



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 25/09/2015 par :

ALICIA GRESSENT

**Caractérisation et modélisation sous-maille des panaches d'éclairs :
implication sur le bilan de l'ozone et les espèces azotées de la haute
troposphère**

JURY

FRANK ROUX	Professeur d'Université	Membre du Jury
DIDIER HAUGLUSTAINE	Directeur de Recherche	Rapporteur
KATHARINE LAW	Directeur de Recherche	Rapporteur
DANIEL CARIOLLE	Directeur de Recherche	Membre du Jury
ERIC DEFER	Chargé de Recherche	Membre du Jury
BASTIEN SAUVAGE	Maître de Conférence	Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDU2E : Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales

Unité de Recherche :

Laboratoire d'Aérodynamique (UMR5560)

Directeur(s) de Thèse :

Bastien SAUVAGE et Valérie THOURET

Rapporteurs :

Didier HAUGLUSTAINE et Katharine LAW

Remerciements

Je souhaiterai tout d'abord remercier mes deux encadrants de thèse Mme Valérie Thouret et Mr Bastien Sauvage pour leur soutien, pour nos discussions sur la science et tout ce qu'ils m'ont appris au cours de ces trois années. Ma thèse s'est toujours déroulée de façon sereine et avec le sourire. Valérie et Bastien ont toujours été présents lorsque j'en avais besoin et m'ont fait confiance tout au long de ces trois années, je les en remercie pour cela et j'espère de tout coeur que nos chemins se croiseront à nouveau dans la recherche.

Je voudrais également remercier Mr Daniel Cariolle pour avoir pris le temps de venir au Laboratoire d'Aérodologie à plusieurs reprises afin de discuter de l'avancée de mes travaux. Sa vision du sujet et ses suggestions m'ont permis de prendre les bonnes directions dans mon travail.

Il me faut également remercier Mr Mathew Evans, professeur à l'Université de York, pour m'avoir reçu dans son équipe de recherche pendant plus de trois mois. Son expertise a été d'une réelle importance pour ma thèse et j'ai beaucoup apprécié les échanges humains et professionnels que nous avons eu.

De manière plus générale, merci également à toute l'équipe du programme IAGOS présente au laboratoire pour nos échanges scientifiques et pour le travail qui est réalisé depuis l'instrumentation jusqu'à la mise en ligne des données et aussi au groupe GEOS-Chem à l'université d'Harvard. J'ai pris beaucoup de plaisir à participer aux meeting GEOS-Chem en 2012 et en 2015, ce fut un grand enrichissement aussi bien professionnel et personnel.

Pendant ma thèse, j'ai également sollicité l'aide d'un grand nombre de personnes au laboratoire d'Aérodologie sans lesquelles je n'aurais pu aboutir au travail qui vous ait présenté dans ce manuscrit. Tout d'abord, un grand merci à Mme Céline Mari, pour nos discussions à propos de la modélisation dans le modèle GEOS-Chem et plus généralement sur les questions scientifiques ; merci à Mme Maud Leriche pour son investissement et son aide dans l'utilisation de Meso-NH tout comme Mme Evelyne Richard et Mr Jean-Pierre Pinty pour le partage de leurs connaissances sur la chimie et la dynamique atmosphérique.

Aussi, je remercie Mr Didier Gazen pour sa patience et sa persévérance pour les nombreux bugs rencontrés avec le modèle GEOS-Chem et sur lesquels nous avons travaillé plusieurs jours ensemble. Merci également à Laurent Cabanas et Jérémy Leclercq pour leur présence et leur efficacité à résoudre les problèmes informatiques.

Il y a aussi des personnes plus proches, des collègues devenus amis. Je tiens particulièrement à remercier Audrey. Merci pour ton écoute, tes conseils, ces bons moments passés ensemble. Merci aussi à toute l'équipe des doctorants, Fay, Momo, Lucie et aux contractuels présents depuis mon arrivée au LA et avec qui j'ai partagé d'excellents moments au laboratoire avec nos nombreux goûters et discussions autour d'un café.

Merci les copains toulousains, Miss Dewaelou, Rool, Benco, ma coloc', le captain' pour ces soirées entre amis, le voyage au pays des puffins et pour ces moments de détente nécessaires pour s'aérer l'esprit.

Faire une thèse s'est également se remettre en question mille fois (au moins) sur ses capacités et sur sa propre personne alors dans ces moments de doute, je dois reconnaître que ma famille et mes amis proches ont su me rassurer et c'est une chance. Pour cela je remercie profondément Hélène et Claire pour leurs nombreux voyages depuis Paris. Je tiens également à remercier ma mère qui a toujours été à mon écoute et de bons conseils, mon père, mes frères et mes belles-sœurs pour leur soutien et enfin un dernier immense merci du coeur à JF.

Résumé

Caractérisation et modélisation sous-maille des panaches d'éclairs : implication sur le bilan de l'ozone et les espèces azotées de la haute troposphère.

Les éclairs représentent une des principales sources d'oxydes d'azote ($NO_x \equiv NO + NO_2$) dans la haute troposphère. Ces émissions locales sont à l'origine de fortes concentrations de NO_x , dont le temps de vie est augmenté dans cette partie de l'atmosphère, et sont associées à des panaches transportés à l'échelle intercontinentale. Aussi, l'importance des émissions par les éclairs pour la chimie de la haute troposphère et notamment pour la production d'ozone et la capacité oxydante de l'atmosphère n'est plus à prouver. Mon travail de thèse est dédié à la caractérisation des panaches de NO_x issus des décharges électriques et la modélisation sous-maille associée afin de déterminer leur impact sur le bilan de l'ozone et les espèces azotées de la haute troposphère. L'analyse des mesures in-situ MOZAIC, dans les moyennes latitudes nord, couplées aux calculs du modèle lagrangien FLEXPART, et aux observations au sol et depuis l'espace des flashes d'éclairs et des nuages est réalisée. Cette étude met en évidence l'existence des panaches très étendus de NO_y issus des émissions d'éclairs et rend compte de leur fréquence, leur composition et leur évolution chimique au cours du transport. Un gradient négatif (positif) de NO_y (O_3) est calculé dans les panaches de $-0,4$ ($+18$) ppbv de différence, pendant le printemps, et $-0,6$ ($+14$) ppbv de différence, en été, entre l'Amérique du Nord et l'Europe. De plus, pour la première fois, une paramétrisation de panache associée aux émissions d'éclairs est implémentée dans un modèle de chimie transport. Cette approche permet de considérer la chimie sous-maille associée aux panaches d'éclairs et le transport des effets de la chimie non-linéaire. Cela implique des effets importants sur les NO_x (± 20 %) et plus limités sur O_3 (± 5 %). Précisément, une diminution significative des NO_x et de O_3 dans les régions caractérisées par une activité électrique intense et une augmentation dans le vent des émissions sont simulées par le modèle. Ces travaux permettent de réduire les incertitudes sur la représentation de ces processus non-linéaires à une échelle plus petite que celle de la maille des modèles en vue d'une meilleure estimation (i) des distributions d'oxydes d'azote liées aux éclairs et (ii) de la production d'ozone associée à l'échelle globale.

Mots clés : émissions éclairs, oxydes d'azote, ozone, panaches, CTM

Abstract

Characterization and sub-grid modeling of lightning-related plumes: impact on the ozone and nitrogen oxide burdens of the upper troposphere.

Lightning emissions are one of the most important sources of nitrogen oxides ($NO_x \equiv NO + NO_2$) in the upper troposphere. They imply high NO_x concentrations where their lifetime is longer in this part of the atmosphere and can be associated with large scale plumes transported over long distance. Furthermore, the decisive role of lightning emissions in the upper tropospheric chemistry and especially on the ozone production and the oxidizing capacity of the atmosphere is well known. My PhD is dedicated to the characterization of the lightning- NO_x related plumes and the associated sub-grid modeling in order to determine their impact on the global distributions of ozone and nitrogen oxides in the upper troposphere. The analysis of the MOZAIC measurements in the northern-mid-latitudes coupled with FLEXPART Lagrangian model calculations, ground and space-based observations of lightning flashes and clouds is made. This study highlights the existence of large scale plumes of NO_y from lightning emissions and describes their frequency, their chemical composition and evolution during the long-range transport. A negative (positive) gradient of NO_y (O_3) is found within the large scale plumes of about -0.4 ($+18$) ppbv difference, during spring, and -0.6 ($+14$) ppbv difference, in summer, between North America and Europe. Therefore, for the first time, a plume parameterization for lightning NO_x emissions is implemented into chemical transport models. This approach allows to consider the sub-grid chemistry associated with lightning-related plumes and the transport of the non-linear chemistry effects. The implementation of the plume-in-grid parameterization leads to significant effects on nitrogen oxides (± 20 %) and smaller effects on ozone (± 5 %). Especially, a decrease of NO_x and O_3 over the region characterized by a strong lightning activity and a relative increase of these species downwind of lightning NO_x emissions are simulated by the model. This work allows to reduce the uncertainties on the representation of the non-linear processes at a smaller scale than the model grid in order to provide better estimates of (i) the distribution of nitrogen oxides related to lightning and (ii) the associated ozone production at the large scale.

Keywords: lightning emissions, nitrogen oxides, ozone, plumes, CTM

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	4
Abstract	5
Introduction générale	12
Chapitre 1. Le système chimique troposphérique et les panaches d'éclairs . .	16
1.1 L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère	17
1.1.1 L'ozone troposphérique	17
1.1.2 Sources et puits des oxydes d'azote dans la troposphère	24
1.1.3 Importance des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs et interaction avec le climat	28
1.1.4 Transport	32
1.2 Modélisation des panaches de LNO_x	36
1.3 Conclusion	46
Chapitre 2. Données et outils numériques	49
2.1 Observations	50
2.1.1 Le programme MOZAIC-IAGOS	50
2.1.1.1 Présentation du programme MOZAIC	50
2.1.1.2 Qualité des mesures MOZAIC	52
2.1.2 Mesures au sol de l'activité électrique	54
2.1.3 Données spatiales	57
2.2 Modèles	58
2.2.1 Le modèle chimique de boîte 0-D DSMACC	58
2.2.2 Le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH	60
2.2.3 Le modèle global Lagrangian 3-D FLEXPART	62
2.2.4 Le modèle global de Chimie Transport 3-D GEOS-Chem	65
2.3 Conclusion	70
Chapitre 3. Les panaches LNO_x et leur impact sur la chimie troposphérique	71
3.1 Introduction	72
3.2 Résumé	74

3.3	Article - Gressent et al., 2014. - Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes.	76
3.4	Conclusion	94
Chapitre 4. Modélisation des panaches LNO_x dans le modèle GEOS-Chem		96
4.1	Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs	97
4.1.1	Formulation physique du panache	98
4.1.2	Chimie de panache des oxydes d'azote et de l'ozone	99
4.2	Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x	106
4.2.1	Propriétés dynamiques de l'atmosphère (D_h)	107
4.2.1.1	Observations des événements turbulents associés aux systèmes convectifs	107
4.2.1.2	Modélisation méso-échelle de la turbulence dans une cellule convective idéalisée	109
4.2.2	Le rapport de mélange critique d'oxydes d'azote dans le panache (r_l)	113
4.2.3	Temps de vie du panache (τ)	116
4.2.4	Constante de réaction efficace dans le panache (K_{eff})	120
4.2.5	Fractions de conversion des oxydes d'azote en acide nitrique (β_1 et β_2)	122
4.3	Conclusion	129
Chapitre 5. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x		133
5.1	Paramétrisation de panache LNO_x et simulations avec GEOS-Chem	134
5.2	Distributions des émissions de NO_x par les éclairs et du traceur associé	136
5.3	Impact des émissions d'éclairs sur la chimie troposphérique	139
5.4	Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique	144
5.5	Sensibilité de l'approche de panache	154
5.5.1	Conditions dynamiques atmosphériques et injection initiale de NO	154
5.5.2	Fractions associées au mécanisme de nitrification dans le panache (β_1 and β_2)	158
5.6	Conclusion et perspectives	161
Conclusion générale et perspectives		167
Acronymes		173
Références		177
Annexes		192

Table des figures

Chapitre 1. Le système chimique troposphérique et les panaches d'éclairs . . .	17
1.1 Variations O_3 vs. NO_x et COVs	20
1.2 Non-linéarité du système chimique $NO_x - O_3$	23
1.3 Formation de l'ozone troposphérique	26
1.4 Contribution des sources de NO_x aux NO_y	29
1.5 Contribution des sources de NO_x à l' O_3	31
1.6 Schéma des circulations et types de temps associés à un anticyclone et une dépression en surface	33
1.7 Schéma des circulations d'air associées à un cyclone aux moyennes latitudes (WCBs, CCBs et DI)	34
1.8 Processus principaux associés au transport intercontinental	36
1.9 Schéma de fonctionnement d'un modèle de chimie transport repris de N. Marchand (LCE-IRA, Université Aix-Marseille).	37
1.10 Schéma de la dilution instantanée des LNO_x dans la maille des CTMs	40
1.11 Schéma explicatif de la définition du temps de vie d'un panache associé à la méthode des taux de réaction efficaces	46
Chapitre 2. Données et outils numériques	50
2.1 Climatologies de O_3 troposphérique obtenues avec MOZAIC	51
2.2 Carte des vols MOZAIC-IAGOS de 1994 à 2014.	54
2.3 Méthodes de localisation des éclairs au sol et densité de flash enregistrée par NLDN	55
2.4 Climatologie des flashes d'éclairs par LIS/OTD	56
2.5 Image prise par le satellite GOES-IR le 8 avril 2015	57
2.6 Schéma de la méthode employée dans le fonctionnement de MCM	59
2.7 Origine des LSPs de NO_y émis par les éclairs entre 2001 et 2005 dans les moyennes latitudes nord calculée par le modèle FLEXPART	63
2.8 Profils verticaux des concentrations de OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_2O et HNO_4 , comparaison GEOS-Chem et observations ICARTT	68
2.9 Profils verticaux des concentrations de CO , NO_x (médiane), PAN , HNO_3 et ozone, comparaison GEOS-Chem et observations ICARTT	69

Chapitre 3. Les panaches LNO_x et leur impact sur la chimie troposphérique .	72
3.1 Schéma résumant la répartition géographique des LSPs observés avec MOZAIC .	94
Chapitre 4. Modélisation des panaches LNO_x dans le modèle GEOS-Chem . .	97
4.1 Schéma simplifié pour la chimie nocturne de panache impliquant le radical nitrate	105
4.2 Schéma d'illustration de la paramétrisation de panache dans GEOS-Chem	106
4.3 Observations in-situ de la turbulence, de la réflectivité et de la TKE dans l'en-	
clume d'un système convectif	108
4.4 NO_x et D_h pour le cas idéalisé <i>KW78</i> reproduit par Meso-NH	111
4.5 Evolution temporelle de D_h pour le cas idéalisé <i>KW78</i>	112
4.6 Valeur critique r_l et tendances $\frac{\partial O_x}{dt}$ associées pour les moyennes latitudes et les	
tropiques, la nuit et le jour, obtenues à partir du modèle DSMACC	115
4.7 Rapport de dilution et fraction massique du traceur LNO_x dans le panache . . .	119
4.8 Evolution de NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 et HNO_3 suite à une injection de NO .	125
4.9 Taux de destruction et de production de HNO_3 selon les voies réactionnelles	
principales le jour	126
4.10 Evolution du NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 et HNO_3 suite à une injection de NO .	127
4.11 Taux de destruction et de production de HNO_3 selon les voies réactionnelles	
principales la nuit	128
4.12 Evolution de τ et K_{eff} en fonction de D_h et NO_i	131
Chapitre 5. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x	134
5.1 Distributions géographiques des LNO_x et du traceur associé	138
5.2 Impact des émissions LNO_x sur les distributions globales de NO_x et O_3 en janvier	139
5.3 Impact des émissions LNO_x sur les distributions globales de NO_x et O_3 en avril	140
5.4 Impact des émissions LNO_x sur les distributions globales de NO_x et O_3 en juillet	140
5.5 Impact des émissions LNO_x sur les distributions globales de NO_x et O_3 en octobre	141
5.6 Schéma de la circulation de Walker	143
5.7 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions globales de	
NO_x et O_3 en janvier	145
5.8 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions globales de	
NO_x et O_3 en avril	145
5.9 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions globales de	
NO_x et O_3 en juillet	146
5.10 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions globales de	
NO_x et O_3 en octobre	146
5.11 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions zonales de	
NO_x et O_3 en janvier	149
5.12 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions zonales de	
NO_x et O_3 en avril	150

5.13 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions zonales de NO_x et O_3 en juillet	151
5.14 Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur les distributions zonales de NO_x et O_3 en octobre	152
5.15 Variabilité des NO_x et O_3 en fonction des incertitudes sur D_h et NO_i	156
5.16 Distributions des NO_y et de O_3 associées aux LSPs de l'été 2004, observées par MOZAIC et simulées par GEOS-Chem	163
5.17 Distributions des NO_y et de O_3 associées au LSP du 6 août 2004, observées par MOZAIC et calculées par GEOS-Chem	165

Liste des tableaux

Chapitre 1. Le système chimique troposphérique et les panaches d'éclairs . . .	17
1.1 Estimations du bilan de l'ozone troposphérique issues des récentes études de modélisation	42
Chapitre 4. Modélisation des panaches LNO_x dans le modèle GEOS-Chem . . .	97
4.1 Paramètres atmosphériques et concentrations initiales des espèces chimiques caractéristiques de l'atmosphère de fond	114
4.2 Temps de vie du panache LNO_x	118
4.3 Constante de réaction efficace dans le panache LNO_x	121
4.4 Fractions de conversion des NO_x en HNO_3 dans le panache LNO_x	123
Chapitre 5. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x	134
5.1 Valeurs des paramètres pour les tests réalisés avec GEOS-Chem	135
5.2 Variabilité des NO_x et O_3 en fonction des incertitudes sur D_h et NO_i	157
5.3 Variabilité des NO_x et O_3 en fonction des incertitudes sur β_1 et β_2	159

Introduction générale

Parmi les constituants traces de l'atmosphère, l'ozone (O_3) est sans nul doute celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études au cours des trois dernières décennies du fait des grandes problématiques environnementales actuelles, à savoir, la découverte et l'évolution du "trou d'ozone" stratosphérique, l'effet de serre additionnel et le réchauffement climatique associé, et enfin l'augmentation des concentrations en ozone dans la basse troposphère influençant la qualité de l'air et ayant une incidence sur la végétation et la santé humaine. L'ozone est une espèce secondaire formée par des réactions photochimiques. 90 % de l'ozone atmosphérique est contenu dans la stratosphère, où il détient un rôle de protecteur important en absorbant les rayonnements UV-C nocifs pour la vie sur Terre. Dans la troposphère, l'ozone contribue à la capacité oxydante de l'atmosphère en éliminant les polluants mais il est aussi connu pour être le 3^{ème} gaz à effet de serre anthropique (après le méthane et le dioxyde de carbone) impliquant un réchauffement des basses couches atmosphériques par absorption des rayonnements infrarouges émis par le sol. Précisément, le forçage radiatif associé à l'ozone troposphérique est de 0,40 (de 0,20 à 0,60) $W \cdot m^{-2}$ (Stocker et al., 2013). Enfin, l'ozone apparaît comme un polluant puissant ayant des effets nocifs sur la végétation en attaquant les cuticules foliaires et sur la santé en attaquant les muqueuses oculaires et en altérant les voix respiratoires.

L'ozone troposphérique est caractérisé par un temps de vie de plusieurs jours à plusieurs semaines et peut être transporté sur de longues distances d'un continent à l'autre. Les distributions spatiale et temporelle de l'ozone sont très variables et dépendent largement de la répartition et de l'intensité des émissions de ses précurseurs. Les oxydes d'azote (NO_x) représentent une famille de composés déterminante puisqu'elle permet d'initier le système photochimique de l'ozone. Aussi, les oxydes d'azote sont des espèces primaires dans l'atmosphère issues à la fois des émissions anthropiques et des émissions naturelles. Les éclairs constituent la source naturelle dominante

d'oxydes d'azote avec le plus fort impact sur le bilan de l'ozone dans la haute troposphère (Grewe, 2007; Sauvage et al., 2007a). La quantification des émissions d'oxydes d'azote par les décharges électriques dans les systèmes convectifs (LNO_x) est encore très incertaine ($5 \pm 3 \text{ TgN} \cdot \text{an}^{-1}$, Schumann and Huntrieser, 2007). Toutefois, de nombreuses campagnes de mesures aéroportées des espèces azotées et quelques observations satellitaires particulièrement du dioxyde d'azote sont menées dans le but de rendre cette estimation plus réaliste. Les émissions par les éclairs sont à l'origine de la formation de panaches caractérisés par des concentrations en oxydes d'azote très supérieures aux concentrations atmosphériques de fond et sont impliquées dans la chimie non-linéaire du système photochimique de l'ozone.

Notre compréhension de la chimie atmosphérique et l'étude des processus concernés dans les problèmes environnementaux énoncés précédemment sont assurées par le développement et l'utilisation de la modélisation globale. Les modèles de chimie transport (CTMs) tridimensionnels permettent de reproduire les bilans des oxydes d'azote et de l'ozone à grande échelle. Néanmoins, les sources locales d'oxydes d'azote, telles que les éclairs, et les processus physico-chimiques associés, c'est à dire la chimie non-linéaire du système NO_x-O_3 dans les panaches de LNO_x fortement concentrés sont des phénomènes sous-maille non-résolus à l'échelle globale. En vue de représenter ces processus le plus fidèlement dans les CTMs, il est nécessaire d'élaborer des paramétrisations dont le rôle est d'imiter les processus de fine échelle pour rendre compte de leurs effets à plus grande échelle. Par le passé, de tels schémas ont été élaborés, notamment pour les émissions liées au trafic fluvial et aérien, mais aucun développement n'a été réalisé pour les émissions par les éclairs, pourtant non-négligeables.

Dans ce contexte scientifique, le but de mon travail de thèse a donc été d'enrichir nos connaissances sur l'évolution de la chimie atmosphérique. Particulièrement, mon étude tend à participer dans la réduction des incertitudes sur l'estimation du bilan de l'ozone liées aux émissions de NO_x par les éclairs. Cet objectif est réalisé d'une part en complétant le manque d'observations des masses d'air de NO_y influencées par les émissions d'éclairs en utilisant les observations in-situ, et d'autre part en améliorant la capacité des modèles globaux de chimie transport à reproduire la chimie sous-maille et non-linéaire associée aux émissions d'oxydes d'azote par les décharges

électriques dans les orages. Ce dernier point a consisté à adapter le schéma de panache auparavant développé pour les émissions d'avions et introduit dans le modèle global LMDz-INCA par Daniel Cariolle (Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique, CERFACS, Toulouse).

Ce travail s'est organisé selon trois parties solidaires. Tout d'abord, une analyse approfondie de la base de données MOZAIC a été réalisée. Celle-ci a permis de mettre en évidence l'existence de masses d'air très étendues (Large Scale Plumes, LSPs) issues des émissions par les éclairs et caractérisées par de fortes anomalies en espèces azotées. Leur origine, leur transport et leur composition chimique ont été étudiés en utilisant la modélisation (modèle lagrangien, FLEXPART), les observations spatiales (GOES-IR) et les mesures au sol (NLDN). Ensuite, la paramétrisation de panache a été ajustée pour les émissions de NO_x par les éclairs. Pour cela, les paramètres décrivant le comportement physico-chimique des masses d'air LNO_x ont été estimés par le biais de la modélisation (modèle 0-D DSMACC, modèle 3-D Mésos-NH et simulation de panache simple) et en utilisant les observations in situ des campagnes de mesures dédiées à l'étude des systèmes orageux. Cette paramétrisation a été implémentée dans le modèle 3-D global de chimie transport GEOS-Chem (Université d'Harvard). Finalement, les effets de cette approche sous-maille pour représenter la chimie liée aux émissions d'éclairs ont été évalués, ainsi que la variabilité des distributions globales des oxydes d'azote et de l'ozone en fonction des incertitudes connues sur l'estimation des paramètres.

Ma thèse s'inscrit dans une réelle volonté de contribuer à l'amélioration des connaissances au sujet de l'influence des éclairs sur les distributions des espèces azotées et de l'ozone en utilisant les observations in-situ dans la haute troposphère et les modèles globaux de chimie transport. L'implémentation de l'approche de panache sous-maille pour les LNO_x apporte une chimie plus réaliste dans les CTMs associée aux émissions d'éclairs. Ce développement s'inscrit dans la finalité de simuler des concentrations d'ozone réalistes dérivant une représentation exacte des processus dont dépend ce dernier par les modèles globaux. Un tel perfectionnement des CTMs devient une réelle priorité car ceux-ci représentent un outil indispensable pour la compréhension de l'évolution de la chimie troposphérique étroitement liée aux changements environnementaux

à l'origine des nombreux questionnements et débats sociaux-économiques existants.

Chapitre 1

Etat des connaissances sur l'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère, les panaches d'éclairs et la modélisation associée

Plan du chapitre

1.1	L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère	17
1.1.1	L'ozone troposphérique	17
1.1.2	Sources et puits des oxydes d'azote dans la troposphère	24
1.1.3	Importance des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs et interaction avec le climat	28
1.1.4	Transport	32
1.2	Modélisation des panaches de LNO_x	36
1.3	Conclusion	46

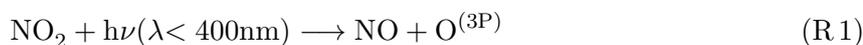
Les principaux processus dont dépendent les espèces chimiques dans l'atmosphère sont le transport (advection), la destruction et la production chimique, les émissions et le dépôt. Au cours de mon travail de thèse, je me suis particulièrement intéressée à l'ozone et ses précurseurs du fait de leur rôle crucial dans l'évolution de la composition chimique de la troposphère.

1.1 L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère

1.1.1 L'ozone troposphérique

Depuis sa découverte en 1840 par le chimiste allemand Christian Friedrich Schönbein, l'ozone troposphérique a fait l'objet d'incessantes études dans le but de mieux comprendre son rôle dans la chimie atmosphérique et plus généralement dans les processus associés à la qualité de l'air et au climat. L'ozone n'est pas émis directement dans l'atmosphère, c'est une espèce dite secondaire. A l'image des processus chimiques responsables de la formation et de la destruction de l'ozone dans la stratosphère (de 20 km à 50 km environ), le rayonnement solaire apparaît comme élément fondamental déterminant la distribution de cette espèce. Ainsi, la distribution spatiale et temporelle de l'ozone troposphérique est contrôlée par cinq processus principaux dont deux processus "sources" que sont la production photochimique ($\simeq 80\%$) et la contribution stratosphérique ($\simeq 20\%$) et trois termes puits, à savoir, le dépôt au sol ($\simeq 33\%$), la photolyse ($\simeq 31\%$) et la destruction photochimique ($\simeq 36\%$) (Ac.Sciences, 1993). Noter que l'estimation de la contribution de ces processus restent aujourd'hui encore très incertaine.

La production photochimique Dans la troposphère, entre 0 km et environ 12 km (8 km aux pôles et 16 km à l'équateur), la formation de l'ozone résulte principalement de la réaction de photodissociation du dioxyde d'azote NO_2 dans les longueurs d'onde $\lambda < 400$ nm pour former le monoxyde d'azote (NO) et l'atome d'oxygène à l'état fondamental (O) (réaction $R1$). Cette réaction est suivie de la recombinaison de l'atome d'oxygène avec l'oxygène diatomique (réaction $R2$). L'ozone ainsi formé est immédiatement détruit par réaction avec NO (réaction $R3$). Le jour, ce cycle catalytique des oxydes d'azote et de l'ozone est à l'état stationnaire.

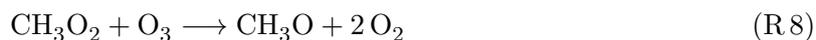




La production nette d'ozone a lieu seulement si le monoxyde d'azote est de nouveau converti en NO_2 sans consommer l'ozone. Cette conversion est caractérisée par la réaction de NO avec le peroxyde d'hydrogène (HO_2), le méthyl peroxyde (CH_3O_2), ou les radicaux peroxy (RO_2) (réactions $R4$, $R5$ et $R6$) issus de l'oxydation intermédiaire du monoxyde de carbone (CO), du méthane (CH_4), ou des hydrocarbures non méthaniques (HCNMs) par le radical hydroxyle (OH). Les hydrocarbures sont associés aux composés organiques volatiles (COVs). Ces composés sont principalement d'origine naturelle (90%), émis par la végétation tels que l'isoprène (C_5H_8) et les terpènes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Le reste des COVs est issu de l'activité anthropique et notamment des combustibles fossiles, des gaz naturels, des industries et des décharges, à hauteur de 10% (Müller, 1992). Les principaux COVs anthropiques sont le propane, le butane, l'isopentane, le benzène et le toluène. Ces hydrocarbures ont un temps de vie variant de l'heure à plusieurs années et leur concentration varie de plusieurs dizaines de ppb loin des régions d'émissions à plusieurs centaines de ppb en milieu urbain (Aumont, 2005). La forte réactivité de ces espèces explique leur importante variabilité spatiale.



Les réactions $R4$, $R5$ et $R6$ sont directement en compétition avec les réactions $R7$ et $R8$.



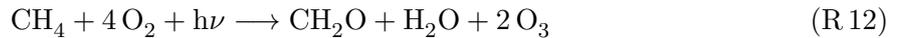
Dans des conditions suffisantes en concentration d'oxyde d'azote (> 20 ppt), les réactions $R4$, $R5$ et $R6$ seront plus efficaces que les réactions $R7$ et $R8$. Cette valeur critique de 20 ppt représente donc un réel seuil en-dessous duquel, on observera une destruction de l'ozone et au-dessus duquel

il y aura production nette de ce dernier.

Aussi, la réaction de photolyse de l'ozone par les rayonnements UV ($\lambda < 310$ nm) permet la formation du radical OH (réactions $R9$ et $R10$), composé essentiel pour la génération de HO_2 , CH_3O_2 et RO_2 .



Le radical OH est connu pour son fort pouvoir détergent car il permet d'éliminer les polluants de l'atmosphère. Le radical hydroxyle tout comme l'ozone est caractérisé par son rôle capital dans la capacité oxydante de l'atmosphère. L'oxydation du CO et du CH_4 par OH entraîne une production nette d'ozone telle qu'elle est explicitée par les réactions bilans $R11$ et $R12$.



Cette production d'ozone est lente, de l'ordre de plusieurs semaines, et sera donc efficace seulement à l'échelle globale. Pareillement, l'oxydation des hydrocarbures non méthaniques mène à une production nette d'ozone, toutefois plus rapide et plus locale que celle engendrée par le CO et le CH_4 (réaction $R13$). La production d'ozone par cette voie réactionnelle sera donc le plus souvent observée près des zones d'émissions des précurseurs, généralement dans les zones polluées urbaines.



Dans cette réaction, $RH = HCNM_s$, $Carb = \text{composés carbonylés}$, et m varie de 2 à 14.

Il existe une non-linéarité de la chimie de l'ozone qui se traduit par une diminution de la production de ce dernier, dans certaines conditions, lorsque la concentration de ses précurseurs augmente. Ainsi, deux régimes chimiques ont été définis afin de rendre compte des relations entre l'ozone et ses précurseurs (NO_x , COVs, et HO_x). Tout d'abord, le régime limité en NO_x qui est caractérisé par un rapport $\frac{COVs}{NO_x} > 15$ et communément associé aux régions rurales avec des émissions de NO_x réduites en présence de COVs. Pour ce premier régime, la quantité d'ozone

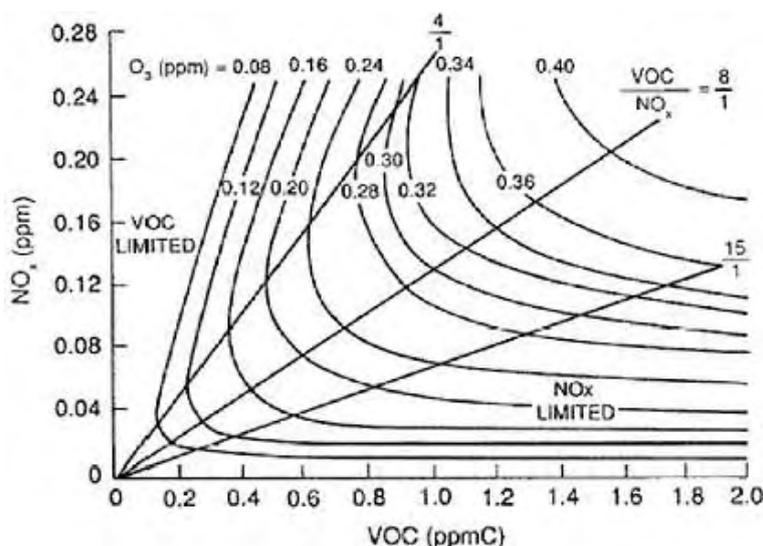


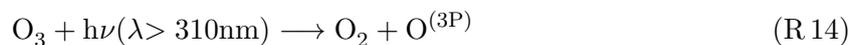
FIGURE 1.1 – Diagramme isoplèthes représentant les variations d’ozone en fonction des concentrations en NO_x et COVs (Seinfeld and Pandis, 1998)

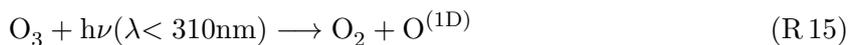
augmente avec les NO_x et n’est que très peu sensible aux variations de COVs. Puis, le second régime est un régime limité en COVs caractérisé par un rapport $\frac{COVs}{NO_x} < 4$ et associé à des régions polluées, tel que c’est le cas dans les villes où les émissions de NO_x par le trafic et les industries sont importantes (Seinfeld and Pandis, 1998). Pour ce régime, l’ozone diminue avec l’augmentation de la concentration en NO_x . Entre ces deux domaines, un régime intermédiaire est défini par le rapport $4 < \frac{COVs}{NO_x} < 15$ et pour lequel l’ozone dépend à la fois de la concentration en NO_x et de celle des COVs. Autrement dit, lorsqu’il y a une diminution des NO_x ou des COVs, l’ozone diminue (figure 1.1). Cet aspect non-linéaire de la chimie de l’ozone augmente avec la réactivité des hydrocarbures et avec le rapport $\frac{COVs}{NO_x}$ (Lin et al., 1988). L’augmentation de la non-linéarité du système chimique s’explique par : (i) une production d’ozone favorisée à travers l’augmentation des radicaux RO_2 et du peroxyde d’hydrogène, HO_2 ; (ii) la diminution de la perte de NO_x induite par la diminution de OH dans un régime limité en NO_x , et (iii) l’augmentation de la destruction de l’ozone dans un régime limité en COVs principalement associée à la réaction de l’ozone avec les alcènes dans des conditions de fortes concentrations de NO_x . Les fortes concentrations en CO et en CH_4 ont également pour effet de renforcer la non-linéarité de la chimie (Lin et al., 1988). Aussi, il a été montré que la destruction nocturne des NO_x intensifie la non-linéarité de la production de l’ozone notamment dans des conditions de fortes concentrations de NO_x (Lin et al., 1988).

La contribution stratosphérique A la production photochimique de l’ozone s’ajoute l’apport par le transport vertical depuis la stratosphère. La majorité de l’ozone atmosphérique (90 %) est contenu dans la stratosphère avec la bien connue couche d’ozone (caractérisée par un rapport de mélange d’ $O_3 < 3$ ppm, Delmas et al., 2005) au rôle protecteur et permettant la vie sur Terre. Les échanges verticaux entre la stratosphère et la troposphère sont permanents et sont les plus importants au printemps et aux moyennes latitudes. Historiquement, les échanges verticaux stratosphère-troposphère ont longtemps été considérés comme la source principale d’ozone troposphérique. Désormais, la production photochimique de l’ozone dans la troposphère, liée aux émissions de ses précurseurs par l’activité anthropique grandissante et aussi par les sources naturelles, est connue pour être plus importante. L’apport d’ozone depuis la stratosphère dans la haute troposphère est très incertain et a été récemment quantifié à hauteur de $477 \pm 96 \text{ Tg} \cdot \text{an}^{-1}$ comparé à la production photochimique dont l’estimation s’élève à $4877 \pm 853 \text{ Tg} \cdot \text{an}^{-1}$ (Young et al., 2013).

Le dépôt au sol Il existe deux voies de destruction de l’ozone associées au dépôt sec. Tout d’abord, la décomposition thermodynamique catalysée par les surfaces (continents, océan et glace avec $2O_3 \rightarrow 3O_2$) et la réaction avec les surfaces végétales dépendante de la nature des plantes et de l’intensité de leur activité stomatique. La vitesse de déposition sèche en surface varie entre $0,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les océans et peut atteindre $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ au niveaux des forêts équatoriales. Aux latitudes tempérées, les vitesses de dépôt varient entre 2 et $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Delmas et al., 2005) et sont maximales en été. Cette destruction par dépôt sec est le puits dominant de l’ozone à la surface des continents.

La destruction par photolyse Dans la troposphère, l’ozone est détruit par les rayonnements dans plusieurs gammes de longueurs d’onde. Il est photodissocié pour donner un atome d’oxygène à l’état fondamental $O(^3P)$ ou à l’état excité $O(^1D)$ (réactions *R14* et *R15*). L’ozone photodissocié à des longueurs d’onde $> 310 \text{ nm}$ est instantanément recomposé tandis que l’atome d’oxygène à l’état excité, résultant de la photodissociation de l’ozone pour des longueurs d’onde $< 310 \text{ nm}$, interviendra dans la formation du radical *OH* (réaction *R10*).





La destruction photochimique L'ozone est également détruit par photochimie soit en réagissant directement avec le peroxyde d'hydrogène (HO_2) ou le méthyl peroxyde (CH_3O_2) en référence aux réactions *R7* et *R8*, soit indirectement par la recombinaison de HO_2 et CH_3O_2 sans régénération de NO_2 (réactions *R16* et *R17*).



Il est intéressant de noter que la recombinaison de HO_2 , et plus généralement des RO_2 , a pour effet de réduire la non-linéarité de la chimie de l'ozone du fait de la réduction de la destruction de l'ozone dans un régime faible en NO_x . En outre, l'ozone peut être détruit par réaction avec OH , notamment au cours de la journée, tel que c'est explicité par la réaction *R18*.



Enfin, dans des conditions de très fortes concentrations en NO_x et particulièrement en NO , comme c'est le cas au niveau des sources de pollution, la production photochimique de l'ozone peut être inhibée. Précisément, les oxydes d'azote en excès vont réagir avec l'ozone limitant. Autrement dit, l'ozone est titré par les NO_x (réaction *R19*). Ce titrage rend compte de la non-linéarité du système chimique $\text{NO}_x - \text{O}_3$ évoquée tel que cela est illustré par la figure 1.2 (Grewe et al., 2012).



La nuit, le processus de photolyse étant inexistant, l'ozone peut être détruit par réaction avec le NO_2 et stocké sous la forme du NO_3 (réaction *R20*).



Noter qu'en plus de ces principaux puits, il a été montré que les réactions hétérogènes de l'ozone avec les espèces insaturées en solution dans la troposphère étaient assez efficaces pour impliquer

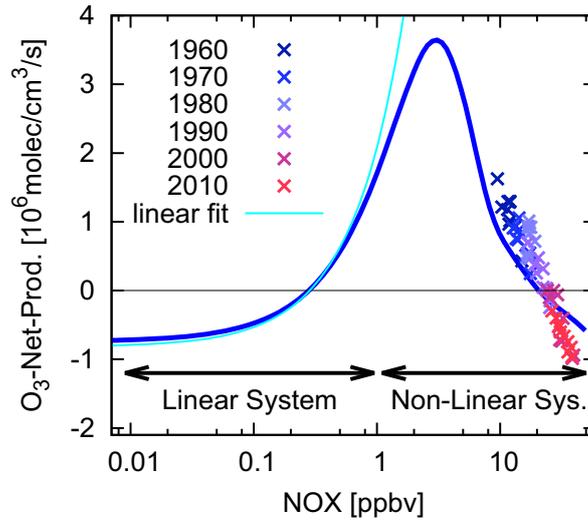


FIGURE 1.2 – Représentation logarithmique des taux de production nette d’ozone pour des conditions en NO_y , HO_x et COVs contraintes par les valeurs calculées par les simulations du modèle de climat et de chimie à 50°N en Europe et en été. La ligne bleue montre les résultats de simulations réalisées à partir d’un modèle de chimie de boîte. Les croix indiquent les résultats de la modélisation globale selon les années de 1960 à 2010 (Grewe et al., 2012).

une destruction significative de l’ozone et aussi impacter les espèces en phase condensée dans les aérosols (Smith et al., 2002). Ces aérosols peuvent être composés de différentes espèces telles que les alcanes, les alcènes, les alcools, et les acides carboxyliques. La réaction de l’ozone à la surface de ces particules dépend de leur composition et aussi de la constante de réaction associée. De plus, la probabilité de réaction de l’ozone à la surface des particules est très incertaine et dépend largement de la taille des particules. Smith et al., (2002) ont estimé cette grandeur dans le cas des aérosols composés d’espèces organiques (comme l’acide oléique) de l’ordre de $7,3 \cdot 10^{-3}$ pour les plus petites particules caractérisées par un rayon de 680 nm. Leurs travaux ont également montré que la réaction de l’ozone à la surface de ces aérosols pouvait réduire le temps de vie de l’ozone troposphérique à 36 heures en comparaison au temps de vie de O_3 connu pour être de plusieurs jours voir plusieurs semaines en fonction des saisons et de la latitude. Pareillement, la réaction hétérogène de l’ozone à la surface des poussières minérales a été étudiée (Usher et al., 2003), suggérant une réactivité de l’ozone de $7 \cdot 10^{-5}$ à $1,2 \cdot 10^{-4}$ sur ces particules.

Dans la troposphère, l’ozone est caractérisé par un temps de vie de l’ordre de plusieurs jours (dans la couche limite) à plusieurs semaines (dans la haute troposphère) et son rapport de mélange est largement dépendant de celui des oxydes d’azote, des HO_x ($HO_x \equiv OH + HO_2$)

et des COVs et varie de 10 à 100 ppb selon la saison et la latitude (Aumont, 2005). De manière générale, la distribution spatiale et temporelle de l'ozone est fonction des processus "sources", des puits de l'espèce et du transport (exposé dans la sous-section 1.1.4).

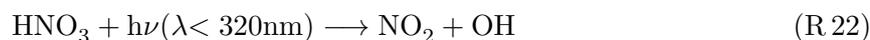
1.1.2 Sources et puits des oxydes d'azote dans la troposphère

Les oxydes d'azote caractérisés par leur forte réactivité sont regroupés sous l'appellation des NO_x ($NO_x \equiv NO + NO_2$). Ces derniers ont un rôle crucial dans la chimie de la troposphère de par leur qualité d'initiateur pour le système photochimique de l'ozone. Les NO_x sont des espèces primaires, émises directement dans l'atmosphère par des sources naturelles, telles que l'activité biologique des sols ($4 - 16 Tg \cdot an^{-1}$) et les émissions par les éclairs ($4 - 8 Tg \cdot an^{-1}$), mais aussi par la combustion de biomasse ($4 - 24 Tg \cdot an^{-1}$) et par le transport depuis la stratosphère ($0,1 - 1 Tg \cdot an^{-1}$). Ils peuvent également résulter de l'activité humaine tels que le trafic routier et le trafic aérien ($0,5 Tg \cdot an^{-1}$), et aussi de la combustion fossile ($28 - 32 Tg \cdot an^{-1}$) et de l'agriculture, d'après le rapport de l'IPCC 2013 (Stocker et al., 2013). La plupart de ces émissions sont observées dans l'hémisphère nord où l'on retrouve la plus forte concentration de la population.

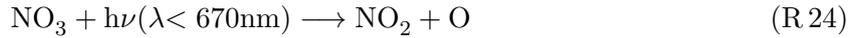
Un des principaux puits des oxydes d'azote réactifs dans la troposphère est la conversion du NO_2 par la réaction avec le radical OH en acide nitrique (HNO_3) se produisant la journée (réaction $R21$).



Dans le cas où l'acide nitrique n'est pas détruit, il est considéré comme une espèce réservoir des NO_x car celui-ci est caractérisé par un temps de vie relativement long, de l'ordre de 10 à 20 jours dans les tropiques (Jacob et al., 1996; Tie et al., 2001). Cette caractéristique permet un transport important du HNO_3 et une restitution potentielle du NO_2 loin des régions d'émissions (réactions $R22$, $R23$ et $R24$).



1.1. L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère

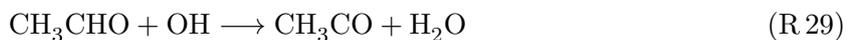


L'acide nitrique étant très soluble, son temps de vie est principalement déterminé par la présence d'eau condensée et plus précisément de nuages favorisant le dépôt humide auquel s'ajoute le dépôt sec directement sous la forme de gaz ou bien par transformation en aérosol (Aumont, 2005). La réaction du HNO_3 à la surface des particules de glace (présente dans les nuages) est un puits important mais encore aujourd'hui très incertain (von Kuhlmann and Lawrence, 2006). De plus, les aérosols (aérosols naturels, sels et poussières minérales) initialement formés ou transportés dans la troposphère sont à l'origine d'une absorption significative du HNO_3 . Cette réaction de surface élimine de manière irréversible le HNO_3 de la phase gaz (Bauer et al., 2004). Les études en laboratoire ont permis l'estimation d'une probabilité de réaction de l'acide nitrique sur ces particules de 0,08 à 0,2 (Hanisch and Crowley, 2001).

En situation nocturne, la conversion des NO_x en HNO_3 est caractérisée par la formation intermédiaire du radical nitrate (NO_3) et du pentoxide d'azote (N_2O_5) (réactions $R25$, $R26$) suivi de l'hydrolyse ou la réaction hétérogène de ce dernier à la surface des aérosols (réaction $R27$). Le N_2O_5 peut également être détruit pour former du NO_3 et ainsi restituer le NO_2 (réaction $R28$).



Ce mécanisme nocturne est qualifié de processus principal de destruction du NO_2 dans les régions de hautes latitudes durant l'hiver (Dentener and Crutzen, 1993). En outre, l'acide nitrique n'est pas la seule espèce réservoir pour les oxydes d'azote réactifs. Le PAN (péroxy-acétyle nitrate) est également un composé important pour la chimie de la troposphère résultant de l'oxydation du NO_2 en présence d'acétaldéhyde (CH_3CHO) (réactions $R29$, $R30$ et $R31$).



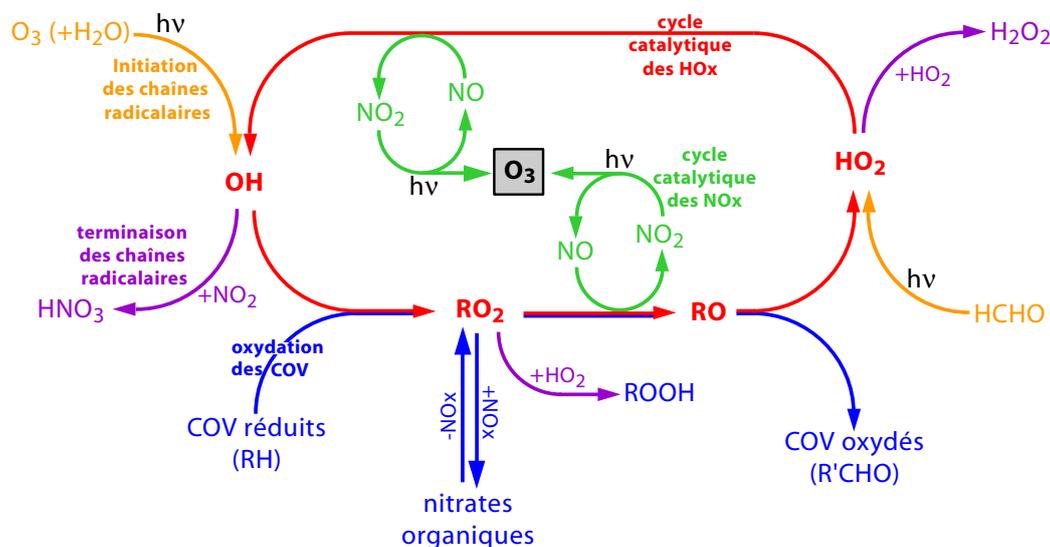
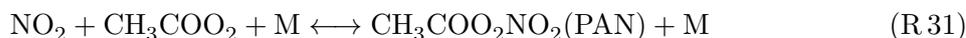
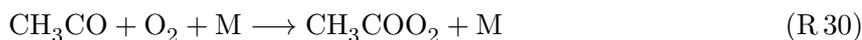


FIGURE 1.3 – Schéma des principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique (Aumont, 2005).



Le temps de vie du PAN est quant à lui très dépendant de la température. Il est de l'ordre de 100 jours à -30°C (Tie et al., 2001) et sera davantage stable dans les régions froides et notamment en haute troposphère. L'acide nitrique, le PAN et de façon intermédiaire le pentoxide d'azote constituent donc des espèces permettant la régénération des NO_x loin des zones d'émissions et sont communément regroupés avec les autres espèces comportant du NO pour désigner la famille des oxydes d'azote ($\text{NO}_y \equiv \text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{autres espèces réservoirs des } \text{NO}_x$). Les principales réactions décrivant le système chimique troposphérique sont résumées par le schéma de la figure 1.3.

Les oxydes d'azote réactifs, c'est à dire les NO_x , ont un rapport de mélange qui varie de 10 ppt à quelques ppb dans la troposphère (notamment à proximité des sources éclairs ou avion) et jusqu'à plusieurs dizaines de ppb dans les régions urbaines (Delmas et al., 2005). Les concentrations en NO_x peuvent atteindre 0,005 - 1 ppb proche de la tropopause et environ 20 ppb dans

1.1. L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère

la stratosphère tropicale. Le profil vertical des NO_x dans la troposphère est souvent associé à une forme de C ("C-shape profile", en anglais) avec de faibles valeurs dans la troposphère libre et de plus fortes valeurs dans la couche limite polluée et près de la tropopause (Huntrieser et al., 2002). Le temps de vie des NO_x est de l'ordre de six heures dans la couche limite et de l'ordre d'une dizaine de jours au niveau de la tropopause augmentant avec la latitude. En effet, dans les hautes latitudes le contenu atmosphérique en vapeur d'eau et les taux de photolyse de l'ozone (J_{O_3}) diminuent, défavorisant la formation du radical hydroxyle et rendant la réaction principale de destruction des NO_x par la réaction avec OH moins efficace. En outre, la quantité de NO augmente avec l'altitude. Cela peut être expliqué d'une part par la production de NO par les émissions d'éclairs spécifiquement dans la haute troposphère à laquelle s'ajoute les injections depuis la surface par les ascendances des systèmes convectifs mais aussi par la diminution de la température (diminution de la réactivité du NO) et l'augmentation de J_{O_3} (réaction $NO + O_3$ limitée) pour des niveaux d'altitude supérieurs. La distribution spatiale des oxydes d'azote à travers le globe est très variable du fait de l'inégale répartition des sources, de la différence d'intensité des émissions et du fait de son temps de vie relativement court. Les concentrations troposphériques des NO_x s'avèrent être plus importantes au niveau des continents que des océans (Drummond et al., 1988), et au niveau des moyennes latitudes nord que sud (Baehr et al., 2003).

Les climatologies de NO_x , réalisées au cours du projet NOXAR (Nitrogen Oxide and Ozone Concentration Measurements along Air Routes), présentent des régions caractérisées par un rapport de mélange supérieur à 0,5 ppb. Cette valeur est plus élevée que celle associée au rapport de mélange de fond pour les NO_x en haute troposphère non polluée de 20 à 200 ppt (Brunner et al., 2001). Les masses d'air associées à de tels rapports de mélange définissent des panaches dont la dilution se produit à des échelles de temps allant de l'heure à plusieurs semaines et qui sont caractérisés par des émissions très récentes liées au processus de convection depuis la couche limite et/ou aux émissions par les éclairs. Aussi, dissocier les émissions de NO_x de surface de celles des éclairs reste une tâche complexe. Toutefois, des espèces tel que le monoxyde de carbone peuvent être utilisées en tant que traceur de la pollution de surface. En effet, le CO est une très largement émise en surface principalement par les feux de biomasse, les combustibles fossiles et les biocarburants. C'est une espèce qui est peu réactive et donc caractérisée par un

temps de vie long (~ 2 mois). Ainsi, l'utilisation du CO comme traceur a permis de caractériser et d'exclure les masses d'air injectées depuis la surface et ainsi quantifier la part des NO_x issus uniquement des éclairs. Au cours du projet NOXAR-POLINAT II, des concentrations de $NO_x > 3$ ppb ont été enregistrées pour des panaches ayant une grande extension horizontale et associée à une activité électrique au-dessus du Gulf Stream chaud en Novembre (Jeker et al., 2000). Pareillement, au-dessus de l'Atlantique Est des panaches étendus sur plus de 100 km et jusqu'à 1000 km ont été observés avec une concentration de NO_x dépassant les 0,8 ppb (Jeker et al., 2000).

1.1.3 Importance des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs et interaction avec le climat

La production des NO_x par la foudre se produit par le mécanisme de Zel'dovich (Zel'dovich and Raizer, 1965; Goldenbaum and Dickerson, 1993) qui consiste en la dissociation des molécules d' O_2 et de N_2 lorsqu'il y a déclenchement d'une forte décharge électrique dans un système orageux associée à de très fortes températures (30000 K). Puis, lors du refroidissement rapide du canal principal du flash de l'éclair (jusqu'à 3000-4000 K), la recombinaison en NO se produit. La production de NO par les éclairs reste une source très incertaine et quantitativement moins importante que certaines émissions de surface telle que l'activité industrielle, les feux de biomasse ou l'activité des sols. Néanmoins, les éclairs représentent une source prédominante des oxydes d'azote à travers toute la troposphère contrairement aux émissions de surface contribuant principalement dans les basses couches de l'atmosphère et la source principale de NO_x en haute troposphère comme cela a été montré par les récents travaux de Volker Grewe illustrés par la figure 1.4 (Grewe, 2007). La source éclair est particulièrement importante dans les régions tropicales où est observée la plus intense activité électrique globale (Christian et al., 2003). Les oxydes d'azote produits par les éclairs (LNO_x) seraient à l'origine de plus de 70 % des NO_x en haute troposphère dans les régions subtropicales et tropicales et de plus de 10 % aux plus hautes latitudes (Grewe, 2007).

Du fait du temps de vie plus long des NO_x en haute troposphère, la production de l'ozone y est jusqu'à six fois plus efficace qu'en surface (Grewe, 2007; Wu et al., 2007). Précisément, les

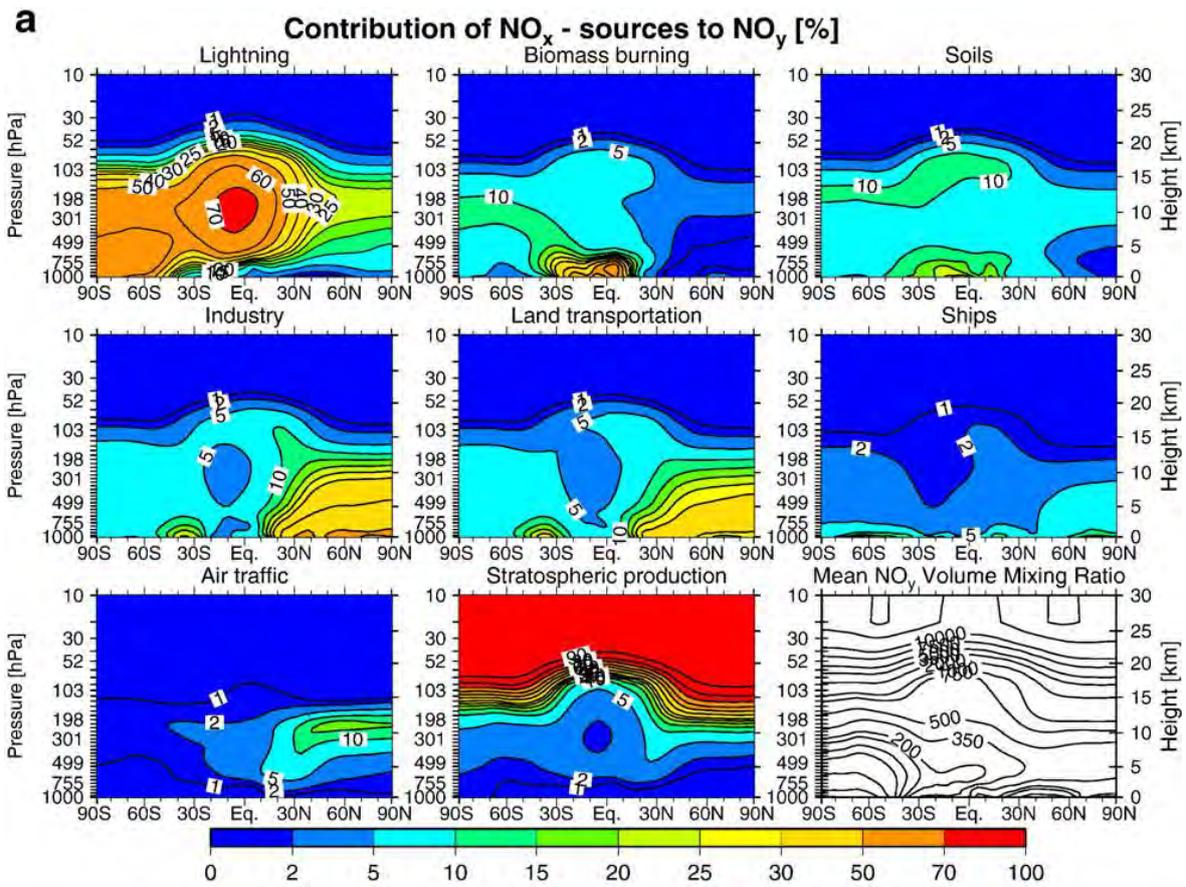


FIGURE 1.4 – Contributions relatives (%) des différentes sources au bilan des NO_y en fonction de la latitude et de la pression (altitude) en moyenne annuelle calculées par le modèle de climat-chimie *E39/C* (Grewe, 2007).

émissions de NO_x en surface entraînent la production de 10-30 molécules d' O_3 par molécule de NO_x alors que les éclairs impliquent la production de 50-100 molécules d' O_3 par molécule de NO_x émise. L'impact radiatif de l'ozone, évoqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, dépend étroitement de sa localisation. Plus l'ozone est proche de l'équateur et de la tropopause, plus l'impact radiatif sera important (Delmas et al., 2005). En effet, la température atteint son minimum à la tropopause, ainsi la différence d'énergie associée à l'absorption du rayonnement émis par la surface et l'émission du corps noir à la température locale du gaz est la plus importante (Delmas et al., 2005). Or, la production d'ozone peut être expliquée à hauteur de 40 % par les émissions LNO_x en haute troposphère dans les zones subtropicales et tropicales relativement aux autres sources de NO_x dans la troposphère, tel que c'est illustré par la figure 1.5 (Grewe, 2007; Sauvage et al., 2007a). Ces résultats corroborent le fait que les éclairs représentent de loin la source la plus importante, notamment dans les tropiques, influençant la distribution de l'ozone dans la haute troposphère. Généralement, il est important de noter que les NO_x émis par les éclairs contribuent significativement à la production de l'ozone à travers toute la troposphère en comparaison aux sources de surface dont la contribution sera plus limitée dans les basses couches. L'impact radiatif induit par les LNO_x est de $0,5 W \cdot m^{-2}$ soit 35 à 40 % de l'effet de serre total résultant de tout l'ozone produit par les NO_x (Schumann, 2012). Cet effet global est nuancé par un forçage radiatif négatif des LNO_x du fait de l'augmentation de OH suivi de l'oxydation du principal gaz à effet de serre, le CH_4 .

Parmi les scénarios de l'IPCC, le réchauffement climatique impliquerait des orages plus fréquents, une augmentation de l'activité électrique conduisant à une augmentation des LNO_x et une production d'ozone plus importante. De récents travaux de modélisation ont montré une augmentation de 33 à 78 % des LNO_x en l'an 2100 induite par une augmentation de la profondeur de la convection selon deux scénarios de réchauffement du climat (Representative Concentration Pathway, RCP), $RCP4.5$ et $RCP8.5$, respectivement (Stocker et al., 2013). Cela correspond à une sensibilité proche de $15 \% \cdot K^{-1}$ à la température de surface. L'effet direct sur le bilan global de l'ozone est une augmentation de $29 \pm 4 \text{ Tg}(O_3)$ ($RCP4.5$) à $46 \pm 4 \text{ Tg}(O_3)$ ($RCP8.5$) (Banerjee et al., 2014). Toutefois, il subsiste de larges incertitudes sur les relations entre le climat et les éclairs du fait, notamment, de la difficulté de qualifier et de quantifier avec

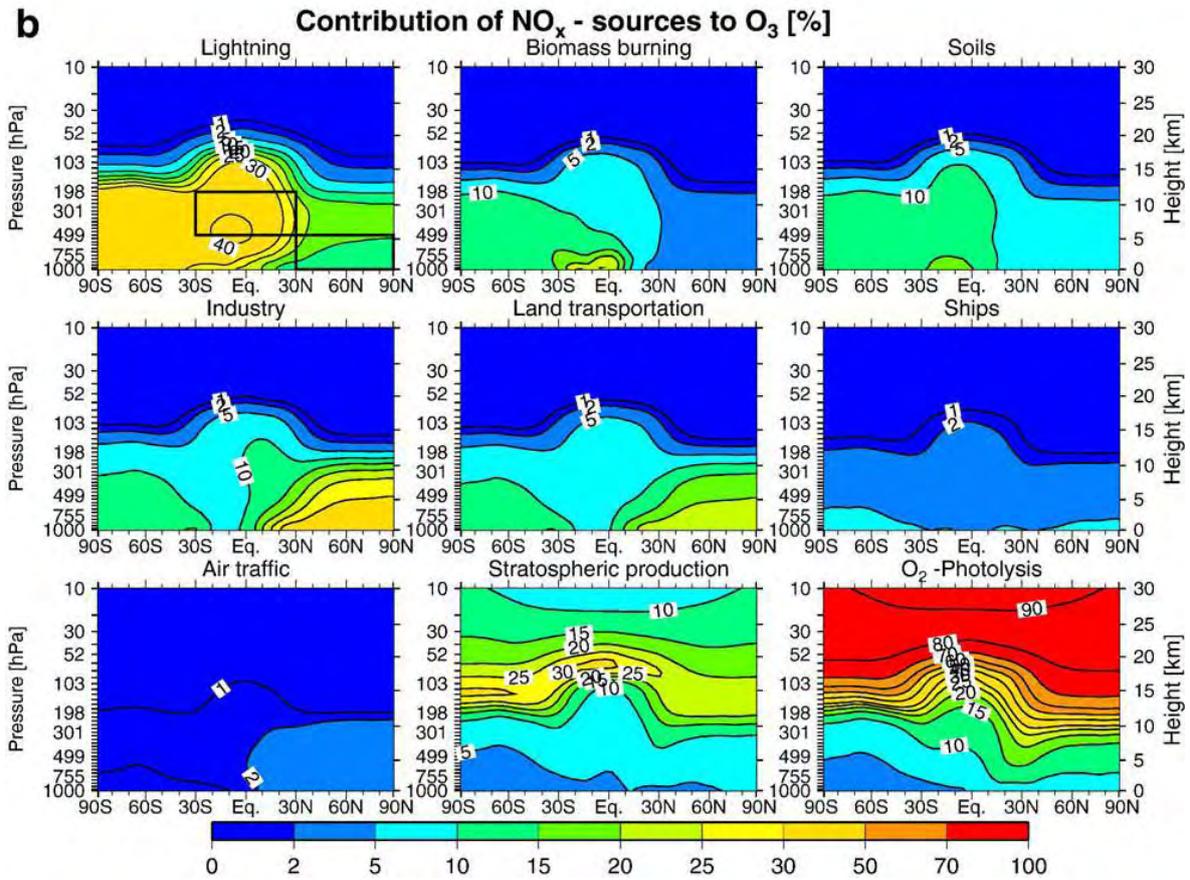


FIGURE 1.5 – Contributions relatives (%) des différentes sources au bilan de O_3 en fonction de la latitude et de la pression (altitude) en moyenne annuelle calculées par le modèle de climat-chimie *E39/C* (Grewe, 2007).

exactitude la réponse des processus de convection au réchauffement climatique.

