n'ont pas été représentées).

I.4.4) Les différents régimes et indicateurs chimiques

L'évolution des concentrations atmosphériques de polluants, principalement de l'ozone, est étroitement associée aux sources et aux pertes de radicaux, et donc aux concentrations relatives de NO_x et de COV. On distingue donc un certain nombre de régimes chimiques différents, permettant de classer les épisodes de pollution et de prédire l'évolution de ceux-ci.

I.4.4.a) COV-limités

Quand la production d'acide nitrique représente une perte dominante pour l'hydrogène impair, alors la concentration d'HO est déterminée par l'équilibre entre les réactions (I.8) et (I.12). Dans ce cas, HO diminue avec l'augmentation de NO_x (cf. figure I.4) à cause de son

utilisation dans la formation d' HNO_3 (réaction I.12), provoquant la désactivation de l'interconversion $\text{RO}_2\text{-HO}_2\text{-HO}$. Les molécules de NO_2 sont alors en compétition avec les COV pour réagir avec HO. Le facteur limitant de la production d'ozone est donc dans ce cas la génération de radicaux HO_2 et RO_2 . Une réduction des COV provoque une réduction des radicaux HO_2 et RO_2 , et donc une réduction des concentrations de NO_2 , d'où moins de production d'ozone. Le taux de formation d'ozone est donc dirigé par les réactions des hydrocarbures sur HO (I.4). Il croît avec l'augmentation de COV et diminue avec celle de NO_x . C'est le régime COV-limités.

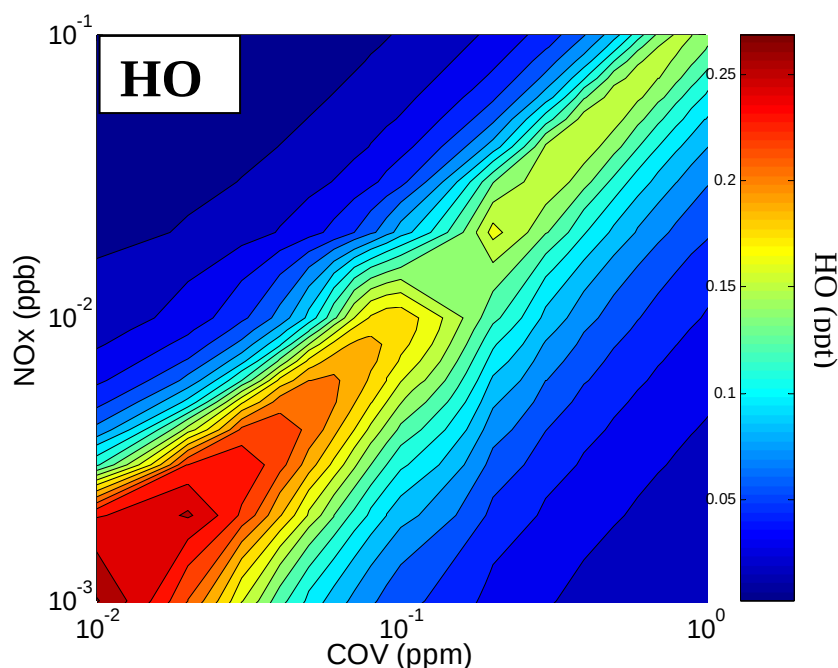


Fig. I.4 : Concentration d'HO en fonction des concentrations de COV et de NO_x

I.4.4.b) NO_x -limités

Quand les peroxydes représentent la perte dominante pour l'hydrogène impair, alors la somme $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ est relativement peu sensible aux changements de NO_x ou de COV. La concentration de HO est alors faible à cause de la lenteur de transformation de HO_2 en HO (réaction I.7) et l'interconversion $\text{RO}_2\text{-HO}_2\text{-HO}$ est contrôlée par la disponibilité des molécules de NO. Le taux de formation d'ozone, approximativement égal au taux des réactions (I.6) et (I.7). Plus on diminue la concentration de NO, plus on diminue la concentration de NO_2 formé et donc plus on diminue la quantité d'ozone produite par photolyse de NO_2 . La concentration d'ozone n'est pas affectée par les concentrations de COV. C'est le régime NO_x -limités.

Cependant, la définition de ces 2 régimes ne permet pas à elle seule d'étudier et de caractériser correctement la chimie des masses d'air. Un certain nombre de d'indicateur chimiques plus au moins simples ont donc été définis.

I.4.4.c) La somme des composés azotés réactifs : NO_y

L'idée d'utiliser NO_y comme indicateur des régimes chimiques de production d'ozone est à la fois empirique et théorique. Des études en modélisation 3D (Sillman et al, 1990) ainsi que des mesures (Fahey et al, 1986) ont en effet montré qu'il existe une corrélation entre les concentrations de NO_y et d'ozone. Ainsi, Sillman et al (1990) ont montré que la concentration d'ozone était croissante avec la concentration de NO_y pour des valeurs de NO_y inférieures à 15 ppb, et qu'elle était décroissante pour des concentrations en NO_y supérieures à 20 ppb. Les corrélations observées entre concentrations de NO_y et d'ozone ont donc naturellement conduit vers l'utilisation de la concentration de NO_y comme indicateur des régimes de production d'ozone.

I.4.5) Efficacité de production d'ozone

Un autre concept central pour la chimie de NO_x-COV est l'efficacité de production d'ozone (Liu et al., 1987; Lin et al., 1988; Trainer et al., 1993). L'efficacité de production d'ozone représente le rapport de la production de l'oxygène impair à la destruction des NO_x :

$$Eff.prod.(O_3) = \frac{prod(O_x)}{destr(NO_x)}$$

Liu et al. (1987) et Lin et al. (1988) ont constaté que les efficacités de production sont les plus élevées pour de faibles concentrations de NO_x, même lorsqu'on suppose que les COV augmentent avec l'augmentation de NO_x. Lin et al. (1988) ont également constaté que les efficacités de production augmentent avec la concentration en COV. Dans la théorie, les efficacités de production d'ozone sont données par le rapport entre les réactions (I.4+I.5) et (I.12), c.-à-d. par le rapport de la somme des réactivités pondérées de COV et CO à NO_x, bien qu'ils soient également influencés par le taux de formation des nitrates organiques.

En pratique, dans les régions polluées de la troposphère, les études de Sillman et al. (1997), Ryerson et al. (1998), Nunnermacker et al. (1998) et Trainer et al. (1995) estiment une efficacité de production d'ozone de 3-5 ppb/heure pendant des épisodes de pollution. Cette efficacité de production est liée aux différents régimes chimiques rencontrés. Dans le régime NO_x-saturés, le taux de perte de NO_x est limité par la disponibilité des radicaux, de sorte que le taux de traitement chimique de NO_x ne croît pas avec l'augmentation de NO_x. En même temps, l'accroissement des NO_x est associé à une faible efficacité de production d'ozone. Ces deux facteurs associés entraînent un taux inférieur de production d'ozone à mesure que NO_x augmente. Par contre, dans le régime NO_x-limités une augmentation des concentrations de NO_x est toujours associée à un taux absolu plus élevé de perte de NO_x, et par conséquent à la production accrue d'ozone. Le taux de production d'ozone est déterminé par le taux de perte de NO_x et de l'efficacité de production d'ozone.

Dans la troposphère libre, Jaegle et al, (1998) ont décrit une séparation entre les régimes photochimiques NO_x-limités et NO_x-saturés associée aux taux relatifs de formation des peroxydes et de l'acide nitrique et de l'intensité de la source des radicaux par rapport à celle des NO_x d'autre part. Cette séparation est analogue à celle décrite par Sillman (1997) et Kleinman et al. (1997) pour séparer les régimes NO_x-limités et COV-limités dans la troposphère polluée. La source des radicaux excède la source des NO_x pour l'ensemble de la troposphère, de telle sorte que la capacité d'oxydation de la troposphère doit davantage

transformer les NO_x imposés par des activités humaines. Pour cette raison, la troposphère est dans un état NO_x -limité plutôt que NO_x -saturés. Cependant les calculs des modèles suggèrent que l'ozone augmente avec celle des COV même en état de NO_x -limités dans la troposphère libre (Jaegle et al, 1998; Kanakidou et al, 1991), apparemment parce que la réaction (I.1) démarrée par les hydrocarbures conduit à une plus grande formation d'ozone par le radical HO puis par la réaction (I.3) démarrée par CO (Sillman, 1999) qui domine dans la troposphère libre. Dans celle-ci, l'ozone croît avec l'augmentation des COV dans les régimes NO_x -limités et NO_x -saturés. De plus, la chimie NO_x -saturés se produit à des concentrations de NO_x inférieures à celles rencontrées dans des régions polluées (1 ppb ou plus dans la troposphère libre, 5-10 ppb ou plus dans des régions polluées) parce que la source de radicaux (conduite par moins de H_2O par la réaction (I.8)) est inférieure.

I.5) La campagne ESCOMPTE

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus dans le cadre de la campagne ESCOMPTE. Nous allons donner un descriptif général de cette campagne de mesures.

I.5.1) Quid ESCOMPTE ?

I.5.1.a) Le but

Le projet ESCOMPTE (Expérience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution et de Transport d'Emissions, <http://medias.obs-mip.fr/escomppte/>), qui s'est déroulé durant l'été 2001, s'inscrit dans un effort général de recherche visant à disposer d'outils permettant de mieux caractériser les phénomènes de pollution, en particulier les cas de pollution photochimique. Cette pollution est liée aux émissions d'oxydes d'azote et de composés organiques libérées par les activités humaines; elle se traduit par des niveaux élevés d'ozone et d'autres espèces toxiques pour l'homme, les animaux et les végétaux. Parmi ces outils figurent bien évidemment les modèles de chimie-transport (CTM). Comme nous l'avons vu précédemment, ces modèles sont des outils indispensables pour évaluer l'efficacité des politiques de réduction des émissions polluantes, et pour procéder à des prévisions en vue de satisfaire les objectifs fixés par les organismes de surveillance de la qualité de l'air. L'évaluation et la validation de ces modèles nécessitent des bases de données fiables et complètes qui doivent servir à la qualification de ces modèles. L'objectif principal du programme ESCOMPTE a été la constitution d'une base de données tridimensionnelle très détaillée incluant un cadastre d'émissions de polluants primaires, ainsi que l'étude de la composition chimique et de la dynamique de l'atmosphère lors d'épisodes de pollution atmosphérique en vue de contribuer au développement et à la validation de tels modèles. Elle a été donc destinée d'une part à fournir certaines données essentielles pour initialiser les modèles, comme par exemple un cadastre d'émission à haute résolution (1 km), et d'autre part à servir de référence pour la validation de ces modèles de pollution urbaine et péri-urbaine. Enfin, cette campagne devait permettre de participer à l'évolution de ces modèles en prenant en compte des mécanismes qui intègrent les photo-oxydants et les particules ainsi que leur interaction, ce qui nécessite une documentation expérimentale ad hoc incluant non seulement les mesures des composés gazeux et des radicaux, mais aussi la mesure des caractéristiques

physiques et de la composition chimique des aérosols dans les phases organique et inorganique.

Cette base de données a documenté, de façon aussi détaillée que possible, les trois modules nécessaires au bon fonctionnement d'un modèle de chimie-transport, à savoir : un cadastre d'émissions aussi proche que possible de la réalité, une description météorologique détaillée des épisodes étudiés, et une description chimique des espèces intervenant dans les processus auxquels on s'intéresse sur la zone géographique retenue.

I.5.1.b) La zone ESCOMPTE

Le choix du site de la campagne de terrain et de la période temporelle dans laquelle les mesures doivent s'effectuer sont des éléments importants pour atteindre les objectifs fixés. Il fallait une région ensoleillée, où l'occurrence d'épisodes de pollution photochimique fût maximale en période estivale. C'est en partie la raison pour laquelle la région de Marseille-Fos-Berre a été choisie comme site de campagne de terrain. Cette région présente en effet une probabilité élevée d'observation d'épisodes de pollution photochimique, en raison notamment de l'implantation dans cette zone de nombreuses industries hautement polluantes (raffineries), ainsi que la présence de grandes agglomérations, telle que la ville de Marseille. Les autres avantages concernant cette région sont la fiabilité du réseau de surveillance de la qualité de l'air et des bases de données existantes, d'autant que cette région a déjà fait l'objet d'une campagne d'étude de la pollution atmosphérique (Fos-Berre 3 - 16 juin 1983) axée principalement sur les polluants primaires, le forçage dynamique, la définition des conditions aux limites et la possibilité de validation de modèles.

Le domaine ESCOMPTE est un carré centré sur Marignane, et mesurant 120 km de côté, comme le montre la carte suivante (figure I.3). C'est un site riche et diversifié, à la topographie complexe, constitué de 2 bassins

- celui de Marseille, qui va permettre de tester des modèles vis-à-vis des émissions d'une grande agglomération de plus d'un million d'habitants. Il est entouré de chaînons montagneux : la chaîne de l'Etoile (670 m) et la montagne Sainte Victoire (1000 m) au nord, le massif de la Sainte Baume (1000 m) à l'est et les monts Carpiagne (647 m) et Puget (564 m) au sud (carte I.4).
- celui de Fos-Berre, qui va permettre de tester les modèles sur une région industrielle avec un environnement naturel et rural important. Il est situé autour de l'étang de Berre à 15 km au nord-ouest de Marseille, dont il est séparé par les collines de l'Estaque (300m). Ce bassin s'ouvre sur la mer au sud-ouest et sur la plaine du Crau au nord-ouest.



Fig. I.3 : Le domaine de la campagne ESCOMPTE

Ce site avait déjà été choisi par le programme PHAMA (interactions between PHoto-oxidants and Aerosols in the Mediterranean Area ; commencé en 1995) pour étudier le couplage entre ozone et aérosols dans un système NO_x -COV- NH_3 .

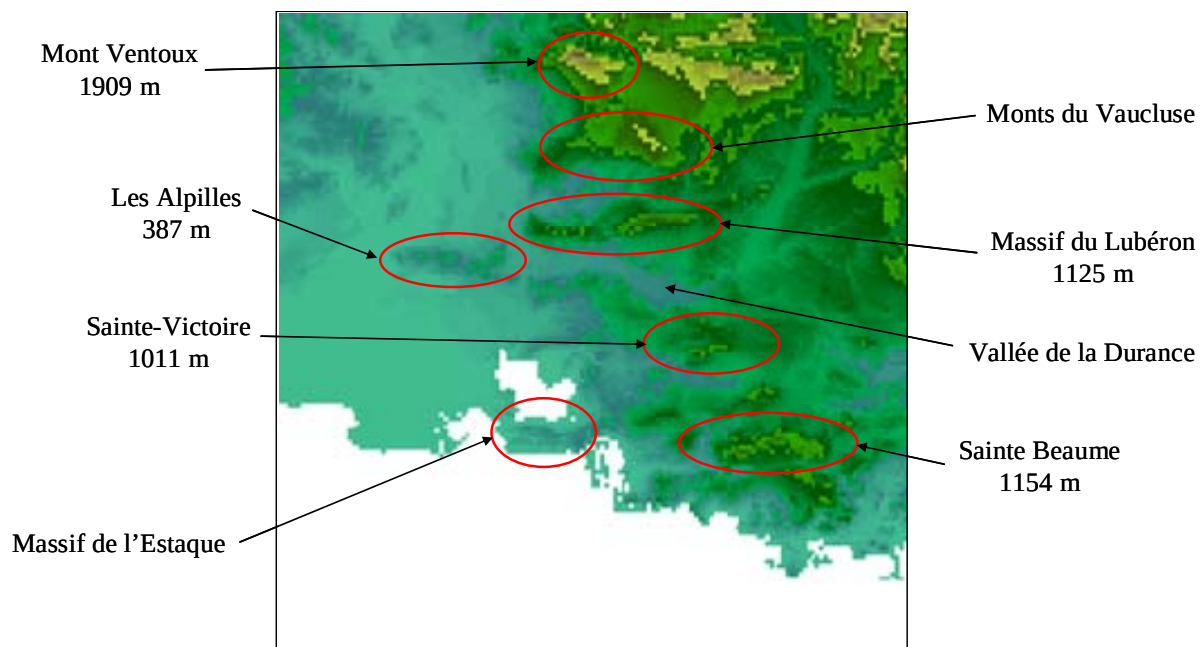


Fig. I.4 : Topographie du domaine ESCOMPTE

I.5.2) Les moyens mis en place

Les moyens de mesures mis en place pendant la campagne ESCOMPTE comprennent d'une part, les systèmes opérationnels de surveillance de l'air (mesures au sol, radiosondage et radar profileur de vent de Météo-France et les mesures des associations locales de surveillance de la qualité de l'air, AIRMARAIX et AIRFOBEP), et d'autre part, les moyens et systèmes de mesures spécifiquement mis en œuvre pour la campagne (avions de recherche, instruments de télédétection à la surface, radiosondages, ballons plafonnants, stations de surface, navires). Les outils de prévision, servant aux déclenchements des périodes d'alerte et des périodes d'observation, sont basés sur les modèles, opérationnels ou rendus tels pour la période de la campagne. Voici un rapide aperçu de ces moyens de mesures.

I.5.2.a) Les mesures terrestres

Les observations en surface comprennent deux types de mesures : les paramètres météorologiques et les paramètres chimiques. On peut aussi diviser cette rubrique en deux parties : les mesures permanentes de la zone d'intérêt, et les mesures spécifiquement déployées pour la campagne. Dans cette deuxième catégorie, un certain nombre d'instruments ont fonctionné pendant toute la période d'alerte (ou tout au moins pendant une période fixée à l'avance), d'autres ont été mis en œuvre spécifiquement lors des périodes d'observation intensive.

Les réseaux permanents

Les mesures des principaux paramètres météorologiques (Pression, Température, Vent, Humidité, précipitations) ont été effectuées par le réseau de stations opérationnelles de Météo-France. Une dizaine de sites jugés stratégiques pour la couverture de l'expérience ont été sélectionnés. Quelques-unes de ces stations ont été équipées de mesures supplémentaires comme celle de rayonnement. Les mesures des principaux paramètres chimiques (Ozone, CO, NO, NO₂) ont été effectuées par le réseau local de surveillance de la qualité de l'air : AIRMARAIX. Ce réseau est composé de 71 stations équipées pour mesurer certains polluants.

Les réseaux spécifiques de la campagne (mesures chimiques au sol)

Compte tenu de l'objectif du programme ESCOMPTE et afin de couvrir l'ensemble de la zone d'étude (carré d'environ 120 km de côté), de nombreuses espèces chimiques présentes en phase gazeuse en dehors des polluants "classiques" tels que NO, NO₂, O₃ et SO₂ ont été mesurées au sol sur neuf sites. La localisation de ces sites a été choisie de façon à aligner les stations selon les axes les plus fréquemment suivis par les masses d'air dans les conditions météorologiques susceptibles d'engendrer des pics de pollution.

Toutes ces stations étaient équipées pour la mesure des composés basiques O₃, NO et NO₂, plus certains autres composés tels que les Composés Organiques Volatils (COV) [comprenant les hydrocarbures, les aldéhydes (RCHO) et les peroxydes (ROOH)], le radical peroxy (RO₂), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) les oxydes d'azotes (NO_y), l'acide nitreux (HNO₂) et l'acide nitrique (HNO₃) pour certaines d'entre elles. Ces polluants basiques, ainsi que le CO, ont été mesurés pendant ESCOMPTE sur des stations spécifiques, n plus des stations des réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

I.5.2.b) Les mesures en altitude

Les profileurs continus (vent)

Ces instruments permettant la mesure du profil de vent comprennent des Sodars (d'une portée verticale pouvant varier de quelques centaines de mètres à 2 km environ) et des Radars (surtout UHF, d'une portée de 2 à 3 km). Ces instruments sont mobiles pour la plupart. Ils appartiennent au CNRM, au CNRS/Université, à EDF, à Degréane, à Remtech,... Certains de ces radars possèdent de plus, l'option de sondage acoustique (système RASS) qui permet de mesurer le profil de la température quasi-virtuelle. A plus grande échelle (500km), un réseau de Radars VHF, difficilement transportables, fournit la mesure continue du profil de vent dans toute la troposphère avec une résolution de quelques centaines de mètres suivant la verticale.

Téledétection

Une évaluation expérimentale de la distribution de la concentration d'O₃ et des conditions dynamiques sur l'ensemble de la zone ESCOMPTE est rendue possible par le déploiement d'un réseau de profileurs judicieusement situés. Pour répondre à ces objectifs, des profileurs de vent (sodars, radars UHF et VHF) et de concentration d'O₃ (lidars O₃) ont été installés.

En plus des profileurs, le Lidar Vent Transportable (LVT) de l'IPSL a été installé au nord et au-dessus de Marseille (Vallon Dol). La spécificité de cet instrument est qu'il peut fonctionner en mode de balayage dans différents plans horizontaux, obliques ou verticaux, ou sur des surfaces coniques ou demi-sphériques. Quel que soit le type de surface choisie, le LVT obtient sur celle-ci le champ de vitesse radiale. Sa façon de fonctionner et sa localisation en font un moyen expérimental approprié à l'étude des régimes de brises.

Les Lidars " Ozone "

Ces instruments, conçus pour mesurer de façon continue des profils angulaires ou bien verticaux d'ozone, permettent d'évaluer les inhomogénéités ainsi que la dynamique atmosphérique en ozone. Ils sont également intéressants dans la mesure où ils permettent d'obtenir simultanément la hauteur de la couche limite.

- 3 profileurs d'ozone ont été présentés : celui du Laboratoire d'Aérodynamique (LA) associé à celui de l'INSU, de l'EPFL.
- 2 laboratoires mobiles LIDAR permettant d'effectuer des cartes 3D d'ozone ainsi qu'une évaluation qualitative des aérosols atmosphériques, ont été également présents: BTU-Cottbus et INERIS. La portée des mesures évolue de 2 à 5km suivant le système, pour une limite de détection d'environ 5µg.m⁻³.

Les profileurs de vent : Radars et Sodars

Dix-sept profileurs (dont deux en dehors de la zone ESCOMPTE et 3 sodars dans le cadre du projet CLU) ont suivi quasiment en continu l'évolution temporelle du profil vertical des trois composantes du vent au-dessus de leurs sites respectifs.

Le dispositif a pour but d'apporter une documentation expérimentale, une aide à l'interprétation et une contribution à la validation de modèles dynamiques dans le cadre d'études de transport des constituants en situations favorables à des épisodes de fortes productions de polluants (essentiellement en régime de brises ou de faibles vents synoptiques) ou en situations mixtes dans lesquelles il y a des interactions entre vents synoptiques et brises.

Dans cette thématique, les profileurs de vent pourront également contribuer à l'étude des variations de la structure verticale des écoulements (stratification, couche limite, mouvements verticaux) et de son interaction avec les conditions orographiques.

I.5.2.c) Mesure par Radiosondages

Les radiosondages ont mesuré les variables classiques : pression, température, humidité, vent et ozone. 3 sites ont procédé à des radiosondages durant la campagne ESCOMPTE :

- Aix-les Milles
- Observatoire de Haute-Provence
- Observatoire de Marseille

I.5.2.d) Mesures par avion

Une flotte de 7 avions a participé à la campagne ESCOMPTE, dont 4 (ARAT, Dornier, Merlin, Piper AZTEC) pour déterminer la thermodynamique et les champs de concentration de différents scalaires chimiques, le Falcon pour déterminer les champs de vent et l'altitude du sommet de la couche limite avec l'instrument WIND, l'ULM et le Piper AZTEC 28 en embarquant une caméra IR pour mesurer l'impact des aérosols sur le rayonnement. Ils ont effectué un total de 300 heures en 125 vols. 21 plans de vol différents ont été réalisés.

I.6) Conclusion

Ce chapitre illustre l'importance de la qualité de l'air, et plus généralement de la pollution atmosphérique. C'est devenu une préoccupation essentielle dans la vie publique, et même un enjeu politique au niveau national et européen, de par son impact néfaste sur de nombreux domaines tels que l'agriculture ou la santé. Grâce à la présentation des réactions chimiques atmosphériques majeures, nous avons vu que l'ozone, polluant secondaire, joue un rôle fondamental dans la production de radicaux, éléments essentiels dirigeant la capacité oxydante de l'atmosphère. Cependant, nous venons de voir que cette chimie est hautement non linéaire, et que pour la décrire et l'étudier, de nombreux paramètres et rapports sont mis en jeu. Nous avons donné au lecteur les principales clés permettant la compréhension des études qui vont suivre, mais nous avons aussi montré pourquoi l'utilisation de modèles numériques est devenue indispensable. Enfin, nous avons indiqué un aperçu de la campagne de mesure ESCOMPTE réalisée durant l'été 2001 sur le sud de la France, qui, grâce à une instrumentation riche et variée, a permis de collecter un grand volume de données. Grâce à toutes ces données expérimentales, nous allons dans les chapitres suivants, présenter les outils numériques utilisés, basés sur les mécanismes chimiques développés ici, ainsi que les études réalisées avec ceux-ci. Ces outils vont nous aider à exploiter les données de la campagne dans une synergie de compréhension de ces mesures et d'utilisation de celles-ci pour améliorer les outils numériques.

L'outil numérique : RAMS-Chimie

Comme nous l'avons suggéré dans le chapitre I, l'utilisation d'un modèle méso-échelle couplé à un modèle chimique est un outil indispensable pour analyser les processus de chimie-transport et prévoir la composition chimique de l'atmosphère à l'échelle régionale. Nous avons aussi vu que le domaine de la campagne ESCOMPTE est une zone complexe, siège de nombreux processus et interactions physico-chimiques. L'objectif de ce chapitre est donc double. Premièrement, il vise à donner au lecteur un aperçu détaillé du modèle et des paramètres de simulation utilisés dans les études présentées dans les chapitres III, IV et V. Deuxièmement, il détaille les différents développements et changements que ce modèle a subi, afin d'étendre et d'améliorer ses performances, notamment dans le domaine de la chimie atmosphérique. Il sera ainsi présenté le couplage d'un interpréteur, permettant une utilisation facile de tout mécanisme chimique en phase gazeuse sans intervention dans le code du modèle, ainsi que l'utilisation d'un modèle de dépôt sec, afin de représenter fidèlement l'un des processus puits majeur pour les polluants proches de la surface.

II.1) Le modèle météorologique RAMS

Pour toute modélisation de qualité de l'air, le choix du modèle météorologique est bien évidemment un point crucial. C'est en effet lui qui va simuler le comportement de l'atmosphère et prévoir son évolution à court terme. C'est donc lui qui conditionnera tous les processus thermodynamiques et dynamiques influant sur la redistribution spatio-temporelle des polluants atmosphériques (notamment le transport, le mélange ...). Pour nos études, nous avons utilisé le modèle RAMS, version 4.3 (<http://www.atmet.com>).

II.1.1) Pourquoi RAMS ?

Le modèle RAMS est un modèle météorologique méso-échelle, non-hydrostatique, développé à l'université d'état du Colorado (CSU) en collaboration avec les chercheurs du laboratoire MRC (Mission Research Corporation) / ASTeR (Pielke et al., 1992; Cotton et al., 2003). Il est issu de la fusion d'un modèle de couche limite sèche (Pielke et al., 1974) et d'un modèle de nuage (Cotton et al., 1982). L'utilisation de RAMS pour nos études n'est pas fortuite. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, le principal impact de la pollution se ressent à l'échelle régionale. La modélisation méso-échelle est donc très importante pour permettre une représentation fine des phénomènes dirigeant cette pollution.

Ce modèle intègre de plus de nombreuses options de paramétrisation (diffusion, advection, rayonnement, ...) pour chaque processus (Tableau II.1). Il est donc entièrement modelable en fonction du degré de complexité recherchée. Cette modularité va notamment se

traduire, pour la couche de surface, par l'utilisation des « patches », représentant des pourcentages d'une maille de calcul. Ceux-ci permettent de garder l'information de l'hétérogénéité du sol et de la végétation à l'échelle de 1 km même si l'on utilise une grille de résolution plus grossière.

De plus, RAMS offre la possibilité de gérer des grilles imbriquées, ce qui facilite énormément l'étude de phénomènes à une échelle plus fine que l'échelle régionale. Il a notamment été validé pour simuler les champs météorologiques à la résolution proche de ce qu'on avait prévu pour cette étude (environ 3km), avec des résultats satisfaisants (Avissar et al., 1993; Silva Dias et al., 1997; Chen et al., 1994; Cai and Steyn, 1995, 1996, 2000; Freitas et al., 2000). Cependant, la flexibilité du modèle, grâce entre autre aux grilles imbriquées, a permis des études de couche limite et urbaine (Fast et al, 2000; Whiteman et al., 1999; Cai, 1999), avec une résolution horizontale de 10 à 100m, et même des études de soufflerie (résolution pouvant descendre jusqu'au cm !). Il a montré son efficacité à simuler des brises thermiques telles que les brises de mer ou de lac (Eastman et al., 1995).

La structure de ce modèle permet de prendre en compte un grand nombre de traceurs passifs qui sont automatiquement transportés par un processus incluant un schéma d'advection tridimensionnel et de diffusion turbulente. Ce calcul est appliqué à chaque pas de temps météorologique. Ce couplage donne une description très fiable de la dispersion des espèces chimiques. Cette possibilité d'ajouter des traceurs passifs est bien évidemment un point crucial dans notre choix, car l'utilisation commune avec un module chimique est facilitée. Ainsi, RAMS a été employé pour une grande variété d'études de pollution atmosphérique (Lyons et al., 1992, 1995; Pielke et al., 1992b; Moran et Pielke, 1996a, 1996b; Kallos et al., 1993; Poulos et Pielke, 1994; Uliasz et Pielke, 1996; Cautenet et al., 1999; Poulet et al., 2000, 2003; Taghavi et al., 2004, 2005; Audiffren et al., 2004; Foret et al., 2005; Palau et al., 2005).

Il est de plus capable d'assimiler des données météorologiques (de surface, ou des radiosondages) afin de prévenir une éventuelle divergence entre simulations et situation réelle. L'assimilation de données chimiques n'est, quand à elle, pas encore implémentée.

Enfin, c'est un modèle parallélisé à mémoire distribuée, permettant d'économiser beaucoup de temps de calcul réel, ce qui est un paramètre important dans des études de simulation.

II.1.2) Les équations

Il est évident que les modèles météorologiques sont juste une représentation de la réalité, issue de la résolution d'équations mathématiques. Ces dernières décrivent un ensemble de lois physiques : les lois de conservation. Celles-ci sont au nombre de trois :

- conservation de la quantité de mouvement:
- conservation de l'énergie totale (chaleur et énergie potentielle):
- conservation de la masse (humidité spécifique)

A ces équations primitives s'ajoutent les équations d'état de l'air sec et humide.

II.1.3) Les paramétrisations physiques

Les processus dynamiques sont forcés par des termes « sources » et « puits » qui représentent les flux de chaleur, d'évaporation, de rayonnement et de frottement. La valeur de ces termes dépend directement des échanges énergétiques entre l'atmosphère et les sources externes (rayonnement solaire, océans et surface des continents, ...).

Ces échanges d'énergies font intervenir des éléments qui interagissent à une échelle inférieure (petits tourbillons, molécules, ...) aux échelles considérées par les équations dynamiques. Ces éléments ne peuvent donc pas être pris en compte individuellement, de façon déterministe : d'où l'intérêt de faire appel à des paramétrisations, permettant de déterminer l'effet moyen de ces processus sur les variables du modèle, matérialisées par le calcul des termes sources et puits qui interviennent dans les équations dynamiques. On construit ainsi des paramétrisations pour calculer les effets du rayonnement, des échanges avec la surface du sol, de la condensation, de la convection, ...

Les processus de rayonnement sont décrits par l'équation du transfert radiatif qui traduit les phénomènes d'absorption et de diffusion par les différents éléments comme le sol, l'atmosphère, les nuages, les particules en suspension dans l'atmosphère. Les échanges entre le sol et les premières couches de l'atmosphère sont intenses et complexes. On s'attache alors à détailler les processus de la couche limite qui est le siège de la diffusion turbulente verticale de chaleur et de vapeur d'eau. Les échanges entre la surface et le sol en profondeur sont traités par de simples paramétrisations calculant les flux de conduction dans le sol. Enfin la convection est le fruit d'échanges complexes régis par les gradients de température, d'humidité et de vent.

Le modèle RAMS prend naturellement en compte ces paramétrisations, et offre plusieurs options pour chacune d'elles. Le tableau II.1 résume les différentes paramétrisations et options de celles-ci, spécifiques à RAMS. Certains processus ont un développement plus avancé que certains autres. C'est notamment le cas de la microphysique, des codes radiatifs, de turbulence, et des schémas de sol et végétation.

<i>paramétrisations</i>	<i>Schémas et options</i>
Turbulence	- Fermeture de déformation-K de Smagorinsky (1963), amélioration de la stabilité par Lilly (1962) et Hill (1974) - Schéma de Mellor-Yamada TKE (Turbulent Kinetic Energy) (1982) - Schéma sous-grille de Kosovic (1997)
Rayonnement	- Code de Mahrer et Pielke (1977), schéma sans processus nuageux. - Code de Chen et Cotton (1983), schéma avec processus nuageux, eau condensé en eau liquide. - Code de Harrington (1997), schéma à deux-flux considérant les interactions sur les spectres de taille des gouttelettes d'eau et les hydrométéores de glace.
Microphysique du nuage	- Niveau 1 : pas de nuage - Niveau 2 : processus de condensation - Niveau 3 : schéma de moment simple (Walko et al., 1995) - Niveau 4 : schéma de moment double (spécification de la concentration) (Meyers et al., 1997) - Niveau 5 : schéma de moment double (équations pronostiques) (Tzivion et al., 1987 ; Reisin et al., 1996) - Précipitations (eau liquide, glace) - 5 types de glace condensée
Convection grande échelle	- Amélioration du schéma de Kuo-Tremback (Tremback, 1990)

Tab. II.1 : Résumé des différentes paramétrisations et options proposées dans RAMS.

II.1.4) La discrétisation

La détermination, à l'instant $t+\Delta t$ de l'état dynamique et thermodynamique de l'atmosphère nécessite la résolution des équations précédemment citées. Seulement, ces lois n'ont pas de solution analytique. Il est donc nécessaire d'en calculer une solution approchée par des moyens numériques et informatiques, ce qui nécessite en premier lieu de discrétiser les équations. Cette discrétisation consiste à découper l'espace et le temps horizontalement, verticalement et temporellement, de façon à obtenir la valeur des différentes variables en un nombre fini de points espacés de Δx , Δy et Δz , et en des instants espacés de Δt .

II.1.4.a) Discrétisation spatiale

Pour discrétiser spatialement le domaine étudié, le modèle RAMS utilise une grille de type Arakawa-C (Mesinger et Arakawa, 1976). Les variables thermodynamiques telles que pression, température et humidité sont calculées au centre de chaque maille (i.e. en $\Delta x/2$, $\Delta y/2$ et $\Delta z/2$), alors que les composantes cartésiennes de la vitesse du vent le sont sur chaque face de la maille, comme le montre la figure II.2.

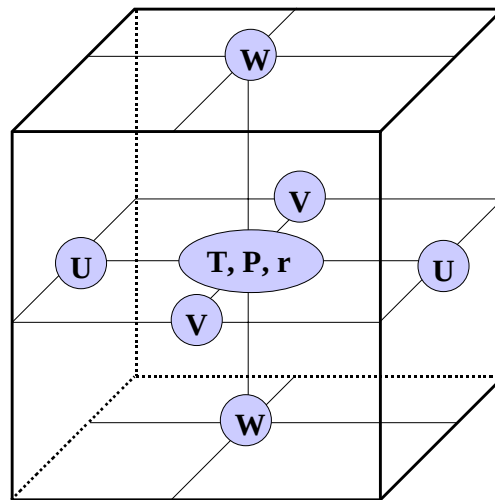


Fig. II.2 : Structure de la grille de calcul de RAMS.

La grille horizontale utilise une projection stéréo-polaire, permettant de réduire les distorsions géométriques issues de la projection du centre du domaine d'étude.

Afin de tenir compte de façon correcte du relief, RAMS utilise une structure verticale en coordonnée σ_z (Gal-Chen et Sommerville, 1975; Clark, 1977; Tripoli et Cotton, 1982). Avec ce système, la coordonnée verticale la plus basse suit le relief alors que la coordonnée correspondant au sommet de la grille est parfaitement horizontale. Cette coordonnée, appelée z^* , s'exprime en fonction de la hauteur totale H de la grille verticale et de la topographie z_g :

$$z^* = H \left(\frac{z - z_g}{H - z_g} \right)$$

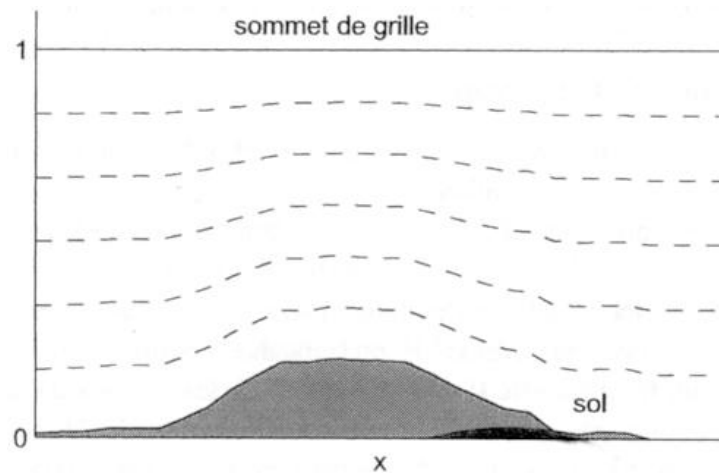


Fig. II.3 : Maillage vertical en coordonnées z^* .

II.1.4.b) Discrétisation temporelle

Comme on l'a déjà dit, le principe général pour résoudre les équations précédentes est de les discrétiser, et de leur appliquer un schéma numérique. La principale contrainte est la stabilité du schéma (i.e. l'erreur entre la valeur calculée et la valeur réelle ne doit pas augmenter avec le nombre d'itérations nécessaires au calcul). Cette opération n'est pas unique, et plusieurs schémas peuvent être utilisés. Notamment, un schéma est considéré comme stable en dessous d'une certaine valeur Δt , pour une résolution spatiale donnée. Cette valeur maximale Δt dépend du schéma numérique et du pas spatial. Ainsi, si on diminue Δx , Δy , ou Δz , on doit aussi diminuer Δt .

Parmi les différents schémas numériques existant, RAMS utilise un schéma d'intégration temporelle hybride (Tripoli, 1992), combinant les « différences avant » et « différences centrales » (appelé « saute-mouton », « leapfrog » en anglais). Le premier schéma, qui est explicite, calcule la solution à l'instant $t + \Delta t$ à partir de la valeur à l'instant t . Il est notamment utilisé pour les composantes de la vitesse du vent. Le deuxième utilise l'instant $t - \Delta t$ pour évaluer la variable à l'instant $t + \Delta t$. Il est utilisé pour les variables thermodynamiques comme la pression ou la température par exemple. Ce schéma présente cependant une limitation. Il est conditionnellement stable si la condition de Courant, Friedrichs et Lewy (CFL) est vérifiée. Cette condition stipule que la distance $U\Delta t$ parcourue par l'onde au cours d'un pas de temps ne doit pas être supérieure à la maille $\Delta x/\sqrt{2}$ (U est la vitesse caractéristique). Ce schéma est très souvent utilisé pour les modèles d'échelle régionale.

II.1.5) Les grilles imbriquées

Enfin l'un des points des plus importants du modèle est la possibilité d'utiliser des grilles imbriquées. Ceci permet d'étudier en même temps des phénomènes se produisant à des échelles différentes, tout en gardant un lien entre ces différentes échelles. Classiquement, les grilles peuvent être imbriquées les unes dans les autres à la manière des « poupées russes ». Ainsi, une grille « mère » peut contenir une ou plusieurs grilles « filles », et chacune de ces grilles « filles » peut devenir « mère » pour une grille de résolution encore plus élevée, la seule limitation à ce jeu d'imbrication étant bien évidemment la mémoire disponible. La résolution d'une grille imbriquée (Δx_2) est calculée à partir de celle de la grille parente (Δx_1) et d'un facteur de proportionnalité (r) à choisir pour chaque grille « fille ». On obtient une nouvelle grille de résolution $\Delta x_2 = \Delta x_1 / r$. S'il existe trois grilles imbriquées, la résolution de la deuxième grille est calculée par rapport à celle de la grande grille (la grille parente), et celle de la troisième grille est fonction de la grille dans laquelle est imbriquée, soit la deuxième. Les rapports entre les grilles ne sont pas forcément les mêmes. Il y a cependant une limitation. En effet une maille de la grille parente doit forcément contenir un nombre entier de mailles de la grille « fille », et ce aussi bien en horizontal qu'en vertical.

Un autre schéma est possible. Dans une grille « mère », on peut positionner deux grilles « filles » indépendantes (ou plus). Cependant, dans ce cas, elles doivent avoir le même rapport de résolution par rapport à la grille parente. Le premier cas permet de centrer l'étude et de l'affiner sur une zone précise et le deuxième cas permet d'étudier plusieurs zones particulières. Les centres des grilles « filles » ne correspondent généralement pas à celui de leur grille « mère ». De plus, les limites latérales des grilles imbriquées ne doivent pas être trop proches de celles des grilles parentes, et ce afin d'éviter les effets de bord. Le modèle se charge de vérifier si un tel cas risque de survenir. L'imbrication de grilles uniquement suivant la verticale (utile pour l'étude des nuages par exemple) est aussi possible.

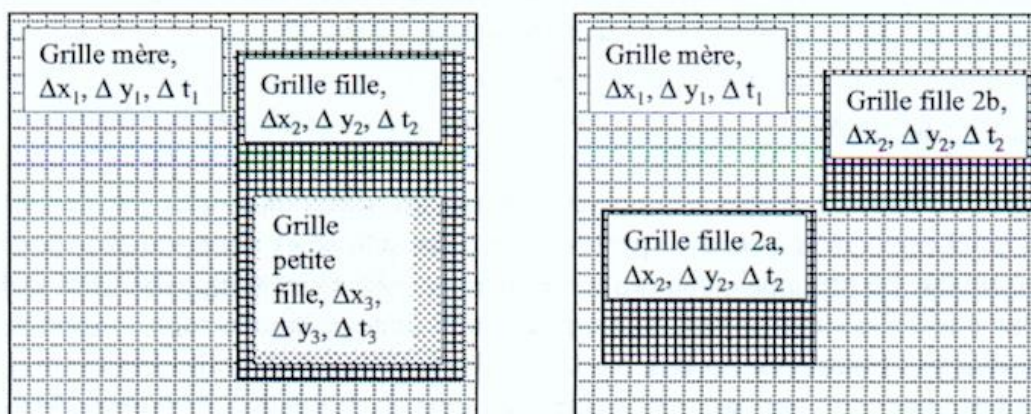


Fig. II.4 : Exemples d'imbrications de grilles.

Pour gérer tout cela, RAMS utilise la technique d'imbrication décrite par Clark et Farley (1984) et Clark et Hall (1991). Les variables sont évaluées en premier lieu sur la grande grille, à l'instant t , avec un pas de temps Δt_1 , puis interpolées sur les mailles de la grille « fille » à l'instant $t + \Delta t_1$. Elles sont alors réévaluées sur la grille « fille » avec un pas de temps Δt_2 , plus petit que le pas de temps Δt_1 , afin d'assurer la stabilité du schéma. Lorsque le nombre

d'itérations a permis de rattraper le pas de temps de la grande grille, les valeurs des variables sont alors finalement retransmises à la grille « mère » et moyennées (car une cellule de la grille parente contient plusieurs cellules de la grille enfant). Evidement, ce processus (appelé « two-way nesting » en anglais) vérifie les équations de conservation précédemment décrites.

II.1.6) Les conditions aux limites

II.1.6.a) Limites latérales

Le modèle RAMS possède plusieurs options pour les conditions latérales. Pour la grille mère, il utilise une condition radiative de base (Sommerfeld, 1964), dont la forme est la suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -(u + c) \frac{\partial u}{\partial x}$$

où u est la composante normale du vent latéral. Le problème est alors de fixer la valeur de c , vitesse de phase. Les options qui existent pour calculer cette vitesse c , dans RAMS sont : le schéma d'Orlanski (1976), le schéma modifié de Klemp et Lilly (1978) et Durran (1981) et le schéma de Klemp et Wilhelmson (1978a, 1978b). Orlanski (1976) calcule c à partir de:

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) / \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)$$

Le schéma de Klemp et Lilly (1978) fait une moyenne des vitesses de phase d'Orlanski sur la verticale, puis applique les vitesses moyennées à la colonne verticale entière. Les conditions aux bords latéraux les plus utilisées sont des conditions radiatives du type Klemp-Wilhelmson (1978a, 1978b). Les ondes peuvent sortir librement des frontières, afin d'éviter toute accumulation parasite aux bords. La vitesse de phase typique des ondes de gravité est imposée constante (10-30 m/s). La condition limite radiative est seulement appliquée aux composantes normales de la vitesse. Pour les autres composantes, différentes conditions peuvent être appliquées : zéro gradient, flux entrant et/ou sortant constants, conditions de flux radiatifs sortant.

Quand une simulation est initialisée à partir de données d'observation, on utilise le schéma de nudging de Davies (1976).

Enfin RAMS propose des limites périodiques ou cycliques.

II.1.6.b) Limites au sommet

Pour les conditions aux limites du sommet, il y a deux choix pour définir la composante normale de vitesse au sommet du domaine; une condition simple, dite « de mur » imposant une vitesse verticale nulle ($w=0$), ou alors on applique la condition radiative de Klemp et Durran (1983). De concert avec la condition de « mur » ou la condition de Klemp et Durran, une couche absorbante est utilisée au-dessus du domaine d'intérêt jusqu'au sommet du modèle. Dans le cas de champ homogène horizontalement, on utilise une simple couche de

frottement de Rayleigh. Cela se traduit par l'ajout d'un terme supplémentaire aux équations pronostiques défini comme suit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{(\phi - \phi_0)}{\tau}$$

où ϕ représente les variables pronostiques de u , v , w et θ ; ϕ_0 est la valeur initiale de ces variables, et τ est un facteur d'atténuation qui est défini comme une fonction linéaire de l'altitude. Elle est infinie en bas de la couche d'absorption et est comprise entre 60 et 300 s au sommet. Pour des initialisations non homogènes (cas de cette étude), une condition de nudging similaire peut être employée comme couche absorbante au sommet du modèle.

Similairement aux conditions limites latérales, les autres variables sont définies $1/2\Delta z$ au-dessus des composantes normales de la vitesse à cause du décalage de la grille. Ces variables sont calculées par simple extrapolation.

II.1.6.c) Limites au sol

Les variables nécessaires pour calculer les conditions limites de surface sont les flux de chaleur, les flux de quantité de mouvement, les flux de vapeur d'eau, la température et l'humidité spécifique de la surface. La température et l'humidité spécifique sont calculées par les paramétrisations du sol et des types de couvert végétaux (Tremback et Kessler, 1985 ; Walko et al, 2000). Ces valeurs de température et d'humidité servent ensuite au calcul des flux de chaleur dans la paramétrisation de la couche de surface (Louis, 1979). Ce schéma rapproche les fonctions du profil de Businger et al. (1971) (qui doivent être résolues itérativement) avec des expressions analytiques.

La paramétrisation du sol et des types de couverts végétaux utilisée dans RAMS est la suivante. Chaque secteur de grille est divisé en un minimum de trois classes différentes : l'eau, le sol nu et la surface végétale. Ce nombre peut augmenter car RAMS offre la possibilité d'utiliser une configuration en « patchs » permettant de prendre en compte les hétérogénéités sous maille de type de sol et de végétation, chaque « patch » représentant en fait un pourcentage de la maille de calcul. Il est ainsi possible de garder une information de cette hétérogénéité à 1 km (résolution des bases de données de sol et de végétation) même si l'on utilise une grille de résolution plus grossière. La paramétrisation de la couche de surface exige des valeurs de température de surface et d'humidité pour chacune des trois classes. Pour les surfaces d'eau, dans la majorité des simulations d'une durée de quelques jours ou moins, la température a une valeur constante, alors que la valeur d'humidité utilisée dans la paramétrisation pour la couche de surface est le rapport de mélange saturant défini par la pression de surface et la température de l'eau. Pour les surfaces continentales terrestres, les valeurs de surface sont obtenues à partir des valeurs pronostiques de la température et de l'humidité pour le sol et la végétation. Pour le cas d'un sol nu, le RAMS utilise le modèle de sol multicouche décrit par Tremback et Kessler (1985). Ce schéma est une modification des schémas décrits par Mahrer et Pielke (1976) et McCumber et Pielke (1981) dans lesquels les nombreux processus itératifs ont été enlevés. Ceci a impliqué de formuler des équations pronostiques pour la température de surface du sol et le contenu en eau en supposant une couche finie d'interface de la profondeur sol/atmosphère. Le modèle de sol utilise normalement entre sept et douze couches jusqu'à une profondeur définie par l'utilisateur (entre 0.8 et 1.2 mètres pour une simulation typique).

La diffusivité de l'humidité, la conductivité hydraulique, et l'humidité potentielle sont données par Clapp et Hornberger (1978).

II.1.7) Conditions initiales, forçage et assimilation de données

A l'instant initial ($t=0$), le modèle a besoin de connaître l'état de l'atmosphère à ce moment-là (valeur de tous les paramètres météorologiques) et les tendances des limites latérales à grande échelle. Cette étape est l'initialisation du modèle, qui consiste à imposer les valeurs des variables à chaque point du maillage tridimensionnel. Ces données peuvent être prescrites par l'utilisateur, via un des profils standards, ou bien fournies par un CGM, tel celui du Centre Européen de Météorologie de Reading en Angleterre, European Center for Medium-range Weather Forecasting (ECMWF ou CEPMMT en français). Ces données, choisies sur la zone spatiale d'étude, sont définies sur une grille de 1° (ou même 0.5°) à des niveaux de pression fixée. Il est donc nécessaire d'adapter ces données à la résolution de la grille du modèle. Un module spécial de RAMS a été conçu pour lire ces analyses, puis pour les interpoler sur la grille du modèle créant des jeux de données en coordonnées stéréopolaires (Tremback, 1990). Ensuite les données sont interpolées verticalement de façon linéaire. Il est également possible d'assimiler des radiosondages, de même que des données de surface grâce à l'existence d'un schéma d'assimilation (schéma 4DDA Four Dimension Data Assimilation).

Le schéma 4DDA est un schéma simple de type « nudging » où un terme « de rappel » est ajouté aux équations pronostiques du modèle. Ce terme est ainsi écrit:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{(\phi_{obs} - \phi_m)}{\tau}$$

où ϕ représente les variables pronostiques du modèle. On note que le mouvement vertical n'est pas forcé puisqu'on l'observe insuffisamment et cela mènerait à des champs divergents. τ est une échelle de temps qui contrôle le forçage et varie pour les trois dimensions.

Ce forçage est nécessaire à cause de la nature fortement non-linéaire des équations. Ainsi une faible incertitude sur la valeur des conditions initiales est amplifiée au cours de la simulation, ce qui conduit à obtenir une solution qui s'écarte fortement de la solution de référence au bout d'un certain temps. C'est une limite de prévisibilité des modèles météorologiques, liée au phénomène de chaos atmosphérique, illustrée par le fameux « effet papillon ». La solution consiste donc à recalibrer la simulation sur des données expérimentales. Cela est réalisé dans RAMS par un schéma utilisant une fonction de poids prise en compte dans l'évolution temporelle des variables. Ceci est possible soit aux limites, soit au sein du modèle. Cependant, le fait de ne forcer qu'aux limites offre l'avantage de laisser évoluer la physique du modèle.

II.2) L'interpréteur SPACK

Le couplage du module chimique à RAMS a permis de réaliser de nombreuses études de pollution atmosphérique, notamment au sein des expériences : NARE (1993), EXPRESSO (1996), INDOEX (1999) et ESCOMPTE (2001). Cependant, ce couplage avait été réalisé de façon hermétique et nécessitait un long et fastidieux travail de modification du code source pour changer un ou plusieurs paramètres chimiques, introduisant de plus un risque non

négligeable d'erreur sur les réactions chimiques. Il a donc été décidé de coupler un interpréteur : SPACK (Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics) (Djouad et al, 2002), élaboré à partir des travaux de Faure et Papagay (1998). Celui-ci permet, via une génération automatique et rapide des modèles dérivés, associés à une cinétique chimique quelconque, le passage d'une représentation symbolique (décrivant les réactions chimiques entre les espèces chimiques considérées) à une représentation mathématique (des équations différentielles ordinaires décrivant la cinétique chimique).

II.2.1) Le principe

Le principe de base de tout préprocesseur est de générer un ensemble d'options ou de valeurs à partir d'un fichier d'entrée. A la base, le préprocesseur SPACK a été conçu pour générer les fichiers Fortran 90 permettant le calcul des constantes de réactions et les termes de production et de destruction des espèces chimiques à partir d'un mécanisme donné de chimie en phase gaz. Ce principe a été repris et adapté dans le cadre du modèle RAMS-Chimie. La différence réside dans le fait qu'ici, nous ne générons plus de fichiers Fortran 90, mais utilisons directement la représentation mathématique créée par le module chimique du modèle.

A l'initialisation, un fichier représentant symboliquement le mécanisme chimique est lu par le préprocesseur. Ce fichier est organisé comme suit :

- Une réaction chimique de la forme $X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4$ où les X_i représentent les espèces chimiques.
- Le mot-clé « KINETIC » suivi du type de la réaction, et des différents coefficients associés à ladite réaction.

Les différents types de réactions et coefficients sont stockés en mémoire, tout comme les options d'initialisations issues du fichier « namelist » de RAMS. A chaque pas de temps, ces coefficients sont utilisés pour calculer les constantes de réactions k_r de chaque réaction, ainsi que les taux de production et de destruction P_i et D_i de chaque espèce i , et ce pour chacune des mailles du domaine. Il est ainsi possible d'utiliser n'importe quel mécanisme chimique en phase gazeuse, sans qu'aucune intervention dans le code fortran, ni même aucun changement de fichier, ne soit nécessaire, la représentation mathématique du mécanisme chimique étant recrée par SPACK à chaque initialisation de RAMS-Chimie. Cette approche extrêmement modulaire permet d'obtenir automatiquement les routines décrivant les schémas tels que RADM2 (Stockwell et al., 1990), RACM (Stockwell et al., 1997), MOCA (Aumont et al, 1996), CBM IV (Gery et al, 1989)..., sans aucune autre intervention de l'utilisateur que celle de changer le nom du mécanisme chimique à utiliser avant d'initialiser le modèle.

De plus, cette méthode permet de prendre en compte la moindre variation des variables météorologiques dans le calcul des constantes de réaction.

II.2.2) Les réactions prises en compte

Pour pouvoir prendre en compte un large éventail de mécanismes chimiques, le préprocesseur est capable de reconnaître un grand nombre de réactions, grâce au type défini après le mot-clé « KINETIC » dans le fichier d'entrée. Les types de réactions sont les suivants :

- Loi Arrhenius avec une, deux ou trois constantes

$$r(T) = A.T^n . \exp\left(-\frac{E}{T}\right)$$

avec : T : la température absolue en Kelvin

A et n : deux constantes positives (n pouvant être nul)

E : l'énergie d'activation (E_a/R), constante strictement positive ou négative.

désignés par : KINETIC ARR1 A

KINETIC ARR2 A E

KINETIC ARR3 A n E

- Réactions de type « fall-off »

$$r(T, M) = \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0}{k_\infty} M} F_c \left[1 + \log^2 \left(\frac{k_0 M}{k_\infty} \right) \right]^{-1} \text{ avec } k_0 = a_1 \left(\frac{T}{300} \right)^{-a_2} \exp\left(-\frac{a_3}{T}\right)$$

$$k_\infty = A \left(\frac{T}{300} \right)^{-n} \exp\left(-\frac{E}{T}\right)$$

avec : M : la densité en molécules par cm^3 de l'air

désignée par : KINETIC TROE4 a1 a2 A n (Fc = 0.6 dans ce cas)

KINETIC TROE5 a1 a2 A n Fc

KINETIC TROE7 a1 a3 a2 A E n Fc

- Réactions calculées à partir d'un équilibre

$$r(T, M) = c_1 \exp\left(-\frac{c_2}{T}\right) \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0}{k_\infty} M} 0.6 \left[1 + \log^2 \left(\frac{k_0 M}{k_\infty} \right) \right]^{-1} \text{ avec } k_0 = a_1 \left(\frac{T}{300} \right)^{-a_2}$$

$$k_\infty = A \left(\frac{T}{300} \right)^{-n}$$

désignées par : KINETIC RCFE a1 a2 a3 a4 c1 c2

- Réactions de photolyse

$$r(T) = J$$

avec : J taux de photolyse calculé par le module de photolyse

désigné par : KINETIC PHOTOLYSIS

- Réactions à coefficients stœchiométriques variables

Les coefficients stœchiométriques des espèces produites par la réaction peuvent varier en fonction de la température

désignée par : KINETIC CVAR a1 a2 a3 c1 c2 C3 C4

avec : A1, A2 et a3 les 3 coefficients d'un loi Arrhenius

C1... C4 le coefficient stœchiométriques à 260 K, 280 K, 300 K et 320 K

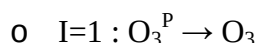
- Réactions à tiers-corps

Les constantes de réaction sont multipliées par la concentration du tiers-corps

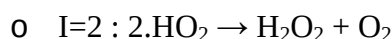
désignée par : KINETIC TB NAME Keyword Coef (NAME est le nom du tiers-corps (M, O₂, N₂, H₂, H₂O)

- Réactions spéciales (au nombre de sept)

désignées par : KINETIC SPEC I (I numéro de la réaction)



$$r(T, M, O_2) = 6,00 \cdot 10^{-34} \left(\frac{T}{300} \right)^{-2.3} [O_2][M]$$



$$r(T, M) = 2,3 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{600}{T}\right) + 1,7 \cdot 10^{-33} [M] \exp\left(\frac{1000}{T}\right)$$



$$r(T, M, H_2O) = \left[3,22 \cdot 10^{-34} \exp\left(\frac{2800}{T}\right) + 2,38 \cdot 10^{-54} [M] \exp\left(\frac{3200}{T}\right) \right] [H_2O]$$

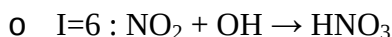


$$r(T, M) = a + \frac{c}{\left(1 + \frac{c}{b}\right)}$$

avec : $a = 7,2 \cdot 10^{-15} \left(\frac{785}{T} \right)$, $b = 4,1 \cdot 10^{-16} \left(\frac{1440}{T} \right)$, $c = 1,9 \cdot 10^{-33} \left(\frac{725}{T} \right) [M]$



$$r(M) = 1,5 \cdot 10^{-13} (1 + 2,439 \cdot 10^{-20} [M])$$



$$r(T, M) = \frac{Rap_r}{1 + Effk_0} 0,3 \left[1 + \left(\frac{\log(Effk_0) - 0,12}{1,2} \right)^2 \right]^{-1}$$

$$\text{avec : } Rap_r = 3,4 \cdot 10^{-30} \left(\frac{300}{T} \right)^{3,2} [M] \text{ et } Effk_0 = \left(\frac{Rap_r}{4,77 \cdot 10^{-11} \left(\frac{300}{T} \right)^{1,4}} \right)$$



$$r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-39} [\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]$$

Evidemment, en cas de nécessité, il est possible d'ajouter de nouvelles réactions ou type de réaction.

II.2.3) Le solveur chimique

Les concentrations de polluant dans l'atmosphère varient très rapidement en fonction de nombreux paramètres tels que le flux radiatif provenant du soleil, le transport, la diffusion, et bien évidemment la production et la destruction.

C'est aussi afin de modéliser au mieux les évolutions rapides de ces concentrations que le module chimique est couplé « online » (via SPACK) au modèle météorologique RAMS. Ainsi, l'algorithme du module chimique utilise la démarche suivante :

- Evaluation de l'ensemble des paramètres météorologiques en les extrayant du modèle RAMS (température, pression, densité, ...)
- Estimation des constantes de réactions, souvent dépendantes de la température et de la pression, pour chaque réaction chimique
- Pour chaque espèce chimique, estimation des taux de production et de destruction, et enfin de la nouvelle concentration au temps $t + \Delta t$ par le solveur chimique. Durant cette phase, le pas de temps météorologique peut être subdivisé en plusieurs cycles de résolution. La résolution temporelle du module de chimie est alors augmentée du même facteur, ce qui permet d'accroître la précision des calculs, notamment lors des passages jour/nuit où l'ensemble des équilibres chimiques sont très rapidement déplacés, entraînant parfois une forte divergence numérique du solveur.

Ce processus doit être réalisé pour chacune des mailles du domaine étudié, ce qui multiplie d'autant le temps CPU nécessaire à la résolution du système chimique.

Pour ce calcul, le module chimique utilise le solveur QSSA (Quasi Steady State Approximation) développé par Hesstvedt et al. (1978). Il s'agit d'une méthode relativement simplifiée par rapport aux solveurs plus performants comme le schéma dit « de Gear » (Gear, 1971). Il évite néanmoins les résolutions matricielles précises, mais coûteuse en temps de calcul. En voici rapidement le principe.

L'évolution des concentrations des différentes espèces est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dY_i}{dt} = P_i - D_i Y_i$$

où Y_i représente la concentration de l'espèce i , et P_i et D_i sont respectivement les termes de production et de destruction de cette espèce. Pour l'ensemble des n constituants chimiques, il s'agit donc de résoudre le système d'équations :

$$\frac{dY_i}{dt} = f(t, Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n)$$

Une solution matricielle est alors possible. Cependant, afin d'accélérer le traitement des processus chimiques au sein de la simulation dynamique, le solveur QSSA suppose que durant Δt (résolution temporelle du modèle), les termes de production et de destruction (P et D) restent constants. Cette simplification permet une résolution analytique du système et $Y_i(t)$ s'écrit alors :

$$Y_i(t) = \frac{P_i}{D_i} (1 - \exp(-D_i \Delta t)) + Y_i(t - \Delta t) \exp(-D_i \Delta t)$$

Des travaux ont montré que les résultats obtenus par cette méthode restent comparables à ceux obtenus par la méthode de Gear (Shieh et al., 1988 ; Dabdud et al., 1995 ; Saylor et Ford, 1995), les écarts ne dépassant pas quelques pourcents pour un temps de calcul dix fois moins grand.

II.2.4) Les sources et puits

II.2.4.a) Le modèle d'émission

Les émissions des composés chimiques sont la seule source véritable pour le module chimique, si l'on fait abstraction du transport. Celles-ci sont donc très importantes. Le modèle d'émission intégré au module chimique de RAMS-Chimie est relativement simple. Il s'agit uniquement de lire un fichier pour chaque grille d'étude, contenant les valeurs horaires d'émission pour chaque espèce du mécanisme utilisé (cadastre d'émission élaboré par François et al, (2005) lors de la campagne ESCOMPTE) et d'adapter la résolution de l'inventaire à celle utilisées par le modèle. Toutes les émissions contenues dans une maille, qu'elles soient surfaciques, ponctuelles, au sol ou issues d'une cheminée, sont considérées pour cette étude comme des émissions surfaciques émises au sol.

II.2.4.b) Le dépôt sec

Le dépôt sec est le processus par lequel les constituants chimiques sont transférés aux végétaux et à la surface du sol par adsorption. Dans la figure II.5, extraite de Slinn (1977), on peut voir l'importance relative des deux types de dépôt sec et humide.

Le processus de dépôt sec bien que faible, est un phénomène continu et il représente une part importante des transferts atmosphère – surface. Le puits de SO₂ dû au dépôt sec, par exemple, représente environ 20 à 30% (Garland et al, 1974 ; Carmichael et Peters, 1984). Il doit donc être pris en compte pour le bilan des espèces dans la basse troposphère pour des simulations de plusieurs jours. Le modèle RAMS-Chimie utilisant jusque là des valeurs journalières constantes pour le dépôt sec, nous avons considéré comme important d'améliorer cette paramétrisation. Nous avons donc adopté le modèle dit « des résistances » de Wesely (1989) et Wesely et Hicks (2000). Celui-ci sera présenté dans la section II.3.

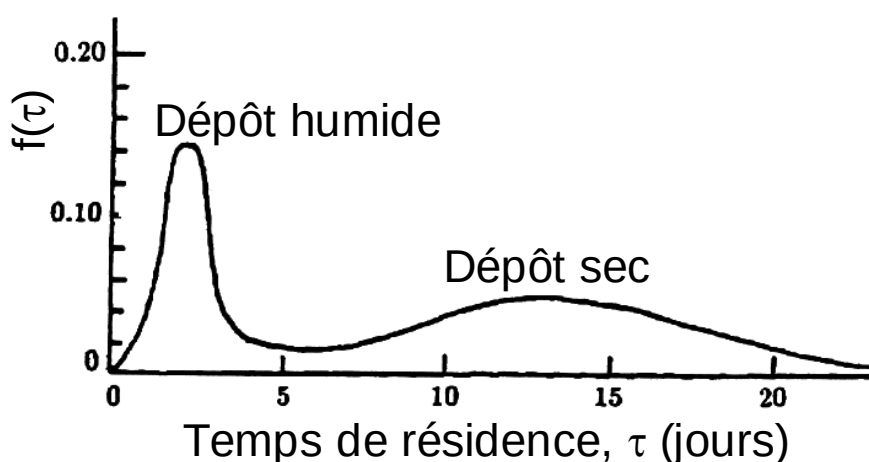


Fig. II.5 : Distribution statistique des dépôts secs et humides en fonction du temps de résidence (Slinn, 1977).

II.2.5) Initialisation et forçage

Tout comme pour les variables météorologiques, au début de chaque simulation, il est indispensable d'initialiser des concentrations des espèces chimiques, et ce afin de pouvoir représenter un épisode de plusieurs jours. Si l'effet de la concentration initiale est très important les premiers jours, les équilibres chimiques n'étant pas forcément respectés, il se réduit pour les jours suivants où l'on retrouve un état réel et stabilisé. Ce ou ces jours de début de simulation, appelés jour de stabilisation (ou jour de « spin-up » en anglais) sont d'autant plus nécessaires que l'initialisation est éloignée de la réalité. Ces jours ne peuvent donc pas réellement compter comme résultats dans les simulations d'étude. Afin d'éviter toute divergence du modèle chimique, notamment à cause d'un rapport NO_x-COV faux, et afin d'écourter le plus possible le temps de « spin-up », il est nécessaire d'utiliser une initialisation la plus proche possible de la situation réelle. L'importance de bien représenter ce rapport NO_x-COV a été montré par Taghavi (2003) et est illustré par la figure II.6. En effet, un faible décalage dans les concentrations de NO_x et de VOC peut faire passer une masse d'air d'un régime chimique à un autre, entraînant une évolution des concentrations d'ozone (et d'autre polluant) différente.

Pour réaliser cette initialisation, on peut utiliser des données climatologiques, des mesures issues d'expériences passées, ou bien encore des mesures présentes. L'initialisation pourra être définie horizontalement et verticalement homogène, ou non. L'effet de l'initialisation est cependant moins importante en surface qu'en altitude, essentiellement car c'est en surface que les processus sources et puits (émissions, dépôt, ..) sont les plus importants.

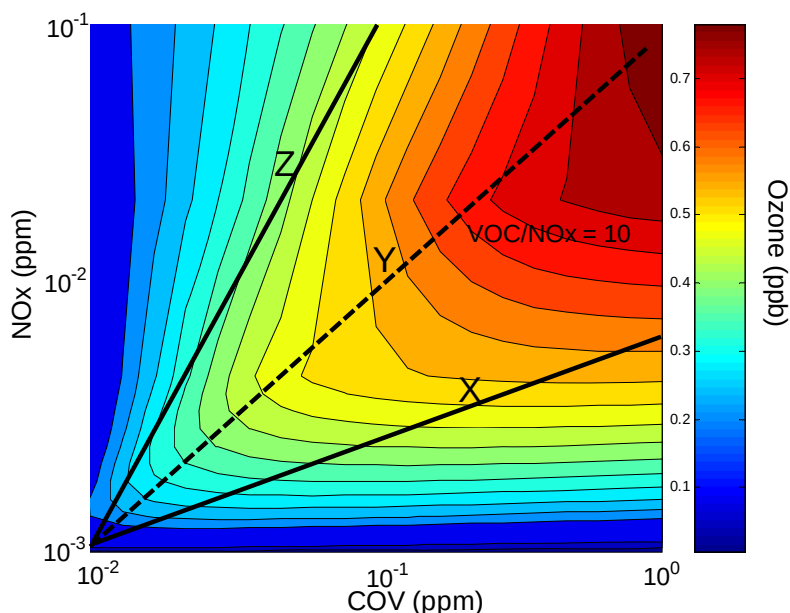


Fig. II.6 : Isocontours d'ozone en fonction de différentes concentrations de NO_x et COV (basés sur le mécanisme MOCA 2.2).