1.1.4 Transport

Les masses d'air fortement concentrées en NO_x issues des émissions par les éclairs dans la haute troposphère sont soumis au transport de grande échelle influençant la chimie atmosphérique des régions situées dans le vent des zones d'émissions. Aux moyennes latitudes, dans l'hémisphère nord, les vents d'ouest permettent le transport intercontinental des panaches depuis l'Amérique du Nord jusqu'en Europe au-dessus du corridor Nord Atlantique, puis de l'Europe vers l'Arctique et l'Asie centrale, et enfin de l'Asie de l'Est vers l'Amérique du Nord au-dessus de l'océan Pacifique. Ces vents sont les plus forts dans la moyenne et dans la haute troposphère, et particulièrement à proximité du jet stream, en hiver. Ainsi, les espèces azotées directement émises à ces altitudes associées à l'activité électrique dans les orages seront transportées plus rapidement que les espèces émises ou produites en basses couches (Dentener et al., 2010). Dans les tropiques, ce transport de grande échelle est caractérisé par des vents d'Est. En surface, ces vents correspondent aux alizés. En altitude, il y a un transport plus lent vers les régions subtropicales via les cellules de Hadley. Aussi, il existe un transport plus rapide lié au Jet d'Est Tropical que l'on retrouve premièrement entre le plateau tibétain et l'océan indien associé à la circulation nord-sud des cellules de Hadley, puis entre la convection humide de la mousson indienne et le continent africain liée à la circulation zonale de grande échelle (circulation de Walker). Ce type de transport se produisant sur de longues distances est caractérisé par des échelles de temps de plusieurs jours à plusieurs semaines.

La chimie initiale des masses d'air, transportées dans la troposphère libre depuis la source d'émission jusqu'à la région réceptrice, pourra très largement évoluer. Le changement de la composition de ces panaches peut être associé soit à la production ou la destruction des espèces par réactions photochimiques ou bien par mélange avec les masses d'air environnantes en fonction des conditions météorologiques et du type d'émissions. De plus, des espèces chimiques émises ou produites en surface peuvent être redistribuées en altitude dans la troposphère libre.

1.1. L'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère

Les émissions de surface sont produites dans la couche limite de l'atmosphère qui s'étend du sol jusqu'à 2 – 3 km. Il existe des échanges importants de petite échelle entre la couche limite et la troposphère libre associés au système de pompage d'Ekman définissant deux cas distincts tels qu'ils sont décrits par la figure 1.6.

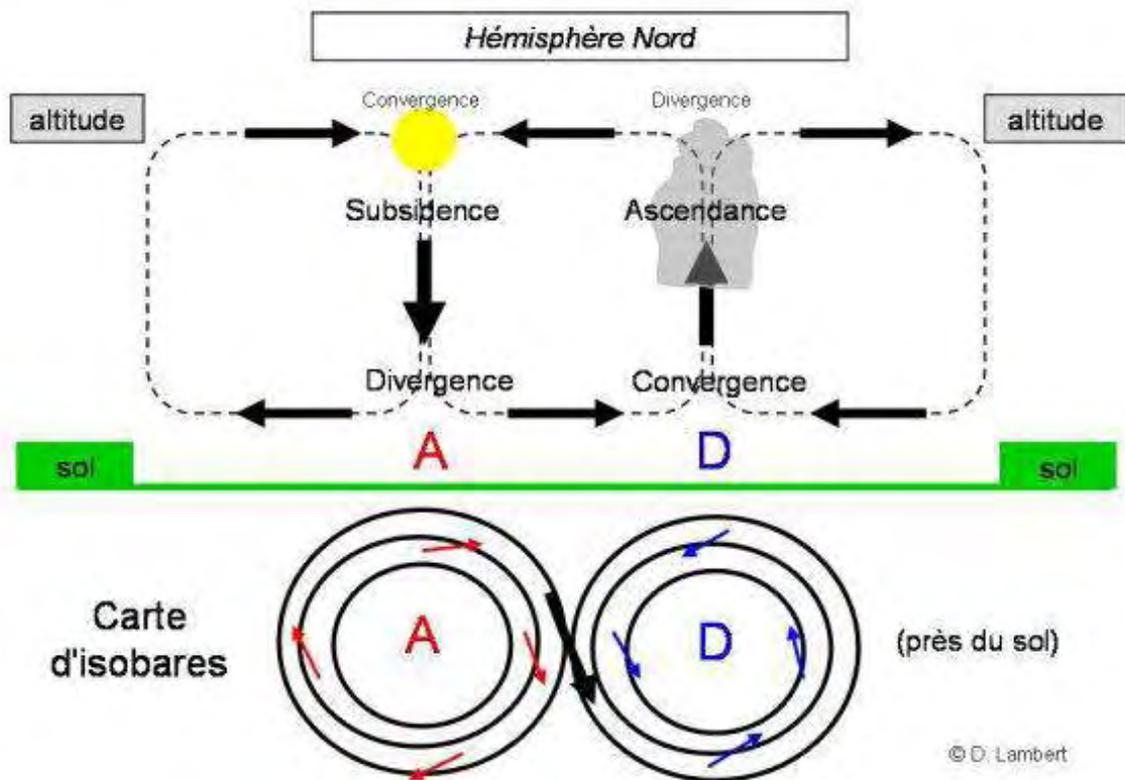


FIGURE 1.6 – Schéma des circulations et types de temps associés à un anticyclone et une dépression en surface, d'après D. Lambert (Laboratoire D'Aérodologie -UPSIII, Toulouse)

Le premier cas correspond à une zone de basses pressions liée à de la convergence en surface et de l'ascendance des masses d'air, puis le second cas est caractérisé par des hautes pressions avec de la divergence en surface et une subsidence des masses d'air. Dans les régions de convergence dépressionnaire, la convection est favorisée permettant ainsi l'injection de l'ozone et de ses précurseurs produits en surface dans la troposphère libre.

Dans ces zones dépressionnaires, la convection profonde est déclenchée du fait d'une instabilité des profils de température. Ce processus météorologique est fortement dépendant du cycle diurne de la couche limite. Les vitesses d'ascendance verticale sont de l'ordre du mètre par seconde dans les petits cumulus et jusqu'à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les cumulonimbus avec des extrêmes avoisinant les

$50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ enregistrés dans les nuages très convectifs. Les systèmes convectifs sont généralement caractérisés par une extension horizontale des ascendances entre 1000 m^2 et 10 km^2 . La convection profonde est donc un processus météorologique de fine échelle notamment si l'on considère une cellule isolée. La convection permet une ascendance très rapide des masses d'air et par conséquent des espèces (entraînement et ascendance) qui sont ensuite amenées en majorité dans le flux de l'enclume du système (détrainement) dans la haute troposphère moins d'une heure après.

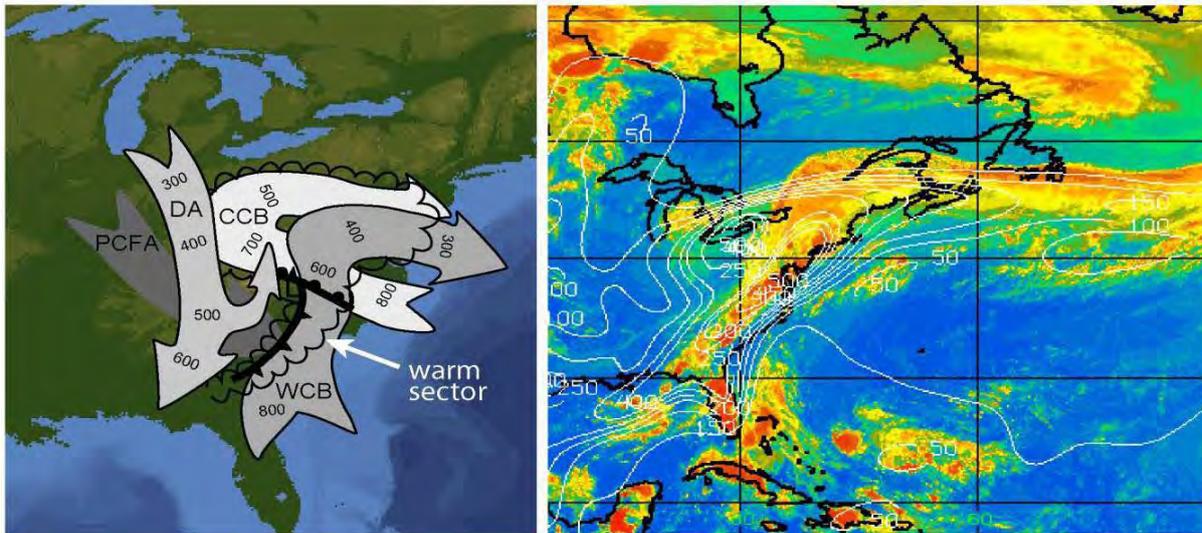


FIGURE 1.7 – Schéma des circulations d'air associées à un cyclone aux moyennes latitudes (WCBs, CCBs et DI, voir texte) (Dentener et al., 2010).

Des cyclones peuvent également se développer et participer à l'injection des espèces depuis la surface vers la troposphère libre et spécifiquement aux moyennes latitudes. Ces derniers permettent un transport plus lent des espèces et vont être composés de trois principales circulations d'air que sont les "Warm Convoyer Belts" (WCBs), les "Cold Convoyer Belts" (CCBs) et les intrusions sèches (DI) tel que cela est illustré par la figure 1.7. Les WCBs permettent le transport des espèces chimiques depuis la zone chaude du cyclone généralement riche en O_3 (associée à la forte production en surface) vers l'est de la perturbation à l'avant du front froid. Les CCBs permettent le transport à travers le front et tout comme les WCBs depuis les basses couches de la zone chaude du cyclone vers la moyenne et la haute troposphère. Enfin, les DI impliquent un transport d'air riche en O_3 (du fait des échanges verticaux avec la stratosphère) mais relativement pauvre en NO_x et en hydrocarbures depuis la tropopause vers la moyenne troposphère

(figure 1.7).

De nombreux travaux ont montré l'intérêt d'utiliser une approche lagrangienne afin d'étudier les processus de transformations chimiques au cours du transport (Pisso et al., 2009) mais cela reste une analyse très complexe. En outre, par cette approche, les rétro-trajectoires des masses d'air sont calculées depuis la région de réception jusqu'à la région source. Il est ainsi possible de déterminer l'origine des panaches détectés.

Après avoir été transportées d'un continent à l'autre, les masses d'air âgées et polluées peuvent descendre en surface. Les régions réceptrices se voient alors affectées par les concentrations d'espèces traces composant ces masses d'air (Real et al., 2007). Aussi, il est difficile de dissocier la pollution transportée (apportée par les masses d'air) de la pollution locale notamment si cette dernière est importante (région urbaine). Par conséquent, il est particulièrement complexe d'évaluer l'impact du transport sur l'ozone dans ces régions. Au cours de la subsidence des panaches, les masses d'air se réchauffent et la décomposition thermique du *PAN* implique une régénération des oxydes d'azote suivie d'une potentielle production d'ozone (Brunner et al., 2001). Cependant, les masses d'air subsidentes sont exposées à des concentrations en vapeur d'eau importantes en basse troposphère qui en favorisant la formation d'*OH* entraînent une destruction de l'ozone fraîchement produit (réactions *R9* et *R10*) (Real et al., 2007). La figure 1.8 schématise l'ensemble des processus liés au transport intercontinental des panaches.

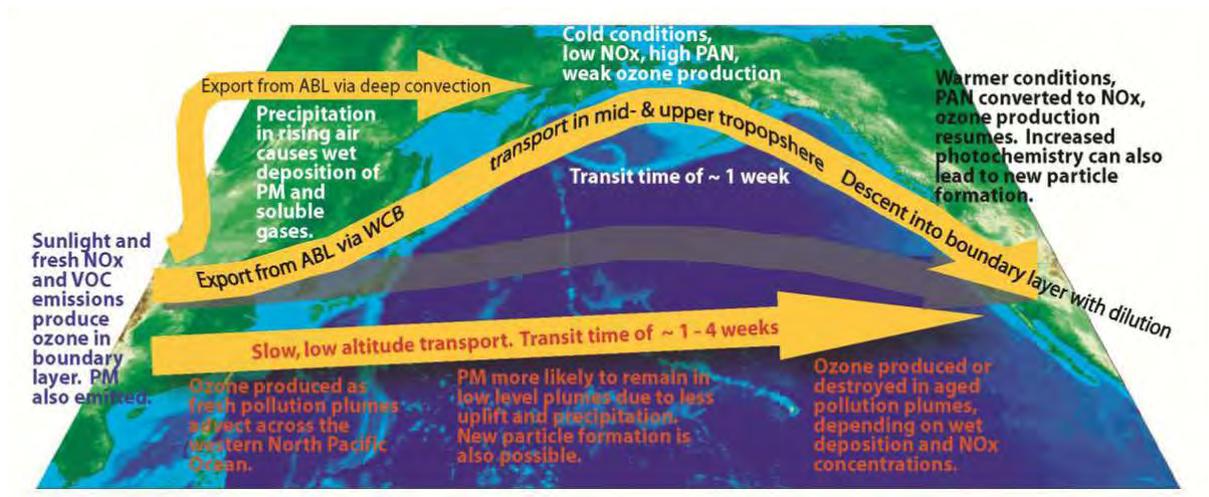


FIGURE 1.8 – Schéma des processus principaux associés au transport intercontinental. Le texte en bleu est lié aux processus dans la couche limite, le texte en rouge est lié aux processus dans les basses couches de la troposphère et le texte en noir est associé aux processus dans la moyenne/haute troposphère (Dentener et al., 2010).

1.2 Modélisation des panaches d'oxydes d'azote issus des émissions d'éclairs

La modélisation numérique est indispensable pour étudier les mécanismes régissant la chimie atmosphérique. Les modèles numériques tridimensionnels simulent ces processus dans le but de rendre compte de la variabilité spatiale et temporelle des espèces chimiques dans l'atmosphère ; ce sont des modèles dit déterministes de chimie transport (CTMs, pour Chemistry Transport Models). Dans cette thèse, ce type de modèle permettra d'évaluer la contribution et l'impact des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs dans l'évolution de la chimie atmosphérique.

Les CTMs représentent, par le biais des mathématiques, ce que l'on sait des processus déterminant la composition atmosphérique. Plus précisément, ils utilisent des données ou des paramètres en entrée de simulation en vue de représenter les processus associés à la chimie, aux sources, aux caractéristiques géographiques et à la météorologie. Puis, les équations traduisant les processus physiques et chimiques pour décrire ces mécanismes, autrement nommées les paramétrisations, sont intégrées pour obtenir les variables pronostiques et les variables diagnostiques d'intérêt en sortie de modèle. Les paramétrisations ont pour objectif de représenter les proces-

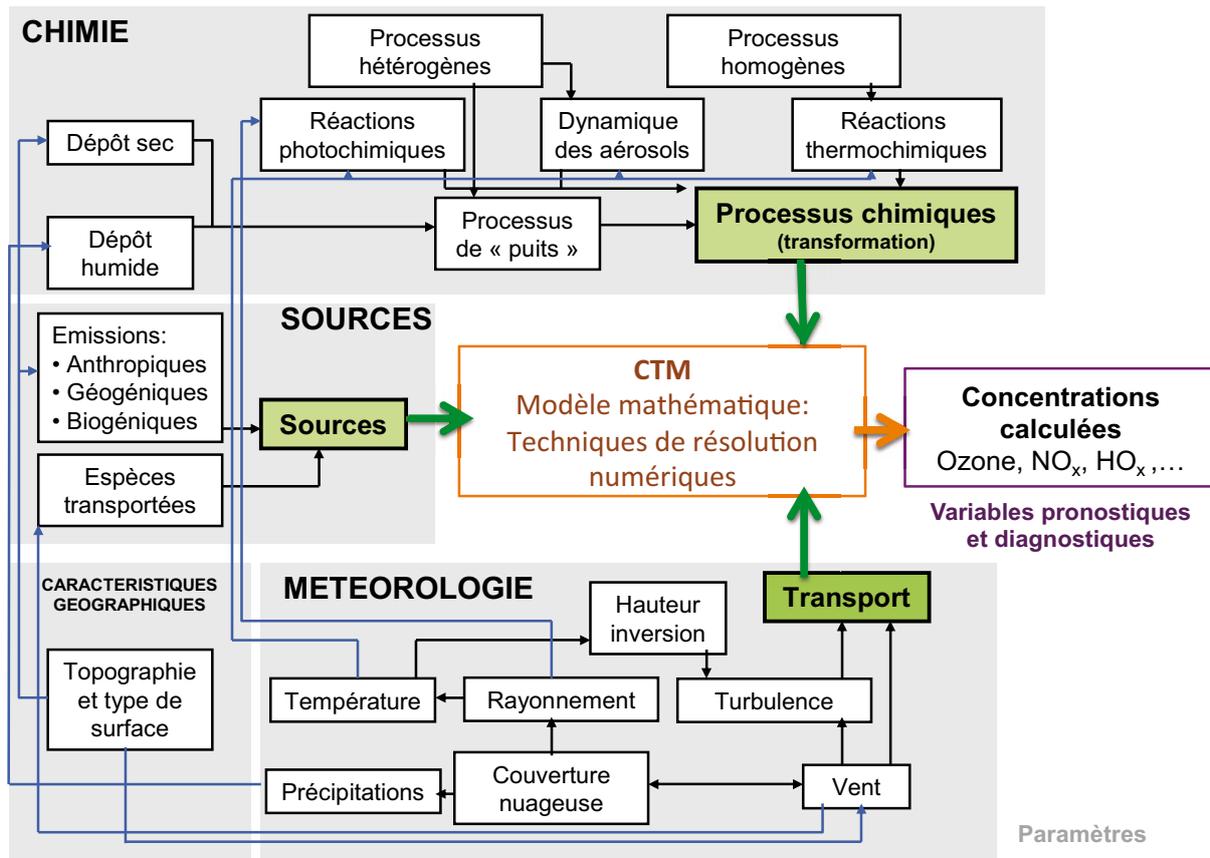


FIGURE 1.9 – Schéma de fonctionnement d'un modèle de chimie transport repris de N. Marchand (LCE-IRA, Université Aix-Marseille).

sur atmosphériques par une description simplifiée des caractéristiques moyennes dans la maille du modèle. Les variables pronostiques et diagnostiques obtenues correspondent principalement aux bilans globaux ou régionaux des espèces atmosphériques. La figure 1.9 présente de manière simplifiée le fonctionnement d'un modèle de chimie transport caractérisé par ces mécanismes et paramètres, ces techniques de résolution et les variables calculées.

Ces modèles sont utilisés dans le but de comprendre les observations atmosphériques. Ils permettent d'évaluer les concentrations des espèces dans le vent des émissions. Les CTMs ne simulent pas la dynamique atmosphérique mais ils utilisent des analyses météorologiques comme données initiales. Par conséquent, ils sont à dissocier des modèles de circulation générale (GCMs) qui simulent la dynamique atmosphérique de grande échelle ou encore les modèles de climat régionaux qui sont des modèles de dynamique pour une résolution horizontale de 10 à 20 km et simulant une partie du globe (Jacob, 2007).

Il existe deux types de modèles déterministes, à savoir :

1. **Les modèles eulériens** : ils sont caractérisés par un domaine fixe qui est discrétisé en cellules (ou maille). Ceux-ci simulent la composition chimique dans ces différentes cellules en considérant les échanges de matière (advection et diffusion). Le temps de calcul pour ces derniers est dépendant de la résolution horizontale des grilles. De fait cette résolution est souvent supérieure à 1° de longitude et de latitude. La composition chimique ainsi simulée est moyennée dans la maille et ne permet pas de représenter les concentrations des espèces chimiques à une échelle plus fine que celle du modèle (Tan et al., 1998). Ceci est à l'origine du phénomène de diffusion numérique impliquant des erreurs dans le calcul des bilans des gaz traces (Pyle and Zavody, 1990) et des taux de réactions (Wild and Prather, 2006) par la non-linéarité de la chimie. Les CTMs eulériens sont le plus souvent utilisés pour représenter la composition atmosphérique globale et calculer des bilans d'espèces ;
2. **Les modèles lagrangiens** : ils permettent de suivre le mouvement d'une masse d'air et calculent l'évolution de la composition chimique de celle-ci en fonction du temps. Pour ces modèles, il n'y a pas d'échange de matière entre la parcelle considérée et son environnement. Les modèles lagrangiens rendent possible les simulations de la variabilité de fine échelle (Stohl and G. Wotawa, 1998) et donc la représentation des variations des concentrations locales (Real et al., 2007). Surtout, l'approche lagrangienne permet de simuler le transport de traceurs passifs et ils seront davantage utilisés pour estimer l'évolution de panache se déplaçant selon le vent local.

Dans les CTMs eulériens, les NO_x issus de l'activité électrique orageuse dépendent en premier lieu de la distribution des éclairs simulée qui est directement liée à la représentation de la convection profonde ou des variables associées (précipitations convectives, par exemple) dans les modèles. En effet, la convection profonde est un processus de fine échelle (< 10 km pour une cellule orageuse) qui n'est pas résolu à l'échelle globale dans les CTM (processus sous-maille). Par conséquent, cette dernière doit être paramétrée dans les modèles globaux. Les paramétrisations de la convection sont reliées à des variables météorologiques comme la hauteur du nuage (Cloud-Top-Height) (Price and Rind, 1992), les flux de masses d'air (Allen and Pickering, 2002),

les précipitations dites convectives (Allen and Pickering, 2002; Meijer et al., 2001), la vitesse du flux ascendant de convection (Grewe et al., 2001), et le flux de glace (Finney et al., 2014).

En outre, un nombre d'éclairs caractéristique de l'activité orageuse liée à la convection profonde est déduit par le biais de ces paramétrisations. Plusieurs méthodes existent dans le but de quantifier la production de NO_x par flash d'éclairs à partir d'extrapolations d'études expérimentales ou théoriques en laboratoire ou par des études de modélisation (Schumann and Huntrieser, 2007). Aussi, l'importance de la contribution relative des flashes d'éclairs intra-nuageux (IC) et des flashes d'éclairs nuage-sol (CG) à la quantité de LNO_x produits est discutée. Des travaux ont montré que les flashes intra-nuageux étaient moins efficaces que les flashes nuage-sol dans la production des LNO_x avec un rapport de production $\alpha = \frac{P_{IC}}{P_{CG}}$ de l'ordre de 0,1 (Price and Penner, 1997). D'autres études proposent une efficacité quasi équivalente pour les deux types de flashes, tel que cela a été obtenu par l'étude d'un orage super cellulaire dans le sud de l'Allemagne avec 44 % des LNO_x produits par les flashes nuage-sol (Fehr et al., 2004). A cela s'ajoute leur redistribution verticale, le plus souvent fidèle au profil "C-shape" évoqué précédemment. Ces profils sont a priori définis par des simulations réalisées avec un modèle de nuage résolu en fonction de la saison, de la latitude et de la localisation continent ou océan (Pickering et al., 1998). Ce type de profil traduit le fait que les NO_x produits par les éclairs sont principalement concentrés dans l'enclume de l'orage en haute troposphère et dans les basses couches de l'atmosphère. Néanmoins, la modélisation récente d'orages aux moyennes latitudes et aux tropiques a montré que les LNO_x restaient dans la moyenne et dans la haute troposphère et une concentration de LNO_x très faible à proximité de la surface (Ott et al., 2010).

De plus, les flashes d'éclairs (Sauvage et al., 2007b; Murray et al., 2012) et les émissions LNO_x (Martin et al., 2007; Hudman et al., 2007) sont généralement contraintes par les observations satellites afin d'être calculées au plus proche de la réalité par les CTMs. Ces étapes de calcul des émissions de NO_x par les éclairs par les modèles globaux ont déjà fait l'objet de nombreux travaux par le passé, toutefois celles-ci restent associées à de grandes incertitudes.

Actuellement, les panaches de NO_x liés aux émissions par les éclairs sont instantanément

dilués dans la maille des modèles globaux. En effet, les panaches ayant une extension horizontale de 300 m à quelques kilomètres (Huntrieser et al., 2002) ne sont pas résolus dans les modèles globaux caractérisés par une résolution horizontale typiquement comprise entre 50 et 500 km. De fait, la chimie sous-maille et le transport des effets de la chimie non-linéaire des NO_x et de l' O_3 (Lin et al., 1988) associée aux panaches sont négligés impliquant une sur-estimation de la production d'ozone et une sous-estimation de la quantité de HNO_3 produite dans la maille du modèle dans laquelle le panache est produit (figure 1.10). Précisément, les modèles globaux ne prennent pas en compte la diminution de l'efficacité des NO_x à produire de l'ozone lorsque les concentrations en NO_x deviennent trop fortes spécifiquement près des sources (effet de titrage, se référer à la section 1.1.1) (Meijer et al., 1997; Kasibhatla et al., 2000). Le fait de ne pas considérer la chimie sous-maille, pourtant primordiale, est une source d'incertitude supplémentaire dans la représentation des LNO_x et des distributions des NO_x et O_3 à l'échelle globale par les CTMs.

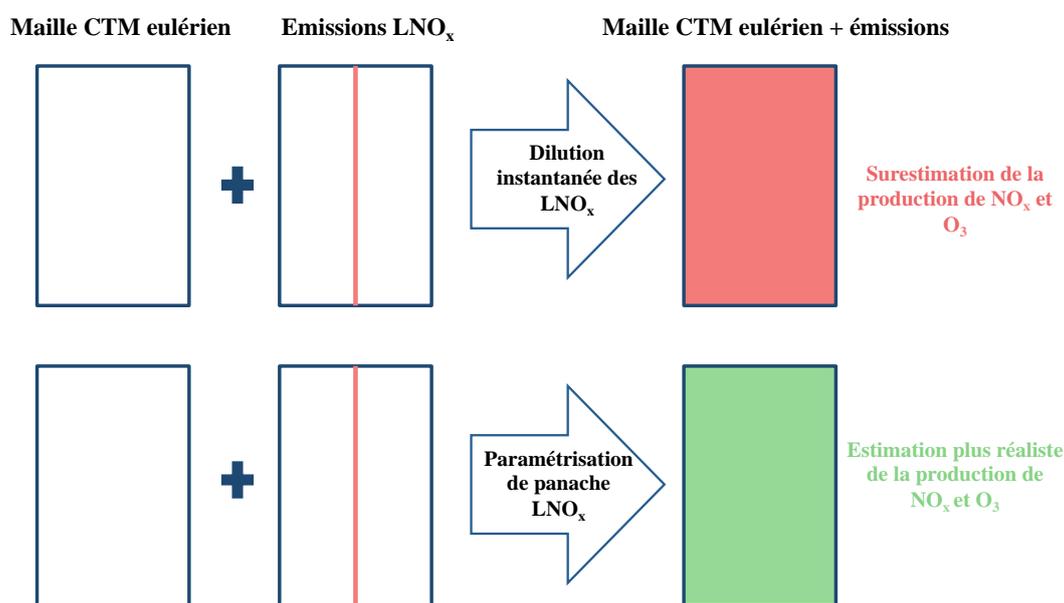


FIGURE 1.10 – Schéma de la dilution instantanée des LNO_x dans la maille des CTMs

Historiquement, la plupart des modèles ont été améliorés pour calculer une concentration de l'ozone réaliste à grande échelle. Cependant, la bonne estimation de l'ozone par les modèles globaux n'est pas le résultat d'une représentation réaliste des processus dont il dépend. Effec-

tivement, les mesures satellitaires globales ont été portées dans un premier temps sur l’ozone puis seulement plus tard sur ses précurseurs tels que le CO par les satellites MOPITT (Arellano et al., 2004), ACE (Clerbaux et al., 2008) et IASI (George et al., 2009) et le NO_2 avec les observations GOME, OMI, GOME-2 et SCIAMACHY (Zyrichidou et al., 2009). Relativement aux émissions de LNO_x par les éclairs, il existe très peu d’observations directes du NO (ACE, Clerbaux et al. (2008)) et les observations spatiales du NO_2 renseignent sur la colonne verticale et ne permettent pas de décorréler le signal de surface de celui des éclairs dans la haute troposphère. Par le passé, des campagnes de mesures ont permis de mesurer les NO_x émis par les éclairs dont certaines étaient uniquement dédiées à l’étude des systèmes orageux telles que par exemples les campagnes STREAM (Lange et al., 2001), STERAO (Dye et al., 2000), et plus récemment DC3 http://www.eol.ucar.edu/field_projects/dc3 sur l’Amérique du Nord, les campagnes EULINOX (Huntrieser et al., 2002) et LINOX (Huntrieser et al., 1998) menées en Europe, les campagnes TROCCINOX (Huntrieser et al., 2008) et HIBISCUS (Pommereau et al., 2011) en Amérique du Sud, la campagne AMMA (Redelsperger et al., 2006) au Sahel et SCOUT-O3 http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout_o3, en Australie. Néanmoins, ces dernières sont limitées à la fois dans le temps et dans l’espace. Il y a donc un réel manque dans l’observation globale des masses d’air influencées par les éclairs qu’il est nécessaire de combler.

Ce nombre restreint d’observations globales des NO_x dans la troposphère limite la comparaison aux calculs réalisés par les modèles et donc la possibilité d’améliorer ces derniers pour tendre vers une distribution des NO_x à grande échelle plus proche de la réalité. Aussi, il existe d’autres sources d’incertitudes dans les CTM telles que la chimie des NO_y (principalement le HNO_3 et le PAN), la représentation du CO, les émissions des COVs et les paramétrisations des processus de photolyse, de convection et des échanges stratosphère-troposphère (Wu et al., 2007; Wild, 2007).

Ces incertitudes ont un effet direct sur le bilan de O_3 représenté par les CTMs bien que les concentrations de celui-ci soient contraintes pour être plus proches des observations. Ainsi, le tableau 1.1 résume les différentes valeurs pour les processus impliqués dans le bilan global de l’ozone et dépendant des précurseurs, calculées par les études récentes en modélisation numérique d’après Wild et al., (2007).

Chapitre 1. Le système chimique troposphérique et les panaches d'éclairs

Model	Resolution ^b	Emissions					O ₃ Budget						Reference
		NO _x	CO	HC ^c	Isop	P	L	P-L	STE	Dep	Burd		
MOGUNTIA	10x10 L10	45	1550	0	0	3609	3183	427	528	953	253	Relieveland and van Dorland (1995)	
ECHAM3.2	T21 L19	40	1400	0	0	3206	3037	170	575	740	236	Roelofs and Lelieveld (1995)	
IMAGES	5x5 L25	33	1428	322	220	4550	4000	550	550	1100	–	Müller and Brasseur (1995)	
UIO	8x10 L9	35	1575	150	180	–	–	295	846	1178	370	Berntsen et al. (1996)	
GCTM	265 km L11	40	–	0	0	–	–	128	696	825	298	Levy et al. (1997)	
ECHAM4	T30 L19	38	1900	0	0	3415	3340	75	459	534	271	Roelofs and Lelieveld (1997)	
ECHAM/TM3	3.8x5 L9	38	1089	0	0	2894	3149	–255	740	533	266	Houweling et al. (1998)	
ECHAM/TM3	3.8x5 L9	38	1089	108	400	3979	4065	–86	768	681	311	Houweling et al. (1998)	
HGISS	4x5 L9	42	1040	99	597	4100	3680	420	400	820	310	Wang et al. (1998)	
MOZART	T42 L25	43	1219	251	220	3018	2511	507	391	898	–	Hauglustaine et al. (1998)	
CTMK	4x5 L15	38	–	0	0	3694	3719	–27	1429	1432	–	Wauben et al. (1998)	
CTMK	4x5 L15	38	–	0	0	3789	3536	252	1092	1363	–	Wauben et al. (1998)	
MATCH	T21 L28	37	1350	0	0	2490	3300	–810	1440	620	–	Crutzen et al. (1999)	
MATCH-MPIC	T63 L28	39	1500	0	0	2334	2812	–478	1103	621	–	Lawrence et al. (1999)	
HGISS-GCM	4x5 L9	40	1030	100	550	4330	3960	370	390	760	360	Mickley et al. (1999)	
STOCHEM	5x5 L9	41	1033	197	446	4323	3888	435	432	862	316	Stevenson et al. (2000)	
UCI	8x10 L9	44	1050	92	502	4229	3884	345	473	812	288	Wild and Prather (2000)	
TM3	3.8x5 L9	46	1365	160	356	3314	3174	140	565	705	347	Lelieveld and Dentener (2000)	
ECHAM4	T30 L19	38	1750	0	0	3663	3699	–36	607	570	271	Roelofs and Lelieveld (2000)	
ECHAM4	T30 L19	38	1148	118	400	4375	4302	73	590	668	294	Roelofs and Lelieveld (2000)	
GEOS-CHEM	4x5 L20	46	1043	103	397	4900	4300	600	470	1070	315	Bey et al. (2001)	
GISS-GCM	4x5 L9	38	1175	0	0	–	–	389	750	1140	262	Shindell et al. (2001)	
CHASER	T21 L32	44	1227	145	400	4895	4498	397	593	990	322	Sudo et al. (2002)	
MOZART2	T42 L34	44	1195	218	410	5258	4749	509	343	857	362	Horowitz et al. (2003)	
MATCH-MPIC	T21 L28	43	1261	175	350	4170	4090	80	630	700	306	von Kuhlmann et al. (2003)	
MATCH-MPIC	T63 L28	43	1261	175	350	4560	4290	280	540	820	294	von Kuhlmann et al. (2003)	
GISS-GCM	4x5 L23	40	988	100	176	–	–	1049	417	1466	349	Shindell et al. (2003)	
LMDz-INCA	2.5x3.8 L19	47	1364	0	0	4486	3918	567	523	1090	296	Hauglustaine et al. (2004)	
UMD-CTM	4x5 L20	41	1132	54	503	–	–	–	479	1290	340	Park et al. (2004)	
IMPACT	4x5 L52	38	1398	52	502	–	–	161	663	826	–	Rotman et al. (2004)	
STOCHEM	5x5 L9	50	1114	179	507	4975	4421	554	395	949	273	Stevenson et al. (2004)	
FRSGC/UCI	T21 L19	42	1248	143	220	4091	3854	237	519	757	283	Wild et al. (2004)	
SUNYA-GCCM	T42 L18	43	1167	170	220	–	–	513	606	1127	376	Wong et al. (2004)	
All Models (mean±std.dev)	33 studies	41 ±4	1270 ±222	94 ±89	240 ±210	3948 ±761	3745 ±554	245 ±346	636 ±273	902 ±255	307 ±38		
IPCC-TAR ^d	12 studies	39 ±3	1285 ±293	75 ±89	195 ±232	3448 ±730	3435 ±505	46 ±403	765 ±380	818 ±265	304 ±32	Prather and Ehhalt (2001)	
post-2000	17 studies	43 ±3	1186 ±122	122 ±66	338 ±162	4465 ±514	4114 ±409	396 ±247	529 ±105	949 ±222	314 ±33		
ACCENT	21 models	51 ±2	1078 ±57	125 –	470 ±66	5110 ±606	4668 ±727	442 ±309	552 ±168	1003 ±200	344 ±39	Stevenson et al. (2006)	

TABLE 1.1 – Estimations du bilan de l’ozone troposphérique issues des récentes études de modélisation (Wild, 2007). ^aLes émissions et les bilans sont en $Tg \cdot an^{-1}$ ($TgN \cdot an^{-1}$ pour les NO_x et $TgC \cdot an^{-1}$ pour les hydrocarbures) et les données qui ne sont pas disponibles sont notées par un tiret; ^bLa résolution des modèles est donnée en degrés (latitude par longitude) et avec les niveaux de modèle; les troncatures spectrales de $T21$, $T30$, $T42$ et $T63$ sont utilisées pour nommer les grilles gaussiennes avec les résolutions approximatives de $5,6^\circ$, $3,8^\circ$, $2,8^\circ$ et $1,9^\circ$, respectivement. Les termes associés au bilan de l’ozone sont les suivants : P=Production photochimique, L=Destruction photochimique, STE=échange stratosphère-troposphère, Dep=Dépôt et Burd=Bilan.

Corriger les différences entre les observations et les calculs par la modélisation pour les pré-curseurs de l’ozone aura un impact certain sur tous les termes de l’équation bilan de ce dernier et en particulier sur l’importance relative des sources de NO_x . Il existe donc de réels intérêts au développement d’une paramétrisation de panache pour les émissions de NO_x par les éclairs

dans ces modèles. Une meilleure représentation de la chimie sous-maille permettra, tout d'abord, d'évaluer de manière plus réaliste l'impact des émissions LNO_x sur la chimie de la haute troposphère, puis de mieux comprendre les observations en identifiant l'origine des anomalies de NO_y et de NO_x , et enfin montrer s'il y a nécessité de perfectionner davantage les autres processus relatifs à la représentation des LNO_x dans les modèles et leur chimie dans l'atmosphère.

Dans le passé, des méthodes ont été développées afin de rendre compte de la chimie de panache pour des sources locales d'oxydes d'azote telles que les émissions par les bateaux et le trafic aérien. Parmi ces travaux, le modèle gaussien PARANOX (PARAMetrization of emitted NOX) (Meijer et al., 2001) a été utilisé dans le modèle 3-D GEOS-Chem (Université d'Harvard) (Vinken et al., 2011), pour les panaches issus des émissions de bateaux dans la couche limite. Ce modèle calcule la fraction de NO_x restante et la production efficace nette d'ozone (NOPE) résultant de la chimie de panache cinq heures après les émissions d'oxydes d'azote par le bateau. Ces calculs sont réalisés "off-line", puis des tableaux de valeurs sont introduits dans le CTM. Les valeurs ainsi calculées sont étroitement dépendantes de plusieurs paramètres environnementaux comme la température ambiante, la concentration en O_3 , la concentration en NO_x , l'angle au zénith solaire au moment de l'émission et cinq heures après, et les taux de photolyse pour NO_2 et le radical $O(^1D)$. Ces travaux ont montré une diminution globale moyenne des oxydes d'azote de l'ordre de 50% et de l'ozone de 10 – 25 % sur l'Atlantique Nord en juillet entre la surface et 120 m d'altitude.

Récemment, d'autres méthodes ont été élaborées afin de rendre compte des processus sous-maille associés aux panaches dans les modèles globaux. Ces méthodes sont basées soit sur la correction directe des émissions, ou consistent à introduire des taux de réactions sous-maille dans les modèles afin de considérer les effets de panache après émissions. Dans les CTMs, les équations de bilan de masse d'échelle globale sont basées sur les lois de conversion de la masse (Paoli et al., 2011) (Eq. 1.1) :

$$\frac{D\overline{C}_k}{Dt} + \nabla(\overline{C}_k u) + \nabla(\overline{D}_k \nabla \overline{C}_k) = \overline{E}_k + \overline{w}_k \quad (1.1)$$

avec $k = 1, \dots, N_s$ et où N_s est le nombre d'espèces, u est la vitesse du fluide, et C_k , D_k , E_k et

w_k sont, respectivement, la concentration, le coefficient de diffusion moléculaire, le taux d'émission et les sources chimiques des espèces k , moyennés dans la maille du modèle. Les sources chimiques représentent l'ensemble des réactions, $j = 1, \dots, N_r$, contribuant à la production ou à la destruction des espèces k et sont détaillées par l'équation 1.2.

$$\overline{w_r} = \sum_{j=1}^{N'_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K_j} \overline{C_{kj1}} + \sum_{j=1}^{N''_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K_j} \overline{C_{kj1}} \overline{C_{kj2}} + \sum_{j=1}^{N''_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K_j} \overline{C'_{kj1} C'_{kj2}} \quad (1.2)$$

où N'_r et N''_r indiquent, respectivement, les réactions à une seule molécule ($\vartheta_{k_j1} = 1, \vartheta_{k_j2} = 0$) et les réactions bimoléculaires ($\vartheta_{k_j1} = \vartheta_{k_j2} = 1$). Les deux premiers termes de l'équation se rapportent aux variables moyennées dans la maille et transportées dans le modèle. Le troisième terme, quant à lui, représente les fluctuations sous-maille et non-linéaires des concentrations des espèces qui ne doivent pas être négligées dans le cas des émissions locales à l'origine des panaches fortement concentrés en NO_x (Paoli et al., 2011). Deux types d'approche ont été développés afin de rendre compte de ces fluctuations sous-maille. Tout d'abord, en ne se préoccupant que des deux premiers termes de l'équation 1.2, tel que cela est explicité par les équations 1.3 et 1.4.

$$\overline{w_r} = \sum_{j=1}^{N'_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K_j} \overline{C_{kj1}} + \sum_{j=1}^{N''_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K_j} \overline{C_{kj1}} \overline{C_{kj2}} \quad (1.3)$$

$$\frac{D\overline{C_k}}{Dt} = \overline{E_k^{eff}} + \overline{w_k(C_1, \dots, C_{N_s})} \quad (1.4)$$

où E^{eff} correspond aux émissions modifiées. Deux méthodes utilisent cette approche : (i) les indices d'émissions efficaces (Petry et al., 1998) et (ii) les facteurs de conversion d'émissions (Meijer et al., 1997, 2001). Pour ces deux méthodes, un modèle de panache gaussien simple (ou multi-couches) est utilisé afin de comparer les résultats obtenus avec le modèle global. Ainsi des indices d'émissions et des facteurs de conversion d'émissions sont déduits et appliqués dans le modèle global afin de réduire le biais. Le modèle de panache simple requiert la définition du temps de vie du panache. Celui-ci peut être associé soit au temps de dispersion (temps pour lequel le panache est dilué jusqu'à atteindre une surface de référence telle que la maille 2-D d'un CTM), soit à un temps de mélange (temps pour lequel le taux de conversion chimique des NO_x dans le panache est considéré comme assez proche de celui de l'air ambiant).

De plus, une toute autre approche permettant de paramétrer la chimie sous-maille existe et est appelée "Taux de Réaction Efficace" (Effective Reaction Rate, ERR). Cette dernière est associée à l'équation 1.5 (Cariolle et al., 2009) :

$$\frac{D\overline{C}_k}{Dt} = \overline{E}_k + \overline{w}_k(\overline{C}_1, \dots, \overline{C}_{N_s}) + \sum_{j=1}^{N''_r} \nabla \vartheta_{kj} \overline{K}_j^{eff} \overline{C}_{kj1} \overline{C}_{kj2} \quad (1.5)$$

où K^{eff} correspond au taux de réaction efficace. Cette approche (détaillée dans la chapitre 4, section 2) a été développée pour les émissions de NO_x associées au trafic aérien (Cariolle et al., 2009) dans le modèle LMDz-INCA (modèle du Laboratoire de Météorologie Dynamique, le Z faisant référence à la capacité de raffinement régional de la grille ou Zoom - INteraction avec la Chimie et les Aérosols). Cette paramétrisation a aussi été implémentée pour les émissions liées aux émissions de NO_x par les bateaux (Huszar et al., 2010). Pour cette approche, le temps de vie du panache dépend directement d'un seuil de concentration (r_l) en NO_x dans le panache au-dessus duquel la chimie sous-maille et non-linéaire doit être prise en compte. Au-dessus de cette valeur critique r_l , le panache est caractérisé par son volume (V_p) et sa masse (m_p), tel que c'est illustré par la figure 1.11. En d'autres termes, le temps de vie correspond au temps depuis le moment de l'émission jusqu'à ce que la concentration des NO_x dans le panache soit en-dessous de la valeur critique (Paoli et al., 2011; Cariolle et al., 2009).

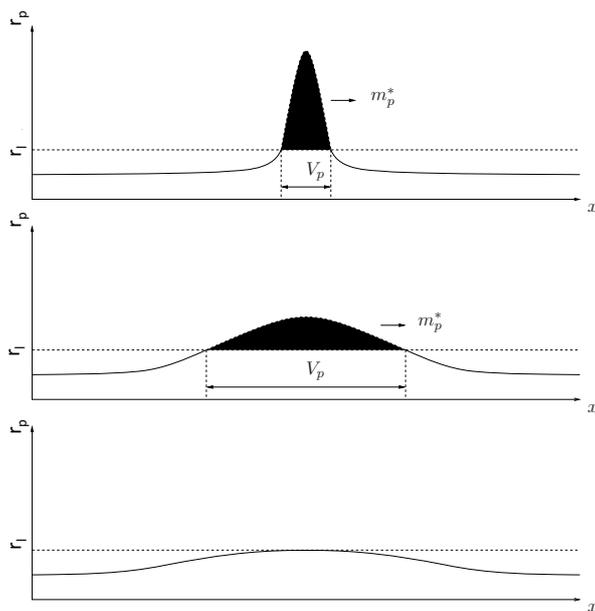


FIGURE 1.11 – Schéma explicatif de la définition du temps de vie d'un panache associé à la méthode des taux de réaction efficaces (Paoli et al., 2011).

Pour le cas particulier des LNO_x aucune paramétrisation de ce type n'a encore été implémentée dans les CTMs. Néanmoins, une récente étude a consisté à modifier directement, dans le schéma réactionnel du modèle GEOS-Chem, la fraction de NO_x convertie en HNO_3 après une quantité d'ozone produite caractéristique (15 mol/mol) immédiatement après les émissions dans la région de l'Indonésie (Cooper et al., 2014a). Cela a permis de réduire le biais sur la colonne d' HNO_3 de près de 6 % dans cette région en comparaison avec les données du satellite IASI.

1.3 Conclusion

Les éclairs représentent la principale source d'oxydes d'azote en haute troposphère entre 8 et 12 km environ et surtout dans les tropiques. Ce sont à ces altitudes que la production d'ozone par photochimie apparaît comme la plus efficace du fait notamment du temps de vie des oxydes d'azote relativement plus long qu'en surface. En plus des oxydes d'azote réactifs (NO_x), les espèces réservoirs tels que l'acide nitrique et le PAN peuvent être soumises à un transport de grande échelle permettant la restitution des oxydes d'azote loin des sources d'émissions. Ce transport est d'autant plus rapide qu'il a lieu dans la haute troposphère. Ainsi, il est possible d'observer des panaches d'espèces azotées transportés d'un continent à l'autre. Ces panaches

sont amenés à évoluer chimiquement au cours du transport de par les réactions photochimiques ou par le mélange avec l'air environnant. De ce fait, il n'est pas rare d'observer des concentrations fortes en ozone dans les panaches âgés influençant la chimie atmosphérique des régions réceptrices. Les oxydes d'azote émis par les éclairs ont donc un effet incontestable sur la chimie de la troposphère. Ces derniers ont un rôle indirect sur l'effet de serre et plus globalement sur le climat.

Dans ce contexte, il est important de quantifier la contribution des émissions par les éclairs sur les distributions globales des oxydes d'azote et de l'ozone et ainsi améliorer notre compréhension de leur impact sur l'évolution de la chimie troposphérique. Pour cela, la modélisation numérique s'avère être un outil indispensable. Les modèles globaux de chimie transport (CTMs) permettent de reproduire de manière simplifiée les processus physico-chimiques se déroulant dans l'atmosphère. Dans ces modèles globaux, les émissions d'oxydes d'azote par les éclairs dépendent implicitement de la représentation du processus de fine échelle qu'est la convection profonde. La convection profonde, l'activité électrique associée et particulièrement le nombre de flashes d'éclairs dépendent souvent de la hauteur du nuage dans les modèles. Une quantité de NO_x produite par flash est appliquée suivie de sa redistribution sur la verticale. Les estimations des LNO_x par les modèles globaux montrent encore des écarts à la réalité bien que de nombreux travaux d'amélioration aient déjà été réalisés en faisant correspondre les calculs des modèles aux observations spatiales (Martin et al., 2007; Murray et al., 2012). Toutefois, la représentation de la chimie sous-maille et non-linéaire associée à ces émissions n'est pas représentée dans les CTMs et ces dernières sont instantanément diluées dans la maille du modèle. Cette dilution implique une sous-estimation des concentrations globales de l'acide nitrique et une sur-estimation de la production d'ozone à proximité des sources.

Compte tenu de l'importance des LNO_x dans le système photochimique atmosphérique, il est primordial de rendre la chimie associée à ces émissions plus réaliste dans les modèles globaux. Il existe des méthodes simples de correction consistant à modifier directement les émissions calculées ou le schéma réactionnel des modèles afin de réduire le biais causé par les sources locales de NO_x dans les CTMs. Depuis peu, une méthode "on-line" plus rigoureuse a été développée pour les émissions associées au trafic aérien (approche utilisant des taux de réaction efficaces)

(Cariolle et al., 2009). Cette approche est la seule qui considère la chimie sous-maille liée aux émissions et le transport des effets de la chimie non-linéaire sous la forme d'un panache. En outre, cela permet d'éviter le double comptage des NO_x à grande échelle. Cette paramétrisation de panache de NO_x correspond à un schéma chimique complet comprenant un système d'équations supplémentaires pour décrire la chimie non-linéaire ayant lieu dans le panache au cours de sa durée de vie. Cette dernière assure la conservation de la masse des espèces et le maintien d'une cohérence des processus dans le modèle. Dans le cas des émissions par les éclairs, aucune paramétrisation de ce type n'a encore été implémentée dans les CTMs.

En ce sens, l'un des objectifs de mon travail de thèse consiste à adapter cette paramétrisation de chimie sous-maille aux émissions d'oxydes d'azote par les éclairs dans le modèle global de chimie transport 3-D GEOS-Chem, en vue d'améliorer la représentation des espèces azotées et de l'ozone à l'échelle globale. Précisément, ce développement pour la modélisation numérique conjointement à l'analyse des observations in-situ a pour but ultime de rendre meilleure notre compréhension du bilan de l'ozone troposphérique et en particulier la contribution des émissions LNO_x .

Chapitre 2

Données et outils numériques

Plan du chapitre

2.1	Observations	50
2.1.1	Le programme MOZAIC-IAGOS	50
2.1.1.1	Présentation du programme MOZAIC	50
2.1.1.2	Qualité des mesures MOZAIC	52
2.1.2	Mesures au sol de l'activité électrique	54
2.1.3	Données spatiales	57
2.2	Modèles	58
2.2.1	Le modèle chimique de boîte 0-D DSMACC	58
2.2.2	Le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH	60
2.2.3	Le modèle global Lagrangian 3-D FLEXPART	62
2.2.4	Le modèle global de Chimie Transport 3-D GEOS-Chem	65
2.3	Conclusion	70

2.1. Observations

Ce second chapitre est consacré à la présentation des différents ensembles de données et des outils numériques utilisés pour l'étude des panaches d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs et la modélisation associée.

2.1 Observations

J'ai utilisé diverses données de gaz traces et de paramètres météorologiques dans mon projet de thèse, telles que des mesures in-situ aéroportées (programme MOZAIC), des données au sol (réseau NLDN) et des observations satellitaires (GOES-IR) afin de caractériser les panaches d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs. Cette multiplicité des données a permis une réelle complémentarité des informations fournies pour la description des panaches d'oxydes d'azote. Chacun des ensembles de données analysé au cours de ce projet est présenté dans cette section.

2.1.1 Le programme MOZAIC-IAGOS

Le programme MOZAIC (Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In-Service Aircraft) a été mis en place en janvier 1993 soutenu par la Commission Européenne et Airbus et coordonné par le CNRS (Laboratoire d'Aérologie). Les objectifs premiers de ce projet européen sont d'obtenir une meilleure compréhension de la composition atmosphérique, donner des prévisions réalistes du changement de sa composition et enfin d'évaluer son impact sur le climat et la qualité de l'air. Les progrès dans ces domaines sont seulement possibles en améliorant la qualité et la quantité d'observations dans la partie appropriée de l'atmosphère.

2.1.1.1 Présentation du programme MOZAIC

Le programme MOZAIC dispose de cinq avions commerciaux long-courriers de type AIRBUS A340 équipés d'instruments permettant la mesure automatique et régulière des gaz traces. Depuis le lancement du projet, 41000 vols avec des mesures ont été réalisés impliquant la constitution d'une très grande base de données. Cette base de données très étendue permet de réaliser des climatologies quasi-globales (se référer à l'exemple présenté par la figure 2.1) des espèces traces (ozone, vapeur d'eau et monoxyde de carbone, principalement) aux environs de la tropopause (entre 8 et 12 km d'altitude, Thouret et al., 1998), mais aussi d'établir des profils verticaux

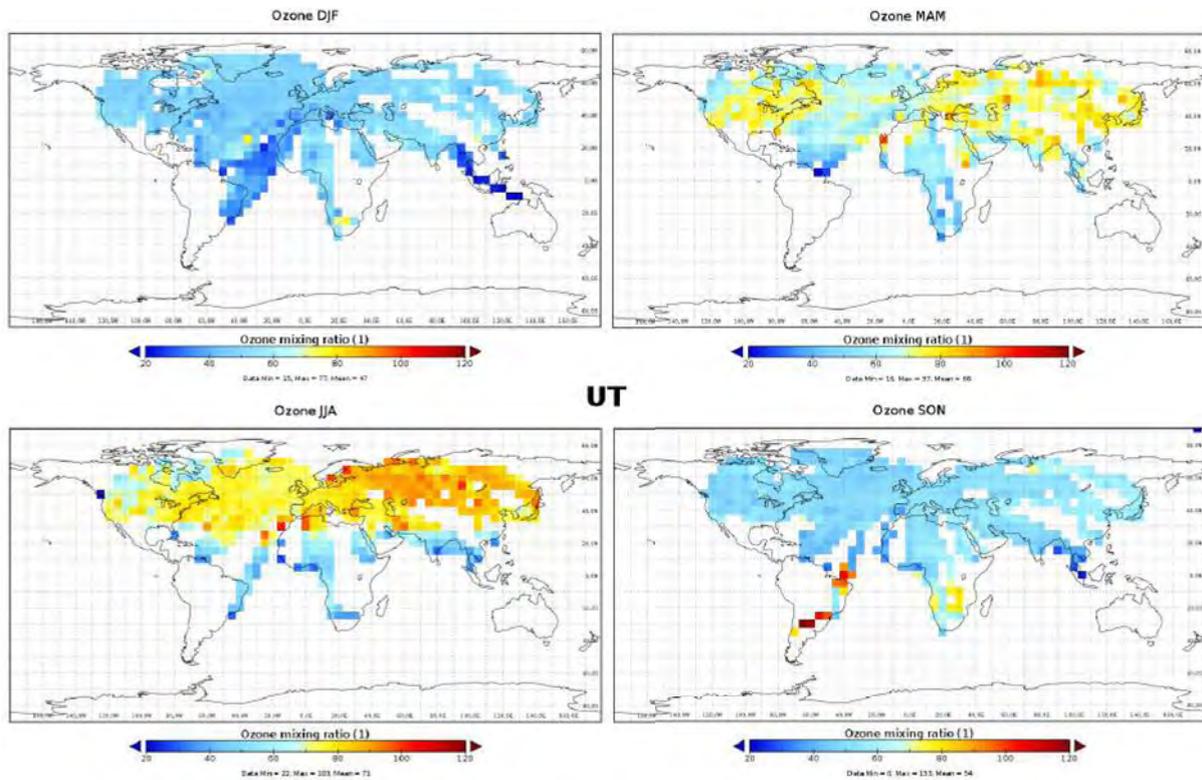


FIGURE 2.1 – Distributions géographiques et saisonnières de l’ozone troposphérique entre 8 et 12 km d’altitude mesuré par les vols MOZAIC de 2003 à 2011 (http://www.iagos.fr/macc/reanalysis_climatology_03.php).

(de 0-12 km d’altitude) de ces espèces aux nombreux points de décollage et d’atterrissage des avions sur le globe. Ces observations permettent également d’étudier la variabilité saisonnière et géographique de la distribution des ces gaz traces en relation avec les sources anthropiques et naturelles. Les données MOZAIC permettent de valider et d’améliorer les modèles tridimensionnels de chimie transport traitant du climat, du cycle du carbone et de la qualité de l’air, en comparant les sorties de modèles avec les climatologies obtenues avec la base de données MOZAIC.

Le programme MOZAIC a fait l’objet de trois phases distinctes. La première d’entre elles, MOZAIC-I, s’est étendue de janvier 1993 à septembre 1996 pour le développement de l’instrumentation et l’interprétation des mesures d’ozone et de vapeur d’eau (ou de l’humidité relative, *RH*). Puis, MOZAIC-II a débuté en octobre 1996, jusqu’en septembre 1999. Cette deuxième phase du programme avait pour objectif de poursuivre les mesures de O_3 et H_2O et exploiter ces

2.1. Observations

données pour réaliser des climatologies, des études sur l’ozone et la vapeur d’eau et aussi valider les calculs de la modélisation numérique. De plus, MOZAIC-II avait pour projet d’instrumenter les avions pour des mesures de NO_y et de CO . Enfin, MOZAIC-III, qui dura jusqu’en février 2004, fut une étape de certification de l’instrumentation des NO_y et du CO et aussi de pérennisation des mesures de O_3 , de H_2O , des NO_y , et de CO sur tous les avions équipés (Marenco et al., 1998).

2.1.1.2 Qualité des mesures MOZAIC

Les mesures de l’ozone Les mesures d’ozone ont été réalisées par un appareil à absorption UV à double colonne (Thermos-Environment Instrument, modèle 49-103, (Thouret and Marenco, 1998)). Son temps de réponse est de 4 secondes et la concentration est automatiquement corrigée en pression et température. La qualité des mesures est contrôlée avec attention et celles de l’ozone sont caractérisées par une précision de $[\pm 2 \text{ ppbv} \pm 2 \text{ \%}]$ (Thouret et al., 1998). Cela correspond à une limite supérieure de l’erreur sur les mesures et les études MOZAIC ont montré de meilleures qualités. Le traitement des mesures est réalisé au LA/CNRS.

Les mesures du CO Les mesures du monoxyde de carbone sont effectuées par un analyseur amélioré d’un instrument commercial (le modèle 48CTL) réalisé par Thermo Environmental Instruments. Pour améliorer ce modèle, des modifications importantes ont été faites, à savoir :

1. L’utilisation d’un filtre de CO pour une précision zéro de la mesure en raison de la dérive du zéro de l’instrument avec la température ;
2. L’ajout d’un détecteur PbSe IR avec un refroidisseur à deux compartiments thermoélectrique afin de garder une température à -30° C ;
3. La pressurisation de la cellule d’absorption à 2,5 bars pour augmenter le rapport entre le signal et le bruit d’un facteur 2 ;
4. L’installation d’une membrane Nafion (Perma Pure Inc.) dans le but de sécher l’air avant la mesure. En effet, la vapeur d’eau dans la haute troposphère peut interférer les mesures du CO .

La qualité des mesures du CO est de $[\pm 5 \text{ ppbv} \pm 5 \text{ \%}]$ (Nedelec et al., 2003) et le traitement de ces mesures est également opéré au LA/CNRS.

Les mesures de la vapeur d'eau Les mesures de vapeur d'eau sont opérées par un capteur à thermistance Vaisala (Humicap-H et Pt-100, (Helten et al., 1998)). Avant l'installation sur les avions A340 et après chaque période de 500 heures de mesures en vol, chaque capteur de vapeur d'eau est (re-)étalonné dans la chambre de simulation environnementale du laboratoire allemand FZJ (Jülich). La qualité des mesures de vapeur d'eau est $[\pm 6 \text{ \%} \pm 2 \text{ \%}]$ (Helten et al., 1998; Smit et al., 2007).

Les mesures des NO_y Enfin, les mesures des NO_y sont réalisées par un petit instrument entièrement automatique développé par le FZJ (Jülich) combinant (i) un convertisseur catalytique pour la conversion des différents composés de NO_y en NO en filtrant l'air dans une surface d'or chauffée, en présence de H_2 trace, avec (ii) un détecteur de chimiluminescence (CLD) pour la mesure du NO à travers sa réaction avec O_3 (Volz-Thomas et al., 2005). L'instrument est installé en 2001 à bord des avions A340 de la Luftansa en-dessous de la cabine de pilotage. La précision de l'instrument est de $[\pm 50 \text{ pptv} \pm 5 \text{ \%}]$ (Volz-Thomas et al., 2005; Pätz et al., 2006). Noter que le programme MOZAIC ne permet pas la mesure directe des NO_x contrairement au projet successeur IAGOS qui voit déjà l'installation effective de l'instrument sur un avion.

L'acquisition des données est réalisée automatiquement au cours des phases de montées, de descentes et pendant la phase de croisière des avions selon 8 routes aériennes principales. Précisément, depuis août 1994 jusqu'à 2003 les densités respectives des vols MOZAIC sur les 5 continents étaient de 42 % pour l'Europe, 25 % pour l'Amérique du Nord, 16,5 % pour l'Asie, 13 % pour l'Amérique du Sud et 3,5 % pour l'Afrique. La majorité des vols est observée au-dessus du corridor Nord Atlantique qui constitue la principale route aérienne (figure 2.2). Finalement, le fonctionnement des enregistrements sur la dizaine d'années, et dont la pérennisation est assurée par le programme successeur IAGOS depuis 2006, a permis l'établissement des tendances à long terme des gaz réactifs (O_3 et CO) (Thouret et al., 2006; Zbinden et al., 2006; Logan et al., 2012; Cooper et al., 2010, 2014b).

2.1. Observations

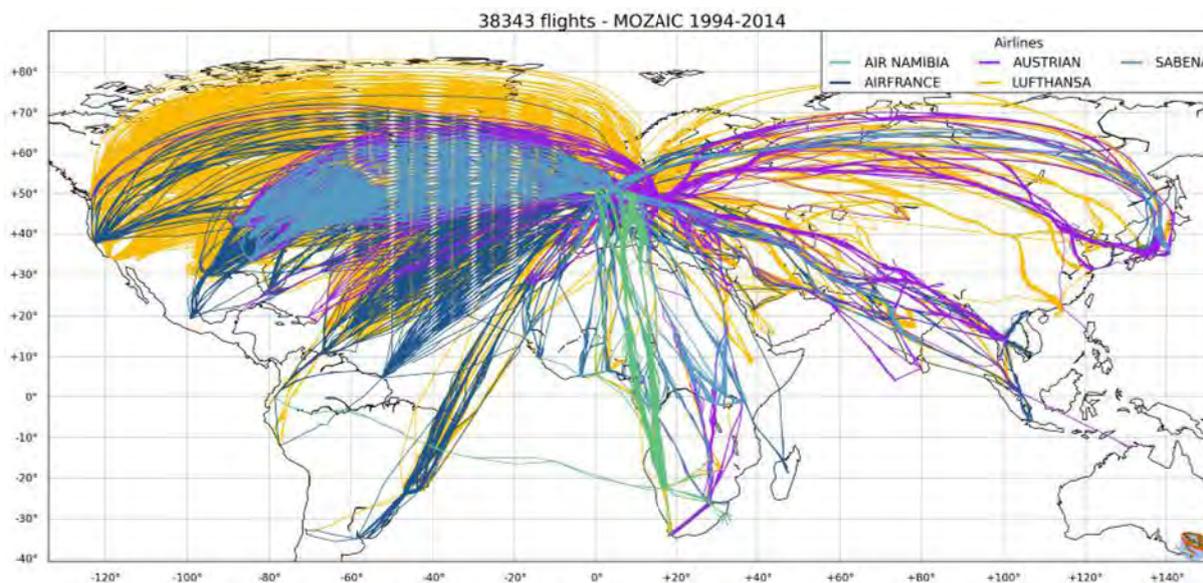


FIGURE 2.2 – Carte des vols MOZAIC-IAGOS de 1994 à 2014.

La base de données MOZAIC est unique de par la quantité d’observations, la richesse et la qualité des mesures associées aux gaz traces tels que le CO , les NO_y et O_3 . De telles mesures in-situ sont indispensables notamment dans l’étude de la composition chimique des masses d’air dans la haute troposphère et spécifiquement dans cette thèse pour l’analyse des panaches de NO_x ayant pour origine les émissions des éclairs.

2.1.2 Mesures au sol de l’activité électrique

L’activité électrique dans les systèmes convectifs peut être enregistrée par des réseaux de mesures au sol. Ces réseaux sont composés de plusieurs dizaines de stations qui utilisent l’énergie électromagnétique émise par les éclairs sur plusieurs bandes de fréquences.

Les flashes d’éclair sont divisés en deux catégories, comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent, à savoir les éclairs nuages-sol (CG) et les éclairs intra-nuageux (IC). Les réseaux au sol mesurent les décharges se produisant entre le nuage et le sol et dans une moindre mesure les décharges intra-nuageuses. Des chercheurs ont défini un flash comme étant un ensemble de décharges nuage-sol qui frappent la surface à moins de 10 km les uns des autres et dans un intervalle de temps d’une seconde (Cummins and Murphy, 2009). Les éclairs émettent un rayonnement électromagnétique dans toute la gamme de fréquence. La rupture de charge qui va être à

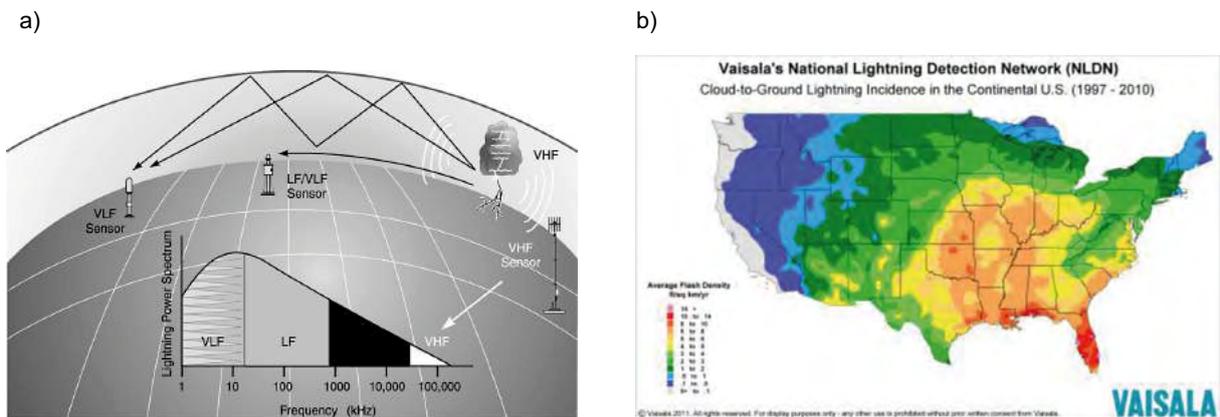


FIGURE 2.3 – (a) Schéma des méthodes de localisation des éclairs et des bandes de fréquences associées et (b) Densité de flashes d’éclair enregistrée par le réseau NLDN (<http://www.goes.noaa.gov/goes-e.html>).

l’origine d’un nouvel éclair produit des émissions dans les très hautes fréquences (30 – 300 MHz). Pour ces fréquences, un nombre important d’impulsions de faible amplitude sont émises par les éclairs nuages-sols et les éclairs intra-nuageux. Les décharges positives du sol jusqu’au nuage (arc en retour) ayant lieu après la décharge négative principale (du nuage vers le sol), et aussi les impulsions dans le nuage lui-même se produisent. A ces dernières sont associées les rayonnements électromagnétiques les plus puissants dans des bandes de fréquences plus faibles (30 – 300 kHz, basses fréquences et 3 – 30 kHz, très basses fréquences). De fait, il existe différentes méthodes adaptées aux bandes de fréquences d’émissions dépendantes des processus se déroulant dans le nuage et les flashes CG tel que c’est illustré par la figure 2.3a. Précisément, les impulsions dites transitoires à polarisation verticale s’inscrivant dans les basses fréquences (LF) et les très basses fréquences (VLF) se propageant le long de la surface de la Terre permettent de détecter les arcs en retours parmi les éclairs nuages-sols. Les capteurs agissant dans les fréquences LF-VLF peuvent détecter des éclairs très lointains du fait que le signal VLF se propage sur de très grandes distances (des milliers de kilomètres). Au contraire les capteurs pour les très hautes fréquences (VHF) sont utilisés pour les ruptures de charge et les décharges associées aux éclairs intra-nuageux et aux éclairs nuage-sol. Contrairement aux capteurs dans les basses fréquences, les capteurs dans le VHF sont limités au site de propagation du rayonnement électromagnétique associé à l’éclair (Cummins and Murphy, 2009).

Le réseau NLDN (National Lightning Detection Network) a été développé par l’institut EPRI

2.1. Observations

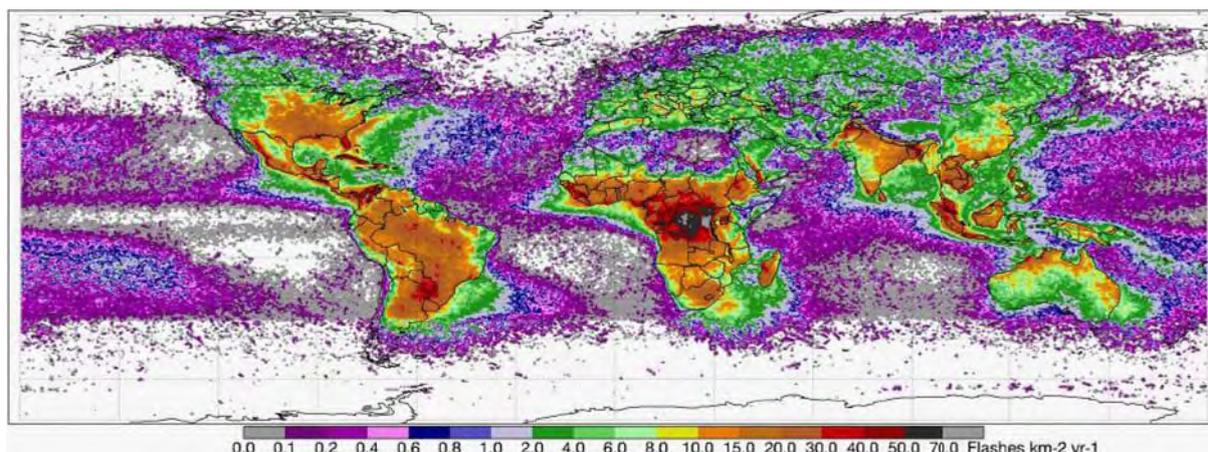


FIGURE 2.4 – Climatologie des taux de flashes d'éclairs observés par les instruments LIS/OTD de 1995 à février 2010 (Cecil et al., 2012).

(the Electric Power Research Institute) en juin 1983. Ce dernier est composé de 100 stations au sol réparties sur les Etats-Unis et enregistre les signaux électromagnétiques lorsque l'éclair frappe le sol. Le réseau NLDN fournit des informations sur la localisation, le temps, la polarité et l'amplitude de courant crête de chaque décharge des flashes CG. Des améliorations récentes ont été apportées par Vaisala au réseau NLDN permettant la mesure d'une fraction des décharges intra-nuageuses devenue effective depuis avril 2006 (<http://www.vaisala.com/en/products/thunderstormandlightningdetectionsystems/Pages/NLDN.aspx>). La région couverte par ces mesures s'étend de 18° S à 60° N et de 130° O à 60° O. L'efficacité de détection des flashes par le réseau NLDN pour les 48 états couverts est de l'ordre de 90 à 95 % (Cummins and Murphy, 2009). La figure 2.3b montre la carte la plus récente de la densité de flashes CG annuelle pour 15 ans depuis 1995 jusqu'à 2010 à travers les Etats-Unis (Holle and Cummins, 2010). La Floride est caractérisée par le densité de flashes la plus importante atteignant $14 \text{ flash} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$. Globalement, le maximum de flashes est observé au-dessus des continents (Christian et al., 2003) et particulièrement aux tropiques où la majorité des systèmes orageux se forment. Ces derniers sont caractérisés par une activité électrique plus intense qu'au dessus des océans, comme c'est le cas en Amérique du Nord donc, mais aussi en Amérique du Sud et en centre Afrique. Ceci est illustré par la figure 2.4 représentant les climatologies des taux de flashes d'éclairs observés par les instruments LIS/OTD de 1995 à février 2010 (Cecil et al., 2012). Comme cela est montré par la figure 2.4, les observations réalisées par les satellites sont importantes pour l'analyse des phénomènes atmosphériques et météorologiques en donnant une vision quasi-globale de ces

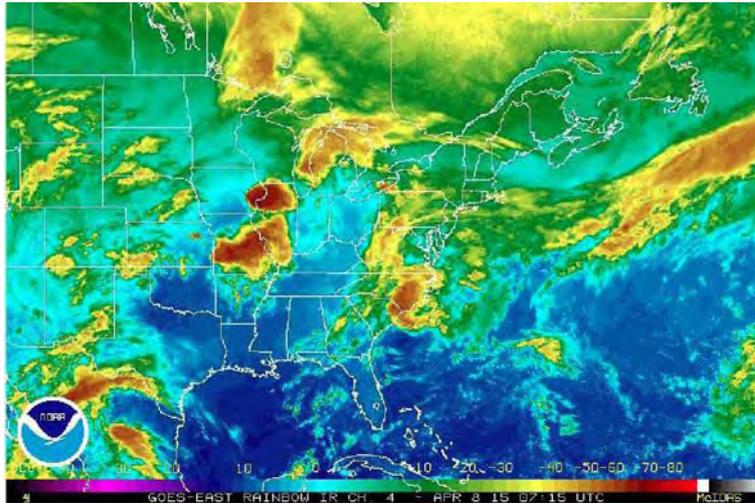


FIGURE 2.5 – Image prise par le satellite GOES-IR le 8 avril 2015

derniers. La section suivante offre un aperçu des données satellitaires utilisées dans cette présente étude.

2.1.3 Données spatiales

L’observation des systèmes météorologiques par satellite est essentielle afin de localiser les nuages potentiellement associés au déclenchement des éclairs. J’ai utilisé les images infra-rouges des satellites géostationnaires et notamment du satellite GOES (the Geostationary Operational Environmental Satellite) dans mon travail de thèse. Le satellite fournit des images en deux dimensions des nuages et des températures dans les spectres du visible et de l’infrarouge (figure 2.5). Les observations sont données toutes les heures par le service SATMOS (<http://www.satmos.meteo.fr/>). Plus précisément, j’ai utilisé le canal 4 pour le satellite GOES East dans l’infrarouge avec l’observation de la température de brillance (ou température apparente T_B). Cette dernière renseigne indirectement sur la hauteur des nuages et sur l’intensité de la convection. Dans le passé, de nombreux travaux ont utilisé des méthodes d’identification des systèmes convectifs en appliquant des seuils de température de brillance sur l’imagerie infrarouge. A titre d’exemple, dans une étude des systèmes convectifs de méso-échelle au Sahel, trois seuils de température avaient été définis (Mathon and Laurent, 2001) :

1. **213 K** ($\lambda = 13,6 \mu\text{m}$) : permettant de mettre en évidence la convection très profonde ;

2.2. Modèles

2. **233 K** ($\lambda = 12,4 \mu\text{m}$) : souvent associé aux précipitations dans les régions tropicales ;
3. **253 K** ($\lambda = 11,5 \mu\text{m}$) : correspondant aux cumulonimbus et nuages épais.

2.2 Modèles

La modélisation numérique est l'outil central de ce travail de thèse. Selon l'objectif visé j'ai utilisé quatre modèles différents.

Tout d'abord, j'ai eu besoin du modèle chimique de boîte 1-D DSMACC afin de comprendre les interactions chimiques se produisant dans un panache très fortement concentré en oxydes d'azote émis par les décharges électriques en réalisant une série de simulations de courte durée. Dans le but de caractériser des conditions dynamiques dans l'enclume des orages dans laquelle une concentration importante d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs est observée, j'ai réalisé une étude de cas idéal simple avec le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH. Puis, j'ai effectué des calculs avec le modèle global lagrangien 3-D FLEXPART avec pour objectif de s'assurer que les masses d'air (ou panaches) mesurées par le programme aéroporté MOZAIC sont influencées par les émissions d'éclairs (se référer au chapitre 3). Enfin, j'ai implémenté la paramétrisation de panache d'oxydes d'azote associée aux éclairs dans le modèle global de chimie transport 3-D GEOS-Chem dont les simulations permettent l'étude des processus chimiques globaux, du transport de grande échelle, des bilans globaux des espèces et une évaluation de la qualité de l'air.

Ainsi ces modèles complémentaires diffèrent très largement de par leur structure et leur fonctionnement et sont présentés dans la section suivante.

2.2.1 Le modèle chimique de boîte 0-D DSMACC

Le modèle DSMACC (the Dynamical Simple Model of Atmospheric Chemical Complexity) (<https://sites.google.com/site/dsmaccmanual/home>) est un modèle de chimie de boîte simple. Il a été développé dans le but d'améliorer notre compréhension de la chimie de la troposphère (Emmerson and Evans, 2009).

Ce dernier utilise (i) le pré-processeur chimique KPP (Kinetic PreProcessor), (ii) le schéma de photolyse TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model) et (iii) le schéma chimique MCM (Master Chemical Mechanism).

Tout d'abord, le pré-processeur KPP considère un ensemble de réactions chimiques caractéristiques de l'atmosphère associées à des coefficients de réactions comme données d'entrée et résout les équations différentielles permettant l'intégration temporelle du système cinétique (Damian et al., 2002).

Puis le schéma de photolyse TUV est utilisé afin de calculer l'éclairement énergétique (puissance du rayonnement électromagnétique par unité de surface), le flux actinique spectral, les coefficients de photodissociation (notés J) et l'irradiance biologiquement efficace (impact biologique d'une exposition à des rayonnements ionisants). La gamme de longueurs d'onde utilisée par le schéma s'étend de 121 à 750 nm (http://gcmd.nasa.gov/records/UCAR_TUV.html). Le schéma TUV est un élément fondamental dans le bon fonctionnement du modèle DSMACC, du fait de l'importance des ultraviolets dans le système chimique troposphérique (se référer au chapitre 1).

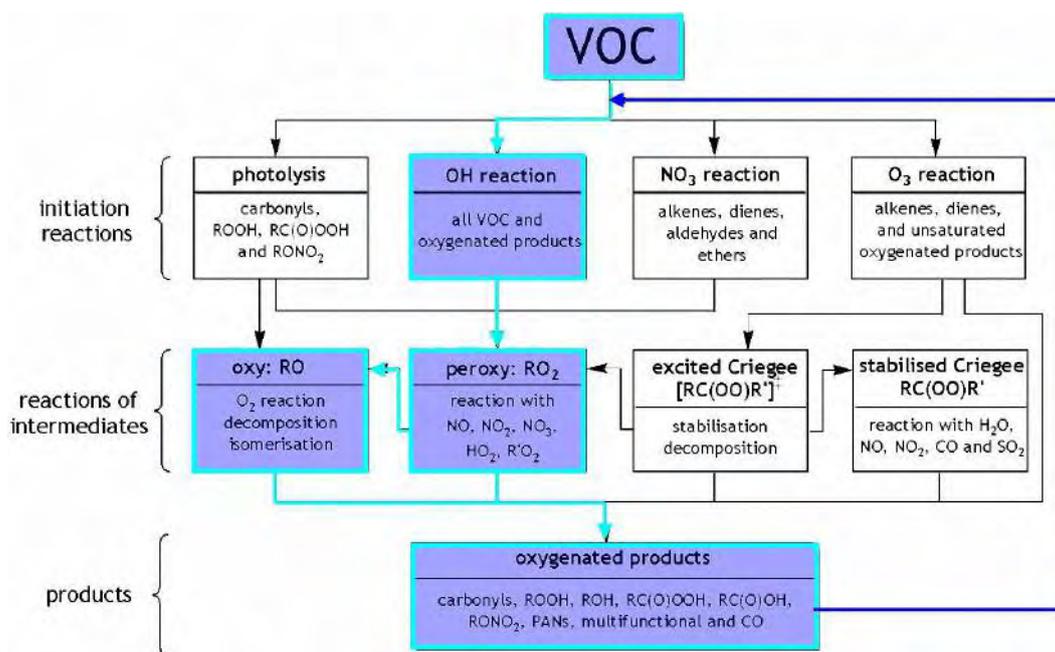


FIGURE 2.6 – Schéma de la méthode employée dans le fonctionnement de MCM

2.2. Modèles

Enfin, le schéma chimique explicite MCM reproduit dans le détail les processus chimiques en phase gaz impliqués dans la dégradation atmosphérique des composés organiques volatils. Il contient à ce jour 17000 réactions élémentaires associées aux 6700 espèces primaires, secondaires et aux radicaux (Emmerson and Evans, 2009). Un COV donné sera dégradé selon la méthode présentée par la figure 2.6.

Le modèle chimique de boîte 0-D DSMACC permet une étude détaillée de la chimie limitée, par exemple, à l'échelle d'un panache instantanément après une émission ponctuelle de NO_x . Pour une étude développée à l'échelle des phénomènes météorologiques, il conviendra d'utiliser un autre modèle, tel que celui présenté dans la section suivante.

2.2.2 Le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH

Les systèmes convectifs sont des événements météorologiques de méso-échelle. Pour étudier ces derniers, il est nécessaire d'utiliser des modèles dans lesquels ces phénomènes sont explicitement reproduits au plus proche de la réalité tel que c'est le cas pour le modèle Meso-NH.

Le modèle Meso-NH est un modèle atmosphérique développé conjointement par le Laboratoire d'Aérodynamique et par le CNRM-GAME (<http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh51>) traitant des processus allant de la fine échelle, c'est à dire de l'ordre du mètre (Large Eddy Simulation, turbulence résolue), à l'échelle synoptique (plusieurs dizaines de kilomètres de résolution). Le modèle comporte un système d'équations non-hydrostatiques conservant l'équation complète du mouvement vertical et permettant ainsi de représenter les processus d'échelle aérodynamique et particulièrement les nuages convectifs. Le modèle est également caractérisé par une dynamique anélastique, autrement dit l'évolution locale de la masse volumique et les effets associés aux déplacements horizontaux sont négligés devant les effets liés aux déplacements verticaux (Lafore et al., 1998). Les variables pronostiques de Meso-NH sont les rapports de mélange de l'eau sous ses différents états : vapeur (r_v), gouttelettes nuageuses (r_c), pluie (r_r), cristaux de glace, neige et graupel, les composantes du vent (u, v, w) et la température potentielle (θ).

Le modèle comprend un ensemble complet de paramétrisations permettant la description des

processus physiques.

- Le schéma de rayonnement (Gregory et al., 2000), en collaboration avec le Centre Européen (CEPMMT) qui calcule les flux radiatifs en considérant l'absorption-émission du rayonnement et de la réflexion des grandes longueurs d'onde, ainsi que la diffusion et l'absorption du rayonnement solaire par l'atmosphère et la surface. Ce schéma a pour rôle d'estimer les tendances de température potentielle ;
- Le schéma de turbulence atmosphérique (Cuxart et al., 1999) est associé à des équations du second ordre dont les parties isotropes (équation pronostique pour l'énergie cinétique turbulente) et anisotropes (équations diagnostiques pour les flux) sont séparées. Récemment, une paramétrisation de 3^{ème} ordre pour les flux de chaleur liés à la convection sèche dans la couche limite a été implémentée (Tomas and Masson, 2006) ;
- Le schéma de la convection est unidimensionnel et basé sur les flux de masse (Bechtold et al., 2000). Ce dernier vise à introduire des tendances pour la température et l'humidité en cohérence avec les effets de la convection ;
- Les schémas pour la microphysique :
 1. nuages chauds : le schéma Kessler (nuages et précipitations) ; le schéma complet *C2R2* de la microphysique chaude associée aux goutelettes nuageuses et gouttes de pluie (Cohard and Pinty, 2000) et le schéma *KHKO* pour les nuages de couche limite ;
 2. glace atmosphérique avec *ICE3* et *ICE4* (Pinty and Jabouille, 1999; Lascaux et al., 2006).

L'atmosphère en surface y est aussi bien représentée par le couplage avec le modèle de surface SURFEX (Surface Externalisée, Météo-France) considérant la végétation, les villes, les océans et les lacs.

Le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH comporte cependant des limitations dans son utilisation. En effet, il reste aujourd'hui encore difficile de réaliser des simulations en version résolue et en activant le schéma électrique avec une chimie complète $O_3 - NO_x - COV_s$ sur les domaines capables d'intégrer le parcours des masses d'air influencées par les éclairs dans le cas de cette

2.2. Modèles

présente étude. Aussi, l'utilisation de la version paramétrée du modèle engendre des incertitudes similaires à celles associées aux modèles d'échelle globale. Méso-NH est un modèle qu'il conviendra d'utiliser pour effectuer des études de cas, tel que cela est présenté dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

2.2.3 Le modèle global Lagrangian 3-D FLEXPART

Le modèle global tridimensionnel FLEXPART ("FLEXible PARTicle dispersion model") est un modèle de transport lagrangien de dispersion des particules (Stohl et al., 2005). Ce dernier a été développé pour simuler les processus de transport de grande échelle, la dispersion des masses d'air polluées à moyenne échelle, mais aussi le dépôt sec et humide, et la décroissance radioactive des traceurs depuis les sources. Cependant, le modèle FLEXPART calcule l'évolution de la composition chimique des masses d'air pendant le transport seulement en passif, c'est à dire en fonction des temps de vie ou des temps de décroissance appliqués pour chaque espèce. Le modèle calcule des trajectoires d'ensemble de particules, qui sont "relâchées" dans une boîte 3-D. Ce calcul de trajectoires peut être réalisé selon deux modes :

- un mode "négatif" dans le temps (backward trajectories) pour lequel les trajectoires sont simulées depuis la région réceptrice permettant de déterminer les contributions des différentes sources potentielles à la masse d'air étudiée ;
- un mode positif dans le temps (forward trajectories) pour lequel les trajectoires sont calculées dans le sens du transport depuis la source jusqu'à la région où la masse d'air a été détectée.

Les calculs dans le mode négatif apparaissent comme étant plus adaptés que les simulations positives dans le temps pour établir les relations entre les sources et les régions réceptrices notamment si le nombre de récepteurs est plus petit que le nombre de sources envisagées (Stohl et al., 2005).

Le modèle utilise les champs météorologiques CEPMMT associés à la fois aux analyses et aux prévisions avec une résolution temporelle de 6 heures (à 0000, 0600, 1200, 1800 UTC pour

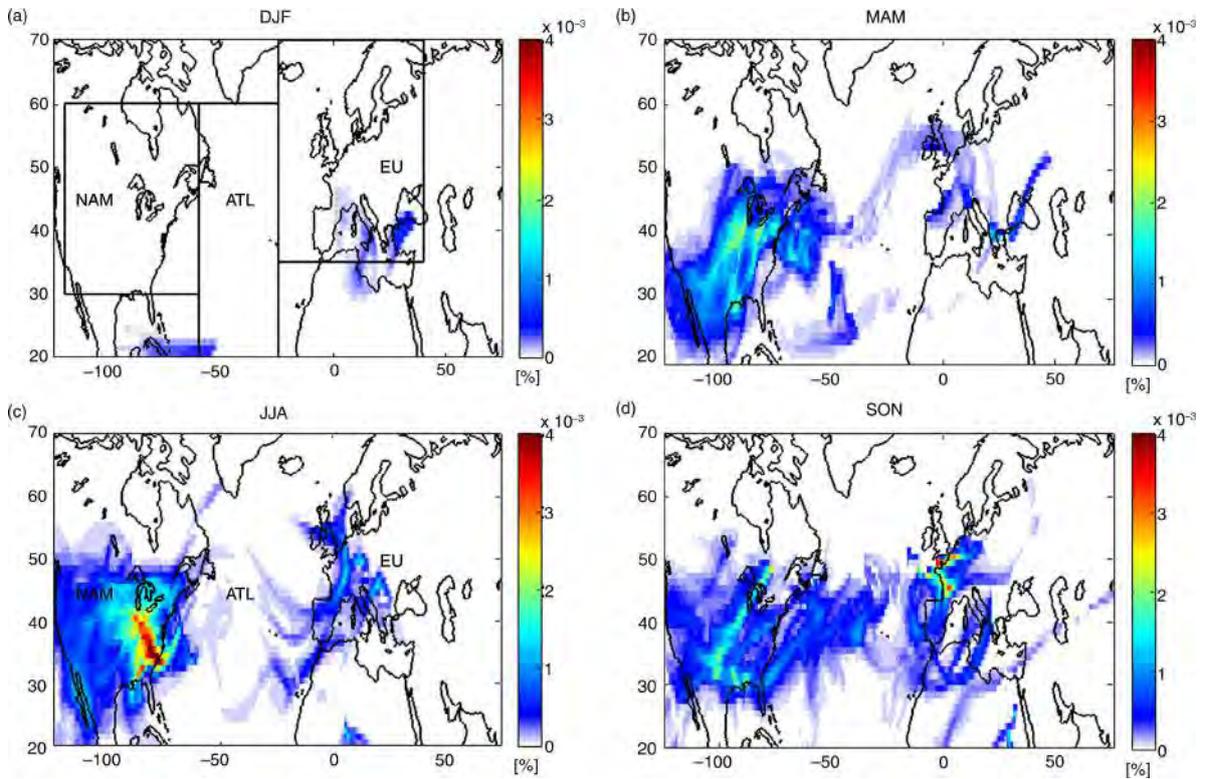


FIGURE 2.7 – Temps de résidence (en secondes) calculé par le modèle FLEXPART, normalisé (i) par le temps de résidence cumulé et (ii) par la fraction de vols enregistrant des panaches sur le nombre total de vols pour chaque saison pour les panaches de grande extension horizontale de NO_y émis par les éclairs aux moyennes latitudes nord ($20^\circ N - 70^\circ N$) entre 2001 et 2005 (Gressent et al., 2014).

2.2. Modèles

les analyses ; à 0300, 0900, 1500, 2100 UTC pour les prévisions). La résolution horizontale utilisée dans mon travail est de $1^\circ \times 1^\circ$ et avec 60 niveaux verticaux d'épaisseur variable selon l'altitude. La turbulence est paramétrée selon la résolution des équations Langevin et le schéma de la convection correspond à celui de Emanuel et Zivkovic-Rothman (Emanuel and Zivkovic-Rothman, 1998). La hauteur de la couche limite, quant à elle, est déterminée en utilisant le nombre de Richardson.

Le modèle FLEXPART permet une analyse par "cluster" dans le but de condenser les sorties du modèle qui sont complexes et très volumineuses. Cette analyse consiste à regrouper à chaque pas de temps des sorties du modèle les positions de toutes les particules provenant d'un même point source (autrement dit le regroupement des particules est réalisé en fonction du barycentre de chaque cluster), et d'écrire ces positions de particules ainsi que des informations supplémentaires telle que la fraction de particule dans la couche limite et dans la stratosphère seulement pour le cluster. Aussi, dans le mode "backward", le modèle FLEXPART permet le calcul du temps de résidence moyen des particules dans une maille du modèle. Le temps de résidence des particules correspond à un temps intégré sur la dimension verticale de la maille pour un ensemble de particules dans une boîte. En d'autres termes, ce temps correspond à une densité de probabilité de particules venant d'une région plutôt que d'une autre. L'information en sortie de calcul peut-être exprimée selon différentes unités en fonction de la configuration du modèle. Cependant, le temps de résidence calculé est communément donné en secondes.

A titre d'exemple, la figure 2.7 présente le calcul de l'origine des panaches de grande extension horizontale par le modèle FLEXPART (Gressent et al., 2014). Ces panaches sont issues des émissions par les éclairs et ont été identifiés par les mesures in-situ MOZAIC entre 2001 et 2005 dans les moyennes latitudes nord (entre $20^\circ N - 70^\circ N$). Ainsi, pour chacune des saisons, la région la plus favorable à l'origine de la formation des panaches est mise en évidence par un temps de résidence maximum. En été (JJA), le maximum du temps de résidence est particulièrement marqué à l'Est des Etats-Unis, région pour laquelle l'intensité de l'activité électrique est particulièrement forte en cette saison (voir chapitre 3).

Le modèle global Lagrangian 3-D FLEXPART est un modèle qui permettra essentiellement d'étudier le transport des masses d'air et surtout le lien source-récepteur.

2.2.4 Le modèle global de Chimie Transport 3-D GEOS-Chem

Le modèle de chimie transport GEOS-Chem (Bey et al., 2001) est un modèle global tridimensionnel dédié à l'étude de la composition atmosphérique et développé à l'Université d'Harvard. Le modèle est ici forcé par les données météorologiques assimilées et issues du système d'observation terrestre Goddard, version 5 (GEOS-5, the Goddard Earth Observing System) du bureau d'assimilation de données (GMAO, the NASA Global Modeling Assimilation Office).

J'utilise dans mon travail de thèse, la version 09-01-01 du modèle (http://wiki.seas.harvard.edu/geos-chem/index.php/GEOS-Chem_v9-01-01). Cette dernière comprend 43 traceurs pour décrire la chimie de O_3 - NO_x -COVs. La résolution horizontale est de $2^\circ \times 2,5^\circ$ et 47 niveaux verticaux sont définis depuis la surface jusqu'à 80 km d'altitude.

Dans le but de décrire l'ensemble des processus régissant la chimie atmosphérique, le modèle est composé des modules d'émissions, de transport, de chimie, de dépôts, d'aérosols et de surface. L'advection de grande échelle des traceurs est calculée toutes les 15 minutes par le schéma d'advection TPCORE qui correspond à une méthode de flux semi-lagrangien (Lin and Rood, 1996). La convection humide est reproduite par le schéma "The Relaxed Arakawa-Schubert scheme" (Moorthi and Suarez, 1991) utilisant les flux de masses, l'entraînement et le déentraînement. Le mélange dans les basses couches est représenté par un schéma non-local de la couche limite (Lin and McElroy, 2010). Le dépôt humide est décrit pour les aérosols solubles dans les ascendances convectives, les zones d'entraînement et de déentraînement et par le lessivage dans l'enclume des nuages et les précipitations de grande échelle (Liu et al., 2001). Aussi, le dépôt humide pour les gaz (Amos et al., 2012) et le lessivage des aérosols par les cristaux de glace et les précipitations dites froides ou mixtes (Wang et al., 2011) sont reproduits par le modèle. Quant à la déposition sèche, elle est associée à une paramétrisation calculant des résistances en série de surface ("bulk" surface resistance in series, (Wesely, 1989)). Le rayonnement est considéré par le calcul des fréquences de photolyse pour la chimie troposphérique par le code "Fast-JX" (Bian and Prather, 2002). La chimie troposphérique de la phase gaz est calculée par le solveur SMVGEAR

2.2. Modèles

(Sparse-Matrix Vectorized Gear Code, (Jacobson and Turco, 1994)) avec plus de 300 espèces et 785 réactions chimiques et est calculée toutes les 30 minutes. Enfin, les réactions chimiques hétérogènes sont représentées à la surface des aérosols sulfatés (Bey et al., 2001) et des poussières minérales (Martin et al., 2002), et les effets photochimiques des aérosols sont aussi traités (Martin et al., 2003).

Les émissions primaires des oxydes d'azote et des COVs dans le modèle GEOS-Chem sont divisées en plusieurs catégories :

- Les émissions associées aux activités anthropiques à l'échelle globale, provenant de l'inventaire GEIA (Wang et al., 1998) ou EDGAR (Olivier, 2005), et les émissions anthropiques régionales particulièrement estimées pour les Etats-Unis (NEI05), le Canada (CAC), Mexico (BRAVO), l'Europe (EMEP) et l'Asie de l'Est (Streets et al., 2006; Zhang et al., 2009);
- Les combustibles fossiles, issus des inventaires EPA et/ou STREETS 2006 (Yevich and Logan, 2003);
- Les émissions de feux de biomasse, données par l'inventaire GFED (Duncan et al., 2003; Lobert et al., 1999) et GFAS (Kaiser et al., 2012);
- Les émissions naturelles telles que l'isoprène et les monoterpènes provenant du modèle MEGAN (Guenther et al., 2012).

En outre, les oxydes d'azote émis par le sol sont représentés par un algorithme dépendant de la température et des précipitations (Yienger and Levy, 1995).

Dans le modèle GEOS-Chem, le calcul des flashes d'éclairs est réalisé ici à partir de la paramétrisation Cloud-Top-Height (CTH) (Price and Rind, 1992). Cette dernière est étroitement dépendante de la paramétrisation de la convection basée sur les flux verticaux de masse. La paramétrisation considère le rapport entre les flashes IC et CG. Ce dernier est calculé en fonction de la profondeur du nuage au-dessus du niveau de congélation. Les flashes d'éclairs estimés sur l'horizontale sont redistribués selon des facteurs de corrections basés sur les observations

satellites LIS/OTD (Sauvage et al., 2007b; Murray et al., 2012). Ensuite, la production de NO_x par les flashes d'éclairs est calculée en fonction de la latitude. Ainsi, le nombre de molécules de NO produites par flash est de 500 aux moyennes latitudes et de 260 aux tropiques. Puis, une redistribution verticale des NO_x produits est appliquée selon un profil en "C-shape" (Pickering et al., 1998). Les profils verticaux sont définis a priori à partir de simulations de systèmes convectifs résolus en fonction de la saison, de la latitude ou de la localisation continent/océan tel que cela a précédemment été évoqué dans le chapitre 1. Enfin, les émissions globales de LNO_x sont contraintes dans GEOS-Chem à $6 \text{ TgN} \cdot \text{an}^{-1}$ pour correspondre aux observations spatiales (Martin et al., 2007).

Le modèle global GEOS-Chem tend à reproduire l'ozone et ses précurseurs dans la troposphère. Une récente étude a permis d'illustrer la capacité du modèle à reproduire les profils verticaux des espèces traces dans la troposphère dans le cas de masses d'air mesurées lors de la campagne ICARTT-INTEX-NA sur le continent Nord Américain (Hudman et al., 2007). Ainsi, les figures 2.8 et 2.9 présentent les distributions verticales de OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_2O et HNO_4 puis du CO , NO_x (médiane), PAN , HNO_3 et de l'ozone simulées par GEOS-Chem et observées pour l'ensemble des vols INTEX-NA. Deux simulations sont effectuées avec le modèle, à savoir une simulation standard et une simulation dite "améliorée" pour laquelle les émissions des espèces sont contraintes par les observations ICARTT.

2.2. Modèles

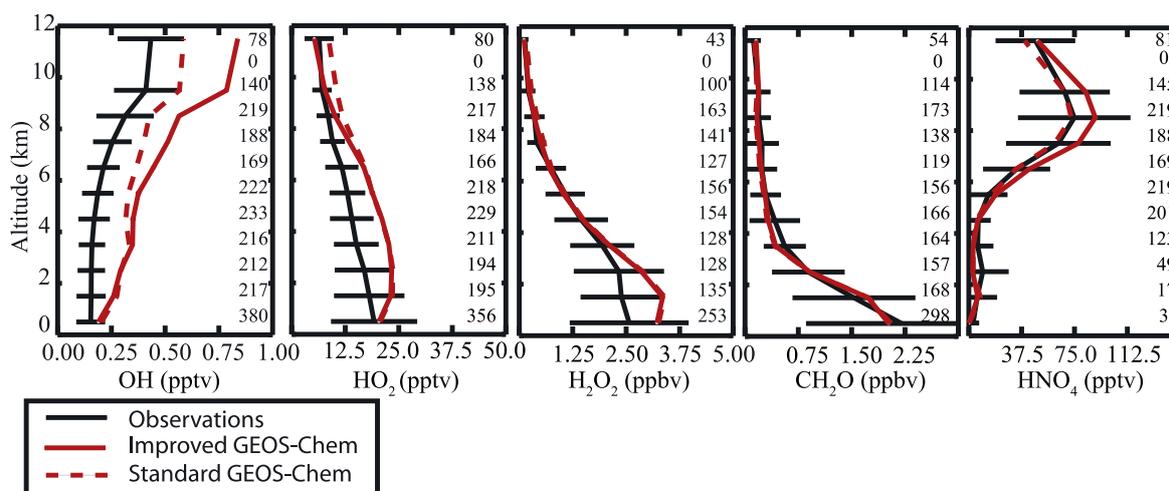


FIGURE 2.8 – Profils verticaux des concentrations de OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_2O et HNO_4 . Les observations in situ de l’avion DC8 (tracé plein noir) sont comparées aux résultats du modèles GEOS-Chem à partir de la simulation standard (tracé en pointillé rouge) et de la simulation améliorée (tracé plein rouge) (Hudman et al., 2007).

Ces résultats montrent que la concentration en OH est surestimée par le modèle et d’autant plus lorsque l’on applique les facteurs associés aux observations ICARTT. Le modèle reproduit cependant assez bien les espèces réservoirs des HO_x telles que le H_2O_2 , le CH_2O et le HNO_4 . H_2O_2 est exactement reproduit dans la troposphère libre mais ce dernier est surestimé en-dessous de 3 km d’environ 30 % (Hudman et al., 2007). Le CH_2O correspond étroitement aux observations, et le HNO_4 est également bien représenté en particulier en résultat à la simulation standard mais lorsque les émissions LNO_x sont augmentées, ce dernier est surestimé de 30 %.

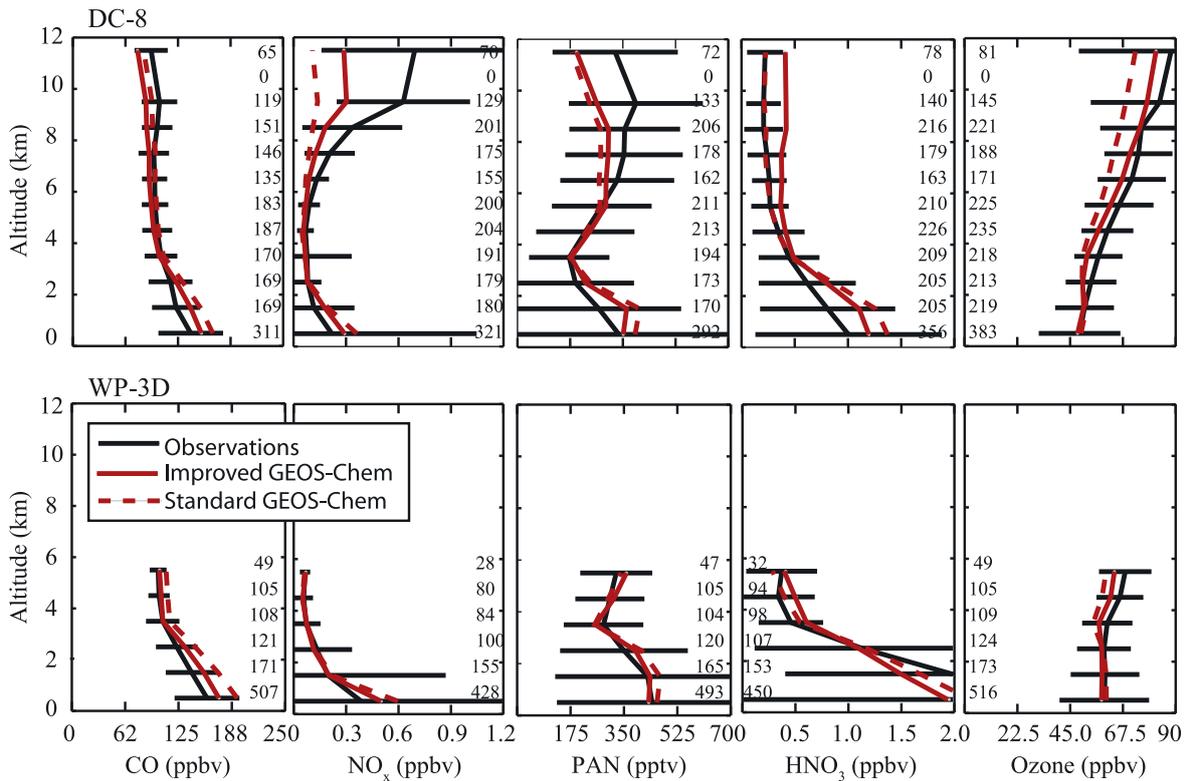


FIGURE 2.9 – Profils verticaux des concentrations de CO , NO_x (médiane), PAN , HNO_3 et ozone échantillonnées par l’avion DC8 (profils du haut) et par l’avion WP-3D (profils du bas). Les observations in situ (tracé plein noir) sont comparées aux résultats du modèles GEOS-Chem à partir de la simulation standard (tracé en pointillé rouge) et de la simulation améliorée (tracé plein rouge) (Hudman et al., 2007).

La figure 2.9 montre que les concentrations de CO et NO_x calculées pour la simulation standard sont trop fortes dans les basses couches. Ceci montre notamment que des réductions sur les sources d’émissions doivent être encore appliquées, pour le CO en particulier. Dans la haute troposphère, les NO_x et le PAN sont sous-estimés par le modèle tandis que le HNO_3 est plutôt sur-estimé en comparaison aux observations de l’avion DC8. On notera que l’ozone est toujours bien représenté par GEOS-Chem dans toute la troposphère.

Le modèle global de Chimie Transport 3-D GEOS-Chem permettra essentiellement une étude globale des espèces d’intérêt telles que l’ozone et les espèces azotées sur de longue période de temps en utilisant une chimie complète. Toutefois, à l’échelle globale les processus physico-chimiques sont paramétrés et font l’objet d’incertitudes significatives.

2.3 Conclusion

La caractérisation des panaches d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs a nécessité l'utilisation de plusieurs jeux de données. Ainsi, j'ai utilisé (i) des mesures aéroportées des gaz traces dans la troposphère réalisées par le programme MOZAIC-IAGOS ; (ii) des mesures des flashs d'éclairs effectuées par des stations au sol réparties sur les Etats-Unis (réseau NLDN) et (iii) des observations des nuages associées à l'imagerie infra-rouge depuis l'espace avec le satellite GOES-IR. La diversité des informations et le couplage de ces dernières permettra de rendre l'analyse des panaches d'oxydes d'azote complète et robuste tant dans la détection, dans l'attribution de l'origine (émissions par les éclairs) et la description de l'évolution chimique de ces panaches (rapports de mélange en NO_x et O_3).

En plus des données présentées ci-dessus, un ensemble de modèles a été utilisé dans ce travail. Effectivement, en vue d'apporter un soutien aux résultats obtenus par l'analyse des observations (in-situ, au sol et depuis l'espace) dans la caractérisation des panaches de LNO_x , des calculs de rétro-trajectoires ont été réalisés avec le modèle 3-D global lagrangien FLEXPART qui est un modèle performant pour établir des liens source-récepteur des masses d'air identifiées. Ensuite, dans le souci d'évaluer les paramètres déterminant pour le schéma de panache que je souhaite adapter et qui est décrit dans le chapitre 4, j'ai tout d'abord utilisé un modèle de chimie de boîte DSMACC permettant une étude détaillée de la chimie des panaches. Puis, j'ai effectué des simulations avec le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH dans le but de réaliser une étude de cas à l'échelle d'un système convectif. Ceci dans le but final d'implémenter la paramétrisation de panache d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs dans le modèle 3-D de chimie transport GEOS-Chem dans lequel une chimie complète $O_3 - NO_x - COVs$ est représentée à l'échelle globale.

Il est important de noter que le traitement des différents ensembles de données a été complexe car il a nécessité dans un premier temps de comprendre ce qui est réellement mesuré, puis il a fallu comprendre comment utiliser ces données en vue d'assurer une complémentarité cohérente avec les sorties des modèles exploités dans ce travail.

Chapitre 3

Caractérisation des panaches d'oxydes d'azote issus des émissions d'éclairs et impact sur la chimie troposphérique

Plan du chapitre

3.1	Introduction	72
3.2	Résumé	74
3.3	Article - Gressent et al., 2014. - Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes.	76
3.4	Conclusion	94

3.1 Introduction

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, le rôle crucial des espèces azotées (NO_y) et spécifiquement des NO_x dans la chimie de la troposphère a été exposé. Les éclairs constituent une des principales sources dans la haute troposphère aux moyennes latitudes nord avec un maximum d'émissions observé en été (Christian et al., 2003; Hudman et al., 2007). Les émissions LNO_x sont induites par des systèmes convectifs orageux isolés ou associés aux WCBs et aux systèmes frontaux (Koike et al., 2003). Ces phénomènes météorologiques peuvent aussi injecter des NO_x depuis la surface dans la haute troposphère, tel que cela a été discuté dans le chapitre 1 section 1.1.4, où le temps de vie de ces derniers est plus long (\sim semaine) que dans la couche limite ($<$ jour) impliquant un effet plus important sur de grandes distances en comparaison à la basse troposphère. De plus, l'influence des émissions LNO_x sur l'ozone est connu pour être considérable dans la haute troposphère (Grewé, 2007; Sauvage et al., 2007a) où le forçage radiatif associé à l'ozone est le plus fort sur les températures de surface (Mickley et al., 2004). Les études de modélisation numérique (DeCaria et al., 2000; Hauglustaine et al., 2001; Owen et al., 2006; Martin et al., 2006; Hudman et al., 2007) indiquent que l'impact des émissions LNO_x sur le bilan de l'ozone en Amérique du Nord ($1 - 13$ ppbv/jour) est plus important que ce qui avait été estimé par de précédentes analyses (Pickering et al., 1990, 1992; Allen et al., 2000). Aussi, Cooper et al., 2009, ont calculé la localisation moyenne d'un traceur passif associé aux émissions de NO_x par les éclairs simulée pour une durée de 20 jours en utilisant le modèle FLEXPART. Les résultats de cette étude montre qu'un panache âgé (≤ 20 jours) associé au déentraînement d'un système orageux peut être transporté depuis l'Amérique du Nord jusqu'aux côtes ouest de l'Afrique et de l'Europe du Sud, suggérant que de tels panaches avaient un impact potentiel loin des régions d'émissions du fait du transport intercontinental (Cooper et al., 2009).

Des campagnes de mesures dédiées à l'étude des émissions LNO_x ont été menées dans le passé contribuant remarquablement à réduire les incertitudes sur l'estimation de ces dernières aux moyennes latitudes et dans les régions sub-tropicales, telles que les campagnes STREAM 1998 (Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements, (Lange et al., 2001)), STERAO (Stratosphere-Troposphere Experiment : Radiation, Aerosols, and Ozone, (Dye et al., 2000; Skamarock et al., 2003)), EULINOX (European Lightning Nitrogen Oxides project, (Ott

et al., 2007)), TROCCINOX (Tropical Convection, Cirrus and Nitrogen Oxides, (Huntrieser et al., 2008)) et le projet SCOUT-O3/ACTIVE (Stratosphere-Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere and Aerosols; and Chemical Transport in Deep Convection, (Huntrieser et al., 2009; Labrador et al., 2009)). Toutefois, ces campagnes présentent des limites d'échantillonnage spatio-temporel. Effectivement, la majorité de ces mesures sont réalisées à proximité des systèmes convectifs et ne permettent pas l'observation de l'évolution chimique dans le vent des émissions. Cependant, d'autres campagnes aéroportées (Emmons et al., 1997; Thakur et al., 1998; Zieres et al., 2000; Singh et al., 2006; Huntrieser et al., 2008) et des observations par satellites (Bertram et al., 2005; Martin et al., 2007; Sioris et al., 2007; Keim et al., 2008; Wespes et al., 2009) ont donné la possibilité d'observer les espèces azotées dans la troposphère avec une couverture spatiale adaptée en vue de dissocier les émissions LNO_x des autres sources potentielles d'oxydes d'azote. Aussi, la distinction entre les émissions LNO_x et les émissions anthropiques de NO_x est rendue difficile car ces deux dernières sont étroitement liées au transport par les cellules convectives (Singh et al., 2007) tel que cela a été montré lors de la mission ICARTT (International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation) associé au projet INTEX-NA (International Chemical Transport Experiment) en Amérique du Nord. Néanmoins, l'utilisation du CO comme traceur de l'activité anthropique pourrait permettre de différencier les émissions des éclairs de celles des émissions de surface notamment en Amérique du Nord où ces deux sources sont importantes (Olivier and Berdowski, 2001). Le projet INTEX-NA a fourni des observations des espèces azotées (NO_x , HNO_3 et PAN) influencées par les émissions d'éclairs pendant l'été 2004 (du 1 juillet au 15 août) dans la région Est des Etats-Unis et de l'Océan Atlantique. Ces mesures ont été réalisées par un avion (avec 18 vols) dans le vent des événements convectifs dans le but d'analyser la chimie de plusieurs panaches au-dessus de l'Océan Atlantique. Cependant, la durée de ce projet de mesures est limitée à l'été 2004 et ne permet pas d'apporter assez d'observations pour rendre compte de la variabilité saisonnière ou annuelle de ces derniers. Des panaches de grande extension horizontale (plusieurs centaines de kilomètres) dans la haute troposphère ont été observés à l'Est de l'Amérique du Nord (Brunner et al., 1998) d'après les données du projet NOXAR (Nitrogen OXides and ozone along Air Routes). Ces panaches ont été attribués à la fois aux émissions anthropiques et aux émissions LNO_x sans pour autant faire la distinction de leur origine et sans proposer

3.2. Résumé

une analyse de l'évolution chimique de ces derniers au cours du transport. De plus, une étude de cas de panaches très étendus (Jeker et al., 2000) a été effectuée en utilisant les données SONEX (Subsonic Assessment (SASS) Ozone and Nitrogen Oxide Experiment)/POLINAT-2 (Pollution from Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight corridor (Singh et al., 1999; Thompson et al., 2000)). Un nombre important de travaux ont mis en évidence le lien entre les panaches associés à une cellule orageuse avec les émissions LNO_x (Liu et al., 1999; Thompson et al., 1999; Wang et al., 2000). Ces derniers ont également montré l'importance de l'augmentation du temps de vie des NO_y et des NO_x pour l'ozone dans la haute troposphère. Cependant, ces campagnes aéroportées manquent de robustesse statistique liée à la couverture saisonnière et géographique globale que les mesures sur les avions commerciaux peuvent fournir.

Ce chapitre présente l'analyse dédiée à la mise en évidence de l'existence de panaches de grande extension horizontale (300-2000 km, LSP) d'espèces azotées identifiés par les mesures MOZAIC et associés aux émissions d'éclairs aux moyennes latitudes nord. En outre, cette analyse consiste en la description de ces panaches très étendus de NO_y afin de rendre compte de leur fréquence, de leur composition chimique et de leur évolution au cours du transport. L'objectif d'une telle étude réside dans l'amélioration de la compréhension de l'impact des émissions d'éclairs sur la chimie de la haute troposphère en utilisant des observations in-situ représentatives dans le temps et dans l'espace, comme le sont les données MOZAIC à la lumière des moyennes saisonnières de gaz traces réalisées par le passé (Thouret et al., 2006).

Cette étude a fait l'objet d'un article publié en octobre 2014 dans le journal TellusB dans le cadre de la "Special Issue" MOZAIC-IAGOS. La section qui suit propose un résumé de cet article puis celui-ci vous est présenté sous sa forme publiée.

3.2 Résumé

La caractérisation des panaches de NO_y de grande extension horizontale aux moyennes latitudes nord a été réalisée par l'utilisation des observations de la base de données MOZAIC sur quatre années, de 2001 à 2005, car c'est seulement sur cette période que les mesures des NO_y sont disponibles. Noter que les instruments MOZAIC ne réalisent que les mesures de NO_y

contrairement au programme successeur IAGOS pour lequel les mesures de NO_x sont effectives depuis juillet 2011 sur un avion. Le partitionnement des NO_y en NO_x et en espèces réservoirs tels que le HNO_3 , le N_2O_5 , le PAN et les nitrates organiques est très variable et largement dépendant de la latitude et de l'altitude. En effet, de précédents travaux ont montré que le HNO_3 et les NO_x représentaient 40 à 100 % des espèces azotées dans la haute troposphère (Talbot et al., 1999; Neuman et al., 2001). Récemment, le rapport $\frac{NO_x}{HNO_3}$ a été estimé comme étant plus important que le rapport à l'équilibre pour une altitude supérieure à 6 km (Bertram et al., 2007). Aussi, un maximum du rapport de mélange du PAN a été approximé à 400 pptv entre 6 et 10 km d'altitude avec une diminution du HNO_3 dans la troposphère libre du fait des réactions hétérogènes.

Les mesures MOZAIC ont été effectuées dans la haute troposphère, aux moyennes latitudes et dans l'hémisphère nord. L'étude s'est concentrée sur le corridor Nord Atlantique du fait de la grande quantité de mesures in-situ s'expliquant par le très grand nombre de vols commerciaux dans cette région (chapitre 2). De cette façon, la bonne représentativité des mesures dans l'espace et dans le temps est assurée même si ces dernières sont limitées le long des mêmes corridors et restent très dépendantes des vols et des avions. Au cours de ce travail, des calculs obtenus par la modélisation ont été couplés à des observations satellitaires et des mesures effectuées au sol. Tout d'abord, l'origine des panaches détectés à partir des observations a été estimée par le calcul des rétro-trajectoires par le modèle global lagrangien 3-D FLEXPART (se référer à la présentation du modèle FLEXPART chapitre 2). L'origine ainsi calculée a été co-localisée avec (i) les données infra-rouge du satellite GOES renseignant sur l'intensité de la convection des nuages et avec (ii) les mesures au sol des flashes d'éclairs effectuées par le réseau américain NLDN. Cette démarche a pour objectif de montrer l'influence des émissions d'éclairs sur les LSPs enregistrés.

En résultat, 127 LSPs soit 6 % des observations totales de NO_y mesurées avec le programme aéroporté MOZAIC, ont été attribués aux émissions d'oxydes d'azote par les éclairs. La plupart de ces panaches de grande extension horizontale a été identifiée au niveau de l'Amérique du Nord et de l'Océan Atlantique au printemps et en été. C'est en effet au cours de ces saisons que l'activité électrique orageuse est la plus intense. Le grande majorité des LSPs est associée aux WCBs (se référer au chapitre 1) et aux cyclones extra-tropicaux. Dans le cas présent,

3.3. Article - Gressent et al., 2014. - Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes.

ces phénomènes météorologiques sont initiés au-dessus de l'Amérique du Nord et sont soumis au transport intercontinental jusqu'en Europe. On parlera alors de panaches trans-atlantique. Ces derniers sont caractérisés par un gradient négatif (positif) au cours du transport depuis l'Amérique du Nord jusqu'en Europe de leur composition en NO_y (O_3) de l'ordre de $-0,4$ ($+18$) ppbv de différence pendant le printemps et de $-0,6$ ($+14$) ppbv de différence en été. Ce gradient zonal négatif des NO_y observé dans les panaches au cours du transport intercontinental est principalement expliqué par le mélange des panaches avec les masses d'air environnantes moins concentrées en NO_y étant donné le temps de vie assez long des NO_y à ces altitudes par rapport au temps de transport entre l'Amérique du Nord et l'Europe. Le gradient positif en ozone est associé d'une part au mélange avec l'atmosphère de fond (moins concentrée en ozone) et d'autre part à la production photochimique à partir des NO_x contenus dans ces panaches.

3.3 Article - Gressent et al., 2014. - Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes.

Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes

By ALICIA GRESSENT^{1*}, BASTIEN SAUVAGE¹, ERIC DEFER²,
HANS WERNER PÄTZ³, KARIN THOMAS³, RONALD HOLLE⁴,
JEAN-PIERRE CAMMAS⁵, PHILIPPE NÉDÉLEC¹, DAMIEN BOULANGER¹,
VALÉRIE THOURET¹ and ANDREAS VOLZ-THOMAS³, ¹LA, CNRS, Université de Toulouse,
Toulouse, France; ²LERMA, CNRS/Observatoire de Paris, Paris, France; ³Institute for Energy and
Climate Research 8, Forschungszentrum Jülich, Germany; ⁴Vaisala, Inc., Tucson, AZ 85706, USA; ⁵LACy
(Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones), UMR8105, CNRS – Université de la Réunion – Météo-France,
Saint Denis de la Réunion, France

(Manuscript received 24 July 2014; in final form 24 October 2014)

ABSTRACT

This paper describes the NO_y plumes originating from lightning emissions based on 4 yr (2001–2005) of MOZAIC measurements in the upper troposphere of the northern mid-latitudes, together with ground- and space-based observations of lightning flashes and clouds. This analysis is primarily for the North Atlantic region where the MOZAIC flights are the most frequent and for which the measurements are well representative in space and time. The study investigates the influence of lightning NO_x (LNO_x) emissions on large-scale (300–2000 km) plumes (LSPs) of NO_y . One hundred and twenty seven LSPs (6% of the total MOZAIC NO_y dataset) have been attributed to LNO_x emissions. Most of these LSPs were recorded over North America and the Atlantic mainly in spring and summer during the maximum lightning activity occurrence. The majority of the LSPs (74%) is related to warm conveyor belts and extra-tropical cyclones originating from North America and entering the intercontinental transport pathway between North America and Europe, leading to a negative (positive) west to east NO_y (O_3) zonal gradient with -0.4 ($+18$) ppbv difference during spring and -0.6 ($+14$) ppbv difference in summer. The NO_y zonal gradient can correspond to the mixing of the plume with the background air. On the other hand, the O_3 gradient is associated with both mixing of background air and with photochemical production during transport. Such transatlantic LSPs may have a potential impact on the European pollution. The remaining sampled LSPs are related to mesoscale convection over Western Europe and the Mediterranean Sea (18%) and to tropical convection (8%).

Keywords: lightning NO_x emissions, nitrogen species, ozone, plumes, the MOZAIC programme

1. Introduction

Nitrogen species ($\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{PAN} + \text{other reservoir species}$) and especially reactive nitrogen ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) play a crucial role in atmospheric chemistry by determining the level of ozone (O_3), acidity and the oxidising capacity of the atmosphere (Crutzen, 1973; Liu et al., 1980; Thompson, 1992). The partitioning of NO_y into NO_x and oxidised reservoir species, such as HNO_3 , N_2O_5 , PAN and other organic nitrates, varies among regions and as a function of altitude. For example, Neuman et al. (2001)

found NO_y to be dominated by $\text{HNO}_3 + \text{NO}_x$ in the upper troposphere (UT) (40–100%). Similar results were obtained by Talbot et al. (1999) with more than 60% of the background NO_y mixing ratio found to be due to NO_x and HNO_3 . More recently, Bertram et al. (2007) showed that the ratio NO_x/HNO_3 is higher than the steady-state ratio at altitudes greater than 6 km. Hudman et al. (2007) observed a maximum of PAN of approximately 400 pptv at altitudes of 6–10 km and a depletion of HNO_3 in the free troposphere because of heterogeneous removal.

The various NO_x sources in the UT (Grewé, 2007) include uplifting of surface emissions (anthropogenic, biogenic and biomass burning emissions, e.g. Real et al., 2008), stratosphere to troposphere exchange (Brioude et al., 2006), as

*Corresponding author.
email: alicia.gressent@aero.obs-mip.fr

well as aircraft emissions, and production by lightning, henceforth denoted LNO_x (e.g. Koike et al., 2003). Among these influences, lightning production is one of the highest sources all year round in the UT at northern mid-latitudes, with maximum values during summer (Christian et al., 2003; Hudman et al., 2007), although the global source strength is still poorly constrained with a best estimate of 5 ± 3 Tg N yr⁻¹ (c.f. Schumann and Huntrieser, 2007). LNO_x emissions are induced by convective systems with thunderstorms, either isolated or embedded in warm conveyor belts (WCB) and frontal systems (Koike et al., 2003). Moreover, deep convection can inject NO_x directly in the UT where its lifetime (week) is much longer than in the planetary boundary layer (PBL, <day), thus increasing its potential influence over longer distances compared to the lower troposphere (LT). In addition, several studies have shown that LNO_x has the strongest influence on O₃ production efficiency in the UT (Grewe, 2007; Sauvage et al., 2007a), where O₃ has the most important radiative effect on surface temperature (Mickley et al., 2004). Model studies (DeCaria et al., 2000; Hauglustaine et al., 2001; Cooper et al., 2006; Martin et al., 2006; Hudman et al., 2007) suggested that the impact of LNO_x on the O₃ budget over North America (1–13 ppbv/day) is larger than previously estimated (Pickering et al., 1990, 1992a, b; Allen et al., 2000). Cooper et al. (2009) showed that in summer a plume of aged thunderstorm outflow could extend from North America to the west coasts of Northern Africa and Southern Europe suggesting that such plumes could have a potential impact remotely from the source region due to intercontinental transport.