Théoriquement, une initialisation faible ou bien inférieure aux valeurs réelles posera moins de problèmes que si on initialise avec des valeurs supérieures. En effet, la chimie troposphérique étant, surtout dans les basses couches, fortement dirigée par les émissions, il est plus rapide et plus facile de compenser une concentration trop faible que de réduire une concentration trop élevée. Il vaudrait donc mieux initialiser avec des valeurs faibles, mais dans ce cas, il faudra plusieurs jours de stabilisation pour rétablir les champs réels si on a un bon cadastre d'émission. Toutefois, il y a d'autres problèmes qui limitent la durée des simulations (comme les conditions aux limites) et qui exigent d'arriver rapidement à la situation réelle. Il peut donc être judicieux d'utiliser des champs chimiques déjà stabilisés, comme par exemple des champs issus de modèles à grande échelle. Le modèle sera ainsi initialisé avec des champs chimiques, certes grossiers en résolution et ne représentant pas de façon exacte la situation réelle au moment de l'initialisation, mais pour lesquels les équilibres chimiques importants sont respectés. Le temps de stabilisation sera alors réduit au minimum.

Par ailleurs, l'heure de départ de la simulation est aussi importante pour l'initialisation. Un départ à midi, où les réactions photochimiques sont très actives, et où la couche limite s'est fortement développée, peut ne pas être très pertinent pour démarrer la simulation.

II.2.6) Conditions aux limites

Dans la simulation, un autre point important est la définition des conditions aux limites. Winner et al. (1995) montrent que deux simulations avec deux conditions aux limites différentes pourront avoir des résultats différents sur les simulations. Cet effet peut complètement changer la prévision chimique par le modèle.

Quand on simule avec deux grilles imbriquées, les conditions aux limites pour la grille fine (fille) sont définies par sa grille mère. Donc, le problème est reporté aux limites latérales de la grille mère. La raison principale d'une simulation à deux grilles imbriquées est d'avoir une bonne définition de conditions aux limites aux bornes du domaine d'étude qui est la grille fine (ou grille fille). Mais il faut savoir qu'une bonne définition de la condition limite pour la grille fine par la grille mère, nécessite une bonne définition de condition limite pour elle-même.

Pour cela il y a différentes possibilités, comme l'utilisation de données d'une simulation à grande échelle. Dans cette simulation, il n'y a pas de forçage chimique d'un modèle à grande échelle, ni au centre ni à la limite. Donc, les conditions aux limites sont très importantes, car elles peuvent influencer tous les résultats à la limite (frontière) qui vont se propager vers le centre de la grille mère et par conséquent modifier les simulations de la grille fine (le domaine d'étude). Ces conditions sont reliées au transport des espèces chimiques (ici le modèle RAMS). Parmi les conditions limites proposées par le RAMS, nous avons utilisé l'option qui prend en compte les flux entrant dans le domaine pour la grille mère (figure II.7). Le modèle définit une ligne supplémentaire et lui affecte les valeurs de concentration de la dernière ligne du domaine et calcule les flux d'entrées en considérant le vent entrant. Pour les flux sortant, il résout l'équation différentielle à la frontière.

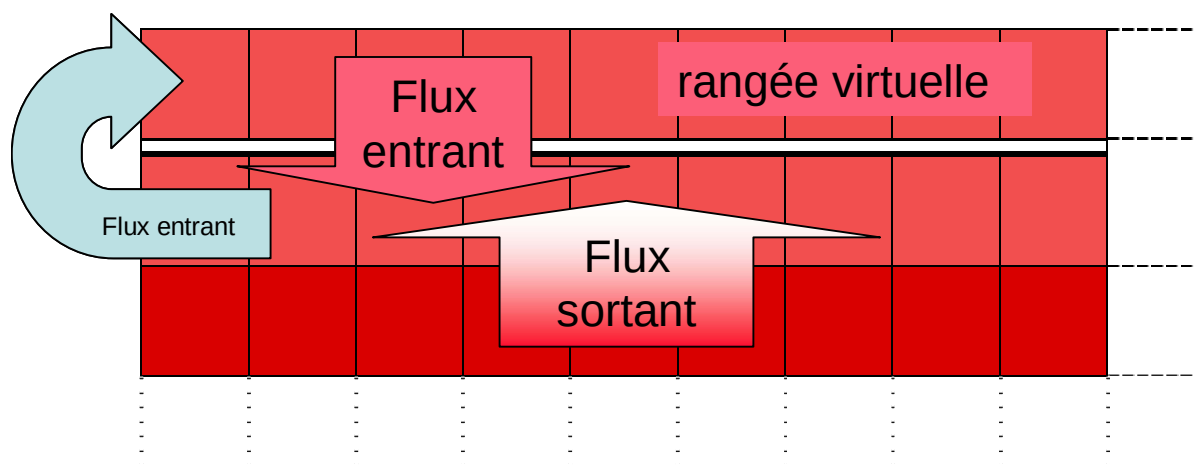


Fig. II.7 : Conditions aux limites latérales.

Cette option est meilleure que l'option la plus simple de zéro-gradient. La seule contrainte pour utiliser cette condition est de définir une grille mère de telle sorte qu'elle se termine dans une zone chimiquement homogène et peu active.

II.2.7) La validation du couplage

Afin de tester la bonne réalisation du couplage du préprocesseur, ainsi que son bon fonctionnement, nous avons validé celui-ci grâce aux travaux de Kuhn et al. (1998).

II.2.7.a) Le test de Kuhn

Les travaux de Kuhn sont basés sur une vaste intercomparaison entre différents modèles de chimie atmosphérique comme les différentes versions du mécanisme RADM (Regional Acid Deposition Model, Stockwell et al., 1990). Ce programme a été initié par le Chemical Mechanism Working Group (C.M.W.G) du projet EUROTRAC (European Experiment on Transport and Transformation of Environmental Relevant Trace Constituents in the troposphere over Europe).

Les modèles testés initialement durant cette étude possédaient un nombre d'espèces très variable, allant de 75 à 715, la moyenne se situant plutôt vers 60. Le solveur le plus utilisé est celui de Gear, mais 2 modèles utilisaient le solveur QSSA. Le tableau II.8 donne quelques unes des caractéristiques de certains des modèles utilisés.

La comparaison, réalisée dans un cadre très précis, permet initialement de situer les modèles les uns par rapport aux autres dans le cas de différents scénarios, et fournit une base de données permettant l'évaluation des mécanismes chimiques utilisés dans les modèles régionaux de chimie et de transport. Nous l'avons utilisé ici dans un autre cadre : celui d'une vérification du couplage de l'interpréteur SPACK, afin de voir si nous retrouvions les résultats de l'étude de Kuhn. Pour cela, nous avons aussi testé le modèle de référence de l'intercomparaison : R.A.D.M. La procédure d'intercomparaison est très détaillée et nécessite une présentation préalable.

Désignation	Nombre de réactions	Nombre d'espèces	Solveur
RADM2-1FU	157	63	Gear
RADM2-FZK	157	63	QSSA
CBM-IV-LOTOS	63	27	Gear
EMEP	140	68	Gear
Ruhnke	342	145	QSSA
ADOM 110	114	47	Gear

Tab. II.8 : Caractéristiques de quelques uns des modèles utilisés dans la procédure d'intercomparaison.

II.2.7.b) Le protocole d'intercomparaison

L'ensemble du protocole est présenté dans Kuhn et al. (1998) et Poppe et al. (1996). La comparaison s'effectue pour une simulation 0D de type modèle de boîte. La modélisation débute à midi pour le 1^{er} juin 1985. Elle se déroule sur 5 jours complets. La latitude et la longitude du point considéré sont respectivement de 45°N et 0°. Elle s'effectue dans des conditions de ciel clair L'albédo du sol vaut 0.10

Cinq scénarios sont proposés. Chacun d'entre eux est caractéristique d'une situation physico-chimique rencontrée dans la troposphère. Parmi eux, quatre seront effectivement utilisés ici :

Scénario « LAND » : II représente le cas d'une atmosphère propre, de type rural, et proche du sol Aucune émission n'est prise en compte

Scénario « FREE » : Il est caractéristique des conditions rencontrées dans la troposphère libre (8 km). Pas d'émission.

Scénario « BIO » : Ce scénario est identique au scénario « LAND » mais il utilise une concentration initiale d'isoprène non nulle. Il est donc caractéristique d'une atmosphère influencée par des émissions biogéniques. La prise en compte de l'isoprène n'est cependant réalisée que lors de l'initialisation du modèle. Par la suite, aucune émission n'est considérée.

Scénario « PLUME » : Il correspond au cas d'une atmosphère polluée et soumise à un flux continu de gaz traces.

II.2.7.c) Conditions initiales des différents scénarios

Elles dépendent bien évidemment du scénario considéré. Le tableau II.9 récapitule l'ensemble de ces données pour les scénarios LAND, FREE, BIO et PLUME.

Le cas PLUME est d'autre part soumis à un flux continu de composés traces. Ces émissions comprennent l'oxyde et le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, le méthane ainsi qu'un grand nombre de composés organiques (67 espèces). Ces données sont basées sur l'inventaire de Derwent and Jenkin (1991). Pour beaucoup de modèles, tous les composés émis ne peuvent pas être pris en compte : ils sont alors simplement ignorés.

Le protocole spécifie d'autre part que les processus de dépôt humide ou sec ne sont pas pris en compte. Les réactions chimiques hétérogènes, sur les aérosols ou dans les nuages, sont elles aussi ignorées. Lorsqu'un modèle intègre l'un ou l'autre de ces processus, ils sont déconnectés et la validation de ces mécanismes nécessite une étude séparée.

Scénario	LAND	FREE	BIO	PLUME
Altitude (km)	0	8	0	0
T (K)	288,15	236,21	288,15	288,15
P (mb)	1013,15	356,50	1013,15	1013,15
M (molécules/cm ³)	2,55 10 ¹⁹	1,09 10 ¹⁹	2,55 10 ¹⁹	2,55 10 ¹⁹
H ₂ O (%v/v)	1,0	0,05	1,0	1,0
O ₃ (ppb)	30	100	30	50
NO (ppb)	0,1	0,05	0,1	0,2
NO ₂ (ppb)	0,1	0,05	0,1	0,5
HNO ₃ (ppb)	0,1	0,1	0,1	0,1
CO (ppb)	100	100	100	200
CH ₄ (ppb)	1700	1700	1700	1700
Isoprène (ppb)	0	0	1	0
H ₂ O ₂ (ppb)	2	2	2	2
HCHO (ppb)	1	0	1	1

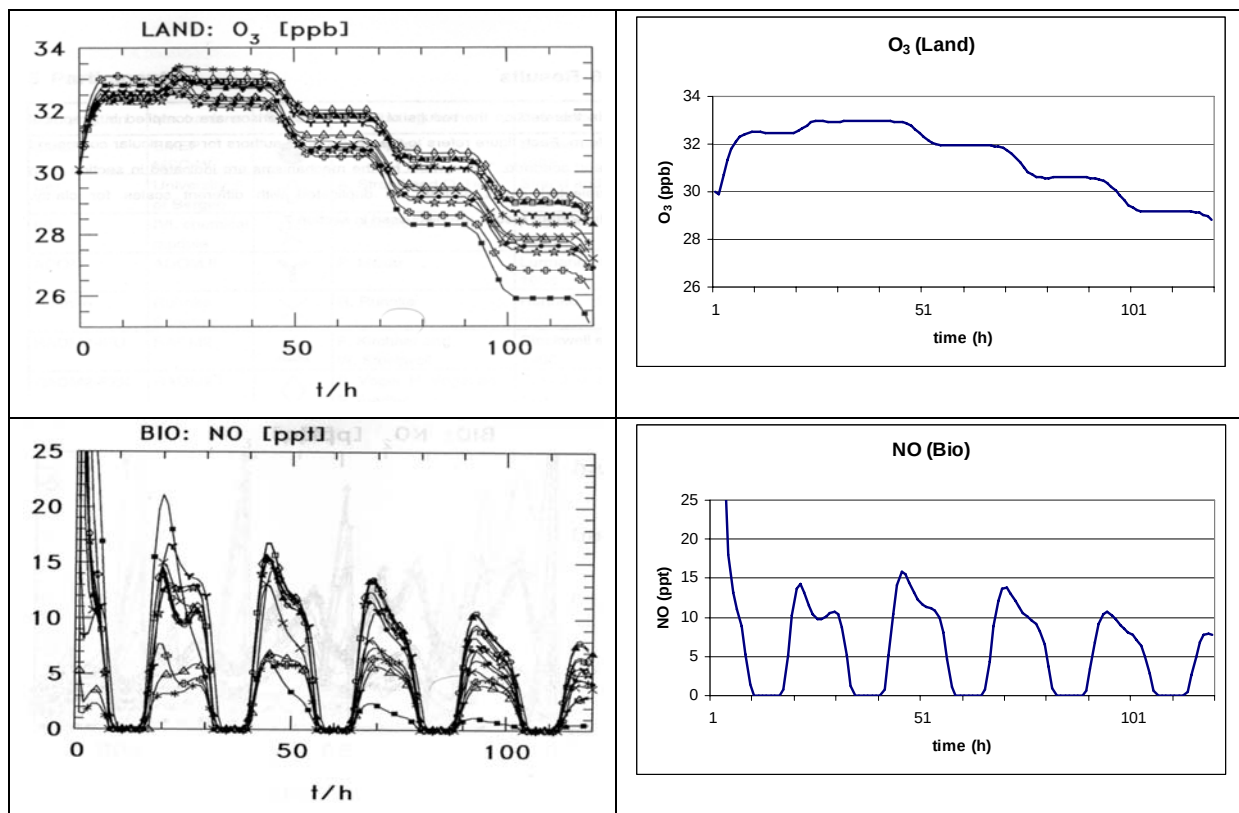
Tab. II.9 : Conditions initiales pour les différents scénarios.

La procédure développée par Kuhn et al. (1998) vise à comparer uniquement les mécanismes chimiques en phase gazeuse. Par conséquent, des processus tels que la chimie hétérogène ou les dépôts secs ou humides ne sont pas considérés. De même, les résultats de la comparaison doivent être indépendants de la méthode de calcul des constantes de photolyse. C'est pourquoi, ces constantes doivent être recalculées par une méthode spécifiée dans le

protocole d'intercomparaison. Les caractéristiques de 24 réactions de photolyse (celles du modèle RADM) sont ainsi fournies avec l'algorithme permettant d'évaluer les variations diurnes de ces constantes. Dans le cas où des réactions photochimiques utilisées dans un modèle ne sont pas fournies dans le protocole, la réaction approchant au mieux doit être utilisée, par exemple en utilisant celle correspondante à une molécule de même nature chimique. Pour le modèle utilisé dans le couplage RAMS, la constante de la réaction de photolyse de l'opérateur ROOH est ainsi remplacée par celle de la photolyse de CH₃OOH. Cette substitution est d'ailleurs utilisée pour le modèle ADOM (Acid Deposition and Oxidant Model) présenté dans le protocole d'intercomparaison (Kuhn et al., 1998).

II.2.7.d) Validation du couplage

Nous ne traiterons pas ici toutes les espèces pour tous les scénarios, le but n'étant pas de refaire le travail de Kuhn, mais juste de valider le couplage de l'interpréteur SPACK au modèle RAMS-Chimie. La figure II.10 montre de façon non exhaustive les résultats obtenus par Kuhn avec le mécanisme R.A.D.M (courbe marquée par des $\diamond$), et ceux obtenus par le modèle RAMS-Chimie couplé à l'interpréteur SPACK, avec le même mécanisme, pour quelques espèces importantes (O₃, NO, NO₂, OH) pour quelques scénarios définis dans le protocole. On constate que les résultats obtenus dans les 2 cas sont identiques, validant ainsi le bon fonctionnement de l'interpréteur, quel que soit le type de chimie atmosphérique rencontré (chimie troposphérique polluée ou non).



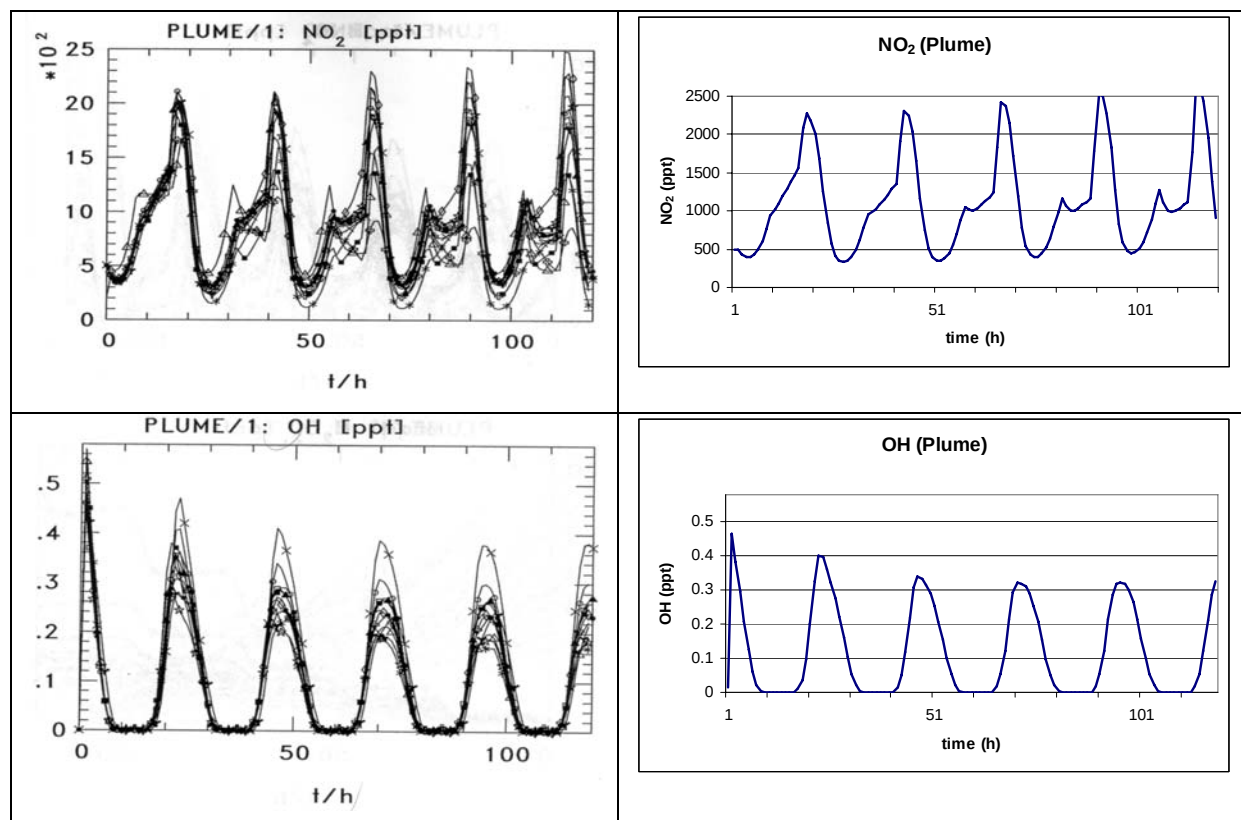


Fig. II.10 : Résultats obtenus pour différents scénarios et différentes espèces (à gauche, résultats obtenus par Kuhn (1998), à droite, RAMS-Chimie).

II.3) Le modèle de dépôt sec

II.3.1) Le modèle de résistances de Wesely

II.3.1.a) Le principe du modèle

Le dépôt sec traduit l'absorption des constituants chimiques atmosphériques au niveau de la surface (sol, végétation...) où ils sont éliminés.

La vitesse de dépôt a été définie par Chamberlain et Chadwick (1953) comme étant le flux de dépôt F divisé par la concentration C du polluant considéré, C dépendant de l'altitude z considérée :

$$F = -V_d.C$$

Comme précisé dans la section II.2.4.b, les dépôts secs représentent une part importante des transferts atmosphère-surface (20 à 30% des dépôts de SO_2 se font par dépôt sec; Garland et al., 1974; Carmichael et Peters, 1984).

Les mécanismes de transfert qui mènent au dépôt sec sont complexes et régis par de nombreux facteurs. Cependant, ils peuvent être analysés comme étant constitués de trois étapes :

- Transfert des polluants à travers la couche de surface jusqu'à l'immédiate proximité du sol. Ce terme, gouverné par la diffusion turbulente, est défini comme la composante aérodynamique

- Diffusion à travers la surface laminaire adjacente à la surface du substrat absorbant : c'est la composante laminaire
- Adsorption des espèces à la surface : c'est le processus de transfert

Le modèle théorique le plus couramment utilisé pour représenter ce mécanisme est fondé sur le principe de la séparation des contributions des principaux processus impliqués dans le mécanisme de dépôt (dynamique, physiologie de la plante). Conceptuellement, on s'appuie sur une analogie entre ce mécanisme et la loi d'Ohm habituellement utilisée pour décrire la circulation du courant électrique dans des circuits de résistances. C'est la base du modèle de Wesely. Le flux vertical F_X du constituant chimique X est équivalent à l'intensité dans un circuit électrique, et la différence de concentration $\Delta X = X(z_1) - X(z_2)$ du gaz considéré entre deux hauteurs équivaut à la différence de potentiel $\Delta U = U_1 - U_2$. Ainsi la résistance totale au dépôt sur une surface homogène est définie par :

$$R_{tot} = \frac{X(z_1) - X(z_2)}{F_X}$$

Par convention, le flux de dépôt est considéré comme négatif (vu que c'est un puits pour les polluants atmosphériques) et la concentration comme nulle à la surface. Le flux est donc linéairement dépendant de la concentration atmosphérique, ce qui donne, à une hauteur z :

$$R_{tot} = -\frac{X(z)}{F_X} = \frac{1}{V_d}$$

La vitesse de dépôt V_d est donc l'inverse de la résistance et elle peut alors être assimilée à la conductivité du système atmosphérique-surface pour le gaz considéré. Elle indique l'efficacité de la surface à capter le gaz à un moment donné, et elle intègre l'effet de tous les processus impliqués dans le dépôt. La résistance totale est ainsi composée de plusieurs résistances représentant chacun de ces processus. Ces résistances peuvent être en série ou en parallèle selon que les processus représentés sont successifs (dépôt sur la végétation puis sur le sol) ou en concurrence (dépôt sur un sol nu ou une surface d'eau). En général, la résistance totale est considérée comme la somme de trois résistances en série décrivant le transfert vertical: la résistance aérodynamique R_a , la résistance de la couche de surface laminaire R_b et la résistance de surface R_c , dont l'unité est le $s.cm^{-1}$. La vitesse de dépôt est donc définie par :

$$V_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1}$$

II.3.1.b) Paramétrisation des différentes résistances

Résistance aérodynamique

R_a représente la résistance au transfert vertical d'un gaz dans la couche de surface atmosphérique, la limite inférieure de cette couche étant la hauteur de rugosité z_0 . Cette résistance dépend donc majoritairement de l'intensité de la turbulence et trouve son expression dans les relations qui lient flux et gradients de chaleur et de quantité de mouvement.

$$R_a = \frac{\ln\left(\frac{z}{z_0}\right) - \psi_m}{k.u^*}$$

avec : z : altitude de calcul du dépôt sec

z₀ : longueur de rugosité

u* : vitesse de friction

k : constant de Von Karman

ψ_m : fonction de stabilité de l'atmosphère

Résistance de la couche de surface laminaire

R_b est associée au transfert des gaz à travers la couche quasi-laminaire en contact avec la surface. Cette résistance dépend donc de 2 paramètres principaux : la turbulence et la diffusion moléculaire. Cette diffusion moléculaire à travers la couche quasi-laminaire dépend bien évidemment de l'épaisseur de cette dernière, mais aussi d'un coefficient de diffusion, dépendant de la température et de la taille de la molécule de gaz considéré. Malgré la complexité de tel phénomènes et paramètres, la résistance R_b peut être exprimée simplement, de façon approchée, via l'expression suivante :

$$R_b = \frac{5.Sc^{2/3}}{u^*}$$

avec : Sc : nombre de Schmidt dépendant de l'espèce considérée

Si la surface du sol est de l'eau, on calcule alors z₀ et directement R_a+R_b

$$z_0 = \frac{0,016.u^{*2}}{g} + \frac{\nu}{9,1.u^*}$$
$$R_a + R_b = \frac{\ln\left(\frac{k.u^*.z}{D}\right) - \psi_c}{k.u^*}$$

avec : D : diffusivité moléculaire du gaz

$$D = \frac{0,219.\left(\frac{273 + T_s}{273}\right)^{1,75.10^{-4}}}{Sc}$$

ν : viscosité cinématique de l'air

$$\nu = 0,151 \cdot \left(\frac{273 + T_0}{273} \right)^{1,77 \cdot 10^{-4}}$$

T_s : température de surface

T_0 : température de l'air à l'altitude z

Reste à calculer ψ_m et ψ_c . Pour cela, on calcule d'abord la longueur de Monin Obukov :

$$L = \frac{\theta_v \cdot u^3}{0,00327 \cdot H_{v0}}$$

avec : θ_v : température potentielle

H_{v0} : Flux de chaleur sensible

- Si $z/L \geq 1$ $\psi_m = -5$

- Si $1 \geq z/L \geq 0$ $\psi_m = -5 \cdot \frac{z}{L}$

- Si $0 \geq z/L \geq -1$ $\psi_m = \exp \left(0,032 + 0,048 * \ln \left(-\frac{z}{L} \right) - 0,132 * \left(\ln \left(-\frac{z}{L} \right) \right)^2 \right)$

- Si $-1 \geq z/L$ $\psi_m = \exp (0,032 + 0,048 * \ln(0,99) - 0,132 * (\ln(0,99))^2)$

Pour $z/L \geq 0$ $\psi_c = \psi_m$

Sinon $\psi_c = \exp \left(0,598 + 0,39 * \ln \left(-\frac{z}{L} \right) - 0,09 * \left(\ln \left(-\frac{z}{L} \right) \right)^2 \right)$

Résistance de surface

Contrairement aux résistances R_a et R_b qui représentent la résistance atmosphérique au transfert vertical du gaz, R_c représente la résistance globale de la surface à l'absorption ou la destruction de ce même gaz. Cette résistance est complexe à paramétrer, notamment car elle dépend de la végétation recouvrant la surface. Afin de simplifier les calculs, les valeurs de R_c sont définies comme la somme de plusieurs résistances par un raisonnement analogue à la loi d'Ohm. Elle se décompose en une somme de résistances parallèles et en série. On distingue 3 niveaux dans la couche de surface (la végétation, la basse canopée et le sol), auxquels on associe un certain nombre de résistances.

$$R_c = \left[\frac{1}{R_{stm} + R_m} + \frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{inc} + R_{sol}} \right]^{-1}$$

avec : R_{stm} : résistance stomatale

R_m : résistance du tissu des feuilles

R_{ext} : résistance du cuticule et de la surface extérieure des feuilles

R_{inc} : résistance à l'écoulement sous la canopée

R_{sol} : résistance du sol

II.3.1.c) Adaptation du modèle de Wesely à RAMS

Le modèle de Wesely (1989) et Wesely et Hichs (2000), se basant initialement sur 11 types de sol-végétation. Le modèle RAMS-Chimie possède quant à lui 31 types de végétation. Il a donc été nécessaire « d'étendre » les calculs sur ces 31 classes. Pour ce faire, au vue de la redondance du nombre de classes de végétation de RAMS-Chimie (ex : champ agricole et champ cultivé...), une recherche des associations possibles entre les noms définissant les différents types de végétation dans les 2 modèles a été réalisée. Lorsqu'aucune association directe n'a été possible, de nouveaux types de végétation « Wesely » ont été définis, en se basant sur le type se rapprochant le plus d'un type RAMS, et en utilisant les valeurs des paramètres végétaux calculées par Edy et al., (1995). Il en résulte le tableau de correspondance II.11, où la première colonne représente les types de végétation du modèle de Wesely, la seconde colonne les types de végétation du modèle RAMS-Chimie, et la troisième colonne le type de végétation « Wesely » retenu pour représenter le type RAMS-Chimie correspondant. Le sigle « modif » signifie qu'une association directe n'a pas pu être réalisée et que le chiffre indiqué correspond à la classe de végétation qui a servi de base pour l'évaluation des nouvelles valeurs des paramètres végétaux

	Types de végétation modèle Wesely	Types de végétation RAMS-Chimie	Végétation Wesely retenue
1	Zone urbaine, pas de végétation	Océan	7
2	Zone agricole bien arrosée	Lac, rivière	7
3	Prairie, habituellement peu humide	Glacier	8 (modif)
4	Forêt d'arbres à feuilles caduques	Arbre à aiguilles permanentes	5
5	Forêt de conifères	Arbre à aiguilles caduques	5 (modif)
6	Forêt mixte, incluant des zones humides	Arbre à feuilles caduques	4
7	Eau douce ou salée	Arbre à feuilles permanentes	4 (modif)
8	Zone aride, pratiquement déserte	Herbe courte	3
9	Zone humide non forestière	Herbe haute	3
10	Zone mixte, agricole et pâturage	Désert	8
11	Zone rocailleuse occupé par des buissons	Semi-désert	11
12		Toundra	3 (modif)
13		Arbuste à feuilles persistantes	2
14		Arbuste à feuilles caduques	2
15		Bois mélangé	6
16		Champ cultivé	2
17		Champ irrigué	2 (modif)
18		Marais ou marécage	9

19		Forêt d'arbres à aiguilles permanentes	5
20		Forêt d'arbres à feuilles permanentes	4 (modif)
21		Forêt d'arbres à aiguilles caduques	5 (modif)
22		Forêt d'arbres à feuilles caduques	4
23		Couvert végétal mixte	6
24		Bois	2 (modif)
25		Pâturage boisé	3
26		Bois d'arbustes compacts	2 (modif)
27		Bois d'arbustes ouvert	2 (modif)
28		Prairie	3
29		Champs agricole	2
30		Sol nu	11
31		Zone urbaine	11

Tab. II.11 : Classes de végétation du code de Wesely, du modèle RAMS, et table de correspondance entre les 2.

II.3.1.d) Espèces chimiques prises en compte par le modèle de dépôt sec

En tout, le modèle calcule la vitesse de dépôt de 14 espèces chimiques majeures dans les mécanismes de photochimie (SO₂, ozone, NO₂, NO, HNO₃, H₂O₂, Acétaldéhyde, HCHO, Méthyle hydroperoxyde, Acide peroxyacétique, Acide formique, NH₃, Peroxyacétyl nitrate et HNO₂).

II.3.2) Résultats

II.3.2.a) Hétérogénéité spatiale

La vitesse de dépôt étant notamment sensible à la vitesse de friction u^* , cela entraîne une variabilité spatiale très importante. Cette variabilité n'est évidemment pas représentée avec une valeur constante de vitesse de dépôt. Il est intéressant de comparer l'impact des 2 différentes paramétrisations de la vitesse de dépôt sur les concentrations de polluants. Pour cela, nous avons simulé une journée type, pour différentes paramétrisations de la vitesse de dépôt. Prenons le cas de l'ozone : avec la paramétrisation à valeur constante (0.8 cm/s) utilisée jusque là, nous obtenons à 12h TU, soit 12 heures après le début de la simulation, un fort contraste entre la terre et la mer. Les concentrations en mer sont très faibles (de l'ordre de 30 ppb) alors que les valeurs au dessus des terres avoisinent les 70 ppb (figure II.12).

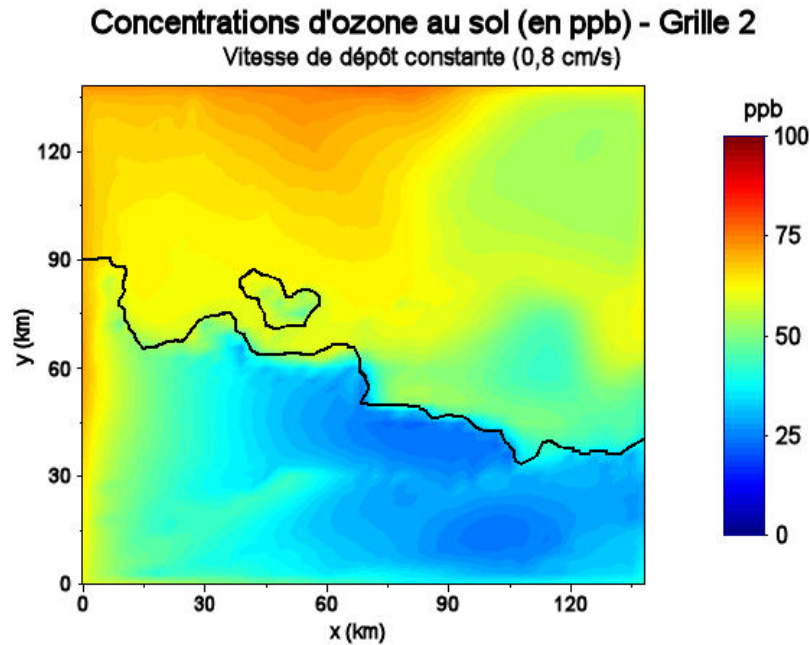


Fig. II.12 : Concentrations d'ozone au sol, en ppb, à 12h TU, pour une vitesse de dépôt constante (0.8 cm/s).

Cependant si l'on regarde un champ de vitesse de dépôt de l'ozone à la même heure simulé avec le modèle de Wesely (figure II.13), on remarque immédiatement que cette dernière n'est pas homogène sur le domaine. Les vitesses sont quasi nulles au dessus de la mer, et sur la terre, la vitesse de dépôt de l'ozone peut varier de près de 40% entre différentes régions.

Il est donc évident que les champs de polluants vont être affectés de façon non uniforme sur le domaine d'étude et vont évoluer de manière différente par rapport à la paramétrisation à valeur constante utilisée jusque là. Ainsi, les concentrations d'ozone à 12h TU (figure II.14), dans les mêmes conditions de simulation, sont plus homogènes. Les valeurs au dessus de la mer sont beaucoup plus fortes (environ 65 ppb), et ce grâce à la quasi absence de dépôt. On remarque aussi qu'au dessus des terres, les concentrations sont peu ou prou inchangées au centre du domaine, car la vitesse de dépôt quasiment égale à celle utilisée par la simulation à valeur constante, mais sont 5 à 15 ppb supérieures dans le Nord-est.

Vitesse de dépôt d'ozone au sol (en cm/s) - Grille 2

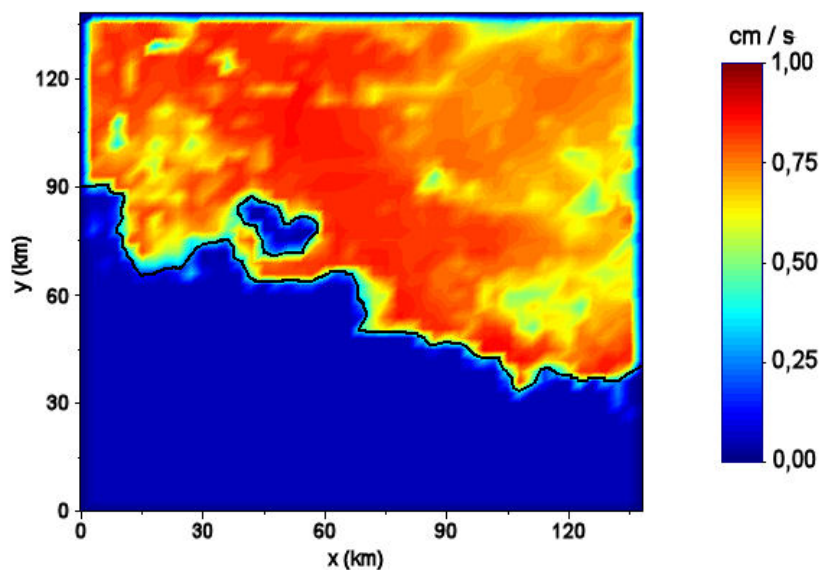


Fig. II.13 : vitesse de dépôt d'ozone au sol, en cm/s, à 12h TU.

Concentrations d'ozone au sol (en ppb) - Grille 2

Vitesse de dépôt variable (Modèle de Wesely)

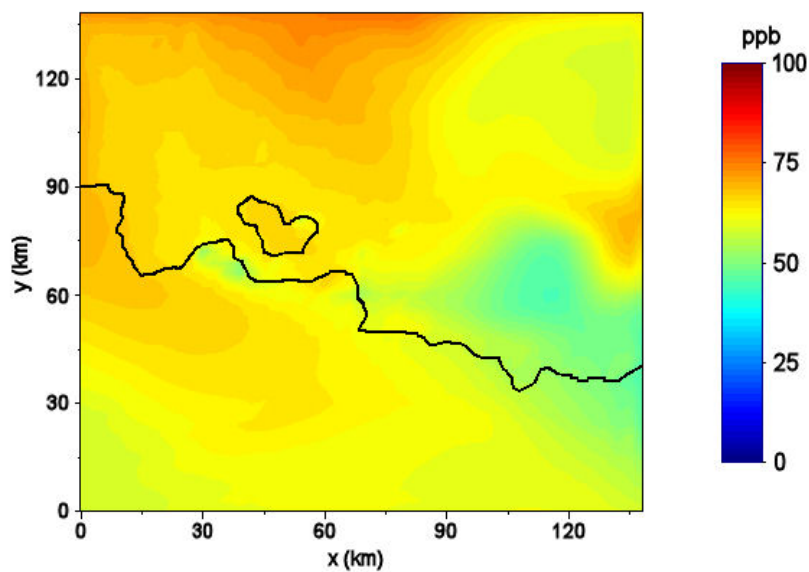


Fig. II.14 : Concentrations d'ozone au sol, en ppb, à 12h TU, pour une vitesse de dépôt variable.

La prise en compte de l'hétérogénéité des vitesses de dépôt des polluants est donc indispensable pour simuler correctement des épisodes de pollution photochimique. Le modèle couplé à RAMS-Chimie semble bien reproduire la variabilité spatiale naturelle des vitesses de dépôt.

II.3.2.b) Hétérogénéité temporelle

De même, les vitesses de dépôt vont évoluer au cours de la journée, en fonction de la variation du flux de chaleur sensible émis par le sol et des températures du sol et de l'air, et donc en fonction de l'ensoleillement incident. Les vitesses de dépôt de l'ozone sont quasi nulles la nuit, ce qui peut provoquer, en considérant aussi l'abaissement de la hauteur de la couche limite, une stagnation des polluants dans les très basses couches de l'atmosphère. La figure II.15 montre l'évolution journalière de la vitesse de dépôt de l'ozone en un point donné, pour une valeur fixée de la vitesse de friction u^* ($0,30 \text{ m/s}^{-1}$). On constate bien évidemment l'augmentation de cette vitesse de chute au cours de la journée, avec un maximum aux alentours de 15h TU. La stagnation à $0,3 \text{ cm/s}$ durant la nuit est due à la vitesse de friction imposée. Là encore, la prise en compte de la variabilité temporelle des vitesses de dépôt est nécessaire.

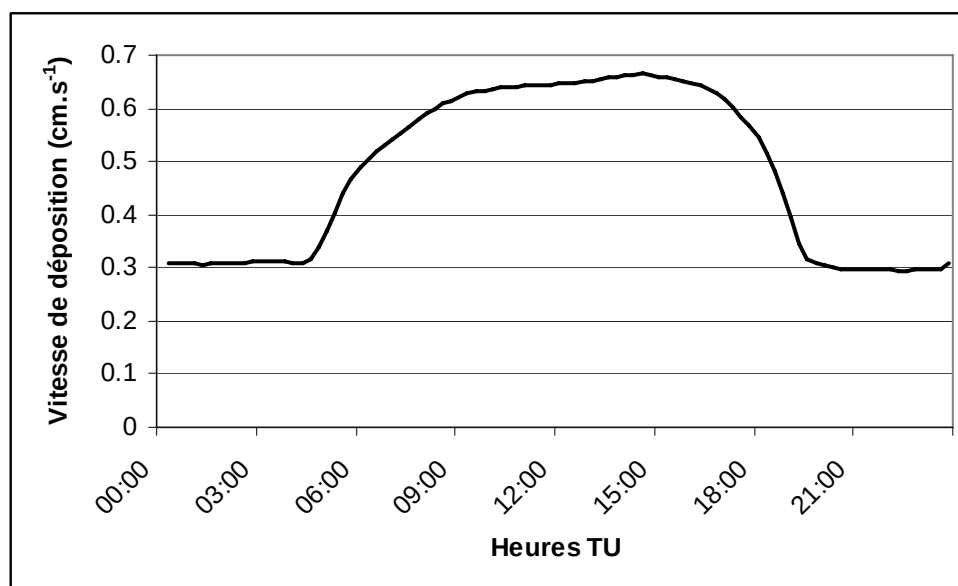


Fig. II.15 : Evolution de la vitesse de dépôt de l'ozone (en cm/s) au cours d'une journée, pour une valeur de u^* fixée ($0,3 \text{ m/s}^{-1}$).

II.3.2.c) Comparaison aux mesures

Afin de vérifier la cohérence des vitesses de dépôt modélisées par rapport à la réalité, nous avons comparé les valeurs simulées à des mesures effectuées durant l'expérience ESCOMPTE. Ces mesures ont été effectuées à Meyrargues ($43^{\circ}39'N$, $5^{\circ}32'E$) au dessus d'un champ de maïs, situé à environ 30 km au nord de Marseille, du 20 juin 2001 au 23 juin 2001. A cause de la résolution horizontale utilisée pour nos simulations et du nombre limité de types de végétation définis dans RAMS, le modèle a calculé les vitesses de dépôt pour une maille vue comme un champ irrigué. Cette représentation se rapproche assez d'un champ de maïs, mais introduit inévitablement des erreurs. Il est donc impossible de modéliser parfaitement les fines variations de la vitesse de dépôt de l'ozone mesurées. L'objectif est bien entendu de représenter l'ordre de grandeur de ces vitesses et les variations journalières de celles-ci.

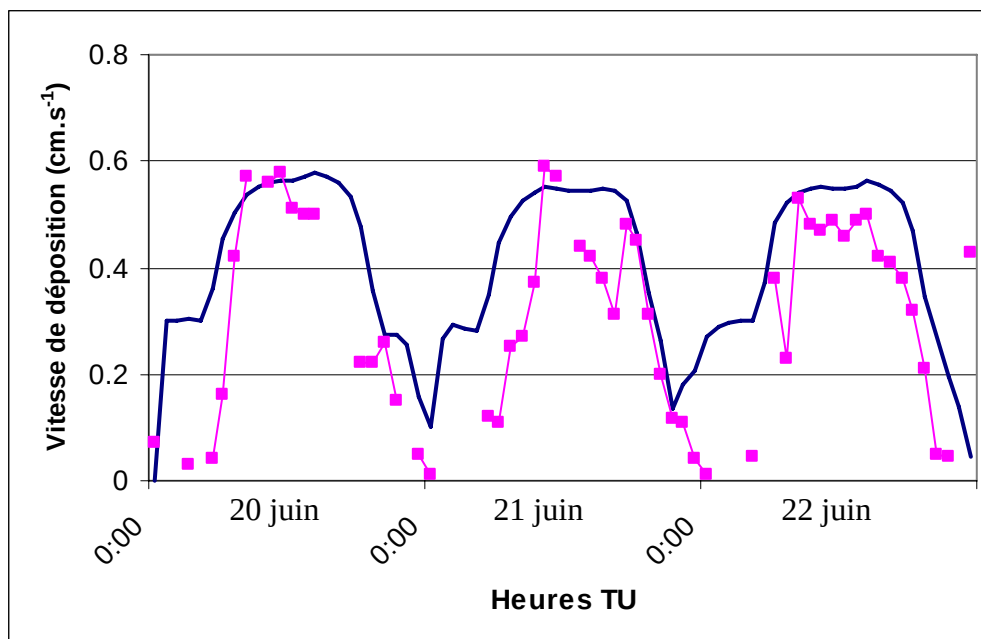


Fig. II.16 : Comparaison modèle (courbe pleine)/mesures (carrés) de la vitesse de dépôt de l'ozone.

On remarque sur la figure II.16 que si les fines variations de la vitesse ne sont pas modélisées, les valeurs simulées sont en bon accord avec les mesures, excepté durant la nuit, où le modèle semble avoir des difficultés à modéliser les très faibles valeurs de dépôt. Cependant, ce problème n'est pas vraiment limitant, car les vitesses simulées durant la nuit sont quand même très faibles (de l'ordre de 0,1 cm.s⁻¹), ce qui n'affectera que très peu les concentrations d'ozone au sol. Les mêmes conclusions peuvent être établies avec les vitesses de dépôt des autres espèces chimiques.

II.4) Le modèle de photolyse

Dans tout mécanisme de photochimie, l'un des points essentiels est la bonne évaluation des flux actiniques et des constantes de photolyse. C'est en effet les réactions photolytiques qui vont grandement diriger l'évolution des concentrations des polluants atmosphériques, et notamment les concentrations d'ozone et de NO_x. Le modèle RAMS-Chimie utilisait jusqu'alors des valeurs calculées en « offline » par le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation) (Madronich et Flocke, 1989). Cependant, avec l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, nous avons testé l'utilisation d'un nouveau modèle de photolyse, couplé « online » : Fast-J.

La description des modèles et les résultats seront abordés et détaillés dans le chapitre suivant (Chapitre III).

II.5) Récapitulatif des paramètres utilisés pour les simulations

Voici une vue d'ensemble des paramètres utilisés de façon commune à toutes les simulations présentées dans les chapitres suivants. Les paramètres propres à une simulation donnée seront indiqués dans le chapitre correspondant.

II.5.1) Domaines imbriqués et paramètres météorologiques

Les simulations ont toutes été réalisées sur le domaine de l'expérience ESCOMPTE, en utilisant 2 grilles imbriquées. La première grille couvre une zone allant de 41.45°N à 46.17°N et 2.0°W à 8.5°E. Elle compte 36 mailles de 15km de côté. La grille imbriquée, possédant 47 mailles de 3 km de côté, couvre parfaitement le domaine ESCOMPTE (42.76°N à 44°N, 4.5°E à 6.2°E). La figure II.17 montre les zones couvertes par les grilles.

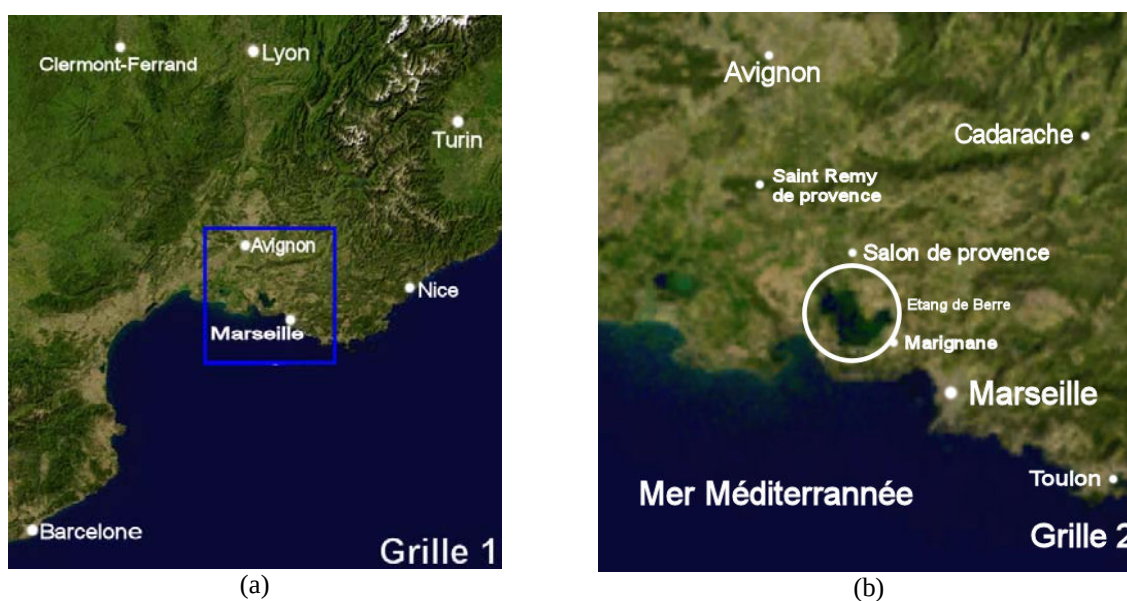


Fig. II.17 : Vue des zones couvertes par les 2 grilles imbriquées.

Le choix de ces résolutions ne s'est pas fait au hasard. Il est évident que dans cette région à la topographie complexe, une bonne représentation de celle-ci, et donc par conséquent une haute résolution, est préférable. C'est ce qu'ont conclu McQueen et al. (1995) en montrant qu'une grille de 2.5 km associée à une haute résolution verticale reproduisait de manière plus réaliste les structures d'un terrain qu'une grille utilisant une résolution de 10 km. Cependant, Mass et al. (2002) ont montré en analysant les résultats de 2 années de simulations qu'un modèle méso-échelle utilisant une grille de résolution supérieure à 10-15 km améliore généralement le réalisme des résultats, mais n'améliore pas nécessairement la précision des prévisions. Colby (2004) indique que dans certains cas, une résolution de 4 km est capable de reproduire des détails très réalistes des champs de vent, qu'une résolution plus faible ignore totalement, mais que la capacité de prévoir la valeur de variables spécifiques en un point précis n'est pas forcément améliorée. Pour retrouver des champs de polluants réalistes, il est nécessaire d'utiliser une haute résolution pour l'inventaire d'émission et pour les champs météorologiques. Dans cette région au terrain complexe, à cause des effets des interactions météorologiques à différentes échelles sur l'advection et la dispersion turbulente des

polluants, l'utilisation d'une résolution trop faible pour résoudre les champs météorologiques peut provoquer de grandes erreurs dans les simulations de pollution dans les basses couches de l'atmosphère (Palau et al, 2005).

Les champs météorologiques sont initialisés, et forcés toutes les 6 heures, par les champs synoptiques issus du Centre Européen de Météorologie (ECMWF). Le pas de temps de simulation est de 15 secondes pour la grande grille, et de 5 secondes pour la grille fille.

Les données de type de sol et de végétation proviennent de la base USGS (United States Geological Survey), dont la résolution spatiale est de 1 km², alors que la température de l'eau de mer (en bordure côtière) nous a été communiquée par l'Observatoire Océanographique de Marseille.

II.5.2) Paramètres chimiques

Les champs chimiques sont initialisés grâce aux champs issus du modèle Chimère-Continental, mais non forcés dans le temps. Les émissions, qui sont un des paramètres chimiques les plus importants (Taghavi et al, 2004), proviennent de la base ESCOMPTE pour la petite grille. Pour la grille parente, les émissions anthropiques viennent des bases GENEMIS et EDGAR, tandis que les émissions biogéniques viennent de la base GEIA.

Les deux grilles utilisent le solveur QSSA, associé à un pas de temps chimique de 1 seconde.

II.6) Conclusion

Nous venons de voir que le modèle RAMS prend en compte les paramétrisations les plus couramment utilisées pour des modélisations méso-échelle, et largement développé par la communauté internationale. C'est un modèle capable de simuler une grande variété de situations, à différentes échelles. Nous avons aussi montré que, grâce au couplage d'un module chimique, le nouveau modèle de transport-chimie obtenu (RAMS-Chimie), était un outil largement validé pour simuler des situations de pollution et de transport-chimie. Nous avons détaillé les différentes conditions initiales, tant météorologiques que chimiques, nécessaires à la mise en place de simulations de qualité de l'air et de transport-chimie performantes, et qui seront utilisées pour les études présentées dans les chapitres suivants.

Cependant, nous avons aussi mis en évidence et remédié à certaines lacunes et limitations du modèle existant, dans le but d'obtenir un modèle performant et polyvalent. Nous avons ainsi couplé « on-line » un interpréteur permettant l'utilisation de n'importe quel mécanisme chimique en phase gaz, de façon totalement transparente pour l'utilisateur, et présentant l'avantage de nous affranchir d'éventuelles erreurs de codage d'un mécanisme. Cela nous a permis d'obtenir un modèle aussi modulable dans sa partie chimie que dans sa partie météorologie, rendant le test de différents mécanismes chimiques (voir chapitre IV), ou même l'impact de certaines réactions chimiques, à méso-échelle et en conditions réelles, extrêmement facile et rapide. Ce couplage a été validé grâce au protocole d'intercomparaison mis en place par Kuhn et al., (1998).

Nous avons aussi montré l'importance de la prise en compte réaliste du dépôt sec des polluants atmosphériques. Les vitesses de dépôt sont en effet hautement variables, tant spatialement que temporellement. Pour remplacer la paramétrisation existante (vitesse de dépôt constante), nous avons utilisé celle de Wesely (1989) et Wesely et Hicks (2000),

beaucoup plus réaliste. Le dépôt sec étant fortement sensible au couvert végétal et à la vitesse de friction au sol, un modèle tel que le modèle de Wesely est donc indispensable pour correctement prendre en compte l'hétérogénéité de ces paramètres, notamment sur des domaines aussi variés et complexes que le domaine ESCOMPTE. Ainsi, des différences de concentrations d'ozone très importantes (supérieures à 25 ppb) ont été mises en évidence entre les 2 paramétrisations. Le couplage de code de Wesely a nécessité l'adaptation du code existant aux classes de végétation propres au modèle RAMS-Chimie, et été validé grâce à des mesures réalisées durant la campagne ESCOMPTE.

Enfin, le couplage d'un code performant de calcul des taux de photolyse a été réalisé. Ce point fera l'objet du chapitre suivant.

La photolyse

Ce chapitre introduit dans un premier temps le mécanisme majeur qu'est la photolyse pour les modèles de photochimie. C'est en effet la photolyse qui dirige en grande partie la production d'ozone et la capacité oxydante de l'atmosphère.

Dans un premier temps, les processus dirigeant la photolyse seront décrits. Puis, à travers l'utilisation de deux modèles de transfert radiatifs (TUV, Madronich et Flocke, 1998, et Fast-J, Wild et al., 2000), dont la structure sera succinctement décrite, une étude sera menée, afin de comprendre l'impact de la prise en compte des hétérogénéités spatio-temporelles de certains paramètres physiques clé du calcul des taux de photolyse. Ce travail sera principalement mené grâce à la comparaison des champs chimiques (notamment les concentrations et production d'ozone, les concentrations de radicaux et l'analyse du rapport NO/NO₂) obtenus avec les 2 modèles de transfert radiatif. Une attention toute particulière sera portée sur l'impact du couvert nuageux, qui fera l'objet d'une étude approfondie.

III.1) La photolyse : processus majeur

La photolyse est le processus de rupture homolytique d'une liaison covalente de certaines molécules chimiques, décomposant celle-ci en fragments hautement réactifs, par les radiations solaires de courte longueur d'onde. Ce processus est extrêmement important car il joue un rôle critique dans le contrôle de l'abondance de nombreux polluants atmosphériques. C'est notamment le cas pour l'ozone, et le dioxyde d'azote. Le taux de photodissociation, ou taux de photolyse, dépend donc à la fois du rayonnement atmosphérique (appelé flux actinique), et des propriétés propres à chaque molécule, représentant ses capacités à être brisées par le rayonnement (section efficace d'absorption et rendement quantique).

Les taux de photodissociation de chaque espèce chimique sont calculés suivant l'équation suivante :

$$J(T) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda, T) \cdot \varphi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda$$

où $F(\lambda)$ est le flux actinique, dépendant des conditions optiques locales, $\sigma(\lambda, T)$ et $\varphi(\lambda, T)$ sont respectivement la section efficace d'absorption (en cm²/molécule) et le rendement quantique (en photons.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹) de la molécule considérée. La section efficace d'absorption rend compte de la probabilité de collision entre un photon de longueur d'onde donnée et la molécule considérée, tandis que le rendement quantique traduit la fraction du nombre de photons frappant la molécule. Il en résulte la photodissociation de cette molécule (i.e. la probabilité que la molécule se dissocie suite au choc avec le photon).

Le flux actinique est calculé en intégrant la radiance $R(\lambda, \theta, \Phi)$ sur tous les angles :

$$F(\lambda) = \int_{\phi} \int_{\theta} R(\lambda, \theta, \phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

avec λ la longueur d'onde en mètre, θ l'angle azimutal en degré et Φ l'angle solaire zénithal en degré. C'est la quantité d'énergie disponible pour dissocier les molécules en un point de l'atmosphère. Il dépend du rayonnement solaire entrant dans l'atmosphère et des changements que celui-ci subit lors de sa traversée de l'atmosphère. Il varie donc suivant l'absorption atmosphérique et la diffusion moléculaire (Rayleigh) et particulaire (Mie). Les absorbants atmosphériques incluent l'oxygène (structures de Schumann-Runge et d'Hertzberg) et l'ozone (structures de Hartley, Huggins et Chappuis). Une foule d'autres gaz absorbants (sulfures et dioxydes d'azote) peuvent atténuer le flux actinique en cas de pollution. L'effet de la diffusion de Rayleigh sur le flux actinique est relativement bien connu et modélisé. Cependant, la diffusion de Mie, due à la présence de nuages et d'aérosols, est plus complexe, car elle dépend de la composition et de la distribution des particules.

Le flux actinique va donc dépendre de 3 paramètres majeurs :

- l'épaisseur optique τ_{λ} : ce paramètre sans dimension mesure l'extinction de la radiation par les gaz et particules atmosphériques. Il est la somme de quatre termes principaux : l'épaisseur due à la diffusion moléculaire τ^R , l'épaisseur due à l'absorption par l'ozone et le dioxyde d'azote $\tau_{\lambda}^{O_3}$ et $\tau_{\lambda}^{NO_2}$ et enfin l'extinction due aux aérosols.
- la fonction de phase $p(\theta)$: elle donne une information sur la direction de diffusion, et dépend donc de la direction du rayonnement incident. Elle traduit la probabilité qu'a un rayonnement incident d'être diffusé dans un angle donné.
- l'albédo de diffusion simple ω_0 : il traduit le rapport entre diffusion et absorption d'un aérosol.

Ces paramètres sont soit calculés, soit prescrits aux modèles de transfert radiatif.

III.2) Les modèles utilisés pour la photolyse

III.2.1) TUV

Le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model) (Madronich et Flocke, 1998) est un modèle de transfert radiatif, développé au NCAR (National Center for Atmospheric Research, Colorado). TUV est le modèle de transfert radiatif de référence, largement utilisé par la communauté scientifique. Il permet de calculer le flux solaire, le flux actinique et les taux de photolyse pour de nombreuses réactions photolytiques, ainsi que l'irradiance biologique effective (doses, ...), pour 140 longueurs d'ondes comprises entre 121 et 750 nm et pour des milieux homogènes plan-parallèle. Une telle précision est nécessaire pour étudier l'impact de certains paramètres, tels que les nuages, sur les flux actiniques. Cependant, cette haute résolution dans les longueurs d'ondes nécessite un temps de calcul considérable, même pour les ordinateurs récents. Cela interdit donc tout couplage online de TUV dans un CTM. De ce fait, la majorité des modèles de transport chimie 3D ont des tables de constantes pré-calculées. Ces tables, produites la plupart du temps pour un ciel clair, ont l'avantage de réduire de façon significative le temps de calcul, mais présentent le désavantage évident de ne pas pouvoir prendre en compte de manière précise des effets de l'hétérogénéité de l'albédo du sol, de la température ou de la pression, ou bien encore des effets dus aux nuages et aux aérosols.

III.2.1) Fast-J 3

L'algorithme FAST-J (Wild et al., 2000) a été développé pour résoudre de façon rapide et suffisamment précise l'équation du transfert radiatif et les taux de photolyse, afin de permettre son utilisation dans les modèles 3D de transport-chimie tels que RAMS-Chimie. Il palie ainsi aux limitations et contraintes liées à l'utilisation de TUV (ou de tout autre modèle radiatif offline). Ce modèle utilise lui aussi l'approximation conventionnelle du milieu plan-parallèle. Cette hypothèse implique que les propriétés optiques sont constantes horizontalement, les équations du transfert radiatif étant ainsi seulement fonctions de la coordonnée verticale. L'hypothèse implique aussi que lorsqu'un nuage est présent, le code le traite comme couvrant uniformément la maille de calcul (ce qui est clairement faux dans le cas de nuages fractionnaires). L'utilisation de Fast-J nécessite uniquement, comme TUV, de fournir les propriétés optiques (épaisseur optique, albédo de diffusion simple et fonction de phase) le long de la coordonnée verticale.

Si la construction et les méthodes de calcul des flux actiniques et des taux de photolyse ne sont pas foncièrement différentes entre TUV et Fast-J, ce dernier possède deux optimisations qui lui permettent de réaliser ces calculs rapidement. La première de ces optimisations concerne l'extension de la fonction de phase pour les larges aérosols et les particules nuageuses. Comme ces particules sont relativement larges, la lumière est principalement diffusée vers l'avant et la fonction de phase possède des pics marqués dans cette direction. Cette fonction de phase hautement asymétrique pose de nombreux problèmes aux solveurs numériques de l'équation du transfert radiatif lorsque ceux-ci décomposent cette dernière en coefficient de polynômes de Legendre. En effet, un calcul précis de ces pics nécessite une décomposition en un grand nombre de coefficients, ralentissant d'autant l'algorithme. Pour contourner ce problème, Fast-J sélectionne avant même les calculs, le nombre minimum de coefficients nécessaires pour résoudre de façon précise le calcul des flux actiniques. Evidemment, avec cette méthode, le calcul des radiances peut être largement faux dans une direction donnée, mais ces erreurs s'annulent en grande partie une fois intégré sur 4π stéradians pour trouver le flux actinique. Wild et al. (2000) établissent que le code donne des flux actiniques avec une erreur moyenne de 3%, sans jamais dépasser 10% dans le pire des cas, et ce sur un large panel de conditions atmosphériques.

Le deuxième aspect important de ce code, expliquant sa précision et sa rapidité concerne l'intégration sur les longueurs d'ondes. Plutôt que d'utiliser un schéma numérique prenant en compte des pas de longueur d'onde fins et fixes, le code prend des pas variables, choisis pour minimiser les erreurs de calcul des taux de photolyse. Wild et al. (2000) démontrent que sept intervalles de longueur d'onde, de largeur variable, allant de 289 à 850 nm, produisent des taux de photolyse ne présentant que 3% d'erreur par rapport à des taux obtenus à partir d'un schéma d'intégration utilisant des pas fixes de 1 nm.

Ces approximations réduisent le temps de calcul des flux actiniques d'un facteur 20 ou 30 par rapport à une méthode à 8 flux utilisant une résolution par un code aux ordonnées discrètes (Stamnes et al., 1988). Le temps de calcul supplémentaire nécessaire à Fast-J pour calculer les taux de photolyse est minimal, car réalisé grâce à des rendements quantiques propres à chaque espèce et des sections efficaces définies sur les 7 intervalles de longueur d'onde. Cependant, les rendements quantiques présentent l'inconvénient d'être fixes et non dépendants des conditions locales comme la température ou la pression.

Une comparaison entre les valeurs calculées par Fast-J et des mesures a été réalisée par Barnard et al. (2004) pour les taux de photolyse du NO_2 (Figure III.1). Celle-ci montre que les valeurs issues du code sont en très bon accord avec les valeurs mesurées dans les

régions de Phoenix (Arizona), et présente une erreur par rapport aux mesures généralement plus faible que l'incertitude sur ces dernières, que le ciel soit nuageux ou non.

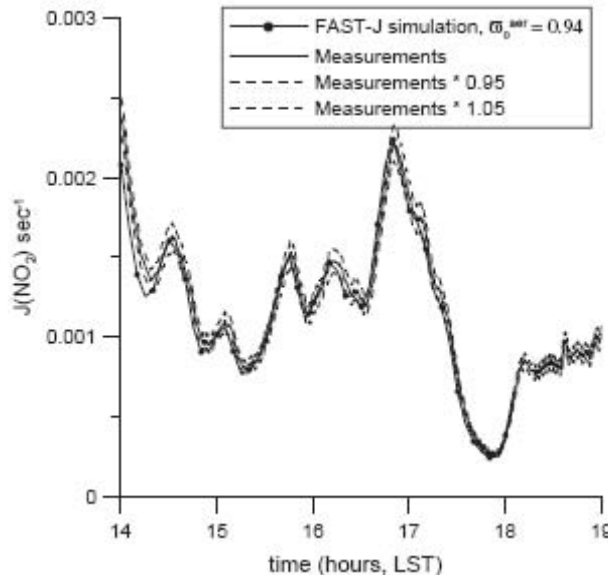


Fig. III.1 : Comparaison entre les taux de photolyse simulés par Fast-J et mesurés sous un ciel nuageux à Phoenix, Arizona, le 25 juin 2001 (Barnard et al, 2004)

III.3) Sensibilité à la méthode de résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR)

III.3.1) Les méthodes existant dans TUV

Le modèle TUV dispose de plusieurs méthodes de résolution de l'équation du transfert radiatif. Il est en effet possible de choisir parmi 10 méthodes : 9 méthodes utilisent une approximation à 2-flux et une utilise une approximation à 8-flux, couramment considérée comme étant plus précise, mais nécessitant aussi beaucoup plus de temps de calcul. Il est intéressant de regarder les différences entre toutes ces méthodes sur les taux de photolyse calculés, ainsi que sur les concentrations des polluants photochimiques obtenus.

- (1) - *l'approximation d'Eddington* (Joseph et al., 1976) : l'intensité du rayonnement est supposée être une fonction linéaire de l'angle zénithal. Cette hypothèse convertit donc l'équation intégral-différentielle original du transfert radiatif en une équation différentielle dont les termes sont linéaires, ce qui est mathématiquement plus facile à résoudre
- (2) - *la méthode des ordonnées discrètes* (Liou, 1973) : les directions de propagation des flux radiatifs sont discrétisées en un nombre fini de directions en utilisant une quadrature de Gauss-Legendre définie avec deux ordonnées discrètes. On obtient ainsi un système d'équations différentielles à coefficients constants pour l'ETR. Un calcul de valeurs propres et de vecteurs propres permet alors de résoudre ce système.
- (3) - *la méthode des flux hémisphériques moyens* (Toon et al., 1989) : dans cette approximation, le champ de luminance est considéré comme constant sur chaque hémisphère défini par le signe du cosinus de l'angle solaire zénithal. De plus, la diffusion

est supposée isotrope sur chaque hémisphère. Par construction, cette formulation n'est adaptée que dans le cas où on utilise l'approximation plan-parallèle pour un milieu possédant un champ de luminance quasi-isotrope et une fonction de phase ne présentant pas un pic de diffusion vers l'avant trop pointu. De plus, la pertinence des résultats est limitée au seul calcul des flux.

- (4) - *Practical Improved Flux Method (PIFM)* (Zdunkovski et al., 1980) : cette méthode repose sur 2 hypothèses. Tout d'abord, pour traiter la fonction de phase qui est très asymétrique au second ordre et pour les ordres suivants, les coefficients de Legendre sont choisis de telle manière que la diffusion vers l'avant soit accentuée. Ensuite, les coefficients d'expansion sont choisis de telle façon que la lumière qui est diffusée en premier soit réduite d'une fraction f en faveur de la lumière directe. Dans ce but, le pic de diffusion vers l'avant de la fonction de phase d'origine est tronquée dans l'intervalle $0 < \theta < \theta_1$, où l'angle de coupure θ_1 est tel que $\theta_1 = \cos^{-1} g$, où g est le paramètre d'asymétrie de la fonction de phase.
- (5) - *l'approximation Delta-two-streams* (Schaller, 1979) : cette approximation est basée sur la méthode des ordonnées discrètes de Chandrasekhar (1960). Elle utilise en plus une fonction de diffusion qui distingue la diffusion vers l'avant dans la direction du rayonnement incident et le rayonnement diffusé dans toutes les autres directions. La diffusion vers l'avant est décrite à l'aide de la fonction Delta de Dirac et elle est incorporée analytiquement dans un algorithme à deux flux.
- (6) - *la méthode de la fonction Delta* (Meador et Weaver, 1980) : dans l'approximation de la quadrature, où les flux sont évalués suivant une quadrature définie avec deux ordonnées discrètes opposées et de poids identique égal à l'inverse du facteur de diffusivité (D), on remplace la fonction de phase par la fonction Delta de Dirac (intéressante dans le cas où il y a beaucoup de diffusion vers l'avant).
- (7) - *l'approximation δ -Eddington modifiée* (Meador et Weaver, 1980) : la luminance est considérée comme étant la somme d'une fonction linéairement anisotrope et d'un pic de diffusion vers l'avant (fonction Delta de Dirac).
- (8) - *la quadrature modifiée* (Meador et Weaver, 1980) : dans l'approximation de la quadrature, les flux sont évalués suivant une quadrature définie avec deux ordonnées discrètes opposées et de poids identique égal à l'inverse du facteur de diffusivité (D).
- (9) - *la constante hémisphérique* (Toon et al., 1989) : tout d'abord, on utilise la méthode des flux hémisphériques moyens pour définir la fonction source $J(s, \Omega)$, puis on utilise la méthode de la quadrature pour calculer les flux radiatifs et les intensités moyennes.
- (10) - *la méthode des ordonnées discrètes à 8-flux* (Stamnes et al., 1988) : méthode identique à la méthode des ordonnées discrètes à 2 flux décrite ci-dessus, mais considérant 8 (ou plus) directions incidentes.