Dedicated aircraft campaigns conducted in the past have made considerable contributions to improve the estimate of LNO_x emissions over mid-latitudes or sub-tropics, e.g. STREAM 1998 (*Stratosphere–Troposphere Experiment by Aircraft Measurements*; Lange et al., 2001), STERAO (*Stratosphere–Troposphere Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone*; Dye et al., 2000; Skamarock et al., 2003), EULINOX (*European Lightning Nitrogen Oxides Project*; Ott et al., 2007), TROCCINOX (*Tropical Convection, Cirrus and Nitrogen Oxides*; Huntrieser et al., 2008), and SCOUT-O3/ACTIVE (*Stratospheric–Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere and Aerosol; and Chemical Transport in Deep Convection*; Huntrieser et al., 2009; Labrador et al., 2009). These campaigns present limitations for quantifying a global budget of upper tropospheric NO_x. Indeed most of the measurements were confined to the vicinity of meso-scale convective systems and did not allow the investigation of the evolution downwind. Nevertheless, other aircraft campaigns (Emmons et al., 1997; Thakur et al., 1999; Ziereis et al., 2000; Singh et al., 2006; Huntrieser et al., 2008) and space-based

observations (Bertram et al., 2005; Martin et al., 2007; Sioris et al., 2007; Keim et al., 2008; Wespes et al., 2009) offer the possibility to observe nitrogen species in the UT with the spatio-temporal coverage required for distinguishing the influence of LNO_x from other potential sources. Distinguishing LNO_x emissions from anthropogenic emissions is difficult as both of them can be injected in the UT through rapid upward transport in continental convective cells as suggested by Singh et al. (2007) in the analysis of the ICARTT (*International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation*) mission of the Intercontinental Chemical Transport Experiment over North America (INTEX-NA). However, using CO as a tracer of anthropogenic emissions could help to differentiate between lightning and anthropogenic emissions, as both emission sources are high over North America (Olivier and Berdowski, 2001). The INTEX-NA project provided observations of nitrogen species (NO_x, HNO₃ and PAN) influenced by lightning during the summer 2004 (1 July–15 August) over the Eastern United States and the Atlantic. Measurements were performed by one aircraft (with 18 science flights) downwind of convective events in order to characterise chemistry of some plumes over the Atlantic. Brunner et al. (1998) observed large-scale plumes (LSP) of pollution in the UT extending over hundreds of kilometres over the Eastern part of North America in the data from the NOXAR experiment (*Nitrogen Oxides and ozone along Air Routes*). They attributed these plumes to anthropogenic and LNO_x emissions, without further distinguishing their actual origin and their chemical evolution during transport. Jeker et al. (2000) analysed three cases of LSP using the SONEX (*Subsonic Assessment (SASS) Ozone and Nitrogen Oxide Experiment*)/POLINAT 2 (*Pollution from Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor*) campaign in 1997 over the North Atlantic flight corridor (Singh et al., 1999 and Thompson et al., 2000). Moreover, a number of studies from the SONEX and POLINAT campaigns point out the link between plumes of post-convection NO_x sources and LNO_x emissions (Liu et al., 1999; Thompson et al., 1999; Wang et al., 2000). They also showed that the long-lived NO_x and NO_y are important sources of UT O₃. However, these and other aircraft campaigns lack the statistical robustness of comprehensive seasonal and geographical coverage that measurements on commercial aircraft can provide.

In this paper, we use simultaneous in-situ observations of chemical species (O₃, CO, NO_y) measured by the MOZAIC programme (*Measurement of Ozone, water vapour, nitrogen oxides and carbon monoxide by Airbus in-service aircraft*, <http://www.iagos.fr/mozaic>; Marenco et al., 1998). Measurements have been made between April 2001 and May 2005 mostly in the UT and the lower stratosphere (LS)

of the North Atlantic flight corridor (see Section 2.1 for more details). The sampling by the MOZAIC programme is recognised to have a good representativeness in space and time in light of climatologies of trace gases carried out previously (Thouret et al., 2006). Also, this study is mainly for the North Atlantic and for time and locations where commercial aircrafts fly within the North Atlantic corridor as the main flight route. Thomas et al. (2014) discuss the NO_y measurements made in MOZAIC, showing that lightning emissions have a potentially large influence on the seasonal and regional distribution of NO_y in the UT. We use the same MOZAIC measurements together with ground-based and space-borne observations of lightning activity and clouds to provide the detailed description of lightning-related LSPs. Section 3 explains the methodology used to extract the LSPs from the entire data base. In particular, Lagrangian simulations with the FLEXPART model are used to identify the convective origin of the plumes. Section 4 gives the overall picture with a special focus on the LSPs observed over the North Atlantic flight corridor, downwind of thunderstorm systems over North America.

2. Data and numerical tools

2.1. MOZAIC in-situ data

The primary data used in this study are from in-situ observations of NO_y, O₃, and CO made with autonomous instruments deployed aboard commercial long-haul aircraft in the MOZAIC programme (Marengo et al., 1998). Most of the measurements are recorded in the UT/LS, between 9 and 12 km altitude. In MOZAIC, regular measurements of O₃ and RH (Relative Humidity) have been performed since 1994, using a UV-absorption monitor for O₃ (Thouret et al., 1998) and a Vaisala Humicap sensor for RH (Helten et al., 1998). In 2001, a NO_y instrument was installed on one of the MOZAIC aircraft using a chemiluminescence detector combined with a catalytic converter for conversion of the different NO_y compounds to NO (Volz-Thomas et al., 2005). CO has been measured regularly on all MOZAIC aircrafts since December 2001, using a modified infrared filter correlation monitor (Nédélec et al., 2003). For the integration interval of 4s applied in MOZAIC, the accuracy of the measurements has been estimated as follows: O₃: ± 2 ppbv $\pm 2\%$ (Thouret et al., 1998); RH: $\pm 6\%$ (Helten et al., 1998; Smit et al., 2008); CO (30s response time): ± 5 ppbv $\pm 5\%$ (Nédélec et al., 2003); and NO_y: ± 50 pptv $\pm 5\%$ (Volz-Thomas et al., 2005; Pätz et al., 2006). Between December 2001 and May 2005, 1685 MOZAIC flights are available with combined measurements of NO_y and the other trace gases. It must be noted that the MOZAIC data do not provide direct information on NO_x.

2.2. Satellite cloud imagery

Observations of clouds were obtained from infrared (IR) images provided by geostationary satellites, mainly the Geostationary Operational Environmental Satellite (GOES) East satellite (channel 4). The data were provided at hourly resolutions by the SATMOS service (<http://www.satmos.meteo.fr/>). These data give a good overview of synoptic weather systems in order to localise deep convection potentially leading to lightning activity. Geostationary satellite IR imagery also offers the possibility to track short- and long-lifetime convective systems and, consequently, to identify the spatial and temporal occurrence of those convective clouds from which the trace gases measured along the flight tracks originate. According to the regions of interest, only the data over North Atlantic and North America were used in this study.

2.3. Ground-based lightning detection

Information on the lightning activity in convective clouds was derived from the National Lightning Detection Network (NLDN), which consists of over 100 ground-based sensing stations located across the United States. This system provides information on location, time, polarity and amplitude of each stroke by detecting the electromagnetic signals given off when lightning strikes the surface over the United States and the adjacent coastal areas (18°N–60°N and 130°W–60°W). Since 2002, NLDN detects cloud-to-ground (CG) flashes with a detection efficiency of at least 90% (Cummins and Murphy, 2009). In the following all the flashes recorded by NLDN are considered as CG flashes.

2.4. FLEXPART Lagrangian dispersion model

The spatial and temporal origin of the air masses observed by MOZAIC was determined using the FLEXPART Lagrangian dispersion model version 9.02 (<http://transport.nilu.no/flexpart>; Stohl et al., 2005). The model calculates trajectories of user-defined ensembles of particles released from three-dimensional boxes either in backward or in forward mode. In this study, 10000 particles were released from each $0.1^\circ \times 0.1^\circ \times 0.1$ hPa box along every MOZAIC flight track. The model was run in backward mode, which has been shown to be more efficient than forward modelling for calculating source–receptor relationships (Stohl et al., 2003). The model was driven by wind fields provided by the European Centre for Medium-range Weather Forecast (ECMWF) using both analyses and forecasts with a temporal resolution of 3 hours (analyses at 0000, 0600, 1200, 1800 UTC; forecasts at 0300, 0900, 1500, 2100 UTC). The horizontal resolution is $1^\circ \times 1^\circ$ and 60 vertical levels

are used. Turbulence is parameterised solving Langevin equations (Stohl and Thomson, 1999) and the convection parameterisation scheme is adopted from Emanuel and Zivkovic-Rothman (1999) for all types of convection. The PBL height is derived using the critical Richardson number concept. Besides particle positions, FLEXPART also includes cluster analysis for particle ensembles and the average residence time of the particles in the grid cells.

In this study, two different FLEXPART calculations were performed in order to attribute air masses with enhanced NO_y to lightning: (1) cluster analysis to discard the influence by transport from the stratosphere; and (2) analysis of residence time of trajectories to trace back the convective origin. In the first case, information of the particle positions is used to distinguish between MOZAIC observations influenced by the stratosphere and those related to tropospheric processes. We adopted a method that Stohl et al. (2002) developed to condense the large volume of information of the particle dispersion in trajectory ensembles, by using a cluster analysis of the particle positions.

3. Methodology for identifying lightning-related plumes

As mentioned earlier, besides lightning, sources of NO_y to the UT include aircraft emissions, as well as transport from the stratosphere and the boundary layer.

Therefore, a methodology was developed to identify plumes of high NO_y induced by lightning NO_x emissions, comprising the following steps:

- (1) Removal of aircraft emissions (Section 3.1).
- (2) Identification of tropospheric air masses by discarding stratospheric influence (Section 3.2).
- (3) Within the tropospheric air masses, identification of lightning related plumes by using CO and NO_y seasonal distributions in the UT for the discarding air masses influenced by surface emissions (Section 3.3).
- (4) Validation and further characterisation of lightning-related LSPs of NO_y (Section 3.4).

The method was automatically applied to all MOZAIC flights.

3.1. Aircraft emissions

Over the North Atlantic flight corridor aircraft emissions are intense since it is one of the busiest air routes in the world and, according to model simulations, can influence the NO_y budget by up to 10% on annual average (Grewe, 2007). However, it has been shown that recent aircraft emissions are characterised by sharp anomalies up to 8 ppbv of NO_y and 5–10 km extent (Schumann, 1997). Aircraft emissions are clearly visible on individual flights, as shown in Fig. 1, and are distinct from the large NO_y anomalies related to lightning NO_x emissions (between 68°W and 74°W in Fig. 1). They are thus easily excluded in the individual MOZAIC flights. After a few hours in the troposphere, the remaining NO_x contribution from air traffic is quite low, i.e. 25–50 pptv in monthly average (Kraabøl et al., 2002), due to dilution.

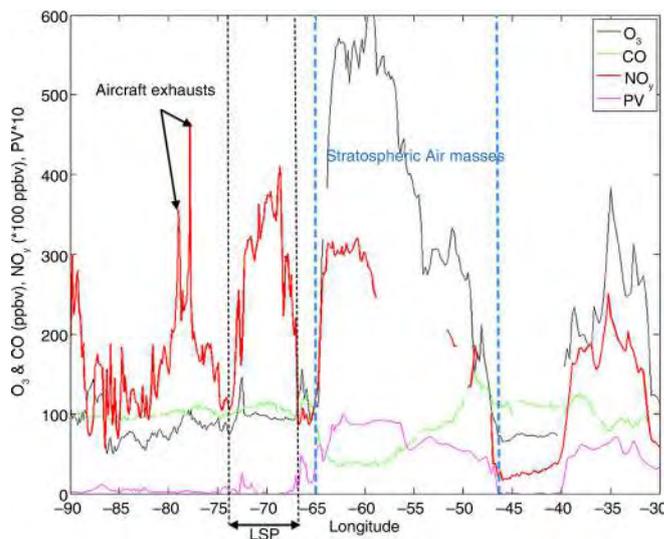


Fig. 1. Trace gas measurements along the flight track between Frankfurt and Houston and between 85°W and 40°W, on 13 June 2003. The data were averaged every 0.1°. NO_y (ppbv \times 100, red line), CO (green), O_3 (black) mixing ratios (ppbv), and PV (pvu \times 10, pink). Blue dashed lines delimit the stratospheric influence and the black dotted line point out an LSP.

3.2. Identification of tropospheric air masses

A twofold approach is used to distinguish air masses of stratospheric-origin from those of tropospheric-origin in the MOZAIC records:

- (1) All data for which the potential vorticity (PV) computed from ECMWF analysis and interpolated over the MOZAIC observations is larger than 2 pvu are discarded. This criterion is commonly used to distinguish between tropospheric and stratospheric air (Hoskins et al., 1985).
- (2) Since PV at the time of the observation may not be sufficiently restrictive to discard stratospheric-origin air masses, we also discard all air masses for which the back trajectories have been associated with PV values larger than 2 pvu during the last 3 d before the observation. For each MOZAIC observation in the entire MOZAIC NO_y database (every 0.1° in latitude or longitude) five clustered particle positions such as latitude, longitude, pressure, PV and the fraction of the total number of particles for each cluster, are used to exclude stratospheric air masses and those influenced by recent intrusions from the stratosphere when at least three clusters show stratospheric origin.

Figure 2 illustrates how the methodology removes the stratospheric air masses from the MOZAIC dataset based on O₃ – CO scatter plots (colour-coded with NO_y). The left panel (a) displaying non-filtered data shows the stratospheric reservoir, i.e. the vertical branch with high O₃ and NO_y and low CO, the tropospheric reservoir (horizontal branch with high CO, variable O₃ and NO_y) and the transition between the two branches (Hoor et al., 2002; Brioude et al., 2008). The centre panel (b) displays the same scatter plot for data filtered using the local PV threshold. The remaining stratospheric signatures are finally removed by applying the Lagrangian cluster approach on PV (right panel, c).

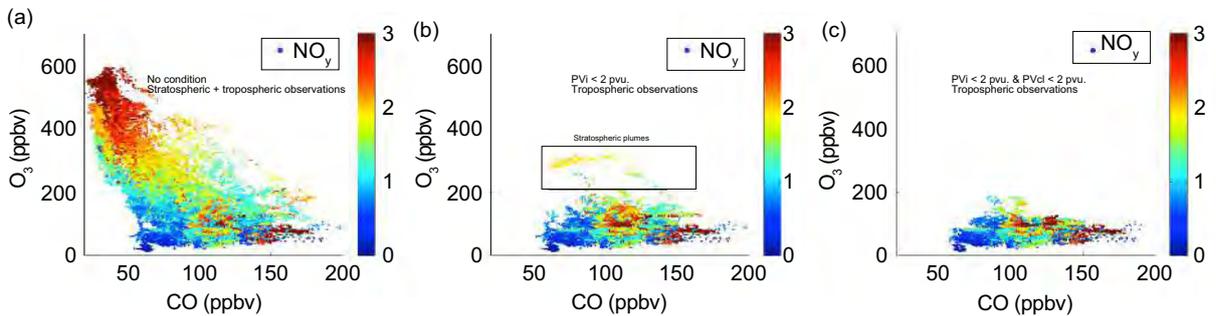


Fig. 2. Scatter plots of MOZAIC O₃ vs. CO mixing ratios collared with simultaneous NO_y mixing ratios during June–July–August 2003 in the UTLS over the American continent. Left: UTLS (Upper Troposphere Lower Stratosphere region, pressure <300 hPa); middle: tropospheric data with remaining stratospheric influence (instant potential vorticity, PV_i <2 pvu.); right: tropospheric data (PV <2 pvu. during the 72 hours before observations).

3.3. Identification of lightning-related plumes

Starting from the tropospheric dataset (described in Section 3.2), plumes in the UT (pressure lower than 300 hPa) are extracted based on the seasonal and regional frequency distributions of NO_y and on the coincident CO mixing ratios.

3.3.1. Seasonal NO_y and CO distributions in the upper troposphere. Tables 1 and 2 summarise the frequency distributions of NO_y and CO respectively in the UT (p < 300 hPa) in terms of mean, median and Q3 for each season and for three different geographical regions (North America, Atlantic, and Europe). NO_y plumes are defined as to be part of the upper 25% of the seasonal distribution (higher than the 75% percentile Q3; Table 1). This selection describes the air masses with distinct NO_y anomalies respect to the median (Q2). As a specification in terms of statistical analysis, the Q3 splits off the highest 25% of data from the lowest 75% and the median or Q2 parameter cuts dataset in half. The median is generally used to assess atmospheric baseline concentrations for atmospheric observation datasets, that is an atmosphere free of recent pollution or of very clean influence and characteristic of well-mixed air masses of different origins (Hemispheric Transport of Air Pollution HTAP report, 2010: <http://www.htap.org/>). Therefore, this selection allows focusing on NO_y enhancements that are related to quite recent emissions and avoids ambiguous cases of aged plumes that may have already undergone extensive mixing with potentially higher influence of multiple sources than recent air masses.

As detailed in Thomas et al. (2014), there are 80–120 flights per season between April 2001 and May 2005. NO_y mixing ratio is higher by a factor of 1.5–5 during spring (MAM) and summer (JJA) than in autumn (SON) and winter (DJF). Moreover, using this methodology, 351 plumes were identified during MAM, 201 plumes in JJA, 413 plumes

Table 1. Statistics (median, mean and third quartile) of NO_y for the upper tropospheric air masses observed in MOZAIC between 2001 and 2005 for three different regions (North America: 30°N - $60^\circ\text{N}/120^\circ\text{W}$ - 60°W , Atlantic: 0°N - $60^\circ\text{N}/60^\circ\text{W}$ - 25°W , and Europe: 35°N - $70^\circ\text{N}/25^\circ\text{W}$ - 40°E)

Season (number of flights)	NO_y (ppb)	North		
		America	Atlantic	Europe
DJF (490)	Median	0.24	0.25	0.23
	Mean	0.29	0.28	0.25
	Third quartile	0.38	0.35	0.31
MAM (407)	Median	0.75	0.65	0.56
	Mean	0.95	0.80	0.61
	Third quartile	1.20	1.05	0.78
JJA (467)	Median	1.22	0.80	0.88
	Mean	1.28	0.89	0.98
	Third quartile	1.60	1.13	1.25
SON (321)	Median	0.51	0.43	0.42
	Mean	0.56	0.47	0.45
	Third quartile	0.70	0.61	0.56

during SON, and the DJF season has 430 NO_y plumes. The highest number of plumes identified in DJF period is likely due to the fact that Q3 is much lower in DJF. However, only a few (five plumes over the 4 yr) of these winter plumes meet the large-scale criteria (length > 300 km, see Section 3.4). The following results will then concentrate on MAM, JJA and SON.

3.3.2. *Surface emissions.* In order to isolate the influence of polluted surface air, coincident CO concentrations were used. CO is co-emitted with NO_x from combustion sources

Table 2. Statistics (median, mean and third quartile) of CO for the upper tropospheric air masses observed in MOZAIC between 2001 and 2005 for three different regions (North America: 30°N - $60^\circ\text{N}/120^\circ\text{W}$ - 60°W , Atlantic: 0°N - $60^\circ\text{N}/60^\circ\text{W}$ - 25°W , and Europe: 35°N - $70^\circ\text{N}/25^\circ\text{W}$ - 40°E)

Season	CO (ppb)	North America	Atlantic	Europe
DJF	Median	98	94	99
	Mean	100	98	102
	Third quartile	111	108	112
MAM	Median	115	109	115
	Mean	116	109	115
	Third quartile	125	117	125
JJA	Median	95	90	93
	Mean	96	91	94
	Third quartile	105	102	103
SON	Median	86	84	87
	Mean	87	86	88
	Third quartile	94	93	94

and is a well-suited tracer for transport of pollution from the boundary layer (e.g. Worden et al., 2010).

The mean climatology of CO (from year 2001 to 2005) is relatively featureless in the North Atlantic flight corridor with the seasonal median almost constant over the three regions (Table 2). Thus, the CO median in the UT of the northern mid-latitudes is representative of well-mixed air masses, in line with its relatively long photochemical lifetime (weeks to months) in the UT. Regional differences appear when considering the seasonal Q3 with a difference of 8 ppbv in MAM between the North Atlantic flight corridor and adjacent continental regions located close to convection.

Consequently, NO_y enhancements associated with positive anomalies of CO mixing ratio measurements (higher than the seasonal UT Q3) are excluded in order to avoid mixed situations of both anthropogenic and lightning sources. On the other hand, NO_y enhancements with small CO anomalies (lower than Q3) would be considered as representative of both LNO_x emissions and uplifting of unpolluted air from the PBL generally characterised by higher CO than UT baseline values for continental air masses (e.g. Pickering et al., 1996; Folkins et al., 2006).

3.4. Characterisation of LSPs and validation of the lightning- NO_x influence

3.4.1. *Further characterisation of LSPs.* Using the criteria defined above, 1395 NO_y enhanced plumes were found in the MOZAIC database. Figure 3 displays the frequency distribution of the horizontal extent of the plumes for the three geographical regions: North America (NAM, 30°N - $60^\circ\text{N}/120^\circ\text{W}$ - 60°W), Atlantic (ATL, 0°N - $60^\circ\text{N}/60^\circ\text{W}$ - 25°W) and Europe (EU, 35°N - $70^\circ\text{N}/25^\circ\text{W}$ - 40°E), in summer (JJA). In general, plumes have a horizontal extent of less than 300 km (77, 88 and 83% for the measurements made respectively over NAM, ATL and EU). Although the horizontal extent of the plumes is difficult to assess from 1D data trajectories such as MOZAIC flights, Fig. 4 shows that plumes wider than 300 km on average have NO_y mixing ratios about 0.5 ppbv higher than the plumes smaller than 300 km. Therefore, the 300 km threshold was chosen in order to focus on those exceptional plumes only. This value is much larger than the typical 50 km length observed in research aircraft experiments close to the outflow of convective cells (e.g. Huntrieser et al., 2008) and still wider than the 100 km length observed during the NOXAR experiment (Brunner et al., 1998). The selection is, however, consistent with the much longer lifetime of NO_y (several days) in the UT as compared to NO_x (several hours).

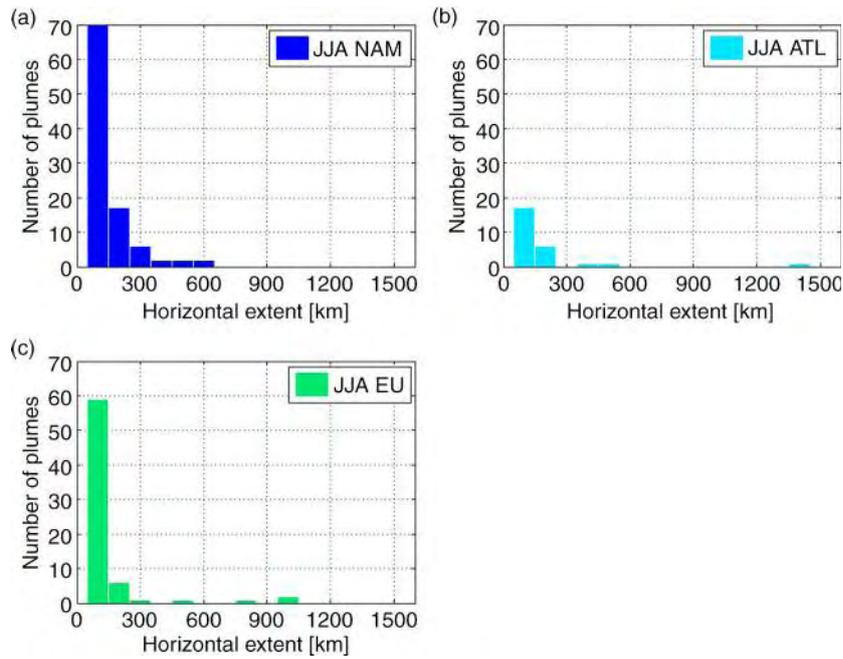


Fig. 3. Frequency distributions of the horizontal extent of the NO_y lightning-related plumes (see Sections 3.2 and 3.3) observed in JJA over the regions NAM, ATL, and EU.

3.4.2. *Evidence of lightning NO_x influence.* In order to investigate that such NO_y enhanced plumes wider than 300 km are induced by LNO_x emissions (LSPs), their link with convection and lightning activity was investigated by comparing FLEXPART backward trajectories of particles initialised in each LSP to GOES IR brightness temperatures (BTs) and NLDN flash observations. This was realised only for plumes originating from the North American continent for which the observation of lightning activity was available. The convective origin was retrieved in releasing multiple particles from each LSP. The FLEXPART model, used in backward mode, calculates residence time and the

horizontal and vertical dispersion of the particles throughout the troposphere. To trace back convective areas, we consider only particles located according to the backward calculations at the altitude ranges 0–3 km (corresponding to LT) and 9–12 km (corresponding to UT) at each 3-hour time-step. This is the way to localise particles within the convective updraft considering the main altitudes regions of entrainment (LT) and detrainment (UT) (De Rooy et al., 2013).

Figure 5a gives for MAM, JJA and SON a composite map of the origin of the LSPs in terms of residence time of particles normalised to (1) the cumulative residence time

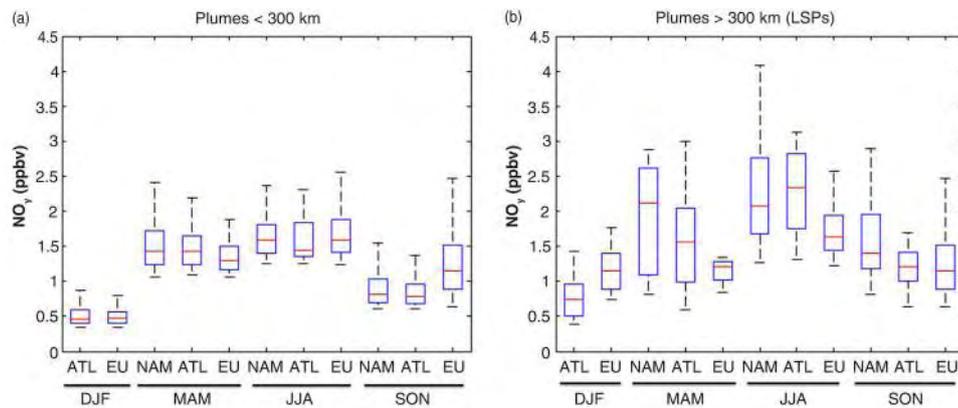


Fig. 4. Seasonal variations (DJF, MAM, JJA and SON) of the frequency distribution (box and whisker plots) of NO_y for plumes with a horizontal extent < 300 km (left) and within the LSPs of > 300 km (right) for the three different regions (NAM, ATL and EU). Boxes: interquartile range (Q1 and Q3); red line: median; whiskers: 5th and 95th percentiles.

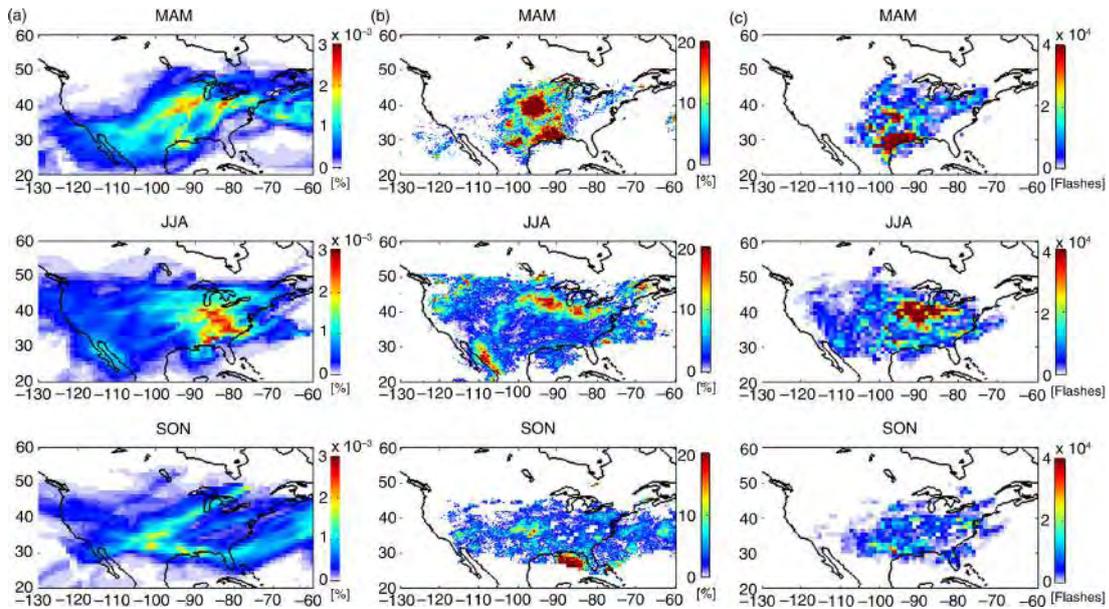


Fig. 5. Convective origin below 3 km and between 9 and 12 km of a 6 d integration of the transatlantic NO_y LSPs as calculated with the FLEXPART model, with a horizontal resolution of $1^\circ \times 1^\circ$, as the normalised residence time (normalised to (1) the cumulative residence time and (2) the fraction of flights recording transatlantic LSPs against total number of MOZAIC flights, for both over each season) in% (a), the occurrence of the IR brightness temperature < 220 K in% observed by GOES (b) and the distribution of lightning flashes observed by NLDN (c). NLDN and GOES observations are sampled at the same time and location as the FLEXPART model. Parameters are represented over seasons (top: MAM, middle: JJA, bottom: SON).

and (2) the fraction of flights recording transatlantic LSPs against total number of MOZAIC flights, for both over each season, and integrated for the 6 d prior the MOZAIC measurements. Sensitivity tests were conducted to select suitable integration time (3–10 d) for FLEXPART calculations. As demonstrated by Cooper et al. (2009), high concentration of O_3 and NO species in the UT over North America can be associated with aged LNO_x emissions (greater than 3 d). Consequently, FLEXPART simulations have been integrated over 6 d to ensure reliability of back trajectories and in order to better assess the origin of the plumes that may be associated with lightning activity. The GOES IR BT lower than 220 K is used as a proxy of the deep convection occurrence (Cecil, 2009; Liu et al., 2011). GOES IR observations are selected at the same time and location of the backward plumes retrieved by FLEXPART at the two LT and UT altitude ranges at each 3-hour time-step of the FLEXPART calculation. Cumulative distributions of BT were computed at each FLEXPART grid point to derive the percentile for BT below 220 K (referring to Fig. 5b). NLDN observations were further used to quantify the CG lightning activity temporally and spatially coincident with the FLEXPART simulations. The NLDN data are integrated over ± 1.5 hours around the FLEXPART calculation output at each 3-hour time-step. Finally, the number of flashes is integrated for each LSP and

over each season (referring to Fig. 5c). Note that the NLDN observations do not correspond strictly to GOES-IR BTs < 220 K.

There is a good agreement between FLEXPART backward plumes coming from the LT & UT ($> 1 \times 10^{\Delta-3}\%$) and the occurrence of high convective clouds observed by GOES and CG lightning flashes observed by NLDN. Figure 5 displays also a clear seasonal variability for the three data fields. The maximum FLEXPART residence time occurs during JJA between the Great Lakes region and Florida ($> 2 \times 10^{\Delta-3}\%$), in agreement with the maximum number of NLDN flashes south of the Great Lakes region ($> 4 \times 10^{\Delta 4}$ flashes) and with high occurrence of BT lower than 220 K ($> 20\%$). In spring, the highest residence time calculated by the FLEXPART model is located southwest of the Great Lakes region. This maximum is associated with the convective activity represented by the geographical maximum occurrence of deep convection as derived from GOES IR measurements ($> 20\%$) with a cumulated lightning amount of $2\text{--}4 \times 10^{\Delta 4}$ flashes. It is worth mentioning that the distribution of flashes does not necessarily match exactly the regions of the highest occurrence of deep convective clouds for the LSPs studied here. This can be explained by the fact that the NLDN observations correspond only to CG flashes and do not document the intra-cloud activity, which is more linked to deep convection.

Finally, SON is characterised by maximum of high clouds occurrence over Gulf of Mexico (15–20%) and over Colorado (10%) and a lightning activity ($1\text{--}2 \cdot 10^4$ flashes) where the maximal residence time is computed by FLEXPART.

4. Results

In this section, we describe the seasonal features of the NO_y LSPs induced by LNO_x emissions, i.e. distribution variations, origin and transport pathways with a focus on the Atlantic region.

4.1. Seasonal and regional distributions of the LSPs

When applying the criteria described in Section 3 to the MOZAIC database, 127 plumes (6% of the total MOZAIC NO_y dataset and less than 10% of the 1395 lightning-related plumes) are identified as LSPs (Table 3). As summarised in Fig. 6, most of the plumes are observed in SON (43 plumes, observed over 35 flights), JJA (41 plumes, observed over 32 flights) and MAM (38 observed over 21 flights), whereas only five plumes are observed in DJF (over five flights). Just over half (51%) of the LSPs detected along the MOZAIC routes are found over the East coast of the North American continent and over the North Atlantic flight corridor; the remaining LSPs are detected over Europe (41%) and over Northern Africa and Asia (8%).

Figure 7 gives the backward trajectories of LSPs for each season from FLEXPART calculations. Regions of interest are represented by rectangles on the DJF panel respectively from the left to the right: NAM, ATL and EU. Fig. 7 shows that plumes observed over Europe in MAM and JJA are mostly related to continental convection over Europe (6% of the 127 plumes). During the other seasons, NO_y plumes measured over continental Europe can be explained also by convection occurring over the Mediterranean Sea (6% of the 127 plumes) as it is frequently observed in those seasons (Defer et al., 2005). Some of the plumes measured over Africa during JJA and SON (not shown here) are

Table 3. Seasonal distribution of the LSPs (top) and origin of the convection (bottom)

Season	DJF	MAM	JJA	SON
Number of observed LSPs	5	38	41	43
Origin				
Western Atlantic Basin	2	22	25	16
Europe/Mediterranean Sea	3	16	13	20
Africa			3	5
Asia				2
Type of convection				
Continental	0	30	31	24
Maritime	5	8	10	19

related to convective and lightning activity associated with the Inter Tropical Convergence Zone (less than 8% of the 127 plumes).

Figure 4b shows that the average NO_y mixing ratio within LSPs over the East coast of North America is higher by a factor of 1.5 in JJA and MAM than in SON and DJF. Figure 8 shows the seasonally averaged NO_y mixing ratios of the 127 LSPs observed between December 2001 and May 2005 in the UT at a flight altitude ranging from 9 to 12 km. For that specific plot, mixing ratios have been averaged over $1^\circ \times 1^\circ$ grid boxes. There is a notable NO_y seasonal variability in the LSPs between DJF, MAM, JJA and SON according to the Fig. 8. Especially, the NO_y maximum (minimum) in JJA is about 3.5 (1.5) ppbv with the most of LSPs observed over the NAM west coast. On the other hand, in MAM and SON the NO_y maximum (minimum) is about 3.5 (1) ppbv and 3 (0.75) ppbv respectively with LSPs identified in majority over the North Atlantic flight corridor and over Western Europe. Finally, DJF is characterised by a NO_y mixing ratio lower than 0.5 ppbv in the selected LSPs over the Atlantic and Mediterranean basin.

4.2. Composition of transatlantic LSPs

The objective here is to propose a pseudo-Lagrangian analysis of such LSPs in terms of trace gases composition. Therefore, we focus on 94 plumes (74% of the LSPs) observed over the North Atlantic flight corridor, which correspond to air masses originating from lightning over the American continent according to the FLEXPART analysis described above. Figure 9 displays the statistical parameters of the chemical compounds (NO_y, CO, and O₃) for those plumes for MAM, JJA and SON. As discussed previously, the winter season is not shown, because of the generally small NO_y mixing ratios, which render the distinction between plumes and background statistically insignificant.

Figure 9 shows the highest NO_y mixing ratios are observed during MAM and JJA over NAM and ATL with median values of 1.8–2.3 ppbv. Over Europe, NO_y median mixing ratios are generally lower than over the western regions for all three seasons. As a result there is a negative west to east NO_y gradient with differences of -0.4 , -0.6 and -0.3 ppbv between NAM and EU in MAM, JJA and SON, respectively. On the other hand, ozone mean concentrations are higher over EU than over the NAM during MAM, JJA and SON, with respectively 93, 95 and 70 ppbv, leading to a positive west to east gradient with differences of $+18$, $+14$ and $+7$ ppbv between NAM and EU in each season. The results emphasise the more intense lightning activity during JJA and MAM leading to higher NO_y anomalies with a potentially larger ozone production during spring than summer. Specifically, the observed O₃ positive gradient associated with the NO_y negative gradient in the

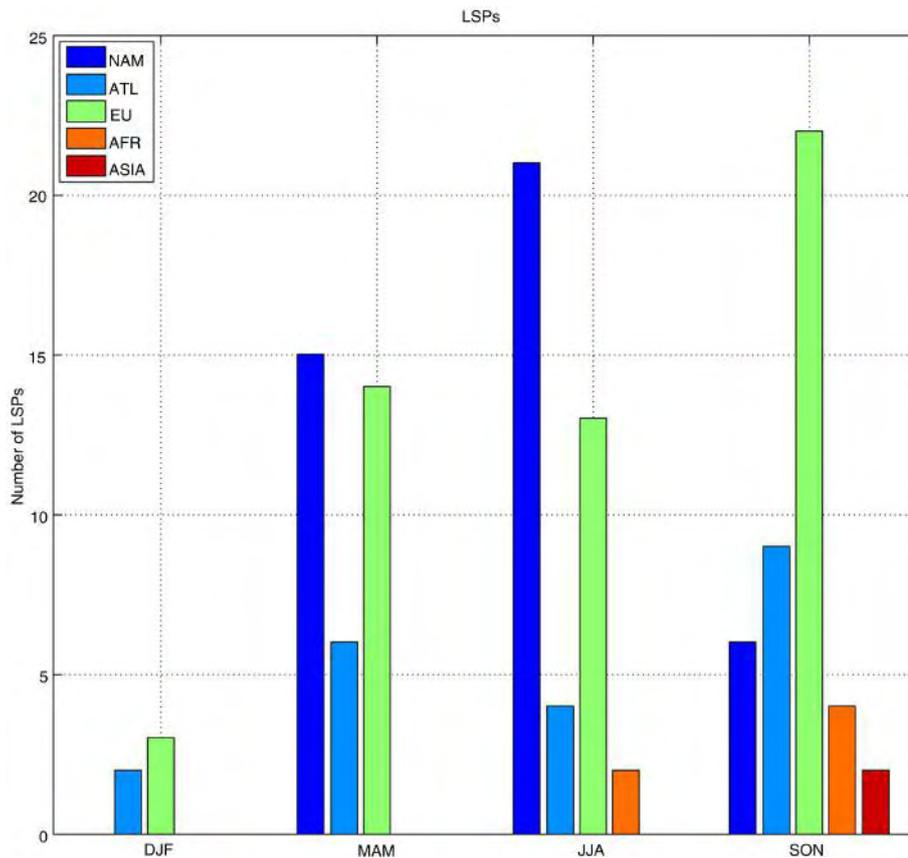


Fig. 6. Number of NO_y LSPs identified for the different seasons (DJF, MAM, JJA, SON) over the regions NAM, ATL, EU, AFR and ASIA using the criteria described in Sections 3.2 and 3.3.

plumes may be interpreted as the result of the photochemical production from the NO_x. In addition, the O₃ production could have an important impact on the seasonal temperature changes (as an important gas for the oxidising capacity of the atmosphere and as a powerful greenhouse gas) and on the wet deposition leading to a permanent removal of NO_y species as HNO₃ mentioned in the introduction part. Figure 9 also shows that CO values over the NAM region, i.e. closer to continental convection, are also slightly higher than over EU with -5 , -4 and -12 ppbv differences in MAM, JJA and SON. These observations illustrate the effect of mixing with surrounding upper tropospheric air during transport between NAM and EU.

Overall, these results demonstrate that the so-called transatlantic LSPs observed by MOZAIC in the North Atlantic flight corridor are entering the classical scheme of intercontinental transport with uplift transport and lightning emissions over North American continent through continental convection (maximum of residence time over the East coast of the US in Figs. 5 and 7). This is followed by eastward advection over the Atlantic to Europe where downwelling of air masses may occur. Indeed, the North American

continent and western Atlantic region has the maximum frequency of WCBs and extra-tropical cyclones in the northern latitudes (Eckhardt et al., 2004; HTAP report, 2010: <http://www.htap.org/>). Lightning activity is also predominant most of the year (except during winter) over this region, as seen in the lightning climatology derived from the Optical Transient Detector (OTD) and LIS instruments (Fig. 9 of Christian et al., 2003). More than 2×10^{15} CG flashes are associated in annual average (JJA, MAM and SON) to each transatlantic LSP, corresponding to 1.7 (82) ppbv NO_y (O₃) anomaly.

4.3. Distributions of trace gases

These features could explain the geographical and seasonal distributions of the trace gases described in Section 4.1 for the North Atlantic flight corridor, with a west to east negative (positive) NO_y (O₃) gradient observed in the UT:

- (1) In the entry area over NAM and ATL regions, highest NO_y mixing ratios are observed close to LNO_x emissions and during the maximum of lightning activity (MAM and JJA), whereas O₃ is lower

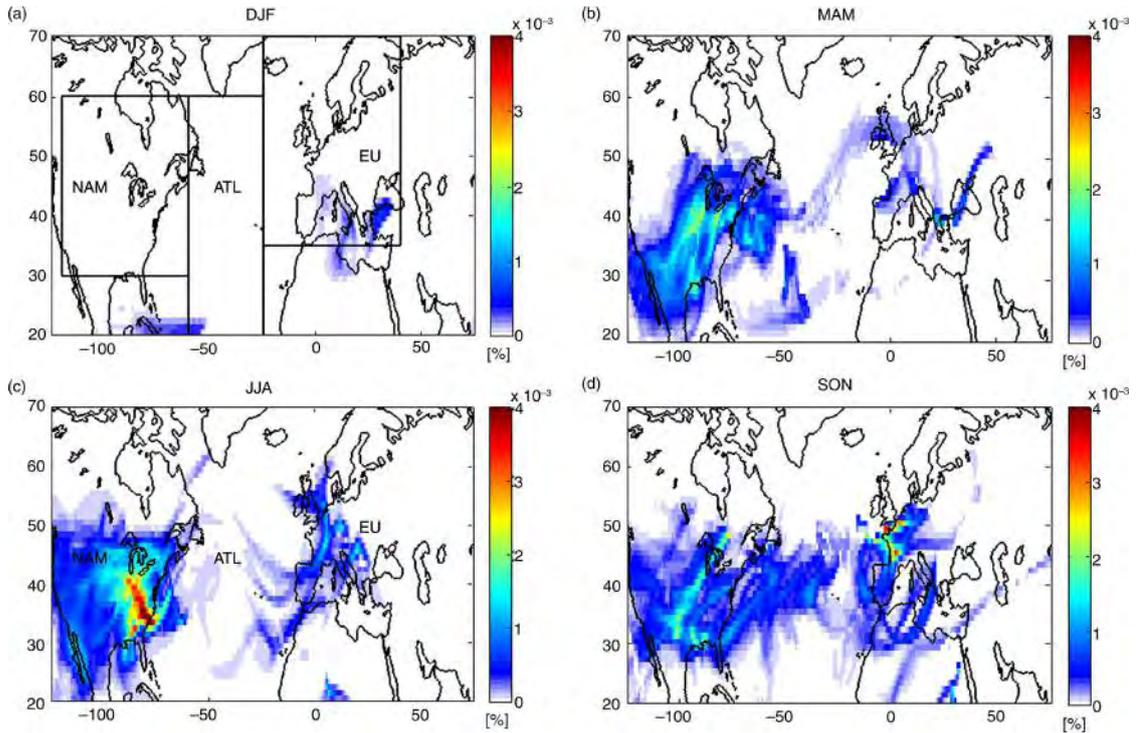


Fig. 7. Origin of the NO_y LSPs as calculated with the FLEXPART model with a horizontal resolution of 1° × 1°, for the four seasons over the North mid-latitudes (20°N–70°N). Colours represent the normalised residence time (normalised to (1) the cumulative residence time and (2) the fraction of flights recording LSPs against total number of MOZAIC flights, both over each season) of the particles initialised inside each LSP in the 0–3 km (LT) and 9–12 km (UT) layers during the 6 d backward simulation. The three black rectangles in the upper left panel define the study areas.

in these regions of freshly uplifted air masses. Indeed over the NAM, LNO_x emissions can be lifted into the mid- and UT to the western Atlantic and then transported downwind, as simulated with an LNO_x passive tracer in the study of Cooper et al. (2009).

(2) Over EU, many NO_y plumes are observed, with lower (higher) NO_y (O₃) mixing ratios compared to NAM and ATL regions. Only three transatlantic NO_y LSPs are observed in DJF when lightning activity is minimal. On the other hand, O₃ concentrations are

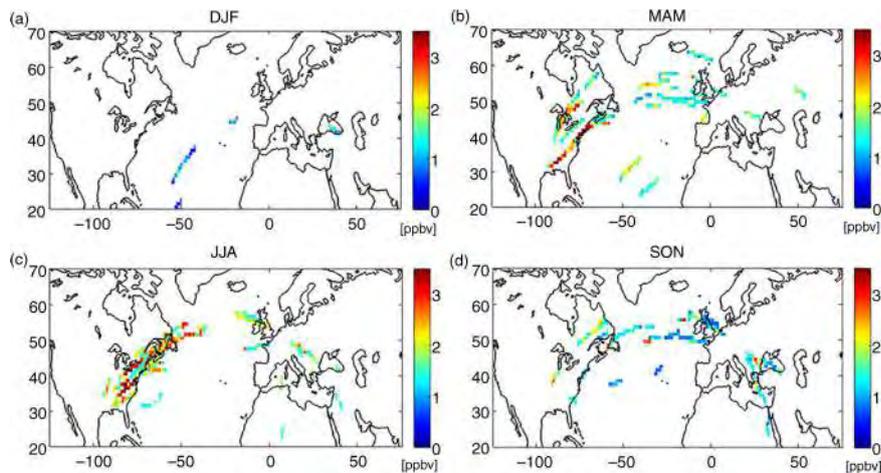


Fig. 8. Seasonally averaged NO_y mixing ratios (ppbv) in the LSPs determined as described in Section 3. Values are averaged over 1°latitude × 1°longitude and for each season over the North mid-latitudes.

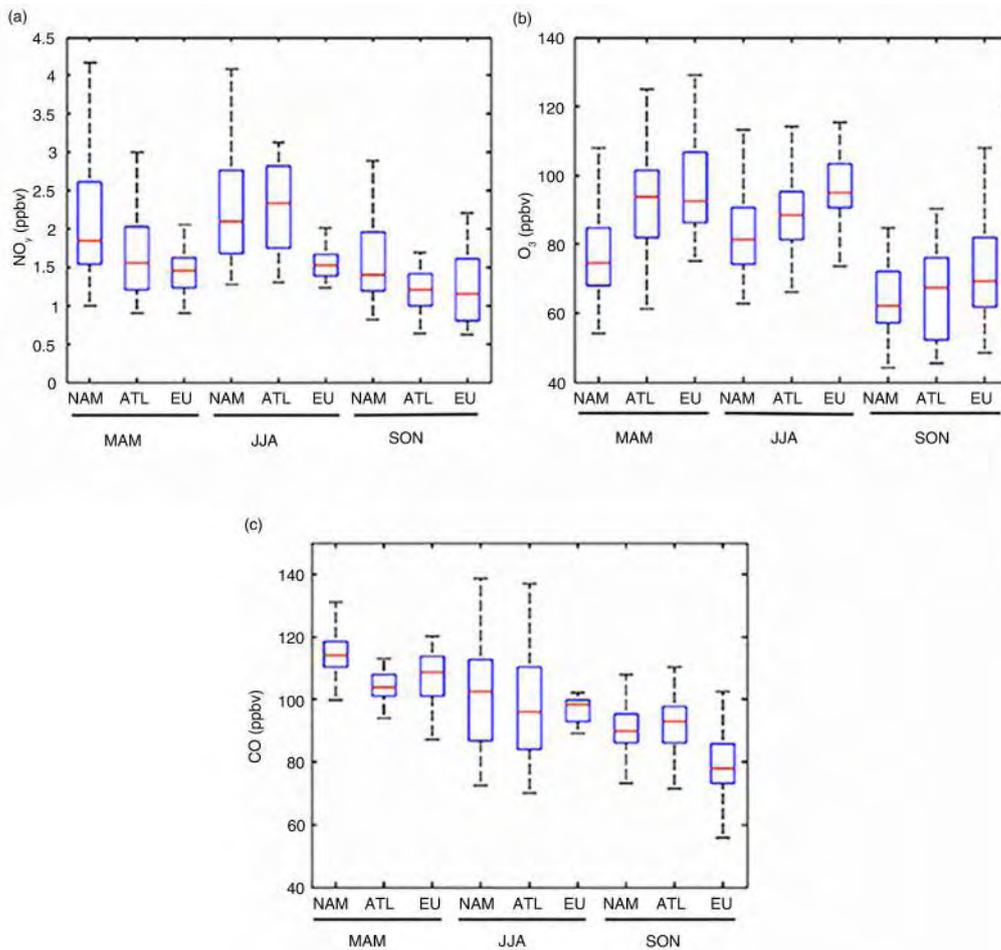


Fig. 9. Frequency distributions (box and whisker plots) of NO_y , O_3 and CO in the transatlantic LSPs for the three different regions (NAM, ATL, EU) during spring (MAM), summer (JJA) and autumn (SON). Boxes: interquartile range (Q1 and Q3); red line: median; whiskers: 5th and 95th percentiles.

higher in the eastern part of the North Atlantic flight corridor during the most intense lightning activity and photochemistry seasons MAM and JJA (Fig. 9), which may indicate a favoured photochemical production during eastward advection for these seasons. Note that the ozone enhancement is not related to stratospheric influence because of the PV filtering applied. The removal of air masses with recent stratospheric influence is also the reason why there are no data above 50°N in Figs. 5 and 7.

- (3) As shown in Fig. 9, NO_y and CO decrease during transport through dilution with surrounding air. This observation is illustrated by the decrease of the NO_y/CO ratio from 0.016 (0.021) to 0.013 (0.015) ppbv/ppbv in MAM (JJA) during eastward transport, comparable to the study by Schumann et al. (2004) who found the upper tropospheric

NO_y/CO ratio to decrease from 0.016 to 0.008 ppbv/ppbv in plumes increasing in age from about 1–6 hours to 13–18 hours. The likely reason is the larger enhancement of NO_y in the plumes and hence the larger relative gradient to the environment as compared to CO.

It is difficult to quantify the photochemical production of O_3 from lightning NO_x during transport in the UT because the positive O_3 gradient can also be explained by transport of low O_3 concentrations from the planetary boundary layer over North America during convection followed by mixing with higher O_3 concentrations from the UT during transport towards Europe (cf. Hauf et al., 1995; Bertram et al., 2007). Further analysis of this aspect requires numerical simulations and is beyond the scope of this paper.

5. Conclusions and perspectives

This study further illustrates the importance of lightning NO_x emissions focusing on LSPs of enhanced NO_y advected in the UT of the northern middle latitudes.

The analysis of 1685 MOZAIC flights (over the period 2001–2005) of NO_y, O₃, and CO was conducted together with a characterisation of the convection with the use of ground-based observations of lightning activity and spaceborne observations of cloud. A methodology to extract lightning-related LSPs from the MOZAIC database is described. This consists in discarding aircraft exhaust emissions, stratospheric intrusions and pollution from the surface to keep only tropospheric air masses potentially influenced by lightning NO_x. This latter source linking convection and lightning activity is then identified using FLEXPART simulations, GOES images and NLDN data. As a result, 1395 enhanced NO_y plumes (anomaly above the Q3) attributed to LNO_x emissions were identified. Furthermore, a plume horizontal extent threshold of 300 km was used in order to select the exceptional events. This leads to 127 LSPs, almost 6% of the total MOZAIC dataset, which is significant enough to require a detailed analysis. Larger plumes induce higher NO_y anomalies (on average 0.5 ppbv higher than the plumes <300 km) and thus have a stronger potential impact on the chemistry downwind. The methodology allows focusing on the LSPs related to lightning emissions only. Although the relatively stringent selection retains a small fraction of the total plumes observed, it largely reduces any remaining ambiguity.

The majority of these plumes are observed in summer (41), autumn (43) and spring (38), over the Atlantic (74% with 2,5 ppbv of NO_y on average), Europe (18% with 1,5 ppbv of NO_y on average), and over Africa (8% with 1,5 ppbv of NO_y on average). This distribution matches the global seasonal variations of NO_y in the UT (Thomas et al., 2014). Only five LSPs (not detailed here because not statistically significant) are detected in winter, which is the season with the minimum lightning activity in the northern hemisphere.

The main findings of this study based on the entire MOZAIC data base are the following:

- (1) 74% of the LSPs are observed downwind of the lightning activity occurring over North America, i.e. the transatlantic LSPs, leading to a negative (positive) west to east zonal gradient of NO_y (O₃) of -0.4 ($+18$) ppbv in spring, -0.6 ($+14$) ppbv in summer and -0.3 ($+7$) ppbv in autumn. Higher NO_y values are measured close to emissions and lower values are measured eastward after dilution. As NO_y is chemically conservative in the UT after injection through convection, the zonal gradient can be explained by

mixing of the plumes with background air. On the contrary, the O₃ gradient will be associated with both mixing of background air and photochemical production during transport. The origin of those plumes is attributed to maximum frequency of WCBs and cyclones in the northern hemisphere. The seasonal and regional variability of LSPs distributions is then driven by the seasonal variability of lightning activity and by the typical long range transport pathway between North America and Europe, with vertical transport in the western part of the Atlantic, eastward advection in the Atlantic UT before a possible subsidence over Europe.

- (2) 18% of the lightning-related LSPs are observed over Europe associated with continental European convection and maritime Mediterranean convection.
- (3) 8% of the LSPs are observed over Africa, mainly, associated with the continental convective activity of the ITCZ.

Such estimates improve our knowledge on LNO_x emissions by filling in information gaps, i.e. NO_y distributions influenced by lightning activity. Such estimates are important also for the evaluation of three dimensional simulations of NO_y and O₃ transported by LSPs. Modelling studies suggest that most of the UT O₃ is driven by LNO_x emissions directly injected in the UT where there is a larger NO_x lifetime with respect to oxidation, leading to a potentially higher O₃ production efficiency than in the LT (Jacob et al., 1996; Sauvage et al., 2007a, b; Cooper et al., 2011).

Further modelling studies will investigate the impact of such LSPs over the chemistry of the atmosphere downwind of emissions, and especially over Europe where subsidence can bring such air masses to lower levels of the atmosphere and may end up impacting air quality.

Finally, the present study demonstrates the strength of MOZAIC to provide unique sampling of the atmosphere in data sparse regions. The successor programme IAGOS (<http://www.iagos.org>), unlike the previous MOZAIC programme, allows the NO_x measurement, which is already working on board one aircraft. The NO_x measurement will offer the possibility to document more LSPs and quantify more precisely their dependence to the properties of the lightning activity which will be derived from the up-coming geostationary MTG (Meteosat Third Generation) and GOES-R (Geostationary Operational Environmental Satellites) lightning detection missions.

6. Acknowledgements

This work has been funded by INSU-CNRS and DFG in the frame of the bilateral project Integrated analysis of

long-range pollution transport to mid- and high-latitudes over Europe using model simulations, satellite observations, and aircraft measurements (INTAS). The authors acknowledge the strong support of the European Commission for the support to the MOZAIC project (1994–2003) and the preparatory phase of IAGOS (2005–2012), Airbus, and the Airlines (Lufthansa, Air-France, Austrian, Air Namibia, Cathay Pacific and China Airlines so far) for carrying the MOZAIC or IAGOS equipment and for performing the maintenance since 1994. MOZAIC is presently funded by INSU-CNRS (France), Météo-France, CNES, Université Paul Sabatier (Toulouse, France) and Research Center Jülich (FZJ, Jülich, Germany). The MOZAIC-IAGOS data are available via <http://www.pole-ether.fr> thanks to the support ETHER, French data centre service. Geostationary satellite data were provided by Météo France SATMOS data centre. TRMM Microwave Imager (TMI) data were downloaded from the TRMM dataserver. LIS datafiles were retrieved from the NASA LIS dataserver. SSMI observations were downloaded from the GHRC data centre. We are grateful to Dr. Carlo Morales (Universidade de Sao Paulo) and Dr. Alec Bennett (UK Met Office) for providing ZEUS and ATDnet lightning data during the early stage of the study. We also acknowledge Nick Demetriades for his help with the NLDN data and Jeremy Vouzelaud for his contribution in the early stage of the study. Finally, we would like to thank the Anonymous Reviewers for their careful reading of the manuscript and their constructive suggestions.

References

- Allen, D. J., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Thompson, A. M. and Kondo, Y. 2000. A 3-D NO_y simulation during SONEX using a stretched-grid chemical transport model. *J. Geophys. Res.* **105**, 3851–3876.
- Bertram, T. H., Heckel, A., Richter, A., Burrows, J. P. and Cohen, R. C. 2005. Satellite measurements of daily variations in soil NO_x emissions. *Geophys. Res. Lett.* **32**(24), L24812. DOI: 10.1029/2005L024640.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crouse, J. D., Kwan, A. J. and co-authors. 2007. Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere. *Science*. **315**, 816–820. DOI: 10.1126/science.1134548.
- Brioude, J., Cammas, J.-P. and Cooper, O. R. 2006. Stratosphere-troposphere exchange in a summertime extratropical low: analysis. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 2337–2353.
- Brioude, J., Cammas, J.-P., Cooper, O. R. and Nédélec, P. 2008. Characterization of the composition, structure, and seasonal variation of the mixing layer above the extratropical tropopause as revealed by MOZAIC measurements. *J. Geophys. Res.* **113**, D00B01. DOI: 10.1029/2007JD009184.
- Brunner, D., Staehelin, J. and Jeker, D. 1998. Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone. *Science*. **282**, 1305–1309. DOI: 10.1126/science.282.5392.1305.
- Cecil, D. J. 2009. Passive microwave brightness temperature as proxies for hailstorms. *J. Appl. Meteor. Clim.* **50**, 233–240.
- Christian, H. J., Blakeslee, R. J., Boccippio, D. J., Boeck, W. L., Buechler, D. E. and co-authors. 2003. Global frequency and distribution of lightning as observed from space by the Optical Transient Detector. *J. Geophys. Res.* **108**(D1), 4005. DOI: 10.1029/2002JD002347.
- Cooper, M., Martin, R. V., Sauvage, B., Boone, C. D., Walker, K. A. and co-authors. 2011. Evaluation of ACE-FTS and OSIRIS Satellite retrievals of ozone and nitric acid in the tropical upper troposphere: application to ozone production efficiency. *J. Geophys. Res.* **116**, D12306. DOI: 10.1029/2010JD015056.
- Cooper, O. R., Eckhardt, S., Crawford, J. H., Brown, C. C., Cohen, R. C. and co-authors. 2009. Summertime buildup and decay of lightning NO_x and aged thunderstorm outflow above North America. *J. Geophys. Res.* **114**, D01101.
- Cooper, O. R., Stohl, A., Trainer, M., Thompson, A. M., Witte, J. C. and co-authors. 2006. Large upper tropospheric ozone enhancements above midlatitude North America during summer: in situ evidence from the IONS and MOZAIC ozone measurement network. *J. Geophys. Res.* **111**, D24S05.
- Crutzen, P. J. 1973. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. *Pure Appl. Geophys.* **106–108**, 1385–1399.
- Cummins, K. L. and Murphy, M. J. 2009. An overview of lightning locating systems: history, techniques, and data uses, with an in-depth look at the US NLDN. *IEEE Trans. Elec. Compa.* **51**, 499–518. DOI: 10.1109/TEMC.2009.2023450.
- DeCaria, A. J., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Scala, J. R., Stith, J. L. and co-authors. 2000. A cloud-scale model study of lightning-generated NO_x in an individual thunderstorm during STERAO-A. *J. Geophys. Res.* **105**(D9), 11601–11616. DOI: 10.1029/2000JD900033.
- Defer, E., Lagouvardos, K. and Kotroni, V. 2005. Lightning activity in the eastern Mediterranean region. *J. Geophys. Res.* **110**(D24), D24210. DOI: 10.1029/2004JD005710.
- De Rooy, W. C., Bechtold, P., Fröhlich, K., Hohenegger, C., Jonker, H. and co-authors. 2013. Entrainment and detrainment in cumulus convection: an overview. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **139**(670), 1–19. DOI: 10.1002/qj.1959.
- Dye, J. E., Ridley, B. A., Skamarock, W., Barth, M., Venticinque, M. and co-authors. 2000. An overview of the Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment with results for the July 10, 1996 storm. *J. Geophys. Res.* **105**(D8), 10023–10045. DOI: 10.1029/1999JD901116.
- Emanuel, K. A. and Zivkovic-Rothman, M. 1999. Development and evaluation of a convection scheme for use in climate models. *J. Atmos. Sci.* **56**, 1766–1782. DOI: 10.1175/1520-0469(1999)056<1766:DAEOAC>2.0.CO;2.
- Emmons, L. K., Carroll, M. A., Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Atherton, C. and co-authors. 1997. Climatologies of NO_x and NO_y: a comparison of data and models. *Atmos. Environ.* **31**, 1851–1904. DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00334-2.

- Eckhardt, S., Stohl, A., Wernli, H., James, P., Forster, C. and co-authors. 2004. A 15-year climatology of warm conveyor belts. *J. Clim.* **17**, 218–237. DOI: 10.1175/1520-0442(2004)017<0218:AYCOWC>2.0.CO;2.
- Folkins, I., Bernath, P., Boone, C., Donner, L. J., Eldering, A. and co-authors. 2006. Testing convective parameterizations with tropical measurements of HNO₃, CO, H₂O, and O₃: implications for the water vapor budget. *J. Geophys. Res.* **111**(D23), L16802. DOI: 10.1029/2006JD007325.
- Grewe, V. 2007. Impact of climate variability on tropospheric ozone. *Sci. Total. Environ.* **374**, 167–181. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.032.
- Hauf, T., Schulte, P., Alheit, R. and Schlager, H. 1995. Rapid vertical trace gas-transport by an isolated midlatitude thunderstorm. *J. Geophys. Res. Atmos.* **100**(D11), 22957–22970. DOI: 10.1029/95JD02324.
- Hauglustaine, D., Emmons, L., Newchurch, M., Brasseur, G., Takao, T. and co-authors. 2001. On the role of lightning NO_x in the formation tropospheric ozone plumes: a global model perspective. *J. Atmos. Chem.* **38**, 277–294. DOI: 10.1023/A:1006452309388.
- Helten, M., Smit, H. G. J., Strater, W., Kley, D., Nédélec, P. and co-authors. 1998. Calibration and performance of automatic compact instrumentation for the measurement of relative humidity from passenger aircraft. *J. Geophys. Chem.* **103**(D19), 25643–25652. DOI: 10.1029/98JD00536.
- Hoor, P., Fischer, H., Lange, L., Lelieveld, J. and Brunner, D. 2002. Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O₃ correlation from in situ measurements. *J. Geophys. Chem.* **107**, D5–6. DOI: 10.1029/2000JD000289.
- Hoskins, B. J., Mc Intyre, M. E. and Robertson, A. W. 1985. On the use and significance of isentropic potential vorticity maps. *Q. J. Roy Meteorol. Soc.* **111**, 470, 877–946. DOI: 10.1256/smsqj.47001.
- Hudman, R. C., Jacob, D. J., Turquety, S., Leibensperger, E. M., Murray, L. T. and co-authors. 2007. Surface and lightning sources of nitrogen oxides over the United States: magnitudes, chemical evolution, and outflow. *J. Geophys. Res.* **112**, D12S05. DOI: 10.1029/2006JD007912.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Lichtenstern, M., Roiger, A., Stock, P. and co-authors. 2009. NO_x production by lightning in Hector: first airborne measurements during SCOUT-O3/ACTIVE. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 8377–8412.
- Huntrieser, H., Schumann, U., Schlager, H., Höller, H., Giez, A. and co-authors. 2008. Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROCCINOX: implications for NO_x production. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 921–953.
- Jacob, D. J., Heikes, B. G., Fan, S. M., Logan, J. A., Mauzerall, D. L. and co-authors. 1996. Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: a photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin. *J. Geophys. Res.* **101**(D19), 24235–24250.
- Jeker, D. P., Pfister, L., Thompson, A. M., Brunner, D., Boccippio, D. J. and co-authors. 2000. Measurements of nitrogen oxides at the tropopause: attribution to convection and correlation with lightning. *J. Geophys. Res.* **105**, 3679–3700.
- Keim, C., Liu, G. Y., Blom, C. E., Fischer, H., Gulde, T. and co-authors. 2008. Vertical profile of peroxyacetyl nitrate (PAN) from MIPAS-STR measurements over Brazil in February 2005 and its contribution to tropical UT NO_y partitioning. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 4891–4902.
- Koike, M., Kondo, Y., Kita, K., Nishi, N., Liu, S. C. and co-authors. 2003. Reactive nitrogen over the tropical western Pacific: influence from lightning and biomass burning during BIBLE A. *J. Geophys. Res.* **108**, 8403. DOI: 10.1029/2001JD000823.
- Kraabool, A. G., Bernsten, T. K., Sundet, J. K. and Stordal, F. 2002. Impacts of NO_x emissions from subsonic aircraft in a global three-dimensional chemistry transport model including plume processes. *J. Geophys. Res.* **107**(D22), 4655. DOI: 10.1029/2001JD001019.
- Labrador, L., Vaughan, G., Heyes, W., Waddicor, D., Volz-Thomas, A. and co-authors. 2009. Lightning-produced NO_x during the Northern Australian monsoon; results from the ACTIVE campaign. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 7419–7429. DOI: 10.5194/acp-9-7419-2009.
- Lange, L., Hoor, P., Helas, G., Fischer, H., Brunner, D. and co-authors. 2001. Detection of lightning-produced NO in the midlatitude upper troposphere during STREAM 1998. *J. Geophys. Res.* **106**, 27777–27785. DOI: 10.1029/2001JD900210.
- Liu, C., Cecil, D. and Zipser, E. J. 2011. Relationships between flash rates and passive microwave brightness temperatures at 85 and 37 GHz over the tropics and subtropics. *J. Geophys. Res.* **116**, D23108. DOI: 10.1029/2011JD016463.
- Liu, S. C., Kley, D., McFarland, M., Mahlman, J. D. and Levy, H. 1980. On the origin of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* **85**, 7546–7552.
- Liu, S. C., Yu, H., Wang, Y., Davis, D. D., Kondo, Y. and co-authors. 1999. Sources of reactive nitrogen in the upper troposphere during SONEX. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 2441–2444.
- Marengo, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M. and co-authors. 1998. Measurement of ozone and water vapour by Airbus in-service aircraft: the MOZAIC airborne program, an overview. *J. Geophys. Res.* **103**(D19), 25631–25642.
- Martin, R. V., Sauvage, B., Folkins, I., Sioris, C. E., Boone, C. and co-authors. 2007. Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning. *J. Geophys. Res.* **112**, D09309. DOI: 10.1029/2006JD007831.
- Martin, R. V., Sioris, C. E., Chance, K., Ryerson, T. B., Bertram, T. H. and co-authors. 2006. Evaluation of space-based constraints on global nitrogen oxide emissions with regional aircraft measurements over and downwind of eastern North America. *J. Geophys. Res.* **111**(D15), D15308. DOI: 10.1029/2005JD006680.
- Mickley, L. J., Jacob, D. J., Field, B. D. and Rind, D. 2004. Climate response to the increase in tropospheric ozone since preindustrial times: a comparison between ozone and equivalent CO₂ forcings. *J. Geophys. Res.* **109**, D05106. DOI: 10.1029/2003JD003653.
- Nédélec, P., Cammas, J. P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M. and co-authors. 2003. An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific

- results of the MOZAIC III programme. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 1551–1564.
- Neuman, J. A., Gao, R. S., Fahey, D. W., Holecek, J. C., Ridley, B. A. and co-authors. 2001. In situ measurements of HNO₃, NO_y, NO, and O₃ in the lower stratosphere and upper troposphere. *Atmos. Environ.* **35**, 5789–5797.
- Olivier, J. G. J. and Berdowski, J. J. M. 2001. Global emissions sources and sinks. In: *The Climate System* (eds. J. Berdowski, R. Guicherit, and B. J. Heij), A. A. Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands, pp. 33–78.
- Ott, L. E., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Huntrieser, H. and Schumann, U. 2007. Effects of lightning NO_x production during the 21 July European Lightning Nitrogen Oxides Project storm studied with a three-dimensional cloud-scale chemical transport model. *J. Geophys. Res.* **112**(D5), D05307. DOI: 10.1029/2006JD007365.
- Pätz, H.-W., Volz-Thomas, A., Hegglin, M. I., Brunner, D., Fischer, H. and co-authors. 2006. In-situ comparison of the NO_y instruments flown in MOZAIC and SPURT. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 2401–2410.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Dickerson, R. R., Luke, W. T., McNamara, D. P. and co-authors. 1990. Model calculations of tropospheric ozone production potential following observed convective events. *J. Geophys. Res.* **95**, 14049–14062.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W.-K., Dickerson, R. R. and co-authors. 1992b. Free tropospheric ozone production following entrainment of urban plumes into deep convection. *J. Geophys. Res.* **97**, 17985–18000.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W.-K. and Simpson, J. 1992a. Ozone production potential following convective redistribution of biomass burning emissions. *J. Atmos. Chem.* **14**, 297–313.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y., Tao, W.-K., McNamara, D. P. and co-authors. 1996. Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE-A. *J. Geophys. Res.* **101**, 23993–24012.
- Real, E., Law, K. S., Schlager, H., Roiger, A., Huntrieser, H. and co-authors. 2008. Lagrangian analysis of low altitude anthropogenic plume processing across the North Atlantic. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 7737–7754.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A. and Liu, X. 2007a. Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum. *J. Geophys. Res.* **112**, D11309. DOI: 10.1029/2006JD008008.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Liu, X., Chance, K. and co-authors. 2007b. Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 815–838.
- Schumann, U. 1997. The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes – results from the AERONOX project. *Atmos. Environ.* **31**, 1723–1733.
- Schumann, U., Baehr, J. and Schlager, H. 2004. Ozone and ozone precursors influenced by tropical convection over South America. *Proceedings Quadriennial Ozone Symposium*, Kos, Greece, vol. I, pp. 283–284.
- Schumann, U. and Huntrieser, H. 2007. The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 3823–3907.
- Singh, H. B., Brune, W. H., Crawford, J. H., Jacob, D. J. and Russel, P. B. 2006. Overview of the summer 2004 Intercontinental Chemical Transport Experiment-North America (INTEX-A). *J. Geophys. Res.* **111**, D24S01. DOI: 10.1029/2006JD007905.
- Singh, H. B., Thompson, A. M. and Schlager, H. 1999. The 1997 SONEX aircraft campaign and coordinated POLINAT-2 activity: overview and accomplishments. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 3053–3056.
- Singh, H. B., Salas, L., Herlth, D., Kolyer, R., Czech, E. and co-authors. 2007. Reactive nitrogen distribution and partitioning in the North American troposphere and lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res.* **112**, D12S04. DOI: 10.1029/2006JD007664.
- Sioris, C. E., McLinden, C. A., Martin, R. V., Sauvage, B., Haley, C. S. and co-authors. 2007. Vertical profiles of lightning-produced NO₂ enhancements in the upper troposphere observed by OSIRIS. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 4281–4294.
- Skamarock, W. C., Dye, J. E., Defer, E., Barth, M. C., Stith, J. L. and co-authors. 2003. Observational- and modeling-based budget of lightning-produced NO_x in a continental thunderstorm. *J. Geophys. Res.* **108**(D10), 4305. DOI: 10.1029/2002JD002163.
- Smit, H. G. J., Volz-Thomas, A., Helten, M., Paetz, W. and Kley, D. 2008. An in-flight calibration method for near-real-time humidity measurements with the airborne MOZAIC sensor. *J. Atmos. Ocean. Tech.* **25**, 656–666.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N. and co-authors. 2002. A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements. *Atmos. Environ.* **36**, 4635–4648. ISSN 1352–2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00416-8.
- Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Spichtinger, N., Huntrieser, H. and co-authors. 2003. A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements. *J. Geophys. Res.* **108**(D12), 4370. DOI: 10.1029/2002JD002862.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P. and Wotawa, G. 2005. Technical note: the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 2461–2474.
- Stohl, A. and Thomson, D. J. 1999. A density correction for Lagrangian particle dispersion models. *Boundary Layer Meteorol.* **90**, 155–167.
- Talbot, R. W., Dibb, J. E., Scheuer, E. M., Kondo, Y., Koike, M. and co-authors. 1999. Reactive nitrogen budget during the NASA SONEX mission. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 3057–3060. DOI: 10.1029/1999GL900589.
- Thakur, A. N., Singh, H. B., Mariani, P., Chen, Y., Wang, Y. and co-authors. 1999. Distribution of reactive nitrogen species in the remote free troposphere: data and model comparisons. *Atmos. Environ.* **33**, 1403–1422. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00281-7.
- Thomas, K. and co-authors. 2014. Climatology of NO_y in the troposphere and UTLS from measurements made in MOZAIC, MOZAIC-IAGOS 20th Anniversary Symposium Special Issue. *Tellus B*.
- Thompson, A. M. 1992. The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future gradients. *Science*. **256**, 1157–1165. DOI: 10.1126/science.256.5060.1157.

- Thompson, A. M., Singh, H. B. and Schlager, H. 2000. Introduction to special section: SONEX (Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxides Experiment) and POLINAT (Pollution in North Atlantic Tracks). *J. Geophys. Res.* **105**, 3595–3603.
- Thompson, A. M., Sparling, L. C., Kondo, Y., Anderson, B. E., Gregory, G. L. and co-authors. 1999. Perspectives on NO, NO_y and fine aerosol sources and variability during SONEX. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 3073–3076.
- Thouret, V., Cammas, J.-P., Sauvage, B., Athier, G., Zbinden, R. and co-authors. 2006. Tropopause referenced ozone climatology and inter-annual variability (1994–2003) from the MOZAIC programme. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1033–1051.
- Thouret, V., Marenco, A., Logan, J. A., Nédélec, P. and Grouhel, C. 1998. Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations. *J. Geophys. Res.* **103(D19)**, 25695–25720.
- Volz-Thomas, A., Berg, M., Heil, T., Houben, N., Lerner, A. and co-authors. 2005. Measurements of total odd nitrogen (NO_y) aboard MOZAIC in-service aircraft: instrument design, operation and performance. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 583–595.
- Wang, Y., Liu, S. C., Anderson, B. E., Kondo, Y., Gregory, G. L. and co-authors. 2000. Evidence of convection as a dominant source of condensation nuclei in the northern midlatitude upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 369–372.
- Wespes, C., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Santee, M. L., Martin, R. V. and co-authors. 2009. Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 7949–7962.
- Worden, H. M., Deeter, M. N., Edwards, D. P., Gille, J. C., Drummond, J. R. and co-authors. 2010. Observations of near-surface carbon monoxide from space using MOPITT multi-spectral retrievals. *J. Geophys. Res.* **115**, D18314. DOI: 10.1029/2010JD014242.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., van Velthoven, P. F. J. and Slemr, F. 2000. Distributions of NO, NO_x, and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28 degrees and 61 degrees N during POLINAT 2. *J. Geophys. Res.* **105(D3)**, 3653–3664. DOI: 10.1029/1999JD900870.

3.4 Conclusion

Cette analyse rend compte des fortes anomalies de NO_y associées aux LSPs issus des émissions d'éclairs (généralement un rapport de mélange supérieur de 0,5 ppbv en comparaison aux panaches d'une taille inférieure à 300 km). Les principaux résultats montrent que 74 % des LSPs observés par MOZAIC sont issus des émissions d'éclairs au-dessus de l'Amérique du Nord et sont transportés au niveau du corridor Atlantique jusqu'en Europe. L'évolution chimique de ces panaches est caractérisée par une diminution et une augmentation du rapport de mélange des NO_y et de O_3 , respectivement, au cours du transport intercontinental. De plus, 18 % des LSPs influencés par les émissions LNO_x sont observés en Europe et associés à la convection sur le continent européen et sur le bassin méditerranéen. Enfin, 8 % de ces panaches sont identifiés en Afrique et sont liés à l'activité convective de la zone de convergence inter-tropicale (Figure 3.1).

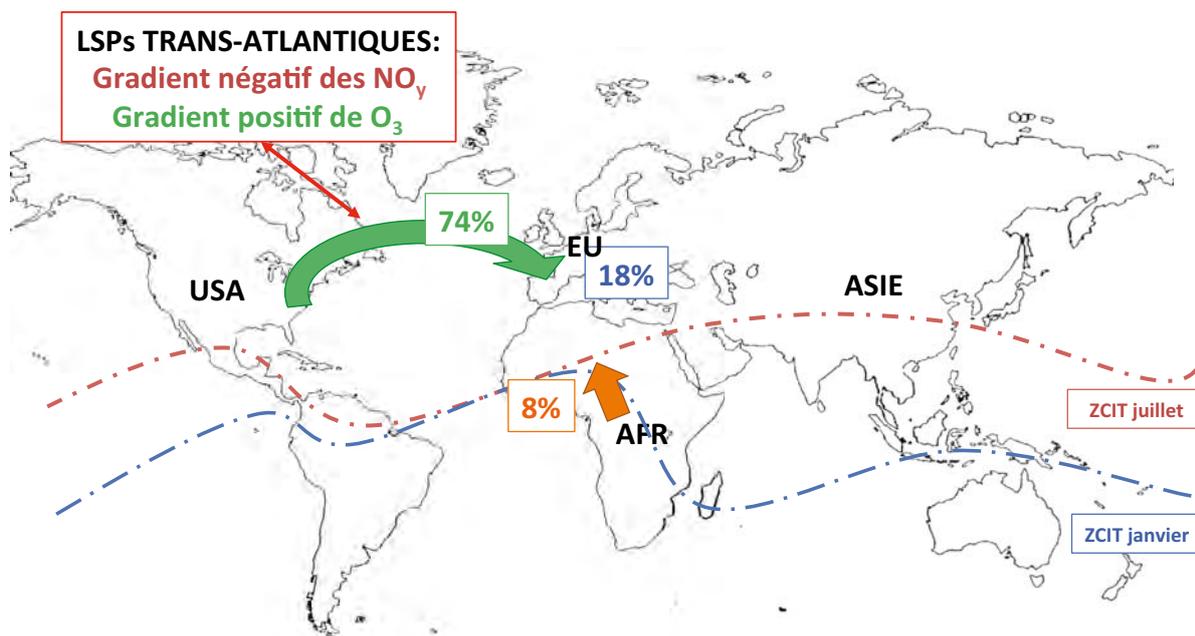


FIGURE 3.1 – Schéma résumant la répartition géographique des LSPs observés avec MOZAIC

De tels résultats améliorent nos connaissances sur les émissions LNO_x en apportant davantage d'informations sur les distributions des espèces azotées influencées par les émissions d'éclairs. Aussi, les panaches LNO_x ne sont pas représentés dans les modèles globaux. Ces premiers résultats caractérisant à l'échelle globale les masses d'air influencées par les éclairs sont

donc d'une réelle importance dans l'évaluation des CTMs à reproduire les espèces azotées et l'ozone transportés par les LSPs.

La suite de ce manuscrit est consacrée à l'amélioration de la représentation de la chimie associée aux émissions LNO_x par les CTMs à travers une paramétrisation de panache. L'un des principaux objectifs de cette approche est de justifier ces anomalies d'espèces azotées observées et associées aux LSPs et considérer leurs effets sur les distributions globales des NO_x et de O_3 , toujours dans l'intention de représenter l'ozone de façon plus réaliste à partir d'un calcul plus exact des processus impliqués dans son évolution par les modèles.

Chapitre 4

Modélisation des panaches d'oxydes d'azote issus des émissions d'éclairs dans le modèle global 3-D GEOS-Chem

Plan du chapitre

4.1	Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs	97
4.1.1	Formulation physique du panache	98
4.1.2	Chimie de panache des oxydes d'azote et de l'ozone	99
4.2	Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x	106
4.2.1	Propriétés dynamiques de l'atmosphère (D_h)	107
4.2.1.1	Observations des évènements turbulents associés aux sys- tèmes convectifs	107
4.2.1.2	Modélisation méso-échelle de la turbulence dans une cellule convective idéalisée	109
4.2.2	Le rapport de mélange critique d'oxydes d'azote dans le panache (r_l) .	113
4.2.3	Temps de vie du panache (τ)	116
4.2.4	Constante de réaction efficace dans le panache (K_{eff})	120
4.2.5	Fractions de conversion des oxydes d'azote en acide nitrique (β_1 et β_2)	122
4.3	Conclusion	129

4.1. Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

Les émissions LNO_x ont un impact certain sur la distribution de l'ozone en agissant directement sur l'efficacité de production de ce dernier (OPE) dans la haute troposphère. Effectivement, les travaux de Sauvage et al., (2007) suggèrent que l'OPE induit par les éclairs aux tropiques (32 mol/mol) est largement supérieure à celle associée aux autres sources naturelles de NO_x (sol : 14 mol/mol, feu de biomasse : 10 mol/mol, et combustibles fossiles : 13 mol/mol). En outre, l'étude présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit montre un impact significatif des LSPs de NO_y influencés par les émissions d'éclairs et observés aux moyennes latitudes sur les distributions des espèces azotées et de l'ozone. En ce sens, les émissions LNO_x sont déterminantes dans l'évolution de la qualité de l'air et du climat. La chimie sous-maille associée aux émissions LNO_x n'est pas considérée dans les modèles globaux de chimie transport et nécessite d'être paramétrée dans le but (i) de représenter fidèlement la chimie associée aux émissions LNO_x dans la maille des modèles, (ii) de fournir une estimation des bilans des espèces azotées et de l'ozone plus réaliste à grande échelle et (iii) d'envisager de nouveaux axes de recherche en vue d'améliorer les autres sources d'incertitudes associées aux émissions par les éclairs. Ce chapitre est consacré à la présentation de l'approche de chimie sous-maille pour les émissions d'éclairs de NO_x utilisée dans ce travail et à l'estimation de ces paramètres.

4.1 Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

La paramétrisation de panache détaillée dans ce chapitre est basée sur une approche précédemment développée pour les émissions d'espèces azotées par le trafic aérien dans le modèle global LMDz-INCA (Cariolle et al., 2009). Cette dernière utilise la méthode "Effective Reaction Rate" (ERR, présentée dans le chapitre 1), assurant la conservation de la masse des espèces dans le modèle. Cette paramétrisation est la seule qui considère l'existence et l'évolution d'un panache associé aux émissions locales de NO_x permettant le transport à grande échelle des effets de la chimie non-linéaire qui se produit à une échelle plus petite que celle de la maille du modèle. Or, les émissions LNO_x sont le plus souvent associées à un processus sous-maille (notamment dans le cas des cellules convectives isolées de méso-échelle) transportées par les vent forts dans la haute troposphère sous la forme de panaches hautement concentrés pouvant parfois atteindre plus de 300 km d'extension horizontale (Gressent et al., 2014). De fait, il est pertinent d'ajuster cette paramétrisation de panache de NO_x aux émissions d'éclairs jusqu'alors instantanément

dilués dans la maille des modèles. Pour cette étude, l'implémentation de cette paramétrisation est réalisée dans le modèle 3-D GEOS-Chem.

4.1.1 Formulation physique du panache

La paramétrisation de panache nécessite l'ajout d'un nouveau traceur passif dans le modèle dans le but de "suivre" la fraction de NO_x émise par les éclairs. Spécifiquement, la distribution de ce traceur est directement déterminée par celle des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs puisque seul le NO est émis de façon directe lors de la décharge. Le traceur LNO_x est soumis au transport de grande échelle (advection) et permet de suivre globalement le panache très concentré en oxydes d'azote (rapport de mélange très supérieur à la concentration de fond atmosphérique ~ 40 ppt). La chimie sous-maille, ayant lieu dans le panache, est considérée comme étant significative quand le rapport de mélange de NO_x dans le panache est supérieur à une valeur critique, notée r_l (introduite dans le chapitre 1, section 2). Ensuite, le panache LNO_x est caractérisé par un temps de vie (τ) qui est le temps d'évolution du traceur simplifié par une décroissance exponentielle. Cela correspond à une échelle de temps d'échange entre le panache de NO_x issus des émissions d'éclairs et les NO_x de l'atmosphère de fond. L'équation de continuité pour l'évolution du traceur LNO_x dans le modèle est détaillée par l'équation 4.1.

$$\frac{\partial \overline{r_{LNO_x}}}{\partial t} + \langle F_{LNO_x} \rangle = I - \frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} \quad (4.1)$$

où $\overline{r_{LNO_x}}$ est le rapport de mélange du traceur (en ppb) associé aux émissions d'oxydes d'azote par les éclairs (noter que par la suite, toutes les grandeurs exprimées avec une barre horizontale sont moyennées dans la maille du modèle), $F_{LNO_x} \equiv \nabla \cdot (\overline{r_{LNO_x}} \mathbf{u}) + \nabla \cdot (D_t \nabla \overline{r_{LNO_x}})$ et correspond à la divergence des flux associés au transport de grande échelle du traceur (advection et diffusion turbulente, en $molécules \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), I est le taux d'injection des NO_x (s^{-1}) et τ est le temps de vie du panache (en secondes).

Le calcul de τ requiert l'estimation de la fraction massique des NO_x émis par les éclairs et composant la fraction non diluée du panache associée à un rapport de mélange des NO_x au-dessus du seuil r_l . En d'autres termes, les bords du panache sont définis par la valeur critique r_l qui est fonction des conditions atmosphériques différentes le jour et la nuit. La masse de NO_x ,

4.1. Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

$M(t)$, décroît de exponentiellement et de manière monotone jusqu'au temps $t = T_l$ pour lequel le rapport de mélange du traceur est en tout endroit inférieur au seuil r_l . Le temps de vie du panache est obtenu par une fonction exponentielle et est associé à la masse du panache tel que c'est explicité par les équations 4.2 et 4.3.

$$M(t) = \int_{V_p} \rho r_p dV \quad (4.2)$$

$$\tau = \int_{t_0=0}^{+\infty} \exp(-t/\tau) dt = \frac{1}{M(t_0)} \int_{t_0=0}^{T_l} M(t) dt \quad (4.3)$$

où V_p est le volume du panache, ρ est la densité de l'air, r_p est le rapport de mélange de NO_x dans le panache (en ppb) et T_l est le temps pour lequel le rapport de mélange r_p est partout inférieur à la valeur critique r_l . Le calcul du temps de vie du panache par le biais des simulations de dispersion de panache simple dépend donc (i) de l'injection locale de NO_x , (ii) de la valeur r_l , et (iii) des propriétés de dispersion de l'atmosphère (associées à un coefficient de diffusion horizontale, D_h). Cette estimation est détaillée dans la section 4.2.1.

4.1.2 Chimie de panache des oxydes d'azote et de l'ozone

D'après le traceur LNO_x et le temps de vie du panache définis dans la section 4.1.1, l'équation de continuité des NO_x émis sous la forme d'un panache et ensuite restitués dans la maille du modèle à grande échelle est déduit comme explicité par l'équation 4.4.

$$\frac{\partial \overline{r_{NO_x}}}{\partial t} + \langle F_{NO_x} \rangle = + \frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} + L_{ss} \quad (4.4)$$

où $\overline{r_{NO_x}}$ est le rapport de mélange de NO_x (en ppb) dans la maille du modèle, α_{NO_x} est le rapport de masse moléculaire entre l'air et les NO_x , EI_{NO_x} représente l'indice d'émissions des NO_x (en g/kg) et L_{ss} sont les sources et les puits de NO_x (émissions anthropiques et naturelles, photochimie, conversion en espèce réservoirs, transport) dans la maille (en $molécules \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

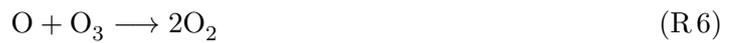
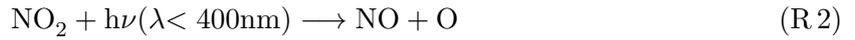
L'augmentation des concentrations en oxydes d'azote dans la haute troposphère mène à une production d'ozone du fait de la réaction de NO avec le peroxyde (HO_2), le CH_3O_2 , ou les radicaux RO_2 issus de l'oxydation par le radical hydroxyle (OH) tel que c'est détaillé dans le

chapitre 1, sections 1.1 et 1.2 et repris ici par la réaction $R1$.



Ainsi, les émissions de NO_x comme celles liées aux éclairs entraînent une production plus efficace de l’ozone à grande échelle (32 mol/mol, Sauvage et al., 2007).

Dans le cas d’une forte injection d’oxydes d’azote par les éclairs, le rapport de mélange des NO_x (~ 40 ppt en atmosphère non polluée) devient du même ordre de grandeur (~ 10 ppb, d’après les mesures in-situ) que celui de l’ozone environnant (60 ± 24 ppb) (Jaéglé et al., 1998). Dans cette situation, l’évolution de l’ozone dans le panache est décrite par les réactions $R2$ à $R6$ (en rappel au chapitre 1, section 1.1).



De plus, les équations de conservation de chacune des espèces relatives à ces réactions permettent d’en déduire le bilan de la somme des concentrations comme explicité par les équations 4.5 à 4.7 (Cariolle et al., 2009).

$$\frac{d(\text{O} + \text{O}_3)}{dt} = +k_2 \cdot \text{NO}_2 - k_3 \cdot \text{NO} \cdot \text{O}_3 - k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 - 2 \cdot k_6 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{O} \quad (4.5)$$

$$\frac{d(\text{O} + \text{O}_3 + \text{NO}_2)}{dt} = -2 \cdot k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 - 2 \cdot k_6 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{O} \quad (4.6)$$

$$\frac{d(\text{NO} + \text{NO}_2)}{dt} = 0 \quad (4.7)$$

où k_i correspond aux constantes de vitesse des réactions R_i .

4.1. Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

D'après les équations 4.5 à 4.7, deux régimes chimiques contrôlent la chimie pendant la journée dans un panache très fortement concentré en NO_x . Le premier régime (régime *I*) correspond au rapide équilibre entre le NO , le NO_2 et l' O_3 (réactions *R2*, *R3* et *R4*). Par cet équilibre, l'ozone est stocké sous forme de NO_2 et peut être régénéré après la dilution du panache en fonction de l'équilibre $\overline{NO}/\overline{NO_2}$ de l'atmosphère de fond à l'échelle globale. Ce premier régime est représenté dans l'équation 4.8 résumant le bilan de l'ozone de grande échelle .

$$\frac{\partial \overline{r_{O_3}}}{\partial t} + \langle F_{O_3} \rangle = -\frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} \alpha_{NO_x} E I_{NO_x} \left(\frac{\overline{NO_2}}{\overline{NO_x}} - E \right) \delta + L_{ss} \quad (4.8)$$

où $\overline{r_{O_3}}$ est le rapport de mélange de O_3 (en ppb) dans la maille du modèle, E est le rapport $\frac{\overline{NO_2}}{\overline{NO_x}}$ dans les émissions initiales, δ est égal à 1 pendant la journée et fixé à 0 en situation nocturne et L_{ss} sont les sources et les puits de O_3 (production par photochimie, transport depuis la stratosphère, dépôt au sol, photolyse, destruction photochimique) dans la maille (en $molécules \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

Ensuite, le second régime chimique (régime *II*) est principalement caractérisé par les réactions *R5* et *R6*. Les interactions chimiques non-linéaires (Lin et al., 1988) entre les NO_x et O_3 se produisent selon des taux de réactions qui diffèrent de ceux de l'atmosphère de fond. C'est en ce sens que l'utilisation de la méthode ERR semble tout à fait appropriée. Ainsi, une constante de réaction efficace (K_{eff}) associée à la production ou à la destruction des O_x ($O_x \equiv NO_2 + O_3$, "Odd oxygens") dans le panache a été ajoutée. L'expression générale de K_{eff} est présentée par l'équation 4.9.

$$K_{eff} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} (\int_{V_p} K r_{NO_x}^P r_{O_3}^P dV_p) dt}{\overline{r_{O_3}} \int_{t_0}^{t_1} (\int_{V_p} r_{NO_x}^P dV_p) dt} \quad (4.9)$$

où $r_{NO_x}^P$ et $r_{O_3}^P$ sont les concentrations des oxydes d'azote et de l'ozone dans le panache, respectivement, et K est le taux de réaction NO_x-O_3 dans le panache.

L'étude des réactions chimiques associées aux régimes chimiques *I* et *II* montre que les concentrations en ozone sont très largement supérieures à celle de l'oxygène atomique et que $k_5 \cdot NO_2$ est plus efficace que $k_6 \cdot O_3$. L'équation 4.6 est donc simplifiée pour donner l'équation

4.10.

$$\frac{d(O_3 + NO_2)}{dt} = -2 \cdot k_5 \cdot O \cdot NO_2 \quad (4.10)$$

La formulation de K_{eff} devient alors celle de l'équation 4.11.

$$K_{eff} = \frac{2(\int^T k_5 O \cdot NO_2 dt)}{(NO_x \int^T O_x dt)} \quad (4.11)$$

Le calcul de K_{eff} d'après l'équation 4.11 est détaillé dans la section 4.2.4. Enfin, en considérant les deux régimes chimiques associés à la chimie sous-maille de panache, le bilan de l'ozone à l'échelle globale est exprimé par l'équation 4.12 aussi bien en situation diurne que nocturne.

$$\frac{\partial \overline{r_{O_3}}}{\partial t} + \langle F_{O_3} \rangle = -\frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} \left(\frac{\overline{NO_2}}{\overline{NO_x}} - E \right) \delta - K_{eff} \overline{r_{LNO_x}} \rho EI_{NO_x} \overline{r_{O_3}} \delta + L_{ss} \quad (4.12)$$

En plus de la chimie active des NO_x et de O_3 , la paramétrisation de panache considère la chimie liée à la principale espèce réservoir des oxydes d'azote. Effectivement, la conversion des NO_x en acide nitrique pendant le développement physique du panache est traduite selon deux voies distinctes en fonction du jour ou de la nuit.

- Le jour : la fraction β_1 caractérise la réaction du NO_2 avec le radical OH (chapitre 1) pour donner directement du HNO_3 ;
- La nuit : la fraction β_2 traduit la conversion des NO_x en HNO_3 par le biais de la formation du N_2O_5 suivie par la réaction hétérogène d'hydrolyse.

Ces deux fractions sont sans unité.

Le système d'équations de continuité à l'échelle globale par le modèle associé à la chimie des émissions de NO_x par les éclairs (Cariolle et al., 2009), est donné par les équations 4.13, 4.14 et 4.15.

$$\frac{\partial \overline{r_{NO_x}}}{\partial t} + \langle F_{NO_x} \rangle = +\frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} (1 - \beta_1 \delta - \beta_2 (1 - \delta)) \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} + L_{ss} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial \overline{r_{HNO_3}}}{\partial t} + \langle F_{HNO_3} \rangle = +\frac{1}{\tau} \overline{r_{LNO_x}} (\beta_1 \delta + \beta_2 (1 - \delta)) \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} + L_{ss} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial \overline{r_{O_3}}}{\partial t} + \langle F_{O_3} \rangle = -\left(\frac{1}{\tau} \left(\frac{\overline{NO_2}}{\overline{NO_x}} - E \right) + K_{eff} \overline{r_{O_3}} \rho \right) \overline{r_{LNO_x}} \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} \delta + L_{ss} \quad (4.15)$$

4.1. Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

où $\overline{r_{NO_x}}$, $\overline{r_{HNO_3}}$ et $\overline{r_{O_3}}$, correspondent aux rapports de mélange, moyennés dans la maille du modèle, des oxydes d'azote, de l'acide nitrique et de l'ozone, respectivement. Le terme L_{ss} de l'équation 4.14 représente les sources et les puits du HNO_3 dans la troposphère (conversion des NO_x , réaction d'hydrolyse du N_2O_5 , dépôt sec et humide, transport).

Dans ce travail, la chimie troposphérique et particulièrement celle associée au panache LNO_x est différemment considérée de jour et de nuit car toutes les réactions caractérisant la chimie atmosphérique ne sont pas initiées au cours de la journée. Les interactions chimiques se déroulant dans le panache pendant la nuit correspondent principalement aux réactions de O_3 avec le NO et de l'atome d'oxygène avec le NO_2 , à la désactivation des NO_x par la chimie associée aux espèces réservoirs de NO_x (HNO_3 , N_2O_5 et PAN) et aussi au radical nitrate (NO_3). Effectivement, le principal oxydant dans des conditions atmosphériques de nuit est le NO_3 qui est formé via l'oxydation lente du NO_2 par O_3 (réaction $R7$).



Une autre source de NO_3 existe et correspond à la destruction du N_2O_5 (réaction $R8$), mais la formation de ce dernier est également initiée par le radical nitrate (réaction $R9$).



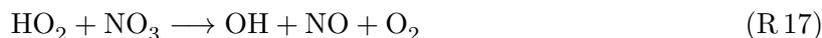
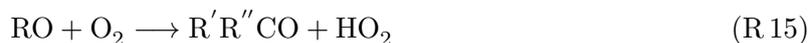
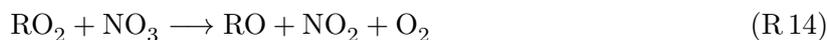
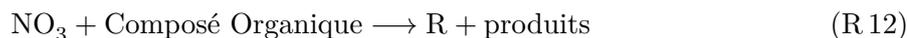
Comme cela a déjà été évoqué, le N_2O_5 a un rôle important dans la chimie de la troposphère du fait de sa capacité à produire du HNO_3 par réaction hétérogène à la surface des particules (aérosols ou cristaux de glace). Le jour, le NO_3 est rapidement photolysé pour reformer du NO ou du NO_2 . Aussi, le NO_3 réagit rapidement avec le NO dont les concentrations sont généralement plus importantes le jour que la nuit (réaction $R10$). Néanmoins, il est envisageable que cette réaction ait lieu la nuit dans le cas de la chimie d'un panache fortement concentré en NO (émission d'éclairs) et évoluant aussi bien le jour que la nuit.



De plus, le NO_3 peut potentiellement réagir avec les COVs. Dans le cas de la réaction avec les hydrocarbures insaturés tels que l'isoprène, les butènes et les monoterpènes, il est possible d'observer la formation lente du HNO_3 (Monks, 2005) (réaction $R11$).

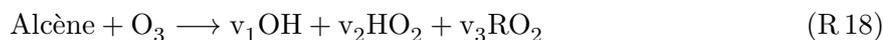


Lorsque l'on considère la réaction du NO_3 avec les alcènes, un mécanisme additionnel est nécessaire initiant une chimie complexe pouvant régénérer du NO_2 ou produire des nitrates organiques (Monks, 2005). Enfin, le radical nitrate peut également impliquer la régénération des HO_x la nuit. En effet, pour une atmosphère polluée, le NO_3 peut initier l'oxydation des COVs par la production d'un précurseur pour le radical peroxy (réaction $R12$) et ainsi être impliqué comme élément de propagation en chaîne pour les réactions $R13$ à $R17$ (Monks, 2005).



La production du radical hydroxyle peut résulter des réactions de HO_2 soit avec l'ozone ($R16$) ou avec le NO_3 ($R17$). Afin de garder une vue d'ensemble de ces mécanismes, la chimie de nuit impliquant le radical nitrate est résumée par le schéma de la figure 4.1.

En outre, il est important de noter que l'ozone, en réagissant avec les alcènes, peut également conduire à la formation de OH pendant la nuit (réaction $R18$) (Aumont, 2005).



4.1. Paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs

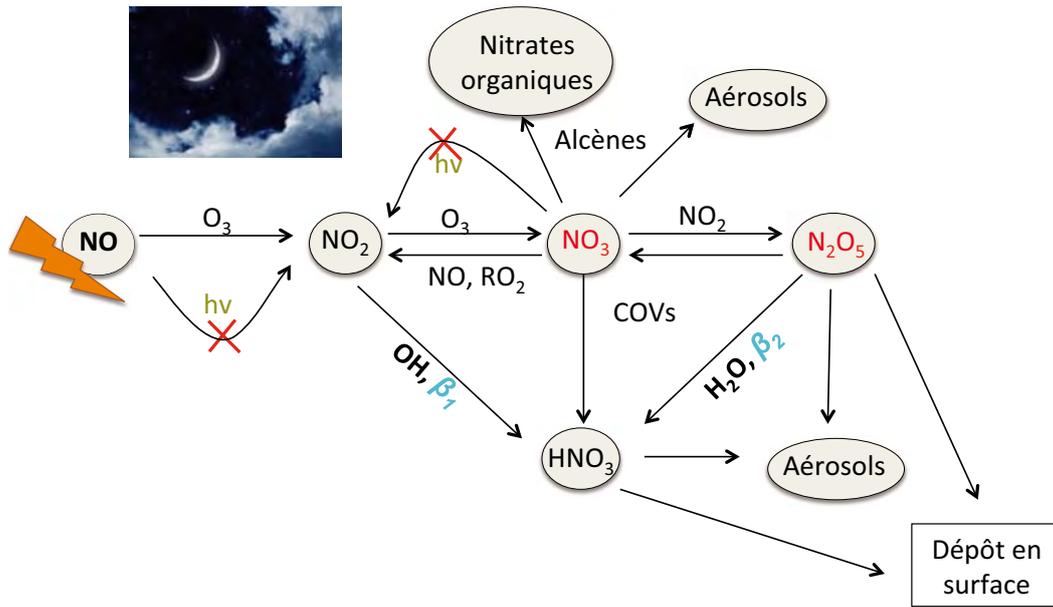


FIGURE 4.1 – Schéma simplifié pour la chimie nocturne de panache impliquant le radical nitrate, les éléments uniquement remarquables la nuit sont indiqués en rouge. Adapté de Monks et al., 2005.

Cette réaction est rendue possible lorsque les concentrations en ozone restent assez importantes en situation nocturne, autrement dit dans une atmosphère non polluée. Dans ce contexte, nous avons considéré des valeurs différentes de jour et de nuit pour le temps de vie du panache, la constante de réaction efficace et aussi pour les fractions de conversion des NO_x en HNO_3 (β_1 et β_2 , le jour et la nuit respectivement). Cette distinction jour et nuit de la chimie se traduit notamment par le fait que la valeur critique r_l (en-dessous de laquelle la chimie sous-maille associée au panache est négligeable) se voit changer selon des conditions atmosphériques diurnes ou nocturnes. Par conséquent, si r_l évolue avec l'ensoleillement, le temps de vie du panache à considérer en dépend également. Il est important de noter que hormis la prise en compte de la fraction β_2 , cette chimie nocturne n'est pas représentée par la méthode initiale développée par Cariolle et al., (2009) qui tient compte des panaches de NO_x associés au trafic aérien seulement le jour.

La paramétrisation de panache LNO_x est donc une approche complète en terme de représentation des interactions chimiques sous-maille (à travers K_{eff} , β_1 et β_2) et aussi en terme d'évolution physique du panache (avec τ). La figure 4.2 résume l'ensemble des éléments qui

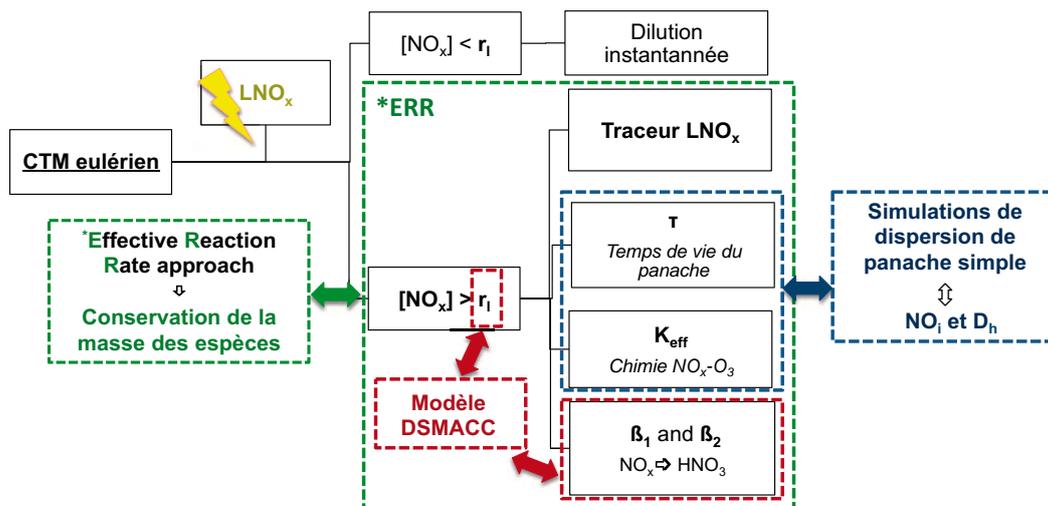


FIGURE 4.2 – Schéma d’illustration de la paramétrisation de panache dans le CTM GEOS-Chem

composent cette approche et la façon dont celle-ci est adaptée et implémentée dans le modèle global GEOS-Chem. Lorsque les émissions LNO_x sont calculées dans la maille du modèle au pas de temps des émissions (toutes les 30 minutes), alors l’approche de panache est déclenchée au pas de temps chimique (toutes les 15 minutes).

4.2 Calcul des paramètres associés aux panaches d’oxydes d’azote issus des émissions par les éclairs

Afin de reproduire avec précision la chimie sous-maille des émissions de NO_x par les éclairs, il est important de considérer (i) la latitude (la production de NO_x par les éclairs est plus importante dans les tropiques qu’aux moyennes latitudes du fait d’un plus grand nombre de flashes dans ces régions) ; (ii) les conditions d’ensoleillement (jour et nuit) qui influencent la photochimie et la chimie hétérogène ; (iii) l’évolution du panache avec des caractéristiques physiques qui lui sont propres ; et finalement (iv) les interactions chimiques dans le panache associées à de fortes concentrations de NO_x , très supérieures à celles observées pour l’atmosphère de fond. Comme cela a été mentionné, ce travail de thèse a pour principal objectif de donner pour la première fois une chimie réaliste associée aux émissions de NO_x par les éclairs dans un CTM en appliquant une paramétrisation de panache LNO_x . La section suivante présente les méthodes d’estimation des caractéristiques physiques et chimiques des panaches LNO_x et leurs résultats.

4.2.1 Propriétés dynamiques de l'atmosphère (D_h)

Le coefficient de diffusion horizontale D_h est un paramètre clé des propriétés dynamiques atmosphériques puisqu'il détermine la dispersion des panaches LNO_x . Il faut noter que les propriétés moyennes de dispersion de l'atmosphère sont associée au coefficient de diffusion horizontal seulement. La diffusion verticale est moins efficace que la diffusion horizontale (Cariolle et al., 2009) et elle n'est donc pas considérée dans cette étude. De plus, la dispersion verticale des panaches est à mettre en lien avec la redistribution verticale des émissions LNO_x par les profils en "C-Shape" (Pickering et al., 1998; Ott et al., 2010) et cela dépasse le cadre de ce travail. D_h est utilisé comme la contrainte de dispersion pour les simulations de panache simple réalisées dans le but d'estimer le temps de vie du panache et la constante de réaction efficace. Le coefficient de diffusion a été défini principalement à partir des mesures in-situ réalisées dans les enclumes des systèmes orageux et aussi par le biais d'une simulation méso-échelle avec le modèle 3-D Meso-NH.

4.2.1.1 Observations des évènements turbulents associés aux systèmes convectifs

Des mesures de la turbulence (figure 4.3) ont été réalisées lors du vol d'un appareil commercial B-757 le long d'une trajectoire de plus de 500 km depuis l'ouest du Kansas jusqu'au nord du Missouri (Trier and Sharman, 2008). Noter que ce vol est indépendant de quelconques campagnes de mesures. Ces observations in-situ ont été effectuées entre 0700 et 1000 UTC le 17 juin 2005, pendant le développement d'un système convectif de méso-échelle (Mesoscale Convective System, MCS). Ce MCS est associé à un évènement de turbulence qui a pu être caractérisé par la mesure du taux de dissipation atmosphérique (ϵ) et l'énergie de turbulence cinétique (Turbulent Kinetic Energy, TKE), à proximité et dans l'enclume de l'orage. Les plus grandes valeurs de ϵ ($\epsilon^{1/3} \sim 0,4 \text{ m}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1}$) ont été enregistrées pour des altitudes comprises entre 11,3 et 11,6 km correspondant à l'enclume du nuage. Aussi, pour ce même système convectif, la TKE mesurée est de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ aux endroits où les plus fortes valeurs ϵ ont été observées (rectangles en pointillés rouges de la figure 4.3).

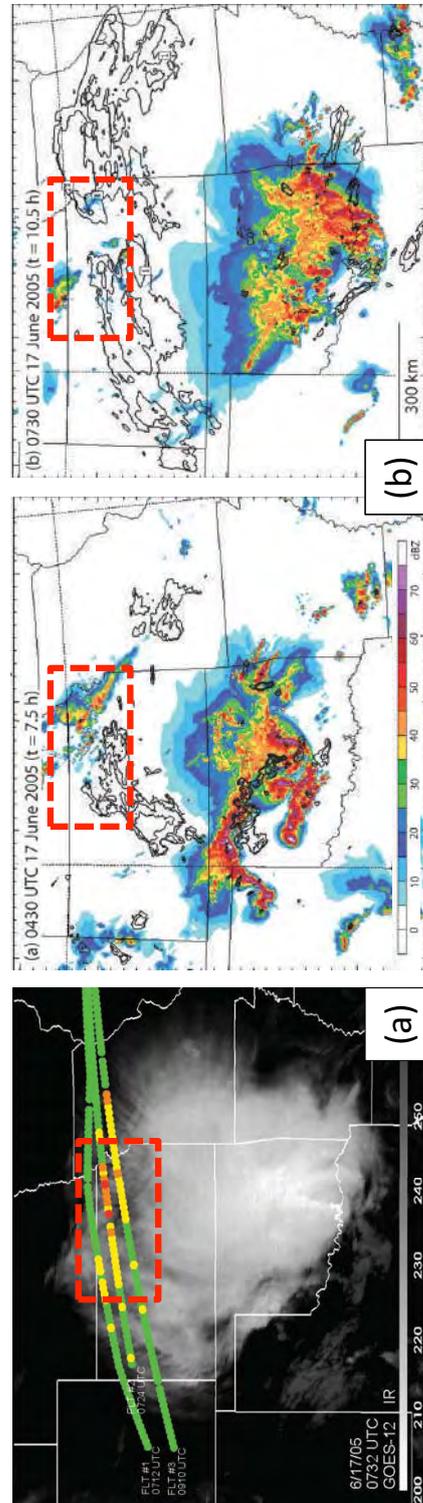


FIGURE 4.3 – (a) Mesures de la turbulence le long de la trajectoire d'un vol dans l'enclume de l'orage du 17 juin 2005 à 0732 UTC, en Amérique du Nord. Les images infra-rouge du satellite GOES-12 sont superposées. La couleur verte représente les valeurs de $\epsilon^{\frac{1}{3}} < 0,1$, la couleur jaune $0,1 - 0,2$, la couleur orange $0,2 - 0,3$ et rouge $0,3 - 0,4 m^{\frac{2}{3}} \cdot s^{-1}$. Ces couleurs catégorisent le taux de dissipation atmosphérique de très faible, faible, modéré, et modéré à sévère, respectivement; (b) La réflectivité radar dérivée par modélisation et moyennée sur la verticale, et l'énergie cinétique turbulente (TKE) à 11,75 km (contours de 0,5, 1, 2, 4 et $8 m^2 \cdot s^{-1}$) (Trier and Sharman, 2008).

A partir de ces observations, la diffusivité horizontale turbulente (équation 4.16) a été estimée à proximité de l'enclume du système pour des mesures effectuées dans les niveaux supérieurs à celui de l'enclume du nuage (https://www.ral.ucar.edu/projects/turb_char/) tel que : $D_h > 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Puis, j'ai appliqué le même calcul pour ces observations réalisées au sein même de l'enclume. Dans cette région, D_h est de l'ordre de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette dernière valeur semble être la plus réaliste en comparaison à la valeur de $D_h=20 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ utilisée par Cariolle et al., (2009), proche de la tropopause et la valeur de D_h calculée dans le cas des contrails ($1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans la haute troposphère (Knollenberg, 1972).

$$D_h = \frac{(TKE)^2}{\epsilon} \quad (4.16)$$

Cependant, les études sur la diffusivité horizontale dans les enclumes des nuages sont peu nombreuses. Il serait donc d'un grand intérêt de favoriser de futurs travaux de recherche à ce sujet en menant de nouvelles campagnes de mesures dédiées à la caractérisation de la turbulence atmosphérique. Dans ce contexte et dans le but d'obtenir une autre estimation du coefficient de diffusion horizontale, une étude a été réalisée en utilisant la modélisation méso-échelle.

4.2.1.2 Modélisation méso-échelle de la turbulence dans une cellule convective idéalisée

Une cellule convective simple forcée par une bulle chaude correspondant à un cas idéalisé (KW78) a été simulée avec le modèle méso-échelle 3-D Meso-NH sans activer la chimie. Le domaine pour lequel les simulations ont été réalisées s'étend sur 24 km dans les deux directions horizontales et la résolution de la maille horizontale est de $\Delta x = \Delta y = 1 \text{ km}$ et $\Delta z = 500 \text{ m}$. La cellule convective étudiée est localisée à $43,29^\circ N$ de latitude et 0° de longitude (Klemp and Wilhelmson, 1978). Les simulations, menées pour une durée de 6 heures, permettent d'observer le développement complet et la dissipation de la cellule convective. Le développement de la cellule convective et particulièrement la détermination des dimensions de l'enclume du nuage sont déterminés par l'intermédiaire du rapport de mélange des NO_x (ici en ppt) censé être au plus fort dans la zone de détrainement de la cellule (figure 4.4).

Le coefficient de diffusion horizontale a été calculé dans l'enclume de la cellule en utilisant la longueur de mélange qui est une variable diagnostique du modèle (L), tel que c'est explicité par l'équation 4.17 (Cuxart et al., 1999).

$$D_h = \frac{2}{3} \times \frac{L}{4} \times e^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

Lorsque la cellule convective est à l'état de maturation, le coefficient D_h (figure 4.4) est d'environ $100 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur médiane, figure 4.5) dans les niveaux supérieurs de la cellule ou plus précisément dans l'enclume (définition empirique).

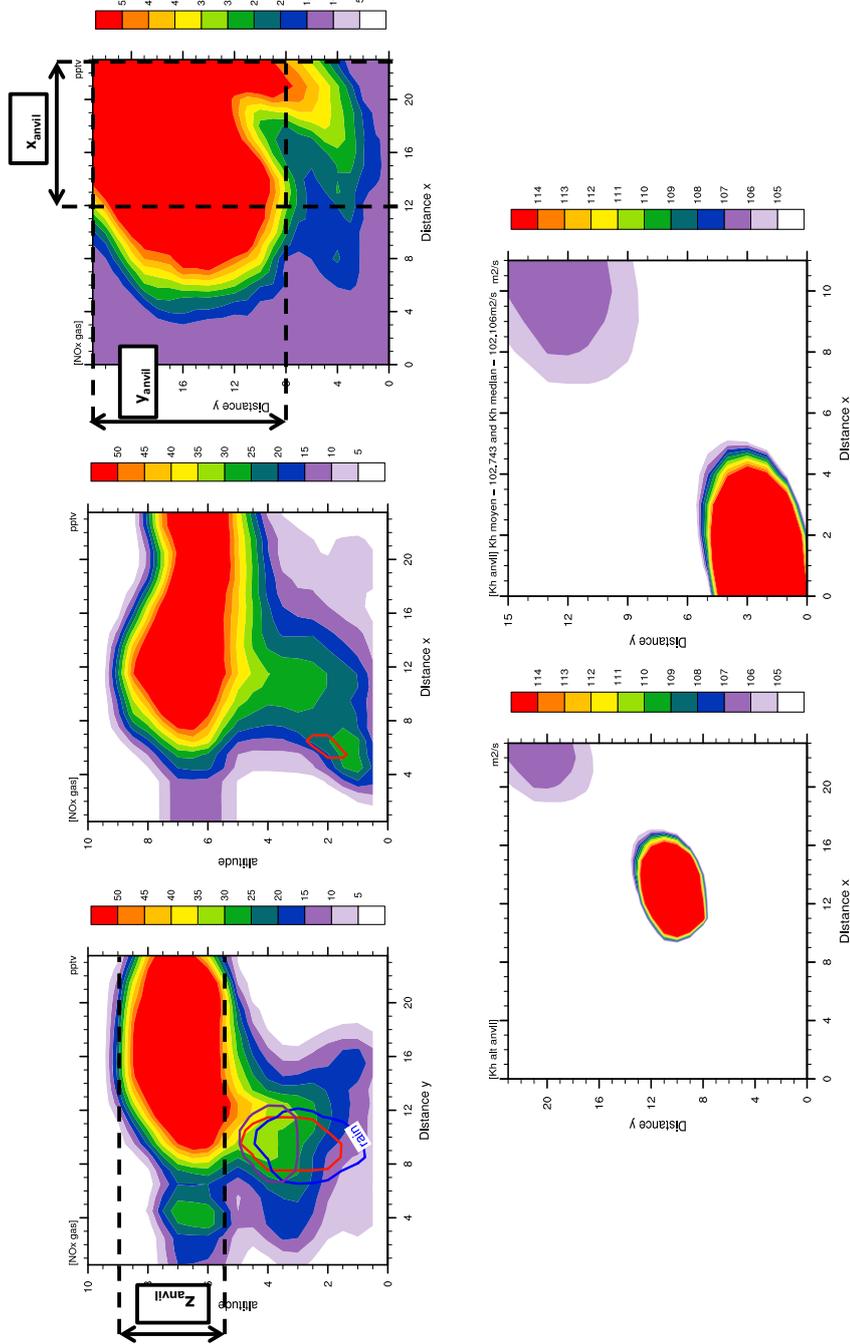


FIGURE 4.4 – Rapport de mélange des NO_x en ppt, dans la cellule convective idéalisée $KW78$, simulée avec Meso-NH (tracés du haut) et le coefficient de diffusion horizontale (K_h ou D_h) dans l'enclume de la cellule (tracés du bas).

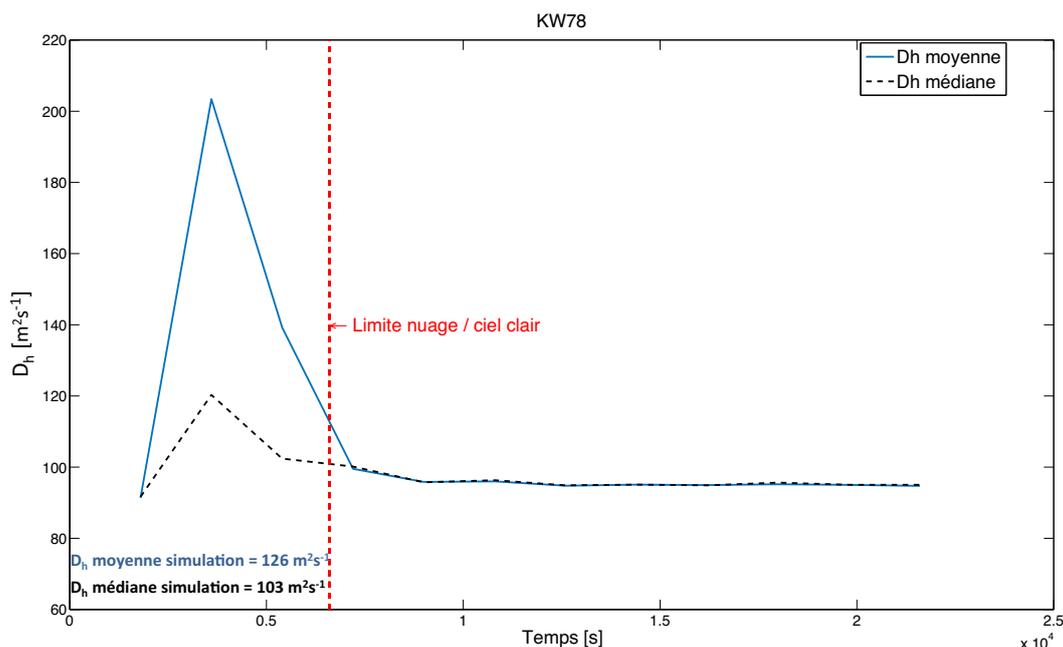


FIGURE 4.5 – Evolution du coefficient de diffusion horizontale (D_h) calculé dans l’enclume de la cellule $KW78$ au cours des 6 heures de simulation.

Il est important de garder à l’esprit que la plupart des simulations numériques menées dans les travaux passés ont été effectuées avec des modèles de turbulence unidimensionnel. Le modèle Meso-NH est l’un des seuls modèles permettant de simuler la turbulence résolue en trois dimensions. Cette représentation de la turbulence est cependant basée sur la turbulence dans la couche limite pour toute la troposphère, même si l’on considère une atmosphère nuageuse avec un développement de la convection profonde. Toutefois, ces simulations donnent une autre approche pour approximer la diffusion horizontale dans l’enclume d’un système convectif idéalisé par la modélisation numérique, même si les limites du modèle à reproduire la turbulence dans la troposphère libre existent. Cette valeur sert également d’élément de comparaison aux calculs réalisés à partir des mesures in-situ. Aussi, la valeur de D_h obtenue avec le modèle Meso-NH est supérieure d’un facteur 10 à l’estimation faite dans l’enclume d’un nuage à partir des observations. Ce résultat correspond à la limite supérieure de l’intervalle des coefficients de diffusion horizontale estimés dans ce travail et pourrait être associé à la turbulence dans le nuage. Par conséquent, des travaux plus poussés de modélisation seront à envisager comme perspective de travail, notamment en utilisant une représentation de la turbulence appropriée à la troposphère libre. En outre, des cas d’études réels pourraient être simulés tels que ceux observés pendant la

campagne STERAO (Dye et al., 2000) à travers l'orage du 10 juillet 1996 au Nord Est du Colorado, et ceux étudiés par le projet TROCCINOX, notamment les cas tropicaux et sub-tropicaux du 14 et 18 février 2005 (Huntrieser et al., 2008).

Afin de considérer l'ensemble des valeurs discutées dans cette section concernant l'évaluation des propriétés dynamiques de l'atmosphère, c'est à dire les différents calculs du coefficient D_h , et dans un souci de rendre compte de l'effet de ce dernier sur les variations d'oxydes d'azote causées par la paramétrisation de panache, l'intervalle de valeurs utilisé est le suivant : $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $100 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

4.2.2 Le rapport de mélange critique d'oxydes d'azote dans le panache (r_l)

La valeur critique r_l correspond au rapport de mélange d'oxydes d'azote de la forme non-diluée du panache en-dessous duquel la chimie sous-maille peut être négligée. J'ai déterminé ce seuil en utilisant le modèle de chimie de boîte 0-D DSMACC (décrit dans le chapitre 2). Les conditions initiales pour les simulations avec le modèle DSMACC proviennent des calculs du modèle global GEOS-Chem. Précisément, les paramètres atmosphériques et les concentrations initiales pour les espèces d'intérêt correspondent aux champs 2-D de l'atmosphère de fond moyennés (i) entre 8 et 11 km d'altitude, (ii) pour deux zones de latitudes (moyennes latitudes et tropiques), et (iii) sur une année (2006) en sortie de simulation (tableau 4.1). J'ai choisi ces niveaux d'altitude afin de faire référence à la région de l'enclume des systèmes orageux. Cet intervalle d'altitude correspond également à la zone où, hypothétiquement, les oxydes d'azote émis par les éclairs sont les plus concentrés (Ott et al., 2010). Toutefois, c'est une première approximation sachant que l'altitude des zones de détrainement des systèmes orageux peut très largement varier d'un système à l'autre et atteindre parfois jusqu'à 16 km d'altitude.

De façon générale, les simulations réalisées avec le modèle DSMACC ont pour principal objectif de visualiser et de mieux comprendre les interactions chimiques pouvant se produire dans un panache fortement concentré en oxydes d'azote. Le temps de simulation choisi est donc assez court (une heure) de façon à s'affranchir de l'influence du mélange et des fluctuations de l'ensoleillement. Néanmoins, comme explicité dans la section 4.1.2, les effets des conditions diurnes et

Chapitre 4. Modélisation des panaches LNO_x dans le modèle GEOS-Chem

	TEMP	PRESS	O_3	NO	NO_2	HNO_3	HNO_4	PAN	N_2O_5	CO
Unité	(K)	(hPa)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppt)	(ppb)
Moyennes latitudes	228	313	67	0,04	0,01	0,15	0,02	0,1	2	94
Tropiques	240	313	26	0,03	0,003	0,02	0,006	0,03	2,3	93

	OH	HO_2	H_2O_2	CH_2O	CH_4O_2	C_3H_8	C_5H_8	C_2H_4O	C_3H_6O
Unité	(ppb)	(ppt)	(ppt)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
Moyennes latitudes	0,2	4	0,4	0,06	0,1	0,47	0	7,5	4
Tropiques	0,06	6	0,34	0,03	0,17	0,13	7,5	7,5	4

TABLE 4.1 – Paramètres atmosphériques et concentrations initiales des espèces chimiques caractéristiques de l’atmosphère de fond, issus des calculs du modèle GEOS-Chem, moyennés sur une année de simulation et servant de données d’entrée pour les simulations réalisées avec le modèle de boîte DSMACC.

nocturnes ont été considérés avec attention en réalisant deux simulations distinctes (le jour et la nuit). La valeur critique r_l est définie comme étant la valeur de NO pour laquelle le régime des O_x est perturbé. Cette perturbation est associée à la dérivée seconde des O_x . r_l est donc déduite de l’observation des tendances ($\frac{\partial O_x}{\partial t}$) et correspond, plus précisément, aux optimums des courbes repérés sur la figure 4.6.