III.3.2) Impact sur les taux de photolyse

Regardons l'impact qu'ont ces différentes méthodes de résolution de l'ETR sur les taux de photodissociation du dioxyde d'azote, réaction parmi les plus importantes pour les modèles de photochimie. C'est en effet cette réaction qui contrôle en grande partie le cycle de production/destruction de l'ozone. Comme on peut le constater sur les courbes suivantes

(Figure III.2), si l'on exclut la méthode de la fonction Delta, les autres méthodes donnent des résultats extrêmement proches les uns des autres.

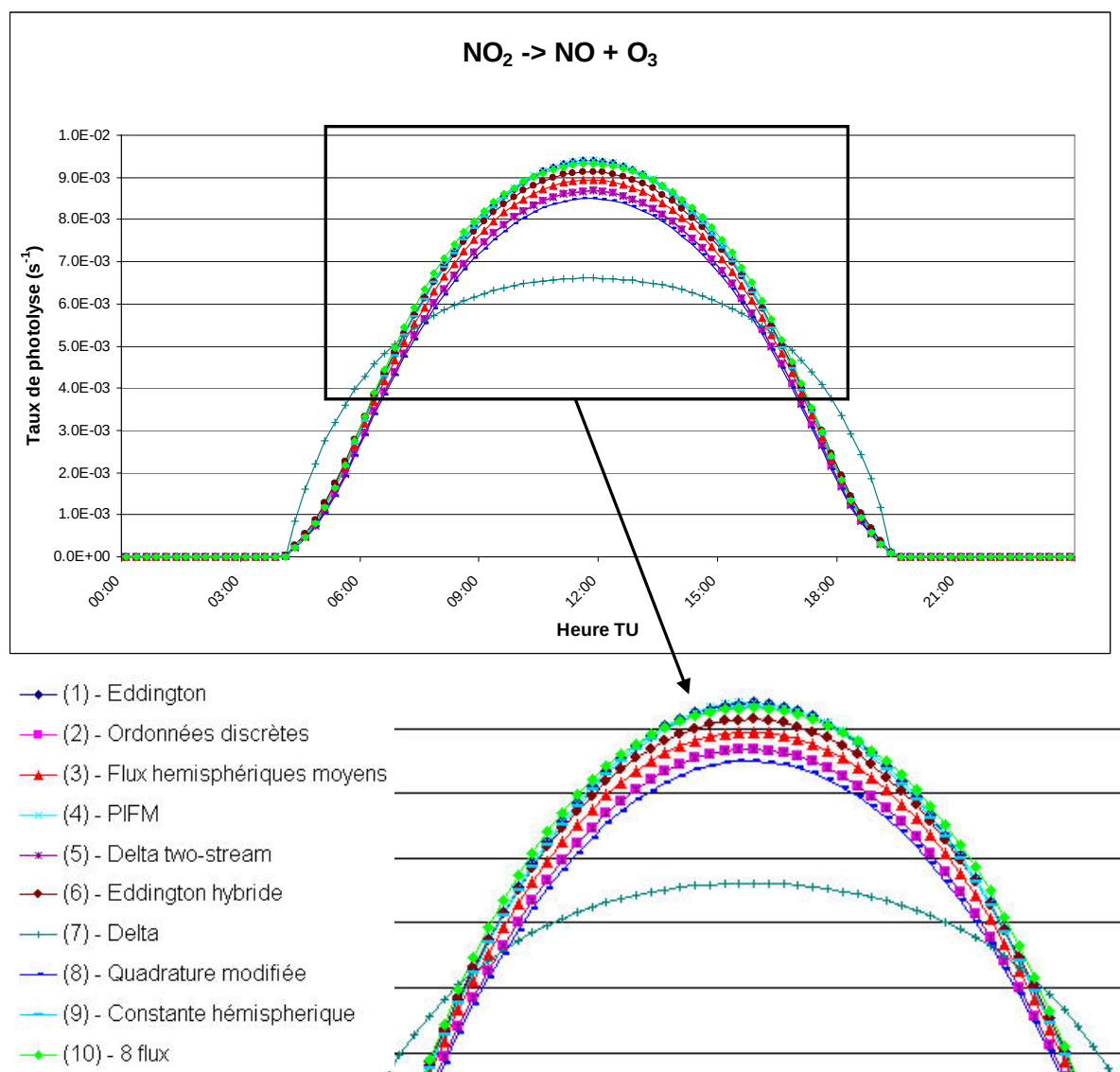


Fig. III.2 : $J(\text{NO}_2)$ calculé par les 10 méthodes de TUV, le 9 Juillet 2001; Zoom à 12hTU..

En faisant un zoom sur les 9 courbes restantes, on relève, à 12h TU, une différence maximale de 10% entre les 2 méthodes les plus éloignées : PIFM et la quadrature modifiée (40% si l'on considère la méthode de la fonction Delta). Il est cependant communément admis que la méthode à 8 flux est la plus précise. Celle-ci donne des valeurs parmi les plus élevées des 10 méthodes. Ces différences de valeurs, une fois utilisées dans un modèle de transport-chimie, peuvent avoir un léger impact sur les champs de polluants calculés, notamment si l'on choisit malencontreusement la méthode de la fonction Delta.

III.3.3) Impact sur les champs chimiques

Afin de confirmer l'impact qu'aurait le choix de la méthode de la fonction Delta sur les champs chimiques simulés, nous avons réalisé une modélisation avec chacune des 2 méthodes extrêmes : PIFM et la fonction Delta. Nous avons regardé les différences relatives d'ozone (Figure III.3) obtenues au bout de 12h de simulation méso-échelle, via la formule suivante:

$$diff_{rel} = \frac{O_3^{Delta-F} - O_3^{PIFM}}{O_3^{PIFM}} * 100$$

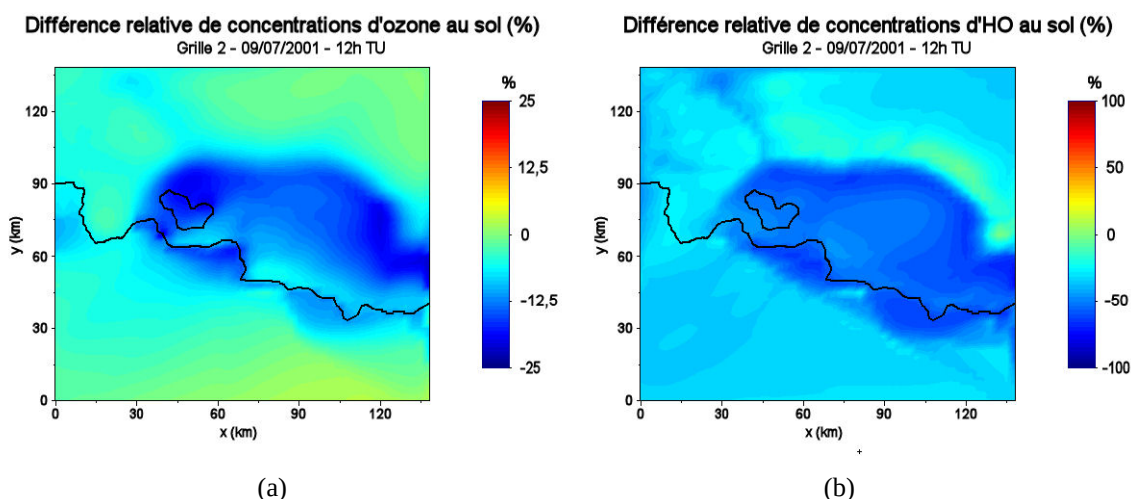


Fig. III.3 : Différence relative des concentrations d'ozone (a) et de HO (b) entre les méthodes fonction Delta et PIFM, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

On constate que l'on produit en moyenne près de 7% d'ozone en moins, et même localement jusqu'à 30% (Figure III.3.a) avec la méthode de la fonction Delta. Ces résultats sont conformes à ceux attendus. Vu que les taux de photodissociation ($J(\text{NO}_2)$) calculés sont moins élevés avec la méthode de la fonction Delta, on observe une plus faible formation de NO, ainsi que de radicaux HO par photochimie (en moyenne : 40% de moins sur le domaine, et 70% de moins dans les zones d'émissions) (Figure III.3.b). Il en résulte donc une plus faible formation d'ozone par oxydation des COVs, ce qui explique que les plus grandes variations apparaissent proches des zones de fortes émissions. Loin de ces zones, la différence est quasi nulle.

On voit donc qu'il est important de bien choisir la méthode utilisée. Pour la suite de cette étude, nous utiliserons la méthode à 8 flux, car, comme cela a été dit précédemment, elle est reconnue comme étant la plus précise. De plus, le modèle Fast-J utilisant aussi une méthode de résolution à 8 flux, nous pourrions effectuer des comparaisons directes, non biaisées par le choix de la technique de calcul de l'ETR.

III.4) Impact du calcul offline/online des taux de photolyse

Comme nous l'avons déjà précisé, les taux de photolyse sont sensibles à de nombreux paramètres atmosphériques ou paramètres de sol, qui peuvent influencer sur les propriétés radiatives ou chimiques entrant en jeu dans le calcul de ceux-ci. C'est notamment le cas pour la pression, la température, l'albédo de surface, les gaz traces susceptibles de perturber le rayonnement solaire incident, ainsi que les aérosols et les nuages. Pour connaître l'impact de chacun de ces paramètres sur les taux de photolyse et quantifier leur effet, une étude a été effectuée, en configuration 0D, par Emmanuel Buisson dans le cadre de sa thèse de doctorat. Il a testé l'importance de chaque paramètre. Les résultats de ces tests sont expliqués très brièvement ici (Buisson, 1999).

Le tableau III.4 résume les résultats pour chaque paramètre, avec leur effet sur les taux de photolyse. La dernière colonne permet de classer les différents paramètres environnementaux suivant leur importance dans le calcul des taux de photodissociation. Alors trois classes ont été définies à partir des résultats des tests de sensibilité. La première classe correspond aux paramètres qui ont peu ou pas d'impact sur les taux de photolyse et est indiquée par NON. La catégorie suivante inclut les paramètres qui doivent être pris en compte dans le calcul des J (taux de photolyse) suivant des conditions de simulation particulières, tels que la température ou certains gaz traces; dans ce cas, OUI a été utilisé. Enfin, il a été constaté que certains paramètres environnementaux perturbent fortement le flux actinique et donc les taux de photolyse. Leur prise en compte dans le compte radiatif est primordiale pour déterminer avec un maximum de précision le bilan radiatif atmosphérique. Les tests de sensibilité chimique ont montré qu'une imprécision sur la détermination des taux de photodissociation engendre une modification du bilan chimique troposphérique.

Paramètres	Domaine d'étude	Effets sur J	Prise en compte dans le calcul des J
Température	263 – 293 k	$\theta = 0^\circ$, 7%/10k $\theta = 75^\circ$, 15%/10 k	Si $\Delta T > 10k$ OUI
Albédo de surface	0.1 – 0.9	30% entre 0.1 et 0.3	NECESSAIRE
O ₃	40 – 200	J(O ₃), 25% J(NO ₂), 2%	Si $\Delta[O_3] > 50ppbv$ OUI
NO ₂	1 – 100	J(O ₃), 14% J(NO ₂), 30%	Si [NO ₂] > 20ppbv OUI
SO ₂	1 – 50	J(O ₃), 10% J(NO ₂), <1%	Si [SO ₂] < 50ppbv NON
Aérosols	τ_a : 0,1 – 0.7 ω_0 : 1 – 0.5 profil vertical variable	10% 20% jusqu'à 70%	NECESSAIRE
Nuages	τ : 1 - 100	Dessous : -2% à -90% Dessus : 5% à 105%	NECESSAIRE

Tab. III.4 : Impact des différents paramètres physico-chimiques sur les taux de photolyse (Buisson, 1999)

Pour ces paramètres, NECESSAIRE a été employé. On peut voir que comme attendu, ce sont les nuages, les aérosols et l'albédo de surface qui influent le plus sur les valeurs de taux de photolyse. La mise en place du modèle Fast-J en online va permettre une prise en compte correcte de la variation spatio-temporelle de ces paramètres.

Il est toutefois intéressant de vérifier si l'impact trouvé en version 0D est aussi important en configuration 3D. De plus, un fort impact sur J est-il nécessairement associé à un fort impact sur les concentrations de polluants?

III.4.1) TUV et Fast-J en offline

Avant d'inclure le modèle Fast-J, nous avons testé le comportement de celui-ci en 0D, en comparant ses résultats à ceux obtenus avec TUV, et ceux pour les 2 réactions majeures que sont la photodissociation de l'ozone et du dioxyde d'azote. On constate que les 2 modèles présentent des différences, principalement dues au fait que le modèle Fast-J considère les rendements quantiques comme constants, et non variables en fonction de la température et/ou de la pression.

III.4.1.a) Profils verticaux

Comme on peut le voir sur les figures III.5 présentant les profils verticaux de $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^{1\text{D}})$, tracés à 12h TU, Fast-J et TUV donnent des valeurs conformes à celle attendue, mais peuvent présenter des variations du taux de photolyse en fonction de l'altitude totalement différentes. C'est notamment le cas pour le profil de photodissociation de l'ozone, pour lequel Fast-J simule une diminution entre 5km et 7km d'altitude, ce que TUV ne simule pas. Fast-J produit des taux de photolyse environ 35% supérieurs à ceux de TUV pour les basses couches de l'atmosphère, et 30% inférieures entre 7000 et 20000 mètres d'altitude. Ces différences sont certes non négligeables en valeur absolue, mais auront un effet assez faible vu les faibles valeurs du taux de $J(\text{O}^{1\text{D}})$. Pour une réaction beaucoup plus productive, comme la photolyse du dioxyde d'azote, les différences entre Fast-J et TUV ne sont « que » de 3% en moyenne, les plus grandes différence apparaissant en altitude, où les concentrations de NO_x , essentiellement dirigées par les émissions, sont relativement faibles. On peut donc présumer que l'impact sur les champs de polluants sera relativement faible.

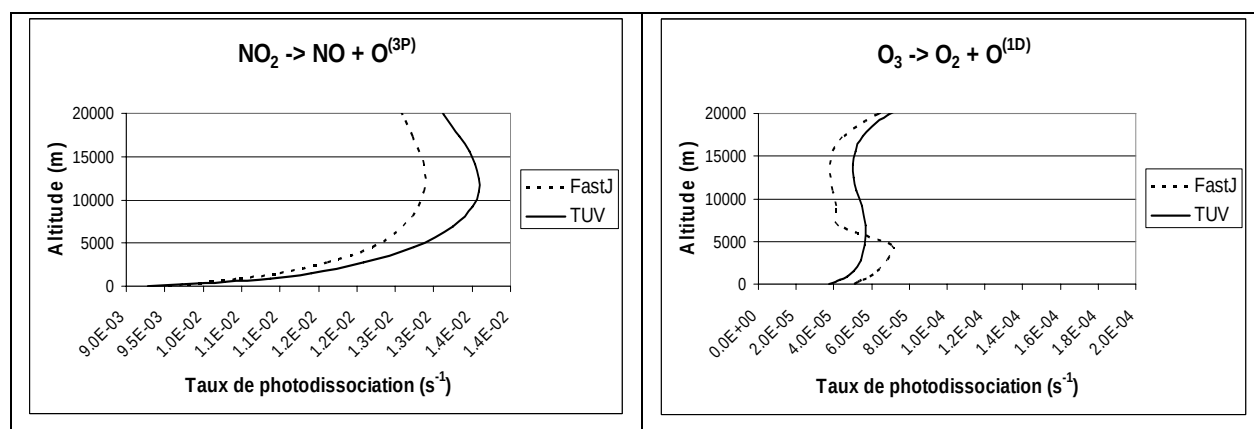


Fig. III.5 : Profils verticaux de $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^{1\text{D}})$ calculés par TUV et Fast-J en configuration 0D, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

III.4.1.b) Variations journalières

Si l'on regarde les variations journalières des taux de photolyse du dioxyde d'azote et de l'ozone au sol, pour TUV et Fast-J (Figures III.6), on retrouve les mêmes conclusions que celles formulées pour les profils verticaux. Concernant le NO_2 , les différences entre TUV et Fast-J sont minimales, de l'ordre de 3% à 12h TU, heure où la photolyse est à son maximum, mais peuvent atteindre localement 30% aux heures où la photolyse démarre ou se termine. On constate d'ailleurs que les heures de début et de fin de photolyse sont les mêmes. Concernant l'ozone, Fast-J produit des valeurs en moyenne 40% plus fortes que TUV.

Concernant d'autres espèces importantes, comme le formaldéhyde par exemple, les différences entre TUV et Fast-J sont négligeables, de l'ordre de 3% en moyenne.

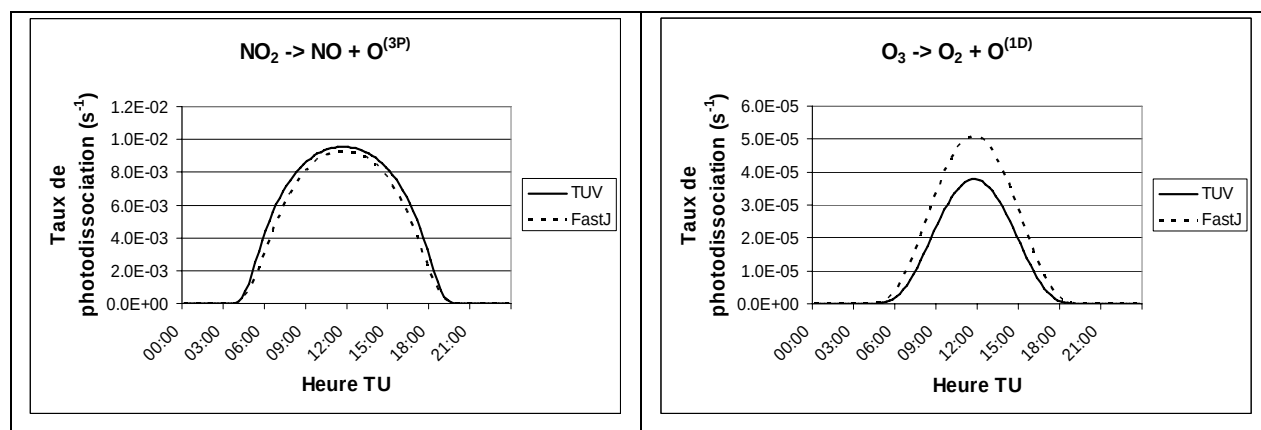


Fig. III.6 : Evolution diurne de $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^{1D})$ calculés par TUV et Fast-J en configuration 0D, le 9 Juillet 2001.

III.4.2) Impact du calcul online

Le premier point à quantifier est l'impact que peut avoir le fait de calculer les taux de photolyse à chaque pas de temps sur les champs chimiques de polluants secondaires ou d'espèces à haut pouvoir oxydant, vis-à-vis d'un mode où les taux de photodissociation varient par paliers, en restant constant durant 15 minutes, comme c'est le cas avec TUV. Cependant, les différences de valeurs calculées par les 2 modèles (cf. section II.4.1.a et II.4.1.b) introduisent une incertitude et une augmentation de l'éventuel effet. Nous avons donc « forcé » de manière artificielle le modèle Fast-J, en modifiant les rendements quantiques originaux, de façon à ce que les valeurs de J calculées par ce dernier ne présentent qu'au maximum 1% d'écart par rapport aux valeurs de TUV (figure III.7). De plus, pour ce test, la prise en compte des hétérogénéités de l'albédo du sol et de la température, ainsi que celle des nuages ont été désactivées dans Fast-J, pour être remplacées par l'albédo et le profil de température standard utilisé par TUV. De ce fait, nous pouvons être sûrs que les différences de concentrations obtenues sont bien dues aux différents modes de calcul des taux (offline ou online), et non dues à des valeurs de J différentes.

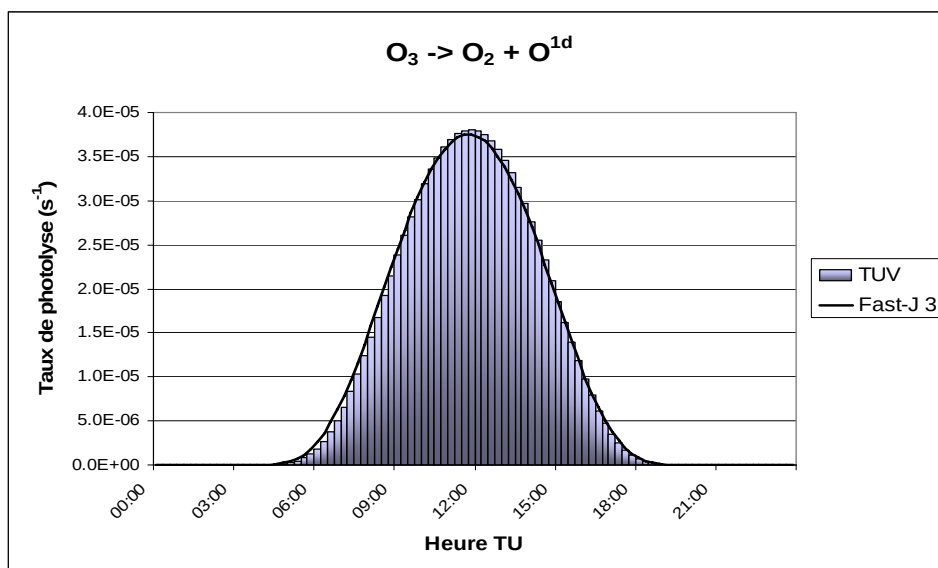


Fig. III.7 : $J(O^{1D})$ calculé par TUV et Fast-J « forcé », en online, le 9 Juillet 2001.

Si l'on visualise les valeurs de $J(O^{1D})$ au sol, à 12h TU on remarque que l'utilisation du Fast-J, en plus de la variation continue des taux de photolyse, apporte une légère prise en compte de la topographie du terrain, pouvant moduler ainsi les flux actiniques calculés (figure III.8), ainsi qu'une prise en compte plus graduelle du lever et du coucher de soleil. En effet, avec Fast-J, la photolyse se met en place progressivement sur le domaine, d'abord à l'est, puis de plus en plus vers l'ouest, et inversement le soir. Avec TUV, la photolyse démarre et s'arrête brutalement sur toute la zone ESCOMPTE. Bien, évidemment, ce phénomène ne jouera cependant pas un grand rôle vu les faibles valeurs de J à ces heures là.

Taux de photodissociation $O_3 \rightarrow O^{1D}$ - Modèle Fast-J
Grille 2 - 09/07/2001 – 12h TU

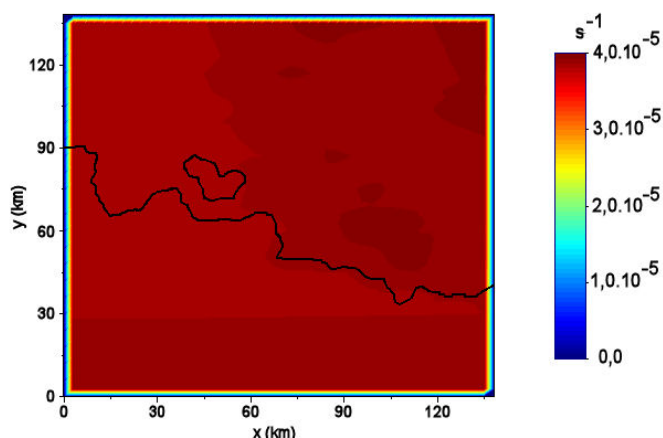


Figure III.8 : $J(O^{1D})$ calculé par Fast-J « forcé », en online, au sol, sur tout le domaine ESCOMPTE, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

Les cartes suivantes (figures III.9) montrent les champs d'ozone obtenus pour le 9 Juillet 2001 à 12h TU (début de simulation à 00h TU le même jour) avec les 2 méthodes

(paliers de 15 minutes ou variation constante). On ne constate pratiquement aucune différence dans les concentrations d’ozone de ces 2 champs de surface. Les panaches sont localisés aux mêmes endroits, avec des valeurs quasiment identiques.

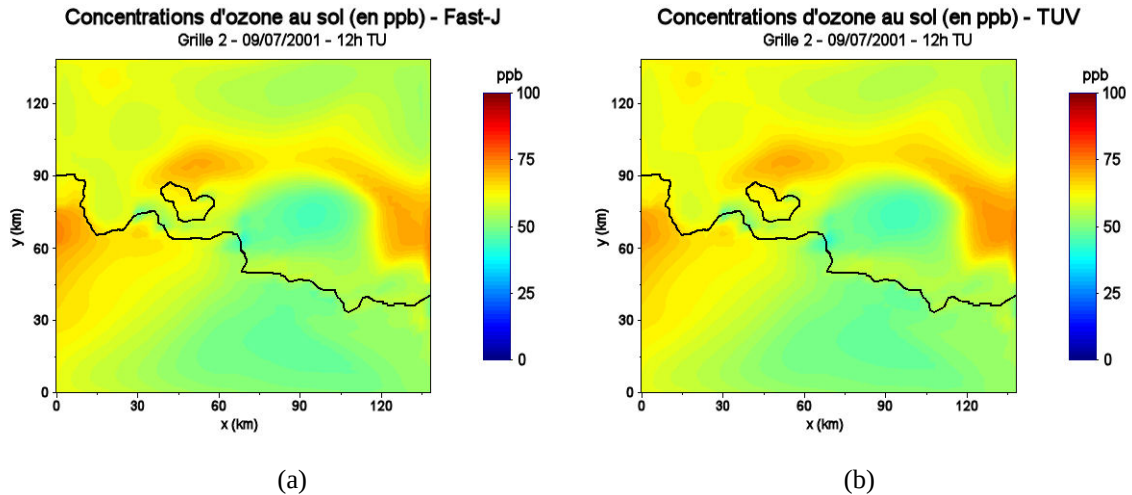


Fig. III.9 : Concentrations d’ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, calculées avec Fast-J « forcé »(a) et TUV (b).

Ce résultat est d’ailleurs confirmé en visualisant le champ de différences relatives (figure III.10) entre ces 2 cartes d’ozone par rapport aux résultats issus de l’utilisation de Fast-J en « online », calculé grâce à la formule suivante :

$$diff_{rel} = \frac{O_3^{Fast-J} - O_3^{TUV}}{O_3^{TUV}} * 100$$

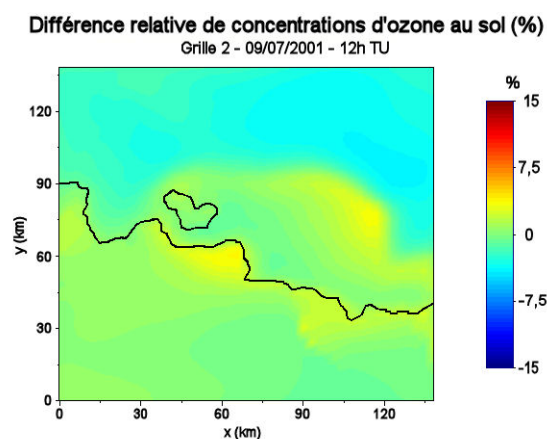


Fig. III.10 : Différence relative de concentrations d’ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU entre Fast-J « forcé » et TUV

On peut voir sur cette figure que le fait de calculer les taux de photolyse « online » a pour conséquent de produire, en moyenne sur tout le domaine, 0.3% d’ozone de moins que le

calcul « offline ». Ces différences ne sont cependant pas uniformes, variant de environ +4% sur le bord de mer, proche des zones photo-chimiquement très actives à -4% sur certaines zones terrestres. Cet impact est en fait plus fort dans les zones « sous le vent » (la brise de mer étant établie à cette heure), et les zones juste en aval des régions où se situent les plus fortes émissions.

Ce résultat est confirmé par les figures III.11.a et III.11.b, montrant respectivement les différences relatives de production d'ozone et du rapport NO/NO₂, à 12h TU, entre Fast-J « forcé » et TUV. Les variations ne sont là aussi pas uniformes, affectant plus particulièrement les zones de fortes émissions que sont les abords du golfe de Fos et de l'étang de Berre. La plus forte production d'ozone observée autour de Fos engendre, par transport, les plus fortes concentrations d'ozone observées sur la figure III.9.b. A l'inverse, on remarque une zone de plus faible production (-6 ppb/h pour Fast-J par rapport à TUV), délimitant la zone de transition de la figure III.9. Le champ de différence relative du rapport NO/NO₂ est plus homogène, avec une valeur moyenne de +2% pour Fast-J, indiquant une photolyse de NO₂ légèrement plus faible. On distingue clairement la zone de transition entre les zones aux régimes COV limités (Fos-Berre-Marseilles) et NO_x limités (Mer et zones rurales).

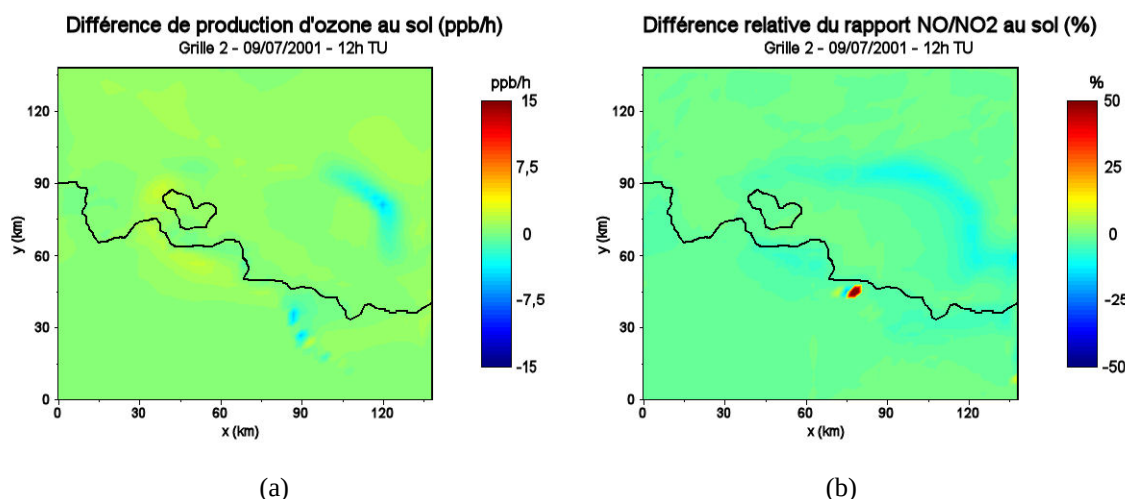


Fig. III.11 : Différence relative de production d'ozone (a) et du rapport NO/NO₂ (b) entre Fast-J « forcé » et TUV, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

Il est intéressant de remarquer que les panaches d'ozone (fig. III.9) se forment majoritairement dans cette zone de transition, soulignant l'importance du rapport NO_x/COV défini au chapitre I.

Par contre, les résultats observés pour d'autres espèces chimiques très réactives telles que le formaldéhyde (HCHO) ou le radical HO, qui est l'espèce dirigeant la capacité oxydante de l'atmosphère, indiquent des différences notables, pouvant avoir un impact non négligeable sur la capacité oxydante de l'atmosphère (figures III.12). C'est notamment le cas pour HO, dont la différence relative entre les 2 méthodes est en moyenne de +4% pour le calcul « online », avec des zones pouvant atteindre +25%, principalement vers les sources d'émissions et dans les zones de formation d'ozone. Les différences pour le formaldéhyde sont similaires, variant de -16% à +19%, pour une moyenne de seulement +3%

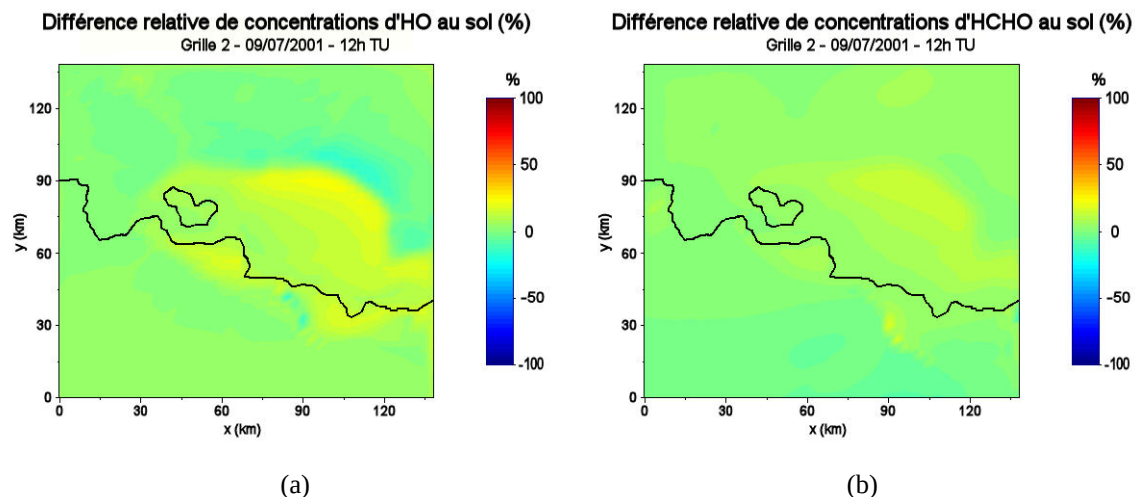


Fig. III.12 : Différence relative des concentrations entre Fast-J « forcé » et TUV, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, pour HO (a) et HCHO (b)

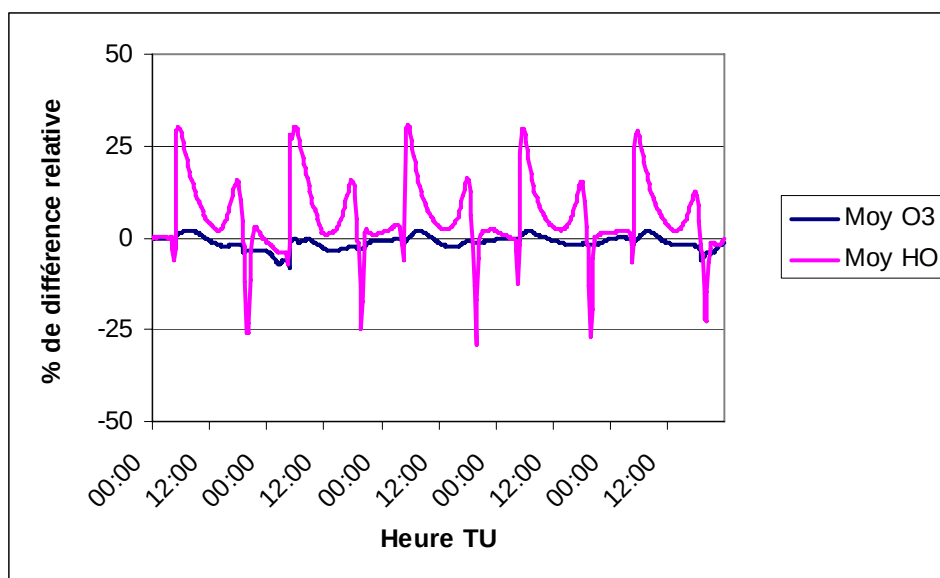


Fig. III.13: Evolution de la moyenne des différences relatives entre un calcul « online » et un calcul « offline », sur 5 jours de simulation, pour l’ozone et le radical HO.

Nous avons aussi analysé l’évolution de ces différences aux cours de 5 jours de simulation. Pour cela, nous traçons la courbe représentant les variations de la moyenne, sur tout le domaine, des différences relatives des concentrations entre Fast-J « forcé » et TUV, (figure III.13).

On remarque premièrement, qu’il n’y a aucune différence jusqu’à 4h TU, heure où débute la photolyse, démontrant ainsi qu’il n’y a bien que le mode de calcul de la photolyse qui change. On voit aussi pour l’ozone que l’impact de calculer les taux de photolyse uniquement tous les ¼ d’heures est relativement faible, et ne jouent donc pas de rôle dans la détermination d’un éventuel dépassement de seuil. Néanmoins, des différences très locales de l’ordre de 10% à 15%, non visibles sur cette courbe, peuvent apparaître. Le même tracé pour HO montre des variations beaucoup plus importantes, allant de -25 à +25% en moyenne sur

tout le domaine, et présentant un cycle diurne caractéristique. On observe un pic positif, indiquant que la version « online » produit plus de HO lorsque la photolyse débute. Ce phénomène est logique, les concentrations de HO étant quasi nulles en sortie de nuit, lorsque la photolyse débute, il y a alors brutalement production de HO, les fortes valeurs de différence relative s'expliquant par les très faibles concentrations... Puis cette différence tend à s'atténuer jusque vers 13h TU, avant de nouveau ré-augmenter jusque vers 18h TU, heure de fin de la photolyse. Nous avons ici le véritable impact des deux différentes méthodes de calcul. Un calcul « online » produit plus de radical hydroxyle qu'un calcul « offline ». Il apparaît alors un pic négatif extrêmement localisé, dû à un rééquilibrage des régimes chimiques (forte consommation de HO, alors qu'il n'y a plus de production). Les différences nocturnes sont négligeables.

III.4.3) Impact de l'hétérogénéité de l'albédo de sol

Un des paramètres considérés comme important à prendre en compte par Buisson (tableau III.4) est l'albédo de surface. Des variations de 30% de la valeur de J ont été simulées pour un albédo variant de 0,1 à 0,3. Or, le domaine ESCOMPTE comporte des zones maritimes et des zones terrestres, qui vont présenter des contrastes élevés d'albédo (figure III.14). On voit aisément que les zones maritimes ont un albédo de sol proche de 0, alors que sur les terres, celui-ci est en moyenne de 0,15, atteignant même 0,3 dans certaines zones extrêmes de la Camargue où sont présents les marais salants. De plus, ces derniers vont évoluer avec des amplitudes différentes au cours de la journée (figures III.15). Il est donc intéressant de vérifier si le fait de prendre en compte les variations de l'albédo plutôt que de choisir une valeur moyenne pour celui-ci, modifie de façon notable les taux de photolyses, donc les champs chimiques, et principalement les champs d'ozone.

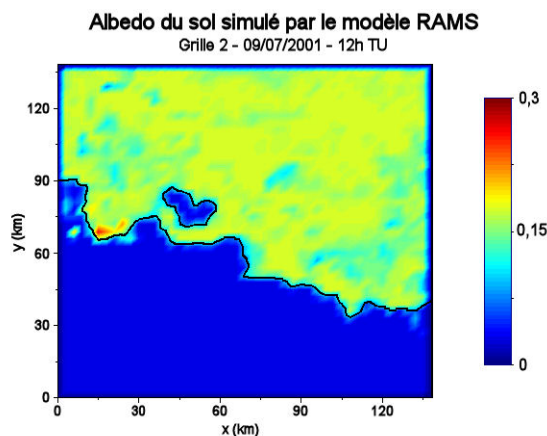


Fig. III.14 : Carte de l'albédo de sol sur tout le domaine, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

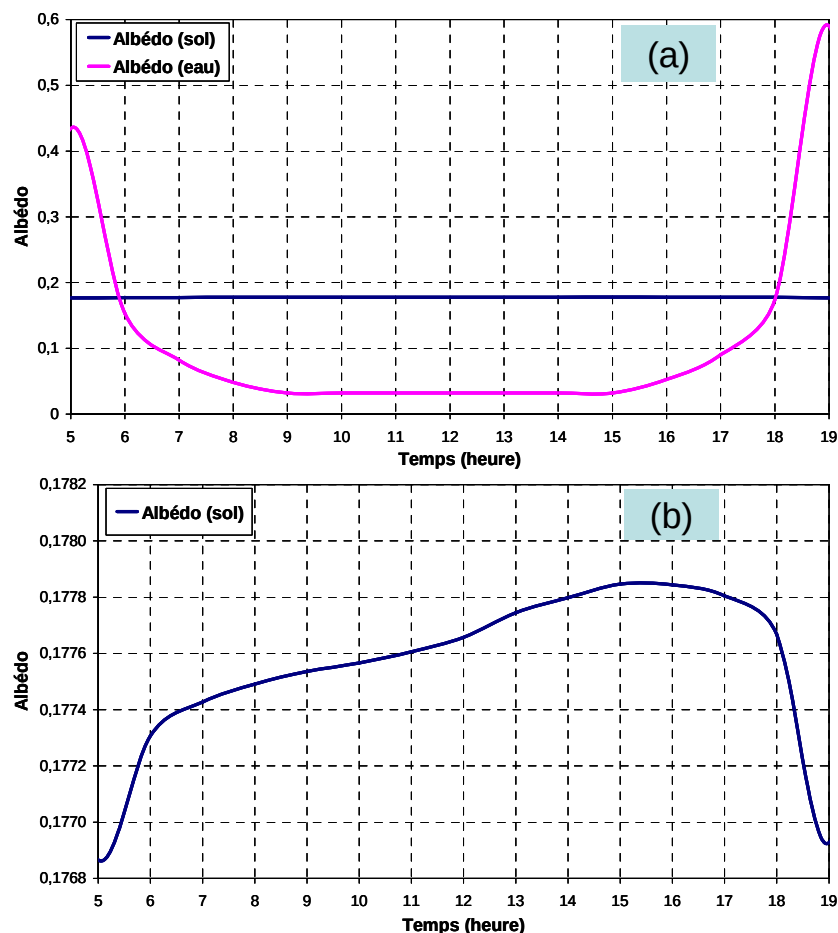


Fig. III.15 : Variation de l'albédo pour un point choisi sur mer (a) et sur terre (b) durant toute la journée

Pour ce test, seul le modèle Fast-J en configuration « online » a été utilisé. Dans la simulation utilisée comme référence, et contrairement au test précédent, les rendements quantiques ne sont plus forcés, mais utilisent les valeurs de base définies dans le modèle. Tous les autres paramètres (albédo de surface, température et nuage) sont verrouillés aux valeurs définies dans TUV. L'albédo utilisé est un albédo moyen de 0.1, afin de représenter une valeur moyenne entre l'albédo maritime et celui des terres. Une seconde simulation a été réalisée en débridant la possibilité de prendre en compte les variations d'albédo de sol.

La figure III.16 montre les différences relatives entre un albédo variable et un albédo moyen, obtenues pour les valeurs de $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^{1\text{D}})$ au sol, à 12h TU, le 9 juillet 2001. On constate bien évidemment que ces variations suivent les variations géographiques de l'albédo de sol. De fortes différences sont mesurables, allant, pour $J(\text{NO}_2)$, de -10% sur la mer, où l'on photolyse donc moins, jusqu'à +25% sur la terre, et pour $J(\text{O}^{1\text{D}})$ de -30% sur la mer à +10% sur les terres (notamment en Camargue).

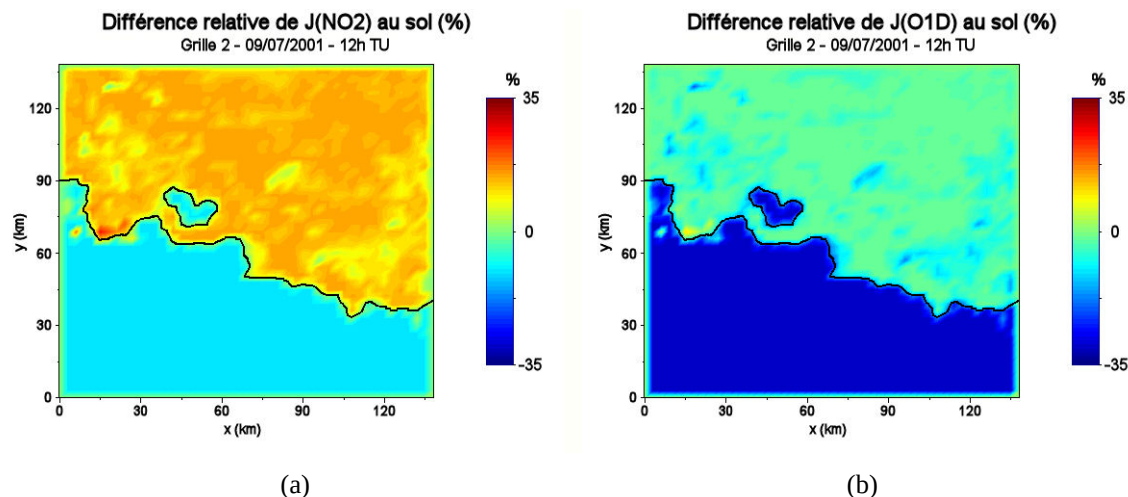


Fig. III.16: Différence relative entre un albédo variable et un albédo moyen (0,1), au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, pour $J(\text{NO}_2)$ (a) et $J(\text{O}^{1\text{D}})$ (b)

Bien évidemment, de telles variations ne sont pas sans effet sur les champs de polluants. C'est par exemple le cas de l'ozone. Ici, toutes les réactions de photolyse sont affectées de manière identique. On constate que les formes des panaches ne sont pas modifiées. Seules les concentrations le sont légèrement (de -10% à +4% suivant les zones, avec une moyenne de seulement +0,6%), comme le montrent les figures III.17 et III.18.

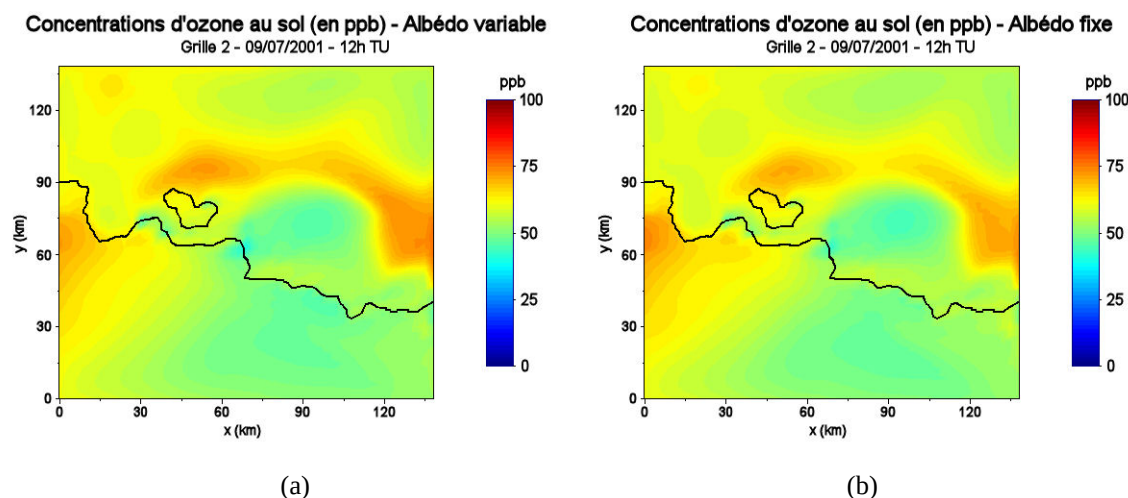


Fig. III.17 : Concentrations d'ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, calculées avec Fast-J utilisant un albédo variable (a) et Fast-J utilisant un albédo moyen (0,1) (b).

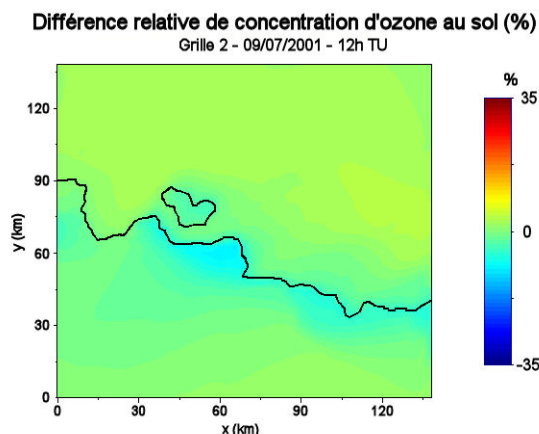


Figure III.18 : Différence relative de concentrations d’ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU entre Fast-J utilisant un albédo variable et Fast-J utilisant un albédo moyen (0,1).

Ces variations de concentration d’ozone ne s’expliquent cependant pas par un changement notable de la production d’ozone, mais plutôt par un faible changement de celle-ci, répartie sur toute la journée. Si l’on observe en effet la figure III.19.a, on voit qu’à 12h TU, Fast-J, produit, suivant les régions, entre +2 à -4,3 ppb d’ozone par heure par rapport à TUV. L’impact le plus visible est plutôt sur le rapport NO/NO_2 (figure III.19.b). Des différences relatives allant de -10 à +15% (localement +25%) sont observées. Le concentration de NO_2 sur les régions terrestres est donc bien plus faible avec Fast-J qu’avec TUV (inversement sur les région maritimes), ce qui est en accords avec la figure III.16.a, montrant un plus fort taux de photolyse du NO_2 sur la terre avec Fast-J qu’avec TUV.

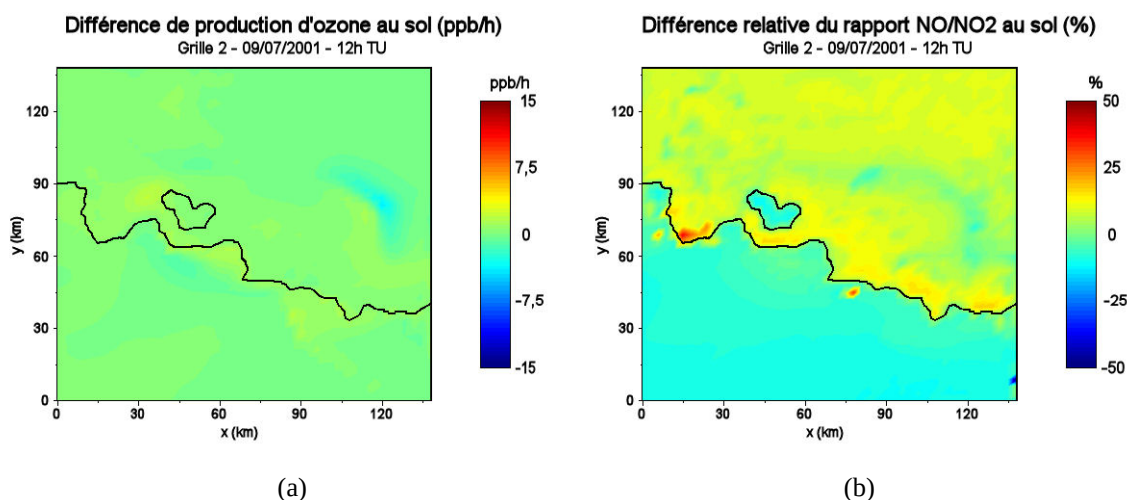


Fig. III.19 : Différence relative de production d’ozone (a) et du rapport NO/NO_2 (b) entre Fast-J utilisant un albédo variable et Fast-J utilisant un albédo moyen (0,1), au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

Les champs des espèces chimiques réactives sont eux aussi fortement modifiés. Ainsi, comme le montre la figure III.20 représentant les différences relatives des concentrations du radical HO et du formaldéhyde entre Fast-J utilisant l’albédo simulé par le modèle RAMS et Fast-J utilisant un albédo fixe de 0.1, les variations entre les 2 simulations sont bien plus importantes que pour l’ozone. On observe pour HO, une différence moyenne de -9%, avec

une amplitude allant de +28% à -97% localement! Pour HCHO, ces différences s'échelonnent de +7 à -33%, pour une moyenne de -4%. Les différences les plus importantes sont localisées le long du littoral, là où l'on observe une transition dans les valeurs d'albédo du sol. La prise en compte de l'albédo de surface est indispensable, et un modèle couplé online peut le faire, car il est connecté à ces variations géographiques et temporelles.

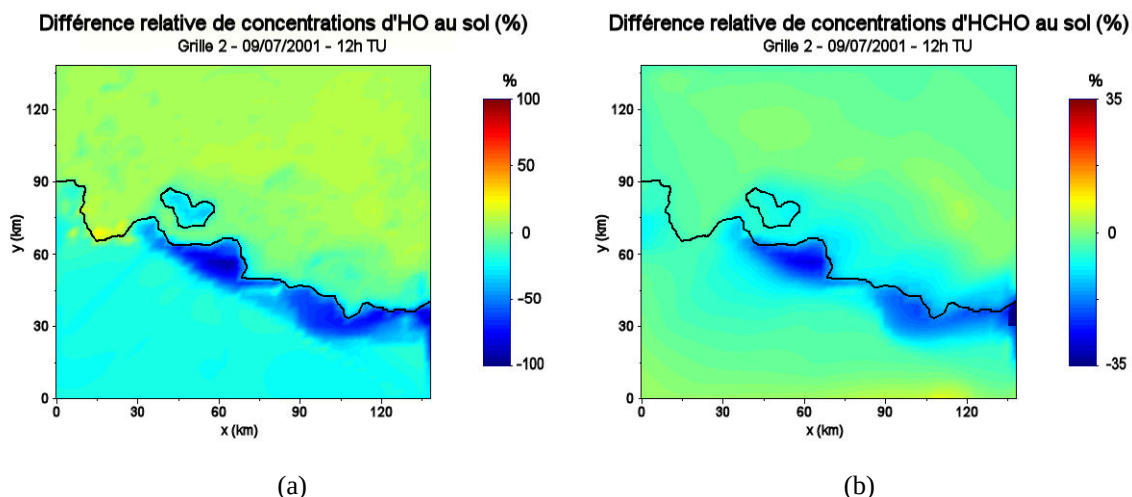


Fig. III.20 : Différence relative de concentrations entre Fast-J utilisant un albédo variable et Fast-J utilisant un albédo moyen (0,1), au sol, le 9 Juillet 2001 à 12 h TU, pour HO (a) et HCHO (b).

Les résultats obtenus peuvent s'expliquer assez facilement. Les plus faibles valeurs de J sur la mer entraînent une plus faible production de HO par photolyse de H_2O_2 , comme le montre la figure III.20. Associée à une plus faible formation de NO par photolyse du NO_2 (rapport NO/NO_2 plus petit), nous avons donc moins de formation d'ozone par chimie des COVs. Le mécanisme inverse se produit sur les terres, où les taux de photolyse calculés avec le véritable albédo de sol sont plus élevés.

Ici encore, le tracé de l'évolution de la moyenne des différences relatives sur tout le domaine, pour 5 jours de simulations (figure III.21), montre que l'impact de l'albédo de sol sur l'ozone est relativement faible, avec cependant une tendance à augmenter la production de cette dernière espèce. Les différences ne dépassant que rarement +4%, ne jouent donc pas de rôle dans la détermination d'un éventuel dépassement de seuil. Par contre, pour d'autres espèces, telles que HO, on constate des variations cycliques très importantes en journée, modifiant la capacité oxydante de l'atmosphère, et rendant indispensable le couplage « online » du calcul de la photolyse.

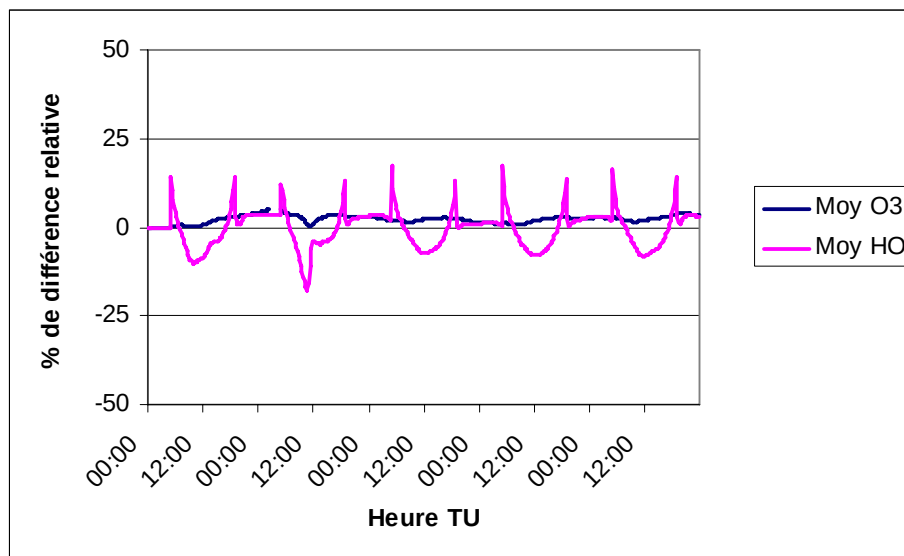


Fig. III.21 : Evolution de la moyenne des différences relatives des concentrations d'ozone et du radical hydroxyle entre la prise en compte d'un albédo variable et d'un albédo fixe (0,1), sur 5 jours de simulation.

III.4.4) Impact de l'hétérogénéité de température

Pour ce test de sensibilité, nous procédons de la même manière que pour le test de sensibilité à l'albédo du sol. La simulation de référence est identique. Pour rappel, elle a été réalisée avec Fast-J couplé « online », mais tous les paramètres testés ont été fixés à des valeurs par défaut. Une autre simulation a été effectuée, où le modèle Fast-J n'utilisait plus un profil standard de température, mais les températures simulées par RAMS en chaque point de grille. Evidemment, dans ce cas, ce n'est pas le flux actinique qui va changer, mais les sections efficaces, dépendantes de la température. Bien entendu, les plus grandes différences de températures simulées par rapport au profil standard apparaissent la nuit, quand il n'y a pas de photolyse, nous pouvons nous attendre à obtenir de faibles différences sur les taux de photolyse de NO_2 et O^{1D} à 12 HTU (figures III.22).

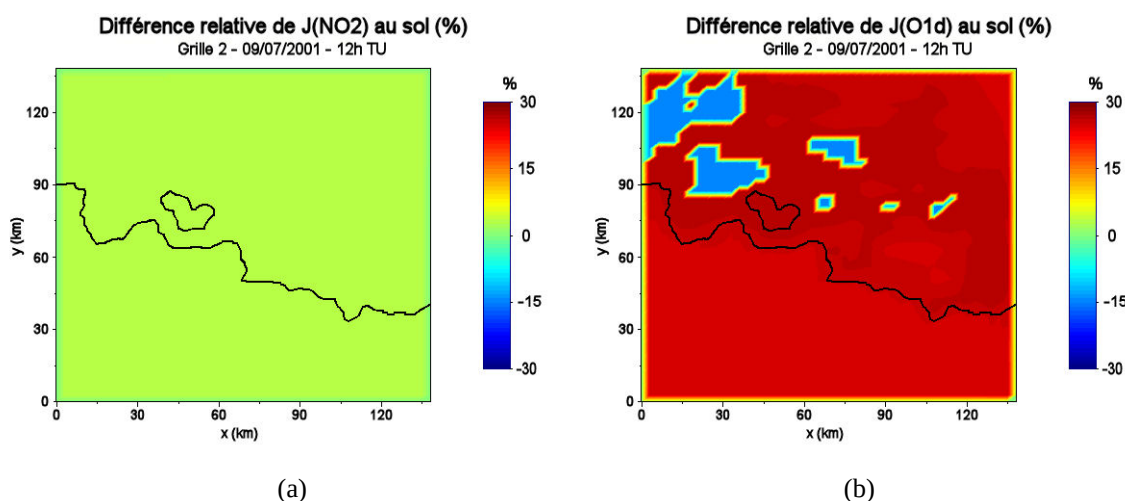


Fig. III.22 : Différence relative entre des températures variables et un profil de température climatologique standard, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12 HTU, pour $J(\text{NO}_2)$ (a) et $J(\text{O}^{\text{1D}})$ (b).

Comme attendu, les valeurs de $J(\text{NO}_2)$ calculées avec les températures simulées par RAMS ne présentent absolument aucune différence par rapport à celles de la simulation de référence, la section efficace de photodissociation du NO_2 n'étant pas sensible à la température. Par contre, l'impact sur $J(\text{O}^1\text{D})$ est marqué, car la section efficace d'absorption de l'ozone est très sensible à la variation de température, même minime. Nous observons donc des différences allant de -15 à +30%. On remarque le contraste terre-mer, assez logique vu les différences de température entre l'eau de mer et le sol, différence à la base du phénomène de brise de mer, mais aussi l'impact de zones plus chaudes situées à l'ouest du domaine ESCOMPTE, vers le nord de la Camargue.

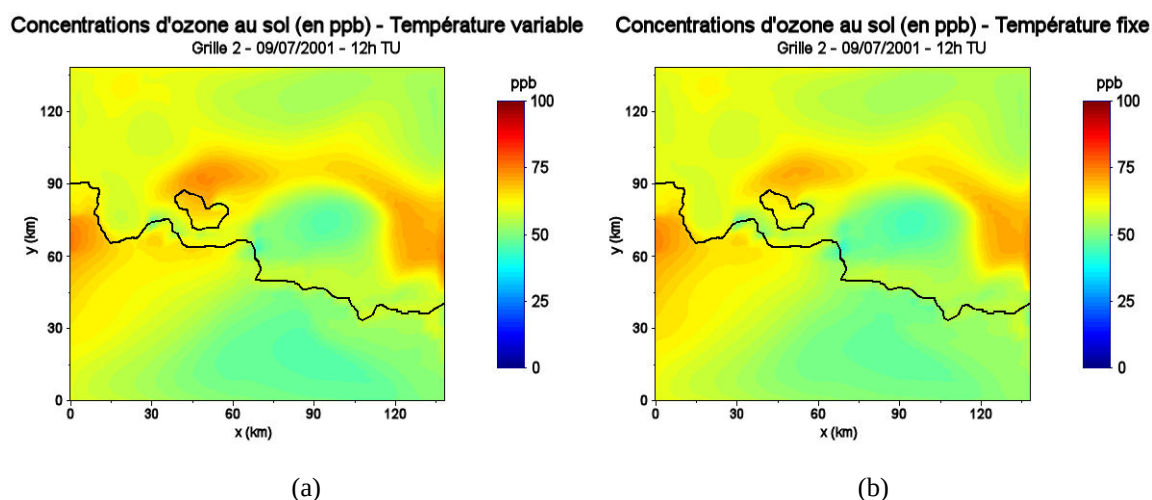


Fig. III.23 : Concentrations d'ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, calculées avec Fast-J utilisant des températures variables (a) et Fast-J utilisant un profil de température climatologique standard (b).

Pour ce test encore, les formes des panaches de polluant ne sont pas modifiées, comme le montrent les figures III.23 pour le cas de l'ozone. De même, l'impact sur les concentrations d'ozone est assez faible, du même ordre de grandeur que l'impact du calcul « online » par rapport à un calcul « offline », soit une variation de concentration allant de -4 à +8%, encore une fois principalement localisée dans les zones de fortes émissions et photo-chimiquement très actives (figure III.24). La différence moyenne sur tout le domaine n'est cependant que de +0,6%.

Par contre, l'impact sur la vitesse de production d'ozone, à 12h TU, est très important. Comme le montre la figure III.25.a, la vitesse de production en utilisant Fast-J est supérieure de 7 pp/h à celle obtenue avec TUV dans les zones de fortes émissions anthropiques (Fos-Berre principalement), et inférieure de 7,3 ppb/h dans la zone de transition NO_x limités-COV limités. Naturellement, ces fortes variations sont ponctuelles, et le profil standard de température étant le même au cours de toute la journée, ces variations évoluent au cours du temps, jusqu'à s'inverser durant la nuit, ce qui explique le faible impact sur les concentrations d'ozone. Ces différences de vitesse de production d'ozone, bien que principalement dues aux différences de taux de photolyse, sont accentuées par une plus grande concentration de NO dans l'atmosphère, comme l'indique la figure II.25.b, montrant un rapport NO/NO_2 jusqu'à 12% plus faible avec Fast-J qu'avec TUV.

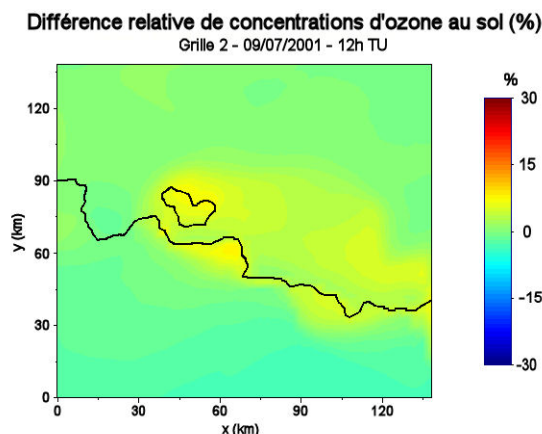


Fig. III.24: Différence relative de concentrations d'ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU entre Fast-J utilisant des températures variables et Fast-J utilisant un profil de température climatologique standard.

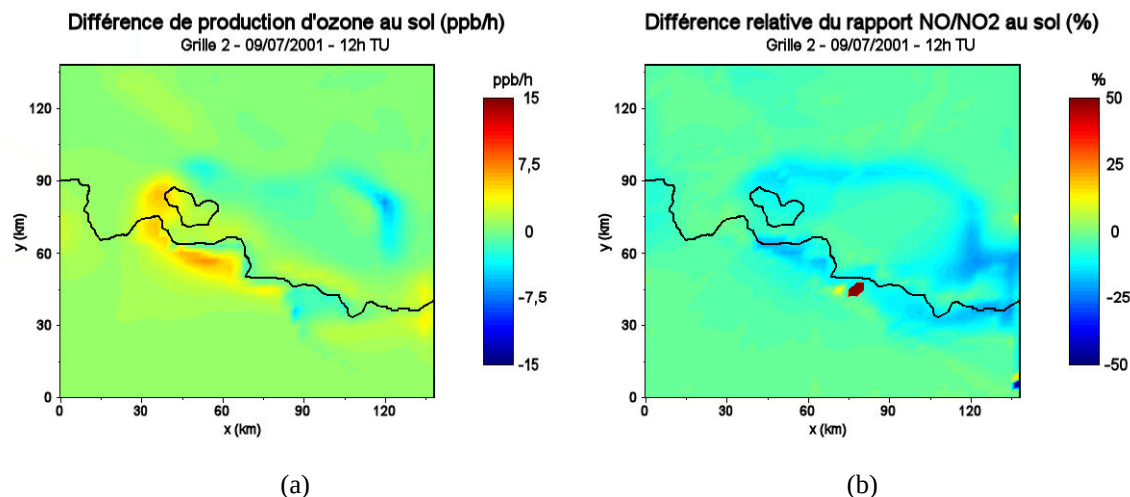


Fig. III.25 : Différence relative de production d'ozone (a) et du rapport NO/NO₂ (b) entre Fast-J utilisant des températures variables et Fast-J utilisant un profil de température climatologique standard, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

Il est intéressant de remarquer qu'encore une fois, ce sont les zones marquées par de fortes émissions de polluant et les zones délimitant les transitions de régimes chimiques qui sont les plus touchées. Cette répartition se voit encore plus facilement si l'on trace l'impact sur les espèces réactives. Les différences sur les concentrations du radical HO sont très importantes, pouvant aller jusqu'à +50% ! Cette augmentation est principalement engendrée par l'augmentation de la photolyse de H₂O₂. Les plus fortes concentrations de HO dans l'atmosphère permettent une plus grande oxydation du CO et des COV, en partie à l'origine de l'augmentation de l'ozone dans les zones d'émissions. A l'inverse, loin des sources, l'accroissement de la photolyse de l'ozone abaisse sa concentration.

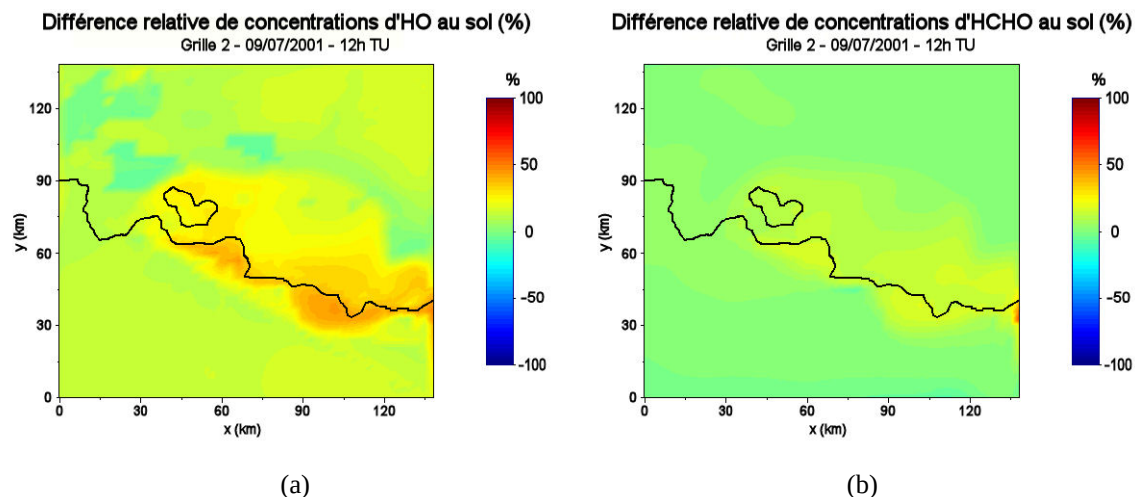


Fig. III.26 : Différence relative de concentrations entre Fast-J utilisant des températures variables et Fast-J utilisant un profil de température climatologique standard, au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, pour HO (a) et HCHO (b)

Cet impact est plus faible sur le formaldéhyde, mais les concentrations de HCHO présentent quand même des variations s'échelonnant de +4 à +25% (figures III.26). La photodissociation du formaldéhyde présentant la particularité de se réduire quand la température augmente, ces variations ne sont pas directement dues à la plus forte photolyse.