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

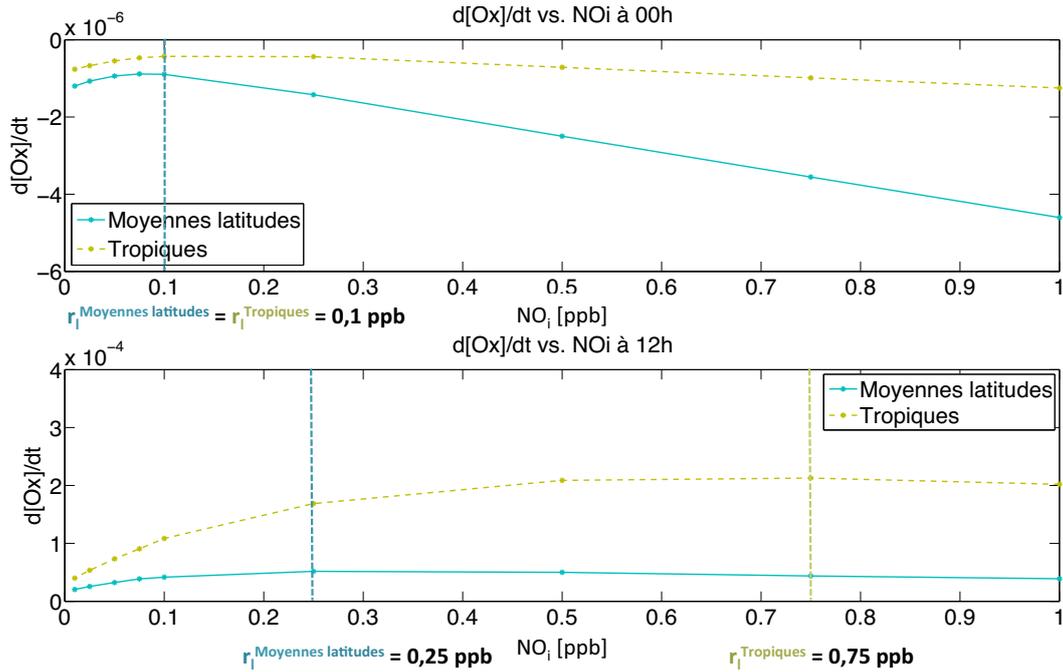


FIGURE 4.6 – Valeur critique r_l et tendances $\frac{\partial O_x}{dt}$ associées pour les moyennes latitudes (bleu) et les tropiques (vert), la nuit (tracé du haut) et le jour (tracé du bas), obtenues à partir du modèle DSMACC.

Le seuil r_l ainsi calculé est de 0,1 (0,25) ppb durant la journée (la nuit) aux moyennes latitudes et 0,1 (0,75) ppb aux tropiques (figure 4.6).

Les régions aux moyennes latitudes et celles situées aux tropiques ont été traitées séparément du fait des grandes différences qui subsistent dans les concentrations initiales des espèces d'intérêt et aussi pour les conditions d'ensoleillement. Ce sont ces dissemblances qui justifient le présent calcul de r_l . De plus, les émissions d'oxydes d'azote par les éclairs varient d'une zone de latitudes à l'autre. Cela se traduit notamment par le nombre de flashes dans un système convectif orageux. Cette quantité est connue pour être plus importante dans les régions tropicales (entre 0° et $23,27^\circ$ Nord et entre 0° et $-23,27^\circ$ Sud), avec une densité de flashes mesurée de $80 \text{ flash} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ dans le bassin du Congo. Alors qu'aux moyennes latitudes (entre 30° et 60° Nord et entre -30° et -60° Sud), une densité de flashes de $30 \text{ flash} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ est mesurée en Floride, par exemple, d'après les observations et les climatologies réalisées à partir du satellite LIS/OTD (Christian et al., 2003). Ce dernier point a son importance quant à l'estimation du temps de vie du panache détaillée dans la section qui suit.

4.2.3 Temps de vie du panache (τ)

Le temps de vie du panache τ dépend directement (i) de la quantité de NO injectée par les émissions d'éclairs, (ii) de la valeur critique r_l et (iii) des propriétés de diffusion de l'atmosphère. τ est déterminant pour la description physique des panaches de NO_x et il a été calculé à partir de simulations de dispersion de panache simple. Particulièrement, ces simulations correspondent aux calculs réalisés à partir d'un modèle simple de dispersion horizontale d'un panache supposé cylindrique (modèle développé par D. Cariolle). Ainsi, le modèle est composé de 30 niveaux de dispersion. Dans ce modèle, les conditions d'une atmosphère "standard" sont représentées par les champs de température, de pression, et les concentrations des espèces chimiques associées à l'atmosphère de fond et sont similaires à celles utilisées pour initialiser le modèle DSMACC (section 4.2.2). Pour rappel, ces champs sont issus des simulations 2-D GEOS-Chem et sont moyennés (i) entre 8 et 11 km d'altitude, (ii) pour deux zones de latitudes (moyennes latitudes et tropiques), et (iii) sur une année (2006) en sortie de simulation (tableau 4.1). En outre, les simulations sont initiées par une injection de NO associée aux émissions par les éclairs (par la suite notée NO_i) et la dispersion du panache est reliée au coefficient de diffusion horizontale calculé dans la section 4.2.1.

Les concentrations de NO injectées par les émissions des éclairs dans la haute troposphère ont été déterminées de la façon suivante : aux moyennes latitudes, NO_i a été estimé en se rapportant aux campagnes de mesures aéroportées des gaz traces, menées à proximité des cellules orageuses. Précisément, la campagne STERAO a enregistré des pics de NO de 1 à 10 ppb associés à l'activité électrique dans les orages du 9 et 10 juillet 1996 au nord du Colorado (USA) (Dye et al., 2000; Stith et al., 1999). Aussi, durant la campagne STREAM, des rapports de mélange de 3,5 ppb de NO ont été relevés et attribués à un orage au stade mature en Ontario (USA) (Lange et al., 2001). Concernant les projets de mesures européens, plusieurs pics allant de 0,7 à 6 ppb ont été observés lors de la campagne EULINOX au niveau de l'Allemagne en juillet 1998 (Huntrieser et al., 2002), puis les enregistrements au cours de la campagne LINOX ont montré des rapports de mélange similaires de 0,75 à 1,25 ppb issus des émissions récentes

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

de NO pour un orage ayant eu lieu le 30 juillet 1996 (Huntrieser et al., 1998).

En considérant toutes les observations in-situ rapportées dans chacune des campagnes, j'ai calculé une valeur moyenne du rapport de mélange NO_i correspondant au pic induit par les émissions LNO_x et j'ai extrait les valeurs minimales et maximales telles que, pour les moyennes latitudes :

- $NO_i^{min, Moyennes\ latitudes} = 0,7$ ppb ;
- $NO_i^{moyen, Moyennes\ latitudes} = 3,4$ ppb ;
- $NO_i^{max, Moyennes\ latitudes} = 10$ ppb ;

Cette estimation est rendue plus difficile pour les régions tropicales car les campagnes de mesures y sont moins nombreuses. Aussi, dans un souci de cohérence avec la représentation des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs dans le modèle global GEOS-Chem, j'ai utilisé le rapport d'émissions entre les moyennes latitudes et les tropiques, tel que : $R_{LNO_x} = \frac{LNO_x^{Moyennes\ latitudes}}{LNO_x^{Tropiques}}$ soit semblable à celui défini dans le CTM. Pour l'année 2006, le rapport des contributions aux émissions LNO_x entre ces deux régions est $R_{LNO_x} = 0,33$. Ce résultat est cohérent avec l'observation d'un nombre de flashes supérieur aux tropiques (Christian et al., 2003) impliquant une quantité de NO_x émise et intégrée sur l'ensemble des flashes plus importante dans ces régions qu'aux moyennes latitudes. Noter que la production de LNO_x pour un orage augmente donc avec le nombre de flashes mais aussi en fonction de la longueur des flashes intra-nuageux et des flashes nuage-sol (Defer et al., 2003).

Le rapport de mélange NO_i dans les zones tropicales est donc :

- $NO_i^{min, Tropiques} = 2,8$ ppb ;
- $NO_i^{moyen, Tropiques} = 10,2$ ppb ;
- $NO_i^{max, Tropiques} = 29,7$ ppb ;

Jour						
τ (heures)	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
$D_h = 0,1$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	1,55	8,14	23,9	4,40	23,1	67,9
$D_h = 15$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,1	3,17	18,6	0,27	8,90	52,8
$D_h = 100$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,01	0,47	4,17	0,04	1,32	11,7
Nuit						
τ (heures)	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
$D_h = 0,1$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	1,62	8,19	24,1	4,74	23,4	68,5
$D_h = 15$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,31	6,19	22	2,77	21,3	66,4
$D_h = 100$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,05	1,23	10,6	0,43	10,5	55,4

TABLE 4.2 – Le temps de vie du panache (τ , en heures) calculé pour les moyennes latitudes et les tropiques en fonction du rapport de mélange de NO initialement injecté par les émissions éclairés (NO_i , en ppb) et du coefficient de diffusion horizontale (D_h , en $m^2 \cdot s^{-1}$) pour le jour (tableau du haut) et pour la nuit (tableau du bas).

Une fois ces estimations effectuées, le calcul du temps de vie du panache est réalisé en utilisant l'équation 4.3 détaillée dans la section 4.1.1. L'ensemble des résultats pour τ est résumé dans le tableau 4.2.

Le temps de vie le plus long est de 68,5 heures. Il a été calculé pour les tropiques avec $NO_i^{max, Tropiques}$ dans des conditions atmosphériques de nuit et pour un coefficient de diffusion horizontale de $0,1 m^2 \cdot s^{-1}$. Au contraire, le temps de vie le plus court est de 48 secondes (soit 0,0133 heures) et correspond à l'estimation de τ aux moyennes latitudes avec $NO_i^{min, Moyennes latitudes}$ dans des conditions atmosphériques de jour et avec $D_h = 100 m^2 \cdot s^{-1}$.

Néanmoins, les conditions les plus réalistes sont associées aux valeurs moyennes de D_h et de NO_i . En effet, comme cela a été mentionné précédemment, la valeur du coefficient de diffusion

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

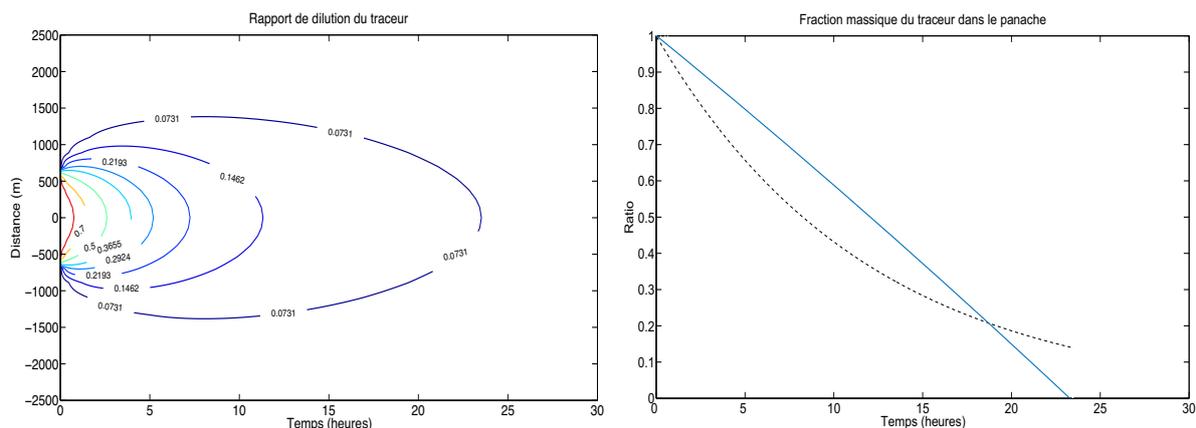


FIGURE 4.7 – Tracé de gauche : évolution de la distribution normalisée du traceur LNO_x due à la dispersion horizontale du panache. L'isoligne $\frac{r_l}{r_p(t_0)} = 0,0731$ marque l'évolution des bords du panache ; Tracé de droite : évolution de la fraction massique normalisée dans le panache (ligne pleine) et son approximation par une fonction exponentielle (ligne en pointillée) ayant la même intégrale massique.

horizontale de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que celle utilisée dans de précédents travaux (Knollenberg, 1972; Cariolle et al., 2009) puis la valeur moyenne de NO_i est représentative de la majorité des mesures in situ à proximité de l'enclume des nuages dans les moyennes latitudes et dans les tropiques. Dans ces conditions, le temps de vie du panache est de 3 (6) heures aux moyennes latitudes et de 9 (21,3) heures aux tropiques, le jour (la nuit).

A titre d'exemple, la figure 4.7 représente, tout d'abord, l'évolution de la distribution normalisée du traceur LNO_x correspondant à un panache d'éclair (tracé de gauche) qui est soumis à la dispersion atmosphérique horizontale. Dans ce cas, le coefficient de diffusion horizontale est de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et le rapport de mélange initial utilisé est NO_i^{moyen} . En outre, la valeur critique r_l est considérée en situation diurne et le panache évolue aux moyennes latitudes. Ensuite, le tracé de droite montre l'évolution de la fraction massique normalisée des NO_x pour ce même panache ainsi que son approximation par une fonction exponentielle. L'évolution des bords du panache est indiquée par un rapport de dilution $\frac{r_l}{r_p(t_0)} = 0,0731$. Ce dernier exprime le fait que les émissions très concentrées de NO_x associées aux éclairs soient représentées par une quantité de NO_x occupant un volume V_p pour lequel le rapport de mélange est supérieur à r_l . De manière équivalente, cela signifie que le volume V_p est caractérisé par un rapport de dilution $\frac{r_p}{r_p(t_0)}$ compris entre 1 et $\frac{r_l}{r_p(t_0)}$.

Pour un temps de vie assez long, on peut s'attendre à ce que les panaches soient transportés d'un continent à l'autre et dans ce cas la représentation de la chimie sous-maille et le transport des effets associés prend toute son importance pour la chimie des régions situées loin des sources d'émissions dans le modèle. De façon plus générale, la considération de la chimie sous-maille prend son sens un certain temps après les émissions LNO_x (quelques heures en fonction de la vitesse du transport) lorsque l'on dépasse une maille du modèle soit ici environ 200 km.

4.2.4 Constante de réaction efficace dans le panache (K_{eff})

La chimie sous-maille dans le panache a été considérée, en partie, en introduisant dans la paramétrisation une constante efficace de réaction qui est utilisée dans le but d'estimer la formation des espèces secondaires dans le panache. Particulièrement, cela correspond à l'évolution des O_x , c'est à dire aux réactions de O et O_3 avec NO_2 et NO . Cette chimie des O_x sera fonction de l'ensoleillement déterminant l'activation (le jour) ou la désactivation (la nuit) des NO_x et la chimie des espèces réservoirs des oxydes d'azote (HNO_3 , N_2O_5 et PAN).

K_{eff} est calculé d'après l'équation 4.11 (section 4.1.2) via les mêmes simulations que celles utilisées pour déterminer le temps de vie du panache, c'est à dire les simulations simplifiées de dispersion d'un panache supposé cylindrique (section 4.2.3). Les résultats associés à K_{eff} sont résumés dans le tableau 4.3. La plus grande constante de réaction obtenue est $K_{eff} = 2,30 \cdot 10^{-18} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ calculée pour les régions tropicales avec $NO_i^{min, Tropiques}$, dans des conditions atmosphériques en journée et avec un coefficient horizontal de diffusion de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A l'opposé, la plus petite valeur obtenue est $K_{eff} = 7,71 \cdot 10^{-20} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. Cette dernière est également associée aux tropiques avec $NO_i^{min, Tropiques}$, aussi bien le jour que la nuit, mais pour un coefficient $D_h = 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans des conditions moyennes de D_h et de NO_i (conditions qui semblent être les plus proches de la réalité), la constante de réaction efficace est de $5,49 \cdot 10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ ($4,55 \cdot 10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$) aux moyennes latitudes et de $3,64 \cdot 10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ ($2,98 \cdot 10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$) aux tropiques, le jour (la nuit).

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

Jour						
$K_{eff}(10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
$D_h = 0,1$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	1,28	1,24	1,51	0,77	1,2	1,83
$D_h = 15$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	8,44	5,49	5,43	7,79	3,64	4,13
$D_h = 100$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	12,1	16,4	14,4	23	19,8	13
Nuit						
$K_{eff}(10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
$D_h = 0,1$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	1,28	1,24	1,51	0,77	1,10	1,83
$D_h = 15$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	4,84	4,55	5,43	2,3	2,98	4,13
$D_h = 100$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	7,36	8,39	6,73	6,45	3,94	5,16

TABLE 4.3 – Constante de réaction efficace (K_{eff} , en $10^{-19} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$) calculée pour les moyennes latitudes et les tropiques en fonction du rapport de mélange de NO initialement injecté par les émissions éclairs (NO_i , en ppb) et le coefficient de diffusion horizontale (D_h , en $m^2 \cdot s^{-1}$) pour le jour (tableau du haut) et pour la nuit (tableau du bas).

Les valeurs moyennes de K_{eff} calculées montrent une diminution ($\leq 1 \cdot 10^{-19}$) entre le jour et la nuit. Cela traduirait le fait que la réaction entre le NO_2 et O (principalement représentée par K_{eff}) serait moins efficace la nuit par rapport à la réaction du NO_2 avec le O_3 , par exemple, entraînant la formation du radical nitrate qui est l'oxydant dominant dans ces conditions. De plus, les estimations numériques de K_{eff} , obtenues dans cette étude, sont faibles et sont du même ordre de grandeur que celles calculées par Cariolle et al., (2009), dans le cas de la chimie de panache associée aux émissions de NO_x par les avions. Effectivement, dans ces travaux une valeur moyenne de $K_{eff} = 3 \cdot 10^{-18} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ avait été trouvée. Cette faible valeur de la constante de réaction efficace montre que la paramétrisation de panache aura plutôt tendance à retarder la formation de l'ozone à grande échelle plutôt que de le détruire directement dans le panache.

4.2.5 Fractions de conversion des oxydes d'azote en acide nitrique (β_1 et β_2)

Les fractions β_1 et β_2 expriment la conversion des oxydes d'azote présents dans le panache en acide nitrique, le jour et la nuit, respectivement. Ces dernières ont été déterminées par les simulations du modèle de chimie 1-D DSMACC.

La conversion des NO_x en HNO_3 en situation diurne dépend essentiellement de la concentration en OH (β_1). La nuit, cette conversion des NO_x (β_2) est liée à la réaction hétérogène du N_2O_5 (section 4.1.2) et dépend donc des particules qui se situent dans l'enclume des systèmes orageux. Particulièrement, ce qui importe est la concentration des particules (aérosols et cristaux de glace) et leur temps de vie, directement liés à leur densité de surface et leur taille (rayon des particules) dont l'incertitude reste très élevée. Afin de définir ces caractéristiques importantes, je me suis reportée aux travaux menés (campagnes de mesures aéroportées et modélisation numérique) dans les moyennes latitudes et dans les régions tropicales (Knollenberg et al., 1993; Ström et al., 1999; Huntrieser et al., 2002; Ridley et al., 2004). Ainsi, la surface moyenne (S_T) et le rayon moyen (R) pour les aérosols sont évalués à : $S_T = 0,28 \text{ m}^{-1}$ et $R = 1 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ et pareillement pour les cristaux de glace : $S_T = 0,03 \text{ m}^{-1}$ et $R = 30 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$. En outre, les probabilités de réaction des NO_x sur les aérosols et les cristaux de glace $\gamma_{N_2O_5}^{aérosols} = 0,02$ (Evans and Jacob, 2005) et $\gamma_{N_2O_5}^{glace} = 0,03$ (Sander et al., 2006), respectivement, ont été utilisées pour les simulations avec

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

Jour						
β_1 (10^{-4})	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
Aérosols	2,53	3,34	3,45	2,51	2,95	2,6
Glace	0,23	0,3	0,3	0,2	0,23	0,3
Moyenne	1,38	1,8	1,88	1,34	1,59	1,47
Nuit						
β_2 (10^{-3})	Moyennes latitudes			Tropiques		
NO_i (ppb)	0,7	3,4	10	2,8	10	29,7
Aérosols	14,3	9,89	8	4,9	1,69	0,24
Glace	14,4	9,96	8,06	4,89	1,70	0,24
Moyenne	14,4	9,92	8,03	4,88	1,7	0,24

TABLE 4.4 – Fractions de conversion des NO_x en HNO_3 dans le panache (β_1 et β_2) calculées pour les moyennes latitudes et les tropiques en fonction du rapport de mélange de NO initialement injecté par les émissions éclairs (NO_i , en ppb) et du type de particules, pour le jour (tableau du haut) et pour la nuit (tableau du bas).

le modèle de chimie DSMACC. Ces dernières traduisent la probabilité que la molécule N_2O_5 rencontrant un aérosol ou un cristal de glace réagisse à sa surface. Celles-ci sont généralement estimées par des analyses, depuis un modèle photochimique, du rapport $\frac{NO_x}{HNO_3}$ dans la haute troposphère ou sont extrapolées des études réalisées en laboratoire. Ces probabilités de réaction sont très largement dépendantes de la composition en aérosol (poussières, sulfate, carbone organique, suie, et sels) de l'humidité relative et de la température (Evans and Jacob, 2005) et sont encore très incertaines.

Les résultats des simulations 1-D pour les fractions β_1 et β_2 sont résumés dans le tableau 4.4.

A titre d'exemple, la figure 4.8 présente l'évolution de NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 et HNO_3 suite aux trois injections d'intensité différente de NO ($NO_i^{min, Moyennes latitudes} = 0,7$ ppb, $NO_i^{moyen, Moyennes latitudes} = 3,42$ ppb et $NO_i^{max, Moyennes latitudes} = 10,2$ ppb) en situation diurne et dans le cas des simulations réalisées avec le modèle de chimie DSMACC aux moyennes latitudes. L'équilibre entre le NO , le NO_2 et O_3 est très rapidement atteint (en quelques secondes) et fait référence au régime I (section 4.1.2). Ensuite, la concentration en acide nitrique augmente tout au long de la simulation et est maximum pour $NO_i^{max, Moyennes latitudes}$. Cette formation de HNO_3 pendant la journée est liée à la réaction $NO_2 + OH$ et aux réactions de production directement associées au radical nitrate persistant le jour. Les taux de production et de destruction de HNO_3 (essentiellement $OH + HNO_3$) pour chacune des voies réactionnelles sont présentés par la figure 4.9 et sont à l'origine de l'évolution du bilan de HNO_3 au cours de la simulation.

Ainsi, les réactions dominantes dans l'évolution des concentrations de HNO_3 sont les productions via le NO_3 par réaction avec le formaldéhyde ($HCHO$) et l'acétaldéhyde (CH_3CHO). Étonnamment, la formation de HNO_3 via la réaction $NO_2 + OH$ semble être moins efficace. Cela pourrait notamment s'expliquer par des concentrations initialement faibles en OH et fortes en COV_s selon les champs 2-D GEOS-Chem utilisés pour ces simulations. En outre, ce résultat est cohérent avec l'ordre de grandeur relativement petit associé au calcul de la fraction β_1 ($\sim 10^{-4}$).

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

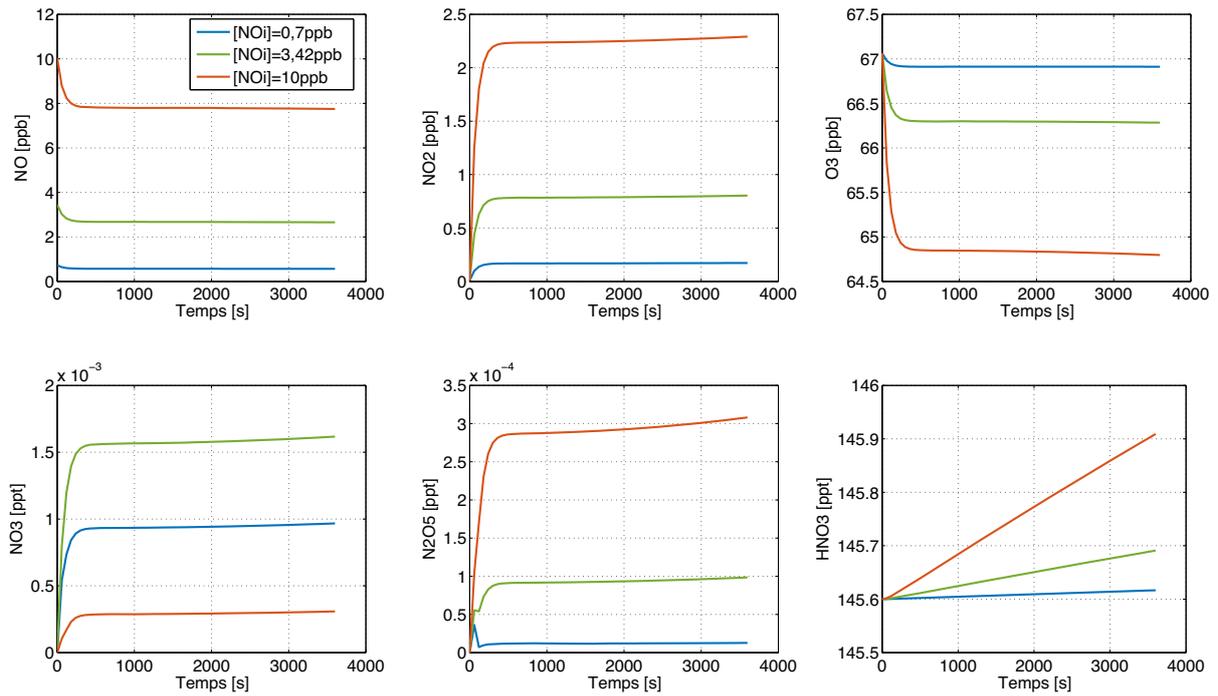


FIGURE 4.8 – Evolution de NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 et HNO_3 , suite à une injection de NO de 0,7, 3,42 et 10 ppb (correspondant aux injections par les éclairs NO_i aux moyennes latitudes) simulé pendant 1 heure pour des conditions atmosphériques de jour par le modèle de boîte DSMACC.

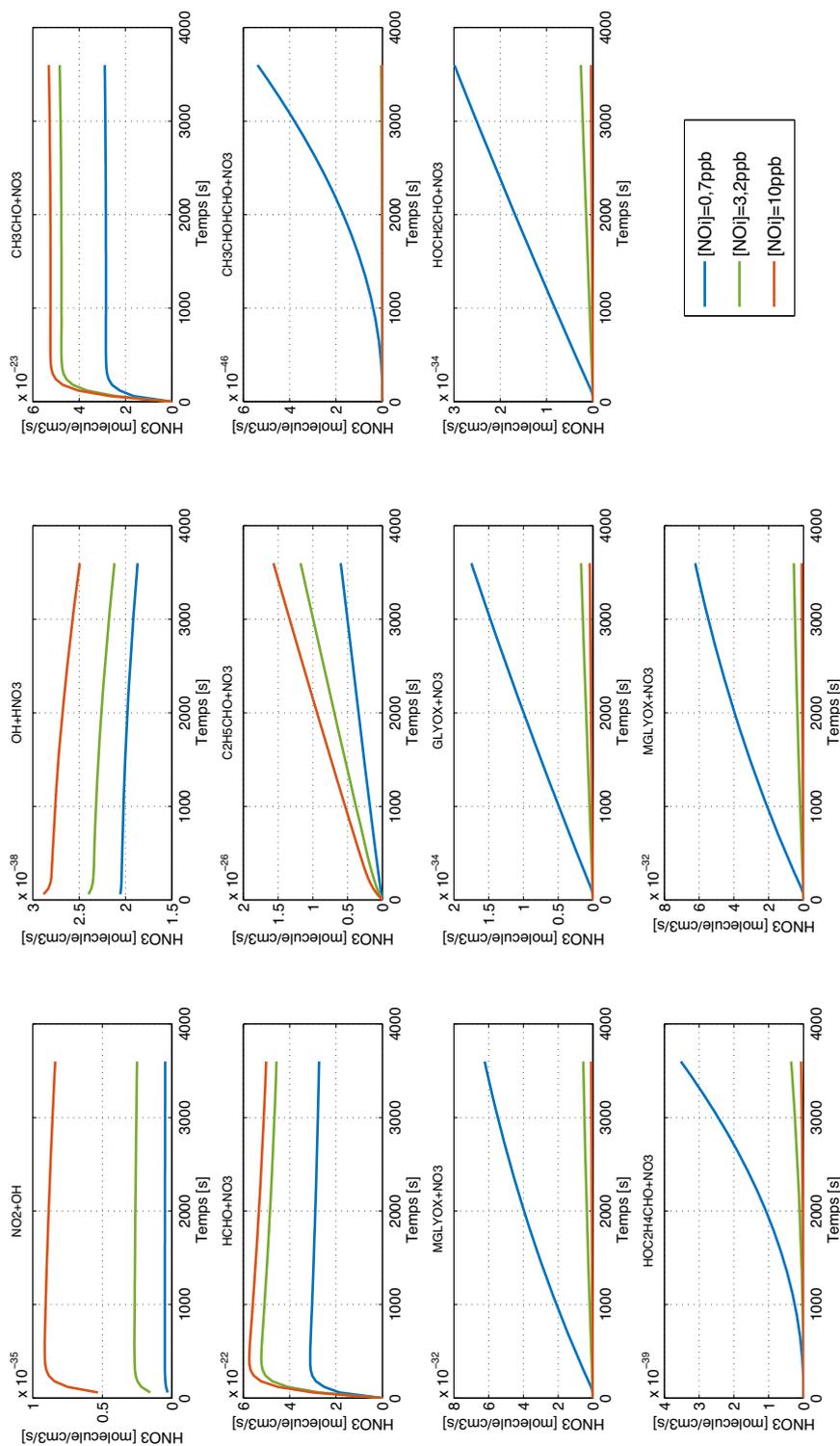


FIGURE 4.9 – Taux de destruction de HNO_3 par la réaction ($OH + HNO_3$) et de production par la réaction ($NO_2 + OH$) et les réactions associées au NO_3 , suite à une injection de NO de 0,7, 3,42 et 10 ppb (correspondant aux injections par les éclairs NO_i aux moyennes latitudes) simulé pendant 1 heure pour des conditions atmosphériques de jour par le modèle de boîte DSMACC.

4.2. Calcul des paramètres associés aux panaches de LNO_x

Pareillement, la figure 4.10 présente l'évolution des mêmes espèces (NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3) mais pour une simulation réalisée dans des conditions de nuit, toujours en utilisant le modèle de chimie DSMACC. La totalité du NO est converti en NO_2 dans la première demi-heure de la simulation par réaction avec l'ozone (effet de titrage). Ensuite, le dioxyde d'azote diminue très lentement par réaction avec l'ozone restant entraînant la formation du NO_3 à l'origine de la réaction principale de production du HNO_3 via le N_2O_5 . En effet, les taux de production et de destruction de l'acide nitrique en fonction des voies réactionnelles principales pour cette simulation en situation nocturne (figure 4.11) montrent que la réaction dominante est $N_2O_5 + H_2O$ (\equiv réaction hétérogène du pentoxyde d'azote avec les particules aérosols ou cristaux de glace). Cette dernière semble également être plus efficace pour une injection de monoxyde d'azote moyenne (NO_i^{moyen} , *Moyennes latitudes* = 3,42 ppb). Ce résultat est en accord avec l'estimation de la fraction β_2 pour laquelle une diminution relative est observée pour des valeurs de NO_i maximum. Toutefois, il est délicat d'en déduire un lien de cause à effet direct car cette variation en fonction du rapport de mélange de NO injecté par les émissions d'éclairs n'est pas vérifiée aux tropiques.

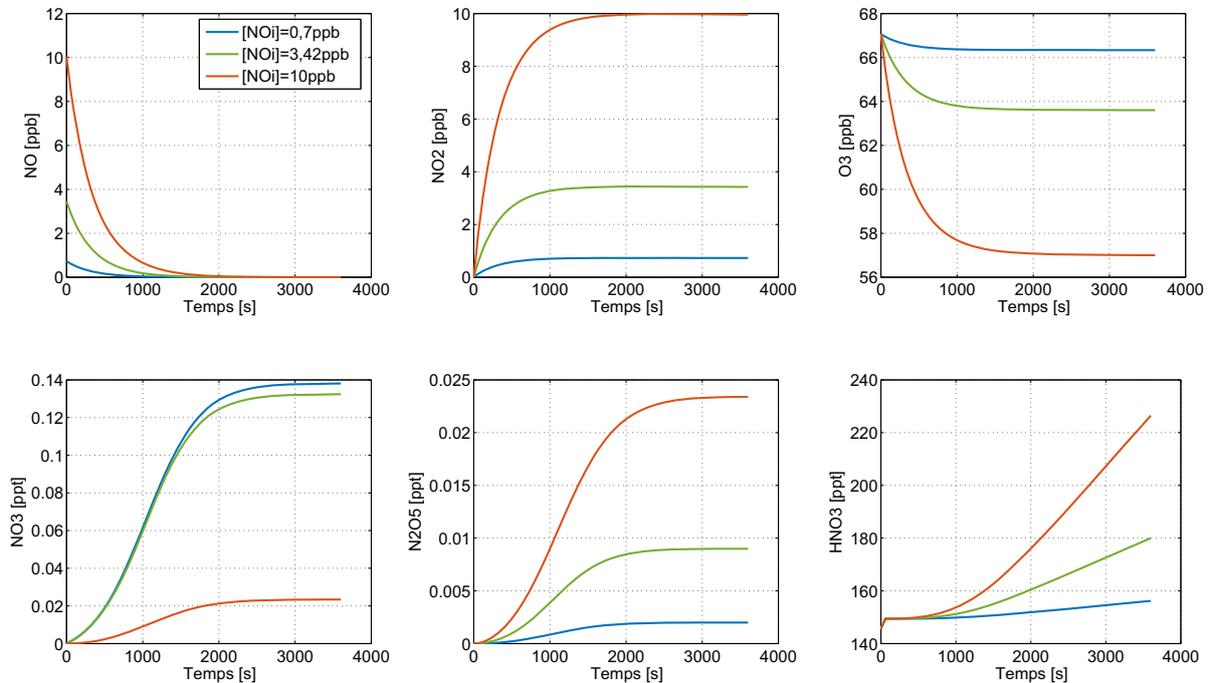


FIGURE 4.10 – Evolution des NO , NO_2 , O_3 , NO_3 , N_2O_5 et HNO_3 suite à une injection de NO de 0,7, 3,42 et 10 ppb (correspondant aux injections éclairs NO_i aux moyennes latitudes) simulé pendant 1 heure pour des conditions atmosphériques de nuit par le modèle de boîte DSMACC.

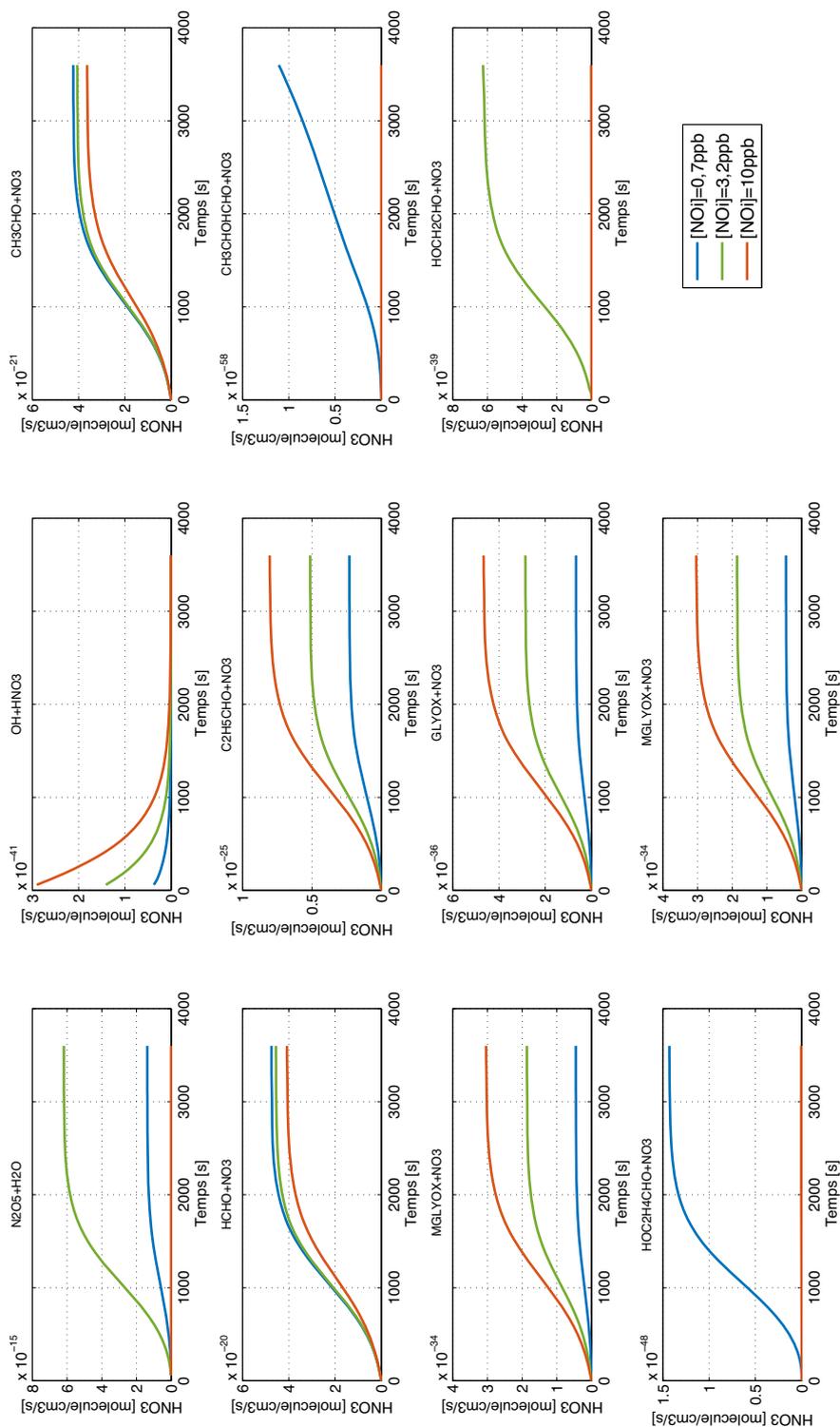


FIGURE 4.11 – Taux de destruction de HNO_3 par la réaction ($OH + HNO_3$) et de production par la réaction ($N_2O_5 + H_2O$) et les réactions associées au NO_3 , suite à une injection de NO de 0,7, 3,42 et 10 ppb (correspondant aux injections éclairs NO_i aux moyennes latitudes) simulé pendant 1 heure pour des conditions atmosphériques de nuit par le modèle de boîte DSMACC.

La comparaison des résultats de jour et de nuit indique que la quantité de HNO_3 produite est plus importante la nuit (75 ppt) que le jour (0,3 ppt). Cela se traduit par un écart d'un facteur 10 à 100 entre la fraction β_1 et la fraction β_2 dans l'efficacité de la conversion des NO_x en HNO_3 pour des conditions semblables à celles d'un panache d'oxydes d'azote issus des émissions par les éclairs.

Enfin, comme cela a été précisé, les calculs réalisés avec le modèle de chimie DSMACC sont le résultat de simulations caractérisées par un temps total d'une heure. Ce temps de simulation est réduit dans le but de s'affranchir de l'influence du mélange et des fluctuations de l'ensoleillement, puisque l'objectif est de se concentrer sur la compréhension des interactions chimiques à court terme. Les simulations sont effectuées de jour et de nuit. De fait, l'effet de l'ensoleillement sur la chimie est déjà pris en considération. Toutefois, dans le souci de rendre compte de la sensibilité de l'estimation des fractions β_1 et β_2 au temps de simulation, ces dernières ont été calculées en utilisant une durée de simulation de ~ 5 heures. D'après ce test, un temps de simulation plus long a un effet négligeable sur l'estimation des fractions β_1 et β_2 car celles-ci sont maintenues au même ordre de grandeur. Les valeurs moyennes obtenues pour ces dernières avec $t = 5$ h sont $\beta_1^{moyen,t_{5h}} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ et $\beta_2^{moyen,t_{5h}} = 33 \cdot 10^{-3}$.

4.3 Conclusion

L'ensemble des paramètres présentés dans ce chapitre est étroitement lié à la nature de la source d'oxydes d'azote considérée. Dans cette présente étude, ces grandeurs sont déterminées en vue de décrire les processus physico-chimiques des panaches associés aux émissions de NO_x par les éclairs.

Les estimations du temps de vie du panache et de la constante de réaction efficace sont principalement dépendants de trois variables associées à des incertitudes significatives tels que :

1. NO_i : le rapport de mélange de monoxyde d'azote correspondant à l'injection des émissions d'éclairs principalement dépendant de la latitude et déterminé dans la présente étude par le biais des observations in-situ encore difficilement représentatives des émissions récentes

de LNO_x (c'est à dire instantanément après l'émission) ;

2. r_l : la concentration critique d'oxydes d'azote dans le panache au-dessus de laquelle la chimie sous-maille est considérée. Ce seuil traduit la perturbation des O_x dans le panache et dépend des conditions d'ensoleillement (situation diurne ou nocturne) et des concentrations de l'atmosphère de fond. Ces concentrations sont variables selon la surface, la latitude et l'altitude et constituent donc une source d'incertitudes pour ce seuil ;
3. D_h : le coefficient de diffusion turbulente horizontale associé aux conditions dynamiques atmosphériques déterminant la dispersion du panache dans la maille du CTM et défini selon des observations in-situ et d'une étude idéalisée par la modélisation numérique. Une grande incertitude existe sur cette variable du fait du nombre trop restreint de travaux à ce sujet.

La figure 4.12 montre les variations de τ et K_{eff} en fonction de D_h et de NO_i . Comme supposé, plus la diffusion turbulente atmosphérique est forte, plus la dispersion du panache est rapide. Autrement dit, le mélange avec l'air environnant est plus efficace. Ainsi, le temps de vie du panache diminue avec le coefficient D_h , aussi bien aux moyennes latitudes qu'aux tropiques. Au contraire, K_{eff} augmente avec la turbulence atmosphérique dans les deux régions du globe.

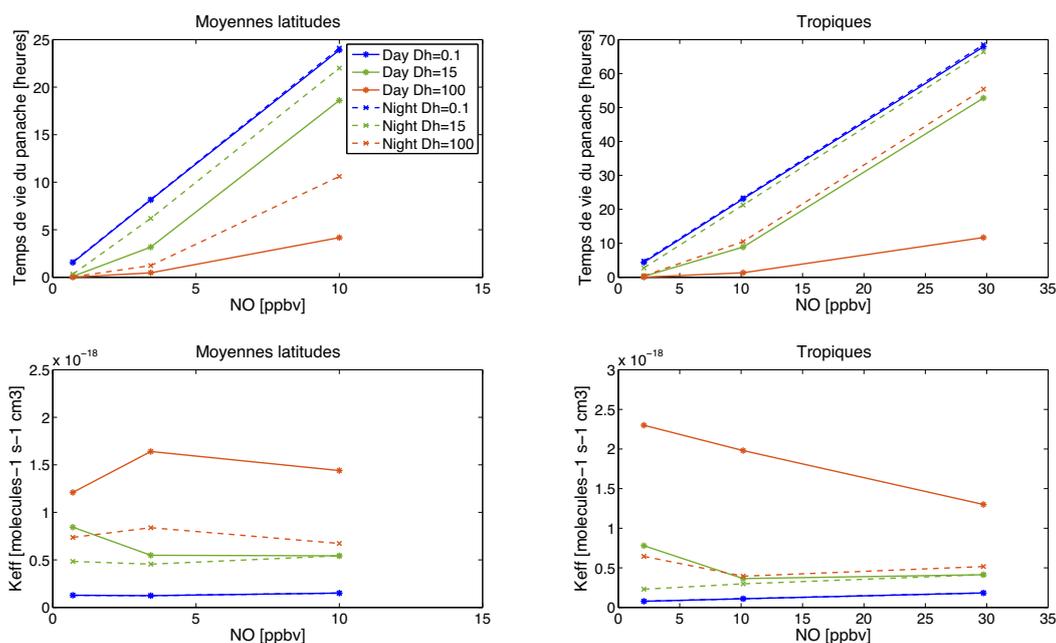


FIGURE 4.12 – Le temps de vie du panache (τ , tracés du haut) et le taux de réaction efficace (K_{eff} , tracés du bas) en fonction (i) du coefficient de diffusion horizontal (D_h) pour les moyennes latitudes (tracés de gauche) et les tropiques (tracés de droite) et (ii) du rapport de mélange injecté par les flashes d'éclairs (NO_i).

Quant aux fractions de conversion des oxydes d'azote en acide nitrique dans le panache, leur estimation est directement liée aux effets de l'ensoleillement. Le coefficient β_1 exprime la production de HNO_3 par la réaction $NO_2 + OH$ en situation diurne, et ce dernier est fonction de la concentration en OH de l'atmosphère de fond. La fraction β_2 représente la production de HNO_3 via le N_2O_5 et les incertitudes sur son calcul proviennent principalement des concentrations et des probabilités de réactions associées aux particules activant cette réaction.

Les simulations réalisées avec le modèle DSMACC et les simulations de dispersion de panache simples utilisées pour calculer les paramètres (τ , K_{eff} , et aussi β_1 et β_2) ont été initialisées par les champs 2-D relatifs aux espèces d'intérêt calculés par le modèle GEOS-Chem et moyennés sur une année. Cette moyenne des concentrations de fond sur l'année est admise comme raisonnable en résultat aux tests réalisés pour les différentes saisons montrant une variabilité négligeable voire nulle des valeurs estimées pour ces paramètres.

Afin de considérer l'ensemble des valeurs (minimum, moyenne et maximum) pour D_h , NO_i

et par conséquent τ et K_{eff} , et aussi pour β_1 et β_2 , une série de simulations tests est réalisée à l'échelle globale avec le modèle GEOS-Chem (chapitre 5). Cette analyse consiste à quantifier la sensibilité des variations NO_x et O_3 autour de la valeur moyenne associée à la paramétrisation de panache LNO_x en fonction de l'incertitude connue sur l'évaluation des paramètres. L'objectif principal de cette analyse de sensibilité est d'évaluer l'influence de la chimie sous-maille associée aux émissions par les éclairs sur les distributions globales des oxydes d'azote et de l'ozone troposphérique.

Chapitre 5

Impact de la paramétrisation de panache des émissions d'éclairs sur les distributions des espèces azotées et de l'ozone de la haute troposphère

Plan du chapitre

5.1	Paramétrisation de panache LNO_x et simulations avec GEOS-Chem	134
5.2	Distributions des émissions de NO_x par les éclairs et du traceur associé	136
5.3	Impact des émissions d'éclairs sur la chimie troposphérique	139
5.4	Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique .	144
5.5	Sensibilité de l'approche de panache	154
5.5.1	Conditions dynamiques atmosphériques et injection initiale de NO . . .	154
5.5.2	Fractions associées au mécanisme de nitrification dans le panache (β_1 and β_2)	158
5.6	Conclusion et perspectives	161

Pour la première fois, une paramétrisation de panache pour les émissions d'oxydes d'azote par les éclairs est implémentée dans un modèle global de chimie transport, ici GEOS-Chem. Désormais, une chimie sous-maille plus réaliste associée aux LNO_x est représentée à grande échelle. En résultat au chapitre 4, l'ensemble des paramètres intervenant dans l'approche de panache, à savoir le temps de vie du panache (τ), la constante de réaction efficace pour la chimie des O_x (K_{eff}) et les fractions de conversion de NO_x en HNO_3 dans le panache (β_1 et β_2), a été estimé en connaissant les incertitudes associées. Une fois cet ajustement des paramètres à la source éclairs des NO_x réalisé, cette approche est introduite et activée dans le modèle global GEOS-Chem. Ainsi, ce chapitre est dédié à l'analyse de l'impact de la paramétrisation de panache sur les distributions globales des espèces azotées et de l'ozone dans l'atmosphère et spécifiquement dans la haute troposphère, là où l'influence des éclairs est attendue pour être la plus importante.

5.1 Implémentation de la paramétrisation de panache pour les émissions d'éclairs et simulations avec le CTM GEOS-Chem

L'implémentation de la paramétrisation de panache LNO_x dans le modèle GEOS-Chem nécessite de spécifier certains termes des équations 4.13, 4.14 et 4.15 du chapitre 4, qui constituent le système d'équations de continuité associée à la chimie de panache résolu par le modèle à l'échelle globale. Les émissions LNO_x ($molécules \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) calculées dans chaque maille du modèle sont directement utilisées pour calculer le taux d'injection I (s^{-1}) de NO à chaque pas de temps chimique. De plus, la configuration suivante a été considérée : $\alpha_{NO_x} = 1$ et $EI_{NO_x} = 1$, dans le but de représenter directement le rapport de mélange de la fraction non-diluée des NO_x par le traceur r_{LNO_x} . Les éclairs produisent seulement des molécules de NO et donc $E = 0$ dans les équations 4.8, 4.9 et 4.15. Aussi, le rapport $\frac{\overline{NO_2}}{\overline{NO_x}}$ correspond à l'équilibre relatif entre le NO et le NO_2 de la phase diluée, à l'échelle globale, reproduite par le modèle.

Un spin-up de six mois (de juillet 2005 à janvier 2006) a été réalisé afin d'obtenir l'état d'équilibre dans le modèle après l'activation de la paramétrisation de panache, puis les calculs ont été effectués pour l'année 2006 entière. Le pas de temps pour le transport et la convection est de 15 minutes et le pas de temps des émissions et de la chimie est de 30 minutes. Dans la suite,

Paramètres	Tests									
	P1					P2				
D_h ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,1		15		100		15			
NO_i (ppb)	min	moyen	max	min	moyen	max	min	moyen	max	moyen
Moyennes latitudes	0,7	3,4	10	0,7	3,4	10	0,7	3,4	10	3,4
Tropiques	2,8	10,2	29,7	2,8	10,2	29,7	2,8	10,2	29,7	10,2
β_1	moyen					0 min moyen max				
β_2	moyen					0 min moyen max				

TABLE 5.1 – Valeurs des paramètres des tests $P1$ et $P2$ réalisés avec GEOS-Chem

la "simulation standard" fait référence à la simulation avec les émissions standards de NO_x par les éclairs, c'est à dire instantanément diluées dans la maille du modèle, alors que la "simulation modifiée" fait référence à la simulation considérant la paramétrisation de panache et donc la chimie sous-maille associée. La simulation modifiée a été calculée en utilisant les valeurs moyennes pour le rapport de mélange initial de NO injecté ($NO_i^{moyen, Moyennes\ latitudes} = 3,4$ ppb et $NO_i^{moyen, Tropiques} = 10,2$ ppb) et $D_h = 15 m^2 \cdot s^{-1}$ (valeurs en gras dans le tableau 5.1). Le test nommé cas de base (BC) correspond à la différence entre la simulation standard et la simulation standard sans les émissions LNO_x . Le test $P1$ correspond à la différence entre la simulation modifiée et la simulation standard sans les émissions LNO_x . Enfin, le test $P2$ est le même que le test $P1$ mais sans considérer le processus de nitrification dans la simulation modifiée (c'est à dire, $\beta_1 = \beta_2 = 0$). En outre, une analyse de sensibilité des effets de l'approche de panache en fonction des incertitudes connues sur l'estimation des paramètres est menée en initialisant la simulation modifiée par les valeurs minimales et maximales de D_h , NO_i , β_1 et β_2 . L'ensemble des valeurs des paramètres pour les tests réalisés est résumé dans le tableau 5.1

Dans la suite de ce chapitre, les distributions à l'échelle globale des émissions de NO_x par les éclairs et celle du traceur LNO_x calculées par le modèle sont présentées dans la section 5.2, puis la section 5.3 consiste en l'exposé de l'impact des émissions par les éclairs sans la paramétrisation de panache calculé par GEOS-Chem, ensuite les effets de l'implémentation de la paramétrisation de panache LNO_x sont décrits et discutés dans la section 5.4. Noter que l'ensemble des résultats

5.2. Distributions des émissions de NO_x par les éclairs et du traceur associé

sont donnés pour chacune des saisons représentées par les mois de janvier, avril, juillet et octobre. Enfin, la section 5.5 présente l'analyse de sensibilité des variations d'oxydes d'azote et de l'ozone à grande échelle induites par la paramétrisation de panache en fonction des incertitudes connues sur l'estimation des paramètres présentée dans le chapitre 4.

5.2 Distributions des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs et du traceur associé

La figure 5.1 présente les distributions géographiques des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs, les distributions géographiques du traceur LNO_x associées et les moyennes zonales du traceur LNO_x simulées par le modèle et correspondant au test $P1$, en janvier, avril, juillet et octobre (représentant l'hiver, le printemps, l'été et l'automne, respectivement). Les distributions géographiques présentées pour les émissions d'éclairs et le traceur sont le résultat de la moyenne depuis la surface jusqu'à la tropopause.

En janvier, les plus fortes émissions de NO_x par les éclairs moyennées sur la troposphère ($1 - 2 \cdot 10^{-9} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) sont calculées principalement dans l'hémisphère sud et aux tropiques au niveau de l'Australie de l'Ouest et de l'Afrique Centrale et du Sud comme cela a déjà été montré par les observations satellites LIS/OTD (Christian et al., 2003). Le modèle simule des émissions LNO_x plus faibles ($< 7 \cdot 10^8 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), au niveau de l'Amérique du Sud et de l'Amérique du Nord et particulièrement au niveau des régions côtières du Golfe du Mexique. Au printemps, les émissions d'oxydes d'azote par les éclairs les plus intenses sont simulées aussi bien dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud et particulièrement dans la région du Bangladesh, du Laos et du Nord du Vietnam mais aussi en Afrique Centrale et en Amérique du Nord ($1 - 2 \cdot 10^9 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). En juillet, les fortes émissions d'éclairs sont essentiellement calculées dans l'hémisphère nord au niveau de l'Amérique du Nord (Californie, Golfe du Mexique et Floride) et de l'Inde du Nord ($\sim 2 \cdot 10^9 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). De plus, les émissions de NO_x par les éclairs sont retrouvées en Europe, en Afrique Centrale, au Sahel et en Asie de l'Est mais dans une moindre mesure ($< 9 \cdot 10^8 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, à l'automne, l'Amérique du Sud, l'Afrique Centrale et l'Afrique du Sud sont les zones pour lesquelles les émissions d'éclairs sont les plus importantes ($1 - 2 \cdot 10^9 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Au

cours de cette saison, l'Amérique du Nord (Golfe du Mexique) est également marquée par des émissions LNO_x toutefois moins intenses ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le traceur LNO_x introduit dans le modèle (détaillé dans le chapitre 4) permet de suivre le panache fortement concentré en oxydes d'azote issus des émissions d'éclairs. Ainsi, ce dernier est représentatif des émissions d'éclairs auxquelles s'ajoutent les effets du transport et la décroissance exponentielle qui est fonction du temps de vie du panache. En hiver, le plus fort rapport de mélange de LNO_x calculé par le modèle en moyenne sur la troposphère est de 0,06 ppb au niveau de l'Afrique Centrale, de l'Afrique du Sud et de l'Australie de l'Ouest et 0,04 ppb en Amérique du Sud. En avril, les maximums atteints sont de 0,06 ppb en Afrique Centrale et au Bangladesh. Puis, au cours de l'été, les plus importantes concentrations du traceur sont simulées à 0,1 ppb, 0,06 ppb et 0,03 ppb au niveau de l'Inde du Nord, de l'Afrique Centrale, et de l'Amérique du Nord (Californie, Golfe du Mexique et Floride), respectivement. Finalement, en octobre, le rapport de mélange du traceur est de 0,08 ppb en Inde du Nord et 0,07 ppb en Amérique du Sud, en Afrique Centrale et en Afrique du Sud. Enfin, Le traceur LNO_x associé aux émissions d'éclairs est principalement reproduit par le modèle aux altitudes où les NO_x sont émis par les décharges électriques et soumis au déentraînement dans la haute troposphère (entre 400 et 200 hPa dans le modèle), comme cela est montré dans la figure 5.1 (figures de droite).

D'après les résultats du modèle, les distributions du traceur LNO_x simulées par GEOS-Chem sont cohérentes avec celles des émissions de NO_x par les éclairs (figure 5.1). Cependant, il est important de garder en mémoire que le temps de vie du panache est un facteur clé dans l'évolution du rapport de mélange du traceur LNO_x . D'après, l'estimation de τ (chapitre 4, section 4.2.3), le temps de vie de panache est plus long dans les tropiques (9 et 21 heures pour le jour et la nuit, respectivement) que dans les moyennes latitudes (3 et 6 heures pour le jour et la nuit, respectivement). Pour le cas particulier de l'été, cela signifie qu'un panache de LNO_x émis en Amérique du Nord sera caractérisé par un temps de vie plus court qu'un panache émis en Afrique Centrale ou au Sahel alors que les émissions sont, quant à elles, quantitativement moins importantes dans ces deux dernières régions au cours de cette saison pour la présente simulation réalisée avec GEOS-Chem.

5.2. Distributions des émissions de NO_x par les éclairs et du traceur associé

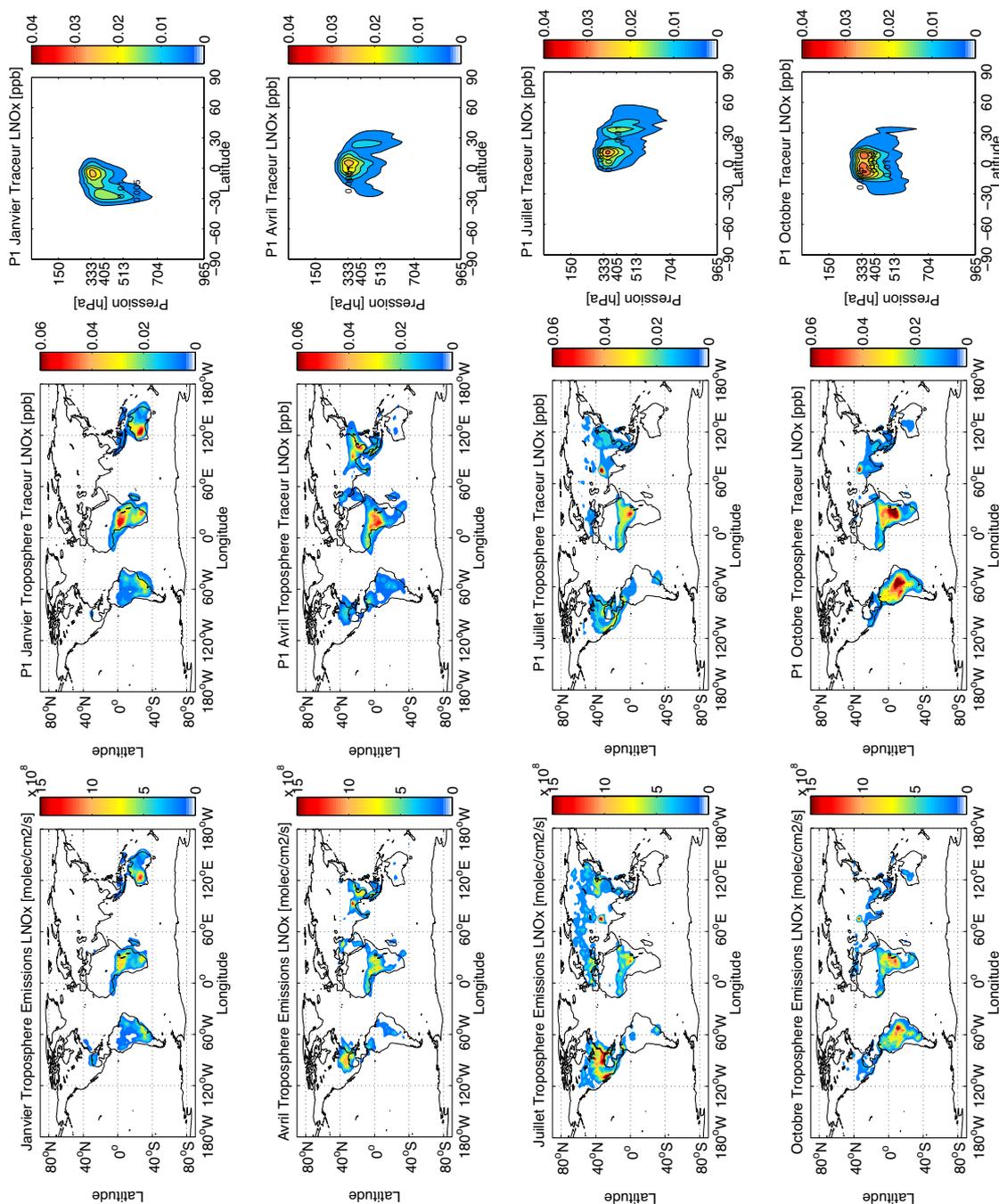


FIGURE 5.1 – (Figures de gauche) Distribution géographique des LNO_x moyennée depuis la surface jusqu'à la tropopause, (Figures du milieu) distribution géographique du traceur LNO_x associé, moyennée depuis la surface jusqu'à la tropopause (en ppb) et (Figures de droite) la moyenne zonale du traceur LNO_x (en ppb), pour janvier, avril, juillet et octobre. Test $P1$ avec $D_h = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et NO_i^{moyen} .

Afin de comprendre les effets de l'implémentation de la paramétrisation de panache dans le CTM, il est d'utilité de prendre connaissance de l'impact direct des émissions d'éclairs pour lesquelles la dilution instantanée dans la maille du modèle est communément opérée.

5.3 Impact des émissions par les éclairs sur les distributions des oxydes d'azote et de l'ozone de la troposphère

L'étude de l'influence des émissions par les éclairs sur les bilans des NO_x et de l' O_3 par l'utilisation de la modélisation numérique a déjà fait l'objet de précédents travaux. La présente section expose donc succinctement cet effet calculé par le modèle GEOS-Chem à travers le test *BC* (c'est à dire défini par la simulation standard) pour l'année 2006.

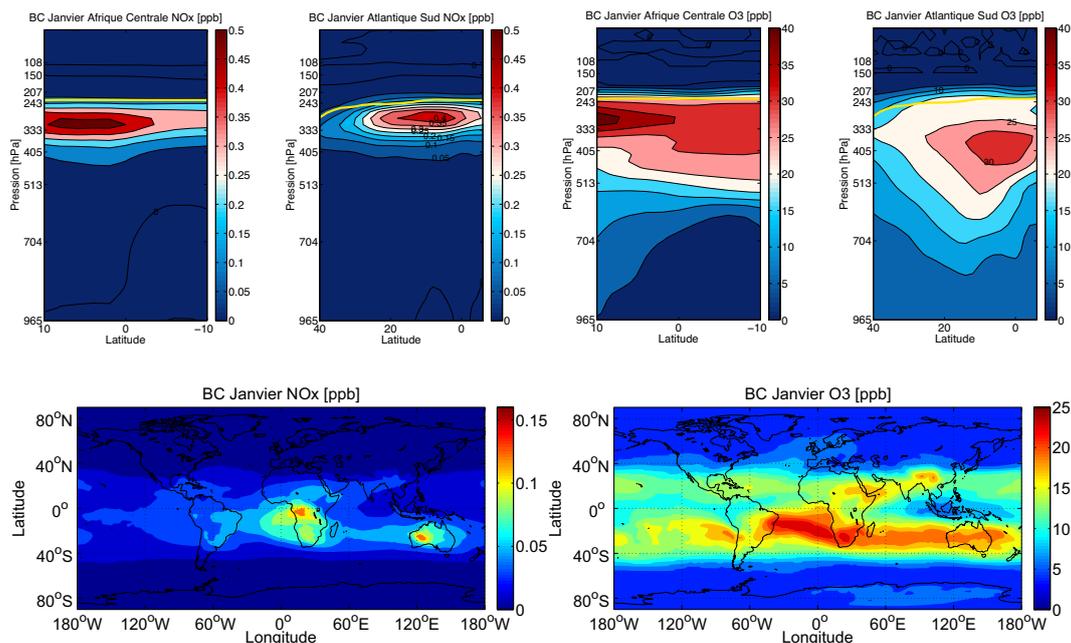


FIGURE 5.2 – (Figures du haut) Moyennes zonales des variations absolues de NO_x et O_3 induites par les émissions d'éclairs (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause) et (figures du bas) leur distribution géographique moyennée depuis la surface jusqu'à la tropopause en janvier, en résultat au test *BC*.