Si l'on trace l'évolution de la moyenne, sur tout le domaine, de ces différences relatives sur 5 jours de simulation (figure III.27), on remarque que la tendance générale est l'inverse de celle obtenue pour la dépendance vis-à-vis de l'albédo de sol (cf. figure III.20). En effet, ici, on observe que la dépendance en température a pour effet de produire plus de radical hydroxyle, et moins d'ozone, et ce dans des ordres de grandeur comparable à ceux obtenus précédemment. Il risque donc d'y avoir compensation entre ces 2 paramètres

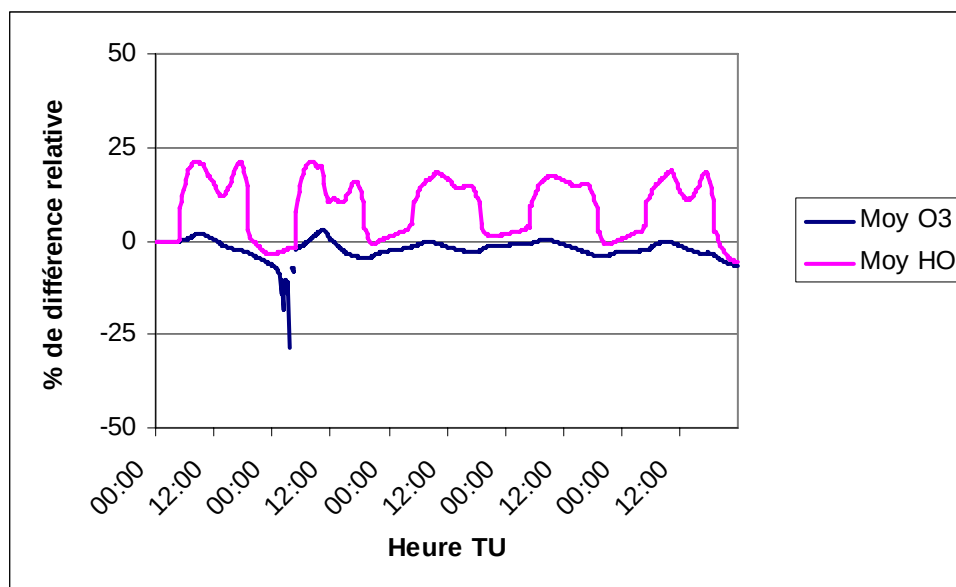


Fig. III.27 : Evolution de la différence relative moyenne des concentrations d'ozone et de HO entre la prise en compte d'un profil de température variable et d'un profil, de température climatologique standard sur 5 jours de simulation

III.4.5) Comparaison TUV / Fast-J

Nous venons de voir que chaque l'un des paramètres testés (calcul « online », albédo de sol, température) engendrait des variations dans le calcul des taux de photolyse, et donc par conséquent dans les concentrations des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Cependant, ces différences ne vont pas toutes dans le même sens, pouvant avoir des effets antagonistes qui vont se compenser. Nous avons donc comparé la simulation réalisée avec TUV en « offline » à une simulation réalisée avec Fast-J totalement « libre » (i.e. aucun paramètre n'est contraint, le modèle prend en compte la variabilité de tous les paramètres). Lorsqu'on regarde les cartes de différence relative entre TUV et Fast-J pour $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^{1\text{D}})$ (figures III.28), on retrouve bien évidemment la dépendance vis-à-vis de l'albédo de sol, matérialisé par le contraste terre/mer des valeurs, mais aussi la dépendance en température pour $J(\text{O}^{1\text{D}})$. Les différences sont non négligeables, allant -10 à +25% pour la photolyse du dioxyde d'azote (différence moyenne de l'ordre de +3%) et de -15 à +40% pour $\text{O}^{1\text{D}}$ (différence moyenne : +20%).

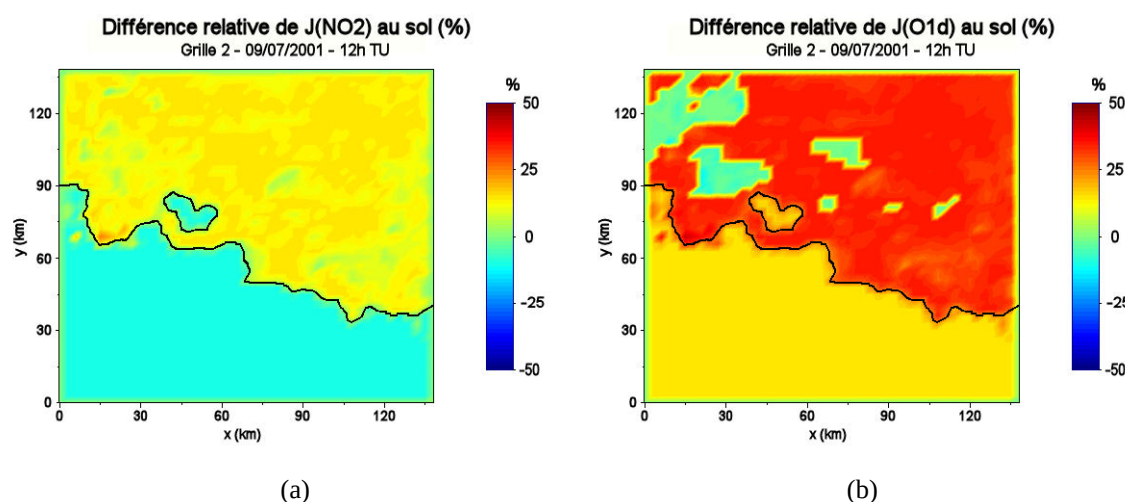


Fig. III.28 : Différence relative entre Fast-J en « online » et TUV en « offline », au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, pour $J(\text{NO}_2)$ (a) et $J(\text{O}^{1\text{D}})$ (b)

Ces différences de taux de photolyse engendrent évidemment des variations dans les concentrations de polluants. En ce qui concerne l'ozone, si la forme et la localisation des panaches reste cohérente entre les 2 modèles (Figure III.29), on obtient avec Fast-J des concentrations supérieures de près de 15% à celle obtenue avec TUV, à 12h TU, ce qui est, dans le cas de cette espèce relativement important (Figure III.30). Comme cela a déjà été remarqué lors de l'étude systématique des différents paramètres, l'impact le plus important se situe au niveau des zones de fortes émissions anthropiques. Ce phénomène est d'autant plus visible sur les figures III.31.a et III.31.b montrant respectivement les différences relatives de production d'ozone et du rapport NO/NO_2 entre Fast-J et TUV, par rapport à TUV. Il est clairement visible que les impacts des différents paramètres tendent à s'ajouter, modifiant très fortement la production d'ozone. Ainsi, cette dernière est, avec Fast-J, supérieure de plus de 7 ppb/h au niveau des industries de Fos-Berre, à 12h TU. A l'inverse, au niveau de la zone de changement de régime COV limités/ NO_x limités, la production est plus faible de près de 11 ppb/h. Ces changements sont corrélés aux changements dans le rapport NO/NO_2 . En effet, il

est intéressant de constater que le plus fort impact sur ce rapport se situe exactement au niveau de ces zones de changement de régime. Il est donc clair que l'impact des la prise en compte « online » des taux de photolyse n'est absolument pas linéaire, à cause rétroactions de la chimie. L'impact sur l'ozone est important, mais pas majeur.

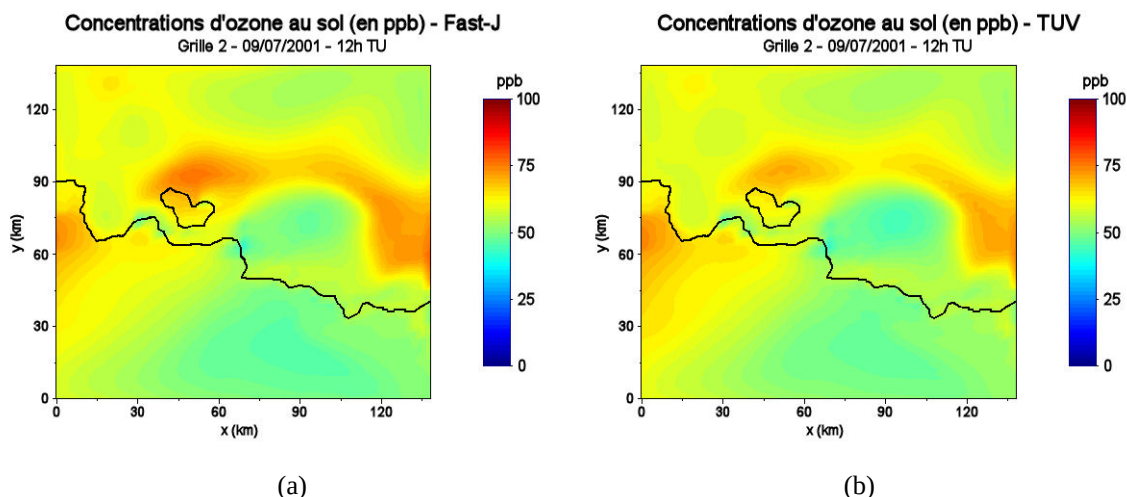


Fig. III.29 : Concentrations d'ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, calculées avec Fast-J en « online » (a) et TUV en « offline » (b)

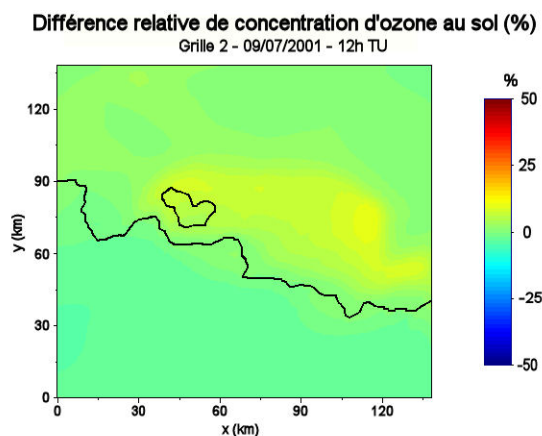


Fig. III.30 : Différence relative de concentrations d'ozone au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, entre Fast-J en « online » et TUV en « offline ».

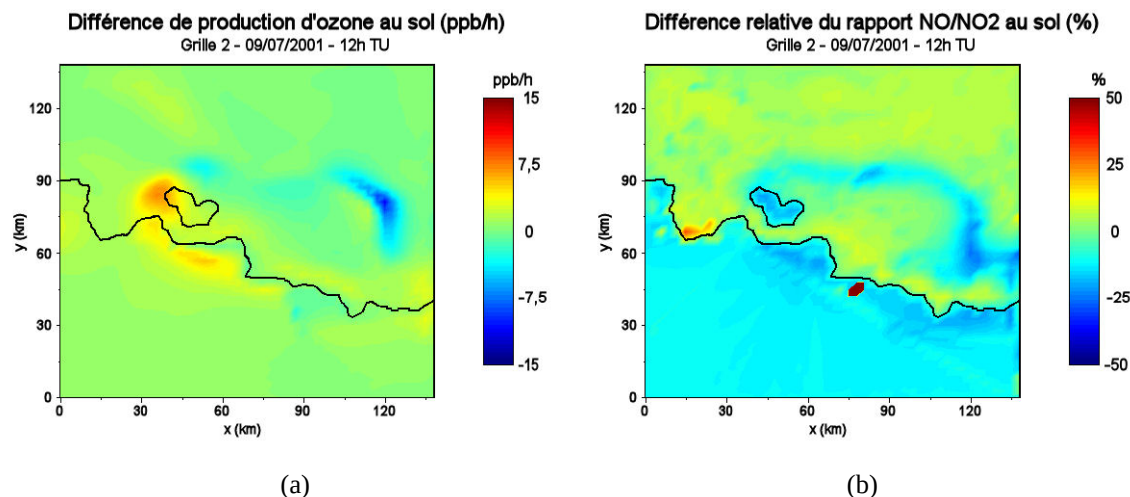


Fig. III.31 : Différence relative de production d'ozone (a) et du rapport NO/NO₂ (b) Fast-J « online » et, TUV « offline », au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU.

Ces différences sont largement plus importantes pour d'autres espèces. Ainsi, on observe des variations s'échelonnant de -4 à +36% pour une moyenne de +5% pour le formaldéhyde, et même de +20 à +56% pour le radical HO (la moyenne étant de +19%). On voit donc que pour ces espèces (et d'autres aussi, la comparaison ne pouvant évidemment pas être exhaustive), le calcul « online » des taux de photolyse paraît indispensable (figures III.32), car de nombreux paramètres, dont les variations spatio-temporelles sont grandes, influent fortement sur la photolyse, et dont sur la chimie atmosphériques, et ce de façon totalement non linéaire. Il est donc totalement illusoire d'espérer reproduire ces effets en utilisant un modèle « offline » tel que TUV.

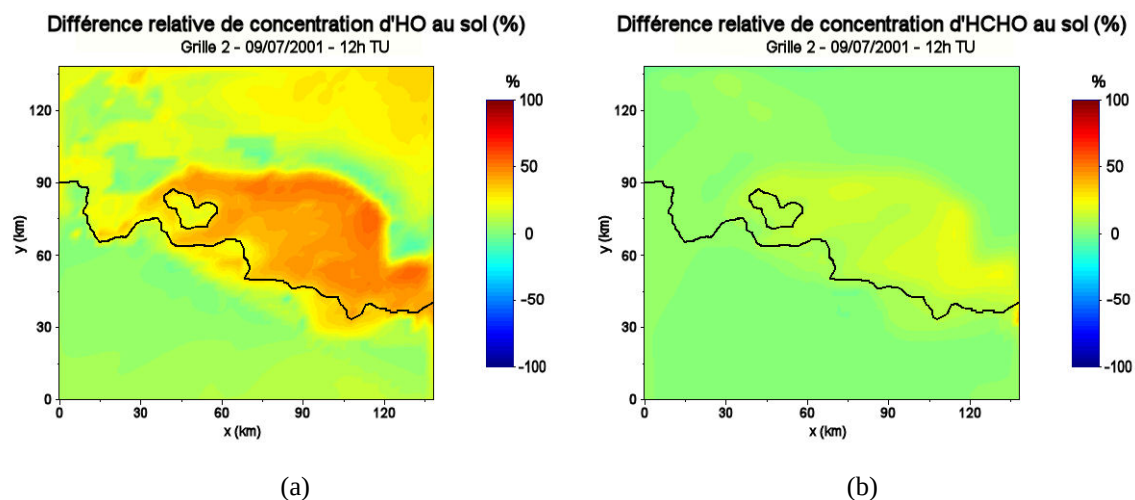


Fig. III.32 : Différence relative de concentrations entre Fast-J « online » et, TUV « offline », au sol, le 9 Juillet 2001 à 12h TU, pour HO (a) et HCHO (b)

Afin de confirmer définitivement ces résultats, une comparaison des taux de photolyse calculés à des mesures est bien sûr nécessaire. Malheureusement, de telles mesures sont « anecdotiques » durant la campagne ESCOMPTE, et nous ne pouvons que le déplorer. A défaut de mesures de taux de photolyse, nous pouvons indirectement valider ces résultats en comparant des mesures de concentration d'ozone aux valeurs simulées, à Vitrolles (à l'Est de

l'étang de Berre, là où les différences relatives sont les plus fortes. C'est ce que représente la courbe III.33.

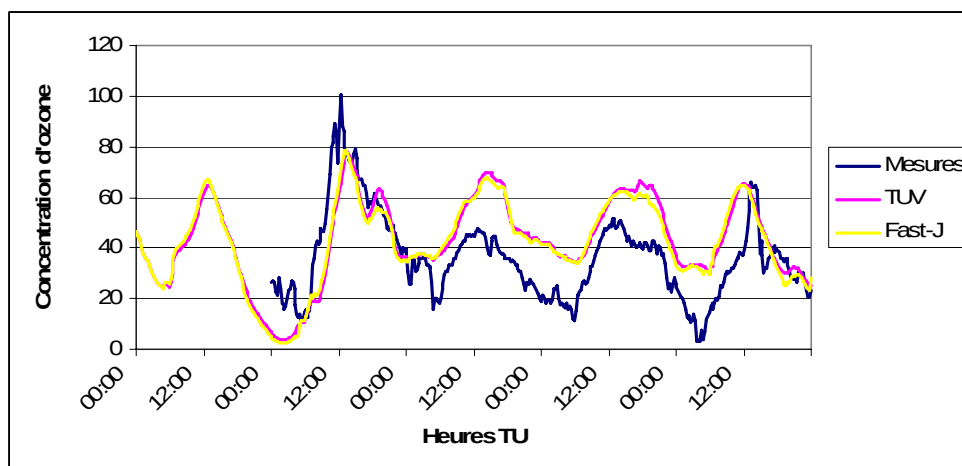


Fig. III.33 : Evolution de la concentration d'ozone (en ppb) à Vitrolles, au sol, durant les 5 jours de la PO14 (9 Juillet 2001 – 13 Juillet 2001)

On constate que les valeurs d'ozone simulées avec les 2 modèles (Fast-J et TUV) sont très proches, et surestiment les mesures. Cependant, les valeurs obtenues avec Fast-J sont légèrement meilleures.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que, comme l'a montré Stockwell et al. (2004), les taux de photolyses simulés par les modèles sont très souvent largement faux par rapport aux taux calculés à partir de flux actiniques mesurés. Il a notamment observé durant la campagne de mesure CCOS (Central California Ozone Study) que la différence entre taux simulés et taux issus des mesures de flux actinique pouvait atteindre 56% pour le dioxyde d'azote, et jusqu'à 160% pour l'ozone...

III.4.6) Cas d'apparition d'un nuage

L'impact des nuages sur les taux de photolyse est très important. La figure III.34 montre les profils diurnes de $J(\text{NO}_2)$ mesurés par un radiomètre pour un jour de ciel clair, et une journée nuageuse, marqué par la présence constante tout au long de celle-ci d'un champ uniforme et intense de cumulus (Monks et al., 2004). L'épaisseur optique de ce type de nuage, tel que le définit Stephens (1978) se situe entre 60 et 120 environ. En effet, comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce chapitre, le flux actinique est sensible à l'épaisseur optique de l'atmosphère. Or les nuages, et dans une beaucoup moindre mesure les aérosols, affectent tout particulièrement ce paramètre. Avant toute étude de l'impact des nuages, il est donc nécessaire de simuler un nuage ayant des propriétés proches de la réalité.

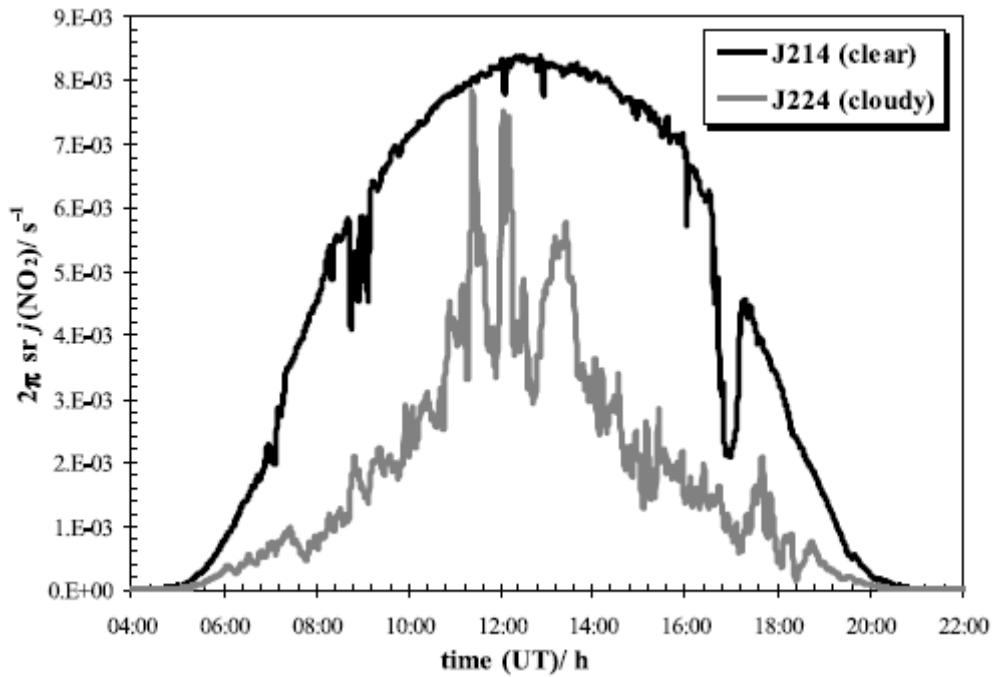


Fig. III.34 : Profils diurnes de $J(\text{NO}_2)$ mesurés par un radiomètre pour une journée de ciel clair (courbe noir) et une journée nuageuse (courbe grise) (Monks et al., 2004).

III.4.6.a) Paramétrisation du calcul de l'épaisseur optique des nuages

Pour pouvoir prendre en compte l'impact d'un éventuel nuage, le modèle Fast-J doit connaître l'épaisseur optique de chaque maille nuageuse. L'épaisseur optique (τ_N), nombre sans dimension, est en effet le paramètre le plus important et nécessaire pour décrire les propriétés radiatives d'un nuage. Pour les nuages courants, τ_N est très largement supérieur à l'unité, et peut varier sur une large échelle allant de 5 à 500. Twomey (1976) notait que le soleil n'était plus visible à travers un nuage dont τ_N était supérieure à 10. L'épaisseur optique d'un nuage est défini par :

$$\tau_N \approx \frac{\frac{3}{2} \cdot LWP}{r_e}$$

où r_e est le rayon effectif moyen (en μm) de la distribution en taille des gouttelettes d'eau nuageuse, introduit par Hansen et Travis (1974) et LWP est le contenu en eau liquide intégré verticalement (Liquid Water Path en anglais, en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$).

Comme cela a été évoqué dans le chapitre II, le modèle RAMS offre la possibilité de choisir entre plusieurs schémas radiatifs, possédant chacun des paramétrisations différentes pour le calcul du τ_N . Pour cette étude, nous avons opté pour le schéma de Chen et Cotton (1983), car il utilise une paramétrisation simple et rapide de l'épaisseur optique des nuages, basée sur Stephens (1978) ; cette paramétrisation prend en compte l'eau condensée sous forme liquide seulement. τ_N est alors une fonction du LWP qui varie suivant que l'on a un cas de diffusion conservative ou non.

- diffusion conservative ($\omega_0 = 1.$; $0.3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0.75 \mu\text{m}$)

$$\log_{10}(\tau_N) = 0.2633 + 1.7095 \cdot \log_e[\log_{10}(W)]$$

- diffusion non-conservative ($\omega_0 < 1$; $0.75 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 4.0 \mu\text{m}$)

$$\log_{10}(\tau_N) = 0.3492 + 1.6518 \cdot \log_e[\log_{10}(W)]$$

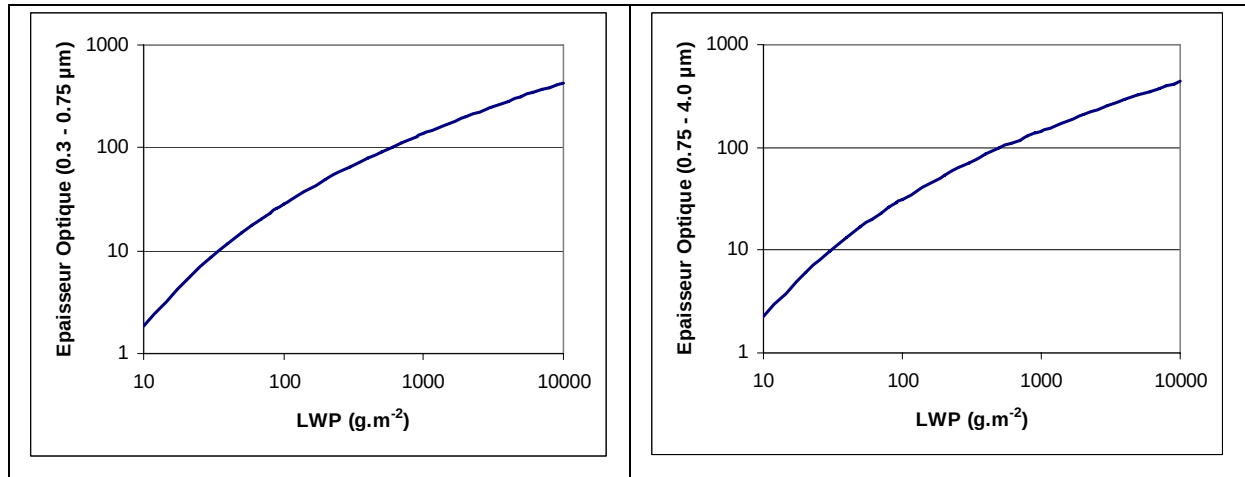


Fig. III.35 : Evolution de l'épaisseur optique d'un nuage en fonction du contenu intégré en eau liquide pour une diffusion conservative (à droite) et non-conservative (à gauche)

III.4.6.b) Nuage simulé

Pour tester l'impact d'un nuage sur les taux de photolyse, la première étape a bien entendu été de simuler un nuage... Pour cela, nous nous sommes focalisés cette fois-ci sur la journée du 4 Juillet 2001, dernière journée de la POI3, car comme le montre l'image satellite, prise ce jour à 12 HTU (Figure III.36), celle-ci est caractérisée par l'arrivée d'une petite dépression provoquant l'apparition de nombreux nuages de type strato-cumulus. La zone ESCOMPTE est symbolisée par le rectangle rouge. On aperçoit qu'un banc de nuages est bien présent dans cette zone, au niveau du littoral. Pour réaliser cette simulation, nous avons modifié notre grille verticale afin d'augmenter sa résolution, et faciliter ainsi la condensation nuageuse. La nouvelle grille compte 53 niveaux, avec des mailles de 50m d'épaisseur entre le sol et 1000m, pour 100m entre 1000 et 2500m. Les niveaux supérieurs, moins importants, voient leur épaisseur augmenter régulièrement, le sommet de la grille se situant à 17000m.

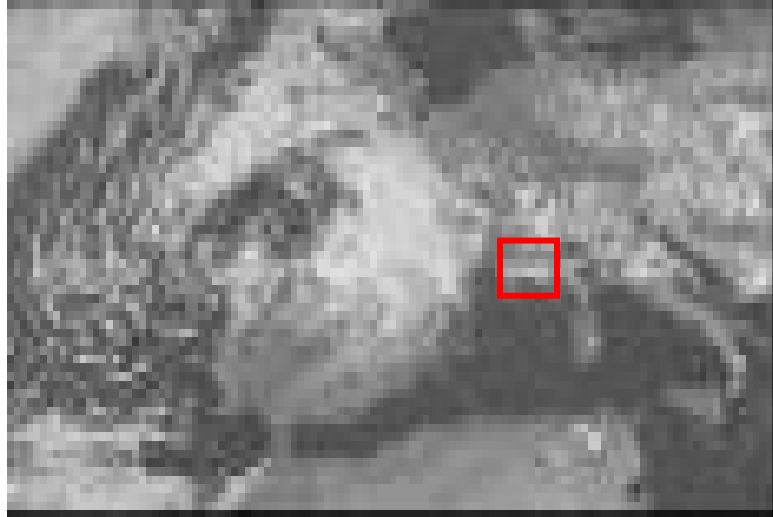


Fig. III.36 : Image EUMETSAT du 4 Juillet 2001 à 12 HTU, prise dans le visible.

Dans ce genre de simulation, il est relativement difficile d'obtenir des strato-cumulus. En effet, leur formation est quasi uniquement due à la sursaturation de l'humidité. Il n'y a pas l'intervention de phénomènes convectifs comme pour un cumulus. De plus, l'étude de phénomènes nuageux oblige, pour simuler leur formation, une résolution verticale importante, ce qui est difficilement applicable pour des modélisations méso-échelles longues. Nous avons rencontré ces problèmes de formation de strato-cumulus. Le champ d'humidité synoptique initial était en effet trop sec pour pouvoir permettre la génération d'un nuage. Pour ce faire, nous avons dû augmenter localement artificiellement celui-ci.

La figure III.37 montre l'épaisseur optique intégrée, au sol, issue du champ nuageux simulé par RAMS, le 4 Juillet 2001, à 10:30 HTU. Celui-ci est en relativement bon accord avec les observations. Les nuages se développent à partir du Sud-Ouest du domaine et remontent en direction du Nord-Ouest. On constate un léger champ nuageux à l'avance des nuages principaux. Ces derniers sont principalement développés sur le littoral. Leur épaisseur optique τ varie de 10 à presque 200 localement, avec une moyenne d'environ 80. Nous avons bien affaire à des strato-cumulus.

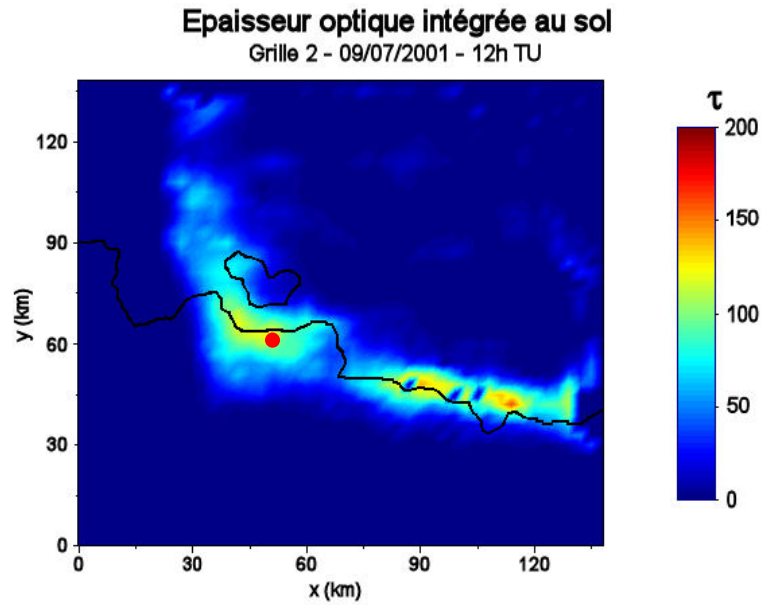


Fig. III.37 : *Epaisseur optique intégrée, au sol, du nuage simulé par RAMS, le 4 Juillet 2001, à 10:30 HTU. Le rond rouge représente l'endroit où est étudié en détail le profil nuageux*

Si l'on regarde la figure III.38, représentant l'épaisseur optique de chaque maille verticale de 50m, tracé à l'aplomb d'un point situé au sud de l'étang de Berre (point rouge sur la figure III.37), on voit que la partie principale du nuage se situe entre 200 et 600 m d'altitude (Figure III.34), avec un maximum de l'épaisseur optique (environ 10) pour la couche située entre 550 et 600m vers le sommet. Un second stratus, très fin (environ 200 mètres d'épaisseur) surplombe ce strato-cumulus principal.

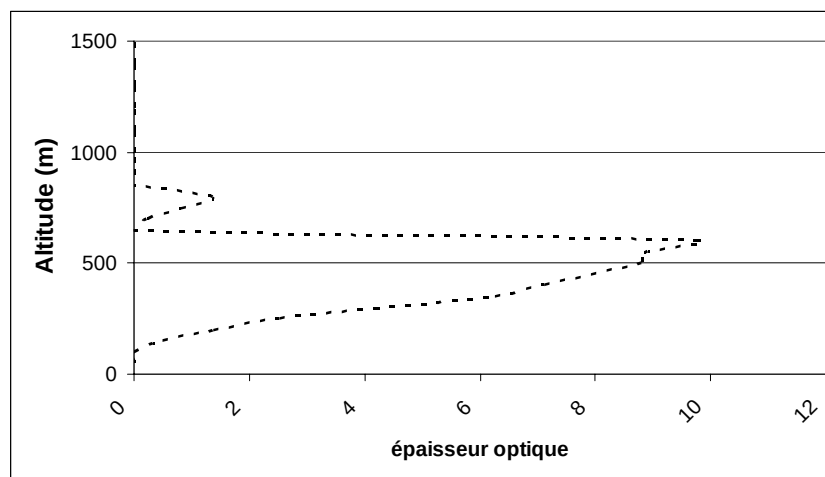


Fig. III.38 : *Structure verticale de l'épaisseur optique de chaque maille (50m en résolution verticale) du nuage simulé par RAMS, le 4 Juillet 2001, à 10:30 HTU, au sud de l'étang de Berre.*

III.4.5.c) Impact sur les taux de photodissociation

Comme nous l'avons déjà vu, le flux actinique, et donc les taux de photolyse, sont fortement affectés par la présence de nuage. Au sol, les valeurs de $J(\text{NO}_2)$, par exemple, subissent une diminution, comme nous l'avons vu sur la figure III.34. Ce phénomène est bien représenté par la simulation effectuée avec le code de photolyse (Fast-J), comme le montre la figure III.39. Au moment où le nuage se développe, les taux sont fortement atténués et la décroissance peut atteindre près de 80%. Cependant, à cause des limitations imposées par nos résolutions spatiales et temporelles, les variations à haute fréquence couramment observées lors d'épisodes nuageux, ne sont pas reproduites.

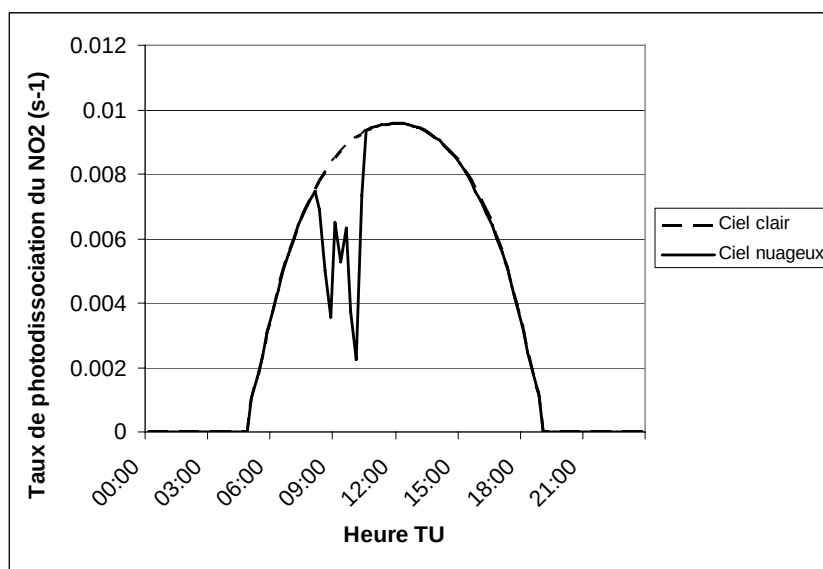


Fig. III.39 : Impact du nuage sur les valeurs diurnes de $J(\text{NO}_2)$.

Les observations indiquent que dans le nuage lui-même, ces taux diminuent progressivement en fonction de l'augmentation de l'épaisseur optique intégrée. Bien évidemment, sous le nuage, les taux de photolyse sont plus faibles qu'en présence de ciel clair. A l'inverse, par effet de réflexion du rayonnement solaire par le nuage, les taux de photodissociation au dessus du nuage sont supérieurs à ce qu'ils auraient été en période de ciel clair. Dans un but de comparaison, nous avons aussi effectué la simulation de cet épisode nuageux, en prenant les valeurs de photolyse de TUV, et en les multipliant par 0,3 lorsque nous sommes dans le nuage. Cette paramétrisation simple est couramment utilisée dans les modèles méso-échelle. La figure III.40 montre la structure verticale des taux de photolyse du dioxyde d'azote obtenus pour un ciel clair, pour TUV paramétrisé, et par le modèle Fast-J. On voit immédiatement que seul ce dernier est capable de reproduire correctement ce phénomène, avec une forte augmentation des valeurs de $J(\text{NO}_2)$, de près de 50%, au dessus de la couche nuageuse ; une diminution progressive dans le nuage, et des valeurs inférieures de presque 25% en dessous du nuage. Fast-J arrive même à simuler le pic de photolyse immédiatement au dessus du nuage.

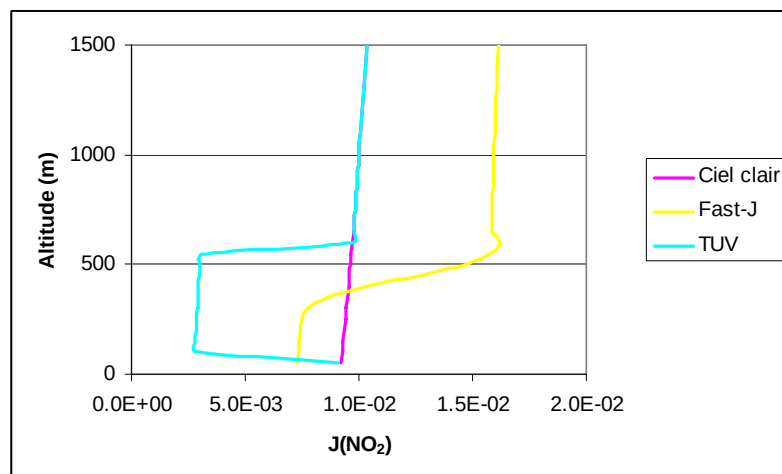


Fig. III.40 : Profil vertical de $J(\text{NO}_2)$ pour un ciel clair (en rose), pour le cas du nuage du 4 Juillet à 10:30 HTU, simulé avec Fast-J (en jaune) et par TUV paramétrisé (en bleu).

Bien sur, au sol, l'impact du nuage va varier suivant son épaisseur optique totale, comme le montre la figure III.41, représentant le champ de taux de photolyse du dioxyde d'azote, au sol, le 4 Juillet 2001 à 10:30 HTU. Même les petits stratus situés au nord du domaine, et ayant une épaisseur optique de 10 environ ont un impact mesurable sur les $J(\text{NO}_2)$.

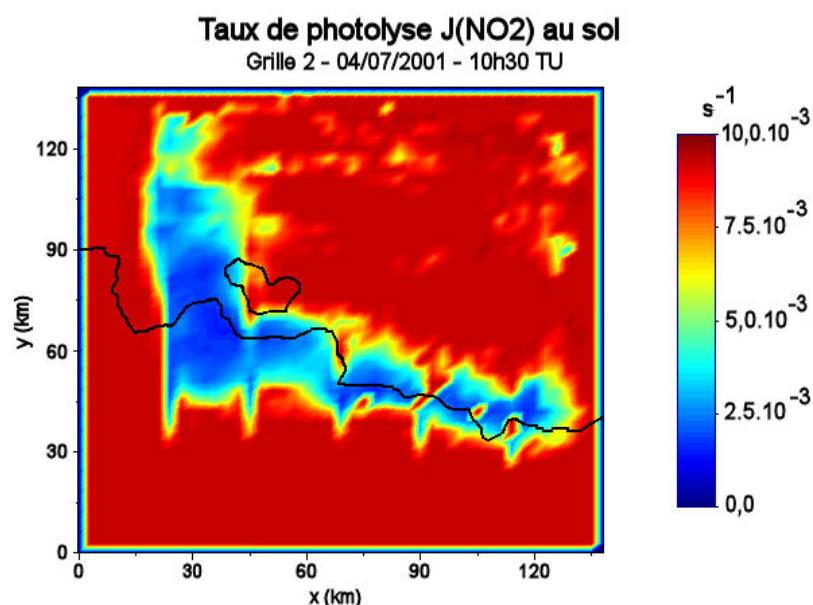


Fig. III.41 : $J(\text{NO}_2)$ calculé par Fast-J, au sol, le 4 Juillet 2001, à 10:30 HTU.

Au dessus du nuage, à 1500m d'altitude (Figure III.42.a), on retrouve bien l'augmentation des valeurs de $J(\text{NO}_2)$, alors qu'au niveau des zones de ciel clair, ces dernières sont identiques à la simulation de référence, réalisée sans nuages, comme le prouve la figure III.42.b montrant les différence relative des valeur de $J(\text{NO}_2)$ entre un ciel nuageux et un ciel clair, par rapport à un ciel clair. Au dessus du nuage, les taux de photolyse peuvent croître de

près de 150%. Avec la simulation TUV paramétrisé, seules les valeurs de J dans le nuage sont affectées. Hors de celui-ci, les valeurs sont identiques à celles de la simulation de référence.

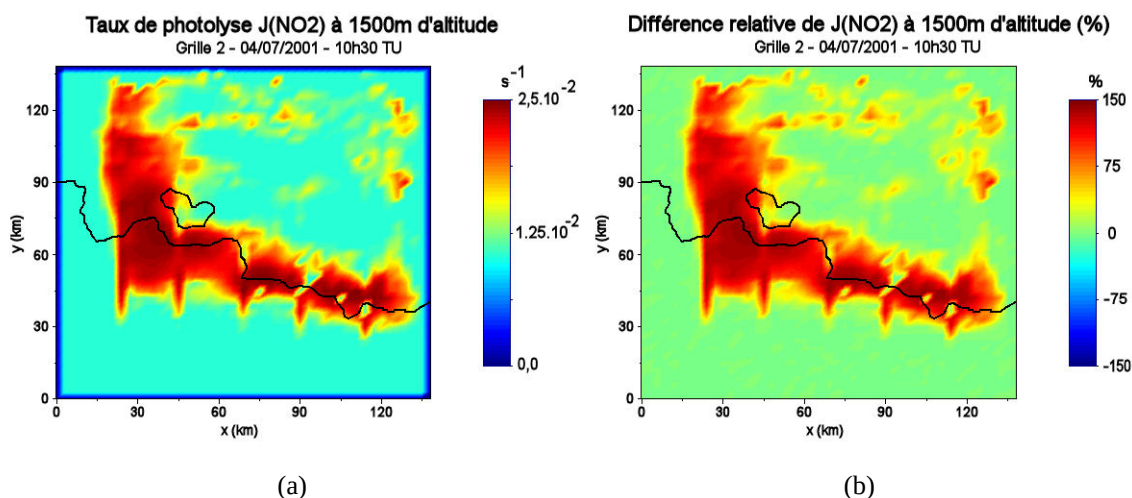


Fig. III.42 : $J(\text{NO}_2)$ à 1500m (a) et différence relative entre les valeurs avec et sans nuages (b), le 4 Juillet 2001 à 10:30 HTU

III.4.5.d) Impact sur les espèces chimiques

L'impact du nuage est conséquent sur les taux de photolyse, il reste à examiner s'il existe sur les concentrations de polluants atmosphériques et sur leur redistribution spatiale. Tout comme pour les autres tests, nous avons regardé les champs simulés par les 3 méthodes (ciel clair, TUV paramétrisé et Fast-J) et leurs différences relatives.

L'impact le plus important se produit évidemment sur les concentrations d'HO (Figure III.43). En dessous du nuage, la concentration de HO est réduite en moyenne de près de 60% (a), alors qu'elle est supérieure de presque 160% dans certaines zones du nuage, à 525 m d'altitude (b), et d'environ 80% au dessus du nuage, à 1500m d'altitude (c). En effet, HO est une espèce à court temps de vie. Elle réagit donc très vite, et n'est que peu sensible aux processus dynamiques. L'impact obtenu avec TUV paramétrisé, est négligeable, et n'est sensible que dans le nuage lui-même, mais ni au dessus, ni au dessous.

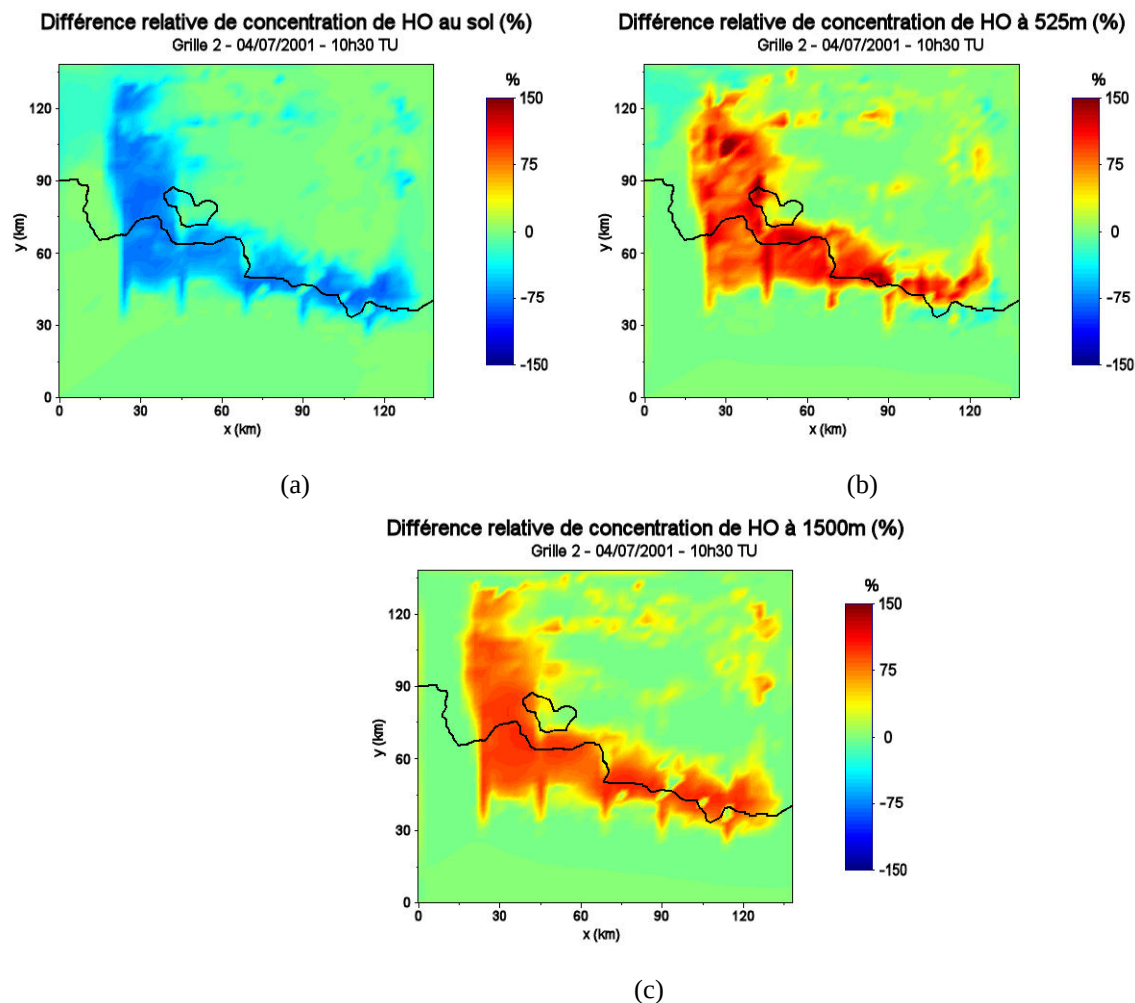


Fig. III.43 : Différence relative de concentration d'HO, entre un run avec nuage et un run sans nuage au sol (a), à 525m (b), , à 1500m (c), le 4 Juillet 2001 à 10:30 HTU..

En ce qui concerne l'ozone, il n'y a que de faibles différences. La forme des panaches ne change pas (Figures III.44.a et III.44.b), mais l'impact du nuage n'est cependant pas négligeable. En effet, sous le nuage, les concentrations d'ozone peuvent baisser de 10%, ce qui peut jouer un rôle dans un éventuel dépassement de seuil (Figure III.44.c). L'impact du nuage est faible, de l'ordre de 10%, mais non négligeable. L'ozone étant un composé à temps de vie moyen, les effets du nuage sur sa concentration ont le temps d'être compensés par les processus dynamiques (advection, diffusion). Cela explique le faible impact obtenu. On constate une petite production supplémentaire d'ozone dans les couches au dessus du nuage (Figure III.43.c), due à l'augmentation des taux de photolyse. Si l'on analyse la même simulation nuageuse, effectuée avec TUV paramétrisé, on remarque que les différences observées sont plutôt dues aux différences intrinsèques entre TUV et Fast-J (paragraphe II.4.1), et non au nuage (Figure III.45), la forme des profils verticaux étant la même.

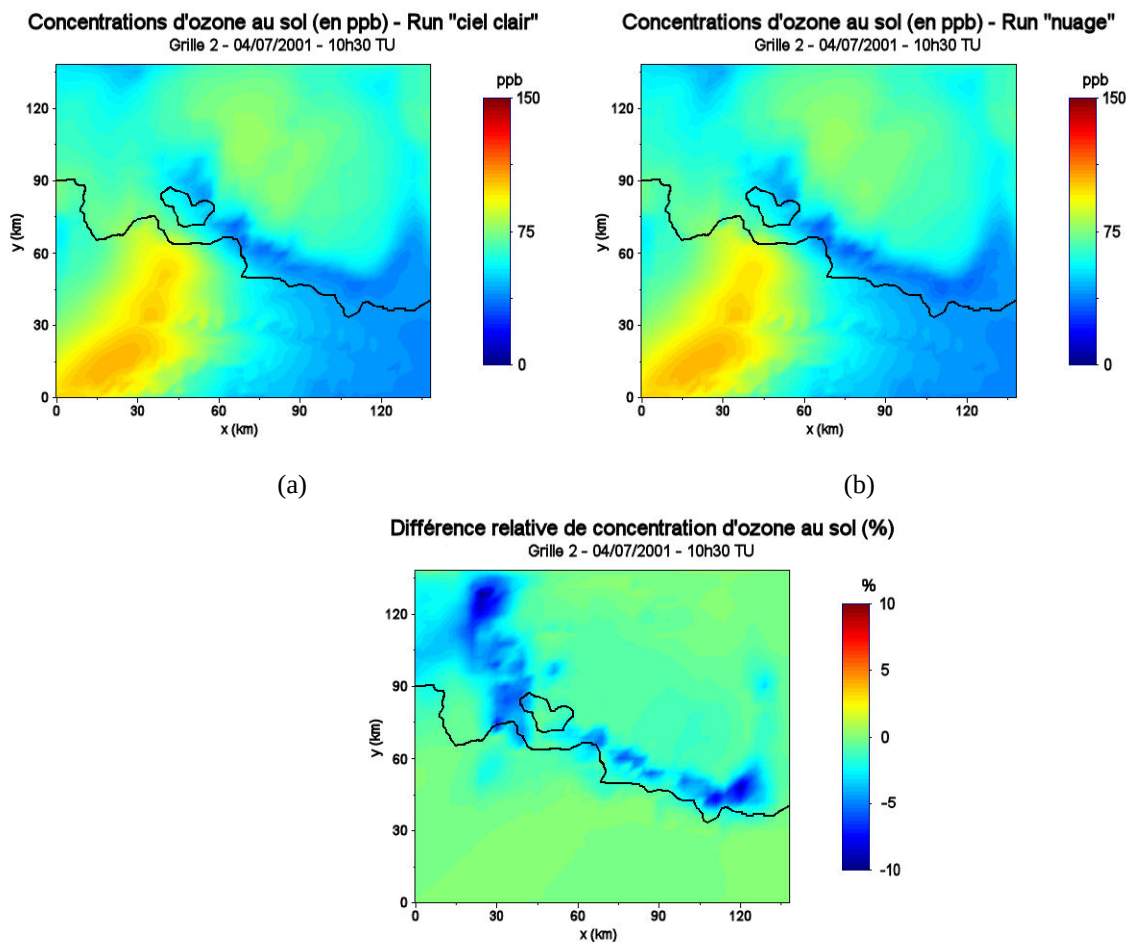


Fig. III.44: Concentration d'ozone au sol, pour un run sans nuage (a) et un run avec nuage (b), et différence relative de concentration entre ces deux runs (c) pour le 4 Juillet 2001 à 10:30 HTU.

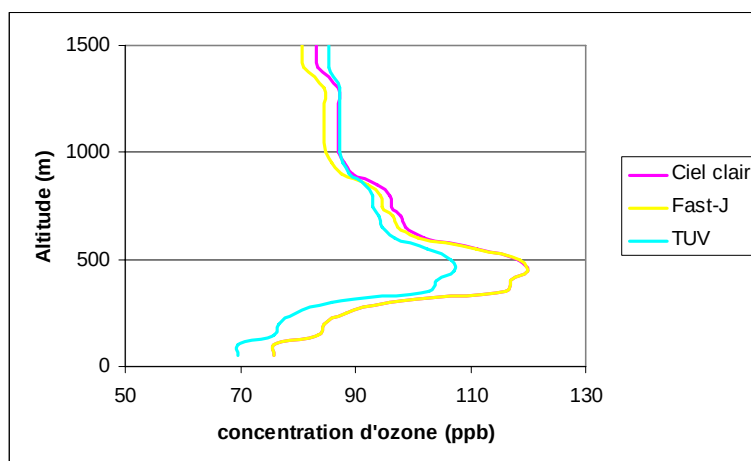


Fig. III.45 : Profil vertical de la concentration d'ozone, pour un run « ciel clair », un run avec Fast-J et un run avec TUV paramétrisé, le 4 Juillet 2001 à 10:30 HTU.

III.5) Conclusion

La photolyse est un processus physico-chimique majeur dans la chimie atmosphérique. Les taux de photodissociations sont dépendants de nombreux paramètres qui ont une grande hétérogénéité spatio-temporelle. C'est le cas de l'albédo de sol et des nuages par exemple. Le couplage « online » du modèle Fast-J a permis une prise en compte de ces hétérogénéités jusque là totalement ignorées dans nos simulations, à cause de l'utilisation du modèle TUV en « offline ». Grâce à une étude systématique de chaque paramètre, nous avons montré l'intérêt de la prise en compte de l'hétérogénéité de chacun d'entre eux sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Dans les régions présentant de forts contrastes d'albédo de sol (la zone ESCOMPTTE par exemple), tant spatialement que temporellement, il est indispensable de tenir compte de ces variations, car elles peuvent modifier de plus de 25% les taux de photolyse. En ce qui concerne la température, c'est surtout les variations temporelles qui doivent être prises en compte, l'hétérogénéité spatiale de celle-ci étant faible. Nous avons noté que l'impact de la température sur les taux de photolyse est faible, et qu'il peut être négligé. Nous avons aussi montré que calculer les taux à chaque pas de temps donne des résultats comparables à un calcul tous les $\frac{1}{4}$ d'heure. On constate cependant que pour tous ces paramètres, bien que l'impact sur les concentrations des espèces réactives (HO par exemple) soit important, pouvant atteindre et dépasser 150%, les concentrations et redistributions des panaches d'ozone ne sont que peu modifiées. Par contre, les vitesses de production d'ozone sont assez fortement affectées, ainsi que la chimie rapide, pouvant de ce fait arriver à modifier les régimes chimiques eux-mêmes. Cette étude montre donc qu'un modèle « online » est indispensable pour prendre correctement en compte les variations spatio-temporelles de paramètres modifiant fortement les valeurs de J, tels que les nuages ou l'albédo de sol. En effet, les champs de polluants et de composés oxydants sont modifiés de façon non négligeable. Les concentrations d'ozones sont cependant moins affectées car les processus dynamiques qui régissent les mouvements des masses d'air riches en ozone tendent à atténuer les impacts dus aux modifications des valeurs de photolyse.

Enfin, le modèle Fast-J est aussi capable de prendre en compte l'impact (bien que faible), des couches d'aérosols. Nous voyons donc que le couplage de ce code a fortement amélioré la prise en compte des paramètres importants dirigeant la photolyse.

Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

Grâce au couplage de l'interpréteur SPACK, introduit dans le chapitre II, nous avons pu étudier de façon aisée, l'impact de deux mécanismes de chimie atmosphérique en phase gaz, dans le cadre de la simulation de la redistribution tridimensionnelle des polluants atmosphériques. Pour ces 2 mécanismes, nous avons premièrement choisi le modèle MOCA-réduit utilisé jusque là dans le modèle RAMS-Chimie. Comme décrit dans le chapitre II, ce mécanisme est une version « allégée » du mécanisme MOCA 2.2 (Aumont et al, 1996). Il prend en compte 29 espèces pour 65 réactions, et possède une gestion simplifiée de la chimie des Composés Organiques Volatiles (COV). Ce mécanisme a précédemment été validé pour des cas de pollutions dû à des feux de brousse (Poulet et al, 2005) sur la campagne EXPRESSO, ainsi que pour des épisodes de pollution à l'ozone (Taghavi et al, 2004, 2005) sur la campagne ESCOMPTE. Dans un second temps, nous avons utilisé le mécanisme de référence RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism) développé par Stockwell et al. (1997). Ce mécanisme, prenant en compte 77 espèces, pour un total de 237 réactions, a été principalement développé pour permettre une description détaillée de la chimie des COV. Après une comparaison des 2 mécanismes par le protocole de Kuhn, présenté au chapitre II, mettant en évidence une divergence importante dans les concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote au bout de seulement 3 jours de simulation, nous avons comparé les résultats obtenus via la modélisation méso-échelle, pour différentes espèces polluantes ou ayant un rôle majeur dans la capacité oxydante de l'atmosphère. Ces résultats sont analysés au sol et comparés aux mesures effectuées lors des POI2a (20-22 Juin 2001) et POI2b (23-25 Juin 2001) durant la campagne ESCOMPTE grâce à une étude statistique de plus de 75 stations, pour pouvoir déterminer l'impact des mécanismes sur les concentrations atmosphériques des principaux polluants et composés oxydants. Cette étude, soumise à Atmospheric Environment, est acceptée.

Impact of two chemistry mechanisms fully coupled with mesoscale model on the atmospheric pollutants distribution

J. Arteta^(*), S. Cautenet, M. Taghavi and N. Audiffren

{Laboratoire de Météorologie Physique, OPGC-CNRS, Aubière, France.}

(*) Corresponding author : J. Arteta, LaMP, 24 Avenue des Landais – 63177 Aubière cedex – FRANCE

Email: J.Arteta@opgc.univ-bpclermont.fr Tel: 33 (0)4 73 40 52 76

Fax: 33 (0)4 73 40 51 36

ABSTRACT

Air Quality Models (AQM) consist of many modules (meteorology, emission, chemistry, deposition), and in some conditions such as: vicinity of clouds or aerosols plumes, complex local circulations (mountains, sea breezes), fully coupled models (online method) are necessary. In order to study the impact of lumped chemical mechanisms in AQM simulations, we examine the ability of both different chemical mechanisms: (i) simplified: Condensed Version of the MOdèle de Chimie Atmosphérique 2.2 (CV-MOCA2.2), and (ii) reference: Regional Atmospheric Chemistry Model (RACM), which are coupled in online with the Regional Atmospheric Modeling Systems (RAMS) model, on the distribution of pollutants. During the ESCOMPTE experiment (Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution et de Transport d'Emissions) conducted over Southern France (including urban and industrial zones), Intensive Observation Periods (IOP) characterized by various meteorological and mixed chemical conditions are simulated. For both configurations of modeling, numerical results are compared with surface measurements (75 stations) for primary (NO_x) and secondary (O_3) species. We point out the impact of the two different

chemical mechanisms on the production of species involved in the oxidizing capacity such as ozone and radicals within urban and industrial areas. We highlight that both chemical mechanisms produce very similar results for the main pollutants (NO_x and O_3) in three-dimensional (3D) distribution, despite large discrepancies in 0D modeling. For ozone concentration, we found sometimes small differences (5-10 ppb) between the mechanisms under study according to the cases (polluted or not). The relative difference between the two mechanisms over the whole domain is only -7 % for ozone from CV-MOCA 2.2 versus RACM. When the order of magnitude is needed rather than an accurate estimate, a reduced mechanism is satisfactory. It has the advantage of running faster (4 times less than CPU time on SGI 3800 with 30 processors). Simplified mechanisms are really important to study cases for which an online coupling is necessary between meso-scale and chemistry models (clouds or aerosols plumes impacts, highly variable meteorology).

KEYWORDS

meso-scale modeling, chemical mechanisms, air pollution, online coupled modeling, gas-phase.

1. Introduction

Air quality questions have turned out to become important issues for human health. Despite all national and international agreements, increasing human activities provide a huge inrush of more or less toxic species within the low-level layers of atmosphere. With the increase of computers calculation capacities, scientists have made great progress in understanding modeling of dynamical and chemical processes which occur in the cycle (onset, evolution and

decay) of high pollution periods. Dynamics and thermodynamics are well known to be relevant factors in the transport of chemical species contributing to the air quality. Moreover, in the lower tropospheric layers, the phenomena of emissions, deposition and photochemical kinetics are essential to the knowledge of the pollutants cycle. All these factors control the evolution of concentration and the distribution of chemical species and they strongly vary in space and time. With the view of investigate so complex phenomena, i.e. to retrieve the three-dimensional distribution of the atmospheric pollutants in highly variable meteorology, it is necessary to make use of a comprehensive modeling (Russell and Dennis, 2000; Seaman, 2000). Meteorology is closely interconnected with chemistry in part because their time scales overlap so significantly (Stull, 1988; Orlanski, 1975; Dennis et al, 1996). The Air Quality Model (AQM) represents a meteorological and chemical system (Jacobson *et al.*, 1996). Advanced state of the AQMs uses a multiscale or nested approach in order to simulate all these mechanisms (Taghavi *et al.*, 2004). AQMs consist of several modules: meteorology, advection, turbulence, clouds development, anthropogenic and biogenic emissions, wet and dry deposition, photolysis rates, chemistry in several phases (gas, aqueous, aerosols) and need very expensive computational time if all modules are fully coupled: online method. This method is necessary:

- in the vicinity of clouds or aerosols plumes (Audiffren *et al.*, 2004; Minvielle *et al.*, 2004).
- in regions where local circulations change quickly: for instance, in the Alps the chemical model must be fed by meteorological fields every 20 min (Brulfert *et al.*, 2005) and a fully coupled meteorology/chemistry was developed in this region (Grell *et al.*, 2000).
- in an operational forecast center to produce the pollution concentration of few constituents (Freitas *et al.*, 2005).

For pollution studies, with an online approach, is it possible to use chemical mechanisms with less species to win in CPU time?

A great number of chemistry mechanisms, with always more species and reactions, have been elaborated during the last decades (European Monitoring and Evaluation Program [EMEP], 79 species, 141 reactions; (Simpson *et al.*, 1997), Regional Atmospheric Chemistry Model [RACM], 77 species, 327 reactions; (Stockwell *et al.*, 1997), Statewide Air Pollution Research Center 99 [SAPRC99], 72 species, 198 reactions; (Carter, 2000a; 2000b; 2000c), Master Chemical Mechanism [MCM], 2400 species, 7100 reactions; (Jenkin *et al.*, 1997) ...). All of these mechanisms give good results. However, as a general rule, they were tested and validated using 0-Dimension meteorological models in idealized cases (Kuhn *et al.*, 1998; Gross and Stockwell, 2003; Jimenez *et al.*, 2003). Freitas *et al.* (2005) show with a simplified chemical mechanism including only 15 reactions, they get accurate results to forecast only the ozone concentration in Sao Paulo city.

Using an online approach, a chemical model (reference mechanism as RACM or simplified as Condensed Version of the MOdèle de Chimie Atmosphérique 2.2 [CV-MOCA 2.2]) is fully coupled with a complex 3D meso-scale model, with the view of investigate the impact of pollution plumes in highly variable meteorological conditions. So, their comparison is achieved in more realistic conditions. Therefore we must be able to answer this question: which degree of sophistication of chemical mechanism is truly necessary?

In this study, we operate from a meso-scale model involving two nested grids, coupled with gas-phase chemical model, a module of emission with high resolution and dry deposition (Wesely, 1989; Wesely and Hicks, 2000). As regards chemistry, an accurate estimate of these parameters is known to be very dependent on the knowledge of chemical mechanisms (Müller and Brasseur, 1995), emissions, dry deposition on surface, and evaluation of actinic fluxes.

Simulation of a period of three days with ozone peaks (IOP2b) has been achieved over the domain covered by the Experience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution et de Transport d'Emissions (ESCOMPTE) (Cros *et al.*, 2004). In this experiment, meteorological and chemical measurements in many stations (about 170 stations) were performed and a high resolution (1km) emission inventory was built (François *et al.*, 2005).

In this paper, we describe the modeling procedure, the features of both mechanisms (RACM and CV-MOCA). We compare both models in 0D for a plume case (Kuhn *et al.*, 1998). We examine the validity of each mechanism coupled with the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) meteorological model in 3D configuration for realistic and contrasted conditions.

2. Chemical mechanisms

Chemical mechanisms can be classified as explicit (detailed) or reduced (lumped). Explicit mechanisms account for detailed chemistry of each species and intermediates; typically several hundreds of species with several thousands of reactions (Andersonn-Sköld, 1995; Jenkin *et al.*, 1996). These mechanisms are totally inadequate for a direct implementation into 3D atmospheric models. This is why both the lumped structure approach and the lumped molecules approach are used. Organic compounds are grouped according to their structure and reactivity for the lumped structure approach, and according to their chemical nature (e.g. alkanes, alkenes, etc) for the lumped molecule approach. If such groupings reduce the necessary CPU-time to run, lumped mechanisms can be still very expensive to run in 3D simulations on a regular basis. That is why chemical mechanisms with very few species are needed, with the objective of getting results as correct as possible for ozone and NO_x.

The aim of this study is to use two different lumped molecule chemistry mechanisms; one reference lumped mechanism, and an extremely reduced one, with the same modeling of meteorological conditions and to compare the results of simulations to observations, in order to determine if the difference between these two chemical schemes produce important relative differences in the 3D atmospheric concentrations of pollutants. Generally, however, the changing of chemistry scheme requires heavy changes in the program code. To avoid this problem, we have developed an interpreter, which we have coupled on-line to our model tool. An interpreter allows using any gas phase chemistry scheme without any changes in the code. Mechanism is read once during the model initialization, and production/destruction expressions for all species are built-up and kept into memory.

2.1. RACM: reference mechanism

Within the framework of regional and urban pollution studies, RACM (Stockwell *et al.*, 1997) was taken as the *reference* chemical mechanism. This model is a completely revised version of the Regional Acid Deposition Model (RADM) v1 (Stockwell *et al.*, 1986) and RADM2 (Stockwell *et al.*, 1990) models, developed in order to incorporate new data. The mechanism includes 17 stable inorganic species, 4 inorganic intermediates, 32 stable organic species and 24 organic intermediates for a total of 237 reactions (including 23 photolytic reactions). Hundreds of VOCs of the real atmosphere are aggregated into 16 anthropogenic and 3 biogenic modeled species. This grouping of organic chemical species into RACM is principally based on the magnitude of fixed US emission rates, similarities in functional groups and the compound reactivity against HO (Middleton *et al.*, 1990; Stockwell *et al.*, 1990).

2.2. CV-MOCA2.2: highly simplified mechanism

In a second step, we used a lumped down version of the CV-MOCA2.2 scheme (Aumont *et al.*, 1996; Taghavi *et al.*, 2004; 2005). This mechanism takes 12 stable inorganic species, 5 inorganic intermediates, 10 stable organic species, and 2 organic intermediates into account, including isoprene, propene, ethene, and ethane. It is based upon a set of 65 chemical reactions (including 11 photolytic reactions) (see **Annex**). This mechanism was developed to simulate biomass burning chemistry, and then was extended in order to represent urban pollution (Poulet *et al.*, 2006; Taghavi *et al.*, 2004, 2005). It is the mechanism initially coupled in the RAMS-Chemistry model. It only accounts for the main processes driving ozone concentration in a polluted zone. The hydroperoxyl / aldehyde conversion describes the degradation of the various organic compounds from anthropogenic emissions. The three main pathways of isoprene oxidation (strongly emitted by the Mediterranean vegetation) are represented. This chemical module calculates PAN concentration, which allows a realistic representation of NO_y transport. Lastly, the model includes NO₃/N₂O₅ equilibrium for night chemistry.

3. 0D simulations

In a first step, in order to compare the condensed (CV-MOCA2.2) and the detailed (RACM) mechanisms as regards their intrinsic responses to emission scenarios only (i.e. without any reference to meteorology), we have achieved a 0D inter-comparison test based on the “Kuhn protocol” (Poppe *et al.*, 1996, and Kuhn *et al.*, 1998). Two cases are studied: the “bio case” and the “plume case”. While the “plume case” refers to a polluted situation, with emissions, the “bio case” represents a non polluted region, but with some biogenic species in the

atmosphere. It is typically the situation met in rural areas over the ESCOMPTE domain, where lots of biogenic species, like formaldehyde and isoprene, are emitted.