5.3. Impact des émissions d'éclairs sur la chimie troposphérique

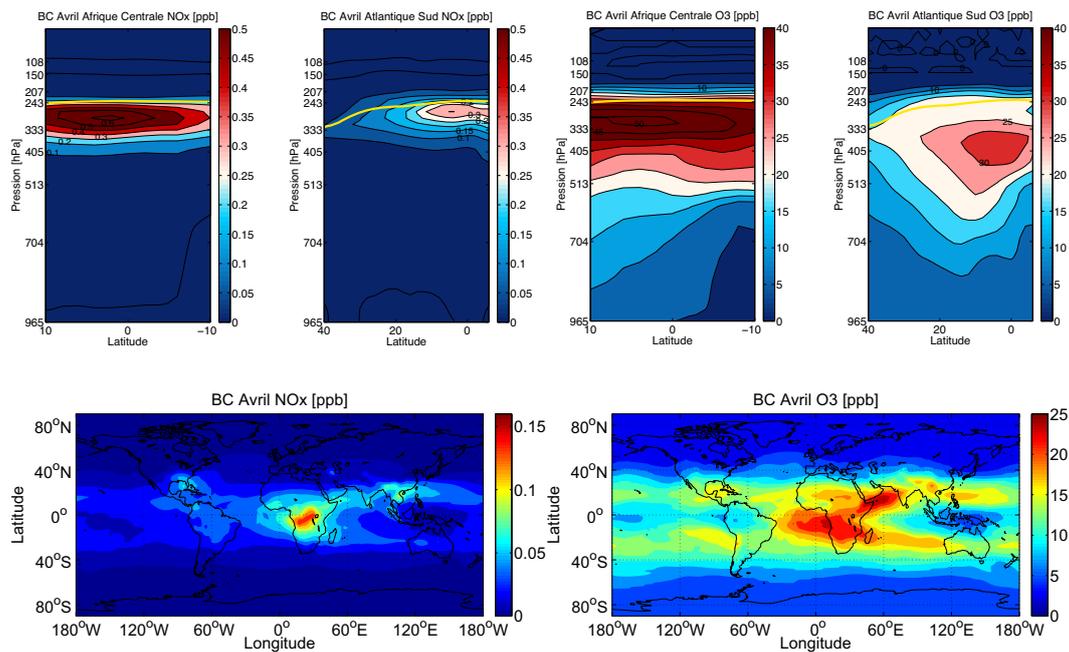


FIGURE 5.3 – (Figures du haut) Moyennes zonales des variations absolues de NO_x et d' O_3 induites par les émissions d'éclairs (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause) et (figures du bas) leur distribution géographique moyennée depuis la surface jusqu'à la tropopause en avril en résultat au test BC.

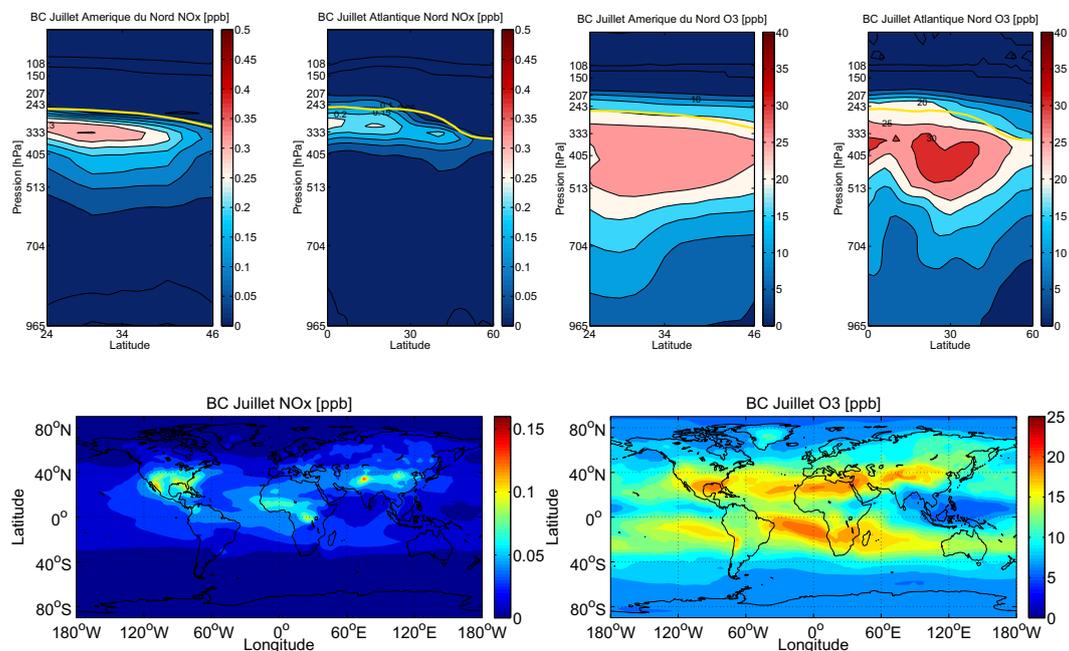


FIGURE 5.4 – (Figures du haut) Moyennes zonales des variations absolues de NO_x et O_3 induites par les émissions d'éclairs (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause) et (figures du bas) leur distribution géographique moyennée depuis la surface jusqu'à la tropopause en juillet en résultat au test BC.

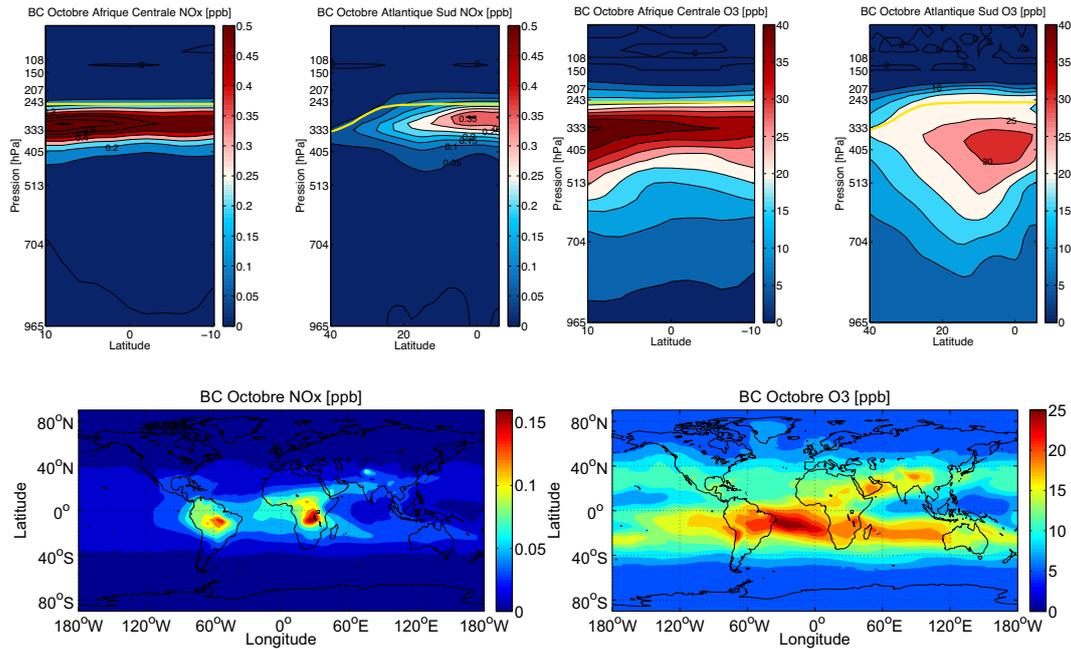


FIGURE 5.5 – (Figures du haut) Moyennes zonales des variations absolues de NO_x et O_3 induites par les émissions d’éclairs (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause) et (figures du bas) leur distribution géographique moyennée depuis la surface jusqu’à la tropopause en octobre en résultat au test BC.

Les figures 5.2, 5.3, 5.4 et 5.5 montrent les moyennes zonales des variations absolues de NO_x et de O_3 (en ppb) induites par les émissions d’éclairs et leur distribution géographique moyennée depuis la surface jusqu’à la tropopause en résultat au test BC pour janvier, avril, juillet et octobre, respectivement.

Au regard des distributions géographiques des rapports de mélange d’oxydes d’azote et de l’ozone moyennés sur la troposphère (figures 5.2 à 5.5), les émissions d’éclairs entraînent une augmentation des NO_x au niveau des régions caractérisées par des émissions par les éclairs intenses impliquant de plus forts rapports de mélange de NO_x et d’ozone dans ces mêmes régions et dans le vent des émissions (surtout pour O_3), particulièrement au niveau de l’Atlantique Sud et l’Océan Indien, c’est à dire dans les zones de subsidence des cellules associées à la circulation de Walker (figure 5.6).

Pendant l’hiver, la figure 5.2 (figures du haut) montre une augmentation maximum des NO_x et de O_3 de l’ordre de 0,55 et 49 ppb, respectivement, au niveau de l’Afrique Centrale entre

5.3. Impact des émissions d'éclairs sur la chimie troposphérique

330 et 240 hPa (c'est à dire entre 8 km et 10,5 km d'altitude environ). Pour l'Atlantique Sud, l'augmentation la plus forte calculée et associée aux NO_x et à O_3 est de 0,44 et 35 ppb, respectivement. En avril, l'activité électrique intense observée en Afrique Centrale est à l'origine d'une augmentation maximum des oxydes d'azote et de l'ozone de 0,6 ppb et 50 ppb, respectivement, entre 330 et 240 hPa tel que cela est représenté par la figure 5.3 (figure du haut). Dans les zones de transport des émissions LNO_x et particulièrement sur l'Atlantique Sud, le rapport de mélange des NO_x se voit augmenter de 0,3 ppb et celui de l'ozone de 20 ppb à proximité de la tropopause et de 30 ppb à 400 hPa. Pareillement, pendant l'été (figure 5.4), une augmentation du rapport de mélange des NO_x est obtenue notamment en Amérique du Nord caractérisée par des émissions d'éclairs importantes, associée à une augmentation des concentrations de l'ozone dans le vent des émissions et spécifiquement sur l'Atlantique Nord, l'Atlantique Sud et l'Océan Indien. Précisément, cela correspond à une augmentation de 0,35 ppb en Amérique du Nord à 330 hPa pour les NO_x . A cette altitude, l'augmentation la plus importante dans les zones de transport est localisée au-dessus de l'Atlantique Nord (0,29 ppb). Ainsi, l'ozone augmente de 30 ppb au maximum en Amérique du Nord et 33 ppb sur l'Océan Nord Atlantique. La variation de l'ozone induite par les émissions d'éclairs de NO_x sont remarquables entre 500 et 240 hPa. Enfin, en octobre, la plus grande variation de NO_x et O_3 est de 0,8 ppb et 46 ppb, respectivement, en Afrique Centrale puis 0,35 ppb et 30 ppb, respectivement, au-dessus de l'Atlantique Sud. Les plus fortes variations des oxydes d'azote sont calculées entre 330 hPa et la tropopause tandis que les variations de l'ozone sont observées dès 500 hPa.

Ces variations de l'ozone sont des variations maximales pour lesquelles la non-linéarité du système $NO_x - O_3$ a une forte influence. De précédents travaux ont trouvé que la non-linéarité et les changements du régime photochimique associé devenaient importants pour une variation des émissions de NO_x de 20 à 30% (Kunhikrishnan and Lawrence, 2004; Sauvage et al., 2007a).

L'activation des émissions de NO_x par les éclairs dans le modèle implique des variations d'oxydes d'azote et d'ozone les plus remarquables dans la haute troposphère et notamment entre 8 et 10,5 km d'altitude environ (en fonction de la latitude). Cet intervalle d'altitude est associé, pour une première approximation, au niveau de détrainement des nuages convectifs pour

lequel la plus forte concentration de LNO_x est attendue. Il est important de noter qu'à la différence des variations de NO_x , les changements engendrés sur les rapports de mélange de l'ozone s'étendent davantage dans les basses couches, c'est à dire au-dessus de 400 hPa et souvent même jusqu'en surface mais dans une moindre mesure (≤ 15 ppb).

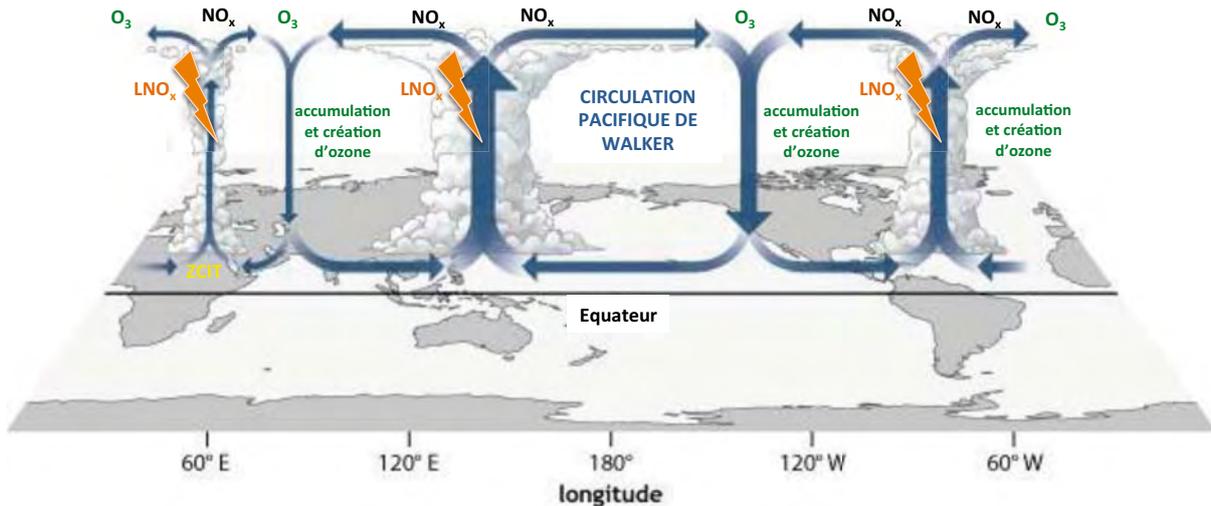


FIGURE 5.6 – Schéma de la circulation de Walker, adaptée de NOAA Climate.gov, en relation avec les émissions d'espèces azotées par les éclairs.

Effectivement, la propagation des effets sur l'ozone dans les basses couches en réponse aux émissions LNO_x particulièrement dans le vent des émissions est à mettre en relation avec les zones de subsidence de la circulation de Walker comme évoqué précédemment. Dans ces zones, il y a une accumulation et une création de l'ozone pour des niveaux d'altitude plus bas tel que cela est illustré par la figure 5.6.

L'impact des émissions LNO_x sur les distributions globales, calculé par le CTM, est en accord avec les études réalisées dans le passé et notamment en utilisant le modèle GEOS-Chem. Effectivement, lors de l'étude du maximum d'ozone troposphérique au Moyen-Orient, Li et al., 2001, ont montré que les éclairs contribuaient à hauteur de 20 ppbv maximum à l'ozone observé à 400 hPa (Li et al., 2001). Aussi, Zhang et al., 2012, ont estimé une augmentation maximum d'ozone moyennée sur la bande équatoriale de l'ordre de 18 ppbv associée aux émissions de NO_x par les éclairs, en mai 2006. D'autres travaux à ce sujet ont également été menés en utilisant

5.4. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique

d'autres modèles (Stockwell et al., 1999; Hauglustaine et al., 2001; Zhang et al., 2003; Grewe, 2003).

Le test BC montre l'impact de la dilution instantanée des oxydes d'azote émis par les éclairs dans la maille du modèle GEOS-Chem. De par ces résultats, l'importance des émissions d'oxydes d'azote par les éclairs pour la distribution de l'ozone est une nouvelle fois mise en évidence. L'activation des émissions LNO_x dans le modèle a pour conséquence de dévier les estimations des NO_x et de l'ozone du fait des effets de la non-linéarité de la chimie. Finalement, l'impact associé aux émissions LNO_x est biaisé du fait de la représentation peu réaliste de la chimie sous-maille associée.

5.4 Impact de la paramétrisation de panache associée aux émissions d'éclairs sur les distributions des oxydes d'azote et de l'ozone de la troposphère

Il est certain que la chimie associée aux émissions d'oxydes d'azote par les éclairs n'est pas correctement représentée dans les modèles globaux du fait qu'elle se produise à une échelle beaucoup plus fine que celle de la maille des CTMs. Ainsi, cette section présente les effets de l'implémentation de la paramétrisation de panache de NO_x pour les émissions d'éclairs sur les distributions globales des oxydes d'azote et de l'ozone.

Dans le but de quantifier les changements sur les rapports de mélange des NO_x et O_3 à l'échelle globale, induits par l'activation de l'approche de panache, la différence entre les tests $P1$ et BC a été calculée. Les figures 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10 présentent les distributions géographiques des variations absolues de NO_x , HNO_3 , PAN et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude pour les mois de janvier, avril, juillet, et octobre, respectivement. L'altitude de référence de 9 km a été choisie du fait des plus fortes variations observées à ce niveau en comparaison au reste de la troposphère.

Au cours de l'hiver, la chimie associée aux émissions LNO_x implique une diminution dont le maximum atteint est 120 ppt pour les NO_x , 68 ppt pour HNO_3 , et 16 ppt pour le PAN au

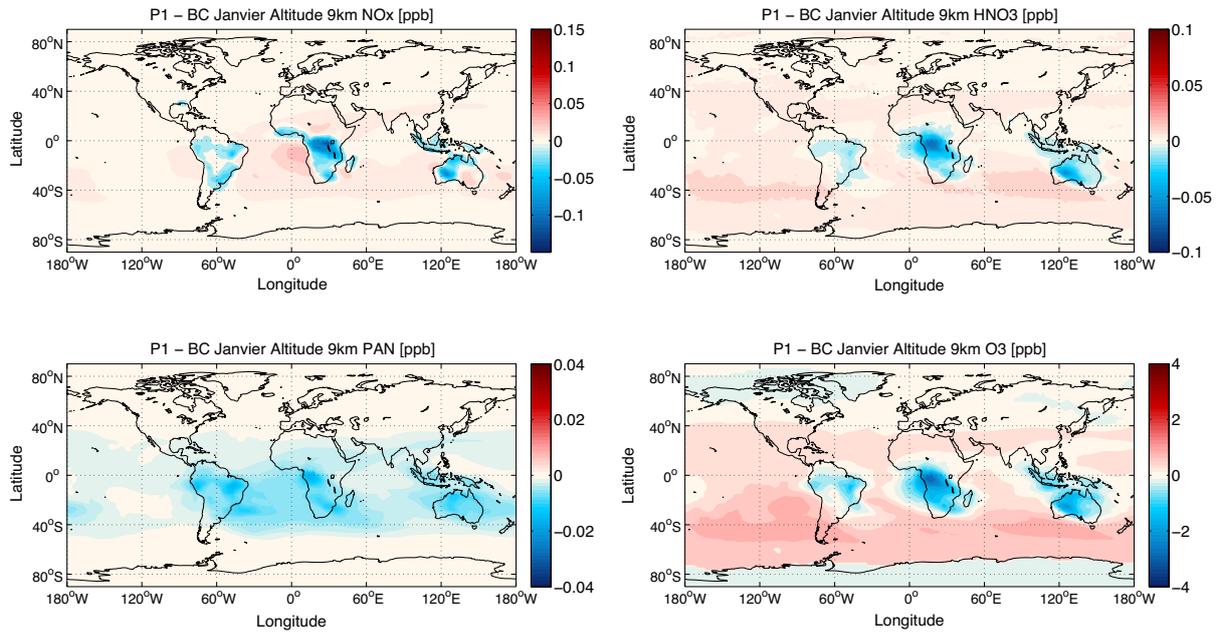


FIGURE 5.7 – Distributions géographiques des variations absolues des NO_x , HNO_3 , PAN , et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude pour le mois de janvier obtenues à partir de la différence entre les tests $P1$ et BC . $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et NO_i^{moyen} réalisée avec GEOS-Chem.

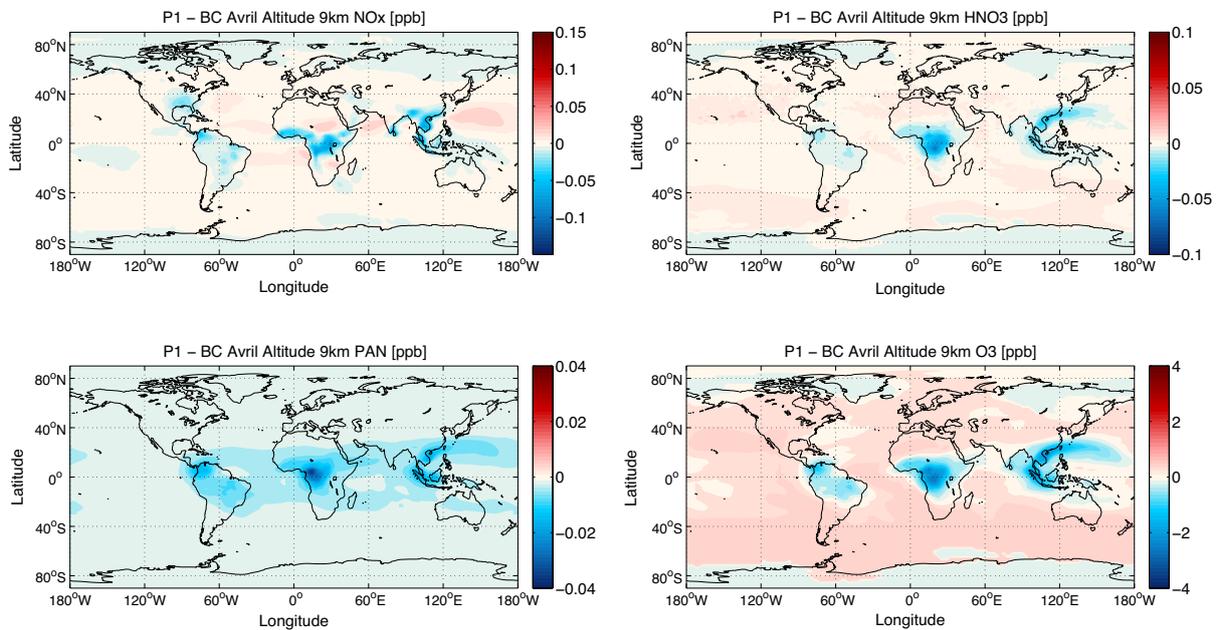


FIGURE 5.8 – Distributions géographiques des variations absolues des NO_x , HNO_3 , PAN , et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude pour le mois d'avril obtenues à partir de la différence entre les tests $P1$ et BC . $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et NO_i^{moyen} réalisée avec GEOS-Chem.

5.4. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique

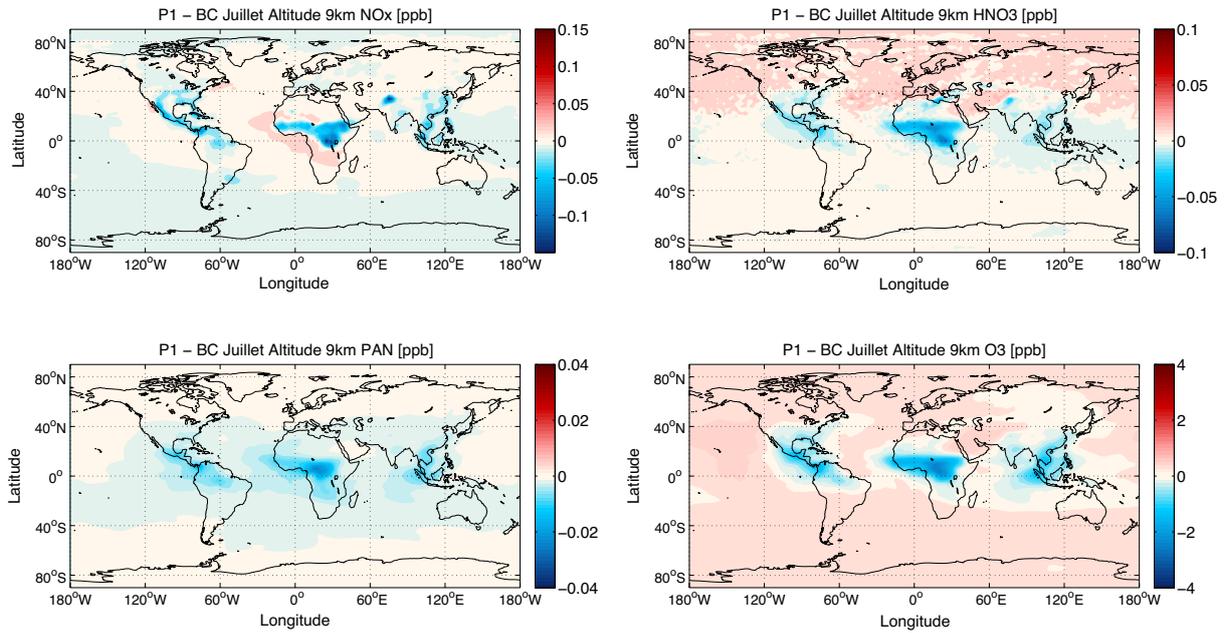


FIGURE 5.9 – Distributions géographiques des variations absolues des NO_x , HNO_3 , PAN , et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude pour le mois de juillet obtenues à partir de la différence entre les tests $P1$ et BC . $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et NO_i^{moyen} réalisée avec GEOS-Chem.

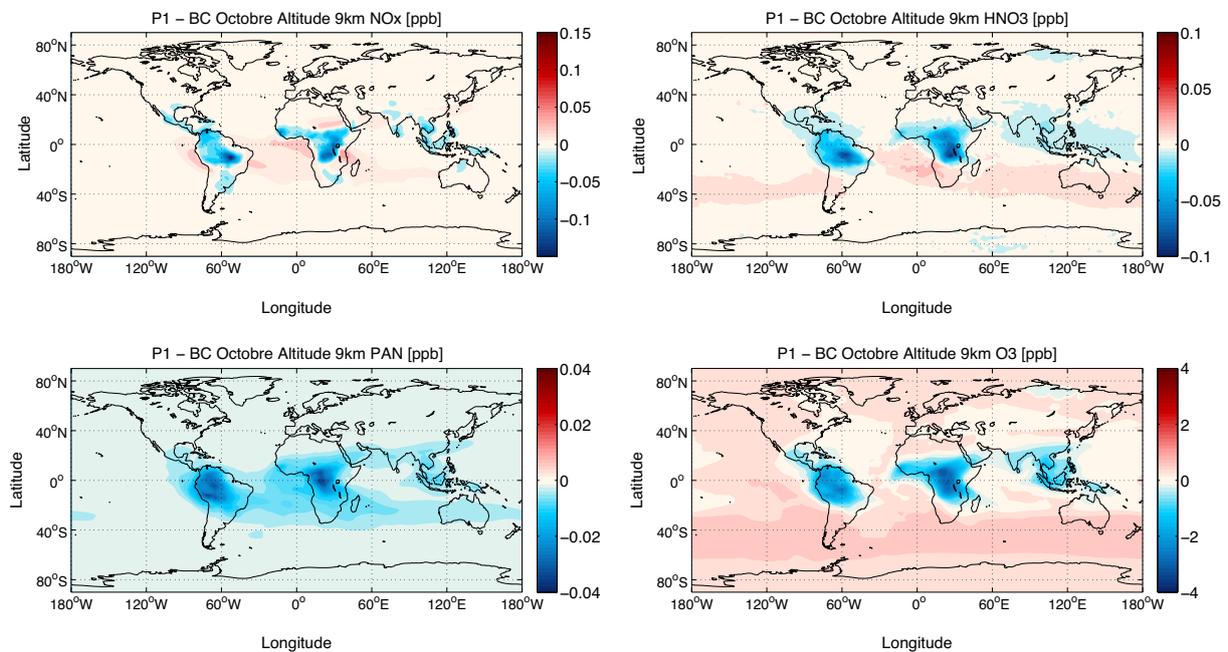


FIGURE 5.10 – Distributions géographiques des variations absolues des NO_x , HNO_3 , PAN , et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude pour le mois d'octobre obtenues à partir de la différence entre les tests $P1$ et BC . $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et NO_i^{moyen} réalisée avec GEOS-Chem.

niveau de l'Afrique Centrale et de l'Afrique du Sud. Cette évolution des NO_y est associée à une perte d'ozone de 2,8 ppb pour ces mêmes régions. Une diminution similaire des NO_y et O_3 est obtenue dans les autres régions comportant de fortes émissions LNO_x (c'est à dire en Australie de l'Ouest et en Amérique du Sud). Dans le vent des émissions LNO_x , un effet contraire est remarquable. Effectivement, les NO_x et HNO_3 voient leur rapports de mélange augmenter au maximum de 40 ppt et 13,5 ppt respectivement, au-dessus de l'Atlantique Sud et de l'Océan Indien. Globalement, les concentrations de PAN diminuent toujours dans les zones de transport mais dans une moindre mesure (pour un maximum de 9 ppt). Dans ces régions de transport, la réponse de l'ozone est une augmentation directe de 1,13 ppb.

Au printemps, la paramétrisation de panache entraîne des variations similaires à celles obtenues en janvier à 9 km d'altitude. Ainsi, les rapports de mélange des NO_x , HNO_3 , PAN et O_3 sont marqués d'une réduction d'une amplitude de 85 ppt, 66 ppt, 34 ppt et 2,23 ppb, respectivement, au-dessus de l'Afrique Centrale, et de 57 ppt, 28 ppt, 14 ppt et 2 ppb, respectivement, au niveau du Bangladesh (avec le Laos et le Nord du Vietnam), où les plus fortes émissions LNO_x sont calculées par le modèle (figure 5.1). Au contraire, une augmentation des NO_x et du HNO_3 est calculée dans le vent des émissions d'éclairs et particulièrement au-dessus de l'Atlantique Sud de 10 ppt et 6 ppt, respectivement, impliquant une augmentation de l'ozone dans cette même région de 0,6 ppb. A l'image des résultats présentés pour le PAN au mois de janvier, celui-ci est caractérisé par une diminution continue toutefois plus faible que celle calculée dans les zones d'émissions (3 ppt).

En été, des variations du même ordre de grandeur que celles obtenues en janvier et en avril sont calculées par le CTM avec une diminution de 140 ppt pour les NO_x , 60 ppt pour HNO_3 , 24 ppt pour le PAN et finalement 2,4 ppb pour O_3 dans la région de l'Afrique Centrale. De plus, une diminution (moins importante) de ces espèces est également observée en Amérique du Nord et en Inde du Nord. Dans le vent des émissions (Atlantique Nord, Atlantique Sud et Océan Indien), l'augmentation des NO_x et HNO_3 est retrouvée avec un maximum de 30 ppt et 38 ppt, respectivement. Le PAN montre une diminution continue de son rapport de mélange néanmoins plus faible dans le vent des émissions (2 ppt) qu'au niveau des régions d'émissions.

5.4. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique

Finalement, l’ozone est augmenté dans ces régions de transport de 0,7 ppb.

Enfin, en octobre, l’Amérique du Sud et l’Afrique Centrale sont caractérisées par une diminution maximum des rapports de mélange des NO_x , HNO_3 , PAN et O_3 de l’ordre de 120 ppt, 70 ppt, 30 ppt et 1,8 ppb, puis 110 ppt, 80 ppt, 30 ppt et 2,7 ppb, respectivement. De plus, l’Atlantique Sud montre une augmentation des NO_x et du HNO_3 de 16 ppt et 14 ppt tandis que le PAN diminue faiblement de 5 ppt. Pour cette région située dans le vent des émissions LNO_x , l’ozone est caractérisé par une augmentation de 0,4 ppb.

La diminution continue du PAN dans les zones de transport relevée pour chaque saison, pourrait s’expliquer par le fait que les variations induites par l’activation de la paramétrisation de panache soient principalement calculées aux latitudes pour lesquelles le temps de vie du PAN est relativement court. Effectivement, le principal puits du PAN est la décomposition thermique. Le temps de vie de ce dernier est très largement dépendant de la température et donc de l’altitude et de la latitude auxquelles il se trouve (chapitre 1). Par conséquent, la formation du PAN aux moyennes latitudes et surtout aux tropiques n’est pas favorisée par rapport à celle du HNO_3 . De plus, l’approche de panache permet la conversion des NO_x en HNO_3 dans le panache par les fractions β_1 et β_2 . Cela réduit la possibilité que les NO_x émis par les éclairs puissent être convertis en PAN dans le vent des émissions, autrement dit pendant le transport du panache. Pour ces deux raisons, il semble cohérent que les variations des NO_x entraînent des changements d’autant plus remarquables pour HNO_3 que pour le PAN .

Ensuite, dans le but de donner une vue d’ensemble des effets de la paramétrisation de panache, les variations zonales des NO_x et O_3 (en %) ont été calculées par la différence relative entre les tests $P1$ et BC $((P1 - BC)/BC)$ pour des régions d’intérêt représentatives (1) des zones d’émissions LNO_x et (2) des zones de transport (figures 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14) tels que :

- **Janvier :**

1. Australie de l’Ouest, Afrique Centrale et du Sud, Amérique du Sud ;
2. Atlantique Sud et Océan Indien ;

- **Avril :**
 1. Amérique du Nord, Afrique Centrale, Bangladesh-Laos ;
 2. Atlantique Sud et Océan Indien ;
- **Juillet :**
 1. Amérique du Nord, Inde du Nord, Afrique Centrale ;
 2. Atlantique Nord, et Océan Indien ;
- **Octobre :**
 1. Amérique du Sud, Afrique Centrale et Afrique du Sud, Inde du Nord ;
 2. Atlantique Sud et Océan Indien.

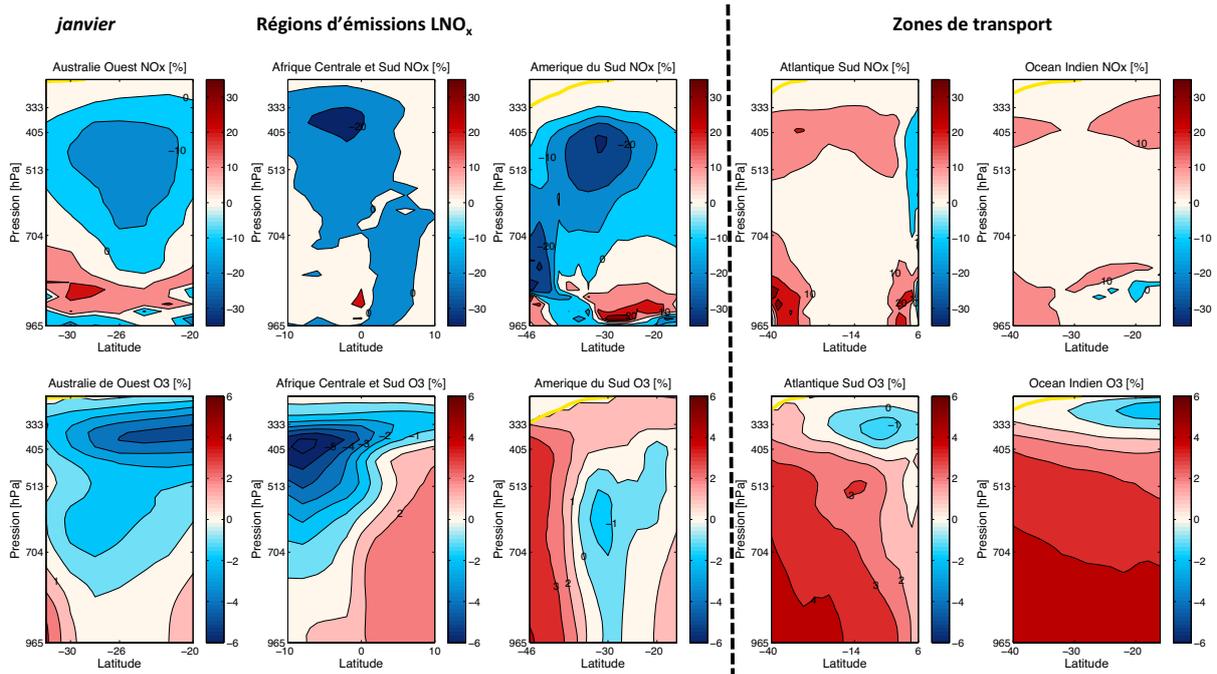


FIGURE 5.11 – Moyennes zonales des variations relatives ($(P1 - BC)/BC$) de NO_x et O_3 (en %) pour les régions caractérisées par de fortes émissions de NO_x par les éclairs et pour des régions situées dans le vent des émissions, en janvier (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause. $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15m^2 \cdot s^{-1}$ et NO_i^{mean} avec GEOS-Chem.

Au mois de janvier, les régions d'émissions LNO_x sont caractérisées par une diminution maximum des rapports de mélange des NO_x et O_3 de 10 % et 5 %, respectivement, en Australie de

5.4. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique

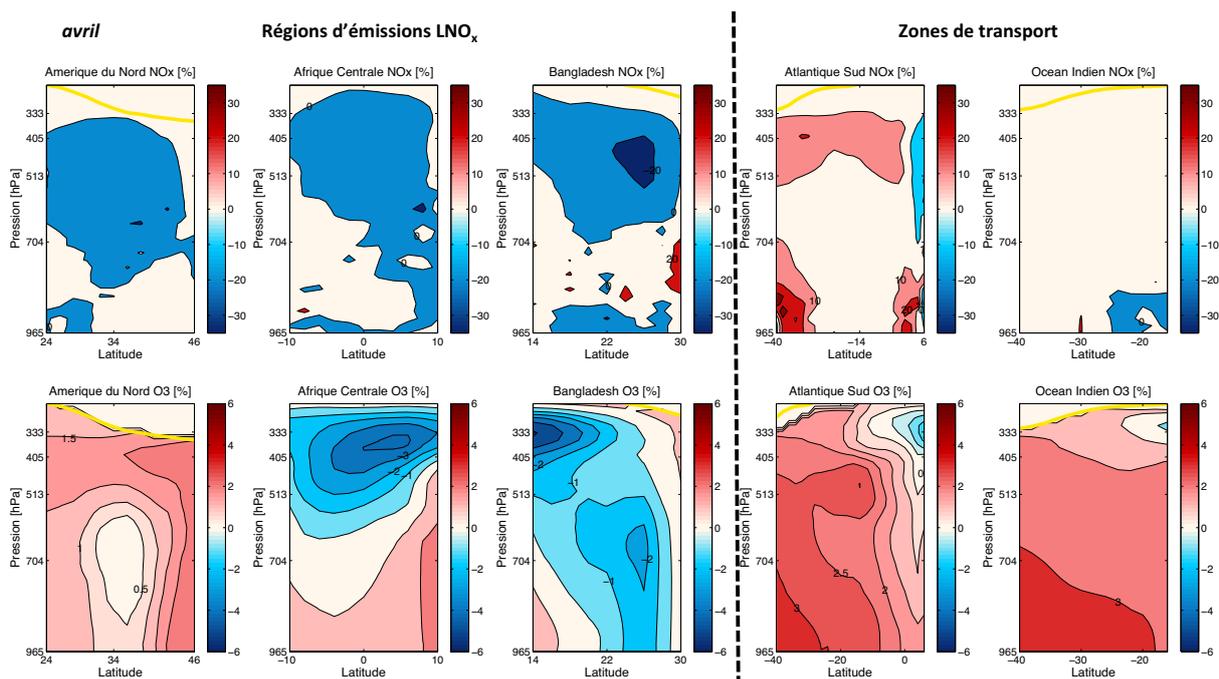


FIGURE 5.12 – Moyennes zonales des variations relatives ($(P1 - BC)/BC$) de NO_x et O_3 (en %) pour les régions caractérisées par de fortes émissions de NO_x par les éclairs et pour des régions situées dans le vent des émissions, en avril (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause). $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15m^2 \cdot s^{-1}$ et NO_i^{mean} avec GEOS-Chem.

l'Ouest puis 20 % et 6 %, respectivement, en Afrique Centrale. Ces variations négatives sont essentiellement remarquables entre 400 hPa et la tropopause pour les NO_x et l'ozone. Aussi, l'Amérique du Sud montre une réduction de 20 % des oxydes d'azote et de 1 % pour O_3 . Pour cette région, les variations sont significatives sur toute la hauteur de la troposphère pour les deux espèces. A l'inverse de cette réduction des espèces azotées et de l'ozone au-dessus des régions marquées par les émissions LNO_x , une augmentation des NO_x est simulée sur l'Atlantique Sud et sur l'Océan Indien de 14 % and 20 % au maximum, respectivement. Cela implique un rapport de mélange de O_3 plus important de 1 % à proximité de la tropopause et jusqu'à 4 % en surface sur les deux océans.

Au printemps, une réduction des NO_x et O_3 de 18 % et 4 % est calculée en Afrique Centrale et 23 % et 5 % au Bangladesh, respectivement, où les émissions d'oxydes d'azote par les éclairs sont les plus intenses à cette saison. L'Amérique du Nord est caractérisée par une diminution des NO_x d'un maximum de 22 %. La réponse de l'ozone est une augmentation visible jusqu'en

surface. Ceci pourrait-être lié au caractère pollué de l’atmosphère en surface et donc expliqué par la chimie non-linéaire des NO_x . Effectivement, le titrage de l’ozone par les NO_x serait moins important du fait de la diminution de l’apport des oxydes d’azote par les éclairs dans cette région causée par l’approche de panache. Dans le vent des émissions, il y a toujours une augmentation des NO_x de 20 % et de l’ozone de l’ordre 2 % à 330 hPa et jusqu’à 3 % à proximité de la surface au maximum sur l’Atlantique Sud et l’Océan Indien.

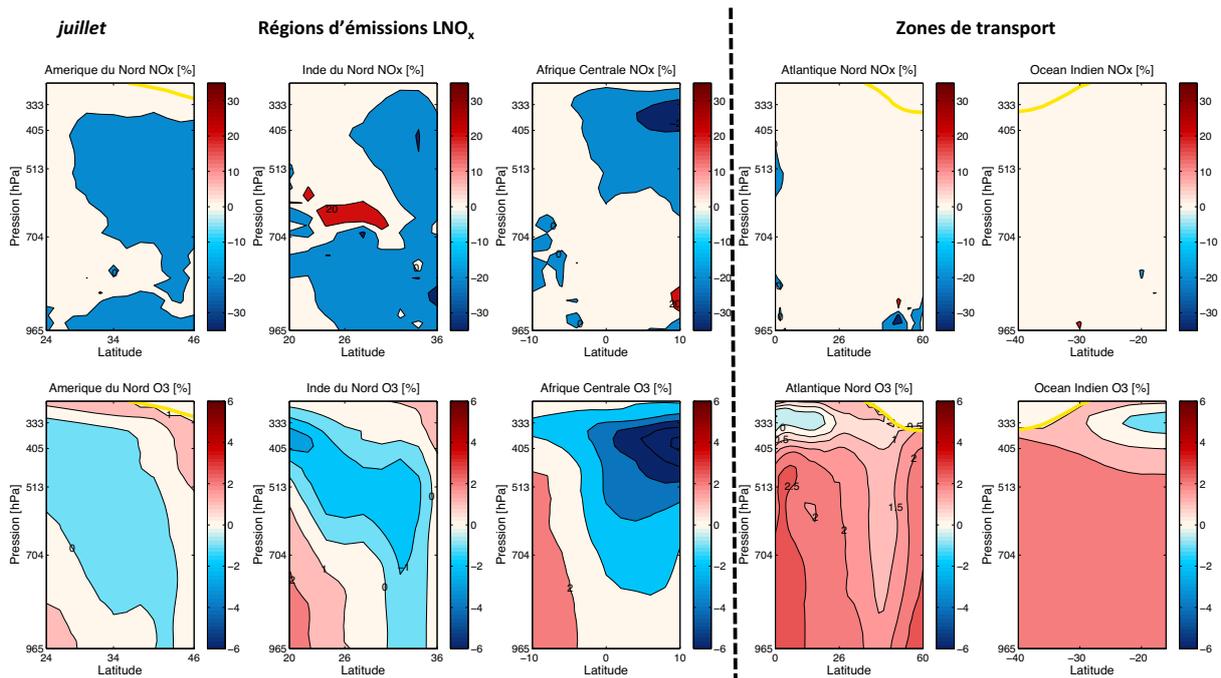


FIGURE 5.13 – Moyennes zonales des variations relatives $((P1 - BC)/BC)$ de NO_x et O_3 (en %) pour les régions caractérisées par de fortes émissions de NO_x par les éclairs et pour des régions situées dans le vent des émissions, en juillet (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause. $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15m^2 \cdot s^{-1}$ et NO_i^{mean} avec GEOS-Chem.

Pendant l’été, les régions d’émissions d’éclairs sont associées à une diminution des NO_x et de O_3 de 25 % et 8 % en Afrique Centrale, 20 % et 2 % au Nord de l’Inde et 5 % et 0,5 % en Amérique du Nord, respectivement. En comparaison avec le résultat obtenu pour l’Amérique du Nord au mois d’avril, la diminution du rapport de mélange des NO_x ne serait pas suffisante pour impliquer une augmentation de l’ozone spécifiquement en surface. Aussi, l’Atlantique Sud et l’Océan Indien, correspondant à des zones de transport pour les émissions, sont caractérisés par une augmentation des concentrations des NO_x (18 % maximum) et de O_3 (2 % maximum).

5.4. Impact de la paramétrisation de panache LNO_x sur la chimie troposphérique

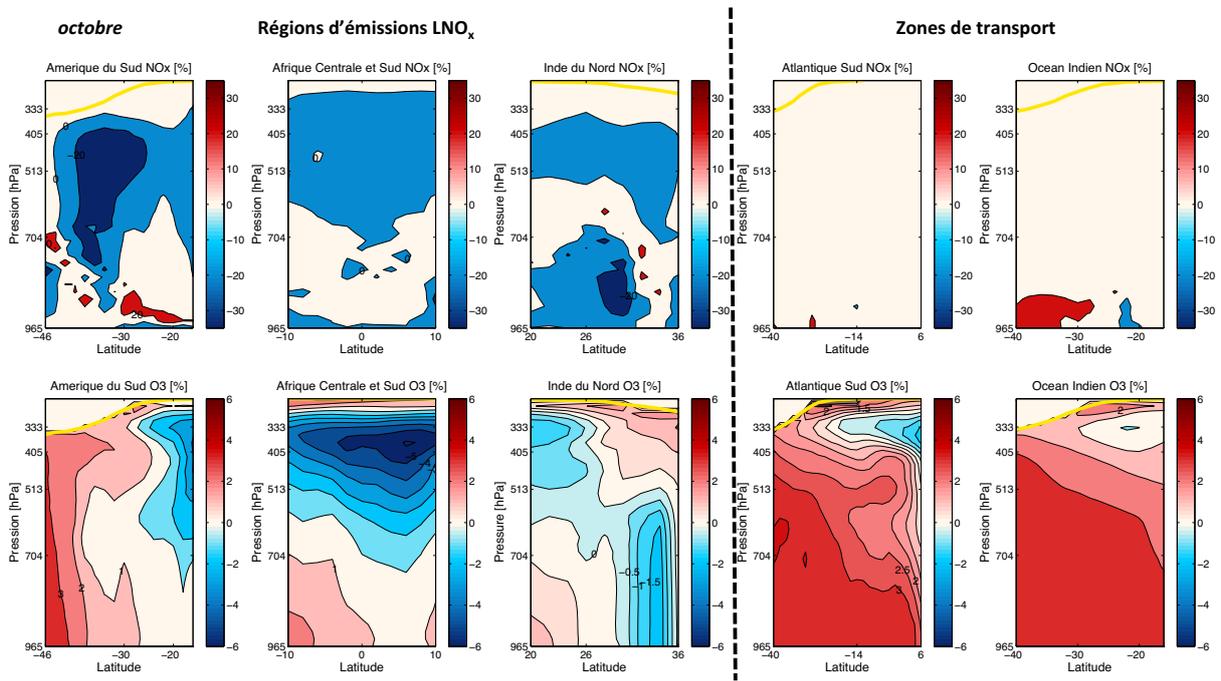


FIGURE 5.14 – Moyennes zonales des variations relatives $((P1 - BC)/BC)$ de NO_x et O_3 (en %) pour les régions caractérisées par de fortes émissions de NO_x par les éclairs et pour des régions situées dans le vent des émissions, en octobre (la ligne jaune représente le niveau de la tropopause. $P1$ résulte de la simulation modifiée initialisée avec $D_h = 15m^2 \cdot s^{-1}$ et NO_i^{mean} avec GEOS-Chem.

Finalement, en automne, cette diminution des NO_x et O_3 est retrouvée en Amérique du Sud avec un maximum de 35 % et 3 % de variation, respectivement, puis en Afrique centrale avec 20 % et 6 % de réduction pour les oxydes d'azote et l'ozone principalement localisée entre 405 et 330 hPa. Enfin, en Inde du Nord, un maximum de diminution de 3 % et 1 % pour les NO_x et O_3 , respectivement, est obtenu à 330 hPa mais la plus forte diminution est calculée dans les basses couches (28 % pour les NO_x et 2 % pour O_3). Dans le vent des émissions une augmentation des oxydes d'azote de 16 % maximum et de l'ozone de l'ordre de 0,5 % à 330 hPa à 3,5 % en surface est calculé sur l'Atlantique Sud et l'Océan Indien.

Généralement, la chimie sous-maille associée aux émissions LNO_x ainsi représentée entraîne une diminution des rapports de mélange des oxydes d'azote et de l'ozone dans les régions caractérisées par des émissions d'éclairs intenses et aussi une augmentation de ces rapports de

mélange dans le vent des émissions. Précisément, la paramétrisation de panache associée aux émissions de NO_x par les éclairs implique :

1. **Des effets significatifs sur les NO_x de $\pm 20\%$** : ceci est important du fait que les NO_x correspondent au premier critère qui est contraint dans un CTM afin de décider de la production globale des LNO_x à savoir $6 \text{ TgN} \cdot \text{an}^{-1}$ dans GEOS-Chem ;
2. **Des effets plus faibles sur O_3 de $\pm 5\%$** : ceci s'explique par l'effet compensatoire entre les différentes espèces des NO_y . Cependant, si les émissions de LNO_x sont modifiées de façon à reproduire les concentrations de NO_x nouvellement simulées avec la paramétrisation de panache, les effets sur l'ozone devraient être plus importants (Sauvage et al., 2007a,b; Martin et al., 2007).

Les effets sont remarquables sur toute la hauteur de la troposphère principalement pour l'ozone, néanmoins le maximum de variations est observé pour des niveaux d'altitude correspondant aux niveaux de déentraînement moyen. La représentation plus réaliste des processus sous-maille correspondant au test *P1* est bien différente de celle simulée par le test *BC* et s'oppose à la dilution instantanée des émissions dans la maille du modèle actuellement utilisée par les CTMs.

Cette approche permet la conversion des NO_x en HNO_3 au cours de la durée de vie du panache et les fortes concentrations de NO_x caractérisant le panache (très supérieures aux concentrations de l'atmosphère de fond) sont à l'origine de la réaction de titrage de l'ozone et de la destruction des O_x dans le panache (réaction $NO_2 + O$ principalement). Le transport des NO_x issus des émissions d'éclairs (sous la forme d'un panache et sans être diluée instantanément dans la maille) et le transport des effets de la chimie non-linéaire associée implique un retard de la formation de l'ozone à grande échelle. Ce retard est à l'origine d'un rapport de mélange de l'ozone plus faible dans les régions où l'activité électrique est importante. L'ozone est alors davantage produit par photochimie avec les NO_x dans le vent des émissions et pendant le transport lors de la dilution du panache.

5.5 Sensibilité de l'approche de panache aux incertitudes connues sur l'estimation des paramètres

Afin d'obtenir une étude complète des effets de la paramétrisation de panache sur les distributions globales des oxydes d'azote et de l'ozone, il est nécessaire de rendre compte des variations calculées par le modèle autour de la valeur moyenne en fonction de l'incertitude associée à l'estimation des paramètres déterminant les propriétés physico-chimiques du panache. De fait, une analyse de sensibilité de l'approche de panache aux incertitudes connues des paramètres est réalisée dans la suite de ce chapitre. La section (5.5.1) qui suit présente la sensibilité des variations des espèces azotées et de l'ozone en fonction du calcul des propriétés dynamiques de l'atmosphère et du rapport de mélange initialement injecté par les éclairs. Puis, la seconde section (5.5.2), donne une analyse similaire pour les fractions de conversion des NO_x en HNO_3 dans le panache. La variabilité des rapports de mélange des NO_x et O_3 en rapport à l'activation de l'approche de panache en fonction de l'incertitude est calculée pour le mois de janvier et le mois de juillet représentant deux saisons radicalement différentes en terme de chimie troposphérique et de météorologie. C'est aussi pour ces deux saisons que les variations des oxydes d'azote et de l'ozone à 9 km d'altitude sont les plus significatives ($\pm 20\%$ pour les NO_x et $\pm 5\%$ pour O_3).

5.5.1 Conditions dynamiques atmosphériques et rapport de mélange initial de monoxyde d'azote injecté par les éclairs

L'impact (i) des propriétés de diffusion de l'atmosphère et (ii) du rapport de mélange de NO initialement injecté par les éclairs est analysé dans cette partie du chapitre. Ces derniers sont les deux paramètres prépondérants dans la détermination des caractéristiques physico-chimiques des panaches. La simulation dite modifiée définissant le test $P1$ (pour rappel le test $P1$ correspond à la différence entre la simulation modifiée et la simulation standard sans les émissions LNO_x) a été calculée par le modèle en utilisant un intervalle de valeurs pour D_h et NO_i (intervalles définis selon les calculs détaillés dans le chapitre 4). De plus, les valeurs déterminées pour le temps de vie du panache et la constante de réaction efficace en fonction des différentes estimations de D_h et NO_i , pour lesquelles les tests de sensibilité sont effectués, sont résumées dans les tableaux 4.2 et 4.3 (chapitre 4). Noter que pour ces premiers tests de sensibilité portant

sur D_h et NO_i , les coefficients β_1 et β_2 restent fixés à leur valeur moyenne.

Pour cette analyse de sensibilité de la paramétrisation de panache, la variabilité des NO_x et O_3 a été quantifiée autour de la valeur moyenne pour les régions d'intérêt et aussi pour les saisons (l'hiver et l'été) et en fonction des incertitudes connues liées à l'estimation des paramètres. Ainsi, la figure 5.15 présente la variabilité des rapports de mélange de NO_x et O_3 , respectivement, (ΔNO_x et ΔO_3) à 9 km d'altitude simulés par GEOS-Chem en fonction des estimations relatives au coefficient de diffusion horizontale atmosphérique (D_h) et au rapport de mélange de NO initialement injecté par les éclairs (NO_i). Noter que par soucis de lisibilité, l'échelle verticale exprimant les variations de NO_x et O_3 diffère en fonction des régions pour la figure 5.15. De plus, ces résultats sont résumés dans le tableau 5.2.

5.5. Sensibilité de l'approche de panache

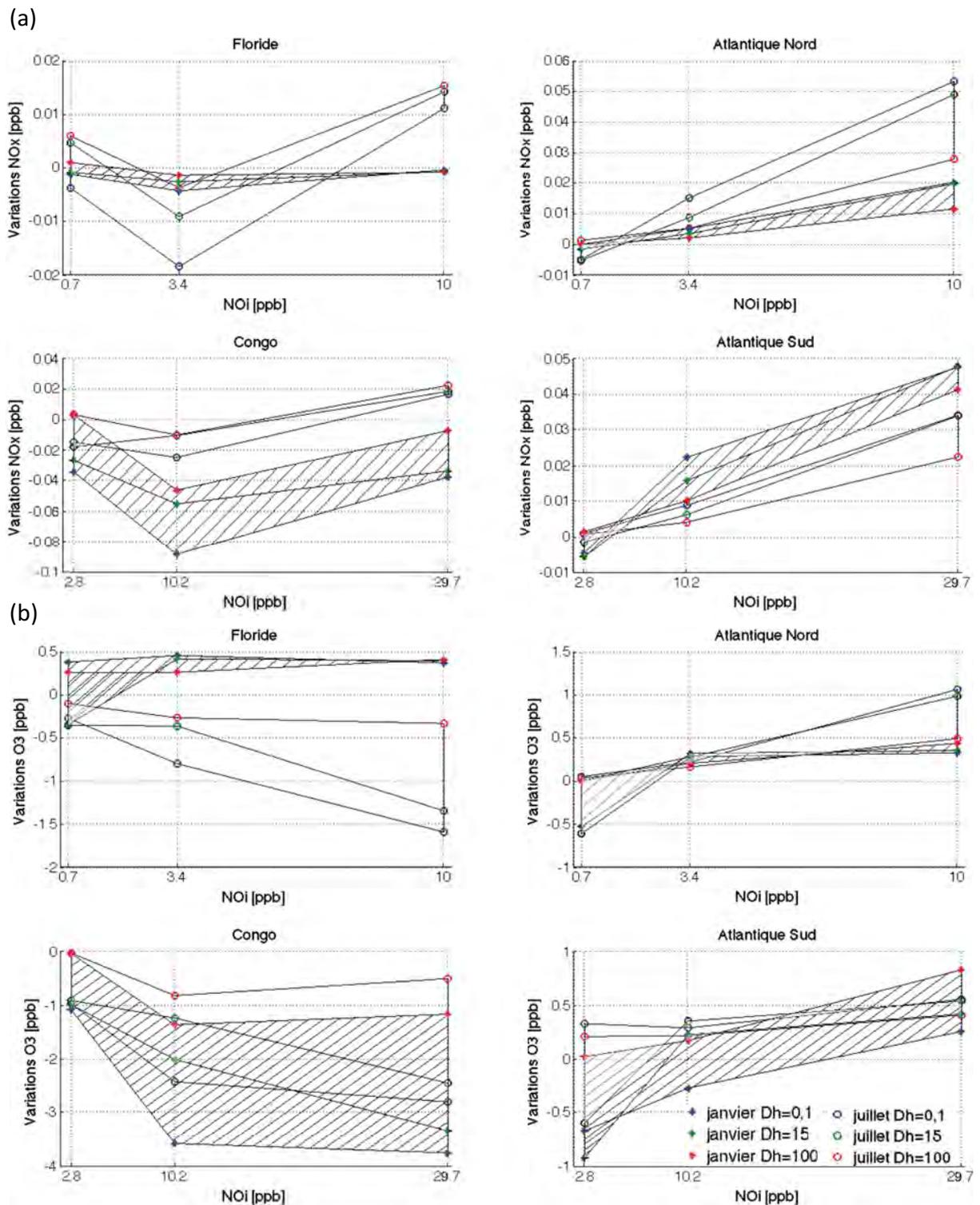


FIGURE 5.15 – Variabilité des oxydes d’azote et de l’ozone à 9 km d’altitude en fonction de D_h ($m^2 \cdot s^{-1}$) et de NO_i (ppb) pour les moyennes latitudes (Floride et Atlantique Nord) et pour les tropiques (Congo et Atlantique Sud). Les intervalles hachurés correspondent au mois de janvier et les intervalles vides sont associés au mois de juillet. Les marqueurs rouges correspondent aux variations de NO_x simulées pour $D_h = 0,1 m^2 \cdot s^{-1}$, les marqueurs bleus pour $D_h = 15 m^2 \cdot s^{-1}$ et les marqueurs verts pour $D_h = 100 m^2 \cdot s^{-1}$.

		JANVIER						JUILLET					
		Moyennes latitudes			Tropiques			Moyennes latitudes			Tropiques		
		Floride	Atlantique Nord	Congo	Atlantique Sud	Floride	Congo	Atlantique Nord	Atlantique Sud	Floride	Congo	Atlantique Nord	Atlantique Sud
$\Delta NO_x \pm$	$(-1,7; +1,8)$	$(-8,2; +1,7)$	$(-33,1; +29,7)$	$(-6,5; +6,9)$	$(-9,3; +5,4)$	$(-21,1; +6,6)$	$(-14,3; +21)$	$(-11,5; +2,6)$					
$\Delta O_3 \pm$	$(-0,16; +0,72)$	$(-0,12; +0,53)$	$(-1,56; +2,16)$	$(-0,49; +0,94)$	$(-0,44; +1,01)$	$(-0,49; +0,66)$	$(-1,18; +1,93)$	$(-0,14; +0,92)$					

TABLE 5.2 – Variabilité des NO_x (en ppt) et O_3 (en ppb) à 9 km d'altitude en fonction du coefficient de diffusion horizontale atmosphérique (D_h) et du rapport de mélange initial de NO injecté par les éclairs (NO_i) pour les moyennes latitudes (Floride et Atlantique Nord) et les tropiques (Congo et Atlantique Sud) en janvier et en juillet.

5.5. Sensibilité de l'approche de panache

Cette variabilité des oxydes d'azote et de l'ozone a été estimée pour des régions représentatives à la fois des moyennes latitudes et des tropiques et caractérisant, d'une part, une activité électrique intense (la Floride et le Congo, respectivement), et d'autre part, le transport des émissions LNO_x (l'Atlantique Nord et l'Atlantique Sud, respectivement). La plus grande variabilité calculée est obtenue pour les régions continentales tropicales avec $\Delta NO_x(-33,1; +29,7)$ ppt et $\Delta O_3(-0,16; +2,16)$ ppb, en janvier, et $\Delta NO_x(-14,3; +21)$ ppt et $\Delta O_3(-1,18; +1,93)$ ppb, en juillet. Aussi, ce maximum de variabilité calculé pour les régions continentales tropicales peut s'expliquer par la gamme de valeurs très étendue de NO_i caractérisant ces régions. La plus petite variabilité est obtenue pour les régions continentales des moyennes latitudes en hiver avec $\Delta NO_x(-1,7; +1,8)$ ppt et $\Delta O_3(-0,16; +0,72)$ ppb et au niveau des régions tropicales océaniques en été avec $\Delta NO_x(-11,5; +2,6)$ ppt et $\Delta O_3(-0,14; +0,92)$ ppb. En résumé, la sensibilité des variations de NO_x et O_3 simulées par le modèle en fonction des incertitudes connues pour D_h et NO_i sont de quelques ppt pour les oxydes d'azote à moins de 2 ppb pour l'ozone.