Prior to all, for CV-MOCA2.2, we must consider another point: in this mechanism, the anthropogenic VOC species are represented only by 3 species, contrary to RACM where they are 16 species. We must be careful to have exactly the same emissions in initial and nudged conditions in order to compare the two mechanisms.

Moreover, even if CV-MOCA 2.2 is highly reduced, all the concentrations obtained in 0D simulations fit in the range of the values observed by Kuhn.

Figure 1 shows the concentrations of O_3 , NO_x , HO and HO_2 obtained with the Kuhn protocol for the two mechanisms (CV-MOCA 2.2 and RACM) in the “bio” case and the “plume” case. As we can see, concentrations move differently according to the case and the compound. We focus our analysis on the concentration calculated after 3 days of simulation, because the reference day used for our 3D modeling (25 June 2001) is the third day after the start of the run (see section 6), and we evaluate the relative difference of concentration between CV-MOCA 2.2 and RACM (**Table 1**).

As regards ozone, we can see that in the “bio” case, difference is negligible. The concentration simulated with CV-MOCA 2.2 is 2.5% higher than with RACM, but if the simulation continues, we observe a divergence between the two mechanisms. CV-MOCA 2.2 produces less ozone. In the plume case, the same divergence is observed, and our simplified mechanism produces 25% less ozone than RACM. We have the same observations for NO_x concentrations. In the “bio” case, we have yet a divergence between CV-MOCA 2.2 and RACM. After 3 days, CV-MOCA 2.2 produces 37% less NO_x than RACM. In the “plume” case, the two mechanisms are close together (difference < 10%), because NO_x concentrations

are driven by emissions. For HO, one of the most important species controlling the oxidizing capacity of the atmosphere, we have almost no difference between CV-MOCA 2.2 and RACM in the “bio” case, but the simplified mechanism produces 55% more HO than RACM during daytime in the “plume” case. Concerning HO₂ concentration, we have 26.5% more HO₂ with CV-MOCA 2.2 in the “bio” case, and about 56% less HO₂ in the “plume” case. Furthermore we observe an increase of these differences along the simulation.

We note that the higher differences between the two mechanisms are found for HO and HO₂. The explanation is that the chemistry of VOCs is not the same. From CV-MOCA2.2, in the “bio” case, in NO_x limited regime, the HO₂ maximum is higher every day, while the HO daily maximum is scarcely higher only the first three days. The HO₂ produced essentially by photolysis is not enough consumed by VOCs during the day, but it is during the night, supplying identical concentration between both mechanisms. In the “plume” case, in VOCs limited, the HO and HO₂ daily maximum is higher every day with values stronger for HO from CV-MOCA2.2, while the daily minimum is the same for HO, but very different for HO₂. Furthermore, HO₂ is more consumed during the night from CV-MOCA2.2 than from RACM. **Table 1** summarizes the whole of these results. Generally, because of the few number of VOC species in CV-MOCA 2.2, ozone production is weaker. In addition, there is more production of HO and HO₂ during the day, because there is not enough VOC to oxidize. So, HO and HO₂ oxidize NO_x, producing more HNO₃ and PAN, and less NO_x, from CV-MOCA 2.2 than from RACM.

Are the same conclusions observable when the two mechanisms are used in a 3D meso-scale model?

4. Meso-scale simulations

4.1. Meteorological model

For the meso-scale part of this study, we used the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) model version 4.3 (<http://www.atmet.com>, (Cotton *et al.*, 2003)). RAMS is a paralleled, non-hydrostatic weather forecast model allowing the use of a wide set of spatial (and time) scales, since the local scale where emissions occur up to meso-scale. This model is principally used for regional scale simulations and air quality applications. Many previous investigations on regional pollution have been made using the RAMS model (Lyons *et al.*, 1995, Millan *et al.*, 1997; Edy and Cautenet, 1998; Cautenet *et al.*, 1999; Poulet *et al.*, 2006; Taghavi *et al.*, 2004; 2005; Audiffren *et al.*, 2004; Foret *et al.*, 2005).

The model was used with two nested grids (two-ways nesting) (**Figure 2**). In this configuration, it is possible to take the interactions between the various scales into account. The coarse grid (Grid 1) which covers Southern France, a part of Northern Spain and a part of Northern Italy (domain ranging from 41.45°N to 46.17°N and 2.0°W to 8.5°E) is principally devoted to synoptic circulations, and to take into account the long-range transport of pollutants during the simulation. This domain includes the cities of Lyons, Turin, and Barcelona in the north, east, and southwest respectively, which are the most important sources of pollutants in the West European continent. Moreover, it comprises the Pyrenees, the Massif Central, and the Alps mountains. This topography introduces a complex circulation associated with sea, valleys and mountains breezes. This grid has 36 square meshes of 15x15 km. The fine one (Grid 2: 42.76°N to 44°N, 4.5°E to 6.2°E) (**Figure 2b**), covers the ESCOMPTE domain (including the cities of Marseilles, Toulon and Avignon, the Alpilles hills, and the Durance and Rhone valleys), and is devoted to local circulations. It has 47 meshes of 3x3 km. The vertical resolution is the same for both grids: 35 levels with 15 levels from surface to

1500 meters, which ensures a detailed description of the boundary layer. The time resolution is 15 seconds in the coarse grid, and five seconds in the fine one.

The soil-vegetation model includes 30 classes issued from the United States Geophysical Survey (USGS) database with a 1 km resolution. A subgrid-scale scheme called "patch configuration" allows keeping the 1 km information within our 3 km-mesh. The topography also has a 1 km resolution and is provided by USGS too. The sea surface temperature is obtained from satellite and from in-situ data measured by the Observatoire d' Océanographie de Marseilles. Meteorological fields are initialized and 6-hourly forced from the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) database. This nudging is done only at the lateral limits of the coarse domain.

4.2. Meteorological conditions of the 25 June 2001

The 3D distribution of pollutants is very dependent on the typical meteorological conditions over the ESCOMPTE domain. The dynamics over this domain are driven by north wind (Mistral) which is channeled by the Rhone valley, but also by the topography over the eastern domain (the Alps Mountains). In summer, meteorological conditions are favorable for developing sea breezes, and pollution peaks. We simulate such a case that occurs on June 25, 2001, during the Intensive Observed Period (IOP) 2b, one of the most polluted days. Our simulation starts on June 23, 2001 at 0000 UTC, so the 25th of June is the third day of our simulation. On this day, there is no more Mistral wind, but a highly developed sea-breeze, enhanced by a southwest flow. Wind penetrates far inland. **Figure 3** shows the simulated (dark blue arrows) and measured (red arrows) wind speed and direction fields on the 25th of June at 12:00 UTC at ground level.

Detailed comparisons between the observed and modeled values for temperature, humidity and wind are shown in Taghavi *et al.* (2006). We limit to recall that the agreement is generally quite satisfactory.

4.3. Emissions databases

As shown by Taghavi *et al.* (2005) over this geographical area, emissions play a critical role in air quality modeling as expected in complex terrain. In the coarse grid (Grid 1), we used the GENEMIS emission database for all anthropogenic species, and the GEIA database for biogenic ones. These inventories provide hourly and spatially averaged values. The 1° x 1° spatial resolution from GEIA was interpolated to our coarse grid (Grid 1). This method cannot provide a detailed view of the local emissions, but Grid 1 is just used as a driver for Grid 2. So, in Grid 1, the most important is to model background values, not local peaks. In Grid 2, the emission inventory, built for the different IOPs during the ESCOMPTE campaign (François *et al.*, 2005) with a spatial resolution of 1 km², was aggregated to our 3 km x 3 km grid mesh. The emissions data include hourly values of 170 species. All the available local and regional characteristics for specific sources of the ESCOMPTE region are taken into account. For more information about the assessment methodology of both emission databases, one can refer to a detailed document in the ESCOMPTE database ([http://medias-mip.fr/escompte /data/index](http://medias-mip.fr/escompte/data/index)).

A special attention was paid to the amount of pollutants mass emitted in both mechanisms. Although CV-MOCA2.2 and RACM models do not include the same number of species due to the lumping, emission values should be as close as possible (**Figure 4**). There is no difference in the NO_x emissions and less than 3% of difference in VOCs emissions, which are particularly important as regards the atmospheric chemistry over the ESCOMPTE domain.

4.4. Other parameterizations connected to chemical mechanisms

The chemical time resolution is one second in both grids. At each time step and each mesh, chemical rates are evaluated from the temperature, pressure and humidity as calculated by the RAMS model. Photolysis rates were calculated in offline mode by the TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation) model (Madronich and Flocke, 1997) which takes solar incident radiation and molecular properties of atmospheric gases into account. These photolysis rates are subsequently tabulated and updated every fifteen minutes. Actinic fluxes are estimated by the δ -Eddington approximation (Joseph *et al.*, 1976; Wiscombe, 1997). The TUV model has been adapted for both mechanisms.

Dry deposition is parameterized with the resistances approach described by Wesely and Hicks (2000).

The chemical solver is the QSSA (Quasi Steady State Approximation) (Hesstvedt *et al.*, 1978), which is faster than a matrix solver such as the Gear solver [Gear, 1971], but nevertheless quite accurate (Shieh *et al.*, 1988; Dabdud and Seinfeld, 1995; Saylor and Ford, 1995).

5. The ESCOMPTE domain

5.1 Chemical surface measurements

During the ESCOMPTE campaign, there were about 80 stations distributed over the domain, where the chemical species (ozone, nitrogen oxides) were measured (Cros *et al.*, 2004). Most of the stations (58) belong to the air quality networks (AIRMARAIX and AIRFOBEP) which are generally located close to cities, industrial zones or highways. Only 17 new specific stations were implanted in strategic places for the experiment (the Durance valley, top of mountains). To compare the observed and simulated values, one often uses statistical methods

and can calculate an index of agreement (I) which evaluates the averaged error on the whole of points. We set I such as:

$$I = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |P_i - O_i|}{\sum_{i=1}^n (|\bar{P} - P_i| + |\bar{O} - O_i|)}$$

where n is the number of observations, P_i : the modeled value and O_i the observed value at the station i .

5.2 Chemical regimes

Over the ESCOMPTE domain, heterogeneity of vegetal cover is important. On the east of the domain, there is the beginning of Alps Mountains associated with strong biogenic emissions from forests. On the west of the domain, road traffic is heavy associated with areas of mixed crops. Close to the shore, we find high anthropogenic emission due to many industrial factories, a great number of oil refineries, EDF (France Electricity) power stations and other large factories such as “Air Liquid” situated in the industrial zone of Fos-Sur-Mer or the Berre pond (**Figure 2**). Moreover, highways and the polluted cities as Marseilles and Toulon are located along the shore. Chemical conditions can differ from VOCs limited near the high anthropogenic emission zones (around the Berre-pond, and the Fos Gulf) to NO_x limited over rural areas, and indifferent chemical regime over sea. **Figure 5** displays the distribution of these different chemical regimes. Analysis of the results must take it into account.

6. Comparisons between the both mechanisms in meso-scale simulations

In this section, we want to know if mixed chemical conditions affect the comparison of the two mechanisms versus their comparison in 0D model (section 3). To see the impact of both mechanisms in meso-scale simulations, we examine the spatial and daily evolution of main

primary (NO and NO₂) and secondary (ozone, HO and HO₂) species. Only the species such as NO_x and ozone are measured and can be compared with observations. We proceed by steps.

(i) We display the distribution of these species on June 25, at 12:00 UT, where the sea-breeze is intense and the dynamics processes are well developed.

(ii) We examine the daily evolution on June 25, in two places located over regions where the chemical regime is different (NO_x limited, the Alpilles station in the northwestern domain and VOCs limited, Marignane-ville station, along the Berre pond) (**Figure 2**).

(iii) On June 25 at 12:00UT, over the whole domain, we indicate the total correlation coefficient versus measurements for ozone and nitrogen oxides, and the relative difference between the two mechanisms for every studied compound.

(iv) Finally, we evaluate the index of agreement in all the ground stations over the whole domain and on the three days of IOP2b.

6.1 NO_x

Atmospheric concentration of NO_x is one of the main drivers (with VOCs) of ozone production. Furthermore, an accurate simulation of the NO_x field is an important prerequisite. Even if the main pathways of NO_x production are the same in both mechanisms (i.e. photodissociation), there are some differences, especially in the treatment of organic nitrogen and the reactions with NO₃ and VOCs oxidation. We remind that in the Kuhn's protocol (section 3), predicted values for NO_x concentration from both CV-MOCA2.2 and RACM mechanisms are almost identical in the polluted case, while in the non-polluted case, NO_x levels are lower from CV-MOCA2.2.

As regards NO₂, numerical results from both mechanisms are in good agreement with measurements (the colored spots onto the graphs) (**Figure 6**). The regions with high values

linked to strong emissions are in small places, and the spatial variability of sources retrieved by measurements stations cannot be completely reproduced with our resolution (3x3 km²). However, the values up to 20 ppb around the Berre Pond and the city of Marseilles are well modeled by both mechanisms. That is not the case in other cities such as Toulon, Arles or Avignon, where the local peaks around 14 ppb are missed. Nevertheless, in those stations, the results from both mechanisms are also close together (CV-MOCA2.2 – RACM < 12 ppb). We assume that inside these areas, the high NO₂ levels are essentially driven by local emissions.

Due to the high correlations between NO₂ and NO concentrations, fields of NO are also quite similar (**Figure 7**). However, NO values are difficult to retrieve because this compound is highly reactive, and its lifetime is small. It is noteworthy that a condensed mechanism like CV-MOCA2.2, with a much reduced set of reactions, can well simulate such short-life species, even in areas not directly driven by emissions.

If we plot temporal evolution of NO_x concentrations in the Alpilles station (**Figure 8a**), we can see that between 00:00 UT and 10:00 UT the two mechanisms strongly differ from observations and overestimate the concentration (up to 15 ppb for CV-MOCA 2.2, up to 10 ppb for RACM). On the other hand, from 10:00 UT, time where the sea breeze reaches the region, both mechanisms agree with observations till the end of day. In this station, the dynamics processes drive the NO_x levels, and there is very little difference between the two mechanisms. In the Marignane-ville station (**Figure 8b**), both mechanisms are very close together. We emphasized that NO_x concentration peak, at 07:00 UT, up to 60 ppb is well modeled, as are the low values (about 10 ppb) during the afternoon, with some slight overestimations. Hence, differences between the CV-MOCA2.2 and RACM mechanisms may be negligible. It is not surprising, because we are very close to emission sources, so atmospheric concentration in these areas are totally driven by emissions.

On June 25 at 12:00 UT, the total correlation coefficient in all the measurements stations, over the whole domain, indicates the same order of magnitude (0.30 and 0.31 for NO; 0.41 and 0.38 for NO₂; **Table 2**). The relative difference between the two mechanisms for every compound is about 35% (**Table 2**). Furthermore, in all the IOP2b, i.e. 3 days, we have 80% of stations which have an index of agreement superior to 0.3 for NO and 0.4 for NO₂ (**Figure 9**).

The two mechanisms have the same behavior with the same results for NO and NO₂ when they are fully coupled with a meteorological model and they do not give the observed differences in the 0D simulations.

6.2 Ozone

From both mechanisms (**Figure 10**), on June 25 at 12:00 UT, modeled values indicate a large plume over the domain, but it is wider from RACM than CV-MOCA 2.2. On the whole, numerical values are in good agreement with measurements, with some differences between both mechanisms. CV-MOCA2.2 slightly underestimates ozone values, and predicts concentrations of about 10 to 20 ppb less than measurements in some places. RACM values are very good, except some stations at the lateral limit of plume: Arles, Avignon, Cadarache. Sea breeze transports all the NO_x and anthropogenic VOCs from the Berre Pond to inland. Firstly, ozone is degraded by nitrogen oxides and then is produced by VOCs chemistry. From the CV-MOCA2.2 mechanism, we observe a more efficient NO_x-titration. Furthermore, anthropogenic VOCs are basically taken into account, therefore beyond the ozone destruction area, not enough VOCs are available to sustain high ozone values (up to 140 ppb). RACM retrieves these ozone peaks with less than 10 ppb of error.

Time evolution of ozone concentration (**Figure 11**) shows a good agreement between the two mechanisms in the Alpilles station (NO_x limited) or in the Marignane-ville station (VOC limited). However, RACM better reproduces the peak observed at noon in the Alpilles. On the

opposite, both mechanisms overestimate ozone concentration in Marignane-ville. We can suspect too a weak titration of ozone in this area which is not well simulated by the two models.

On June 25 at 12:00 UT, the correlation coefficient ranges from 0.67 for CV-MOCA 2.2 to 0.82 for RACM, and the relative difference between the two mechanisms is only -5 % for CV-MOCA 2.2 (**Table 2**). In all the IOP2b, i.e. 3 days, we have 80% of stations which have an index of agreement superior to 0.6 for both mechanisms (**Figure 9**), noting that CV-MOCA 2.2 exhibits more differences between the stations with some values close to 0.8 or 0.4, since RACM has many stations around 0.6.

These results are better than those from 0D simulations. Even after 3 days of simulation, the values obtained from simplified CV-MOCA2.2 are relatively good. The differences shown by the Kuhn's protocol between the two mechanisms and after 3 days of simulation (see section 3) are not so huge in meso-scale configuration. However, we retrieve the tendency of CV-MOCA 2.2 to produce less ozone than RACM. We obtain, over the whole domain, 7% less ozone with CV-MOCA2.2 (**Table 2**).

6.3 Hydroxy radical

Hydroxy radical (HO) is one of the most important driver controlling the oxidizing capacity of the atmosphere. As shown in **Figure 12**, the two mechanisms predict the same tendencies over land: maximum and minimum are in the same places. However the maximums are a little bit higher with CV-MOCA 2.2 and the minimums are identical. Over the sea, CV-MOCA2.2 gives very high values. In this place, no chemical regime is defined (**Figure 5**) and the very simplified CV-MOCA2.2 cannot reproduce this chemistry. On June 25 at 12:00UT, time where photolysis rates are maximum, CV-MOCA 2.2 produces 150% more HO than RACM over the whole domain (**Table 2**). **Figure 13** shows that values of CV-MOCA 2.2 are more

important than those of RACM during the day, and the opposite is observed during the night in the both chemical regimes (NO_x limited, Marignane-ville and VOCs limited, the Alpilles). It confirms results obtained from 0D simulations. We have more production of HO during the day with CV-MOCA 2.2, leading to a more important concentration of HNO_3 , due to the oxidation of NO_x compounds.

6.4 Hydroperoxy radical

Hydroperoxy radical (HO_2) is also an important driver of the oxidizing capacity of the atmosphere. These photochemical products serve as precursors of odd-oxygen, and indicate how the mechanism is able to degrade VOCs and produce secondary pollutants as ozone. But radicals' chemistry is a weak point, because of the many possible reactions and many uncertainties in low NO_x/VOC ratio conditions (Kuhn *et al.*, 1998). On June 25 at 12:00 UT, we note the same remarks as for OH. The two mechanisms give the same pattern of plume over the land (**Figure 14**), CV-MOCA2.2 produces more HO_2 than RACM, and especially over the sea, where no chemical regime is defined (**Figure 5**). In points of domain where the conditions are very high in NO_x , close to the sources, RACM and CV-MOCA2.2 gives close values of about 0-2 ppt. CV-MOCA2.2 produces more HO_2 (+125%) over the whole domain (**Table 2**). Time series (**Figure 15**) show that differences between CV-MOCA2.2 and RACM are weak during the day in VOC limited area (Marignane-ville station), but can be important (+45%) in NO_x limited conditions (the Alpilles station). On the other hand, during the night, in the two cases of chemical regimes, RACM produces a little bit more HO_2 than CV-MOCA2.2 (1-2 ppt). Unfortunately, no measurements are available to control the validity of the results obtained from both chemical mechanisms.

As regards plume of HO_2 , we can think biogenic VOCs (especially isoprene) are responsible for these large amounts of HO_2 . In both mechanisms, isoprene, which is the most emitted

biogenic VOC, is degraded to create a part of the total atmospheric concentration of organic peroxy radicals. Therefore, we have a few production of HO₂ during the day from CV-MOCA 2.2, because there are not enough reactions with VOC to generate organic peroxy radicals. So the loss of HO₂ is not as important in CV-MOCA2.2 as in RACM during the day. We still observe in meso-scale the same conclusions as in 0D simulations. Nevertheless, the relative difference between the two mechanisms concerning HO₂ (+125% for CV-MOCA 2.2.) is much greater than the one observed with the Kuhn protocol.

7. Conclusion

The aim of this study was to compare two chemical mechanisms coupled online with the same meso-scale model and the same parameterizations for photolysis rates, emission and deposition schemes, over a domain where the NO_x limited and VOC limited chemical conditions are found. We analyzed if we get the same differences in 3D configuration as those observed with 0D simulations for specific conditions. Then, we also examined if a detailed mechanism (RACM) is more efficient than a reduced one (CV-MOCA 2.2) for air quality modeling. To validate the simulations, the results of both mechanisms were compared to the measurements of the ESCOMPTE campaign. We noted that:

- Both spatial distribution and temporal evolution results for all the main atmospheric pollutants (NO_x and ozone) are quite identical from either the reduced scheme or the detailed mechanism. So we can see the huge impact of dynamics on the chemistry results.

- In 3D modeling, after 3 days of simulation, the differences between values from both mechanisms for O₃ and NO_x are weak in comparison with the 0D simulation from Kuhn's protocol (section 3); this is essentially due to the effect of dynamics. However, differences for radicals are greater in meso-scale configuration than in 0D box models studies.

- For ozone concentration, the relative difference between the two mechanisms is only -7% for CV-MOCA 2.2. Very weak differences between the two mechanisms are visible according to the cases (NO_x or VOCs limited). In VOCs limited conditions, CV-MOCA2.2 seems to retrieve ozone concentration better than RACM. In NO_x limited cases, CV-MOCA2.2 does not reproduce the high ozone values as well as RACM, but correctly simulates the peaks occurrence and the temporal variation of these pollutants.

In general air quality modeling, or cases studies (emission reduction scenarios for instance), when exact values are not needed, but only the magnitude, a reduced mechanism is satisfactory, and has the advantage to be fast for using. Furthermore, a reduced mechanism like CV-MOCA2.2 is relevant for studies where the online coupling is important (impact of photolysis rates, clouds development, aerosols plumes ...) because in these cases, there are several phases and the load of calculation is very heavy, even with the parallel codes and new computers. Detailed mechanisms should be used for pollutant peaks forecasting where only the gas phase is needed. Consequently, RACM should be used in offline to reduce CPU-time.

ACKNOWLEDGMENTS

This modeling study was supported by funding of the French Centre National de la Recherche Scientifique (Programme National de Chimie Atmosphérique). Computer resources were provided by CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur) project amp2107. The authors also wish to thank the computer team of the laboratoire de Météorologie Physique de l'Université Blaise Pascal (France); A. M. Lanquette, S. Banson and Ph. Cacault. A special thank to F. Brocheton for his help in the plot of maps.

REFERENCES

Andersonn-Sköld, Y., 1995. Updating the chemical scheme for the IVL photochemical trajectory model. IVL Report B 1151, Swedish Environment Research Institute, Göteborg, Sweden.

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

- Audiffren, N., Buisson, E., Cautenet, S., Chaumerliac, N., 2004. Photolytic impact of a stratocumulus cloud layer upon the chemistry of an offshore advected plume of pollutants during the NARE 1993 intensive experiment : a numerical study. *Atmospheric Research* 70, 89-108.
- Aumont, B., Jaeker-Voirol, A., Martin, M., Toupance, G., 1996. Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmospheric Environment* 30, 2061-2077.
- Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., Chollet, J.P., 2005. Modelling Photochemistry in Alpine valleys. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2341-2355.
- Carter, W. P. L., 2000a. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment., <ftp://ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/pubs/s99txt.pdf>
- Carter, W. P. L., 2000b. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 framework. Report to the United States Environmental Protection Agency, January 29
<ftp://ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/pubs/s99mod3.pdf>
- Carter, W. P. L., 2000c. Programs and Files Implementing the SAPRC-99 Mechanism and its Associated Emissions Processing Procedures for Models-3 and Other Regional Models,
<http://pah.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC99/s99files.htm>
- Cautenet, S., Poulet, D., Delon, C., Delmas, R., Grégoire, J.M., Pereira, J.M., Cherchali, S., Amram, O., Flouzat, G., 1999. Simulation of carbon monoxide redistribution over Central Africa during biomass burning (Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO)). *Journal of Geophysical Research* 104, 30641-30657.
- Cotton, W.R., Pielke, Sr R.A., Walko, R.L., Liston, G.E., Tremback, C.J., Jiang, H., McAnely, R.L., Harrington, J.Y., Nicholls, M.E., Carrio, G.G., McFadden J.P., 2003. Rams 2001: Current status and future directions. *Meteorology and Atmospheric Physics* 82, 5-29.
- Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, Ph., Frejafon, E., Kottmeier, Ch., Perros, P.E., Ponche, J.L., Robin, D., Saïd, F., Toupance, G., Wortham H., 2004. The ESCOMPTE Program: an Overview. *Atmospheric Research* 69, 3-4, 241-279.
- Dabdud, D., Seinfeld, J.H., 1995. Extrapolation techniques used in the solution of stiff odes associated with chemical kinetics of air quality models. *Atmospheric Environment* 29, 403-410.
- Dennis, R.L., Byun, D.W., Novak, J.H., Galluppi, K.J., Coats, C.J., Voulk M.A., 1996. The next generation of integrated air quality models: EPA's models-3. *Atmospheric Environment* 30, 1925-1938.

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

- Edy, J., Cautenet S., 1998. Biomass burning: local and regional redistribution, in: Air Pollution Modeling and its application, Plenum Press, New-York, pp. 63-69.
- François, S., Grondin, E., Fayet, S., Ponche, J.L., 2005. The establishment of the atmospheric emission inventories of the ESCOMPTE program. Atmospheric Research 74, 5-35.
- Forêt, G., Flamant, C., Cautenet, S., Pelon, J., Minvielle, F., Taghavi, M., Chazette P., 2005. The structure of the haze plume over the Indian Ocean during INDOEX: tracer simulations and LIDAR observations. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 5, S990-S997.
- Freitas, E.D., Droprinchiski, Martins L., Da Silva Dias, P.L., Andrade, M.F., 2005. A simple photochemical module implanted in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the metropolitan area of Sao Paulo: Brazil, Coupling and validation. Atmospheric Environment 39, 6352-6361.
- Gear, C. W., 1971. The automatic integration of ordinary differential equations. ACM Communication 14, 176.
- Grell, G.A., Emeis, S., Stockwell, W.R., Schoenemeyer, T., Forkel, R., Michalakes, J., Knoche, R. and Seidl, W., 2000. Application of a multiscale, coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. Atmospheric Environment 34, 1435-1453.
- Gross, A., Stockwell W.R., 2003. Comparison of the EMEP, RADM2 and RACM Mechanisms. Journal of Atmospheric Chemistry 44, 151-170.
- Hesstvedt, E., Hov, Ø., Isaksen, I.S.A., 1978. Quasi-steady-state approximation in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. International Journal of Chemistry Kinetics 10, 971-994.
- Jacobson, M.Z., Lu, R. Turco, R.P., Toon, O.B., 1996. Development and application of new air pollution modeling system Part I : Gas phase simulations. Atmospheric Environment 30, 1939-1963.
- Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling M.J., 1997. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development. Atmospheric Environment 31, 81-104.
- Jimenez, P., Baldasano, J.M., Dabdub D., 2003. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. Atmospheric Environment 37, 4179-4194.
- Joseph, J.H., Wiscomb,e W.J., Weinman J.A., 1976. The delta-eddington approximation for radiative flux transfer. Journal of Atmospheric Sciences 33, 2452-2459.
- Kuhn, M., Builtjes, P.J.H., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W.R., Andersson-Sköld, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, Ø., Kirchner, F., Makar P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M., Ruhnke, R., Strand, A.,

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

- Vogel, B., Vogel, H., 1998. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment* 32, 693-709.
- Lyons, A.W., Tremback, C.J., Pielke R.A., 1995. Applications of the regional atmospheric systems (RAMS) to provide input to photochemical grid models for the lake Michigan ozone study (LMOS). *Journal of Applied Meteorology* 34, 1762-1785.
- Madronich, S., Flocke, S., 1997. Theoretical estimation of biologically effective UV radiation at the Earth's surface, in: Zerefos C.S. and Bais A.F, (Eds.), *Solar Ultraviolet Radiation - Modeling, Measurements & Effects*, NATO ASI Series I: Global Environmental Change, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 52, pp. 23-48.
- Millan, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G., 1997. Photooxidant dynamics in the smtag307 Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.
- Minvielle, F., Cautenet, G., Lasserre, F., Foret, G., Cautenet, S., Léon, J.-F., Andreae, M.O., Mayol-Bracero, O.L., Gabriel, R., Chazette, P., Roca, R., 2004. Modelling the transport of aerosols during INDOEX 1999 and comparison with experimental data. Part 2: Continental aerosols and their optical depth. *Atmospheric Environment* 38, 1823-1837.
- Müller, J.F., Brasseur G., 1995. IMAGE: A three-dimensionnal chemical transport model of the global troposphere. *Journal of Geophysical Research* 100, 16445-16490.
- Orlanski, I., 1975. A rational subdivision of scales for atmospheric processes. *Bulletin of American Society* 56, 527-530.
- Poppe, D., Andersson-Sköld, Y., Baart, A., Builtjes, P.J.H., Das, M., Fiedler, F., Hov, Ø., Kirchner, F., Kuhn, M., Makar, P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M., Ruhnke, R., Simpson, D., Stockwell, W.R., Strand, A., Vogel, B., Vogel H., 1996. Gas-phase reactions in atmospheric chemistry and transport models: A model intercomparison, in: EUROTRAC Special Publication, International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen.
- Poulet, D, S. Cautenet, S., Aumont, B., Forêt, G., Lafont D., Chemical impact of the bush fires emissions, in Central Africa. In revision to *Journal of Geophysical Research*.
- Russell, A., Dennis R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric Environment* 34, 2283-2324.

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

- Saylor, R.D., Ford G.D., 1995. On the comparison of numerical methods for the integration of kinetic equations in atmospheric chemistry and transport model. *Atmospheric Environment* 29, 2585-2593.
- Seaman, N.L., 2000. Meteorological modeling for air quality assessments. *Atmospheric Environment* 34, 2231-2259.
- Shieh, D. S.-S., Chang, Y., Carmichael, G. R., 1988. The evaluation of numerical techniques for solution of stiff ordinary differential equations arising from chemical kinetic problems. *Environment Software* 3, 28-38.
- Simpson, D., Olendrzynski, K., Semb, A., Støren, E., Unger S., 1997. Photochemical Oxidant Modelling in Europe : Multi-annual Modelling and Source-receptor Relationships, in: EMEP MSC-W Report 3/97, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Stockwell, W.R., 1986. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmospheric Environment* 20, 1615-1632.
- Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S., Tang X., 1990. The second generation regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research* 95, 16343-16367.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn M., 1997. A new mechanism for regional chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research* 102, 25847-25879.
- Stull, R.B., 1988. An introduction to boundary layer meteorology, Kluwer Academic, Boston.
- Taghavi, M, Cautenet, S., Foret, G., 2004. Simulation of ozone production in a complex circulation region with nested grids. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 825-838.
- Taghavi, M., Cautenet, S., Arteta J., 2005. Impact of an high resolution emission inventory on modeling accuracy. *Atmospheric Research (Special issue ESCOMPTE)* 74, 65-88.
- Taghavi M., Arteta J., Cautenet S., 2006. Numerical simulation of complex sea-breeze circulations during ESCOMPTE campaign: Impact of Rhone and Durance valleys. In revision to *Boundary Layer*.
- Wesely, M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment* 23, 1293-1304.
- Wesely, M.L., Hicks, B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment* 34, 2261-2282.
- Wiscombe, W. J., 1997. The delta - m method; Rapid yet accurate radiative flux calculations for strongly asymmetric phase functions. *Journal of Atmospheric Science* 34, 1408.

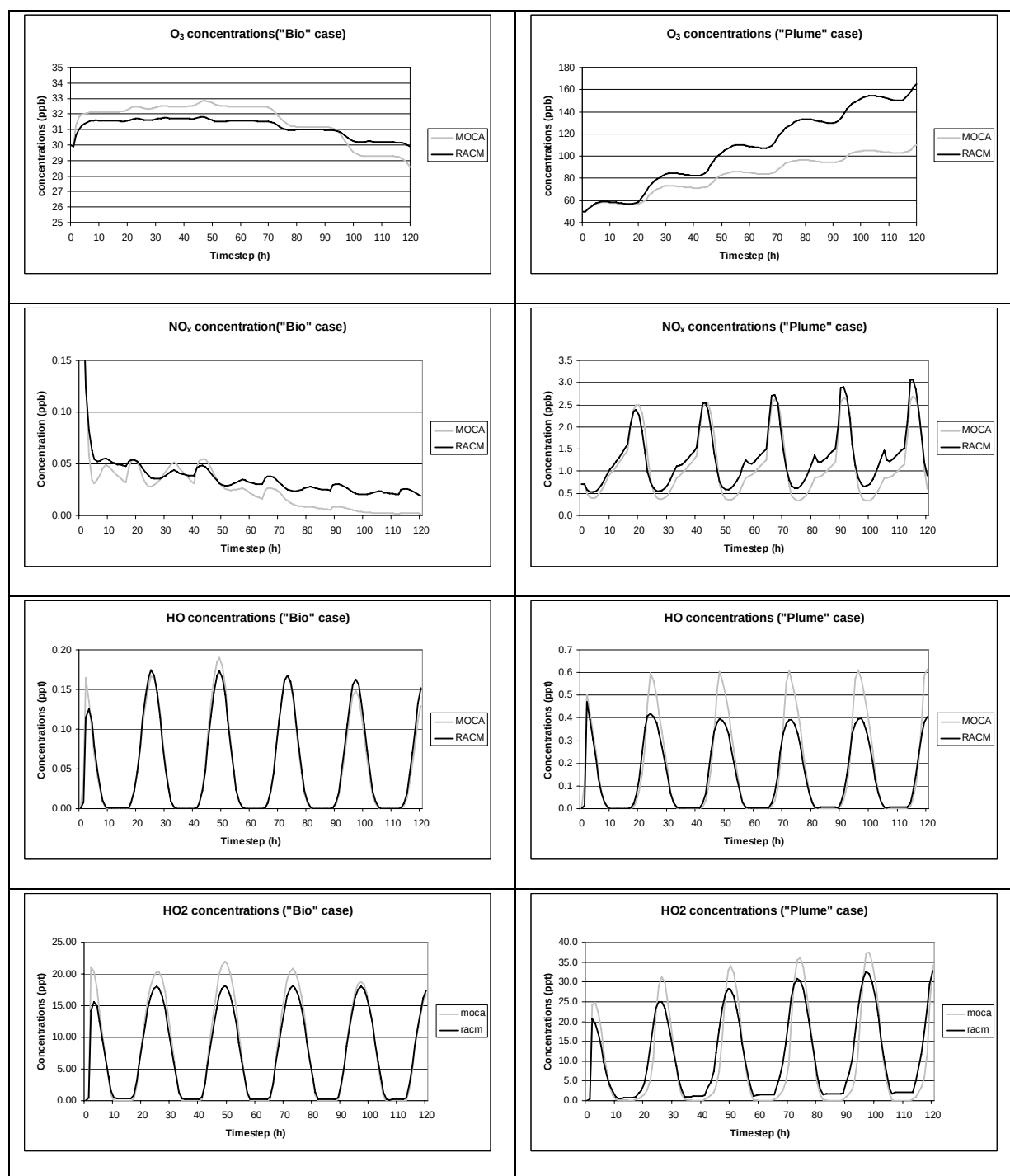


Figure 1 : Results of 0D simulation from the « bio » case on the left, and from the « plume » case on the right

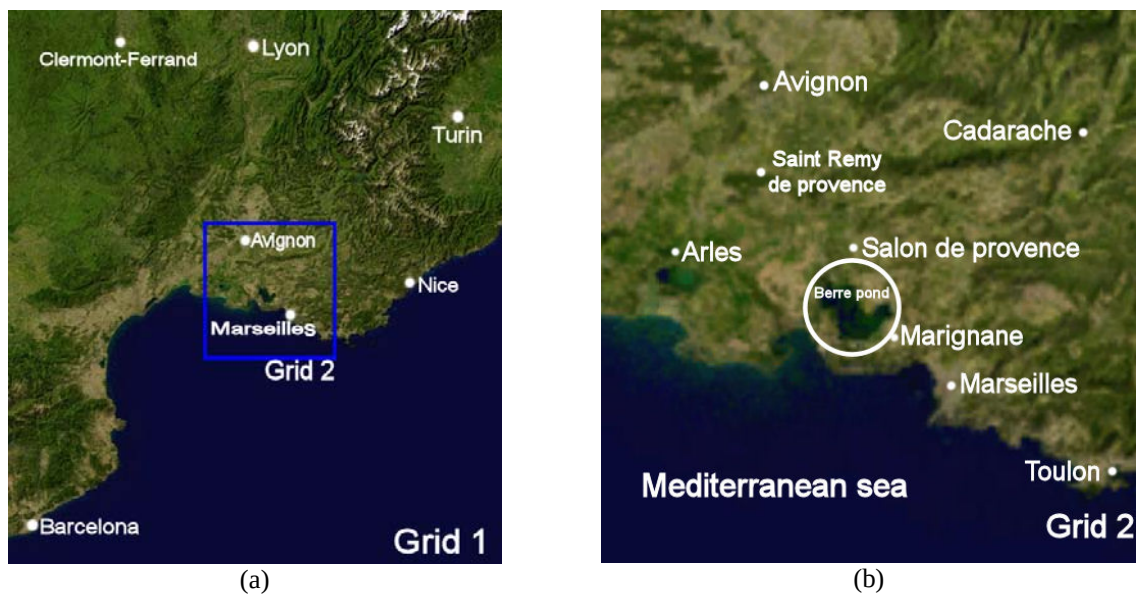


Figure 2: (a) Grid 1; (b) the nested Grid 2

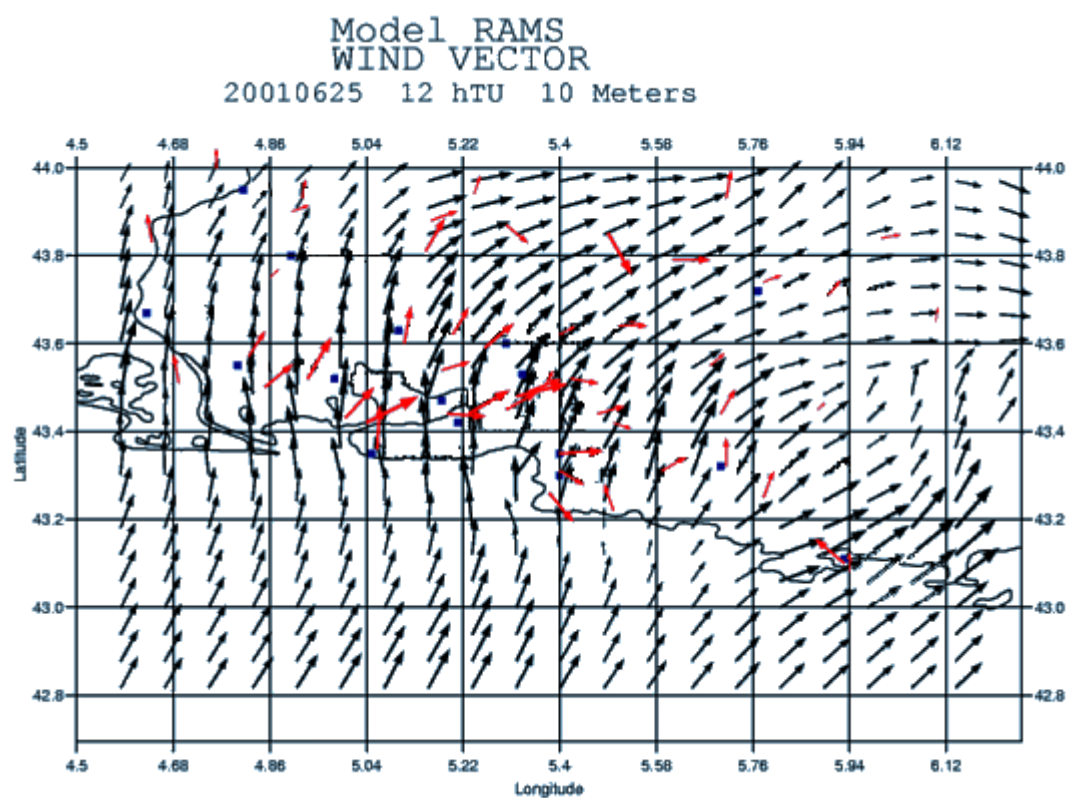


Figure 3: Wind speed and direction on the 25 June 2001 at 15:00 UTC (red arrows: measurements; dark blue: simulated values)

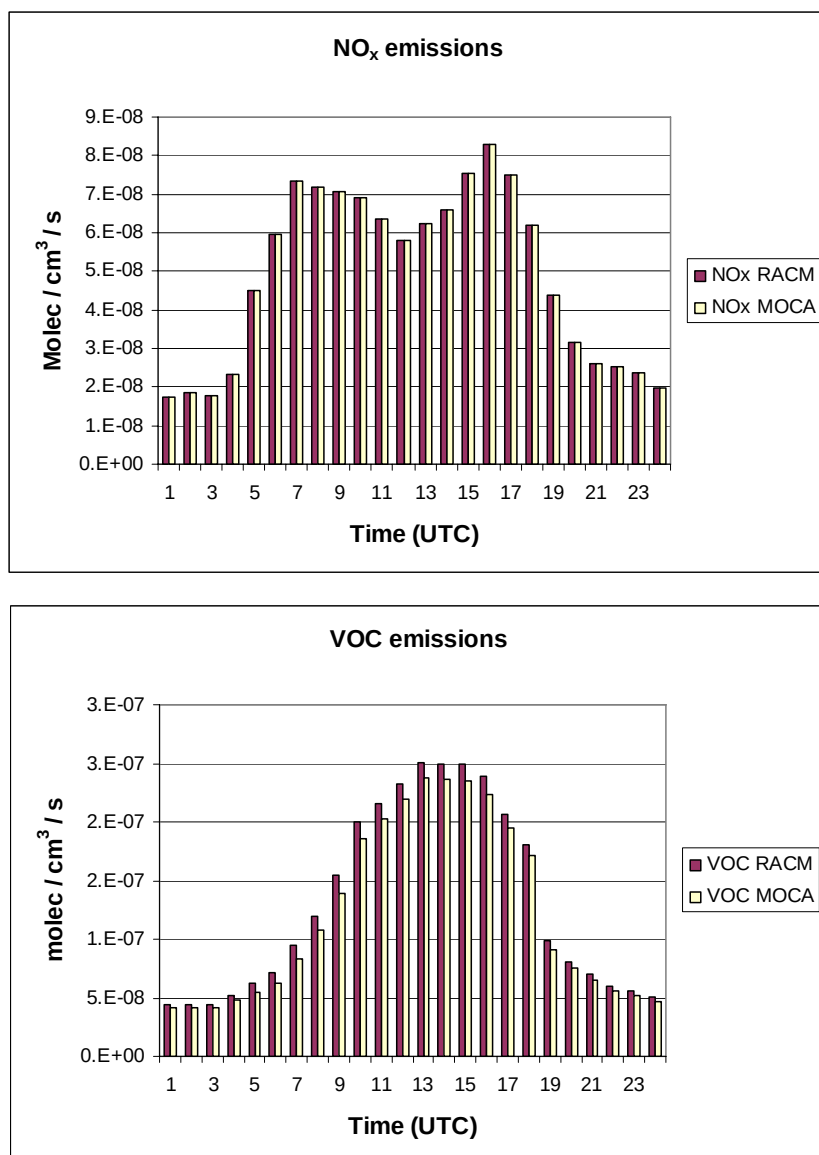


Figure 4: NO_x and VOCs emissions for the two mechanisms

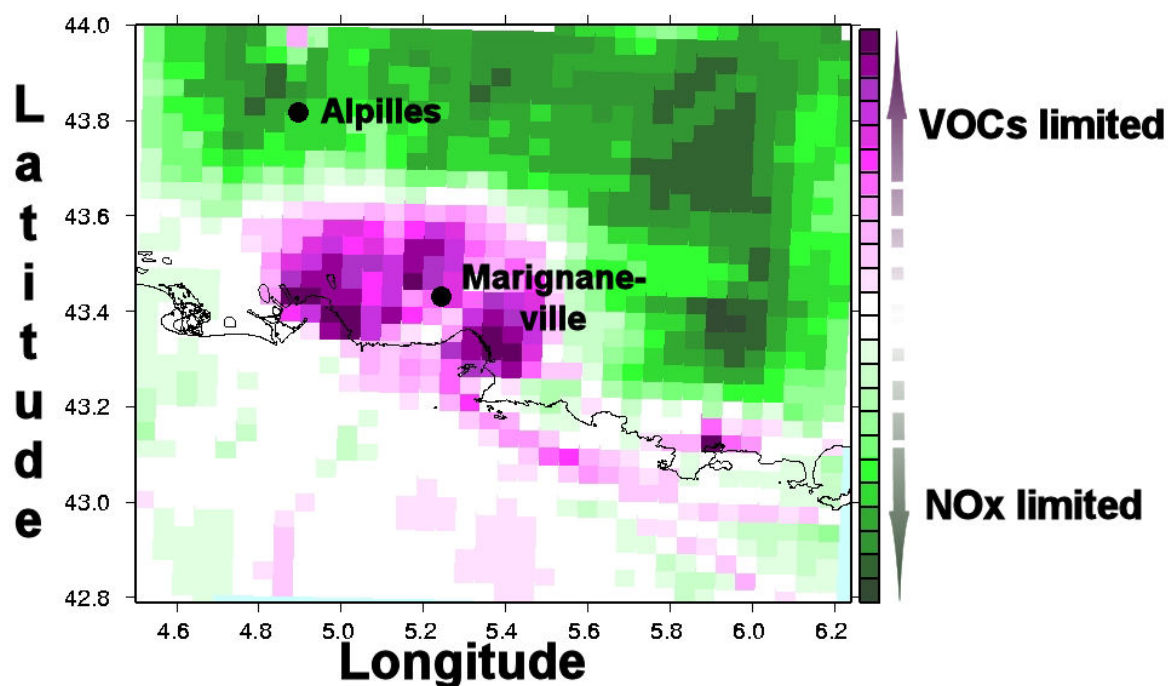
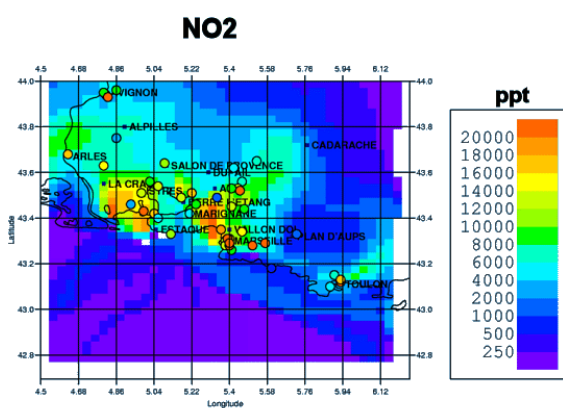


Figure 5: Distribution of the NOx limited and the VOCs limited areas over the ESCOMTE domain.

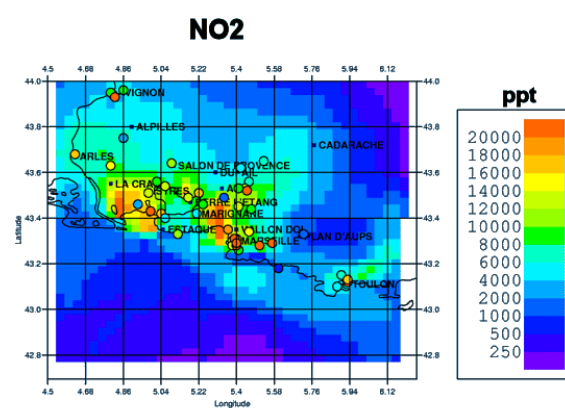
NO₂ concentration field obtained on the 25 June 2001, at 12:00 UT

CV-MOCA 2.2

RACM



(a)



(b)

Figure 6: NO₂ map on the 25 June 2001 at 12:00 UT (a): CV-MOCA2.2, (b): RACM. (The colored spots at each station represent the measurement in this place).

NO concentration field obtained on the 25 June 2001, at 12:00 UT

CV-MOCA 2.2

RACM

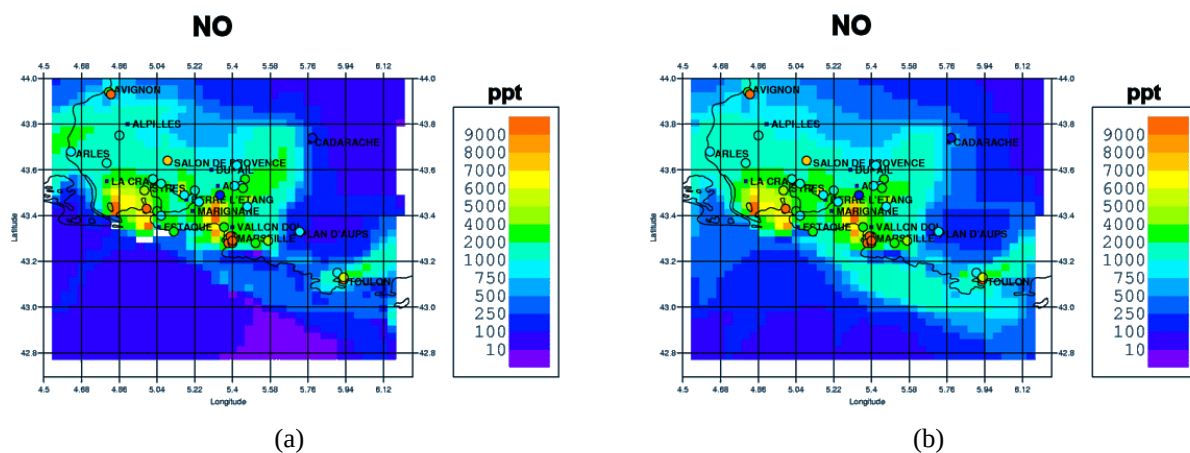


Figure 7: NO map on the 25 June 2001 at 12:00 UT (a): CV-MOCA2.2, (b): RACM. (The colored spots at each station represent the measurement in this place).

Daily evolution of NO_x concentration on the 25 June 2001

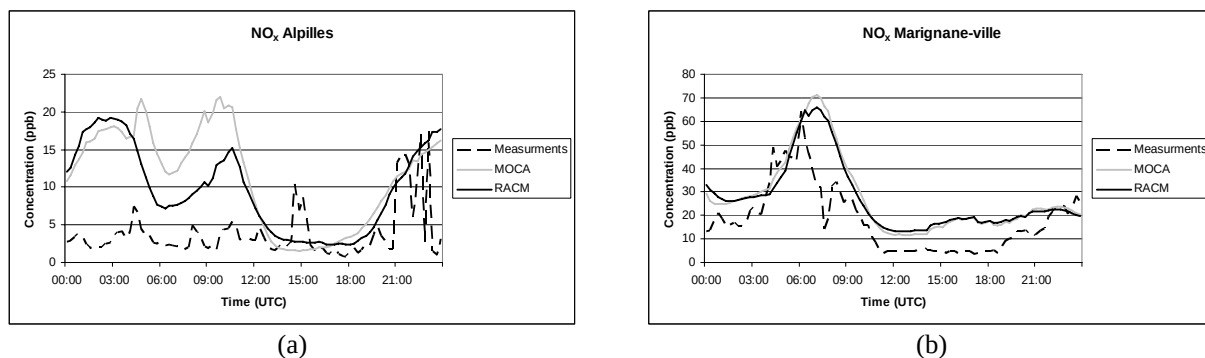


Figure 8: Time evolution of NO_x concentration on the 25 June 2001:

- (a) NO_x limited area, station: Alpilles
- (b) VOCs limited area, station: Marignane-ville

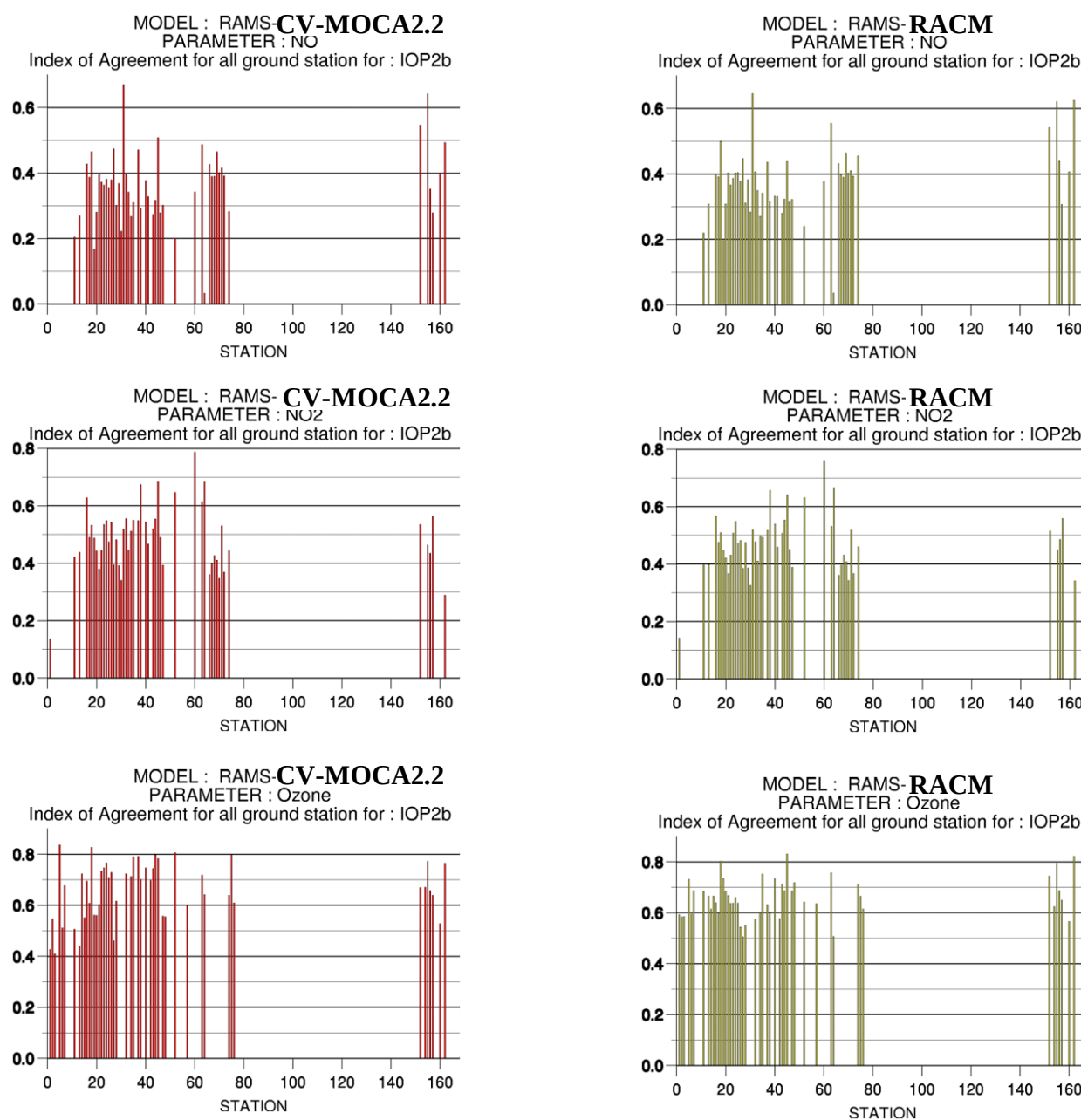


Figure 9: Index of agreement in every surface station of chemical measurements during the 3 days of IOP2b for NO, NO₂ and ozone, from both mechanisms: RACM (green), CV-MOCA2.2 (red).

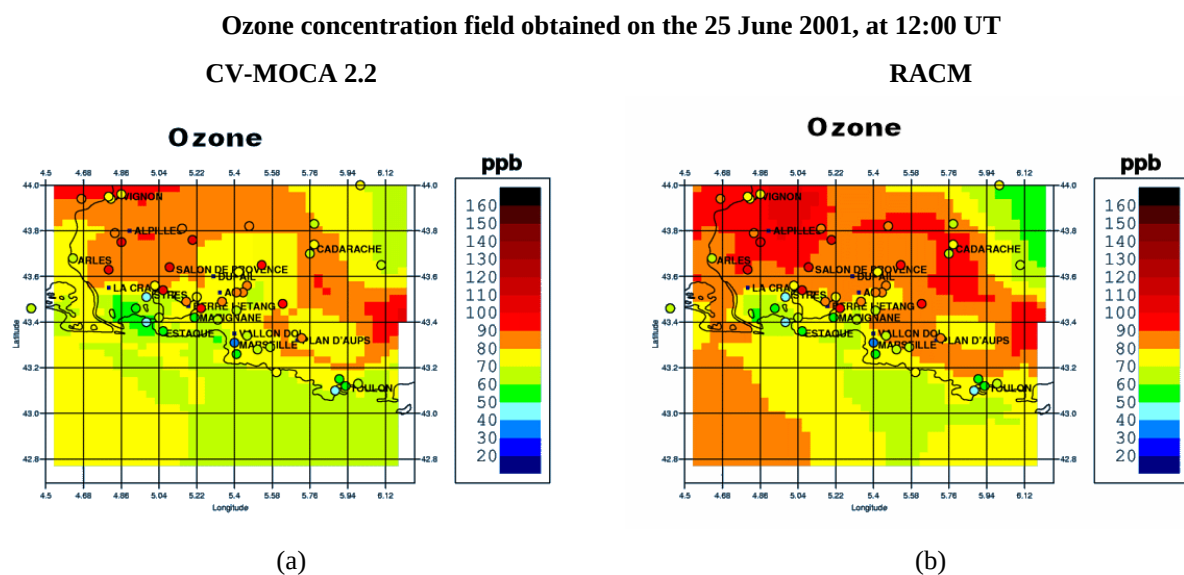


Figure 10: Ozone map on the 25 June 2001 at 12:00 UT (a): CV-MOCA2.2, (b): RACM. (The colored spots at each station represent the measurement in this place).

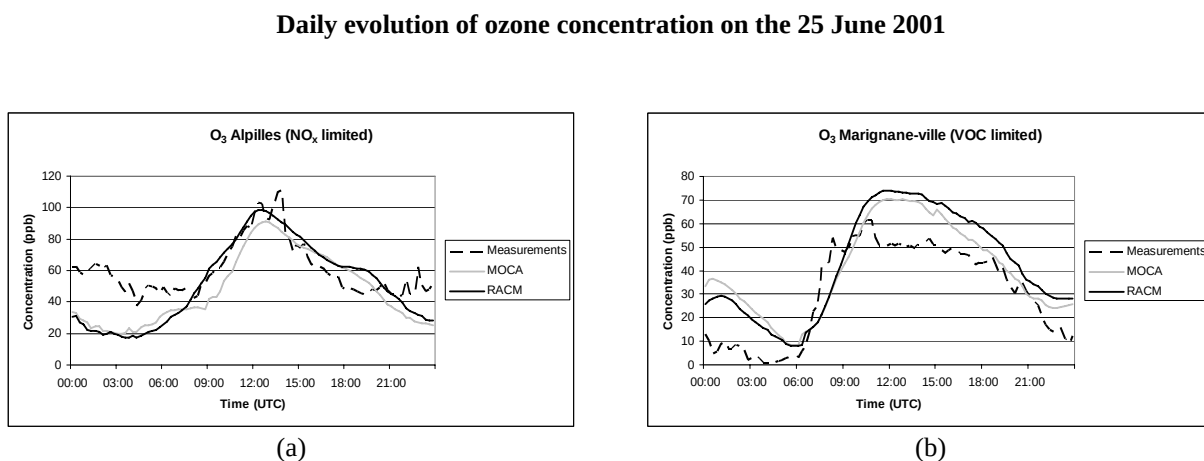
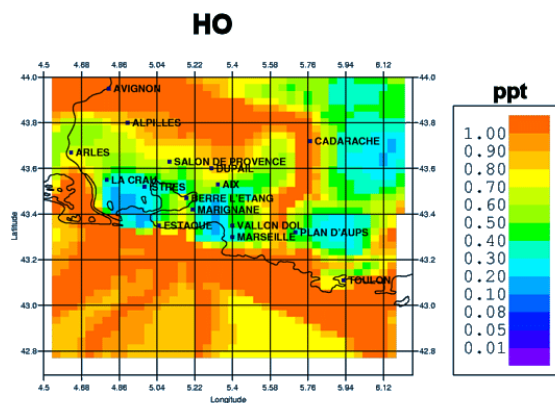


Figure 11: Time evolution of ozone concentration on the 25 June 2001:
 (a) NO_x limited area, station: Alpilles.
 (b) VOCs limited area, station: Marignane-ville.

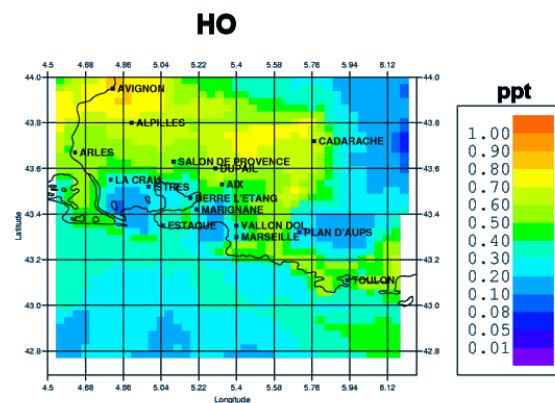
HO concentration field obtained on the 25 June 2001, at 12:00 UT

CV-MOCA 2.2

RACM



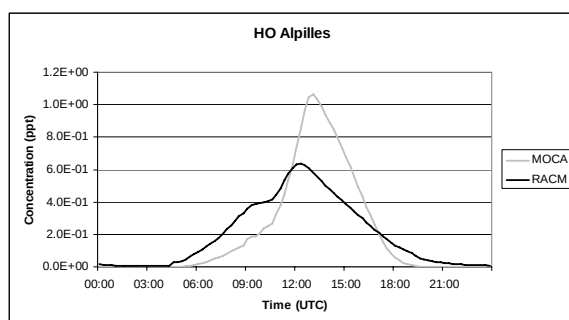
(a)



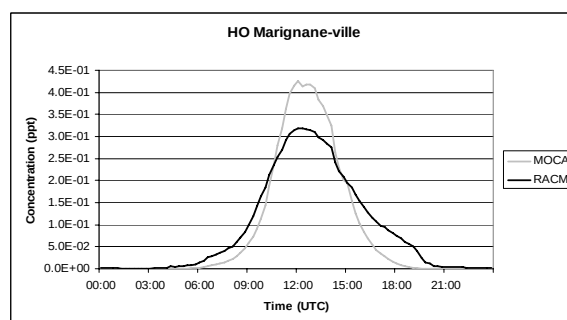
(b)

Figure 12: HO map on the 25 June 2001 at 12:00 UT (a): CV-MOCA2.2, (b): RACM.

Daily evolution of HO concentration on the 25 June 2001



(a)



(b)

Figure 13: Time evolution of HO concentration on the 25 June 2001:

(a) NO_x limited area, station: Alpilles

(b) VOCs limited area, station: Marignane-ville

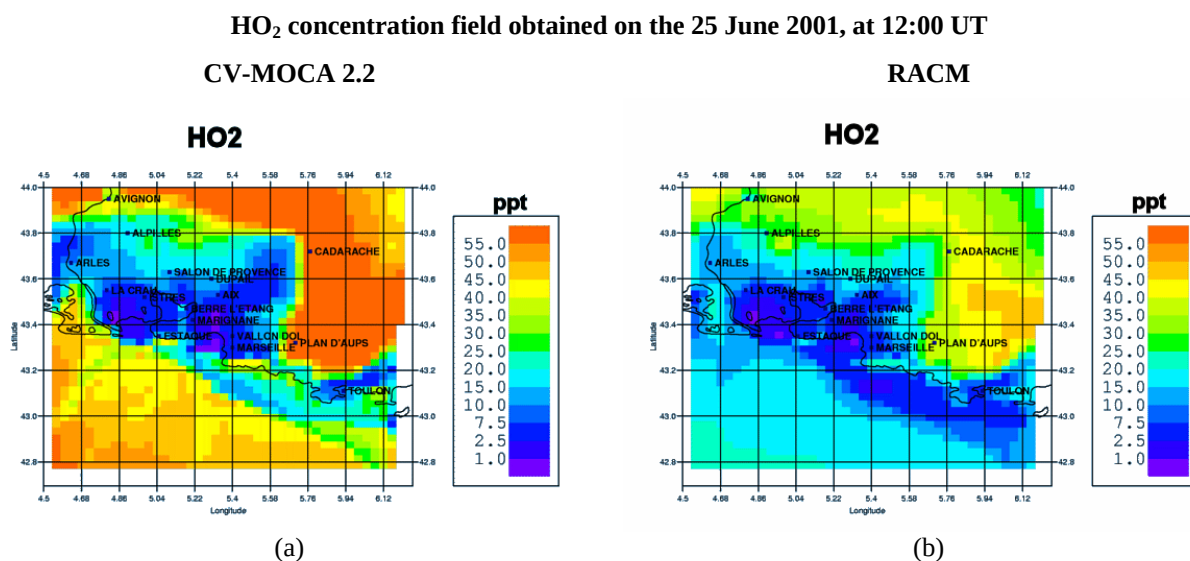


Figure 14: HO₂ map on the 25 June 2001 at 12:00 UT (a): CV-MOCA2.2, (b): RACM.

Daily evolution of HO₂ concentration on the 25 June 2001

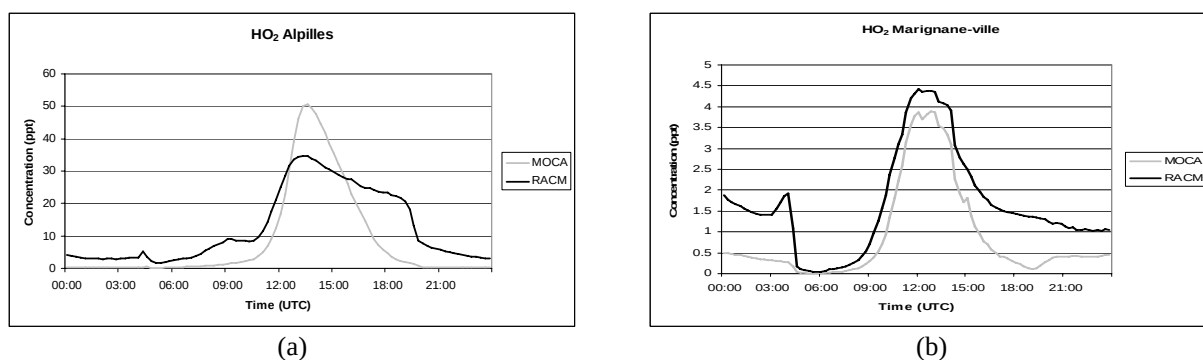


Figure 15: Time evolution of HO₂ concentration on the 25 June 2001:
 (a) NO_x limited station (Alpilles)
 (b) VOCs limited area (Marignane-ville)

Species	Diff CV-MOCA2.2/ RACM after 3 days	
	« Bio » case	« Plume » case
Ozone	+ 2.5 %	- 25 %
NO _x	- 37 %	< 10 %
HO	~ 0 %	+ 55 %
HO ₂	+ 26.5 %	- 56 %

Table 1: Relative difference between CV-MOCA 2.2 and RACM, after 3 days (0D simulations)

Species	Correlation coefficient over the whole domain		Relative Difference between CV-MOCA2.2 and RACM over the whole domain
	CV-MOCA2.2	RACM	
Ozone	0.67	0.82	- 7 %
NO ₂	0.41	0.38	- 35 %
NO	0.31	0.30	- 38 %
HO	X	X	+ 150 %
HO ₂	X	X	+ 125 %

Table 2: On the 25 June 2001 at 12:00 UT, correlation coefficient from CV-MOCA 2.2 or RACM, and relative difference between the two mechanisms, over the whole domain.

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

Annex : CV-MOCA 2.2 chemical mechanism

N°	Reactions	A	n	E
1	$O_3 + NO \Rightarrow NO_2$	1.8 E-12	0	1370
2	$O_3 + NO_2 \Rightarrow NO_3$	1.2 E-13	0	2450
3	$O_3 + OH \Rightarrow HO_2$	1.9 E-12	0	1000
4	$O_3 + HO_2 \Rightarrow OH$	1.4 E-14	0	600
5	$NO + NO_3 \Rightarrow NO_2 + NO_2$	1.8 E-11	0	-110
6	$NO + HO_2 \Rightarrow NO_2 + OH$	3.7 E-12	0	-240
7	$NO_2 + NO_3 \Rightarrow NO + NO_2$	7.2 E-14	0	1414
8	$OH + HO_2 \Rightarrow \text{nothing}$	4.8 E-11	0	-250
9	$OH + H_2O_2 \Rightarrow HO_2$	2.9 E-12	0	160
10	$HO_2 + HO_2 \Rightarrow H_2O_2$	2.2 E-13	0	-620
11	$HO_2 + HO_2 + M \Rightarrow H_2O_2 + M$	1.9 E-33	0	-980
12	$NO_3 + HO_2 \Rightarrow HNO_3$	9.2 E-13	0	0
13	$NO_3 + HO_2 \Rightarrow OH + NO_2$	3.6 E-12	0	0
14	$NO + NO + M \Rightarrow NO_2 + NO_2 + M$	6.93E-40	0	-530
15	$OH + HNO_4 \Rightarrow NO_2$	1.5 E-12	0	-360
16	$OH + CO \Rightarrow HO_2$	1.5 E-13	0	0
17	$OH + CO + M \Rightarrow HO_2 + M$	3.66E-33	0	0
18	$NO + OH (+ M) \Rightarrow HONO (+ M)$	Falloff		
19	$NO_2 + OH (+ M) \Rightarrow HNO_3 (+ M)$	Falloff		
20	$NO_2 + HO_2 (+ M) \Rightarrow HNO_4 (+ M)$	Falloff		
21	$HNO_4 (+ M) \Rightarrow NO_2 + HO_2 (+ M)$	Falloff		
22	$NO_2 + NO_3 (+ M) \Rightarrow N_2O_5 (+ M)$	Falloff		
23	$N_2O_5 (+ M) \Rightarrow NO_2 + NO_3 (+ M)$	Falloff		
24	$OH + SO_2 (+ M) \Rightarrow HO_2 + H_2SO_4 (+ M)$	Falloff		
25	$HO_2 + HO_2 \Rightarrow H_2O_2$	Special		
26	$N_2O_5 \Rightarrow 2HNO_3$	Special		
27	$O_3 + h\nu \Rightarrow 2OH$	Photolyse		
28	$O_3OLSB \Rightarrow \text{nothing}$	Special		
29	$NO_2 + h\nu \Rightarrow NO + O_3$	Photolyse		
30	$H_2O_2 + h\nu \Rightarrow OH + OH$	Photolyse		
31	$NO_3 + h\nu \Rightarrow NO$	Photolyse		
32	$NO_3 + h\nu \Rightarrow NO_2 + O_3$	Photolyse		
33	$HONO + h\nu \Rightarrow NO + OH$	Photolyse		
34	$<RO_2> + NO \Rightarrow NO_2 + HO_2$	4.2E-12	0	-180
35	$<RO_2> + HO_2 \Rightarrow ROOH$	4.1E-13	0	-790
36	$<NONO_2> + NO \Rightarrow NO_2$	4.2E-12	0	-180
37	$<NONO_2> + HO_2 \Rightarrow ROOH$	4.1E-13	0	-790
38	$OH + HCHO \Rightarrow HO_2 + CO$	1.25E-17	2	-648
39	$OH + CH_3CHO \Rightarrow CH_3COO_2$	5.55E-12	0	-311
40	$CH_3COO_2 + NO \Rightarrow NO_2 + HCHO + <RO_2>$	2.0E-11	0	0
41	$HO_2 + CH_3COO_2 \Rightarrow 0.3 O_3 + 0.7 ROOOH$	4.3E-13	0	-1040
42	$C_2H_5CHO + OH \Rightarrow C_2H_5COO_2$	8.5E-12	0	-252
43	$C_2H_5COO_2 + NO \Rightarrow NO_2 + CH_3CHO + <RO_2>$	2.0E-11	0	0
44	$C_2H_5COO_2 + HO_2 \Rightarrow 0.3 O_3 + 0.7 ROOOH$	4.3E-13	0	-1040
45	$C_2H_5COO_2 + NO_2 \Rightarrow PPN$	8.4E-12	0	0
46	$PPN \Rightarrow C_2H_5COO_2 + NO_2$	1.6E17	0	14073
47	$O_3OLSB + SO_2 \Rightarrow H_2SO_4$	1.0E-13	0	0
48	$ROOH + OH \Rightarrow OH$	1.0E-12	0	-190
49	$ROOH + OH \Rightarrow <RO_2>$	1.9E-12	0	-190
50	$CH_3COO_2 + NO_2 (+M) \Rightarrow PAN (+M)$	Fallof		

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

51	PAN (+M) => CH ₃ COO ₂ + NO ₂ (+M)	Falloff		
52	HCHO + hν => 2HO ₂ + CO	Photolyse		
53	HCHO + hν => CO	Photolyse		
54	CH ₃ CHO + hν => HCHO + <RO ₂ > + HO ₂ + CO	Photolyse		
55	C ₂ H ₅ CHO + hν => CH ₃ CHO + <RO ₂ > + HO ₂ + CO	Photolyse		
56	ROOH + hν => HO ₂ + OH	Photolyse		
57	C ₃ H ₆ + OH => CH ₃ CHO + HCHO + <RO ₂ >	4.85E-12	0	-504
58	ISOP + OH => HCHO + C ₂ H ₅ CHO + <RO ₂ >	2.54E-11	0	-410
59	ISOP + O ₃ => 0.5 HCHO + 0.5 C ₂ H ₅ CHO + 0.275 O ₃ OLSB + 0.4 CO + 0.28 HO ₂ + 0.34 CH ₃ CHO + 0.07 C ₂ H ₆ + 0.15 OH + 0.31 <RO ₂ >	1.23E-14	0	2013
60	ISOP + NO ₃ => HCHO + C ₂ H ₅ CHO + NO ₂ + <NONO ₂ >	2.54E-11	0	1080
61	O ₃ + C ₃ H ₆ => 0.53 HCHO + 0.5 CH ₃ CHO + 0.225 O ₃ OLSB + 0.28 HO ₂ + 0.4 CO + 0.31 HCHO + 0.31 <RO ₂ > + 0.07 CH ₄ + 0.15 OH	5.51E-15	0	1878
62	CH ₃ OH + OH => HO ₂ + HCHO	6.39E-18	2	-148
63	C ₂ H ₅ OH + OH => HO ₂ + CH ₃ CHO	6.18E-18	2	-532
64	C ₂ H ₆ + OH => CH ₃ CHO + <RO ₂ >	4.85E-12	0	-504
65	C ₂ H ₄ + O ₃ => HCHO + 0.37 O ₃ OLSB + 0.44 CO + 0.12 HO ₂	9.14E-15	0	2580
66	C ₂ H ₄ + OH => a ₁ HCHO + a ₂ CH ₃ CHO + <RO ₂ > where stoichiometric coefficients a ₁ et a ₂ dependant on temperature.	1.96E-12	0	-438

where <NONO₂> is an operator of conversion between NO and NO₂ and <RO₂> an operator of conversion between NO and NO₂ and production of HO₂

Reaction coefficients dependant on temperature are defined by:

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E}{T}\right)$$

Falloff reaction coefficients are defined by:

$$k(T, M) = \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0}{k_\infty} M} F_c \left[1 + \log^2 \left(\frac{k_0}{k_\infty} \right) \right]^{-1}$$

N°	k ₀	k _∞	F _c
18	7.4E-31(T/300) ^{-2.4}	3.2E-11	exp(-T/1300)
19	2.6E-30(T/300) ^{-2.9}	6.0E-11	0.43
20	1.8E-31(T/300) ^{-3.2}	4.7E-12	0.6
21	5.0E-6exp(-10000/T)	2.6E-15exp(-10900/T)	0.6
22	2.7E-30(T/300) ^{-3.4}	2.0E-12(T/300) ^{0.2}	exp(-T/250)+exp(-1050/T)
23	2.2E-3(T/300).exp(-11080/T)	9.7E14(T/300) ^{0.1} .exp(-11080/T)	exp(-T/250)+exp(-1050/T)
24	4.0E-31(T/300) ^{-3.3}	2.0E-12	0.45
50	2.7E-28(T/300) ^{-7.1}	1.2E-11(T/300) ^{-0.9}	0.3
51	4.9E-3exp(-12100/T)	4.0E+16exp(-13600/T)	0.3

Special reactions have k constant defined by:

N°	k
25	3.1E-34exp(2820/T)+2.7E-54exp(3180/T)[M]
26	2.00E-21
27	K=J(O ₃).a Where: a =VH ₂ O/(VH ₂ O+VN ₂ +VO ₂)

Chapitre IV : Comparaison de deux mécanismes de chimie atmosphérique

	With: $V_{H_2O}=2.2E-10.[H_2O]$ $VO_2= 3.E-11 \exp(70/T).[O_2]$ $VN_2= 1.8E-11 \exp(110/T).[N_2]$
--	---

Conclusion

Dans cette étude, nous avons comparé deux mécanismes de chimie gazeuse atmosphérique dans une simulation méso-échelle, en utilisant les mêmes paramétrisations météorologiques et chimiques. Le but était de déterminer si un mécanisme détaillé (RACM), donc lourd matériellement à mettre en œuvre et demandant un important temps CPU, était vraiment nécessaire pour les simulations de qualité de l'air, par rapport à un mécanisme simplifié et plus rapide (MOCA). Pour cela, les résultats des simulations ont été comparés aux mesures de la campagne ESCOMPTE.

Cette étude nous a permis de voir que la redistribution spatiale des polluants et l'évolution de leurs concentrations avaient des comportements extrêmement proches, quel que soit le mécanisme utilisé. Nous avons aussi montré que la dynamique dirigeait plus la localisation et la forme des panaches de pollution que le mécanisme chimique lui-même.

De plus, nous avons montré qu'en modélisation tridimensionnelle, les différences de concentrations d'ozone et de NO_x entre les 2 mécanismes sont bien plus faibles (~10%) que celles prédites en 0D. La encore on relève la signature de la dynamique. A l'inverse, les différences de concentrations pour les radicaux sont largement plus élevées (jusqu'à 150% de différence).

Enfin, nous avons mis en évidence que la gestion simplifiée de la chimie des COV incluse dans MOCA pénalisait ce dernier par rapport à RACM dans les régimes chimiques à NO_x limités. Les pics de pollution, principalement d'ozone, sont certes bien simulés spatialement et temporellement, mais avec des concentrations légèrement trop faibles. Il est donc clair que le mécanisme simplifié MOCA, bien que produisant des résultats en bon accord avec les mesures, doit être réservé à des cas d'études nécessitant un couplage « online » (développement nuageux, panaches d'aérosols), et donc des temps de calcul importants, ou pour des études de scénarios de réduction des émissions. Dans une optique de prévision de pic de pollution, nécessitant des résultats extrêmement précis pour être confrontés à des réglementations gouvernementales, un mécanisme plus détaillé, tel que RACM, est nécessaire. Pour réduire le temps de calcul, ce dernier pourra être utilisé en « offline ».

L'exercice de modélisation ESCOMPTE

Le premier test concret de l'efficacité des nouvelles paramétrisations ajoutées à RAMS-Chimie a été réalisé au sein de l'exercice ESCOMPTE de modélisation. Grâce à celui-ci, RAMS-Chimie a pu être confronté premièrement aux mesures réalisées durant la campagne de terrain ESCOMPTE, mais aussi à d'autres modèles méso échelle de transport-chimie. Nous avons pu évaluer les capacités de RAMS-Chimie à simuler des épisodes de pollution en comparaison à d'autres modèles de même type. Dans ce chapitre, nous allons premièrement définir le cadre de travail imposé pour l'exercice d'intercomparaison, puis présenter les résultats obtenus par RAMS-Chimie lors de la simulation de la Période d'Observation Intense n° 3, période la plus intéressante, mais qui a été la plus difficile à simuler. Enfin, nous tenterons de mettre en lumière la position que tient RAMS-Chimie parmi les autres modèles ayant participé à cet exercice.

V.1) Le cadre de l'exercice

V.1.1) Le but de l'exercice

Le but de l'exercice de modélisation est une évaluation des capacités de plusieurs modèles de transport-chimie (CTM) indépendamment de leurs différentes paramétrisations. Il vise d'une part à qualifier non seulement les champs chimiques, mais aussi tous les paramètres météorologiques issus des modèles. Cependant, une telle intercomparaison nécessitant un nombre très important de mesures, ainsi que beaucoup de temps, seuls les facteurs influençant directement la photochimie ont été analysés. Toute cette étude a été réalisée grâce aux très nombreuses mesures effectuées durant la campagne de terrain ESCOMPTE, tant au niveau du sol qu'en altitude, notamment avec les profils obtenus par les lidars et les mesures aéroportées. De tels profils verticaux sont notamment très utiles pour aider à mieux représenter la moyenne troposphère, ainsi que ses interactions avec la haute troposphère, dans les modèles régionaux.

D'autre part, cet exercice a pour objectif d'aider à mieux contraindre les modèles de photochimie, et plus particulièrement le cycle photochimique de l'ozone et ses précurseurs (NO_x , COV, ...). Cette partie s'est décomposée en plusieurs études interdépendantes. Une attention particulière a été apportée aux émissions, principalement de NO_x et COV anthropiques et biogéniques, dont l'impact est extrêmement important dans les simulations de chimie atmosphérique, comme l'ont montré Taghavi et al. (2004, 2005). Enfin, naturellement, l'étude s'est concentrée sur le but de celle-ci, à savoir la compréhension de la photochimie de l'ozone. Cela a été naturellement réalisé par la comparaison des mesures disponibles aux champs de polluants secondaires (O_3 , HNO_3 , HONO, RO_2 , ...) et des espèces oxydantes,

simulés par les modèles. Finalement, un certain nombre de rapports révélateurs du type de régime rencontré (NO_x/COV, ozone/NO_z, ...) ont été analysés.

V.1.2) Les différents modèles

Afin que cet exercice de modélisation puisse donner des résultats objectifs, il est nécessaire de regrouper un panel suffisamment large de modèles de transport-chimie. C'est en analysant les simulations de nombreux modèles, possédant des paramétrisations différentes, tant météorologiques que chimiques, que cet exercice pourra exprimer toutes ses possibilités.

En tout, 11 modèles différents ont participé à l'exercice d'intercomparaison. Parmi ces 11 modèles, on peut distinguer deux grands groupes : les modèles « online », comme le modèle RAMS-Chimie, pour lesquels les calculs dynamiques et chimiques sont réalisés simultanément, à chaque pas de temps, et les modèles « offline », pour lesquels les calculs météorologiques sont réalisés préalablement, et utilisés pour forcer le modèle de transport-chimie (CTM). De ce fait, avec les modèles « offline », un même CTM peut être forcé par différents modèles météorologiques. Ce fut le cas au sein de l'exercice, pour lequel plusieurs équipes pouvaient utiliser le même CTM, avec un pilote météorologique différent, augmentant ainsi le nombre de configuration Météo-chimie différentes à analyser, jusqu'à 14. Le tableau V.1 montre les différents modèles ayant participé à l'exercice, précisant s'il s'agit d'un modèle online ou offline, et les équipes ayant réalisé les simulations.

Nom du modèle	Type	Equipe
RAMS-Chimie	Online	Laboratoire de Météorologie Physique Clermont-Ferrand (J. Arteta et S. Cautenet)
Chimère (MM5)	Offline	Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques Créteil (F. Lasry et L. Menut)
Chimère (Aladin)	Offline	Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques Créteil (F. Lasry et L. Menut)
Azur (MM5)	Offline	Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques Créteil (F. Lasry et I. Coll)
MAPOM (MM5)	Offline	JRC Italie (S. Wagner)
MC2AQ	Online	IEES - York University (J. Struzewska)
Chimère-Acri (MM5)	Offline	ACRI-ST (B. Theodore and O. Sanchez)
Méso-NH Chimie	Online	Météo-France Toulouse (M. Covre)
UAM-Total (RAMS)	Offline	Numtech / Total Clermont-Ferrand / (E. Buisson et O. Duclaux)
Polair (RAMS)	Offline	ENPC – CEREAS (M. Taghavi et B. Sportisse)
CAMx (RAMS)	Offline	Agenzia Milanese Mobilità e Ambiente, CESI (M. Bedogni et G. Pirovano)

CAMx (Aladin)	Offline	Agenzia Milanese Mobilità e Ambiente, CESI (M. Bedogni et G. Pirovano)
T-CAM (RAMS)	Offline	D.E.A. Università di Brescia (C. Carnevale, L. Volta et V. Gabusi)
MOCAGE	Offline	Météo-France Toulouse (V-H. Peuch et A. Dufour)

Tab. V.1 : Liste et type des modèles ayant participé à l'exercice ESCOMPTE d'intercomparaison

Enfin, certains modèles ont pu fournir différents lots de données, en changeant certaines paramétrisations. C'est notamment le cas pour MOCAGE (2 lots), RAMS-UAM Total (2 lots), et RAMS-Chimie (2 lots). Les 2 lots de données de RAMS-Chimie correspondent juste à deux différents mécanismes chimiques : RACM et MOCA. Les résultats de cette étude ont fait l'objet du chapitre IV.

V.1.3) Le déroulement de l'exercice

Afin de réaliser les objectifs précédemment cités, deux types de simulations ont été définis :

- Des simulations libres : chaque groupe participant possède un choix totalement libre des paramétrisations utilisées pour traiter les processus physiques et chimiques. Chaque modèle conserve ses propres structures, résolutions et données d'entrée. La seule contrainte est d'utiliser le cadastre d'émissions ESCOMPTE (voir section V.1.4).
- Des simulations forcées : pour les modèles pouvant s'adapter à des données d'entrée qui ne leur sont pas propres (c'est principalement le cas pour les CTM offline). Il s'agit d'utiliser la même résolution horizontale (mais la résolution verticale n'est pas prescrite, en raison de la construction et de la structure des différents modèles régionaux). Les champs météorologiques et les conditions aux limites sont aussi imposés. Le but est de contraindre le plus possible, toutes les données d'entrée et les sous-parties du modèle qui ne sont pas en lien direct avec la photochimie. Une telle approche permet d'analyser comment la partie chimique de chaque modèle réagit aux mêmes données d'entrée.

Toute assimilation de données météorologiques est interdite, excepté si de telles assimilations sont nécessaires à un modèle, au vu de sa structure.

Les précédentes simulations décrites sont faites pour les 4 Périodes d'Observation Intense (POI) de la campagne ESCOMPTE, plus un jour d'équilibrage des champs :

- POI 1 : du 13/06/2001 au 15/06/2001
- POI 2a : du 20/06/2001 au 23/06/2001
- POI 2b : du 22/06/2001 au 26/06/2001
- POI 3 : du 01/07/2001 au 04/07/2001
- POI 4 : du 09/06/2001 au 13/06/2001

La comparaison et l'évaluation des modèles de transport-chimie sont réalisées sur la base de deux types de fichiers résultats :

- Des fichiers « observations » : ces fichiers sont utilisés pour comparer directement les mesures aux champs simulés. Il a été fourni un fichier ASCII pour chaque plateforme de mesures. Ces fichiers contiennent les coordonnées spatiales (longitude, latitude et

altitude) et temporelles de chaque point de mesures, et évidemment les mesures proprement dites, réalisées durant la campagne de terrain ESCOMPTE

- Des fichiers 3D : ces fichiers sont fournis pour tous les jours de POI ESCOMPTE plus un jour d'équilibrage des champs. Afin d'aider aux comparaisons et de rendre les résultats indépendants des systèmes de coordonnées utilisés par les différents modèles participants, ces fichiers sont interpolés sur une grille indépendante. Le choix de la méthode d'interpolation des résultats est laissé aux équipes. En pratique, cette grille contient 44 mailles de coté, avec une résolution de 0,04° en longitude et 0,03° en latitude (soit une résolution d'environ 3 km). Le coin Nord-est est centré en 43.985°N, 4.52°E. En vertical, elle compte 10 niveaux allant de 10 m à 6 km (10, 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000). Les sorties sont fixées toutes les 3 heures environ (0, 6, 9, 12, 15, 18 h TU). Ces fichiers contiennent les paramètres suivants :

Champs météorologiques	Champs chimiques
Pression	Ozone
	Monoxyde et dioxyde d'azote
	Monoxyde de carbone
	Total des hydrocarbures anthropiques
Vitesse du vent (u, v et w)	Total des hydrocarbures biogéniques
	H ₂ O ₂
	HO
	Somme des radicaux peroxydes (RO ₂)
Température	HNO ₃
	Somme des espèces azotées (NO _y)
	Somme des alcanes (sans CH ₄)
	Somme des alcènes (sans isoprène et terpènes)
Humidité relative	Somme des espèces aromatiques
	Taux de photolyse du dioxyde d'azote et de l'oxygène (J(NO ₂) et J(O ^{1D}))
	Vitesse de dépôt de l'ozone
	Production photochimique de l'ozone

Tab. V.2 : Liste des paramètres météorologiques et chimiques demandés dans les fichiers 3D

Grâce à ces 2 types de fichiers, chaque modèle indiquait chaque jour, les points de comparaison suivant :

- 78 stations au sol (mesures tous les 1/4h)
- 2 stations de radiosondage
- 3 stations lidar
- 5 vols avion
- 1 vol ULM
- 1 ballon a volume constant
- 1 champ 3D

V.1.4) Les données d'entrée

V.1.4.a) Emissions

L'objectif principal de cet exercice n'est pas de valider tel ou un tel inventaire d'émissions, mais d'évaluer la sous-partie photochimique des CTMs. Puisque les données d'émissions sont un paramètre essentiel qui influence fortement le champ simulé (Taghavi et al., 2004 ; 2005), tous les groupes participants ont employé le même inventaire régional, afin de faciliter la comparaison et de permettre une interprétation correcte des résultats. Dans le cadre du projet ESCOMPTE, un inventaire spécifique a été préparé et fourni par AIRMARAIX (réseau de qualité de l'air de la région ESCOMPTE) en collaboration avec les sociétés ARIA Technologies, MVA Consultance et ENSIACET. La méthodologie utilisée est décrite dans un rapport téléchargeable sur le site ftp d'ESCOMPTE (<http://medias.obs-mip.fr/escompfe/>). Les données d'émissions peuvent également être téléchargées. Le tableau V.3 récapitule les caractéristiques principales de l'inventaire d'émissions ESCOMPTE. La classification d'utilisation des sols et les paramètres de sol ont également été fournis aux participants qui n'ont pas leur propre base de données.

Extension spatiale	140 * 140 km ²
Résolution spatiale	1 * 1 km ²
Extension temporelle	Propre à chaque jour de POI
Résolution temporelle	1 heure
Secteur d'activité	SNAP 97
Espèces inorganiques	21 composés + CO + CO ₂ + CH ₄
Composés Organiques Volatiles	126 COVs différents

Tab. V.3 : Caractéristiques principales de l'inventaire d'émissions ESCOMPTE

V.1.4.b) Conditions aux limites

Pour les modèles qui ne produisent pas leurs propres conditions aux limites (pas de grille imbriquée ou de modèle grande échelle), les conditions aux limites chimiques pouvaient être prescrites en utilisant les champs calculés par les CTMs suivants : MOCAGE de Météo-France ou CHIMERE du LMD-LISA. Ces champs ont également été employés pour les simulations forcées. Certaines espèces chimiques calculées par les modèles MOCAGE, pour la troposphère (RACM, [W.R. Stockwell et al. (1997)]) et pour la stratosphère (REPROBUS, [Lefèvre et al. (1994)]), ainsi que CHIMERE Continental (MELCHIOR, [Lattuati (1997) ; Derognat, (1998)]), étaient disponibles pour les participants, avec une résolution horaire.

V.1.4.c) Champs synoptiques

Dans le cadre des simulations forcées, les champs météorologiques synoptiques à prescrire fournis aux participants provenaient des sorties opérationnelles du modèle de prévision du temps ARPEGE/ALADIN (<http://www.cnrm.meteo.fr/aladin/>) de Météo-France. Naturellement, pour des simulations "libres", les groupes de modélisation pouvaient employer, s'ils le souhaitaient, les données de Météo-France au lieu de leurs propres champs synoptiques. La résolution spatiale d'ALADIN est d'environ 0.1° sur le domaine ESCOMPTE.

V.2) La Période d'Observation Intense 3

La POI 3 s'est déroulée du 1^{er} au 4 Juillet 2001. L'intérêt particulier de cette période pour l'exercice d'intercomparaison réside dans le fait que les mesures effectuées durant celle-ci n'ont pas été communiquées. Ainsi, toutes les équipes ont réalisé leurs simulations « en aveugle », sans aucune possibilité de contraindre finement leur modèle et ainsi d'améliorer les résultats obtenus. Bien évidemment, les mesures ont été rendues publiques pour permettre d'analyser les simulations, une fois l'exercice terminé. Il est bon de rappeler que les simulations forcées n'ont pas été réalisées avec le modèle RAMS-Chimie.

V.2.1) La situation météorologique

Date	Situation en altitude	Situation en Surface	Couverture nuageuse	Température	Vent
01/07/2001	Un thalweg a traversé la France, à l'arrière le flux s'est orienté au Nord Ouest avec hausse temporaire des champs de pression, pas de descente notable d'air froid dans la région.	Les pressions remontent par l'Ouest, le Mistral souffle dès le lever du jour dans la Vallée du Rhône et autour de l'étang de Berre, 15/20 kt au lever du jour, 20/25 kt en mi journée.	Ciel dégagé.	Au petit matin, les températures sont de 23 à 24° sur les zones ventées de la vallée du Rhône, de l'étang de Berre et sur le littoral. Ailleurs elles sont voisines de 19°. En cours de journée elles atteignent 29 à 31°.	Vent de Nord-Ouest 15 à 20 kt dans la Vallée du Rhône, l'Etang de Berre et le littoral. Variable et faible ailleurs.
02/07/2001	En altitude large dorsale s'étendant sur la France dirigeant un flux de secteur Nord des Alpes à la Corse.	Conditions anticycloniques sur tout le pays avec faible gradient.	Clair à peu nuageux. Beau temps anticyclonique avec grand soleil. Vers 12h des nuages bas apparaissent à l'Est du département vers Aix, Trets et sur la limite Var-Alpes-de-Haute-Provence et restent tout l'après-midi sans prendre de l'ampleur verticale.	Températures élevées (entre 30 et 34°).	Petit résidu de Mistral près du Rhône (Arles, Tarascon, Port de Bouc) 15 kt environ tombant rapidement en cours de la matinée. Ailleurs vent calme ou d'Est dominant, puis établissement de brises de Sud à Sud-ouest. Dans les basses couches, de 500m à 1500m le vent de Nord-Ouest ne persiste pas, on a même un flux d'Est à Sud-est entre ces niveaux dès 6h. Le vent au sol de Nord-Ouest tombe en cours de matinée, et une brise de Sud à Sud-Sud-ouest s'installe entre 8 et 12 kt. Dans le Var, le gradient de vent est à l'Est.

03/07/2001	En altitude large dorsale.	Baisse de champ de pression en fin de journée à l'arrivée d'une perturbation touchant la région dans la nuit.	Toujours beau temps anticyclonique avec grand soleil. Vers 12h, des cumulus au loin à l'Est vers le Var.	Au petit matin, 18 à 20° dans l'intérieur, 23 à 24° en bord de mer. L'après-midi, températures élevées (entre 28 et 32°).	En fin de nuit, vent calme ou d'Est très faible 2 à 5 kt. Vers 9h, il y a toujours très peu de vent. La brise de sud-ouest se lève ensuite (10kt environ).
04/07/2001	Minimum situé sur le golfe de Gascogne générant un flux de Sud-ouest.	Zone dépressionnaire au large de la Bretagne avec une circulation de fronts froids secondaires d'Ouest en Est.	Passages nuageux (strato-cumulus, cirrus) sur la région plus ou moins denses tout au long de la journée.	Les températures sont comprises entre 18 et 20° le matin. En cours de journée, elles atteignent 29 à 31° sauf sur le littoral où elles atteignent à peine 28°.	Le matin, le vent est variable et faible de secteur Nord-Est dominant sur l'Ouest du département, plein Nord ailleurs. Dès 06h il s'oriente au sud-est sur le littoral. A 08h, il est de secteur Sud-est 10 à 15 kt (et localement 20 kt dans le golfe de Fos notamment) en toute zone. Il se maintient ainsi tout au long de la journée.

Tab. V.4 : Récapitulatif des situations météorologiques journalières de la POI3

La POI 3 est caractérisée par des situations météorologiques différentes suivant les jours, comme le synthétise le tableau V.4, mais dont les effets en surface sont semblables.

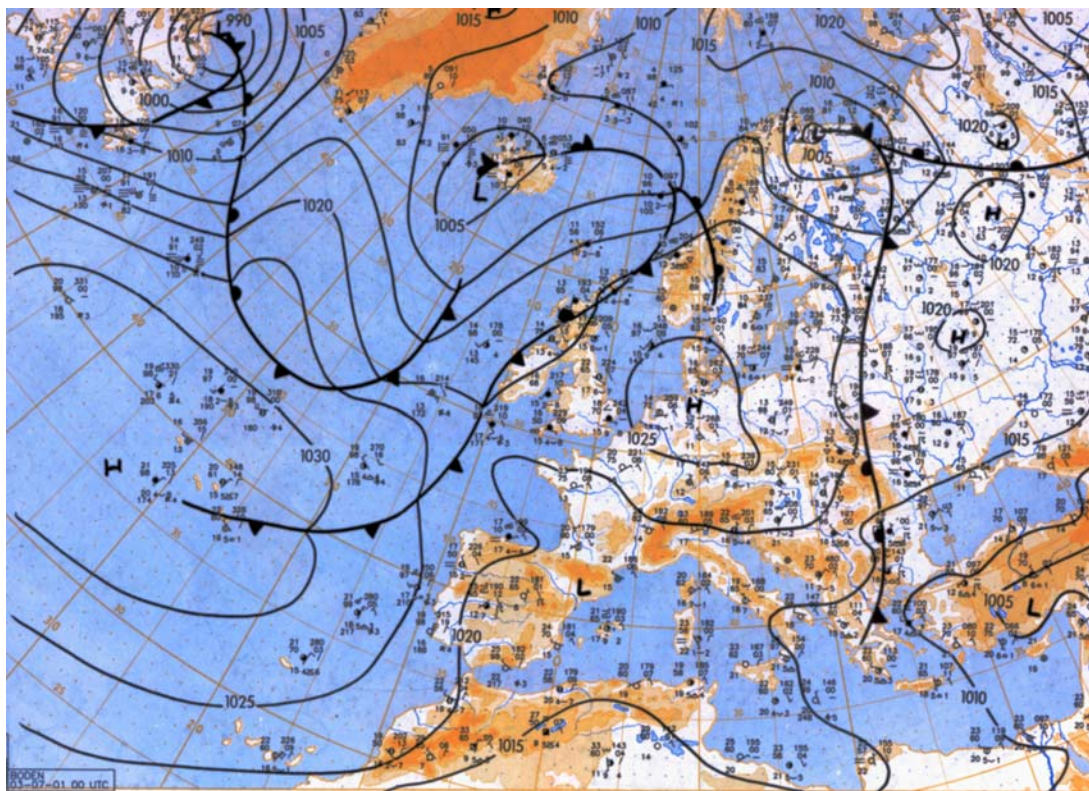


Fig. V.5 : Situation synoptique en surface, le 3 Juillet 2001, à 12h TU

Le 3 juillet 2001 est un cas typique de marais barométrique (cf. carte de la situation synoptique V.5), associé à un ciel dégagé, permettant le développement et l'établissement d'une circulation de brises sur la zone ESCOMPTE. Le vent en journée est donc de composante Sud-ouest.

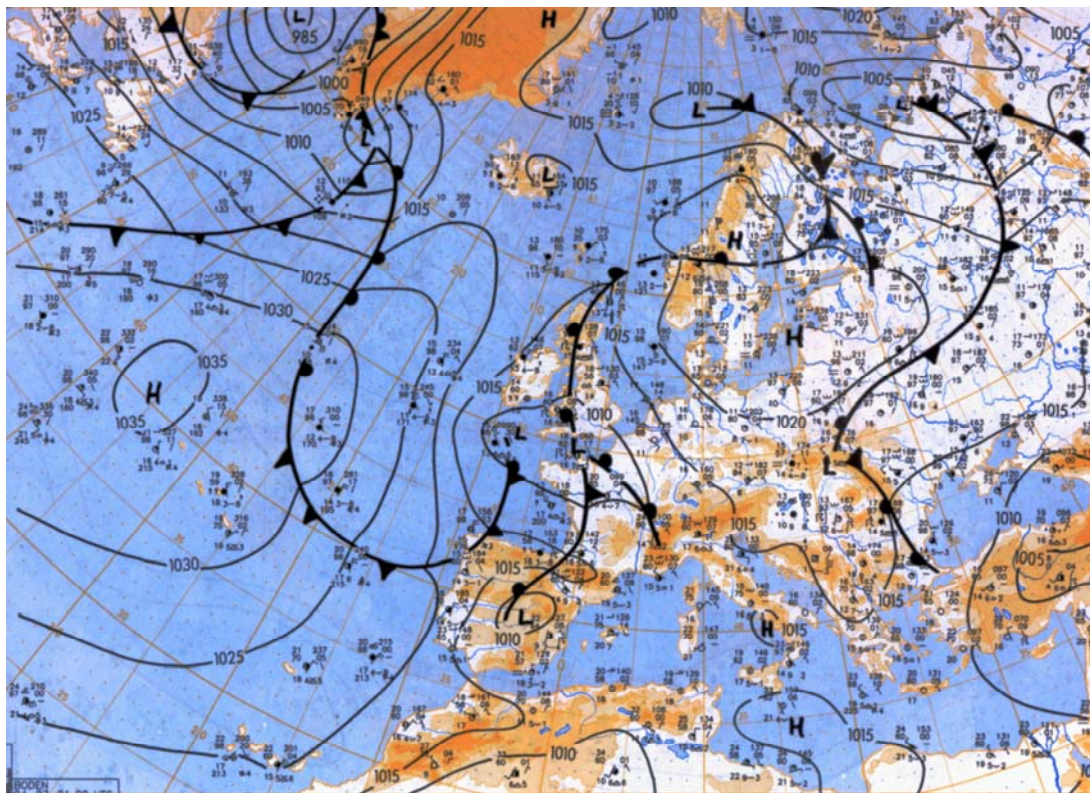


Fig. V.6 : Situation synoptique en surface, le 4 Juillet 2001, à 12h TU

La journée du 4 juillet (Figure V.6) est marquée par le passage rapide de front chaud et froid au nord de la zone ESCOMPTE. Le vent est alors de composante Sud-est, avec des vitesses semblables aux vitesses observées la veille. Les températures sont elles aussi du même ordre de grandeur.

Ces 2 journées sont intéressantes, car en surface, les caractéristiques de vent et de température générées par ces 2 situations météorologiques différentes sont assez semblables. Or, comme on va le constater, les conditions chimiques sont, elles, totalement différentes.

V.2.2) La condition chimique

Comme le montrent les cartes de maximums journaliers d'ozone (Figure. V.7), la journée du 3 juillet est marquée par des concentrations d'ozone assez fortes, sans toutefois être exceptionnelles pour la région. Les concentrations sont plus fortes dans l'arrière pays (90-100 ppb) que sur le littoral, nettoyé par les vents de brise de mer (~ 60 ppb).

A l'inverse, la journée du 4 juillet (Figure V.8) est marquée par des concentrations d'ozone relativement faibles, mais possède une répartition de pics identiques. On retrouve des valeurs plus élevées (60-70 ppb) au nord du domaine, alors que la côte est soumise à des

masses d'air propres (40-50 ppb). Là encore, le vent nettoie la côte, emportant les masses d'air polluées à l'intérieur des terres.

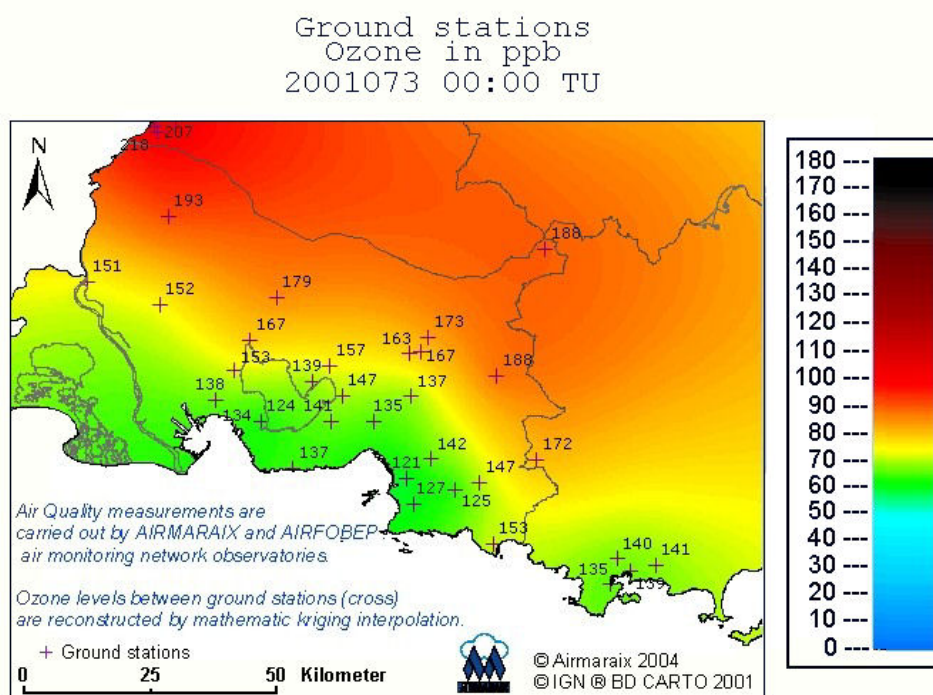


Fig. V.7 : Carte des maximums journaliers d'ozone le 3 Juillet 2001

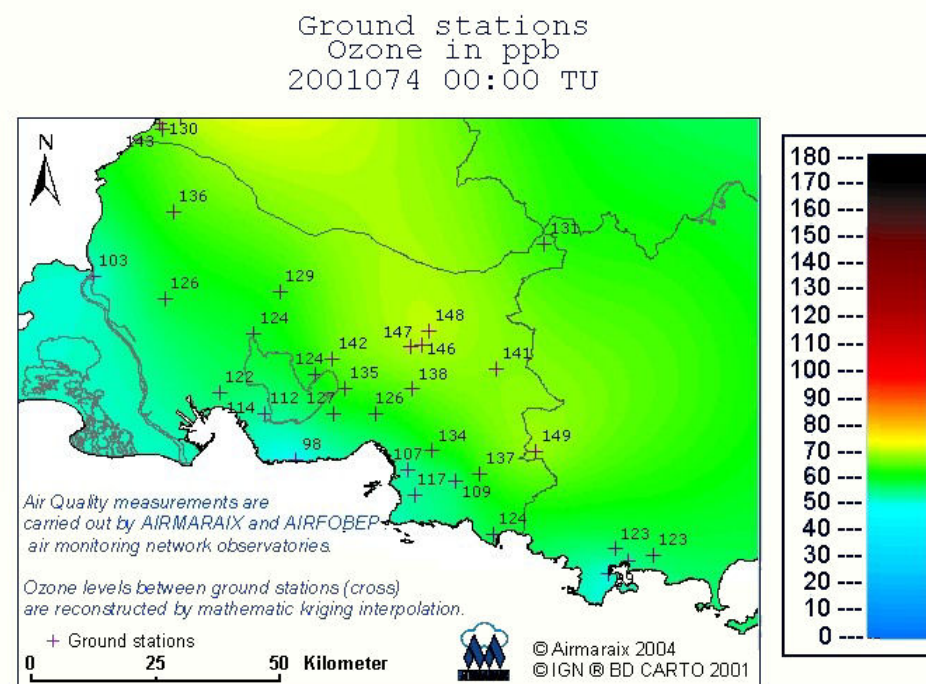


Fig. V.8 : Carte des maximums journaliers d'ozone le 3 Juillet 2001

La différence dans les concentrations d'ozone entre ces 2 journées peuvent être expliquées par 2 phénomènes : un vent légèrement plus fort le 4 juillet, mais aussi la présence de nuages de type strato-cumulus de façon intermittente au cours de cette journée.

Dans les simulations effectuées pour l'exercice d'intercomparaison, les paramétrisations nécessaires aux développements nuageux dans le modèle RAMS-Chimie n'ont pas été activées. Aucun nuage n'a donc été simulé.

V.3) Les simulations

Les paramètres de simulation retenus sont ceux présentés dans la partie II.6 de ce manuscrit. Pour le calcul des taux de photolyse, le modèle Fast-J (Wild et al., 2000) a été utilisé, ainsi que le mécanisme RACM (Stockwell et al., 1997). La simulation de cette POI débute le 1 Juillet 2001 à 00h TU et se termine le 5 Juillet 2001 à 00h TU.

V.3.1) Résultats météorologiques

V.3.1.a) Journée du 3 Juillet 2001

- *Champs de vents*

L'analyse des champs de vent de surface nous permet de voir l'importance des circulations locales, tel le Mistral, dans la région d'étude. Celles-ci sont en effet déterminantes dans la localisation des panaches de pollution (Taghavi, 2003; Corsmeier et al., 2005). Une bonne modélisation de ces circulations est donc indispensable. C'est notamment le cas des canalisations dans les vallées du Rhône et de la Durance, qui ont un impact sur les circulations de brise de mer (Bastin et al., 2005).

La figure V.9 représente le champ de vent à 10m, le 3 Juillet 2001 à 06h TU, simulé par le modèle RAMS (flèches noires), ainsi que les observations (flèches rouges). On constate que les circulations locales, et plus particulièrement les vents catabatiques en provenance de la vallée de la Durance (au nord-est), sont bien modélisés, tant en direction qu'en vitesse. Nous avons une bonne corrélation entre le modèle et les mesures, avec cependant un vent de secteur sud-est pénétrant légèrement trop à l'intérieur des terres au niveau de la Camargue.

Le 3 Juillet 2001 à 15h TU, le vent s'est orienté secteur sud-ouest, indiquant que l'on a bien affaire à l'établissement d'une brise de mer, avec pénétration sur tout le domaine simulé. Celle-ci est modélisée de façon correcte par le modèle (Figure V.10) sur tout le domaine. L'orientation des vents de secteur sud-ouest va favoriser la canalisation de ceux-ci dans la vallée de la Durance, au nord-est de la zone ESCOMPTE, et donc l'accélération de la brise de mer (Bastin et al., 2005). On remarque sur les mesures que sur l'Ouest du domaine, au nord des Alpilles, le vent s'oriente plutôt au nord, ce qui laisse supposer une canalisation dans la vallée du Rhône. Ce phénomène, traduit par un changement de direction (Nord-Est à Nord), est simulé par le modèle, mais avec une variation moins brutale que celle observée.

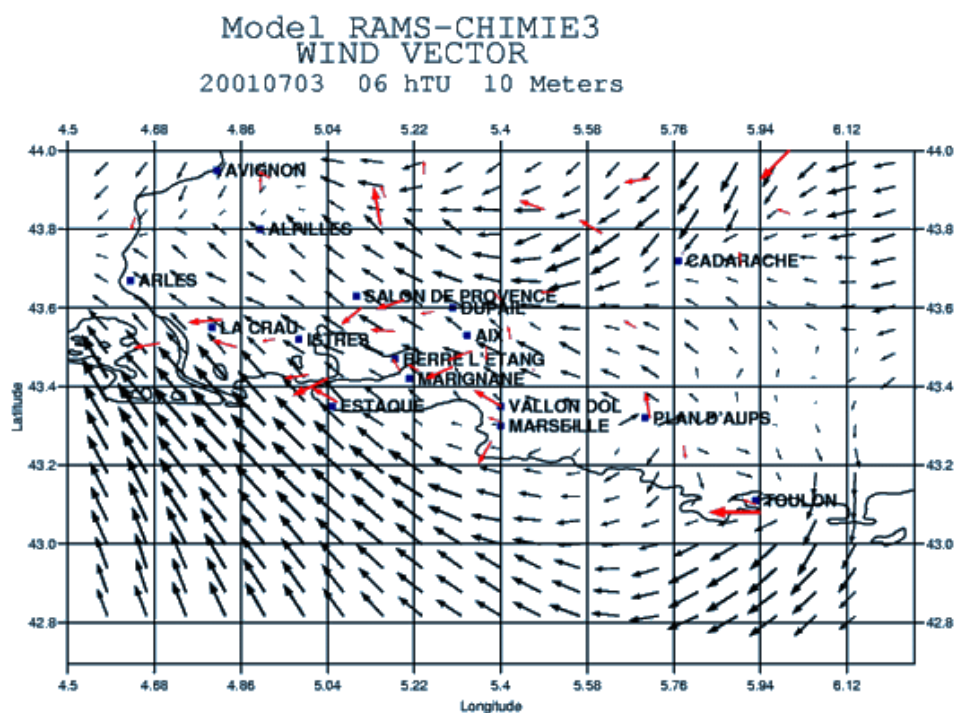


Fig. V.9 : Coupe horizontale du champ de vent à 10m, le 3 juillet 2001, à 06h TU (en rouge les valeurs observées, en noir les valeur simulées).

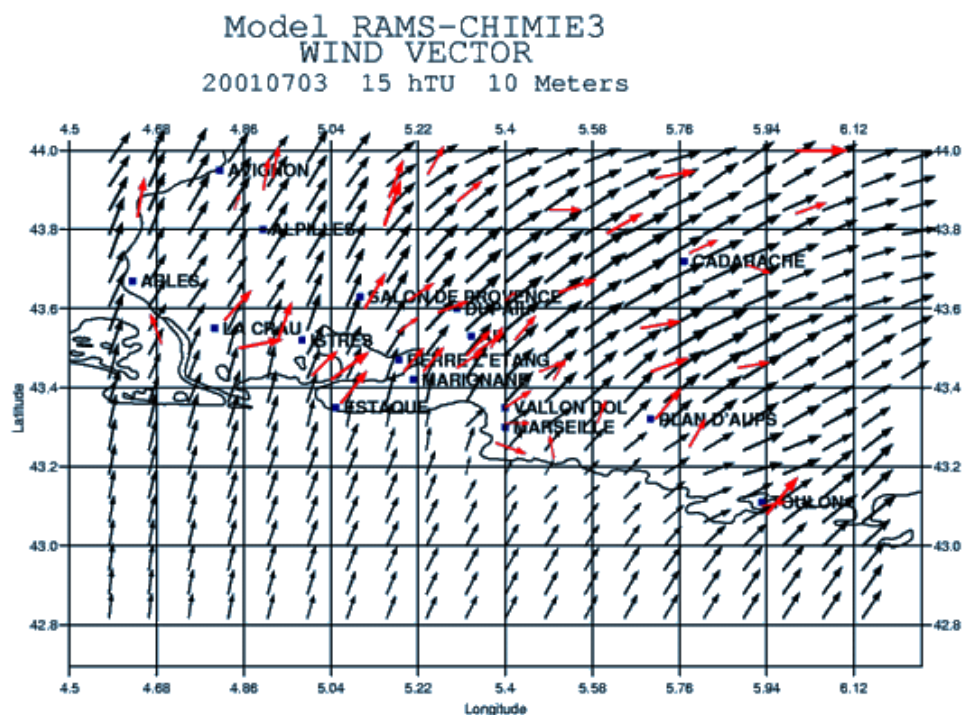


Fig. V.10 : Coupe horizontale du champ de vent à 10m, le 3 juillet 2001, à 15 h TU (en rouge les valeurs observées, en noir les valeur simulées).

La figure V.11 montre les coupes verticales suivant la trajectoire de l'avion située au nord-ouest du domaine, respectivement pour la direction et la vitesse du vent, obtenus par le lidar WIND, le 3 Juillet 2001, aux alentours de 12h05 TU. Le modèle simule, en bon accord avec les observations, les directions et vitesses du vent dans les basses couches de l'atmosphère ($< 1000\text{m}$), ce qui indique une bonne représentation de la couche limite atmosphérique, et met aussi en évidence une simulation réaliste de la pénétration de la brise de mer. Ce point très important conditionne des simulations chimiques de qualité. Le changement de direction de 90° environ au dessus de 1000m d'altitude, marquant la sortie de la couche limite atmosphérique, est lui aussi bien simulé. Cependant, les vitesses dans cette couche sont un peu sous estimées (1 à 2m/s de différence), alors qu'elles sont légèrement surestimées quand on est proche du sol. Au-dessus de 2000m , la direction du champ de vent simulée n'est pas tout à fait conforme à celle observée (50° de différence en moyenne).

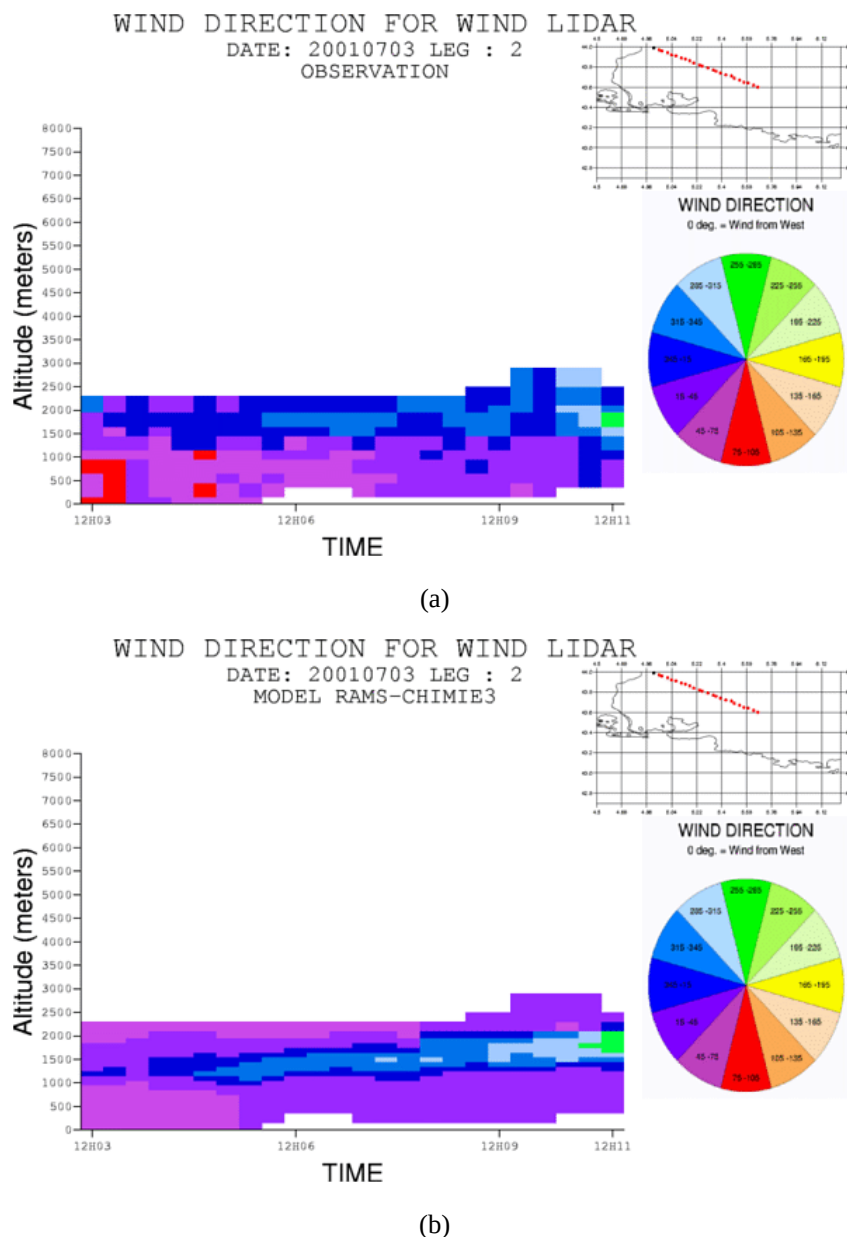


Figure V.11 : Coupe verticale de la direction du vent ((a) valeurs observées; (b) valeurs modélisées), le 3 Juillet 2001 à 12h05 TU. En haut, la trajectoire de l'avion au-dessus du domaine ESCOMPTE

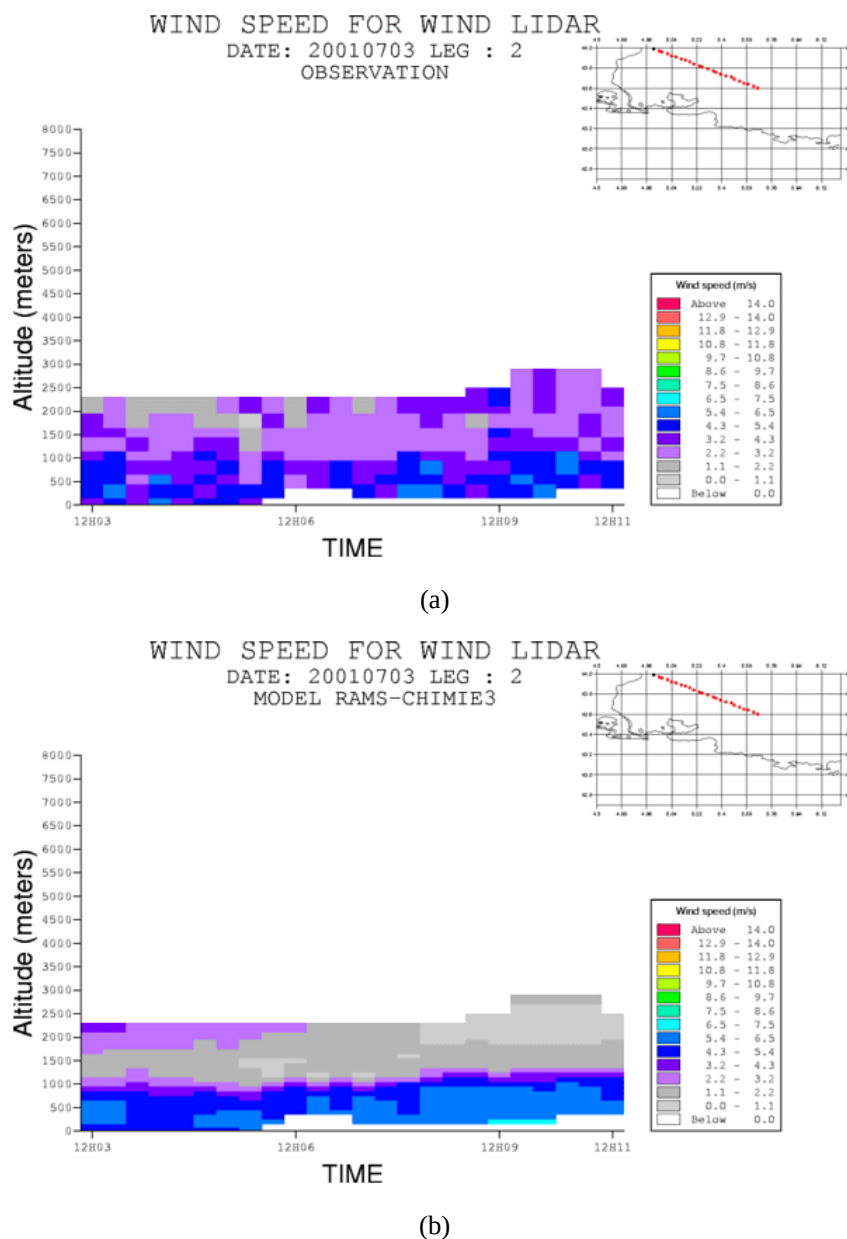


Figure V.12 : Coupe verticale de la vitesse du vent ((a) valeurs observées; (b) valeurs modélisées), le 3 Juillet 2001 à 12h05 TU. En haut, la trajectoire de l'avion au-dessus du domaine ESCOMPTE

- *Champ de température*

Les températures simulées, le 3 Juillet 2001 à 06h TU (Figure V.13), sont elles aussi en très bon accord avec les mesures (ronds en couleur). Le contraste entre la Camargue, à l'ouest du domaine (plus chaude) et les régions d'altitude (relief des Alpes), à l'est (plus froide), est correctement modélisé. Seul l'îlot de chaleur de la ville de Marseille est sous-estimé par le modèle, du fait de sa prise en compte simplifiée de la canopée urbaine, ne prenant que superficiellement en compte le piégeage radiatif des bâtiments.

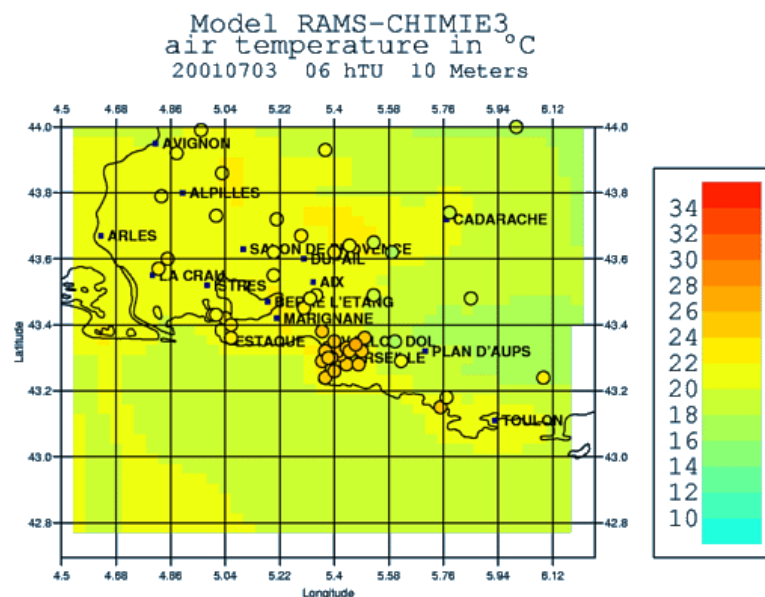


Fig. V.13 : Coupe horizontale de la température à 10m, le 3 Juillet 2001 à 06h TU
(les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

Par contre, la coupe horizontale de température, le 3 Juillet 2001 à 15h TU (Figure V.14) montre une légère sous-estimation de 1 à 2°C du modèle par rapport aux mesures, et ce de façon uniforme sur le domaine. Deux raisons possibles peuvent expliquer cette différence entre le modèle et les mesures : premièrement, une surestimation de l'humidité du sol, qui va générer un refroidissement des très basses couches de l'atmosphère par évaporation ; deuxièmement, un sous estimation de la température dans les champs grande échelle utilisés pour forcer le modèle RAMS.

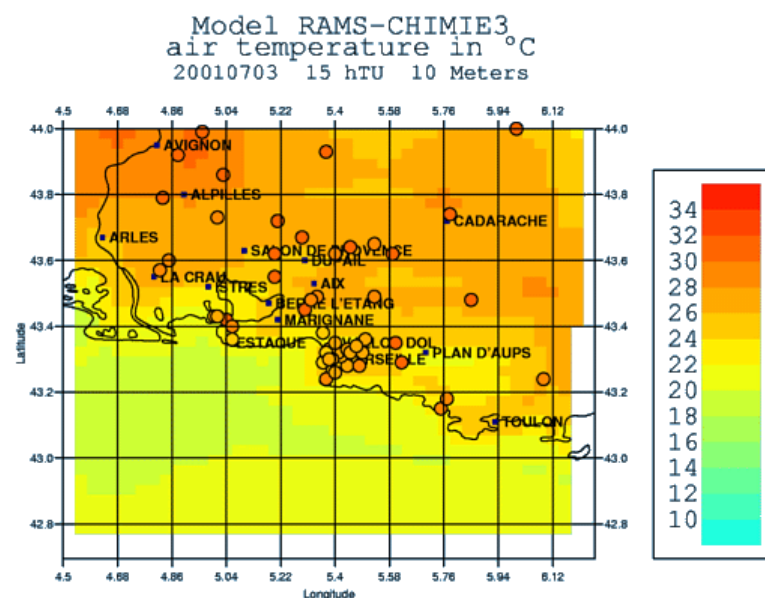


Fig. V.14 : Coupe horizontale de la température à 10m, le 3 Juillet 2001 à 15h TU
(les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

- Profils verticaux de température, d'humidité et de vent

Si l'on compare un radiosondage (Figure V.15) réalisé vers 06h TU à Aix-les-Milles (centre du domaine ESCOMPTE), avec les valeurs simulées, on constate que la sous estimation en température (a) dans les basses couches est très faible. Sur le profil d'humidité (b), on trouve bien la présence d'une couche humide proche du sol, laissant donc supposer que l'initialisation des données de sol, notamment d'humidité, ont été surestimées. Les faibles différences de température observées ne sont cependant pas d'amplitude assez grande pour pouvoir avoir un impact élevé sur les champs de polluants. On remarque aussi qu'il y a une légère surestimation d'humidité relative au dessus de 8000m, probablement due, à cette altitude, aux champs grande échelle. Ce radiosondage nous permet aussi de voir que la structure verticale des vitesses du vent (c) est correctement modélisée, bien que lissée à cause de la résolution verticale utilisée par le modèle (pas de 1000m au dessus de 1000m d'altitude). Les valeurs entre 1000m et 5000m sous estiment légèrement les observations (Figure V.15).

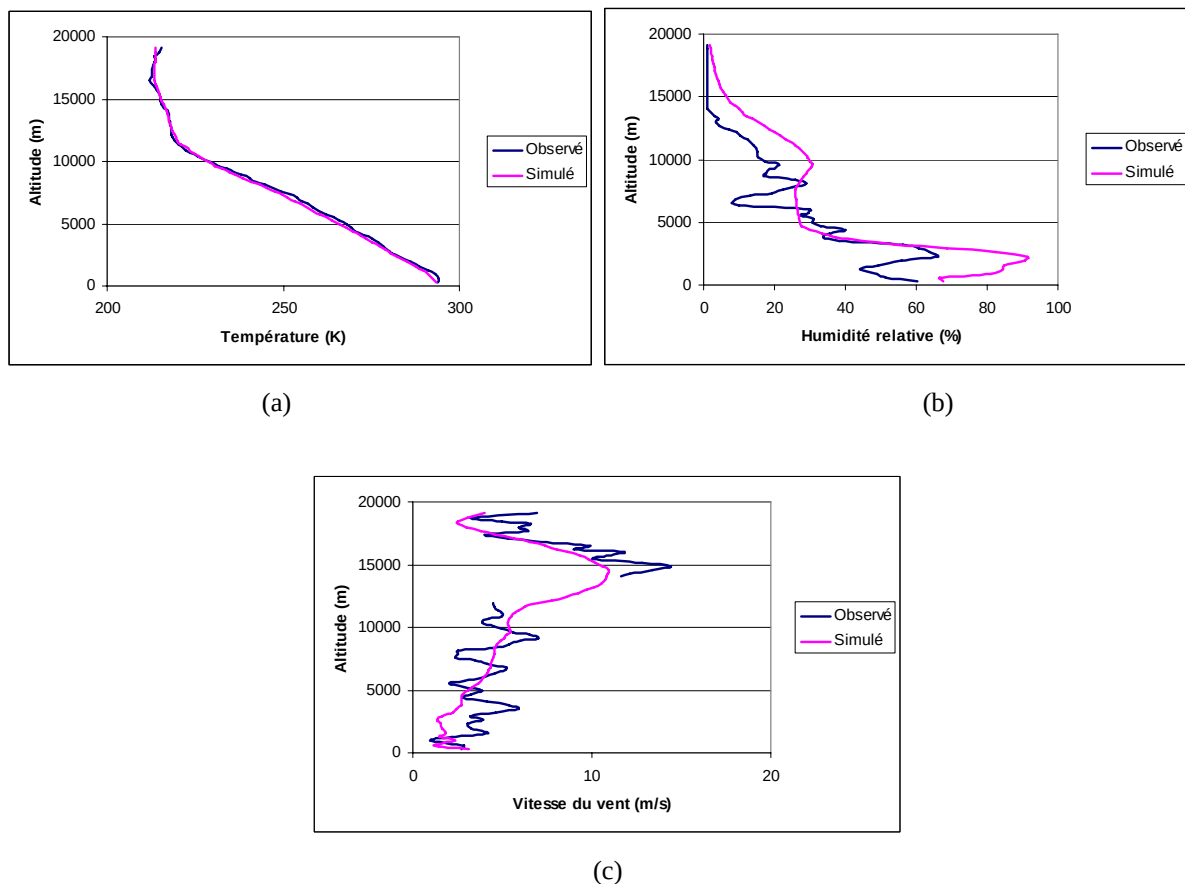


Fig. V.15 : Radiosondage réalisé à Aix les Milles, le 3 Juillet 2001 à 06h TU. Comparaison des profils : (a) de température, (b) de l'humidité relative, (c) de la vitesse du vent (en bleu : valeur observée, en rose : valeur simulée).

- Mesures aéroportées de température

La comparaison entre les températures mesurées par l'AZTEC, le 3 Juillet 2001 entre 10h10 TU et 12h30 TU et les valeurs simulées montre un excellent accord, quel que soit l'altitude considérée (Figure V.16). L'avion a volé sur une très grande partie du domaine,

allant de Toulon à la Camargue en passant par Avignon (Figure V.17). On remarque que les valeurs sont conformes aux observations quel que soit le lieu de mesures (mer ou terre).

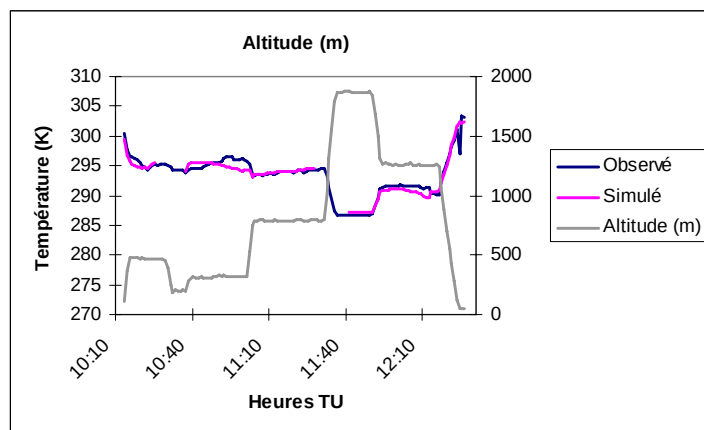


Fig. V.16 : Comparaison entre les températures mesurées par l'AZTEC, le 3 Juillet 2001 entre 10h10HTU et 12h30HTU (en rose : les valeurs simulées ; en bleu : les valeurs observées. La courbe grise représente l'altitude du vol).

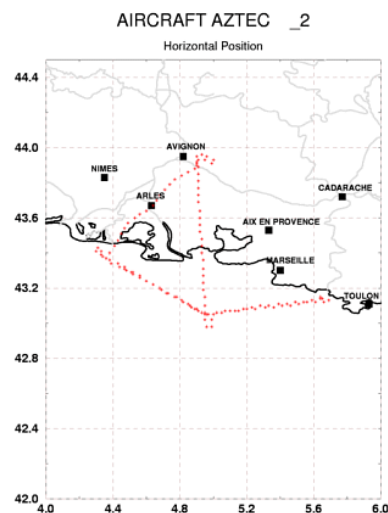


Fig. V.17 : Plan de vol suivi par l'AZTEC le 3 juillet 2001.

Les champs météorologiques de cette journée du 3 juillet 2001 peuvent être considérés comme correctement simulés par le modèle RAMS. Seule une légère perturbation de l'humidité dans les basses couches a été repérée, entraînant des valeurs de température simulées de 1 à 2°C inférieures à celles mesurées.

V.3.1.b) Journée du 4 Juillet 2001

- Champs de vents

L'examen des champs de vents pour cette journée (Figure V.18), à 06h TU, montre que le flux est très fort sur la mer et faible sur l'intérieur des terres, à l'exception de la vallée du Rhône. La simulation reproduit assez bien ce champ de vent. Si on compare cette situation à celle du jour précédent à la même heure (Figure V.9), on remarque qu'il n'y a plus de vents catabatiques dans la vallée de la Durance le 4 Juillet. Pour les 2 jours, on a un fort flux de direction sud-est sur la mer, mais l'organisation des vents sur les terres est totalement différente.

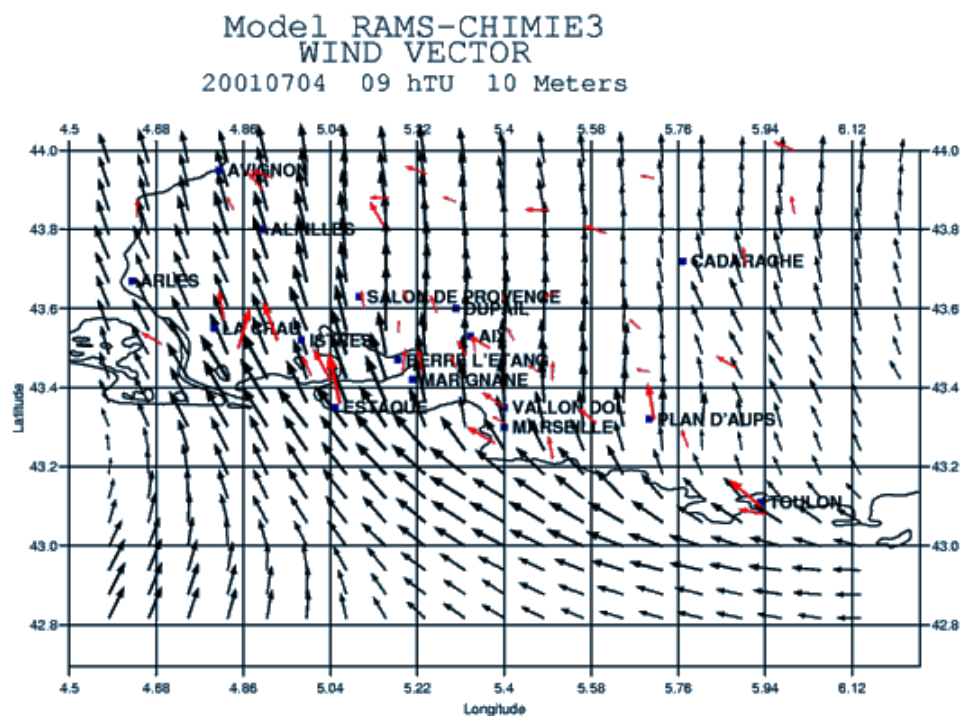


Fig. V.18 : Coupe horizontale du champ de vent à 10m, le 4 juillet 2001, à 06h TU (en rouge les valeurs observées, en noir les valeur simulées).

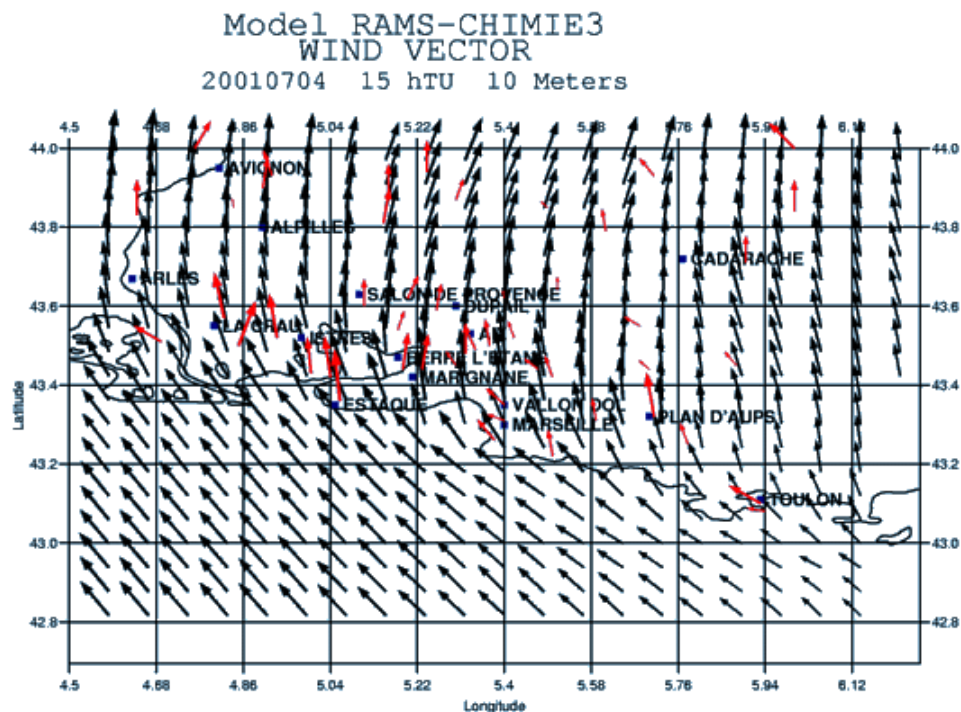


Fig. V.19 : Coupe horizontale du champ de vent à 10m, le 4 juillet 2001, à 15h TU (en rouge les valeurs observées, en noir les valeur simulées).

A 15h TU (Figure V.19), le flux sur la mer de direction sud-est reste fort et pénètre à l'intérieur des terres avec une direction sud-nord. On n'a plus de canalisation dans la vallée de la Durance comme cela est observé le 3 Juillet (Figure V.10). Dans ce cas, contrairement à la journée précédente, les vents ne semblent pas régis par l'alternance des brises, mais bien par la situation synoptique, évoquée précédemment (paragraphe V.2.1) Le modèle RAMS modélise relativement bien cette situation sur tout le domaine.

Toutefois, il est à noter un désaccord entre modèles et mesures dans la direction du vent à 12h TU à 1000m d'altitude (Figure V.20). Il existe une différence de direction importante, d'environ 40° par rapport aux mesures. De plus, la vitesse semble sous estimée par le modèle.

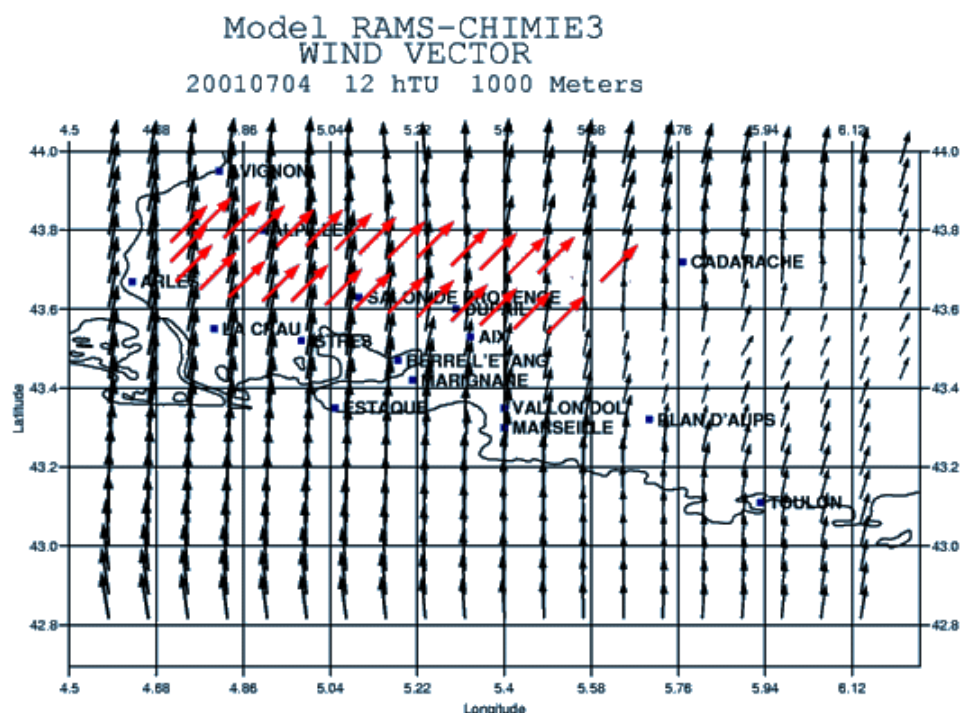
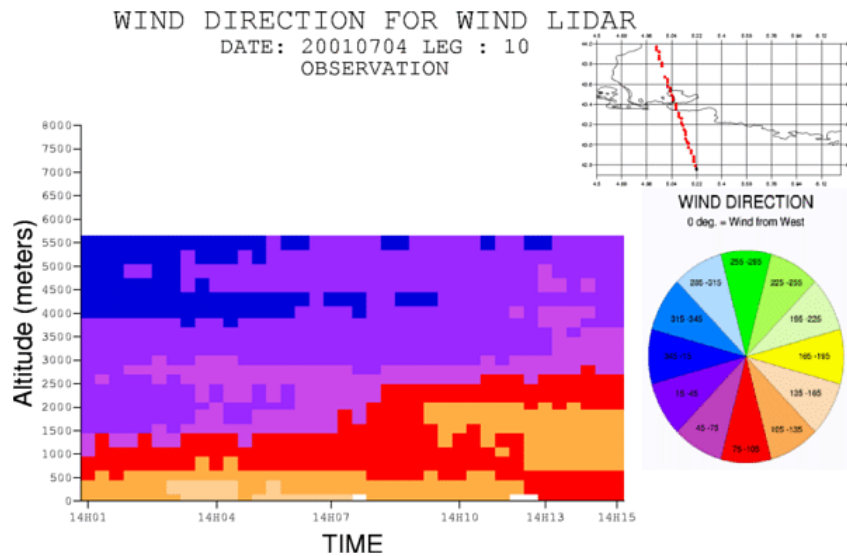
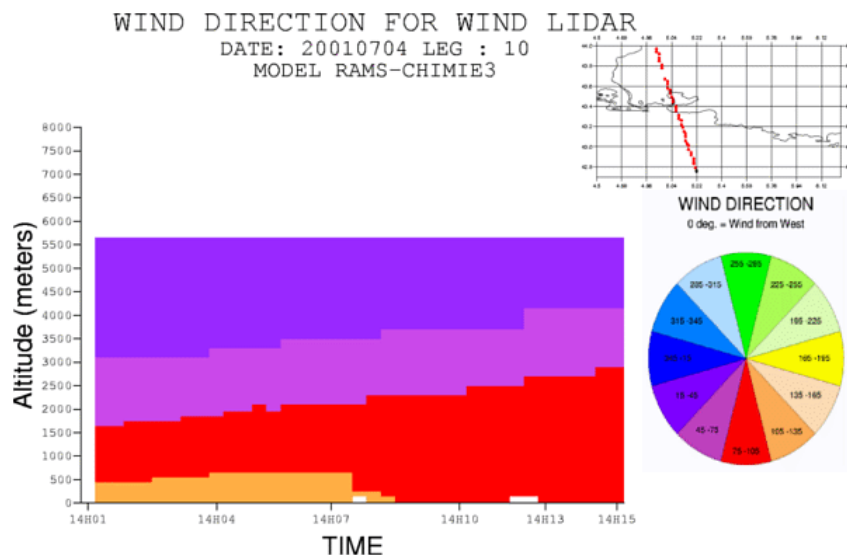


Fig. V.20 : Coupe horizontale du champ de vent à 1000m, le 4 juillet 2001, à 12 h TU (en rouge les valeurs observées, en noir les valeur simulées).

Les coupes verticales obtenues avec le lidar WIND montrent que la stratification des directions de vent est bien représentée par le modèle (Figure V.21), avec quelques différences au-dessus de 500 m sur la mer. Cependant à l'intérieur des terres, on retrouve bien le changement régulier en direction en s'élevant en altitude.



(a)



(b)

Fig. V.21 : Coupe verticale de la direction du vent le 4 Juillet 2001 à 14h TU ((a) valeurs observées; (b) valeurs modélisées). En haut de chaque graphe, la trajectoire de l'avion au-dessus du domaine ESCOMPTE.

Par contre, les vitesses du vent semblent un peu moins satisfaisantes (Figure V.21). On voit nettement une sous estimation des vitesses en dessous de 1500m d'altitude, alors qu'elles sont surestimées au dessus. Enfin, les 2 stratifications de vent faible observées à 2000 et 4500m ne sont pas vues par le modèle.

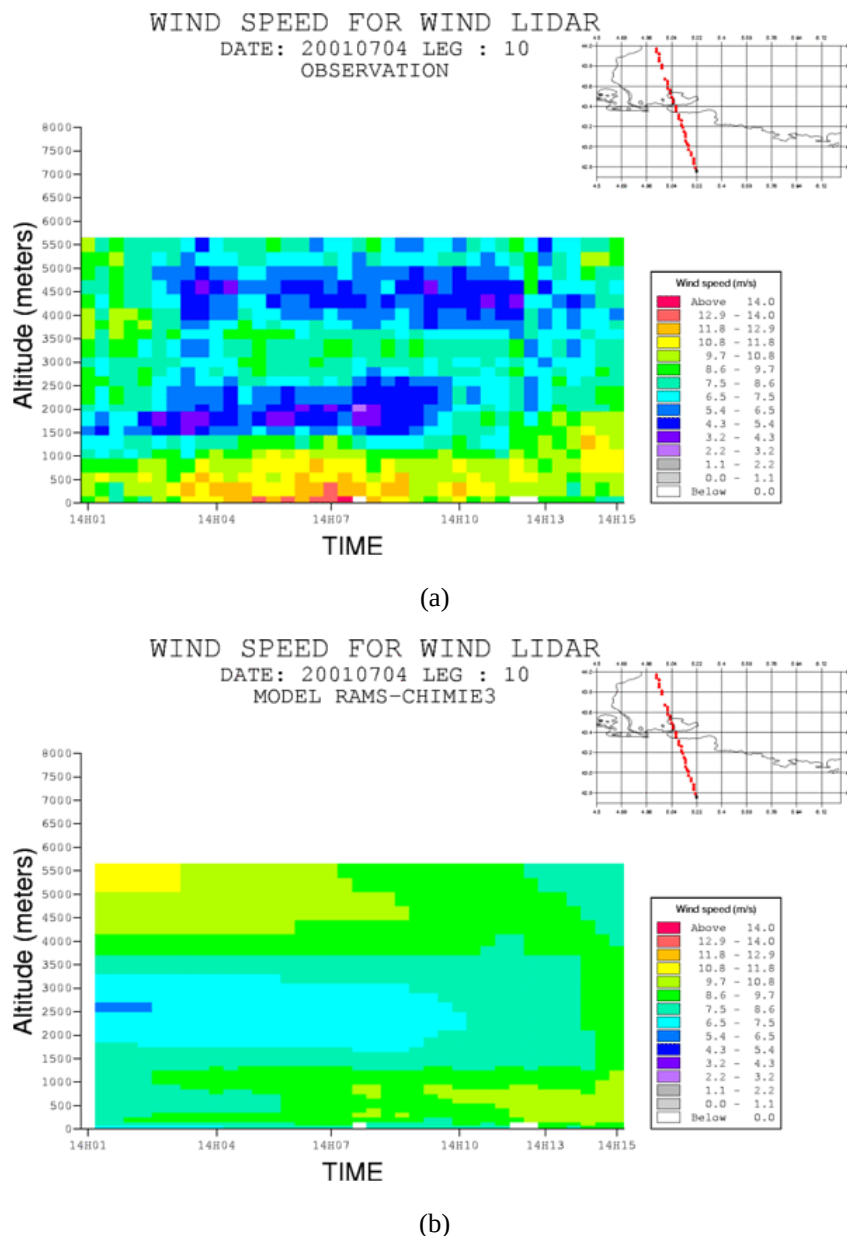


Fig. V.22 : Coupe verticale de la vitesse du vent le 4 Juillet 2001 à 14h TU ((a) valeurs observées; (b) valeurs modélisées). En haut de chaque graphe, la trajectoire de l'avion au-dessus du domaine ESCOMPTE.

- Champ de température

Les températures simulées tout au long de la journée (Figures V.23 et V.24) sont, au sol, en excellent accord avec les mesures. On remarque tout au plus, que l'îlot de chaleur de la ville de Marseille est encore très légèrement sous-estimé, d'environ 1°C. On retrouve de nouveau le contraste Est-Ouest lié à la topographie, ainsi que le fort contraste terre-mer en milieu d'après-midi, expliquant le changement de direction du vent simulé (direction Sud-est à 06h TU et direction Sud-Nord à 15h TU). Le flux synoptique de secteur Sud-est se combine à la brise de mer générée par le contraste thermique.

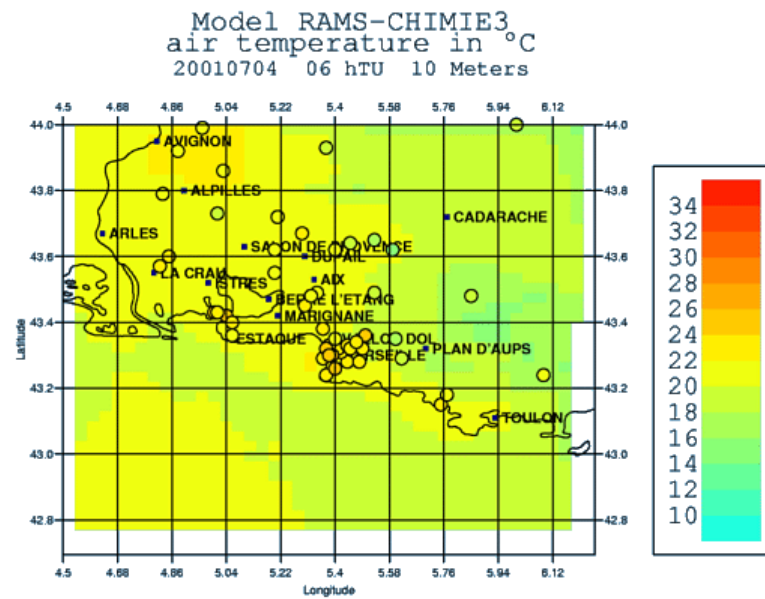


Fig. V.23 : Coupe horizontale de la température à 10m, le 4 Juillet 2001 à 06h TU
(les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

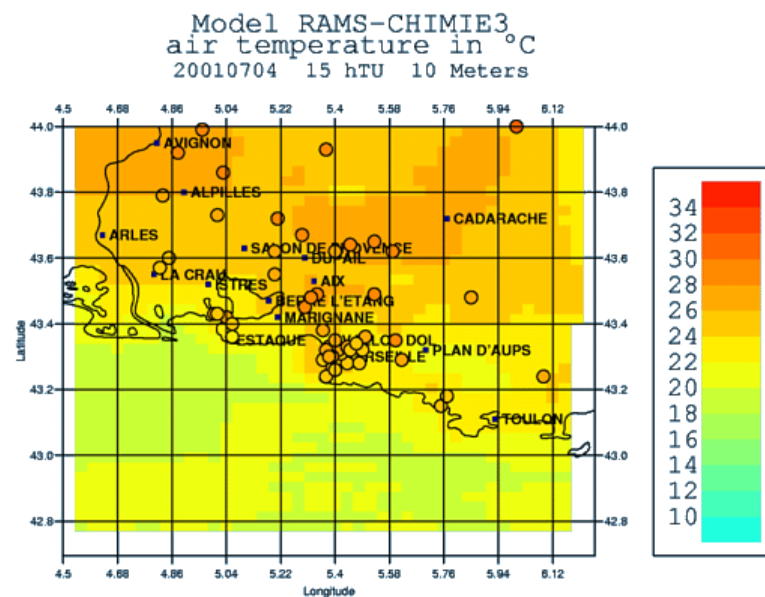


Fig. V.24 : Coupe horizontale de la température à 10m, le 4 Juillet 2001 à 15h TU
(les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

- Profils verticaux de température, d'humidité et de vent

L'analyse du radiosondage d'Aix-les-Mille réalisé à 15h50 TU (Figure V.25) montre que la température (a) est bien retrouvée par RAMS. Le profil d'humidité (b) est relativement bien simulé, avec cependant toujours une surestimation de celle-ci dans les très basses couches de la troposphère.

Encore une fois c'est la vitesse du vent modélisé (c) qui présente quelques écarts par rapport aux mesures. C'est principalement le cas entre 8000 et 13000 mètres, où celle-ci est largement sous-estimée. Néanmoins, vu l'altitude, un tel écart n'aura pas de grandes répercussions sur les champs de polluants.

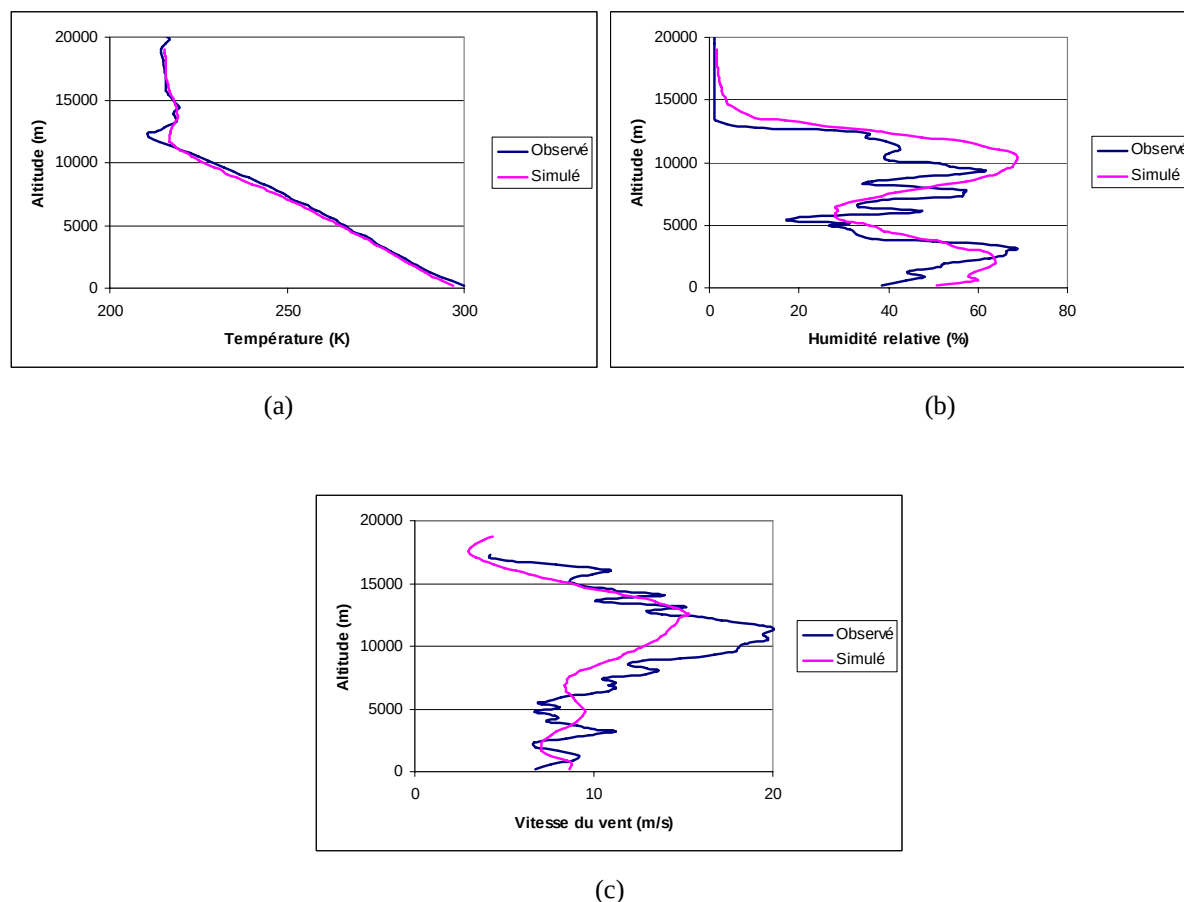


Fig. V.25 : Radiosondage réalisé à Aix les Milles, le 4 Juillet 2001 à 15h50HTU. Comparaison des profils : (a) de température, (b) de l'humidité relative, (c) de la vitesse du vent (En bleu : valeur observée, en rose : valeur simulée).

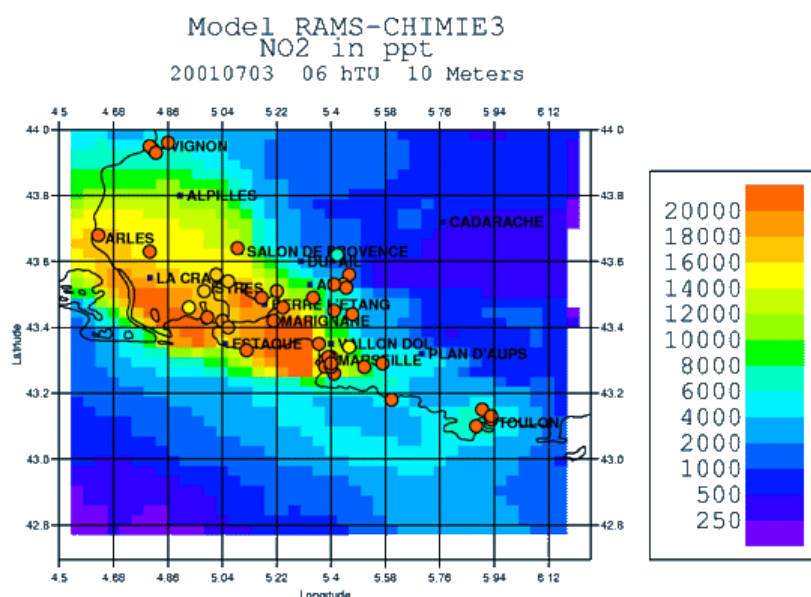
Les résultats obtenus par RAMS pour la journée du 4 juillet 2001 présentent quelques écarts par rapport aux mesures en ce qui concerne le vent. Néanmoins, les plus grandes différences apparaissant en altitude, cela n'aura que peu d'impact sur les résultats chimiques, ceux-ci étant principalement analysés près du sol.

V.3.2) Résultats chimiques

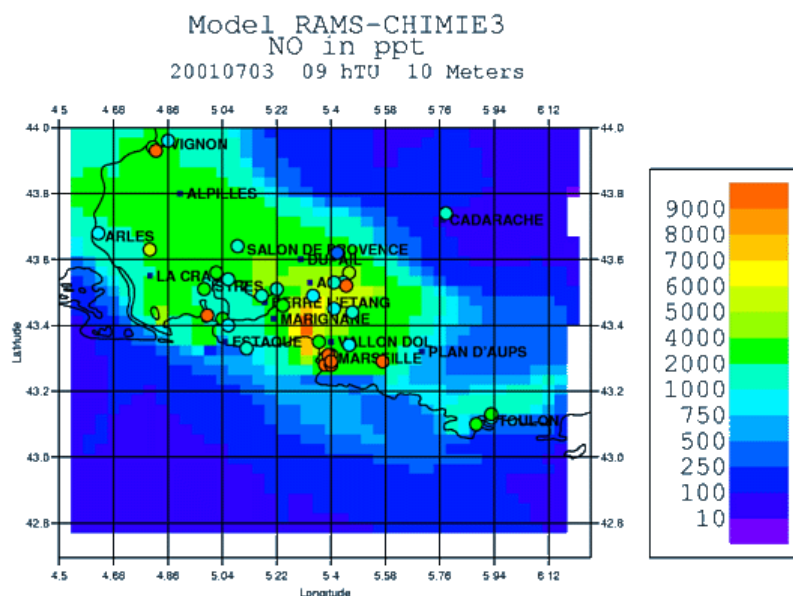
Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, le modèle RAMS-Chimie est capable de modéliser de façon assez réaliste les situations météorologiques très différentes des 3 et 4 juillet 2004 dans le fond, mais dont les effets proches du sol sont relativement semblables (température, vitesse et direction du vent...). La question est à présent : sera-t-il capable de simuler correctement les 2 situations chimiques très différentes de ces 2 jours ?

V.3.2.a) Journée du 3 Juillet 2001

- NO_x



(a)



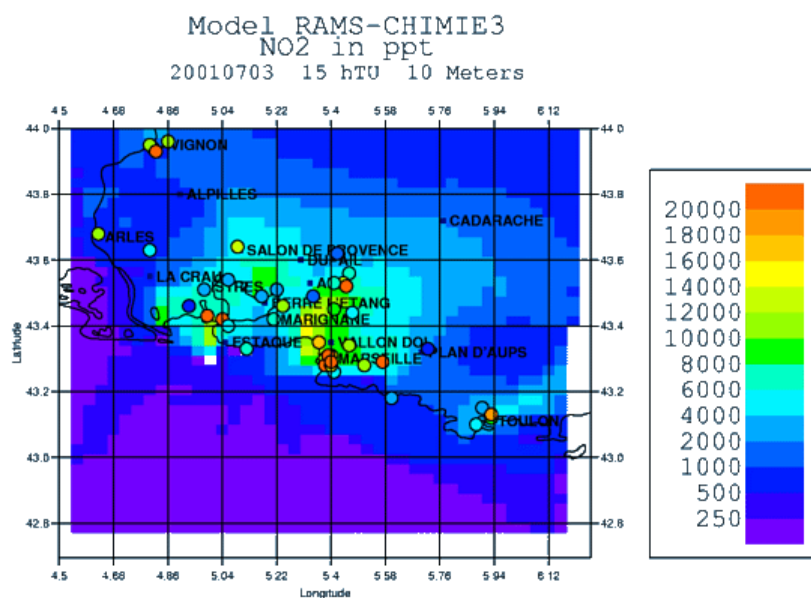
(b)

Fig. V.26 : Coupe horizontale de la concentration de NO_2 (a) et de NO (b), à 10m, le 3 Juillet 2001 à 09h TU (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

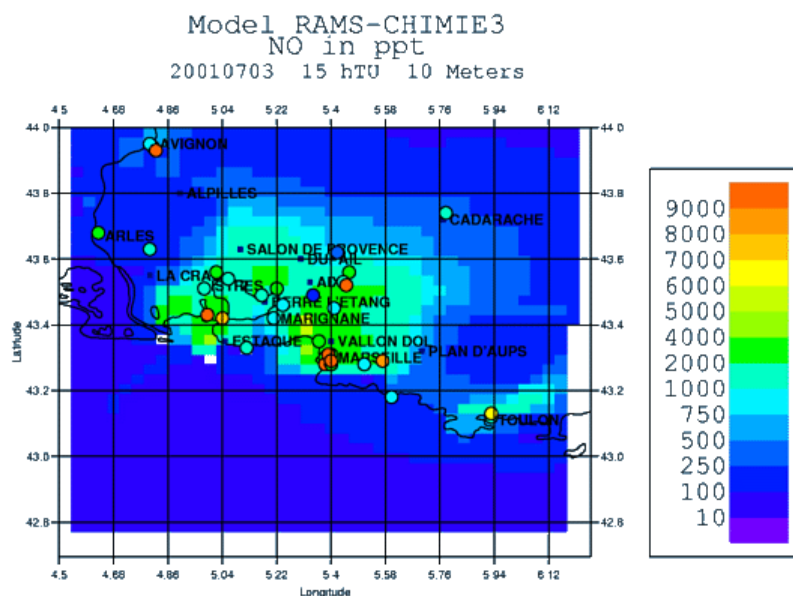
Les concentrations de NO_x , et principalement de NO_2 , au sol, sont largement dirigées par les émissions. La qualité du cadastre joue donc ici un grand rôle. Comme on peut le voir sur les figures V.26, représentant les concentrations de NO_2 et de NO , à 10 m et à 06h TU, les valeurs modélisées par RAMS-Chimie sont en très bon accord avec les mesures (rond de

couleur). On constate cependant une nette sous-estimation des concentrations de NO_2 , pour les villes d'Avignon et de Toulon. Deux hypothèses peuvent expliquer de tels écarts : de trop faibles valeurs d'émissions dans la base de données, ou bien des effets locaux que notre résolution de 3 km ne peut pas représenter.

Les concentrations de NO sont bien représentées, avec simplement une très légère surestimation.



(a)



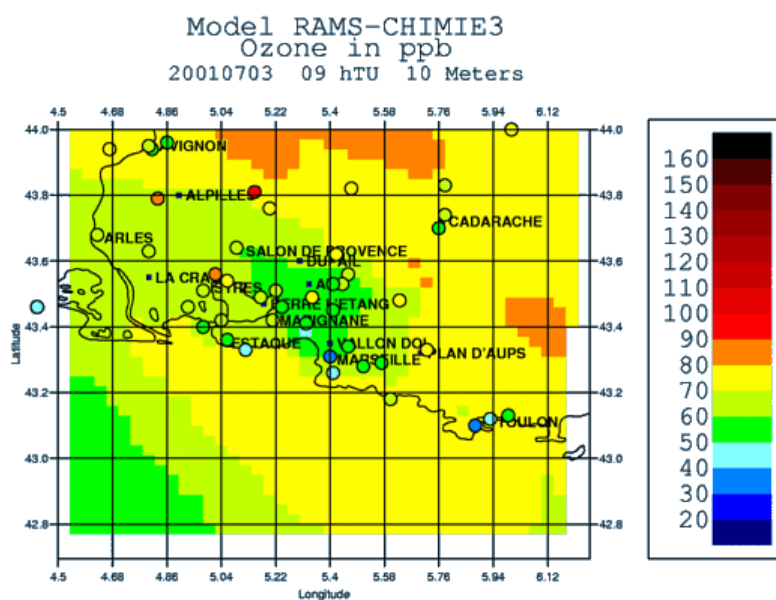
(b)

Fig. V.27 : Coupe horizontale de la concentration de NO_2 (a) et de NO (b), à 10m, le 3 Juillet 2001 à 15h TU (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

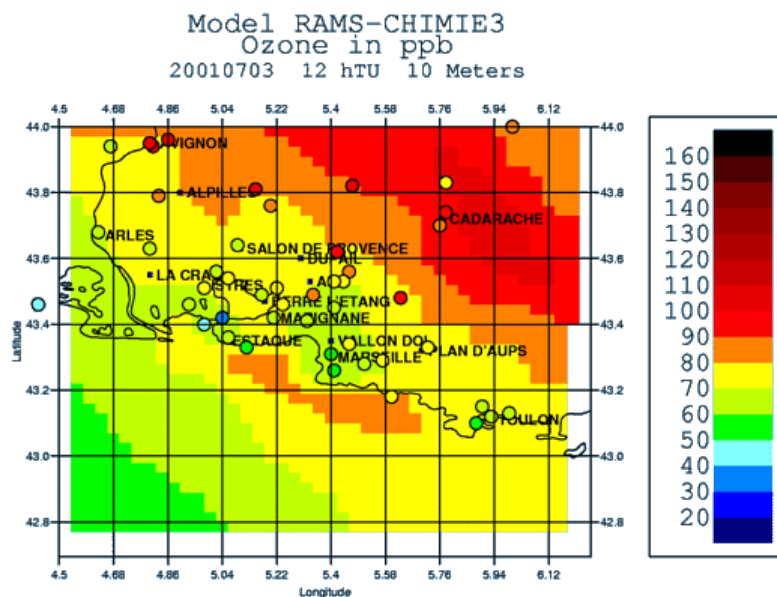
A 15h TU, les concentrations de NO₂ et NO simulées à 10 m (Figure V.27) sont en excellent accord avec les mesures, sur quasiment tout le domaine. On retrouve cependant la sous-estimation au niveau des grandes agglomérations.

- Ozone

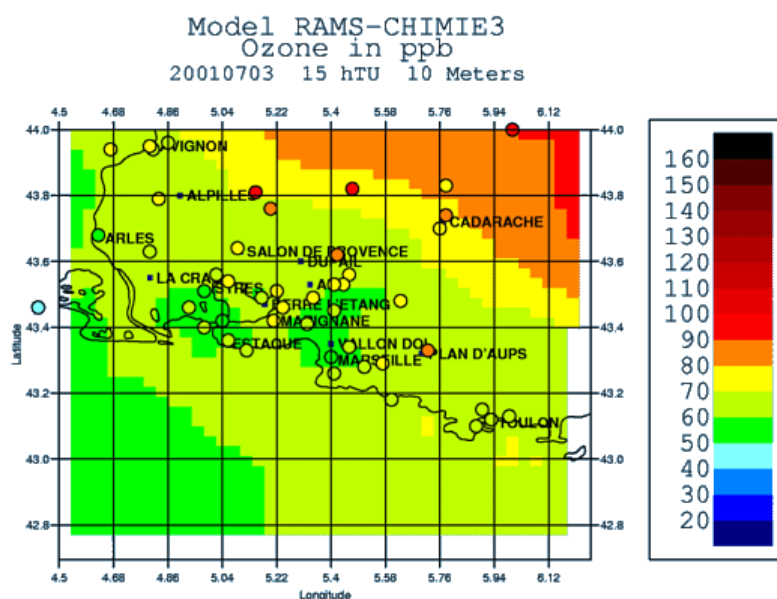
Les concentrations d'ozone simulées au sol, (Figure V.28) sont en bonne corrélation avec les mesures (ronds de couleur), que ce soit en début de matinée à 09h TU (a), ou lors du maximum de production d'ozone qui se présente vers 12h TU (b), ou bien en plein après-midi à 15h TU (b). A 12h TU, le modèle simule bien le pic d'ozone avec des valeurs supérieures à 90-100 ppb, dans le Nord-est du domaine, mais, à cause des vitesses de vent légèrement trop grandes (cf. II.3.2.a), à 15h TU, celui-ci intervient quelques kilomètres plus loin (au nord-est de Cadarache) que dans les mesures.



(a)



(b)



(c)

Fig. V.28 : Coupe horizontale de la concentration d'ozone, à 10m, le 3 Juillet 2001 à 09h TU (a), 12h TU (b) et 15h TU (c) (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

De plus, on constate que le modèle a du mal à modéliser les très faibles concentrations (inférieures à 40 ppb) au niveau des grandes zones urbaines. Ces écarts sont dus à la sous estimation des valeurs de NO_x dans les agglomérations, entraînant un trop faible taux de titration de l'ozone. Le modèle a cependant, pour cette journée, bien reproduit le panache, avec des concentrations correctes. L'erreur de localisation est donc purement due à la dynamique, et non au module chimique.

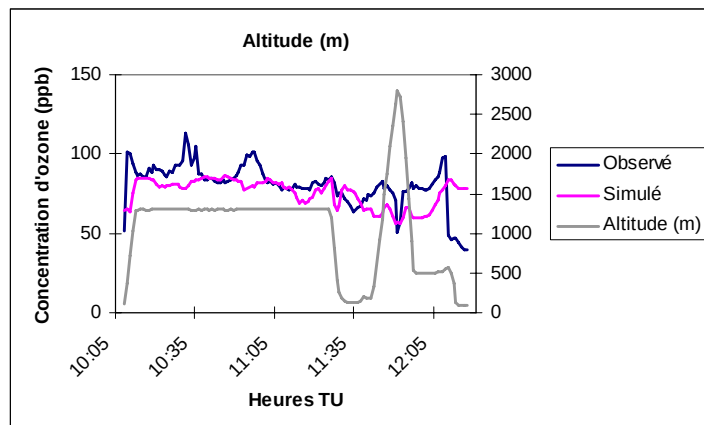


Fig. V.29 : Comparaison entre les concentrations d’ozone mesurées par le MERLIN, le 3 Juillet 2001 entre 10h05 TU et 12h20 TU (en rose : les valeurs simulées ; en bleu : les valeurs observées. La courbe grise représente l’altitude du vol).

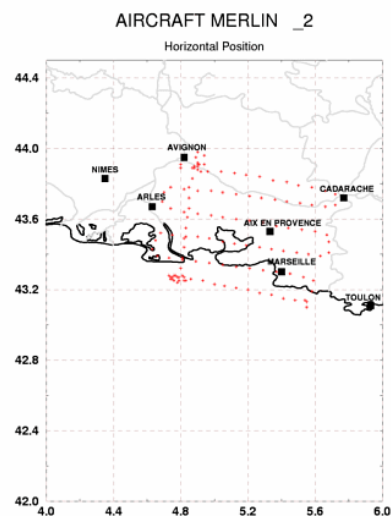


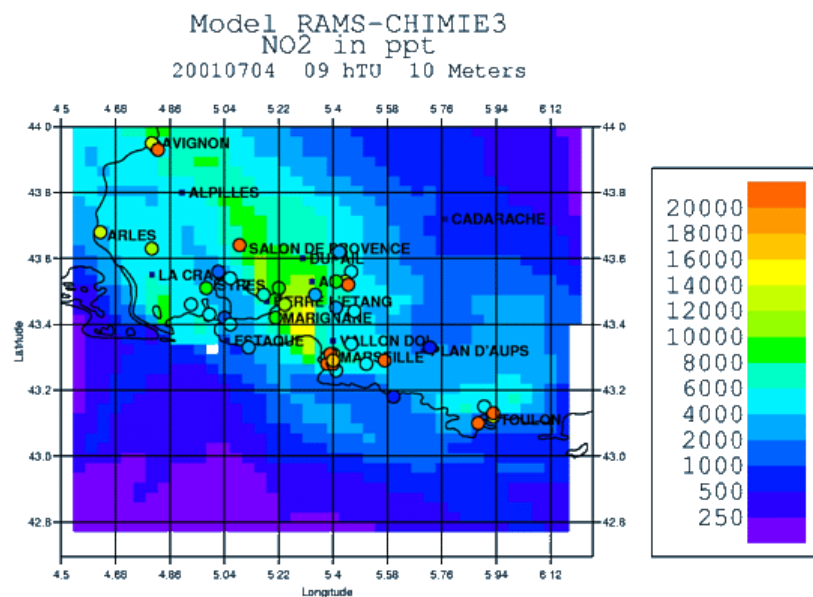
Fig. V.30 : Plan de vol suivi par le MERLIN le 3 juillet 2001.

On voit sur la figure V.29 la comparaison entre les valeurs d’ozone mesurées durant le vol du MERLIN (Figure V.30) et celles simulées par RAMS-Chimie. L’appareil décolle d’Avignon en direction de Cadarache, et réalise une série d’aller-retour à 1200m d’altitude jusqu’à atteindre la mer. Durant cette partie du trajet, le Merlin survole plusieurs agglomérations comme Aix-en-Provence ou Arles. On constate qu’à l’aplomb de ces villes, le modèle tend à sous-estimer les pics d’ozone observés. L’avion descend alors à 300 m d’altitude et survole la mer, afin d’explorer la couche limite marine, puis effectue un sondage jusqu’à 2700 m avant de remonter au nord vers Avignon. On voit qu’il y a une bonne corrélation dans ces zones aussi. Néanmoins, les variations rapides de la concentration sont lissées par le modèle. On constate de plus une légère tendance à sous estimer celle-ci, en haute altitude.

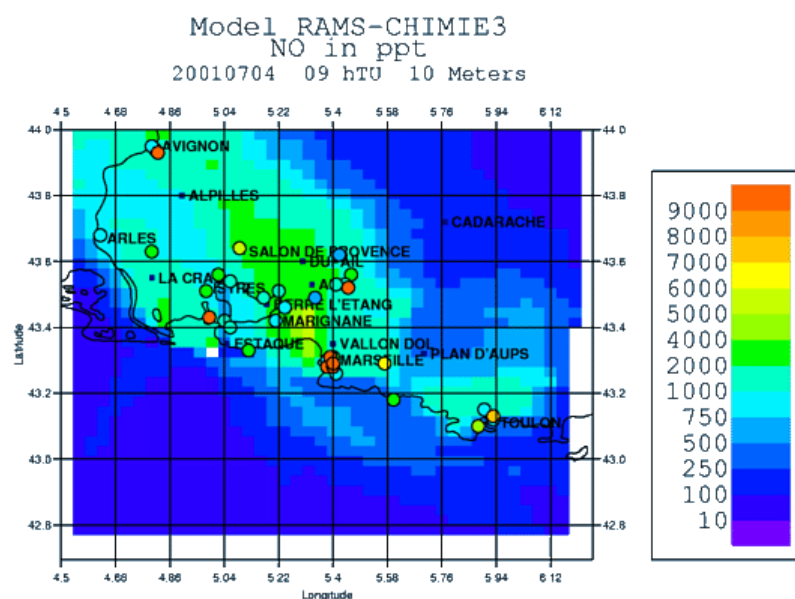
V.3.2.b) Journée du 4 Juillet 2001

- NO_x

Tout comme pour la journée du 3 juillet 2001, les champs de NO_x simulés par le modèle RAMS-Chimie, au sol, à 09h TU (Figure V.31), sont en très bon accord avec les mesures. On retrouve cependant de nouveau la sous-estimation de ces valeurs au niveau des grandes agglomérations (Marseille, Toulon et Avignon en autre). Néanmoins, la structure des panaches est correctement représentée, avec un panache principal, dû aux émissions industrielles (au niveau de Marignane, à l’est de l’étang de Berre) et un panache secondaire au niveau de Toulon. L’impact de la circulation maritime est aussi clairement visible.



(a)



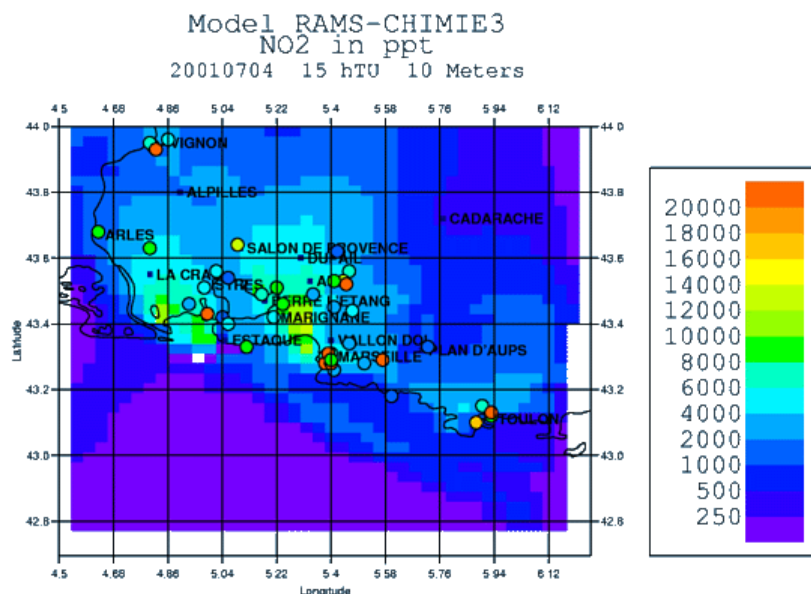
(b)

Fig. V.31 : Coupe horizontale de la concentration de NO₂ (a) et de NO (b), à 10m, le 4 Juillet 2001 à 09h TU (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

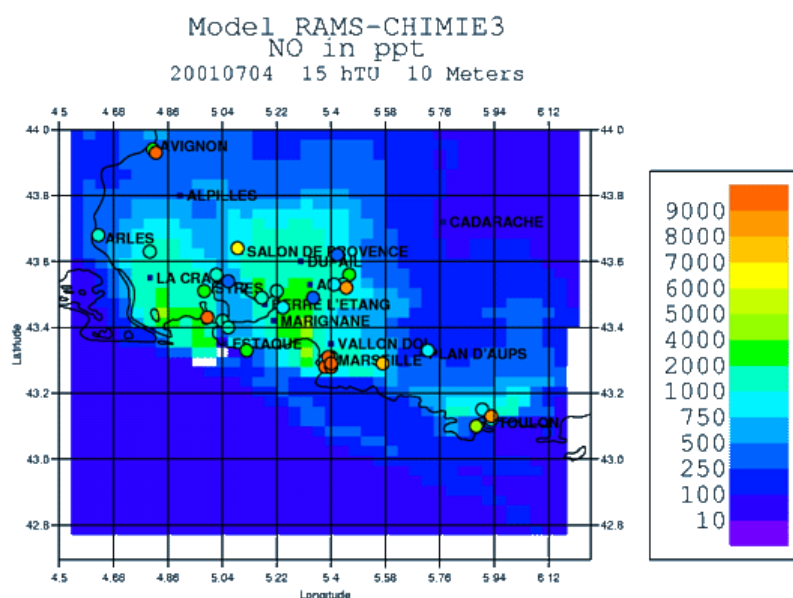
On peut remarquer que les concentrations de NO_x, au sol, sont presque 50% plus faibles que pour le 3 juillet à la même heure. Ces deux journées étant situées en pleine semaine (le 3 juillet était un mardi et le 4 un mercredi), il semble que cette différence ne soit pas due à une forte variation des valeurs d'émissions. Une comparaison de ceux-ci le confirme. Là encore, la dynamique fort différente de ces 2 jours en est sûrement la cause.

Les concentrations de NO_x, au sol, à 15h TU (Figure V.32), sont eux aussi en bon accord avec les mesures. Le modèle capture bien, comme pour la veille, la présence de 3 panaches, au niveau de Fos-Berre, Marseille-Marignane, et Toulon. Les valeurs simulées et

mesurées sont, contrairement à 09h TU, du même ordre de grandeur que les valeurs du 3 juillet à 15h TU.



(a)



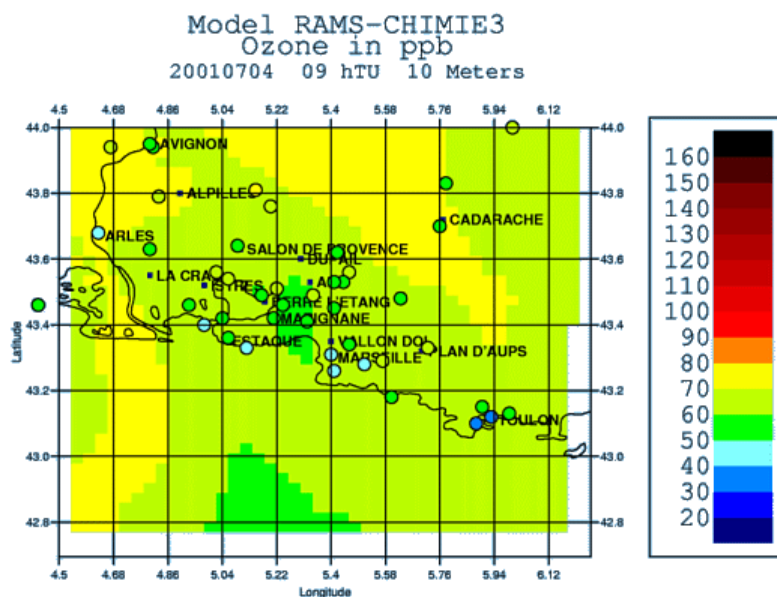
(b)

Fig. V.32 : Coupe horizontale de la concentration de NO₂ (a) et de NO (b), à 10m, le 4 Juillet 2001 à 15h TU (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

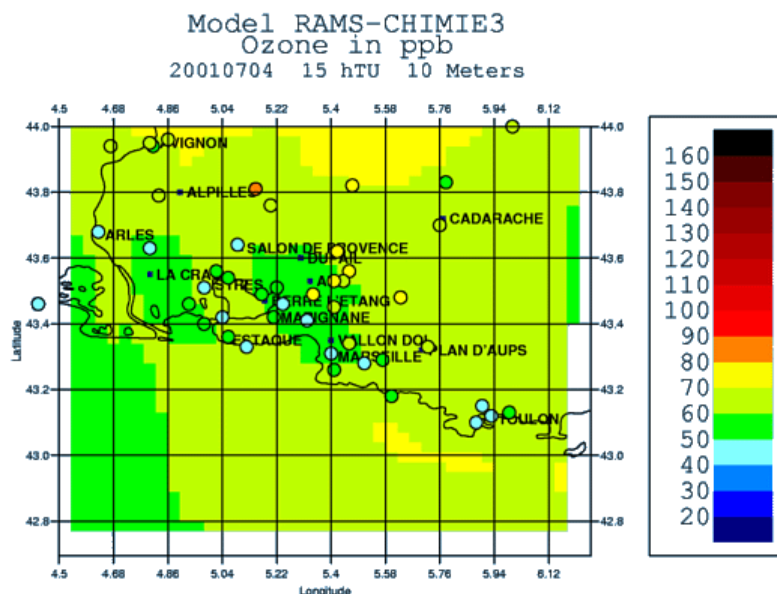
Nous voyons donc que le modèle RAMS-Chimie est capable de représenter correctement les concentrations de polluants fortement dirigées par les émissions, nonobstant de lui fournir un cadastre d'émission assez précis. Cela confirme les travaux de Taghavi et al. (2005), qui a montré la forte dépendance des CTM à la qualité du cadastre d'émissions qu'on leur prescrit en entrée.

- Ozone

La figure V.33 montre les champs d'ozone simulés, à 10m, à 09h TU (a) et 15h TU (b). On constate qu'à 09h TU, on retrouve le très bon accord entre le modèle et les mesures. La surestimation des valeurs d'ozone, au niveau des agglomérations, est toujours présente. Encore une fois, ces légères différences entre simulation et mesures apparaissent dans les zones où les valeurs de NO_x simulées sont sous-estimées. Ces zones sont cependant vraiment confinées aux seules agglomérations, les concentrations sur le reste du domaine étant bien retrouvées.



(a)

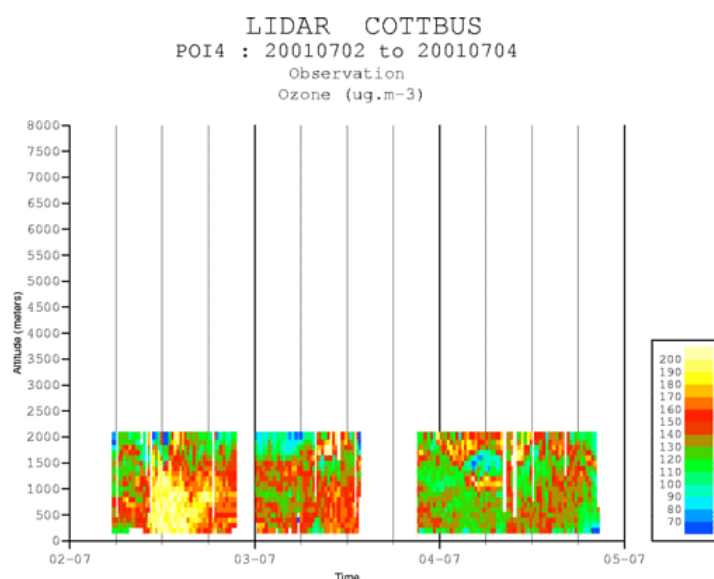


(b)

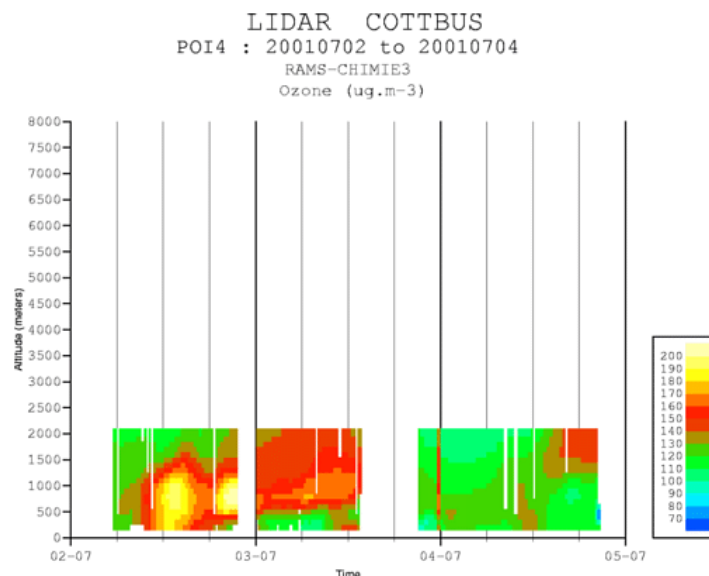
Fig. V.33 : Coupe horizontale de la concentration d'ozone, à 10m, le 4 Juillet 2001 à 09h TU (a) et 15h TU (b) (les ronds représentent les valeurs observées, avec la même échelle de couleur que les valeurs simulées).

Si l'on regarde le champ d'ozone simulé à 10m, à 15h TU, plusieurs points sont à remarquer. Premièrement, on constate que le modèle tend à légèrement surestimer les concentrations d'ozone sur le littoral. Sur le reste du domaine, l'accord entre modèle et mesures est bon. De plus, on remarque que le modèle a bien simulé le fait que, malgré une dynamique au sol assez proche de celle du 3 juillet, il n'y a pas ce jour-là (4 juillet) de fortes concentrations d'ozone. La surestimation sur le littoral provient peut-être de la présence de strato-cumulus, qui n'ont pas été pris en compte pour l'exercice.

On voit donc que le modèle RAMS-Chimie est un outil capable de simuler correctement les concentrations atmosphériques de polluants (et notamment d'ozone) de façon très satisfaisante, quelles que soient les conditions dynamiques. Ces bons résultats ne sont pas cantonnés aux valeurs au sol, mais aussi en altitude, comme le montre la figure V.34, représentant les valeurs d'ozone mesurées par le lidar ozone COTTEBUS, situé au Réaltor, proche de la ville d'Aix pendant les 3 jours de la POI 3 (à gauche), ainsi que les valeurs calculées par RAMS-Chimie (à droite). On remarque que, sur ce site, pour le 2 Juillet on a un important panache d'ozone (valeur supérieure à $180 \mu\text{g m}^{-3}$) du sol à environ 1500m, que le 3 Juillet le panache est surtout situé en altitude et que les fortes valeurs se retrouvent seulement en fin d'après midi près du sol ($140\text{-}180 \mu\text{g m}^{-3}$), tandis que le 4 Juillet les valeurs sont plus faibles (autour de $120\text{-}130 \mu\text{g m}^{-3}$). Le modèle reproduit fidèlement les structures tridimensionnelles des panaches durant ces 3 jours.



(a)



(b)

Fig. V.34 : Coupe verticale de la concentration d’ozone ($\mu\text{g m}^{-3}$), sur toute la période de la POI3 ((a) valeurs observées; (b) valeurs modélisées).

V.3.2.c) Analyse des situations chimiques rencontrées

Nous venons de montrer que le modèle RAMS-Chimie était capable de modéliser de façon correcte les 2 situations chimiques très différentes des 3 et 4 juillet 2001, malgré des vents au sol qui semblaient assez proches, bien que générés par des conditions météorologiques très différentes. Ces différences de concentration d’ozone observées sont-elles donc dues uniquement à la dynamique, ou bien à des régimes chimiques différents? Pour essayer de répondre à cette question, regardons l’âge des masses d’air pour ces 2 jours.

Comme nous venons de le voir sur l’évolution temporelle des profils du lidar (Figure V.34), la journée du 2 juillet est marquée par de très fortes concentrations d’ozone, bien simulées par le modèle. Cette journée étant aussi associée à une brise de mer (pas montré dans le manuscrit), la masse d’air polluée est advectée au nord du domaine. Mais le retour de la brise de terre, dans la nuit du 2 au 3 juillet 2001 (Figure V.9) fait revenir cette masse d’air polluée sur la région d’Aix-en-Provence et de Cadarache. La figure V.35, montrant les concentrations en NO_y , au sol, à 12h TU, indique qu’à cet endroit, nous avons affaire à une vieille masse d’air, fortement chargée en composés azotés oxydés. Nous remarquons que nous avons des valeurs supérieures à 20 ppb, là où se situe le panache à la même heure (Figure V.28).

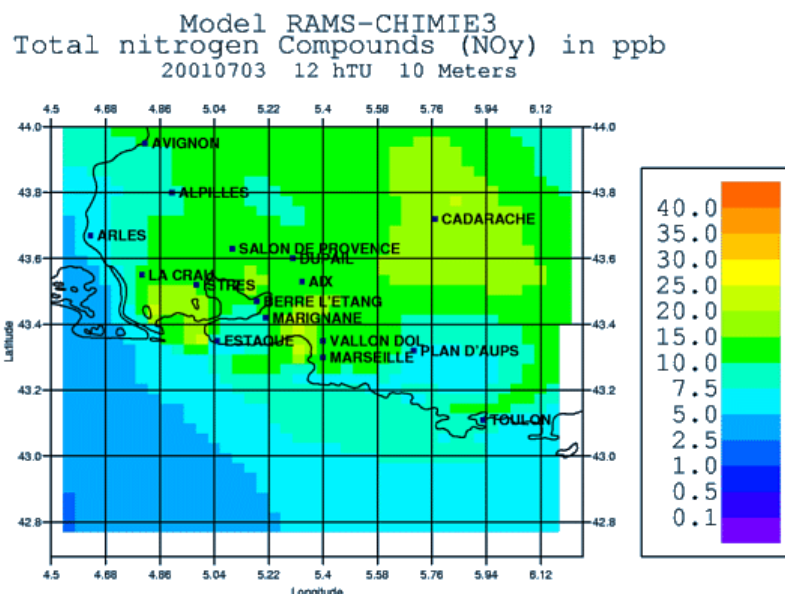


Fig. V.35 : Coupe horizontale de la concentration en NO_y, à 10m, à 12h TU, le 3 Juillet 2001.

Le caractère vieillissant et pollué de cette masse d'air est d'ailleurs attesté par le tracé du rapport O₃/NO_z (Figure V.36), au sol, à la même heure, montrant des valeurs très faibles pour cet indicateur. Il y a beaucoup de NO_z (donc de composés azotés oxydés, issu d'un précédent pic de pollution). Nous avons donc bien affaire à la masse d'air déjà présente la veille, et qui a donné le fort pic d'ozone du 2 juillet 2001.

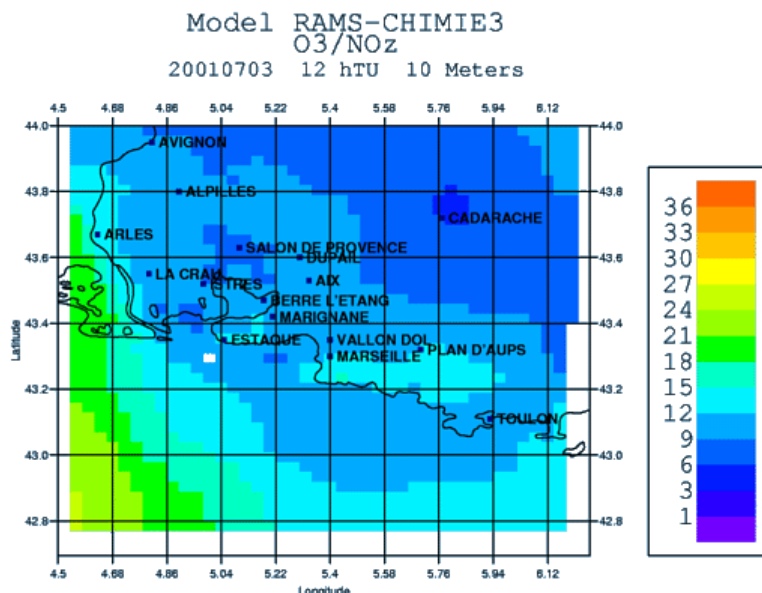


Fig. V.36 : Coupe horizontale du rapport O₃/NO_z, à 10m, à 12h TU, le 3 Juillet 2001.

A l'inverse, à cause du flux synoptique orienté Sud-Nord le 4 juillet (Figure V.18), nous n'avons plus de recirculation de cette masse polluée, mais l'arrivée d'une nouvelle masse d'air, plutôt propre. On peut le constater sur les figures V.37 et V.38 représentant

respectivement les concentrations de NO_y , et les valeurs du rapport O_3/NO_z , au sol, à 12h TU, le 4 juillet 2001.

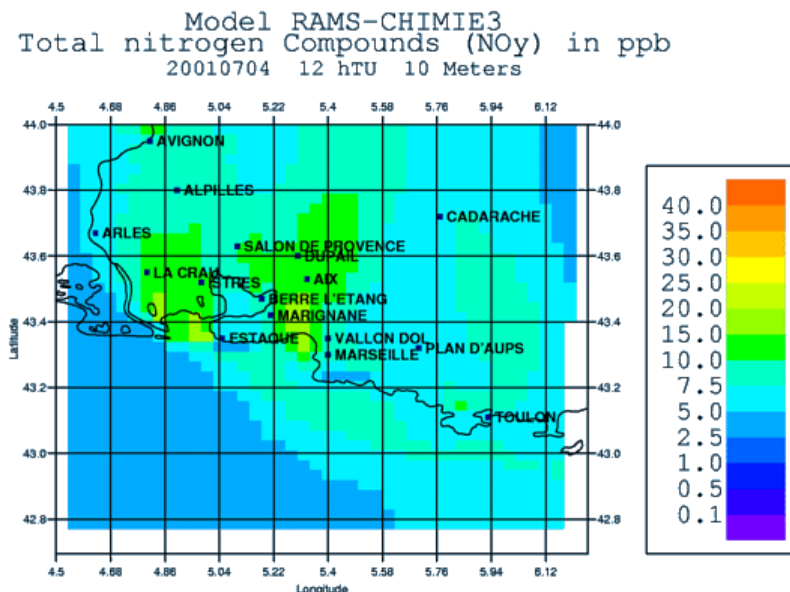


Fig. V.37 : Coupe horizontale de la concentration en NO_y , à 10m, à 12h TU, le 4 Juillet 2001.

Les seules zones où l'on trouve de fortes concentrations de NO_y (environ 12 ppb) se situent uniquement autour des zones de fortes émissions. Les concentrations sur le reste du domaine sont faibles (5 ppb en moyenne). Il y a donc peu de composés azotés déjà oxydés.

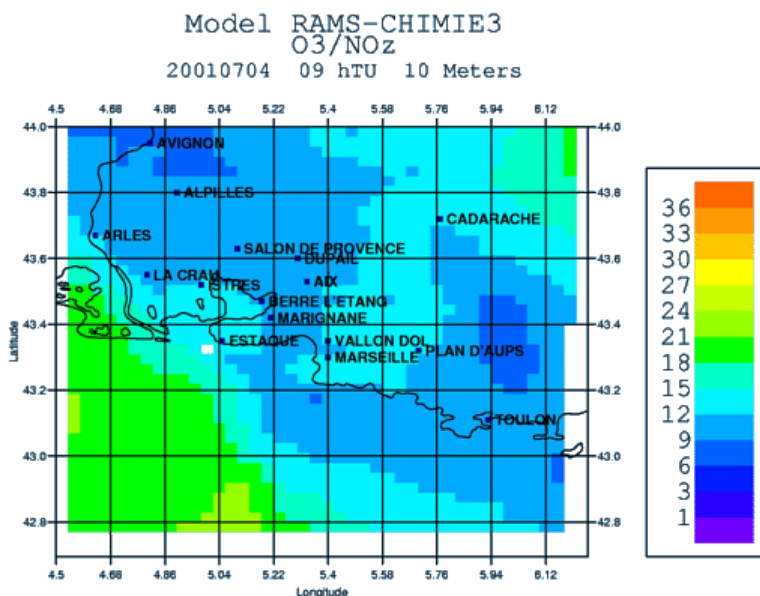


Fig. V.38 : Coupe horizontale du rapport O_3/NO_z , à 10m, à 12h TU, le 4 Juillet 2001.

De même, les valeurs du rapport O_3/NO_z sont plus élevées que pour la journée du 3 juillet. Or, comme nous l'avons vu, nous avons moins d'ozone le 4 juillet, donc il y a

relativement beaucoup moins de NO_z que la veille. Il est donc clair que nous avons affaire à une masse d'air propre, advectée de la mer Méditerranée par le flux synoptique.

Il semble donc clair que les faibles valeurs d'ozone mesurées et simulées par le modèle RAMS-Chimie le 4 juillet sont liées à la différence de dynamique, qui advecte sur le domaine des masses d'air totalement différentes. La recirculation, via l'alternance des brises, da la masse d'air fortement polluée du 2 juillet entraîne le pic de pollution du 3 juillet. L'arrivée d'une masse d'air propre marque la fin de la POI3. Nous voyons donc qu'il est essentiel de modéliser correctement les différentes situations dynamiques et circulations locales, même si les différences de celles-ci ne sont pas très évidentes lorsqu'on regarde les champs de vent et de température au sol.

Ceci montre aussi que le modèle RAMS-Chimie est donc un outil puissant et fiable, capable de simuler correctement les concentrations de polluants atmosphériques, en tenant compte de façon efficace et simultanée des différences de dynamiques et de régimes chimiques rencontrés.

V.4) Comparaison aux autres modèles

La participation à l'exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de CTM nous a permis de valider le nouvel outil que nous avons développé. Nous avons vu que le modèle RAMS-Chimie était un modèle fiable et performant. Mais le but essentiel de cet exercice était d'effectuer une large comparaison des modèles les plus utilisés actuellement, et ce dans une vaste gamme de configurations différentes. Ainsi, cet exercice nous a aussi permis de comparer RAMS-Chimie à d'autres modèles de transport-chimie méso-échelle, utilisant des paramétrisations physico-chimiques différentes. Malheureusement, l'interprétation de cet énorme base de résultats est extrêmement difficile, à cause justement du large éventail de paramétrisations, tant dynamiques que chimiques, utilisées par les différents modèles participants.

V.4.1) Résultats météo

Comme nous venons de le dire, l'analyse des résultats de cet exercice d'intercomparaison est très difficile à cause de la diversité des paramétrisations utilisées. Ainsi, afin de comprendre les mécanismes régissant les concentrations de polluants dans l'atmosphère, il est d'abord nécessaire d'analyser les processus météorologiques (dynamiques et thermodynamiques) qui vont diriger le transport.

- **Dynamique**

Les tableaux suivants (Tab V.39 à V.41) montrent de façon synthétique comment les différents modèles météorologiques ont simulé les vents sur le domaine ESCOMPTE durant les 3 jours de la POI3. De manière schématique, une case verte indique une très bonne restitution des vents sur tout le domaine, alors qu'une case rouge indique une mauvaise restitution.

IOP3		Aladin	MM5a	MM5b	RAMS a	MC2	Meso- NH	MM5c	RAMS b	RAMS c
02/07	00htu	Nord: + Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (Berre)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (Marseille)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (Toulon)
	06htu	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Crau, Berre)	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Crau, Berre)	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Berre)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - - (O) Centre: + Cote: - (Berre, Marseille, toulon)
	09htu	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Berre, Marseille)	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: - - (Crau, Berre)	Nord: - (O) Centre: - (C) Cote: - (O, Berre)	Nord: + Centre: - - (Crau, berre, marignane)	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Crau, Berre)	Nord: + Centre: - (C) Cote: - - (O Berre)	Nord: + Centre: + Cote: - (O, berre)	Nord: - - (O) Centre: + Cote: - - (berre, Toulon)
	12htu	Nord: - (O) Centre: - (C/E) Cote: - - (Cote)	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (C) Centre: / Cote: - - (O, Berre, Marseille)	Nord: - - (O, C) Centre: + Cote: - (O jusque marignane)	Nord: - (O) Centre: + Cote: - (O, Marseille)	Nord: + Centre: + Cote: - (Crau)	Nord: + Centre: + Cote: - - (O, Berre, Marseille)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (O) Centre: - (E) Cote: - - (Toulon)
	15htu	Nord: + Centre: - (C/E) Cote: - (O, Toulon)	Nord: + Centre: - (E) Cote: - (O)	Nord: - (C) Centre: - (C/E) Cote: - (O)	Nord: - - (E) Centre: - - (E) Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: - - (Toulon)
	18htu	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: - (O, toulon)	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (E) Centre: - (E) Cote: +	Nord: - - (E) Centre: - (E) Cote: - (O, Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: - (O, toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: - (O, Toulon)	Nord: - (O/E) Centre: + Cote: - (Toulon)

Tab V.39 : Résumé des comparaison entre les champs de vents simulés et observés le 2 juillet 2001 (O : Ouest du domaine, C= Centre du domaine, E= Est du domaine, ++: très bonne corrélation, +: bonne corrélation, /: difficultés à comparer, -: faible différences sur des zones limitées, - - : différence importantes, - - très importantes différences). (Rouge : quand - - - existe, rose si 2- ou plus. vert: quand il n'y a que des +).

IOP3		Aladin	MM5a	MM5b	RAMS a	MC2	Meso- NH	MM5c	RAMS b	RAMS c
03/07	00htu	Nord: / Centre: / Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: -- (Crau, Marignane, Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (Marignane)	Nord: / Centre: / Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (Berre, Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (Berre, Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (toulon)	Nord: / Centre: / Cote: - (Berre, Toulon)
	06htu	Nord: -- (O/C/E) Centre: -- (O) Cote: -- (O, Berre, Toulon)	Nord: - (C) Centre: + Cote: - (O, Berre)	Nord: + Centre: + Cote: - (Crau, O)	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: -- (Marseille, Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: -- (O, Berre, Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: -- (Berre, Toulon)	Nord: - (E) Centre: - (C) Cote: -- (O, Toulon)	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (Toulon)
	09htu	Nord: / Centre: - (O, C) Cote: - (O)	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: -- (C) Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: - (O)	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: + Cote: - (Toulon)
	12htu	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: -- (C) Centre: - (E) Cote: - (O, Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: - (O, Berre)	Nord: - (C) Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (C) Centre: - (E) Cote: - (O, Berre)	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: - (C) Centre: - (E) Cote: +	Nord: - (C) Centre: - (E) Cote: +
	15htu	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: - (E) Cote: - (O, Toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: - (E) Cote: -- (O, Berre)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (E) Centre: + Cote: +	Nord: - (E) Centre: - (E) Cote: +
	18htu	Nord: - (E) Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: - (O)	Nord: + Centre: + Cote: -- (O, Toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (O) Cote: -- (O, Berre, Toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: - (E) Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: - (Toulon)

Tab V.40 : Résumé des comparaison entre les champs de vents simulés et observés le 3 juillet 2001 (O : Ouest du domaine, C= Centre du domaine, E= Est du domaine, ++: très bonne corrélation, +: bonne corrélation, /: difficultés à comparer, -: faible différences sur des zones limitées, -- : différence importantes, - - très importantes différences). (Rouge : quand - - - existe, rose si 2- ou plus. vert: quand il n'y a que des +).

IOP3		Aladin	MM5a	MM5b	RAMS a	MC2	Meso- NH	MM5c	RAMS b	RAMS c
04/07	00htu	Nord: / Centre: - (C) Cote: -- (Marseille, Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: -- (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: -- (Berre, Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: + Cote: -- (Toulon)	Nord: / Centre: - (C) Cote: -- (Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: -- (Toulon)	Nord: / Centre: / Cote: +	Nord: / Centre: - (C) Cote: - (Toulon)
	06htu	Nord: / Centre: - (C) Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: - (C) Cote: +	Nord: / Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: / Centre: + Cote: +	Nord: / Centre: - (C) Cote: -- (Toulon)	Nord: / Centre: - (C) Cote: +	Nord: / Centre: - (C) Cote: - (O)
	09htu	Nord: - (C/E) Centre: - (E) Cote: - (O, Toulon)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: - (Toulon)	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: -- (O, Toulon)
	12htu	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: - (O)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: - (toulon)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: +	Nord: - (C/E) Centre: - (E) Cote: - (O, Marseille, Toulon)
	15htu	Nord: - (C) Centre: + Cote: - (O)	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: - (C) Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C/E) Centre: + Cote: +	Nord: - (E) Centre: + Cote: - (O, Toulon)
	18htu	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: + Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: +	Nord: - (C) Centre: + Cote: - (O)

Tab V.41 : Résumé des comparaisons entre les champs de vents simulés et observés le 4 juillet 2001 (O : Ouest du domaine, C= Centre du domaine, E= Est du domaine, ++: très bonne corrélation, +: bonne corrélation, /: difficultés à comparer, -: faibles différences sur des zones limitées, - -: différence importantes, -- très importantes différences). (Rouge : quand --- existe, rose si 2- ou plus. vert: quand il n'y a que des +).

Nous voyons donc une très grande hétérogénéité dans les résultats dynamiques en fonction des modèles météorologiques utilisés, mais aussi en fonction du jour, de l'heure, ou même des zones du domaine ESCOMPTE. Ce résultat est confirmé par l'analyse de la figure V.43 qui présente les coefficients de corrélation de chaque modèle, pour la vitesse du vent, au centre du domaine (là où le forçage grand échelle aux limites a le moins d'impact).

Pour voir la place que tient RAMS-Chimie vis-à-vis des autres modèles ayant participé à l'exercice, la figure V.42 montre le code de couleur employé pour distinguer les différents CTMs. Le modèle RAMS-Chimie correspond à la barre de couleur rose, située chaque fois tout à droite de chacun des « blocs ».

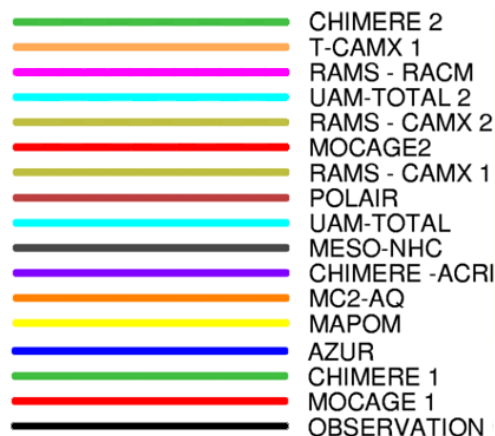


Fig. V.42 : Code couleur pour différencier les différents modèles dans les histogrammes de comparaison

L'histogramme se décompose en 4 groupes : 3 groupes indiquant le coefficient de corrélation de chaque journée de la POI (du 2 juillet au 4 juillet), et un groupe pour le coefficient de corrélation pour la POI complète. On voit que les résultats varient énormément d'un modèle à l'autre et d'un jour à l'autre, allant de moins de 0,2 à presque 0,8. Il est quasi impossible de dégager un consensus pour dire que tel modèle est le meilleur. On voit cependant que le modèle RAMS-Chimie se situe dans la moyenne des autres modèles, et qu'il se dégage nettement du lot pour la journée du 3 juillet avec un coefficient de 0,78.

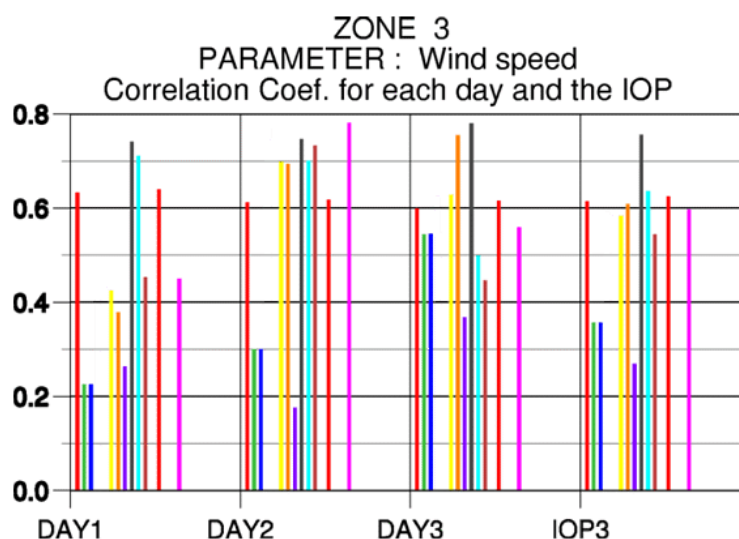


Fig. V.43 : Coefficients de corrélation pour la vitesse du vent, pour tous les modèles participants

- Thermodynamique

Pour la température (Figure V.44), les mêmes conclusions apparaissent. Aucun modèle ne prend vraiment la « tête ». Cependant, on peut constater qu'il y a moins de variations entre ceux-ci, les coefficients de corrélation (a) ne s'échelonnant que de 0,7 à 0,98, indiquant que tous les modèles simulent relativement bien les champs thermodynamiques. Là encore, RAMS-Chimie reste dans la moyenne, bien que défavorisé par la légère tendance à

sous estimer les températures (V.3.1.a) pour cette POI3. La corrélation moyenne (0,85) est néanmoins bonne. Par contre, l'analyse de la déviation standard (b) indique que notre modèle tend à homogénéiser les températures sur tout le domaine, et ce de façon plus marquée que les autres modèles. Ce phénomène semble étonnant vu la résolution utilisée (3 km).

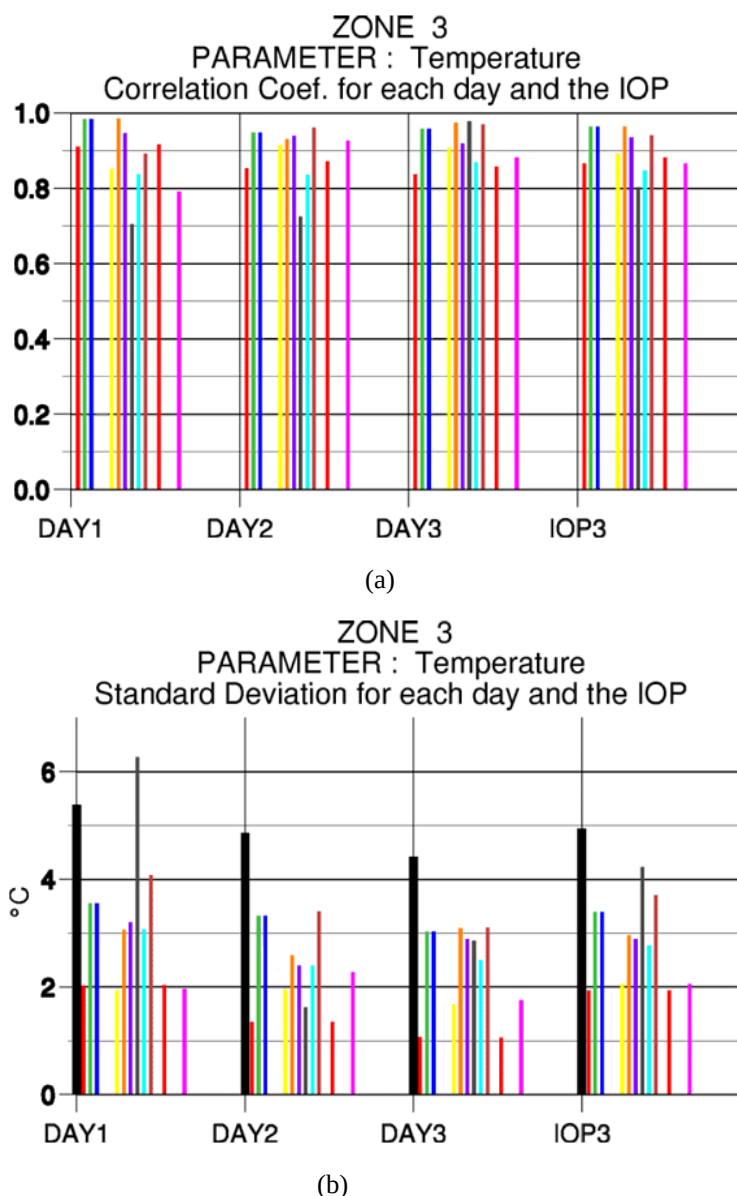


Fig. V.44 : Coefficients de corrélation et déviation standard pour la température, pour tous les modèles participants. Pour la déviation standard (b), les observations sont en noir

V.4.2) Résultats chimiques

En ce qui concerne les résultats chimiques, les résultats statistiques sont beaucoup plus variables d'un modèle à l'autre, et surtout d'un composé chimique à l'autre. Ainsi, si l'on regarde le cas du dioxyde de soufre (Figure V.45), on constate que les corrélations sont très faibles, pour tous les modèles, ce qui semble confirmer le problème d'émissions au niveau des

agglomérations évoqué précédemment (V.3.2.a). Il est aussi important de noter qu'un modèle de type eulérien, avec des mailles de l'ordre de la dizaine de km² n'est peut-être pas parfaitement adapté au suivi des panaches de ce composé, ceux-ci étant généralement très fins. On constate cependant que pour le SO₂, le modèle RAMS-Chimie obtient des résultats encourageants.

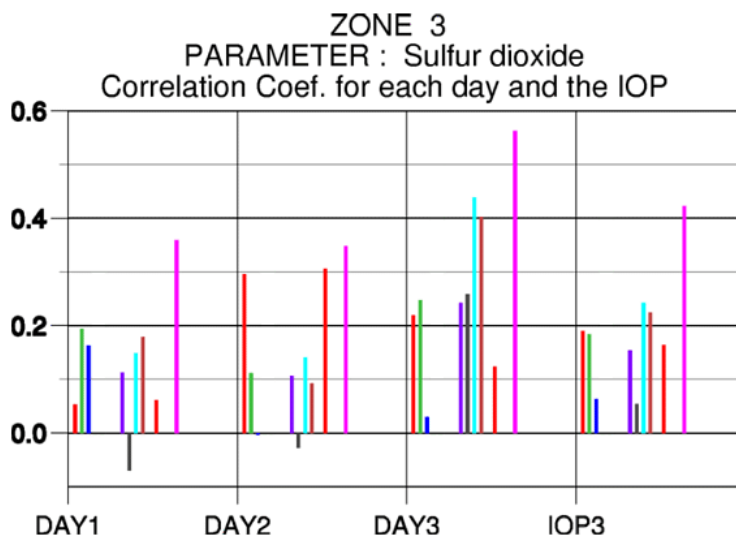


Fig. V.45 : Coefficients de corrélation pour la concentration de SO₂, pour tous les modèles participants

En ce qui concerne les composés précurseurs de l'ozone, tel que le NO₂ (Figure V.46), de très fortes variations existent entre les modèles, et aussi de faibles corrélations avec les mesures, et cela pour tous les modèles. Ce dernier point semble là encore suggérer des défauts dans le cadastre d'émissions. Cependant, RAMS-Chimie est toujours dans la moyenne des modèles.

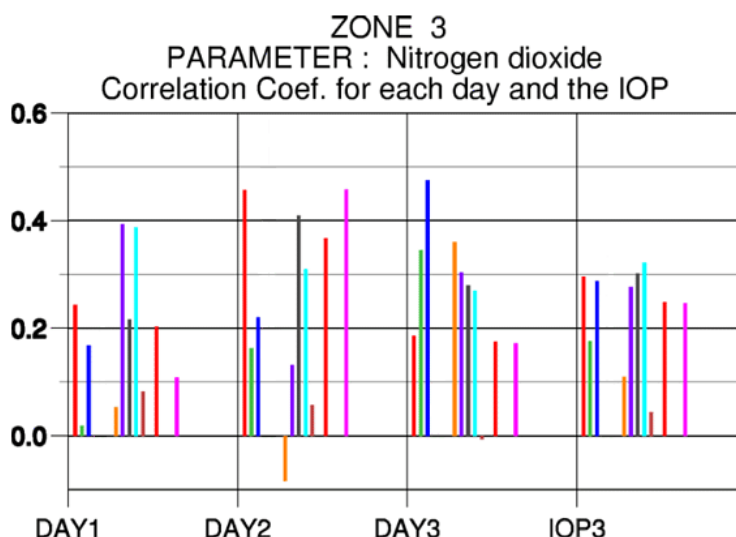


Fig. V.46 : Coefficients de corrélation pour la concentration de NO₂, pour tous les modèles participants

Il en est de même pour les corrélations concernant l'ozone (Figure V.47). L'analyse de cette figure montre d'une part que malgré les faibles corrélations obtenues par tous les modèles pour les composés précurseurs de l'ozone, tels que le NO₂ (figure V.46), les concentrations d'ozone sont bien simulées, quel que soit le modèle. Evidemment, on retrouve l'hétérogénéité habituelle entre les modèles, et en fonction du jour observé.

D'autre part, il ne semble pas vraiment se dégager une prédominance des modèles « online » sur les modèles « offline ». Visiblement, le mode de calcul de la chimie ne génère pas de grosses différences. Si la rapidité des simulations est un critère important, un couplage « offline » pourra donc être utilisé, sans dégrader de manière importante la précision des résultats.

Pour l'ozone, RAMS-Chimie obtient de nouveau un bon score, avec des corrélations toujours supérieures à 0,7 (excepté pour le 3 juillet, où la corrélation pour cette zone est assez faible, à cause de la surestimation des valeurs d'ozones nocturnes).

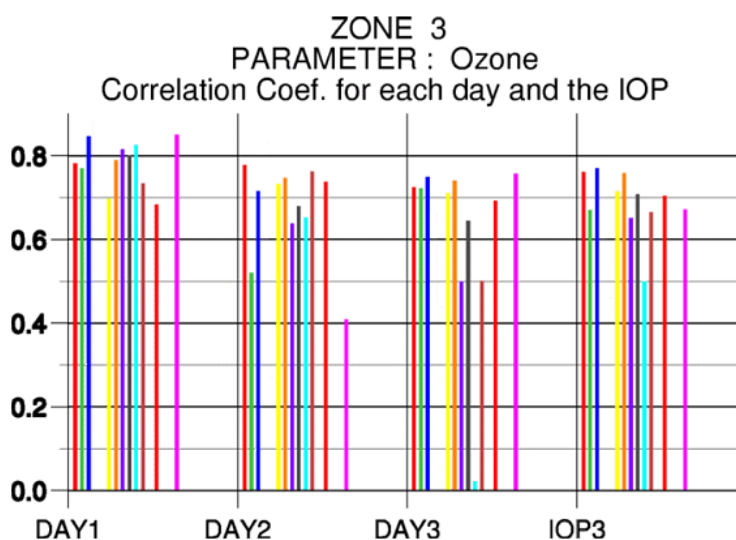


Fig. V.47 : Coefficients de corrélation pour la concentration d'O₃, pour tous les modèles participants

V.5) Conclusion

L'exercice d'intercomparaison ESCOMPTE a permis de comparer, de façon impartiale, un grand nombre de modèle de transport-chimie méso-échelle. Tous les modèles ont simulé « en aveugle » la période d'observation intense numéro 3, et les résultats ont été confrontés aux mesures réalisées durant la campagne ESCOMPTE. La participation de RAMS-Chimie à cet exercice nous a surtout permis de tester et de valider les récents développements de celui-ci, grâce à des comparaisons aux mesures, mais aussi aux autres modèles reconnus de sa catégorie. Nous avons vu dans ce chapitre que le modèle RAMS-Chimie était un outil fiable et performant pour la modélisation d'épisodes de pollution régionale. Il est capable de modéliser correctement des journées aussi différentes dynamiquement et chimiquement que celle des 3 et 4 juillet 2001.

Enfin, l'analyse des résultats, bien que rendue difficile par les grandes différences des nombreuses paramétrisations utilisées par les modèles, a permis de mettre en lumière certains points importants. Ainsi, cet exercice a aussi illustré la nécessité d'utiliser des cadastres d'émissions précis, sans quoi la qualité des simulations est vite dégradée. Les résultats obtenus avec le SO₂ semblent confirmer les défauts de conception du cadastre d'émissions ESCOMPTE.

De plus, l'analyse des corrélations montrent que malgré les fortes différences entre concentrations de NO_x simulées par les modèles et mesurées, les concentrations d'ozone sont, elles, relativement bien modélisées.

Enfin, on constate qu'avec un forçage à une résolution horaire, il n'est pas possible de voir une supériorité des modèles « online » sur les modèles « offline ».

CONCLUSION

La modélisation atmosphérique est devenue de nos jours un enjeu majeur, de par les impacts directs et indirects qu'ont la météorologie et la chimie atmosphérique sur notre vie quotidienne. L'effet de serre, les périodes de sécheresse de plus en plus fréquentes, les épisodes de pollution à l'ozone dans les zones urbanisées, mais aussi rurales, sont autant d'exemples de l'impact de l'atmosphère sur notre société. Modéliser correctement ces phénomènes, étudier les paramètres influençant ceux-ci, afin de les prévoir correctement est donc essentiel. C'était le but de ce travail.

Dans une première étape, nous avons exposé les principaux mécanismes qui dirigent la pollution atmosphérique et la capacité oxydante de celle-ci, et plus particulièrement ceux à l'origine de la formation d'ozone. Les hydrocarbures et autres Composés Organiques Volatils, espèces abondamment émises par les activités humaines, jouent un rôle majeur dans la production d'ozone, et donc dans l'apparition de pic de pollution photochimique. Cependant, suivant les concentrations locales de différentes espèces comme les NO_x, les COVs, ..., les processus chimiques vont différer, pour au final faire évoluer les concentrations de polluants de façon totalement différente. La théorie est connue depuis quelques décennies, et a été décrite par de nombreuses personnes (Crutzen, Jacob ...). La modélisation permet de tester relativement facilement l'impact de différentes paramétrisations et processus physico-chimiques. Mais ceux-ci n'intervenant pas tous à des résolutions temporelles et spatiales identiques, nous avons vu qu'un modèle capable de réaliser des analyses multi-échelles, et donc sachant utiliser les grilles imbriquées, était nécessaire.

Le modèle RAMS, utilisé pour ces études, est un modèle méso-échelle reconnu et largement utilisé. Grâce au couplage d'un module de chimie simple, comprenant un mécanisme chimique condensé, il a déjà été utilisé de façon concluante dans de nombreuses études de chimie atmosphérique, tant sur des aspects de transport et de chimie des composés carbonés (Cautenet et al., 1999; Poulet et al, 2000) que des aspects de pollution photochimique à différentes échelles (Taghavi et al, 2004, 2005; Foret et al, 2005; Marécal et al, 2005; Rivière et al, 2005). Cependant, nous avons réalisé de nombreux développements afin de rendre cet outil hautement modulable, et encore plus fiable et convivial.

Les concentrations de polluants atmosphériques dans la basse troposphère, là où l'impact de la pollution sur l'homme est le plus direct, sont principalement dirigées par les émissions, mais aussi par le dépôt sec, qui est quasiment l'unique puits pour les espèces chimiques. Il est donc important de modéliser correctement celui-ci. Ce dépôt est fortement dépendant de la végétation, et plus particulièrement de l'hétérogénéité de celle-ci. Or la zone ESCOMPTE, qui a servi de cadre de travail pour nos études, est marquée par de forts contrastes de végétation. Nous avons donc couplé en « online », à RAMS-Chimie, le modèle de dépôt sec de Wesely (1989) et Wesely et Hicks (2000). Ce modèle effectue une analogie entre le dépôt sec et des résistances électriques, et permet donc une représentation simple des

Conclusion

nombreux phénomènes complexes régissant le dépôt. Le couplage de ce modèle a permis à RAMS-Chimie de simuler de manière excellente le dépôt des polluants (Figure II.15) en prenant en compte l'hétérogénéité de la végétation. Les variations tant spatiales que temporelles du dépôt sec sont parfaitement prises en compte..

Nous avons aussi couplé au modèle RAMS-Chimie l'interpréteur SPACK, permettant d'utiliser n'importe quel mécanisme chimique simplement via une représentation schématique de celui-ci. Ainsi, on peut étudier facilement n'importe quel schéma chimique en situation méso-échelle, et non plus seulement à l'aide de modèle 0D. En effet, la quasi-totalité des mécanismes chimiques sont étudiés avec des modèles boîtes. Il apparaît donc de grandes variations d'un mécanisme à l'autre, comme l'a parfaitement montré l'inter comparaison réalisée par Kuhn (1998). Grâce à l'interpréteur, nous avons facilement pu tester 2 mécanismes chimiques assez différents, afin de vérifier si les différences observées dans un modèles boîte étaient significatives lors d'une simulation méso-échelle, où interviennent tous les processus dynamiques. Les deux mécanismes utilisés étaient :

- RACM (Stockwell et al., 1997), prenant en compte 77 espèces pour 237 réactions. C'est actuellement le mécanisme de référence en chimie atmosphérique, notamment de par sa gestion relativement détaillée des composés organiques volatils.
- Une version simplifiée du mécanisme MOCA 2.2 (Aumont et al., 1996), prenant en compte 29 espèces pour 65 réactions. Ce mécanisme reproduit uniquement les grandes réactions dirigeant le cycle de l'ozone. La gestion des Composés Organiques Volatils est assez sommaire.

La comparaison des concentrations d'ozone et de NO_x obtenus par les 2 mécanismes dans un modèle 0D ont montré que ceux-ci divergeaient fortement au bout de 3 jours. Les simulations effectuées (chapitre IV) ont montré qu'une fois inclus dans un modèle méso-échelle, les différences observées entre les 2 mécanismes en 0D n'apparaissent quasiment plus. MOCA-condensé et RACM sont tous les 2 aptes à simuler correctement un épisode de pollution photochimique (en l'occurrence, la POI2 de la campagne ESCOMPTE). Même après 3 jours de simulations, les différences entre les 2 mécanismes sont loin d'être aussi importantes que ne le laissait suggérer l'analyse des simulations 0D. Les concentrations modélisées par les 2 mécanismes ne varient que de 3-4 ppb, et la forme des panaches est identique. Les nombreux processus intervenants dans la physico-chimie de l'atmosphère tendent à atténuer les divergences entre les 2 mécanismes. Il apparaît donc qu'un mécanisme détaillé n'est pas forcément nécessaire pour des modélisations de la qualité de l'air. En fait, tout dépend du but recherché avec ces simulations. Si elles sont réalisées pour prédire un éventuel dépassement de seuil, il faut une modélisation très précise, et l'utilisation de RACM est indiquée, celui-ci donnant des valeurs légèrement plus proches des observations. Par contre, pour des simulations nécessitant un couplage « online », ou bien si le temps de calcul est un élément critique, un mécanisme condensé pourra être utilisé, sans pour autant perdre beaucoup sur la précision de la simulation.

De par la conception simple et ouverte de l'interpréteur, il est aussi possible d'ajouter facilement, sans aucune intervention sur le code, d'autres réactions dans le but d'étudier des phénomènes particuliers, par exemple évaluer la validité d'un nouveau mécanisme, ou inclure de mécanismes autres qu'en phase gaz (phase liquide, aérosols, ...). De plus, ce nouveau module permet de s'affranchir de tout codage direct, s'affranchissant ainsi des inévitables erreurs de programmation d'un mécanisme chimique.

Conclusion

Le couplage du code de calcul des taux de photodissociation Fast-J « online » a permis d'étudier l'impact de divers paramètres, et notamment des développements nuageux de type strato-cumulus sur les valeurs de taux de photolyse. Le modèle Fast-J réalise un certain nombre de simplification avant d'effectuer la résolution de l'équation du transfert radiatif de manière à optimiser au maximum le temps de calcul, tout en gardant une précision acceptable. Cela garantit un résultat rapide et rigoureux, permettant ainsi de coupler ce code « online » avec le modèle RAMS-Chimie. L'étude faite afin de quantifier les différences entre l'utilisation de valeurs tabulées « offline » avec TUV, et de valeurs calculées « online » avec Fast-J a montré que l'hétérogénéité spatio-temporelle d'un certain nombre de paramètres devait être prise en compte de façon rigoureuse, pour ne pas introduire d'erreur. C'est le cas de l'albédo de sol, qui peut présenter de grandes variations, spécialement dans la zone ESCOMPTE où l'on trouve de la mer et des terres aux propriétés différentes. L'étude a montré que les taux de photolyse pouvaient varier de près de 30% suivant le sol, et que si l'impact sur les concentrations d'ozone était très faible, celui sur les espèces réactives comme HO était relativement important. L'impact de l'hétérogénéité de la température de l'atmosphère a aussi été testé. Celui-ci est relativement faible pour des simulations méso-échelles courtes, et si la température ne varie pas trop d'un jour à l'autre.

Mais ce sont les nuages qui affectent le plus les taux de photolyse. Le développement d'un strato-cumulus d'épaisseur optique moyenne (~80), en cours de matinée, a permis de montrer que celui-ci pouvait atténuer de près de 80% les taux de photolyse. Les concentrations des composés oxydants de l'atmosphère sont particulièrement affectés par cette diminution de la photolyse, et par rapport à une journée de ciel clair ; ces premières peuvent varier de -60% sous le nuage à +160% au dessus de celui-ci. Or seul un calcul « online » est à même de réagir rapidement et correctement à leur apparition et disparition. Nous avons aussi vu que le modèle Fast-J était capable de reproduire correctement le profil vertical des taux de photolyse à travers un nuage, arrivant même à simuler le léger pic de surproduction photochimique juste au dessus du nuage. Un certain nombre de possibilités du modèle Fast-J n'ont pas été utilisées, mais présentent un avantage non négligeable pour les développements futurs de RAMS-Chimie. C'est par exemple le cas de la gestion des couches d'aérosols, qui n'a pas été exploitée jusque là, faute de modèle d'aérosols actuellement couplé à RAMS.

Les développements exposés ont permis d'obtenir un outil hautement modulable, et chaque nouvelle paramétrisation a été testée et validée séparément. L'exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles de transport-chimie a donné l'occasion de tester et de valider le modèle RAMS-Chimie dans son ensemble. Au côté d'une dizaine d'autres modèles, nous avons simulé les POI ESCOMPTE, et nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la POI3. Les mesures réalisées durant celle-ci ayant été cachées jusqu'à ce que toutes les simulations soient terminées, les équipes de modélisation étaient sur un pied d'égalité et réalisaient les modélisations « en aveugle ». La comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle RAMS-Chimie et les mesures réalisées durant la campagne ESCOMPTE a montré que le modèle est capable de simuler très correctement la météorologie et la chimie atmosphérique, retrouvant, avec un bon accord aux mesures, les concentrations troposphériques de polluants.

La POI3 est marquée par 2 journées (3 et 4 juillet) extrêmement intéressantes, qui présentent des conditions dynamiques et thermodynamiques, au sol, très proches, bien qu'issues de condition synoptiques totalement différentes. Or ces journées sont radicalement différentes d'un point de vue chimique. La journée du 3 juillet est marquée par des pics assez intenses de

Conclusion

pollution par l'ozone. Le 4 juillet est par contre une journée dont les concentrations atmosphériques d'ozone restent faibles. L'analyse des concentrations de NO_y , et des indicateurs de pollution comme O_3/NO_z , a permis de comprendre les mécanismes expliquant ces différences de concentration. La journée du 2 juillet étant marquée par de très hautes concentrations d'ozone, le balancement des brises de terre/mer du 3 juillet montre qu'une vieille masse d'air polluée (très chargée en composés azotés oxydés) revient sur le domaine ESCOMPTE, créant ainsi de nouveaux pics de pollution. A l'inverse, le flux synoptique de sud du 4 juillet nettoie le domaine, par l'apport de masses d'air maritimes propres, empêchant l'apparition de fortes concentrations d'ozone.

Comparé aux autres modèles, RAMS-Chimie se situe dans la moyenne, bien qu'il soit difficile de vraiment classer ceux-ci, tant les résultats varient d'un jour à l'autre, et d'un paramètre à l'autre. Cependant, cet exercice a permis de montrer la facilité à prédire les concentrations d'ozones, même malgré l'utilisation de cadastres d'émissions imprécis pour certaines espèces, comme les NO_x .

Perspectives

Les développements réalisés, et exposés dans ce manuscrit, nous ont donné un nouvel outil fiable et performant. Mais d'autres développements, donnant à RAMS-Chimie la possibilité de réaliser d'autres études, peuvent être faits. Grâce à la flexibilité obtenue via SPACK, d'autres modules vont pouvoir être couplés facilement, donnant la possibilité d'utiliser RAMS-Chimie pour une grande variété d'applications. Notamment, la prise en compte de la chimie aqueuse et de la chimie hétérogène, et non plus seulement en phase gaz, donnera la possibilité d'étudier les interactions chimie-nuages et de modéliser le dépôt humide. De même, la mise en place d'un code d'aérosols fera de RAMS-Chimie un modèle méso-échelle capable de modéliser la physico-chimie de l'atmosphère dans son ensemble.

Actuellement, le principal objectif à atteindre pour améliorer la qualité des modélisations est la maîtrise de l'assimilation de données chimiques, à l'instar des assimilations de mesures météorologiques. Cependant, les paramétrisations régissant ces assimilations sont difficiles, à cause de la forte non-linéarité et non-continuité des mesures chimiques. Les variations spatio-temporelles des concentrations d'une espèce chimique peuvent être brutales. De plus, les données obtenues par des satellites comme SCIAMACHY, GOME, MODIS, ... sont des mesures intégrées, ne donnant pas d'information sur la répartition verticale du composé mesuré. Enfin, ces mesures prennent en compte les émissions. Il est donc nécessaire de développer des algorithmes pour soustraire l'impact de celles-ci sur la mesure.

Le forçage des champs chimiques est aussi un point important dans l'obtention de simulations encore plus précises. Pour le moment, les concentrations atmosphériques sont juste initialisées à partir de champs issus de modèles grande échelle. Il serait important de pouvoir forcer ceux-ci à un intervalle de temps plus ou moins long, tout comme c'est actuellement le cas pour les champs météorologiques, afin d'éviter toute divergence des simulations, à cause de mauvaises conditions aux limites. En effet, les concentrations observées à l'échelle régionale sont fortement affectées par le transport de polluants venant de l'extérieur du domaine d'étude dès 2 à 3 jours de simulation.

Conclusion

Enfin, tous ces développements font de l'outil RAMS_Chimie qui possède une microphysique détaillée, un modèle méso échelle qui sera capable de participer à l'activité modélisation (redistribution des espèces chimiques au sein de la convection profonde) lors de la campagne AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine), qui se déroulera l'année prochaine (2006).

Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

Arteta J., Cautenet S., Taghavi M., Audiffren N. : Impact of two chemistry mechanisms fully coupled with mesoscale model on the atmospheric pollutants distribution, In press *Atmospheric Environment*.

Audiffren N., Buisson E., Cautenet S., Chaumerliac N. : Photolytic impact of a stratocumulus cloud layer upon the chemistry of an offshore advected plume of pollutants during the NARE 1993 intensive experiment: a numerical study, *Atmospheric Research*, **70**, pp. 89-108, 2004

Aumont B., Jaecker-Voirol A., Martin B., Toupance G. : Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms, *Atmospheric Environment*, **30**, pp. 2061–2077, 1996.

Avissar R., Chen F. : Development and analysis of prognostic equations for mesoscale kinetic energy and mesoscale (subgrid-scale) fluxes for large-scale atmospheric models, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **50**, pp. 3751-3774, 1993.

Barnard J.C., Chapman E.G., Fast J.D., Schmelzer J.R., Slusser J.R., Shetter R.E.R.E : An evaluation of the FAST-J photolysis algorithm for predicting nitrogen dioxide photolysis rates under clear and cloudy sky conditions, *Atmospheric Environment*, **38**, pp. 3393-3403, 2004.

Bastin S., Drobinski P., Dabas A., Delville P., Reitebuch O., Werner C. : Impact of the Rhône and Durance valleys on sea-breeze circulation in the Marseille area, *Atmospheric Environment*, **74**, pp. 303-328, 2005.

Bates D.R., Witherspoon A. : The photochemistry of some minor constituents of the earth's atmosphere (CO₂, CO, CH₄, N₂O), *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, **112**, 101, 1952

Bates D.V. : Ozone: A critical review of recent experimental, clinical and epidemiological evidence, with notes causation, part1, *Canadian Respiratory Journal*, **2**, pp. 25–31, 1995a.

Bates D.V. : Ozone: A critical review of recent experimental, clinical and epidemiological evidence, with notes causation, part2, *Canadian Respiratory Journal*, **2**, pp. 161–171, 1995b.

Buisson E. : Modélisation de la redistribution des polluants en présence de nuages. Application dans le cadre de la campagne de mesures N.A.R.E 1993 (North Atlantic Regional Experiment), *Thèse de l'Université Blaise Pascal*, Clermont-Ferrand, France, 1999.

Bibliographie

Businger J.A., Wyngaard J.C., Izumi Y., Bradley E.F., : Flux-profile relationship in the atmosphere surface layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **28**, pp.181-189, 1971.

Cai X.-M., Steyn D.G., Gartshore I.S. : Resolved scale turbulence in the atmospheric surface layer from a large eddy simulation, *Boundary-Layer Meteorology*, **75**, pp.301-314, 1995.

Cai X.-M. Steyn D.G. : The von Kármán constant determined by large eddy simulation, *Boundary-Layer Meteorology*, **78**, pp. 143-164, 1996.

Cai X.-M. : Large-eddy simulation of the urban convective boundary layer, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **125**, pp.1427-1444, 1999.

Cai X.-M., Steyn D. G. : Modelling study of sea breezes in a complex coastal environment, *Atmospheric Environment*, **34**, pp. 2873-2885, 2000.

Cautenet S., Poulet D., Delon C., Delmas R., Gregoire J.-M., Pereira J. M., Cherchali S. Amram O., Flouzat G. : Simulation of carbon monoxide redistribution over central africa during biomass burning events (experiment for Regional Sources and sinks of Oxidants(EXPRESSO)), *Journal of Geophysical Research*, **104**, pp. 30 641- 30 657, 1999.

Carmichael G. R., Peters L. K. : An Eulerian transport/transformation/ removal model for SO₂ and sulfate. I. Model development, *Atmospheric Environment*, **18**, pp. 937-951, 1984.

Chamberlain A.C., Chadwick R.C. : Deposition of airborne radio-iodine vapor, *nucleonics*, **8**, pp. 22-25, 1953.

Chandrasekhar S. : Radiative transfer, Dover, New York, 393 pp, 1960.

Chen F., Avissar R. : The impact of land-surface wetness heterogeneity on mesoscale heat fluxes, *Journal of Applied Meteorology*, **33**, pp. 1323-1340, 1994.

Chen C., Cotton W.R. : A one-dimensional simulation of the stratocumulus-capped mixed layer, *Boundary Layer Meteorology*, **25**, pp. 289-321, 1983.

Clark T.L. : A small-scale dynamic model using a terrain-following coordinate transformation, *Journal of Computational Physics*, **24**, pp.186-215, 1977.

Clark T.L., Farley R.D. : Severe downslope windstorm calculations in two and three spatial dimensions using anelastic interactive grid nesting: A possible mechanism for gustiness, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **41**, pp. 329-350, 1984.

Clark T.L., Hall W.D. : Multi-domain simulations of the time dependent Navier-Stokes equations: Benchmark error analysis of some nesting procedures, *Journal of Computational Physics*, **92**, pp. 456-481, 1991.

Clapp R., Hornberger G. : Empirical equations for some soil hydraulic properties, *Water Resources Research*, **14**, pp. 601-604, 1978.

Bibliographie

Colby F.P. : Simulation of the New England sea breeze: The effect of grid spacing, *Weather and Forecasting*, **19**, pp. 277-285, 2004.

Corsmeier U., Behrendt R., Drobinski P., Kottmeier C. : The mistral and its effect on air pollution transport and vertical mixing, *Atmospheric Environment*, **74**, pp. 275-302, 2005.

Cotton W.R., Stephens M.A., Nehrkorn T., Tripoli G.J. : The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model – 1982. Part II : An ice phase parameterization, *Atmospheric Research*, **16**, pp. 295-320, 1982.

Cotton W.R., Pielke R.A., Walko R.L., Liston G.E., Tremback C.J., Jiang H., McAnelly R.L., Harrington J.Y., Nicholls M.E., Carrio G.G., McFadden J.P. : Rams 2001: Current status and future directions, *Meteorology and Atmospheric Physics*, **82**, pp. 5–29, 2003.

Cvitaš T., Klasinc L., Kezele N., McGlynn S.P., Pryor W.A. : New directions: How dangerous is ozone?, *Atmospheric Environment*, **39**, pp. 4607-4608, 2005

Dabdud D., Seinfeld J.H. : Extrapolation techniques used in the solution of stiff odes associated with chemical kinetics of air quality models, *Atmospheric Environment*, **29**, 403, 1995.

Davies H. C. : A lateral boundary formulation for multi-level prediction models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **102**, pp. 405-418, 1976.

Derognat C. : Elaboration d'un code chimique simplifié applicable à l'étude de la pollution photooxydante en milieu urbain et rural. *Rapport de DEA*. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1998.

Derwent R.G., Jenkin M.E. : Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmospheric Environment*, **25**, pp.1661-1678, 1991.

Djouad R., Sportisse B., Audiffren N. : Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a non-autonomous Rosenbrock method, *Atmospheric Environment*, **36**, pp. 873-879, 2002.

Duderstadt K.A., Carroll M.A., Sillman S., Wang T., Albercook G. M., Feng L., Parrish D.D., Holloway J.S., Fehsenfeld F., Blake D.R., Blake N.J., Forbes G. : Photochemical production and loss rates at Sable Island, Nova Scotia during the North Atlantic Regional Experiment 1993 Summer Intensive, *Journal of Geophysical Research*, **103**, pp. 13,531–13,555, 1998

Durran D.R. : The effects of moisture on mountain lee waves. *Technical Report Ph.D.* Thesis NTIS PB82156621, Massachusetts Institute of Technology, 1981.

Eastman J.L., Pielke R.A., Lyons W.A. : Comparison of lake-breeze model simulations with tracer data, *Journal of Applied Meteorology*, **34**, pp. 1398-1418, 1995.

Bibliographie

Edy J., Mercier P., Cautent S. : Elaboration d'un modèle de dépôt sec pouvant être couplé à un modèle global, Note O.P.G.C. n° 134, 1995.

Fast J.D., Doran J.C., Shaw W.J., Coulter R.L., Martin T.J. : The evolution of the boundary layer and its effect on air chemistry in the Phoenix area, *Journal of Geophysical Research*, pp. 22833-22848, 2000.

Faure C. et Papegay Y. : Odyssée user's guide. Version 1.7. *Rapport technique RT-0224*, INRIA, 1998.

Foret G., Flamant C., Cautenet S., Pelon J., Minvielle F., Taghavi M., Chazette P. : The structure of the haze plume over the Indian Ocean during INDOEX: tracer simulations and LIDAR observations, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, pp 3269-3312, 2005

François S., Fayet S., Grondin E., Ponche J.L. : The Air Quality Oriented Atmospheric Emission Inventories of the ESCOMPTE Program: Methodology and Results., *Atmospheric Research*, 74, pp. 5-35, 2005.

Freitas S.R., Silva Dias M.A.F., Silva Dias P.L., Longo K.M., Artaxo P., Andreae M.O., Fischer H. : A convective kinematic trajectory technique for low-resolution atmospheric models, *Journal of Geophysical Research*, 105, 24375, 2000.

Gal-Chen T., Somerville, R.C.J. : On the use of a coordinate transformation for the solution of the Navier-Stokes equations, *Journal of Computational Physics*, 17, pp. 209-228, 1975.

Garland J.A., Atkins D.H.F., Readings C.J., Caughey S.J. : Deposition of gaseous sulphur dioxide to the ground, *Atmospheric Environment*, 8, pp.75-79, 1974.

Gear C.W. : The automatic integration of ordinary differential equations, *ACM Communication*, 14, 176, 1971.

Gery M., Whitten G., Killus J., Dodge M. : A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research*, 94, pp.12925–12956, 1989.

Hansen J.E., Travis L.D. : Light scattering in planetary atmospheres, *Space Sciences Review*, 16, pp. 527-610, 1974.

Harrington J.Y. : The effects of radiative and microphysical processes on simulated warm and transition season Arctic stratus, *Atmospheric Sciences and university of Colorado*, 1997.

Heck W.W., Cure W.W., Rawlings J.O., Zaragoza L.J., Heagle A.S., Heggstead H.E., Kohut R.J., Kress L.W., Temple P. : Assessing impacts of ozone on agricultural crops, II, crop yield functions and alternative exposure statistics, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34, pp. 810–817, 1984.

Bibliographie

Hesstvedt E., Hov O., Isaken I. S. : Quasy steady state approximations in air pollution modelling : comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *International Journal of Chemical Kinetics*, **10**, 971, 1978.

Hill G.E. : Factors controlling the size and spacing of cumulus clouds as revealed by numerical experiments, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **31**, pp. 646-673, 1974

Holland H.D. : The chemical evolution of the atmosphere and oceans, *Princeton university press*, 1984.

Jaegle L., Jacob D.J., Brune W.H., Tan D., Faloona I., Weinheimer A.J., Ridley B.A., Campos T.L., Sachse G.W. : Sources of HO_x and production of ozone in the upper troposphere over the United States, *Geophysical Research Letters*, **25**, pp. 1705–1708, 1998.

Joseph, J.H., Wiscombe W.J., Weinman J.A.: The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **33**, 2452-2459, 1976.

Kallos G., Kassomenos P., Pielke R.A. : Synoptic and mesoscale weather conditions during air pollution episodes in Athens, Greece, *Boundary-Layer Meteorology*, **62**, pp.163–184, 1993.

Kanakidou M., Singh H.B., Valentin K.M., Crutzen P.J. : A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, **96**, pp.15,395–15,414, 1991

Kleinman L.I. : Photochemical formation of peroxides in the boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, **91**, pp. 10,889–10,904, 1986

Kleinman L.I. : Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NO_x regimes, *Journal of Geophysical Research*, **96**, pp. 20,721–20,734, 1991

Kleinman L.I., Daum P.H., Lee J.H., Lee Y.-N., Nunnermacker L.J., Springston S.R., Newman L., Weinstein-Lloyd J., Sillman S. : Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, **24**, pp. 2299–2302, 1997.

Klemp J.B., Lilly D.K. : Numerical simulation of hydrostatic mountain waves, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **35**, pp. 78-107, 1978.

Klemp J.B., Wilhelmson R.B. : The simulation of three-dimensional convective storm dynamics, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **35**, pp. 1070-1096, 1978a.

Klemp J.B., Wilhelmson R.B. : Simulations of right- and left-moving storms produced through storm splitting, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **35**, pp. 1097-1110, 1978b.

Klemp J.B., Durran D.R. : An upper boundary condition permitting internal gravity wave radiation in numerical mesoscale models, *Monthly Weather Review*, **111**, pp. 430-444, 1983.

Bibliographie

Kosovic B. : Subgrid scale modeling for the large-eddy simulation of high-reynolds-number boundary layers, *Journal of Fluid Mechanics*, 336, pp. 151-182, 1997.

Kuhn M., Builtjes P. J. H., Poppe D., Simpson D., Stockwell W. R., Andersson-Sköld Y., Baart A., Das M., Fiedler F., Hov Ø., Kirchner F., Makar P. A., Milford J. B., Roemer M. G. M., Ruhnke R., Strand A., Vogel B. and Vogel H. : Intercomparaison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models, *Atmospheric Environment*, **32**, pp. 693–709, 1998.

Lattuati M. : Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique nord: modélisation lagrangienne et mesures en altitude, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, 1997.

Lawrence M.G., Hov Ø., Beekmann B., Brandt J., Elbern H., Eskes H., Feichter H., Takigawa M. : The chemical weather, *Environmental chemistry*, **2**, pp. 6-8, 2005.

Leighton P. A., 1961: Photochemistry of air pollution, *Academic Press*, New York

Lefevre F., Brasseur G.P., Folkins I., Smith A.K., Simon P. : Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: three-dimensional model simulations *Journal of Geophysical Research*, **99**, pp. 8183-8195, 1994.

Lilly D.K. : On the numerical simulation of buoyant convection, *Tellus*, **14**, pp. 148-172, 1962.

Lin X., Trainer M., Liu S.C. : On the nonlinearity of tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research*, **93**, pp.15,879–15,888, 1988.

Liou, K.N. : A numerical experiment on Chandrasekhar's discrete-ordinate method for radiative transfer : Application to cloudy and hazy atmospheres, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **30**, pp. 1303-1326, 1973.

Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hubler G., Murphy P.C. : Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *Journal of Geophysical Research*, **92**, pp. 4191–4207, 1987.

Logan J.A., Prather M.J., Wofsy S.C., McElroy M.B. : Tropospheric chemistry: A global perspective, *Journal of Geophysical Research*, **86**, 1981.

Louis J.F. : A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary-Layer Meteorology*, **17**, pp. 187-202, 1979.

Lyons W.A., Pielke R.A., Cotton W.R., Keen C.S., Moon D.A., Lincoln N.R. : Some considerations of the role of the land-lake breeze in causing elevated ozone levels in the southern Lake Michigan region. In: Environmental Modelling (Melli,P., Zannetti, P., eds), chap. 9. Southampton: Computational Mechanics Publications, pp. 51–171, 1992.

Bibliographie

Lyons W.A., Tremback C.J., Pielke R.A. : Applications of the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) to provide input to photochemical grid models for the Lake Michigan Ozone Study (LMOS), *Journal of Applied Meteorology*, **34**, pp.1762–1786, 1995.

Madronich, S., Flocke S. : The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, (P. Boule, eds.), pp. 1-26, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1998.

Mahrer Y., Pielke R.A. : A Numerical Study of the Air Flow over Irregular Terrain. Preprint Volume of the *DMG/AMS International Conference on Simulation of Large Scale Atmospheric Processes*, Hamburg, Germany, 1976.

Marecal V., Rivière E.D., Held G., Cautenet S., Freitas S. : Modeling study of the impact of deep convection on the UTLS air composition. Part I : Analysis of ozone precursors, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, pp 9127-9168, 2005.

Marenco A., Gouget H., Nedelec P., Pages J.P. : Evidence of a long term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series - Consequences: Positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, **99**, pp. 16 617-16 632, 1994.

Mass C.F., Ovens D., Westrick K., Colle B.A. : Does increasing horizontal resolution produce more skillful forecast?, *Bulletin of American Meteorological society*, **83**, pp. 407-430, 2002.

McCumber M.C., Pielke R.A. : Simulation of the effects of surface fluxes of heat and moisture in a mesoscale numerical model. Part I: Soil layer, *Journal of Geophysical Research*, **86**, pp. 9929- 9938, 1981.

McQueen J.T., Draxler R.R., Rolph G.D. : Influence of grid size and terrain resolution on wind field predictions from an operational mesoscale model, *Journal of Applied Meteorology*, **34**, pp. 2166-2181, 1995.

Meador W.E., Weaver W.R. : Two-stream approximations to radiative transfer in planetary atmospheres : a unified description of existing methods and a new improvement, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **37**, pp. 630-643, 1980.

Mellor G.L., Yamada T. : Development of a turbulence closure model for geophysical fluid problems, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, **20**, pp. 851-875, 1982.

Mesinger F., Arakawa A. : Numerical methods used in atmospheric models, *GARP Publication Series*, **14**, WMO/ICSU Joint Organizing Committee, pp. 64, 1976.

Meyers M.P., Walko R.L., Harrington J.Y., Cotton W.R. : New rams cloud microphysics parametrization, part 2 : The two-moment scheme, *Atmospheric Research*, **45**, pp. 3-39, 1997.

Bibliographie

Monks P.S., Rickard A.R., Hall S.L., Richards N.A.D. : Attenuation of spectral actinic flux and photolysis frequencies at the surface through homogenous cloud fields, *Journal of Geophysical Research*, **109**, D17206, doi: 10.1029/2003JD004076, 2004.

Moran M.D., Pielke R.A. : Evaluation of a mesoscale atmospheric dispersion modeling system with observations from the 1980 Great Plains mesoscale tracer field experiment. Part I: Data sets and meteorological simulations, *Journal of Applied Meteorology*, **35**, pp. 281–307, 1996a.

Moran M.D., Pielke R.A. : Evaluation of a mesoscale atmospheric dispersion modeling system with observations from the 1980 Great Plains mesoscale tracer field experiment. Part II: Dispersion simulations, *Journal of Applied Meteorology*, **35**, pp. 308–329, 1996b.

Nunnermacker L.J., Imre D., Daum P.H., Kleinman L., Lee Y.N., Lee J.H., Springston S.R., Newman L., Weinstein-Lloyd J., Luke W.T., Banta R., Alvarez R., Senß C., Sillman S., Holdren M., Keigley G.W., Zhou X. : Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995, *Journal of Geophysical Research*, **103**, pp. 28,129–28,148, 1998.

Orlanski I. : A simple boundary condition for unbounded hyperbolic flows, *Journal of Computational Physics*, **21**, pp. 251–269, 1976.

Palau J.L., Pérez-Landa G., Diéguez J.J., Monter C., Millan M.M. : The importance of meteorological scales to forecast air pollution scenarios on a complex terrain coastal site of the Iberian peninsula, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, pp. 4701–4728, 2005.

Pielke R.A. : A three dimensional numerical model of the sea breeze over South Florida, *Monthly Weather Review*, **102**, pp. 115–139, 1974.

Pielke R.A., Walko R.L., Eastman J.L., Lyons W.A., Stocker R.A., Uliasz M., Tremback C.J. : Recent achievements in the meteorological modelling of local weather and air quality, *Trends in Atmospheric Science*, **1**, pp. 287–30, 1992.

Poppe D., Andersson-Sköld Y., Baart A., Builtjes P.J.H., Das M., Fiedler F., Hov Ø., Kirchner F., Kuhn M., Makar P.A., Milford J.B., Roemer M.G.M., Ruhnke R., Simpson D., Stockwell W.R., Strand A., Vogel B. and Vogel H. : Gas-phase reactions in atmospheric chemistry and transport models: A model intercomparison, *EUROTRAC Special Publication*, International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen, 1996.

Poulet, D., Cautenet S. : Redistribution of carbon monoxide in central Africa during biomass burning events (EXPRESSO experiment) in *Air Pollution Modelling and Its Application XIII*, edited by S. –E. Gryning and E. Batchvarova, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.

Poulet D., Cautenet S., Aumont B. : Simulation of the chemical impact of the bush fires emissions, in Central Africa, during the EXPRESSO campaign. Submitted to *Journal of Geophysical Research*, 2005.

Bibliographie

Poulos G.S., Pielke R.A. : A numerical analysis of Los Angeles basin pollution transport to the Grand Canyon under stably stratified, southwest flow conditions, *Atmospheric Environment*, **28**, pp. 3329–3357, 1994.

Reisin T., Levin Z., Tzivion S. : Rain production in convective clouds as simulated in an axisymmetric model with detailed microphysics. Part 1 : Description of model, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **53**, pp. 497-519, 1996.

Ridley B.A., Madronich S., Chatfield R.B., Walega J. G., Shetter R.E., Carroll M.A., Montzka D.D. : Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment: implications for radical concentrations and ozone production and loss rates. *Journal of Geophysical Research*, **97**, pp.10, 375–10,388, 1992

Rivière E.D., Marecal V., Larsen N., Cautenet S. : Modelling of the impact of deep convection on the UTLS air composition. Part 2: Ozone budget in the UTLS., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, pp. 9169-9205, 2005.

Ryerson T.B., Buhr M.B., Frost G., Goldan P.D., Holloway J.S., Hubler G., Jobson B.T., Kuster W.C., McKeen S.A., Parrish D.D., Roberts J.M., Sueper D.T., Trainer M., Williams J., Fehsenfeld F.C. : Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes, *Journal of Geophysical Research*, **103**, pp. 22,569–22,584, 1998.

Saylor R.D., Ford G.D. : On the comparison of numerical methods for the integration of kinetic equations in atmospheric chemistry and transport model, *Atmospheric Environment*, **29**, 2585-2593, 1995.

Schaller E. : A Delta-Two-Stream Approximation in Radiative Flux Calculations, *Contributions in Atmospheric Physics*, **52**, pp. 17-26, 1979.

Shieh D. S.-S., Chang Y., Carmichael G. R. : The evaluation of numerical techniques for solution of stiff ordinary differential equations arising from chemical kinetic problems, *Environmental Software*, **3**, pp. 28-38, 1988.

Sillman S., He D., Cardelino C., Imhoß R.E. : The use of photochemical indicators to evaluate ozone–NO_x-hydrocarbon sensitivity: Case studies from Atlanta, New York and Los Angeles. *Journal of Air and Waste Management Association*, **47**, pp.1030–1040, 1997.

Sillman S. : The method of photochemical indicators as a basis for analyzing O₃–NO_x-hydrocarbon sensitivity. *Atmospheric Environment*, as part of the NARSTO critical review series, 1998

Sillman S. : The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, **33**, pp. 1821– 1845, 1999.

Silva Dias M.A.F., Machado A.J. : The role of local circulations in summertime convective development and nocturnal fog in São Paulo, Brazil, *Boundary-Layer Meteorology*, **82**, 1, pp.135-157, 1997.

Bibliographie

Slinn W.G.N. : Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere, *Water, Air, and Soil Pollution*, **7**, pp. 513-543, 1977.

Smagorinsky J. : General circulation experiment with the primitive equations. Part I : The basic experiment, *Monthly Weather Review*, **91**, pp. 99-164, 1963

Sommerfeld A. : Partial differential equations in physics, *Academic press*, 1964.

Stamnes K., Tsay S., Wiscombe W., Jayaweera K.: Numerically stable algorithm for discrete-ordinate method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media, *Applied Optics*, **27**, pp. 2502–2509, 1988.

Stephens G. L. : Radiation profiles in extended water clouds. II : Parameterization schemes, *Journal of Atmospheric Science*, **35**, pp. 2123-2132, 1978.

Stockwell W.R. : A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmospheric Environment*, **20**, 1615-1632, 1986.

Stockwell W.R., Middleton P., Chang J.S., Tang X. : The second generation regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modelin, *Journal of Geophysical Research*, **95**, 16343-16367, 1990

Stockwell W.R., Kirchner F. and Kuhn M. : A new mechanism for regional chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research*, **102**, pp. 25847-25879, 1997.

Stockwell W.R., Goliff W.S. : Measurement of actinic flux and the calculation of photolysis rate parameters for the Central California Ozone Study, *Atmospheric Environment*, **38**, pp. 5169-5177, 2004

Taghavi M. : Etude de la pollution en zone urbaine et peri-urbaine à l'aide d'une modélisation méso-échelle durant la campagne ESCOMPTE. Impact de la dynamique est des inventaires d'émission, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), 2003.

Taghavi M., Cautenet S., Arteta J. : Impact of an high resolution emission inventory on modeling accuracy, *Atmospheric Research*, **74**, pp. 65-88, 2005.

Taghavi M., Cautenet S., Foret G. : Simulation of ozone production in a complex circulation region using nested grids, *Atmopheric Chemistry and Physics*, **4**, pp. 825-838, 2004.

Taylor O.C., 1969: Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phototoxic air pollutant, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **19**, pp. 347-351.

Thompson A.M. : Tropical tropospheric ozone: A perspective on photochemical and dynamical interactions from observations in the past five years, *Igactivities Newsletter*, **28**, 2003.

Bibliographie

Toon O. B., McKay C.P., Ackerman T.P., Santhanam K.: Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, **94**, pp. 16287-16301, 1989.

Trainer M., Parrish D.D., Buhr M.P., Norton R.B., Fehsenfeld F.C., Anlauf K.G., Bottenheim J.W., Tang Y.Z., Wiebe H.A., Roberts J.M., Tanner R.L., Newman L., Bowersox V.C., Maugher J.M., Olszyna K.J., Rodgers M.O., Wang T., Berresheim H., Demerjian K. : Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air, *Journal of Geophysical Research*, **98**, pp. 2917–2926, 1993.

Trainer M., Ridley B.A., Buhr M.P., Kok G., Walega J., Hubler G., Parrish D.D., Fehsenfeld F.C. : Regional ozone and urban plumes in the southeastern United States: Birmingham, a case study, *Journal of Geophysical Research*, **100**, pp. 18,823–18,834, 1995.

Tremback C.J. : Numerical simulation of a mesoscale convective complex: model development and numerical results, *Atmospheric Sciences and university of Colorado*, 1990.

Tremback C.J., Kessler R. : A surface temperature and moisture parameterization for use in mesoscale numerical models. In *7th Conference on Numerical Weather Prediction*, Montreal, Canada, AMS, june 1985.

Tripoli G.J., Cotton W.R. : The Colorado State University Three-Dimensional Cloud/Mesoscale Model. Part I: General Theoretical Framework and Sensitivity Experiments, *Journal of Atmospheric Research*, **16**, pp. 185-195, 1982.

Tripoli G.J., 1992: An explicit three-dimensional nonhydrostatic numerical simulation of a tropical cyclone, *Meteorology and Atmospheric Physics*, Springer-Verlag.

Twomey S. : The influence of aerosols on radiative properties of clouds, *Climatic Change and Variability : A Southern Perspective*, Pittock et al. Eds, 455 pp., 1976.

Tzivion S., Feingold G., Levin Z. : An efficient numerical solution to the stochastic collection equation, *Journal of the Atmospheric Sciences*, **44**, pp. 3139-3149, 1987.

Uliasz M., Stocker R.A., Pielke R.A. : Regional modelling of air pollution transport in the southwestern United States. In: *Environmental Modeling*, Vol. III (Zannetti P, ed), chap. 5. Computational Mechanics Publications, pp. 145–181, 1996.

Vingarzan R. : A review of surface ozone background levels and trends, *Atmospheric Environment*, **38**, pp. 3431-3442, 2004.

Walko R.L., Band L.E., Baron J., Kittel T.G.F., Lammers R., Lee T.J., Ojima D.S., Pielke R.A., Taylor C., Tague C., Tremback C.J., Vidale P.L. : Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modelling, *Journal of Applied Meteorology*, **39**, pp. 931-944, 2000.

Bibliographie

Walko R.L., Tremback C.J., Pielke R.A., Cotton W.R. : An interactive nested algorithm for stretched grids and variable nested ratio, *Journal of Applied Meteorology*, **34**, pp 994-999, 1995.

Wesely M.L. : Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment*, **23**, pp. 1293-1304, 1989.

Wesely M.L., Hicks B.B. : A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, **34**, pp. 2261-2282, 2000.

Whiteman C.D., Zhong S., Bian X., Fast J.D., Doran J.C. : Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexican basin, *Journal of Geophysical Research*, **105**, pp. 10081-10102, 1999.

Wild O., Zhu X., Prather M.J. : Fast-J : Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **37**, pp 245-282, 2000.

Winner D.A., Cass G.R., Harley R.A. : Effect of alternative boundary conditions on predicted ozone control strategy performance: a case study in the Los Angeles area, *Atmospheric Environment*, **29**, pp. 3451-3464, 1995.

Zdunkovski W.G., Welch R.M., Korb G. : An investigation of the structure of typical two-stream-methods for the calculation of solar fluxes and heating rates in clouds, *Contribution in Atmospheric Physics*, **53**, 147-166, 1980.

ACRONYMES

4DDA :	Four Dimension Data Assimilation
ADOM :	Acid Deposition and Oxidant Model
AMMA :	Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine
CBM :	Carbon-Bond Model
CCOS :	Central California Ozone Study
CEPMMT :	Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme
CFL :	Courant, Friedrichs et Lewy
CLU :	Couche Limite Urbaine
CNRM :	Centre National de Recherches Météorologiques
CNRS :	Centre National de la Recherche Scientifique
C.M.W.G :	Chemical Mechanism Working Group
CTM :	Chemical Transport Model
COV :	Composés Organiques volatils
CPU :	Central Processing Unit
CSU :	Colorado State University
ECMWF :	European Center for Medium-range Weather Forecasting
EDF :	Electricité de France
EDGAR :	Emission Database for Global Atmospheric Research
EPFL :	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
ESCOMPTE :	Expérience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution et de Transport d'Emissions
EUROTRAC :	EUROpean experiment On Transport and transformation of environmental Relevant trAce Constituents in the troposphere over europe
EXPRESSO :	EXPERiment Regional for Sinks and Sources of Oxydants
GEIA :	Global Emissions Inventory Activity
INERIS :	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques

Acronymes

INSU :	Institut National des Sciences de l'Univers
IPSL :	Institut Pierre Simon Laplace
LIDAR :	LIght Detection And Ranging
LISA :	Laboratoire Interdisciplinaire des Systèmes Atmosphériques
LVT :	Lidar Vent Transportable
MOCA :	MOdèle de Chimie Atmosphérique
MOCAGE :	MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle
MRC :	Mission Research Corporation
NO _x :	Oxydes d'azote (NO + NO ₂)
PAN :	Péroxyde Acétyle Nitrate
PHAMA :	interactions between PHoto-oxidants and Aerosols in the Mediterranean Area
QSSA :	Quasi Steady State Approximation
RAMS :	Regional Atmospheric Model Systems
RACM :	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM :	Regional Acid Deposition Model
RASS :	Radio Acoustic Sounding System
SNAP :	Selected Nomenclature for Air Pollution
SPACK :	Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics
TUV :	Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation
ULM :	Ultra Léger Motorisé
UHF :	Ultra Haute Fréquence
USGS :	United States Geological Survey
VHF :	Very Haute Fréquence
WRF :	Weather Research & Forecasting Model

**Etude de l'impact du mécanisme chimique et des taux de photolyse « online » sur les simulations 3D d'épisodes de pollution régionale.
(Exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles)**

RESUME :

Ce travail porte sur l'étude des principaux processus physico-chimiques dirigeant la redistribution des polluants photochimiques et la capacité oxydante de l'atmosphère, grâce à une approche par la modélisation méso-échelle à l'aide du modèle RAMS-Chimie. Ces études ont été réalisées dans le cadre de l'exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles de transport chimie. Cette campagne s'est déroulée dans le sud-est de la France, à proximité de la zone urbanisée de Marseille et du site industriel de Fos-Berre. Grâce au développement et au couplage d'un interpréteur de mécanismes chimiques, d'un module de dépôt sec, et d'un code de calcul « online » des taux de photolyse, nous avons pu étudier l'impact de ces différents processus dans la répartition des polluants et de la capacité oxydante de l'atmosphère. Nous montrons que le calcul « online » des taux de photolyse est nécessaire pour ne pas modifier la représentation des radicaux, et qu'un mécanisme chimique simplifié est suffisant dans le cadre d'études de processus, mais pas pour des études de qualité de l'air ou de capacité oxydante. Enfin, la participation à l'exercice ESCOMPTE nous a donné l'occasion de tester en conditions réelles le modèle RAMS-Chimie, de le confronter aux modèles de références, mais aussi de mettre en lumière les points forts et les faiblesses d'un tel exercice.

Mots clés : Capacité oxydante de l'atmosphère, Pollution, Modélisation méso-échelle, Taux de photolyse, Chimie de l'atmosphère, Mécanisme chimique, Exercice d'intercomparaison.

**Study of the impact of chemical mechanism and « online » photolysis rates calculation on 3D simulations of regional pollution events.
(ESCOMPTE models intercomparison exercise)**

ABSTRACT :

This work focus on of the main physico-chemical processes driving the redistribution of photochemical pollutants and oxidizing capacity of the atmosphere, using the modelling way with the comprehensive RAMS-Chemistry meso-scale model. These studies were done in the framework of the ESCOMPTE models intercomparison modelling exercise. This experiment took place over the southern France, including the Marseilles urban area and close to the Fos-Berre industrial area. With the coupling of a chemical mechanism interpreter, a dry deposition module and an "online" photolysis rates calculation code, we were able to study the impact of these various processes on the distribution of pollutants and on the oxidizing capacity of the atmosphere. We shows that an "online" calculation for photolysis rates is necessary in order not to modify radicals redistribution, and that a simplified chemical mechanism is sufficient for processes studies, but not for air quality or oxidizing capacity prediction. Finally, the participation on the ESCOMPTE modelling exercise gave us the possibility to test in real conditions the RAMS-Chemistry model, and to compare it with reference models. It also permitted to focus on strong and weak points of this kind of exercises.

Keywords: Oxidizing capacity of the atmosphere, Pollution, Meso-scale modeling, Photolysis rates, Atmospheric chemistry, Chemistry mechanism, Intercomparaison exercise.