5.5.2 Fractions associées au mécanisme de nitrification dans le panache (β_1 and β_2)

De la même façon, la variabilité des oxydes d'azote et de l'ozone en fonction de l'incertitude sur les coefficients β_1 et β_2 (tableau 4.4, chapitre 4), a été évaluée. Les résultats pour ΔNO_x et ΔO_3 correspondent aux différences entre les résultats du test $P1$ défini par la simulation modifiée avec les valeurs moyennes de β_1 et β_2 , et ceux du test $P1$ défini par la simulation modifiée utilisant les valeurs (i) minimum et (ii) maximum de β_1 et β_2 . Pour cette analyse, les valeurs de τ et de K_{eff} sont définies selon les valeurs moyennes de D_h et NO_i aux moyennes latitudes et aux tropiques (tableaux 4.2 et 4.3, chapitre 4).

		JANVIER						JUILLET					
		Moyennes latitudes		Tropiques		Moyennes latitudes		Tropiques		Moyennes latitudes		Tropiques	
		Floride	Atlantique Nord	Congo	Atlantique Sud	Floride	Atlantique Nord	Atlantique Sud	Congo	Atlantique Nord	Congo	Atlantique Sud	Atlantique Sud
$\Delta NO_x \pm \cdot 10^{-2}$	$(-1,6; -0,06)$	$(-2,3; -2,3)$	$(-2,3; -2,3)$	$(-2,3; +0,9)$	$(+0,3; +0,6)$	$(-3,3; +1,4)$	$(-21,1; +6,6)$	$(-21,1; +6,6)$	$(+0,4; +2,1)$	$(+0,4; +2,1)$	$(-0,9; -0,4)$	$(-0,9; -0,4)$	$(-0,9; -0,4)$
$\Delta O_3 \pm \cdot 10^{-4}$	$(-9; +5)$	$(-9; +4)$	$(-3; +22)$	$(-3; +22)$	$(-10; +11)$	$(-24; -6)$	$(-6; +19)$	$(-6; +19)$	$(-8; +17)$	$(-8; +17)$	$(-30; -2)$	$(-30; -2)$	$(-30; -2)$

TABLE 5.3 – Variabilité des NO_x (en ppt) et O_3 (en ppb) en fonction des fractions de conversion des NO_x en HNO_3 (β_1 et β_2 , le jour et la nuit, respectivement) pour les moyennes latitudes (Floride et Atlantique Nord) et les tropiques (Congo et Atlantique Sud) en janvier et en juillet.

5.5. Sensibilité de l'approche de panache

En janvier, la plus forte variabilité pour les NO_x est $\Delta NO_x(-2,3; +0,9) \cdot 10^{-2}$ ppt, pour les régions continentales tropicales, et $\Delta O_3(-10; +11) \cdot 10^{-4}$ ppb pour l'ozone sur l'Atlantique Sud. Cependant, l'Atlantique nord montre la plus petite variabilité pour les variations de NO_x et O_3 avec $\Delta NO_x \pm 2,3 \cdot 10^{-2}$ ppt et $\Delta O_3(-9; +4) \cdot 10^{-4}$ ppb. En juillet, la variabilité maximum est obtenue pour l'Atlantique Nord pour les NO_x tel que $\Delta NO_x(-21,1; +6,6) \cdot 10^{-2}$ ppt et pour l'Atlantique Sud pour l'ozone avec $\Delta O_3(-30; -2) \cdot 10^{-4}$ ppb. Enfin, la variabilité la plus faible, $\Delta NO_x(-0,9; -0,4) \cdot 10^{-2}$ ppt et $\Delta O_3(-24; -6) \cdot 10^{-4}$ ppt, est trouvée pour l'Atlantique Sud et la Floride, respectivement.

L'impact du mécanisme de nitrification a été évalué en comparant les résultats du test *P1* caractérisé par les coefficients β_1 et β_2 moyens et le test *P2* pour lequel $\beta_1 = \beta_2 = 0$. Les résultats obtenus montrent que la prise en compte de la conversion des NO_x en HNO_3 dans le panache, en utilisant les valeurs moyennes des coefficients β tels que définies dans le chapitre 4, n'implique pas de variations importantes des bilans des NO_x et O_3 ($\Delta NO_x < 10^{-1}$ ppt et $\Delta O_3 < 10^{-2}$ ppb).

Dans le cas où les fractions β seraient plus importantes, le mécanisme de nitrification dans le panache pourrait impliquer un retard dans la formation de l'ozone de part le stockage dans le panache des NO_x en HNO_3 . HNO_3 est considéré comme étant le principal puits des NO_x soumis au dépôt humide et au dépôt sec limitant ainsi leur effet sur l'ozone à l'échelle globale. Néanmoins, l'effet de cette conversion des NO_x dans le panache est limité dans cette présente étude et cela pourrait s'expliquer par les faibles valeurs déterminées pour β_1 et β_2 .

En outre, l'estimation de ces fractions n'est pas triviale. En effet, le mécanisme de conversion des NO_x en HNO_3 est dépendant des radicaux HO_x en présence (notamment pour β_1 , le jour). Ces derniers peuvent varier significativement au sein de l'enclume d'un nuage en partie à cause du transport des peroxydes depuis la surface par les fortes ascendances associées à la convection profonde (Wennberg et al., 1998). Ensuite, la détermination du coefficient β_2 , traduisant la conversion des NO_x en HNO_3 via le N_2O_5 , au cours de la nuit, est considérablement dépendante de (i) l'estimation de la concentration en aérosols et en cristaux de glace dans l'enclume des nuages qui reste très largement incertaine d'après les campagnes de mesures et (ii)

de l'estimation de la probabilité de réaction de la molécule de N_2O_5 sur les aérosols $\gamma_{N_2O_5}^{aérosol}$ et sur les cristaux de glace $\gamma_{N_2O_5}^{glace}$, issue majoritairement des extrapolations d'études en laboratoire.

D'après les résultats présentés dans cette section, les tests de sensibilité montrent que la quantité de NO injectée initialement par les émissions d'éclairs et aussi les propriétés de diffusion de l'atmosphère, ici D_h , sont les principales sources d'incertitudes sur les variations d'oxydes d'azote et d'ozone associées à l'activation de la paramétrisation de panache dans le CTM. Les fractions de conversion des NO_x en HNO_3 (β_1 et β_2) semblent avoir une influence moins importante sur ces variations. De façon générale, en hiver, la variabilité des NO_x et O_3 est la plus importante pour les régions continentales tropicales et la plus faible aux moyennes latitudes. En été, la variabilité des NO_x et O_3 la plus forte est calculée aux tropiques au niveau des zones d'émissions LNO_x et la plus faible est estimée également aux tropiques mais dans les zones de transport (dans le vent des émissions, généralement au-dessus des océans).

5.6 Conclusion et perspectives

Les simulations réalisées avec le modèle global GEOS-Chem en activant la paramétrisation de panache révèlent des variations significatives sur les distributions des oxydes d'azote et de l'ozone en comparaison avec la simulation standard pour laquelle la dilution instantanée des émissions LNO_x est opérée. Plus précisément, il y a une diminution des rapports de mélange des NO_x et de l' O_3 dans les régions marquées par d'importantes émissions de NO_x par les éclairs, principalement dans l'hémisphère nord en hiver et dans l'hémisphère sud en été. Une diminution maximum des NO_x (O_3) de 20 % (6 %), 18 % (4 %), 25 % (8 %), et 35 % (3 %) est calculée par le modèle en Afrique Centrale, en janvier, avril et juillet et en Amérique du Sud en octobre, respectivement. Au contraire, une augmentation de ces espèces est simulée dans le vent des émissions LNO_x de l'ordre de 20 % (4 %), 20 % (3 %), 18 % (2 %), et 16 % (3,5 %) en hiver, au printemps, en été et en automne, respectivement. La paramétrisation de panache associée à la chimie des émissions d'éclairs permet le transport des effets de la chimie non-linéaire se produisant à l'échelle du panache et la conversion des NO_x en espèces réservoirs (principalement le HNO_3). Toutefois, le principal effet de cette approche réside dans le transport des NO_x récemment émis eux-mêmes sous la forme de panaches impliquant un retard de la restitution

5.6. Conclusion et perspectives

des oxydes d'azote dans la maille du modèle et par conséquent de la production d'ozone. Cela se traduit par une diminution des concentrations de ces espèces dans les régions d'émissions LNO_x et leur augmentation dans les zones de transport.

Les intervalles traduisant la sensibilité des variations de NO_x et O_3 ont été quantifiés en fonction des incertitudes associées aux paramètres déterminant la physique et la chimie du panache. La plus grande variabilité autour de la variation moyenne de NO_x et O_3 est obtenue pour les régions continentales tropicales avec $\Delta NO_x(-33,1; +29,7)$ ppt et $\Delta O_3(-1,56; +2,16)$ ppb, en janvier, puis $\Delta NO_x(-14,3; +21)$ ppt et $\Delta O_3(-1,18; +1,93)$ ppb, en juillet. Concernant les fractions β_1 et β_2 , l'intervalle exprimant la variabilité la plus importante pour les NO_x est estimé à $\Delta NO_x(-2,3; +0,9) \cdot 10^{-2}$ ppt sur les régions continentales tropicales et pour l'ozone à $\Delta O_3(-10; +11) \cdot 10^{-4}$ ppb dans le vent des émissions aux tropiques, en janvier. Pour l'été, la sensibilité maximum est calculée dans le vent des émissions d'éclairs, aux moyennes latitudes pour les NO_x , tel que, $\Delta NO_x(-21,1; +6,6) \cdot 10^{-2}$ ppt et aux tropiques pour l'ozone $\Delta O_3(-30; -2) \cdot 10^{-4}$ ppb. Enfin, le maximum de variabilité est principalement expliqué par les valeurs de NO_i et aussi D_h utilisées dans cette présente étude.

Ces résultats montrent l'importance de considérer la paramétrisation de panache liée aux émissions d'oxydes d'azote par les flashes d'éclairs qui se produisent à une échelle inférieure à celle de la maille utilisée par les modèles globaux de chimie transport. La prise en compte des fortes concentrations de NO_x émises sous la forme d'un panache qui évolue dans le temps et dans l'espace avec le transport des effets de la chimie non-linéaire implique une distribution des NO_x et de l' O_3 plus réaliste dans les CTMs.

De façon générale, les distributions des NO_y sont biaisées dans les modèles globaux. En lien avec l'étude des panaches de grande extension horizontale de NO_y influencés par les émissions d'éclairs présentée dans le chapitre 3, la figure 5.16 montre les distributions des NO_y et de O_3 , associées aux LSPs au cours de l'été 2004, d'une part observées par MOZAIC (a) et d'autre part simulées par le modèle GEOS-Chem avec la paramétrisation de panache (b). 19 LSPs ont été identifiés en 2004 (parmi les 41 LSPs détectés sur toute la période, de 2001 à 2005) dans la

base de données MOZAIC pour cette saison. Noter que l'année 2004 est l'année pour laquelle nous disposons du plus grand nombre de mesures des rapports de mélange en NO_y par MOZAIC. Les observations des gaz traces associées aux LSPs sont moyennées sur l'ensemble de la saison JJA. Les simulations avec le modèle global GEOS-Chem sont réalisées aux temps précis des enregistrements des panaches MOZAIC à la résolution horizontale globale de $2^\circ \times 2,5^\circ$. Les rapports de mélange des NO_y et de O_3 associés à ces événements et simulés par le modèle sont également moyennés sur JJA et leur distributions sont représentatives de la haute troposphère (c'est à dire moyennées entre 8 et 11 km d'altitude).

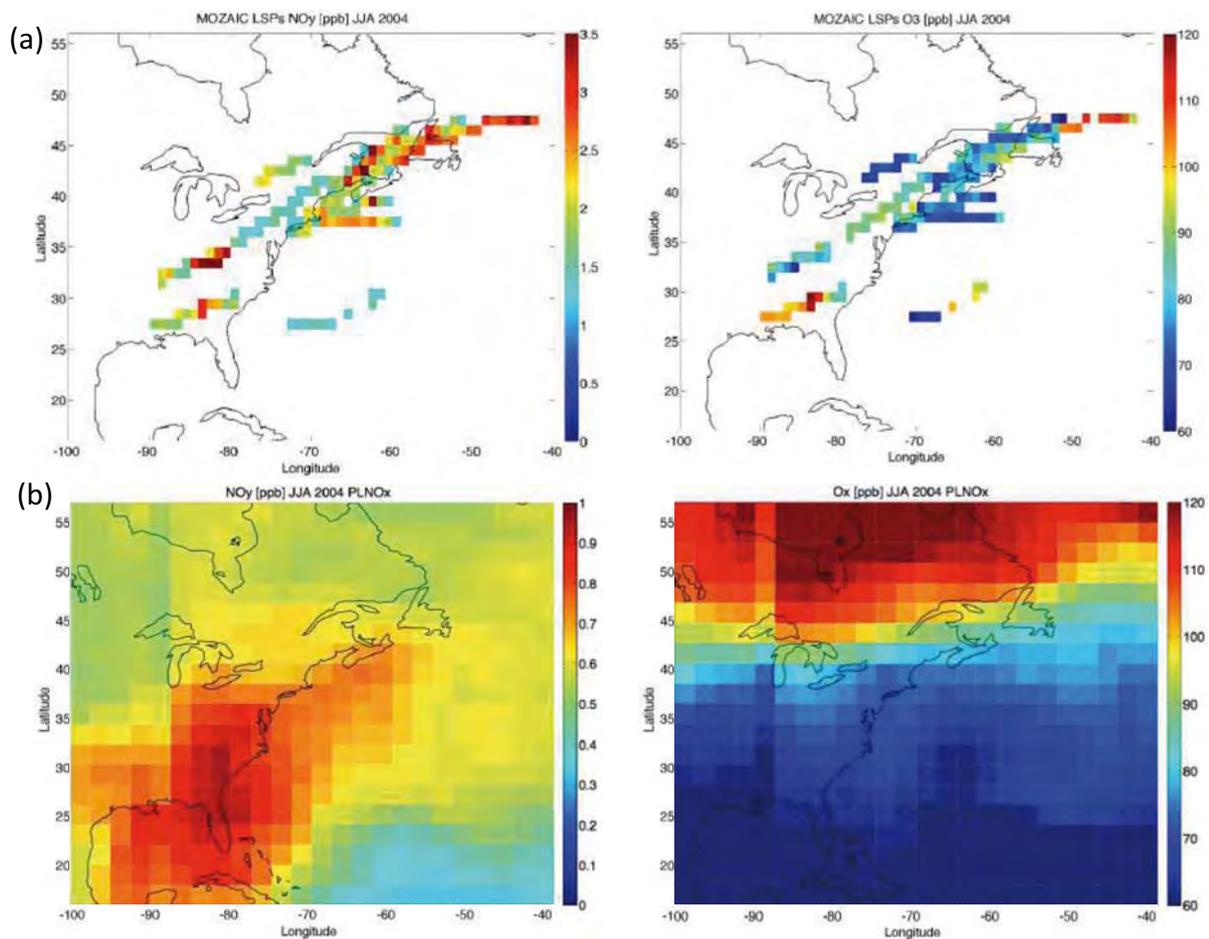


FIGURE 5.16 – Distributions des NO_y et de O_3 (en ppb), associées aux LSPs en juin, juillet et août de l'année 2004, (a) observées par MOZAIC et (b) simulées par GEOS-Chem sur les intervalles de temps de détection des panaches par MOZAIC et moyennées entre 8 et 11 km d'altitude. Les observations et les calculs sont moyennés sur la période JJA 2004.

La plupart des panaches sont observés par MOZAIC au-dessus de la côte Est de l'Amérique

5.6. Conclusion et perspectives

du Nord. Le rapport de mélange moyen en NO_y de ces panaches est de l'ordre de 2 ppb et peut atteindre jusqu'à 3,5 ppb (figure 5.16a). Les rapports de mélange de NO_y calculés par le modèle (figure 5.16b) aux endroits où les panaches sont détectés varient de 0,6 à 1 ppb maximum. Il existe donc un facteur 2 à 3 entre les observations et l'estimation du modèle pour les NO_y . Au contraire, les rapports de mélange de l'ozone simulés (de 70 à 120 ppb) semblent être en accord avec les observations d'ozone réalisées par MOZAIC pour ces LSPs (de 70 à 110 ppb). Cela corrobore le fait que l'ozone est généralement bien simulé par les CTMs afin de correspondre fidèlement aux observations sans pour autant représenter de façon réaliste tous les processus qui déterminent le bilan global de ce dernier. Particulièrement, cela se constate sur la représentation incorrecte des NO_y par le modèle.

Pareillement et pour un cas d'étude particulier de LSP, la figure 5.17 présente les distributions des NO_y et de O_3 , associées au panache très étendu du 6 août 2004, d'une part observées par MOZAIC (a) et d'autre part simulées par le modèle GEOS-Chem avec la paramétrisation de panache (b). Ce panache est assez étendu pour être identifiable à partir des résultats d'une simulation GEOS-Chem réalisée avec une résolution horizontale globale ($2^\circ \times 2,5^\circ$). Les rapports de mélange de NO_y observés dans le panache sont de l'ordre de 2,5 à 3,5 ppb (figure 5.17a) tandis que ceux simulés par le modèle varient entre 0,8 et 1 ppb (figure 5.17b) aux endroits où le panache est identifié par MOZAIC. Une nouvelle fois, dans le cas précis d'un panache, les NO_y sont sous-estimés par le modèle d'un facteur 2 à 3. Dans le panache, les rapports de mélange de l'ozone sont mesurés entre 80 et 110 ppb et ceux reproduits par le modèle sont calculés entre 100 et 120 ppb. L'ozone semble être à nouveau correctement représenté par le modèle dans le cas du LSP. Cependant, il est important de noter que pour ce cas particulier de LSP, il existe tout de même un biais sur le bilan de l'ozone de 10 à 25 %. Ce dernier est du même ordre de grandeur que le biais moyen récemment estimé dans la haute troposphère de 30 % dans l'étude de la capacité des réanalyses MACC à reproduire les distributions d'ozone en comparaison aux observations MOZAIC-IAGOS en Europe (Gaudel et al., 2015).

En comparaison aux mêmes calculs effectués sans la paramétrisation de panache avec GEOS-Chem, il est trouvé que l'approche sous-maille ainsi implémentée dans le modèle implique une

diminution du rapport de mélange des NO_y et de l'ozone de 50 ppt et de 1,4 ppb, respectivement, précisément dans les zones d'émissions LNO_x et une augmentation de ceux-ci de 20 ppt et 0,2 ppb environ dans les régions de transport des émissions LNO_x aux endroits où les panaches sont observés.

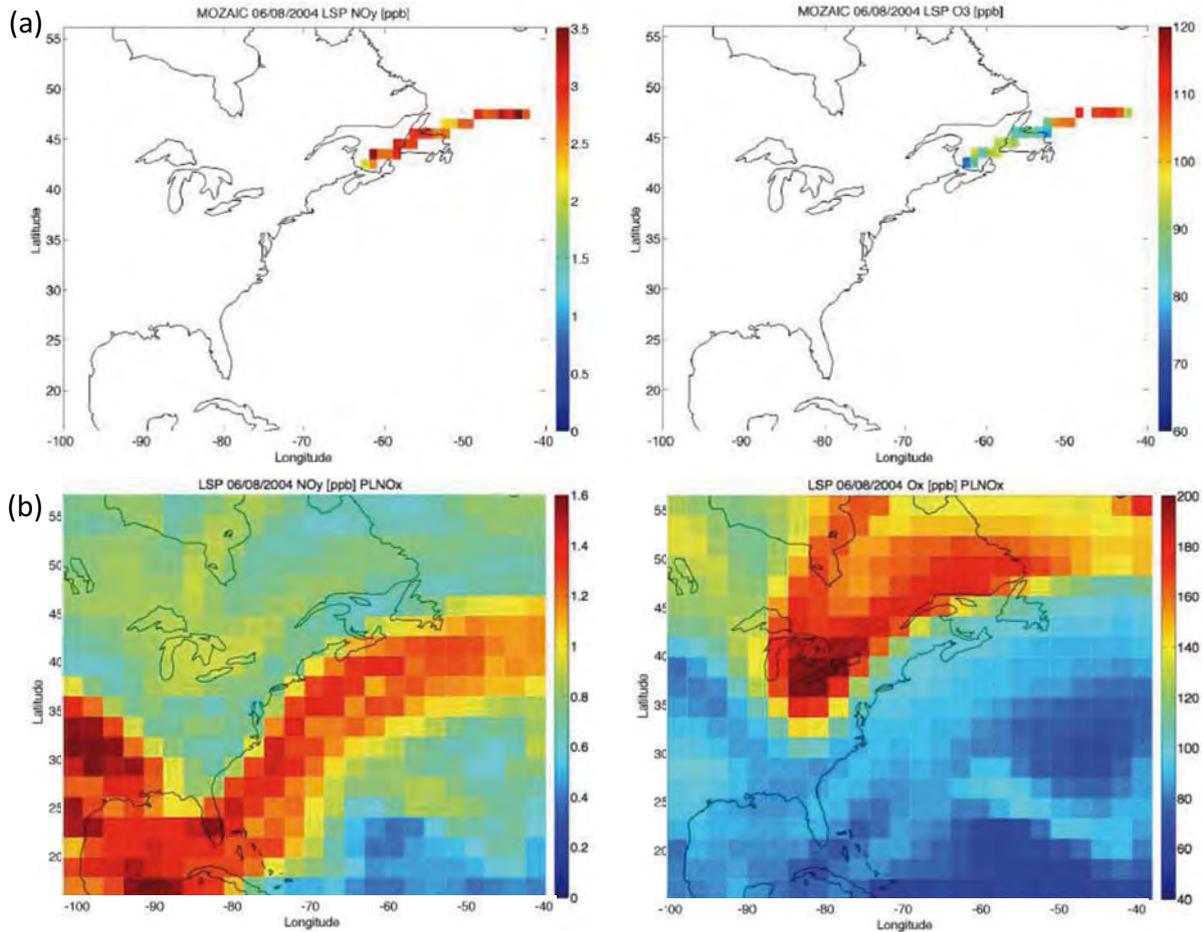


FIGURE 5.17 – Distributions des NO_y et de O_3 (en ppb) associées au LSP du 6 août 2004, (a) observées par MOZAIC et (b) calculées par GEOS-Chem sur l'intervalle de temps de détection du panache par MOZAIC et moyennées entre 8 et 11 km d'altitude.

L'implémentation de la paramétrisation de panache dans le modèle GEOS-Chem est une nouvelle étape, qui permet de mettre en évidence des axes de recherches futurs. Effectivement, dans le but de mieux représenter les espèces azotées dans les CTMs, le calcul des émissions LNO_x pourrait être amélioré notamment par le biais de nouvelles paramétrisations de la convection ou en contraignant davantage la quantité de molécules de NO_x produite en fonction des régions par les observations satellitaires. De plus, la chimie des NO_y laisse encore un grand nombre

5.6. Conclusion et perspectives

de points d'ombre. Effectivement, les processus tels que (i) la production du HNO_3 via NO_2 , (ii) les réactions de photolyse du HNO_3 dans les nuages et (iii) l'absorption de l'acide nitrique par les cristaux de glace éliminant de manière irréversible ce dernier de la phase gaz, sont mal représentés dans les CTMs. Les observations montrent que l'absorption du HNO_3 sur la glace est un mécanisme significatif pour l'évolution des NO_y dans la haute troposphère (Lawrence and Crutzen, 1998). Une récente étude de modélisation numérique de grande échelle montre que ce mécanisme est à l'origine d'une diminution de 24 % à 27 % de l'acide nitrique dans la haute troposphère (von Kuhlmann and Lawrence, 2006). En outre, de nouveaux traitements des sources et des puits des hydrocarbures non-méthaniques sont à envisager. Ces derniers sont déterminants dans la production du PAN qui constitue une espèce réservoir des NO_y alternative au HNO_3 . L'amélioration de la représentation de ces processus dans les CTMs permettrait de réduire les incertitudes sur le calcul des bilans globaux des espèces déterminantes pour la chimie troposphérique que sont les oxydes d'azote et l'ozone.

Conclusion générale et perspectives

Les émissions par les décharges électriques (LNO_x) représentent la principale source d'oxydes d'azote ($NO_x \equiv NO + NO_2$) dans la haute troposphère. Ces émissions sont à l'origine de forts rapports de mélange d'espèces azotées (~ 10 ppb) très supérieurs aux rapports de mélange caractérisant l'atmosphère de fond non polluée (~ 40 ppt). Dans la haute troposphère, le temps de vie des NO_x ($\tau_{NO_x} \sim \text{semaine}$) est significativement plus long que dans la couche limite ($\tau_{NO_x} < \text{jour}$). Aussi, le plus souvent, ces fortes concentrations sont associées à des panaches pouvant atteindre une extension horizontale de plusieurs centaines de kilomètres. Ces panaches sont ensuite transportés par les vents forts de la haute troposphère, loin des régions d'émissions, et parfois même d'un continent à l'autre. Les NO_x émis par les éclairs dans la haute troposphère sont à l'origine d'une production d'ozone plus efficace que celle induite par les autres sources potentielles de NO_x (Grewe, 2007; Sauvage et al., 2007a). Par conséquent, les LNO_x ont un impact potentiel sur la capacité oxydante de l'atmosphère et donc sur la qualité de l'air et plus globalement sur le climat. Malgré l'importance connue des LNO_x pour la chimie de l'atmosphère, il existe encore de grandes incertitudes tant sur la quantification de ces émissions, que sur leur effet sur les distributions des NO_y et de l'ozone à l'échelle globale.

Par conséquent, l'objectif principal de cette thèse est d'améliorer notre compréhension de la chimie atmosphérique et plus précisément de l'impact des émissions de NO_x par les éclairs sur la chimie de la haute troposphère. Pour cela, il est nécessaire (i) de réaliser des observations représentatives dans le temps et dans l'espace des LNO_x et de leur évolution chimique pendant le transport dans la troposphère puis (ii) d'utiliser les modèles de chimie transport dans le but de représenter les LNO_x et de comprendre les processus impliqués dans leur évolution à grande échelle.

Dans ce contexte, le première partie de mon travail a consisté à mettre en évidence l'existence de panaches de grande extension horizontale (300-2000 km, Large Scale Plumes, LSPs) d'espèces azotées associés aux émissions d'éclairs et aussi caractériser la fréquence de ces panaches, leur composition chimique et leur évolution au cours du transport. Particulièrement, l'identification des panaches a été effectuée à partir de l'analyse des mesures in-situ MOZAIC sur quatre années (de 2001 à 2005) aux moyennes latitudes nord. Ces observations ont été couplées aux calculs du modèle lagrangien FLEXPART utilisé pour simuler les rétro-trajectoires des panaches et ainsi déterminer l'origine de ces derniers. Puis les observations satellitaires GEOS-IR et les données au sol des flashes d'éclairs obtenues par le réseau américain NLDN ont été co-localisées avec l'origine des LSPs en vue d'identifier les panaches influencés par les émissions d'éclairs seulement. Les principaux résultats associés à cette étude sont les suivants : 127 LSPs influencés par les émissions LNO_x (soit 6 % des données totales de MOZAIC) ont été identifiés par cette analyse principalement au printemps et en été. Parmi eux :

1. 74 % sont observés dans le vent des émissions d'éclairs se produisant au niveau du continent Nord Américain. Ces panaches sont soumis au transport sur le corridor Atlantique et montrent un gradient négatif (positif) des NO_y (O_3) de $-0,4$ ($+18$) ppbv au printemps, $-0,6$ ($+14$) ppbv en été. Le gradient zonal négatif des espèces azotées dans les panaches est expliqué par le mélange avec les masses d'air environnantes au cours du transport, tandis que le gradient positif d'ozone peut être associé à la fois au mélange avec l'atmosphère de fond et/ou à la production photochimique ;
2. 18 % sont détectés au-dessus de l'Europe et associés à la convection continentale en Europe et à la convection maritime sur le bassin méditerranéen ;
3. 8 % sont identifiés au niveau de l'Afrique et sont principalement associés à l'activité convective de la ZCIT.

Ces résultats permettent d'améliorer nos connaissances sur les émissions LNO_x en apportant des informations supplémentaires sur les distributions de NO_y influencés par l'activité électrique. Les mesures MOZAIC actuellement disponibles ne concernent que les NO_y . Néanmoins,

le programme successeur IAGOS a déjà un avion équipé pour la mesure des NO_x . Ces mesures pourraient être exploitées dans de futurs travaux, tout d'abord pour la caractérisation des masses d'air influencées par les émissions d'éclairs en s'affranchissant des effets associés aux espèces réservoirs des oxydes d'azote et ensuite pour mieux contraindre l'effet des LNO_x sur la chimie troposphérique. Aussi, les observations MOZAIC représentent une base de données importante pour l'évaluation de la représentation des distributions de NO_y et O_3 par les modèles à l'échelle globale.

La modélisation numérique et particulièrement les modèles de chimie transport sont un outil indispensable dans la compréhension de l'évolution de la chimie atmosphérique. L'estimation des émissions LNO_x est encore très incertaine ($5 \pm 3 \text{ TgN} \cdot \text{an}^{-1}$, Schumann and Huntrieser, 2007) et la chimie associée est mal représentée dans les CTMs. Ce travail de thèse propose pour la première fois, une chimie plus réaliste des LNO_x pour les modèles globaux par l'implémentation d'une paramétrisation de panache sous-maille. L'approche utilisée ici a été précédemment développée pour les émissions de NO_x par le trafic aérien. Les paramètres clés caractérisant le panache de LNO_x ainsi représenté dans le modèle sont le temps de vie du panache (τ), la constante de réaction efficace (K_{eff}) caractérisant la chimie des O_x dans les panaches et les fractions de conversion des NO_x en HNO_3 dans les panaches (β_1 et β_2 , pour le jour et la nuit respectivement). Dans un premier temps, ces paramètres ont été ajustés au cas des émissions d'éclairs puis l'approche de panache sous-maille a été implémentée dans le modèle global GEOS-Chem. Cette dernière implique une diminution des oxydes d'azote et de l'ozone dans les régions marquées par des émissions d'éclairs intenses et au contraire une augmentation de ces espèces dans le vent des émissions. Ces effets sont significatifs pour les NO_x ($\pm 20\%$) et plus faibles pour O_3 ($\pm 5\%$) du fait de l'effet compensatoire entre les différentes espèces des NO_y . Ceci traduit le fait que la considération de la chimie sous-maille pour les émissions LNO_x induit un transport des NO_x récemment émis sous la forme très concentrée et un transport des effets de la chimie non-linéaire et sous-maille des LNO_x entraînant un retard (i) de la restitution des oxydes d'azote dans la maille du modèle et (ii) de la production d'ozone par photochimie. Finalement, la paramétrisation de panache permet tout d'abord de représenter de manière plus réaliste la chimie sous-maille associée aux LNO_x puis de rendre l'estimation des distributions des espèces

azotées et de l’ozone par les CTMs cohérente avec les observations.

De façon générale, ce travail de thèse a permis d’améliorer nos connaissances sur la chimie de la haute troposphère et particulièrement sur les distributions d’espèces azotées et de l’ozone influencées par les émissions d’éclairs en utilisant les observations in situ dans la haute troposphère et la modélisation numérique. Toutefois, plusieurs questions ont été soulevées par les résultats présentés dans ce manuscrit, à savoir :

Pourquoi les NO_y sont-ils mal représentés dans les modèles globaux même avec une chimie plus réaliste des LNO_x ? La comparaison des observations MOZAIC des LSPs pour l’été 2004 et des simulations GEOS-Chem en activant la paramétrisation de panache sous-maille montre de grandes différences pour les rapports de mélange des espèces azotées. Il a été montré dans ce travail que l’activation de la paramétrisation de panache pour les émissions de NO_x par les décharges électriques dans le modèle GEOS-Chem implique un impact important sur les NO_x de $\pm 20\%$. Ce résultat suggère un changement significatif sur les LNO_x car ces derniers dépendent directement des concentrations en NO_x calculés par le modèle. Si les émissions LNO_x sont modifiées en vue de faire correspondre les concentrations d’oxydes d’azote nouvellement calculées par le modèle avec la paramétrisation de panache, les concentrations de l’ozone devraient être fortement modifiées. De fait, des changements importants des rapports de mélange des NO_y devraient être calculés et cela pourrait potentiellement conduire à une meilleure représentation des oxydes d’azote dans le modèle.

Afin d’améliorer ces estimations de NO_y par les CTMs, il serait également pertinent de réaliser des études de cas de panaches influencés par les éclairs en comparant les observations in-situ des NO_x , O_3 , HNO_3 , PAN et les simulations pour un domaine réduit (en grid nesting) centré sur la zone de détection du panache. Par exemple, la campagne de mesures DC3 (Deep Convective Clouds and Chemistry, <https://www2.acd.ucar.edu/dc3>) fournit une quantité importante d’informations (NO_x , O_3 , HNO_3 , PAN) pour l’orage du 29-30 mai 2012 en Oklahoma. La simulation de ce cas d’étude avec le modèle GEOS-Chem pour un domaine à plus haute résolution (c’est à dire une résolution horizontale de $0,5^\circ \times 0,67^\circ$ centré sur l’Amérique du Nord) en activant la paramétrisation de panache pourrait être réalisée. Ensuite, les observations DC3

de ce panache pourraient être comparées aux résultats de la simulation GEOS-Chem en vue de comprendre le rôle des différentes espèces de NO_y dans les distributions globales des NO_x et donc de O_3 . Aussi, des tests pourront être réalisés en contraignant le modèle selon différents critères (augmenter les émissions LNO_x globales par exemple, modifier les coefficients d'absorption du HNO_3 sur les aérosols et les cristaux de glace afin de réduire le lessivage ou encore faire varier les HCNMs) dans le but de concorder avec les observations et de mettre en évidence les principaux processus à l'origine des biais existants pour les distributions des NO_y .

Quel est l'impact des panaches de grande extension horizontale de NO_y influencés par les éclairs sur la qualité de l'air et sur le climat ? L'étude présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit propose, pour la première fois, une caractérisation des panaches de grande extension horizontale influencés par les émissions d'éclairs dans les moyennes latitudes nord en utilisant les données MOZAIC. L'évolution de la composition chimique de ces panaches est caractérisée par une production significative d'ozone au cours du transport intercontinental. En outre, le rôle de l'ozone dans la capacité oxydante de l'atmosphère et donc sur la pollution en basses couches mais aussi sur l'effet de serre du fait du fort impact radiatif de ce dernier est bien connu. Par conséquent, il serait d'un grand intérêt de quantifier les effets de ces panaches très étendus de NO_y sur la qualité de l'air et sur le climat en utilisant les modèles.

La paramétrisation de panache pourrait-elle être ajustée à d'autres sources potentielles de NO_x dans l'atmosphère ? Il existe d'autres sources locales d'oxydes d'azote dans l'atmosphère en plus des émissions de bateau, d'avion ou les émissions d'éclairs auxquelles l'approche de panache sous-maille pourrait aussi être adaptée telles que les émissions par les feux de biomasse. Effectivement, les feux de biomasse entraînent une pollution régionale en injectant du CO , des NO_x , du carbone organique, et des COVs dans l'atmosphère. De plus, il a été montré qu'approximativement 85 % des émissions de feux de biomasse se produisent aux tropiques (Andreae, 1991) influençant donc significativement les concentrations en OH et la capacité oxydante de l'atmosphère. Ainsi, à l'échelle globale ces émissions peuvent avoir des effets non-négligeables sur la chimie de l'atmosphère et sur le climat. Pareillement aux émissions LNO_x , les émissions par les feux de biomasse sont actuellement instantanément diluées dans la

Conclusion générale et perspectives

maille des modèles globaux. Il est donc attendu que le traitement de la chimie associée aux feux de biomasse par l'approche sous-maille améliore la représentation de la chimie atmosphérique de la couche limite (mais aussi de la chimie à plus haute altitude du fait des injections par la convection).

Favoriser le développement des réseaux d'observations est important dans le but d'apporter davantage d'informations sur la composition de la troposphère. Depuis 2011, les mesures de NO_x sont effectives sur un avion du programme MOZAIC-IAGOS. Il est nécessaire d'étendre ces mesures sur d'autres vols et ainsi étoffer les observations globales des oxydes d'azote. Un tel développement pourrait également être envisagé pour les mesures et les observations associées aux émissions de NO_x par les éclairs car ces dernières sont encore très incertaines. Pour cela, il serait utile d'étendre les réseaux de mesures des flashes d'éclairs ou encore réaliser de nouvelles campagnes de mesures in-situ toujours plus précises pour la mesure des émissions récentes de NO_x dans les orages notamment dans les régions tropicales. En outre, en vue d'améliorer les estimations réalisées par les modèles de chimie transport, il est indispensable de continuer à augmenter les performances de calculs dont la résolution des modèles et par conséquent la précision des résultats dépendent.

Acronymes

ACE	Advanced Composition Explorer
BRAVO	Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational
CCBs	Cold Convoyer Belts
CG	Cloud to ground flashes
COVs	Composés Organiques Volatils
CAC	Criteria Air Contaminants
CTH	Cloud-Top-Height
CTMs	Chemical Transport Models
DI	Dry Intrusion
DSMACC	Dynamical Simple Model of Atmospheric Chemical Complexity
EDGAR	Emissions Database for Global Atmospheric Research
ERR	Effective Reaction Rate
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	Environmental Protection Agency
EPRI	Electric Power Research Institute
EULINOX	European Lightning Nitrogen Oxides project
GCMs	Global Circulation Models

Acronymes

GEIA	Global Emissions Initiative
GEOS	Goddard Earth Observing System
GFAS	Global Fire Assimilation System
GMAO	Global Modeling Assimilation Office
GOES	Geostationary Operational Environmental Satellite
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
HCNMs	HydroCarbures Non Méthaniques
IAGOS	In-service Aircraft for a Global Observing System
IASI	Infrared Atmospheric Sounding Interferometer
IC	Intra-Cloud flashes
ICARTT	International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation
INTEX-NA	International Chemical Transport Experiment
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
KPP	Kinetic PreProcessor
LINEX	Lightning produced NOx
LIS	Lightning Imaging Sensor
LSP	Large Scale Plume
MCM	Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature
MCS	Mesoscale Convective System
MEGAN	Lightning Imaging Sensor
MOPITT	Measurements Of the Pollution In The Troposphere

MOZAIC	Measurements of OZone, water vapour, carbon monoxide and nitrogen oxides by in-service AIrbus airCRAFT
NEI	North american Emissions Inventory
NLDN	National Lightning Detection Network
NOPE	Net Ozone Production Efficiency
NOXAR	Nitrogen Oxide and Ozone Concentration Measurements along Air Routes
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OPE	Ozone Production Efficiency
OTD	Optical Transient Detector
PARANOX	PARAMetrization of emitted NOX
POLINAT	Pollution from Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight corridor
RCP	Representative Concentration Pathway
SATMOS	Service d'Archivage et de Traitement Météorologique des Observations Satellitaires
SCIAMACHY	SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmpsheric CHartographY
SCOUT-03/ACTIVE	Stratosphere-Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere and Aerosols ; and Chemical Transport in Deep Convection
SMVGEAR	Sparse-Matrix Vectorized Gear code
SONEX	Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment
STERA0	Stratosphere-Troposphere Experiment : Radiation, Aerosols, and Ozone
STREAM	Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements

Acronymes

SURFEX	SURFace EXternalisée
TKE	Turbulent Kinetic Energy
TROCCINOX	Tropical Convection, Cirrus and Nitrogen Oxides
TUV	Lightning Imaging Sensor
WCBs	Warm Convoyer Belts

Références

- Ac.Sciences : Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, 30, Broché, 1993.
- Allen, D., Pickering, K. E., Stenchikov, G., Thompson, A. M., and Kondo, Y. : A three-dimensional total odd nitrogen (NO_y) simulation during SONEX using a stretched-grid chemical transport model, *Journal of Geophysical Research*, 105, 3851–3876, 2000.
- Allen, D. J. and Pickering, K. E. : Evaluation of lightning flash rate parameterizations for use in a global chemical transport model, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4711, 2002.
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Holmes, C. D., Fisher, J. A., Wang, Q., and co authors : Gas-particle partitioning of atmospheric Hg(II) and its effect on global mercury deposition, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 591–603, 2012.
- Andreae, M. O. : Biomass burning : Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global quality, in *Global Biomass Burning : Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, J.S. Levine, 1991.
- Arellano, A. F., Kasibhatla, P. S., Giglio, L., van der Werf, G. R., and Randerson, J. T. : Top-down estimates of global CO sources using MOPITT measurements, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Aumont, B. : *Modélisation de la chimie troposphérique*, Val de Marne, 2005.
- Baehr, J., Schlager, H., Ziereis, H., Stock, P., van Velthoven, P., and co authors : Aircraft observations of NO, NO_y, CO and O₃ in the upper troposphere from 60°N to 60°S - Interhemispheric differences at midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, 30, 1598, 2003.
- Banerjee, A., Archibald, A. T., Maycock, A. C., Telford, P., Abraham, N. L., and co authors : Lightning NO_x, a key chemistry-climate interaction : impacts of future climate change and consequences for tropospheric oxidising capacity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9871–9881, 2014.
- Bauer, S. E., Balkanski, Y., Schulz, M., Hauglustaine, D., and Dentener, F. : Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces : influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004.

Références

- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. : A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 869–886, 2000.
- Bertram, T. H., Heckel, A., Richter, A., Burrows, J. P., and Cohen, R. C. : Satellite measurements of daily variations in soil NO_x emissions, *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crounce, J. D., Kwan, A. J., and co authors : Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science*, 315, 816–820, 2007.
- Bey, I., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Logan, J. A., Field, B. D., and co authors : Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology : Model description and evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 106, 23,073–23,095, 2001.
- Bian, H. and Prather, M. J. : Fast-J2 : Accurate simulation of stratospheric photolysis in global chemical models, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 41, 281–296, 2002.
- Brunner, D., Staehelin, J., and Jeker, D. : Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, *Science*, 282, 1305–1309, 1998.
- Brunner, D., Staehelin, J., Jaker, D., and Wernli, H. : Nitrogen oxides and ozone in the tropopause region of the Northern Hemisphere : measurements from commercial aircraft in 1995/1996 and 1997, *Journal of Geophysical Research*, 106, 27,673–27,699, 2001.
- Cariolle, D., Caro, D., Paoli, R., Hauglustaine, D. A., Cuénot, B., and co authors : Parametrization of plume chemistry into large-scale atmospheric models : application to aircraft NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research*, 114, 2009.
- Cecil, D. J., Buechler, D. E., and Blakeslee, R. J. : Gridded lightning climatology from TRMM-LIS and OTD : Dataset description, *Atmospheric Research*, pp. 404–414, 2012.
- Christian, H. J., Blakeslee, R. J., Boccippio, D. J., Boeck, W. L., Buechler, D. E., and co authors : Global frequency and distribution of lightning as observed from space by the Optical Transient Detector, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4005, 2003.
- Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Wlaker, K. A., Barret, B., and co authors : CO measurements from the ACE-FTS satellite instruments : data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2269–2594, 2008.
- Cohard, J.-M. and Pinty, J. P. : A comprehensive two-moment warm microphysical bulk scheme. I : Description and tests, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126, 1815–1842, 2000.

- Cooper, M., Martin, R. V., Wespes, C., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., and co authors : Tropospheric nitric acid columns from the IASI satellite instrument interpreted with a chemical transport model : implications for parameterizations of nitric oxide production by lightning, *Journal of Geophysical Research*, 119, 10,068–10,079, 2014a.
- Cooper, O. R., Eckhardt, S., Crawford, J. H., Brown, C. C., Cohen, R. C., and co authors : Summertime buildup and decay of lightning NO_x and aged thunderstorm outflow above North America, *Journal of Geophysical Research*, 114, 2009.
- Cooper, O. R., Parrish, D. D., Stohl, A., Trainer, M., Nédélec, P., and co authors : Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America, *Nature*, 463, 344–348, 2010.
- Cooper, O. R., Parrish, D. D., Ziemke, J., Balashov, N. V., Cupeiro, M., and co authors : Global distribution and trends of tropospheric ozone : An observation-based review, *Elementa : Science of the Anthropocene*, 2, 2014b.
- Cummins, K. L. and Murphy, M. : An overview of Lightning Locating Systems : History, Techniques, and Data Uses, With an In-Depth Look at the U.S. NLDN, *IEEE Transactions on electromagnetic compatibility*, 51, 2009.
- Cuxart, J., Bougeault, P., and Redelsperger, J. L. : A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 126, 1–30, 1999.
- Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F., and Camichael, G. R. : The kinetic preprocessor KPP - a software environment for solving chemical kinetics, *Computers and Chemical Engineering*, 26, 1567–1579, 2002.
- DeCaria, A. J., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Scala, J. R., Stith, J. L., and co authors : A cloud-scale model study of lightning-generated NO_x in an individual thunderstorm during STERAO-A, *Journal of Geophysical Research*, 105, 11 601–11 616, 2000.
- Defer, E., Laroche, P., Dye, J. E., and Skamarock, W. : Use of lightning lengths to estimate NO_x production in a Colorado thunderstorm, in : 12th International Conference on Atmospheric Electricity, International Commission on Atmospheric Electricity, Versailles, France, 2003.
- Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.-P. : *Physique et chimie de l’atmosphère*, Broché, 2005.
- Dentener, F., Keating, T., and Akimoto, H. : Hemispheric Transport of Air Pollution 2010, Part A : Ozone and particulate matter, Tech. Rep. 17, United Nations, New York and Geneva, 2010.
- Dentener, F. J. and Crutzen, P. J. : Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols : impact on the global distributions of NO_x, O₃ and OH, *Journal of Geophysical Research*, 98, 7149–7163, 1993.

Références

- Drummond, J. W., Ehhalt, D. H., and Volz, A. : Measurements of nitric oxide between 0-12km altitude and 67°N to 60°S latitude obtained during STRATOZ III, *Journal of Geophysical Research*, 93, 15,831–15,849, 1988.
- Duncan, B. N., Martin, R. V., Staudt, A. C., Yevich, R., and Logan, J. A. : Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by satellite observations, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4100, 2003.
- Dye, J. E., Ridley, B. A., Skamarock, W., Barth, M., and Venticinque, M. : An overview of the Stratospheric-Tropospheric experiment : radiation, aerosols, and ozone (STERAO)-Deep convection experiment with results for the July 10, 1996 storm, *Journal of Geophysical Research*, 105, 10,023–10,045, 2000.
- Emanuel, K. A. and Zivkovic-Rothman, M. : Development and evaluation of a convection scheme for use in climate models, *Journal of Atmospheric Sciences*, 56, 1766–1782, 1998.
- Emmerson, K. M. and Evans, M. J. : Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1831–1845, 2009.
- Emmons, L. K., Carroll, M. A., Hauglustaine, D. A., Brasseur, G., Atherton, C., and co authors : Climatologies of NO_x and NO_y : a comparison of data and models, *Atmospheric Environment*, 31, 1851–1904, 1997.
- Evans, M. J. and Jacob, D. J. : Impact of new laboratory studies of N₂O₅ hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH, *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- Fehr, T., Höller, H., and Huntrieser, H. : Model study on production and transport of lightning-produced NO_x in a EULINOX supercell storm, *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004.
- Finney, D. L., Doherty, R. M., Wild, O., Huntrieser, H., Pumphrey, H. C., and co authors : Using cloud ice flux to parametrise large-scale lightning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12 665–12 682, 2014.
- Gaudel, A., Clark, H., Thouret, V., Jones, L., Inness, A., and co authors : On the Use of MOZAIC-IAGOS data to assess the ability of the MACC Reanalysis to reproduce the distribution of O₃ and CO in the UTLS over Europe, submitted, 2015.
- George, M., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Turquety, S., Coheur, P.-F., and co authors : Carbon monoxide distributions from the IASI/METOP mission : evaluation with other space-borne remote sensors, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8317–8330, 2009.
- Goldenbaum, G. C. and Dickerson, R. R. : Nitric oxide production by lightning discharges, *Journal of Geophysical Research*, 98, 18,333–18,338, 1993.

- Gregory, D., Morcrette, J.-J., Jakob, C., Beljaars, A. C. M., and Stockdale, T. : Revision of convection, radiation and cloud schemes in the ECMWF Integrated Forecasting System, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 126, 1685–1710, 2000.
- Gressent, A., Sauvage, B., Defer, E., Pätz, H. W., Thomas, K., and co authors : Lightning NO_x influence on large-scale NO_y and O₃ plumes observed over the northern mid-latitudes, TellusB, 66, 2014.
- Grewe, V. : Lightning NO_x emissions and the impact on the effect of aircraft emissions - Results from the EU-Project TRADEOFF, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, pp. 116–121, 2003.
- Grewe, V. : Impact of climate variability on tropospheric ozone, Science of the Total Environment, 374, 167–181, 2007.
- Grewe, V., Brunner, D., Dameris, M., Grenfell, J. L., Hein, R., and co authors : Origin and variability of upper tropospheric nitrogen oxides and ozone at northern mid-latitudes, Atmospheric Environment, 35, 3421–3433, 2001.
- Grewe, V., Dahmann, K., Matthes, S., and Steinbrecht, W. : Attributing ozone to NO_x emissions : Implications for climate mitigation measures, Atmospheric Environment, 59, 102–107, 2012.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., and co authors : The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1) : an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, Geoscientific Model Development, 5, 1471–1492, 2012.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N. : The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components, Physical Chemistry Chemical Physics, 3, 2474–2482, 2001.
- Hauglustaine, D., Emmons, L., Newchurch, M., Brasseur, G., Takao, T., and co authors : On the role of lightning NO_x in the formation of tropospheric ozone plumes : a global model perspective, Journal of Atmospheric Chemistry, 38, 277–294, 2001.
- Helten, M., Smit, H. G. J., Sträter, W., Kley, D., Nedelec, P., and co authors : Calibration and performance of automatic compact instrumentation for the measurement of relative humidity from passenger aircraft, Journal of Geophysical Research, 103, 25,643–25,652, 1998.
- Holle, R. L. and Cummins, K. L. : Monthly Distributions of U.S. NLDN Cloud-to-Ground lightning, 21st International Lightning Detection Conference, Florida, USA, 2010.
- Hudman, R. C., Jacob, D. J., Turquety, S., Leibensperger, E. M., Murray, L. T., and co authors : Surface and lightning sources of nitrogen oxides over the United States : magnitude, chemical evolution and outflow, Journal of Geophysical Research, 112, 2007.

Références

- Huntrieser, H., Schlager, H., Feigl, C., and Höller, H. : Transport and production of NO_x in electrified thunderstorms : survey of previous studies and new observations at midlatitudes, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28,247–28,264, 1998.
- Huntrieser, H., Feigl, C., Schlager, H., Schröder, F., Gerbig, C., and co authors : Airborne measurements of NO_x, tracer species, and small particles during the European Lightning Nitrogen Oxides Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4113, 2002.
- Huntrieser, H., Schumann, U., Schlager, H., Höller, H., Giez, A., and co authors : Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROCCINOX : implications for NO_x production, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 921–953, 2008.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Lichenstern, M., Roiger, A., Stock, P., and co authors : NO_x production by lightning in Hector : first airborne measurements during SCOUT-O3/ACTIVE, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8377–8412, 2009.
- Huszar, P., Cariolle, D., Paoli, R., Halenka, T., Belda, M., and co authors : Modeling the regional impact of ship emissions on NO_x and ozone levels over the Eastern Atlantic and Western Europe using ship plume parameterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6645–6660, 2010.
- Jacob, D. J. : Models of Atmospheric Transport and Chemistry, lecture for Harvard University, 2007.
- Jacob, D. J., Heikes, B. G., Fan, S.-M., Logan, J. A., Mauzerall, D. L., and co authors : Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere : a photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *Journal of Geophysical Research*, 101, 24,235–24,250, 1996.
- Jacobson, M. Z. and Turco, R. P. : SMVGEAR : a sparse-matrix, vectorized gear code for atmospheric models, *Atmospheric Environment*, 28, 273–284, 1994.
- Jaéglé, L., Jacob, D. J., Wang, Y., Weinheimer, A. J., Ridley, B. A., and co authors : Sources and chemistry of NO_x in the upper troposphere over the United States, *Geophysical Research Letters*, 25, 1705–1708, 1998.
- Jeker, D. P., Pfister, L., Thompson, A. M., Brunner, D., Boccipio, D. J., and co authors : Measurements of nitrogen oxides at the tropopause : attribution to convection and correlation with lightning, *Journal of Geophysical Research*, 105, 3679–3700, 2000.
- Kaiser, J. W., Heil, A., Andreae, M. O., Benedetti, A., Chubarova, N., and co authors : Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power, *Biogeosciences*, 9, 527–554, 2012.
- Kasibhatla, P., Levy, H., Moxim, W. J., Pandis, S. N., Corbett, J. J., and co authors : Do emissions from ships have a significant impact on concentrations of nitrogen oxides in the marine boundary layer ?, *Geophysical Research Letters*, 27, 2229–2232, 2000.

- Keim, C., Liu, G. Y., Blom, C. E., Fischer, H., Gulde, T., and co authors : Vertical profile of peroxyacetyl nitrate (PAN) from MIPAS-STR measurements over Brazil in February 2005 and its contribution to tropical UT NO_y partitioning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4891–4902, 2008.
- Klemp, J. B. and Wilhelmson, R. B. : The simulation of three-dimensional convective storm dynamics, *Journal of Atmospheric Sciences*, 35, 1070–1096, 1978.
- Knollenberg, R. G. : Measurements of the growth of the ice budget in a persisting contrail, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 29, 1367–1374, 1972.
- Knollenberg, R. G., Kelly, K., and Wilson, J. C. : Measurements of high number densities of ice crystals in the tops of tropical cumulonimbus, *Journal of Geophysical Research*, 98, 8639–8664, 1993.
- Koike, M., Kondo, Y., Kita, K., Nishi, N., Liu, S. C., and co authors : Reactive nitrogen over the tropical western Pacific : Influence from lightning and biomass burning during BIBLE A, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8403, 2003.
- Kunhikrishnan, T. and Lawrence, M. G. : Sensitivity of NO_x over the Indian Ocean to emissions from the surrounding continents and nonlinearities in atmospheric chemistry responses, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Labrador, L., Vaughan, G., Heyes, W., Waddicor, D., Volz-Thomas, A., and co authors : Lightning-produced NO_x during the Northern Australian monsoon ; results from the ACTIVE campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7419–7429, 2009.
- Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., and co authors : The meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I : adiabatic formulation and control simulations, *Ann. Geophysicae*, 16, 90–109, 1998.
- Lange, L., Hoor, P., Helas, G., Fischer, H., Brunner, D., and co authors : Detection of lightning-produced NO in the midlatitude upper troposphere during STREAM 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106, 27,777–27,785, 2001.
- Lascaux, F., Richard, E., and Pinty, J. P. : Numerical simulations of three different MAP IOPs and the associated microphysical processes, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 132, 1907–1926, 2006.
- Lawrence, M. G. and Crutzen, P. J. : The impact of cloud ice particle gravitational settling on soluble trace gas distributions, *Tellus*, 50B, 263–289, 1998.
- Li, Q., Jacob, D. J., Logan, J. A., Rey, I., Yantosca, R. M., and co authors : A tropospheric ozone maximum over the Middle East, *Geophysical Research Letters*, 28, 3235–3238, 2001.

Références

- Lin, J.-T. and McElroy, M. B. : Impacts of boundary layer mixing on pollutant vertical profiles in the lower troposphere : implications to satellite remote sensing, *Atmospheric Environment*, 44, 1726–1739, 2010.
- Lin, S.-J. and Rood, R. B. : Multidimensional flux-form semi-lagrangian transport scheme, *Monthly Weather Review*, 124, 2046–2070, 1996.
- Lin, X., Trainer, M., and Liu, S. C. : On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, *Journal of Geophysical Research*, 93, 15 879–15 888, 1988.
- Liu, H., Jacob, D. J., Rey, I., and Yantosca, R. M. : Constraints from ^{210}Pb and ^7Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, *Journal of Geophysical Research*, 106, 12,109–12,128, 2001.
- Liu, S. C., Yu, H., Ridley, B., Wang, Y., Davis, D. D., and co authors : Sources of reactive nitrogen in the upper troposphere during SONEX, *Geophysical Research Letters*, 26, 2441–2444, 1999.
- Lobert, J. M., Keene, W. C., Logan, J. A., and Yevich, R. : Global chlorine emissions from biomass burning : reactive chlorine emissions inventory, *Journal of Geophysical Research*, 104, 8373–8389, 1999.
- Logan, J. A., Staehelin, J., Megretskaia, I. A., Cammas, J.-P., and Thouret, V. : Changes in ozone over Europe : analysis of ozone measurements from sondes, regular aircraft (MOZAIC) and alpine surface sites, *Journal of Geophysical Research*, 117, 2012.
- Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H. G. J., Helten, M., and co authors : Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft : The MOZAIC airborne program, an overview, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25,631–25,642, 1998.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Logan, J. A., Bey, I., Yantosca, R. M., and co authors : Interpretation of TOMS observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4351, 2002.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Chin, M., and Ginoux, P. : Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4097, 2003.
- Martin, R. V., Sioris, C. E., Chance, K., Ryerson, T. B., Bertram, T. H., and co authors : Evaluation of space-based constraints on global nitrogen oxide emissions with regional aircraft measurements over and downwind of eastern North America, *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.
- Martin, R. V., Sauvage, B., Folkins, I., Sioris, C. E., Boone, C., and co authors : Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.

- Mathon, V. and Laurent, H. : Life cycle of Sahelian mesoscale convective cloud systems, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 127, 377–406, 2001.
- Meijer, E. W., van Velthoven, P., and Wauben, W. : The effects of the conversion of nitrogen oxides in aircraft exhaust plumes in global models, Geophysical Research Letters, 24, 3013–3016, 1997.
- Meijer, E. W., van Velthoven, P., Brunner, D., Huntrieser, H., and Kelder, K. : Improvement and evaluation of the parametrisation of nitrogen oxide production by lightning, Physics and Chemistry of the Earth, 26, 577–583, 2001.
- Mickley, L. J., Jacob, D. J., Field, B. D., and Rind, D. : Climate response to the increase in tropospheric ozone since preindustrial times : A comparison between ozone and equivalent CO₂ forcings, Journal of Geophysical Research, 109, 2004.
- Monks, P. S. : Gas-phase radical chemistry in the troposphere, Chemical Society Reviews, 34, 376–395, 2005.
- Moorthi, S. and Suarez, M. J. : Relaxed Arakawa-Schubert : a parameterization of moist convection for general circulation models, Monthly Weather Review, 120, 978–1002, 1991.
- Müller, J.-F. : Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, Journal of Geophysical Research, 97, 3787–3804, 1992.
- Murray, L. T., Jacob, D. J., Logan, J. A., Hudman, R. C., and Koshak, J. : Optimized regional and interannual variability of lightning in a global chemical transport model constrained by LIS/OTD satellite data, Journal of Geophysical Research, 117, 2012.
- Nedelec, P., Cammas, J.-P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., and co authors : An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft : technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 1551–1564, 2003.
- Neuman, J. A., Gao, R. S., Fahey, D. W., Holecek, J. C., Ridley, B. A., and co authors : In situ measurements of HNO₃, NO_y, NO and O₃ in the lower stratosphere and upper troposphere, Atmospheric Environment, 35, 5789–5797, 2001.
- Olivier, J. G. J. : Recent trends in global greenhouse gas emissions : regional trends and spatial distribution of key sources, Environment Sciences, 2, 81–89, 2005.
- Olivier, J. G. J. and Berdowski, J. J. M. : Global emissions sources and sinks. In : "The Climate System", ISBN 90 5809 255 0, Balkema Publishers/Swets and Zeitlinger Publishers, The Netherlands, 2001.

Références

- Ott, L. E., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Huntrieser, H., and Schumann, U. : Effects of lightning NO_x production during the 21 July European Lightning Nitrogen Oxides Project storm studied with a three-dimensional cloud-scale chemical transport model, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.
- Ott, L. E., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Allen, D. J., DeCaria, A. J., and co authors : Production of lightning NO_x and its vertical distribution calculated from three-dimensional cloud-scale chemical transport model simulations, *Journal of Geophysical Research*, 115, 2010.
- Owen, R. C., Cooper, O. R., Stohl, A., and Honrath, R. E. : An analysis of the mechanisms of North American pollutant transport to the central North Atlantic lower free troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.
- Paoli, R., Cariolle, D., and Sausen, R. : Review of effective emissions modeling and computation, *Geoscientific Model Development*, 4, 643–667, 2011.
- Pätz, H.-W., Volz-Thomas, A., Hegglin, M. I., Brunner, D., Fischer, H., and co authors : In-situ comparison of the NO_y instruments flown in MOZAIC and SPURT, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2401–2410, 2006.
- Petry, H., Hendricks, J., Möllhoff, M., Lippert, E., Meier, A., and co authors : Chemical conversion of subsonic aircraft emissions in the dispersing plume : calculation of effective emissions indices, *Journal of Geophysical Research*, 103, 5759–5772, 1998.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Dickerson, R. R., Luke, W. T., McNamara, D. P., and co authors : Model calculations of tropospheric ozone production potential following observed convective events, *Journal of Geophysical Research*, 95, 14 049–14 062, 1990.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W.-K., Dickerson, R. R., and co authors : Free tropospheric ozone production following entrainment of urban plumes into deep convection, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 297–313, 1992.
- Pickering, K. E., and W.-K. Tao, Y. W., Price, C., and Müller, J.-F. : Vertical distributions of lightning NO_x for use in regional and global chemical transport models, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31,203–31,216, 1998.
- Pinty, J. P. and Jabouille, P. : A mixed-phase cloud parameterization for use in a mesoscale non-hydrostatic model : simulations of a squall line and of orographic precipitation, *American Meteorological Society*, pp. 217–220, 1999.
- Pisso, I., Real, E., Law, K. S., Legras, B., Bousseres, N., and co authors : Estimation of mixing in the troposphere from Lagrangian trace gas reconstructions during long-range pollution plume transport, *Journal of Geophysical Research*, 114, 2009.

- Pommereau, J.-P., Garnier, A., Held, G., Gomes, A. M., Goutail, F., and al. : An overview of the HIBISCUS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2309–2339, 2011.
- Price, C. and Penner, J. : NO_x from lightning : 1. Global lightning based on lightning physics, *Journal of Geophysical Research*, 102, 5929–5941, 1997.
- Price, C. and Rind, D. : A simple lightning parameterization for calculating global lightning distributions, *Journal of Geophysical Research*, 97, 9919–9933, 1992.
- Pyle, J. A. and Zavody, A. M. : The modelling problems associated with spatial averaging, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 116, 753–766, 1990.
- Real, E., Law, K. S., Weinzierl, B., Fiebig, M., Petzold, A., and co authors : Processes influencing ozone levels in Alaskan forest fire plumes during long-range transport over the North Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.
- Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., A. Diedhiou, D. J. P., and Polcher, J. : African monsoon multidisciplinary analysis : an international research project and field campaign, *American Meteorological Society*, 87, 1739–1746, 2006.
- Ridley, B., Ott, L. E., Pickering, K. E., Emmons, L., Montzka, D., and co authors : Florida thunderstorms : A faucet of reactive nitrogen to the upper troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J. M., Moortgat, G. K., and co authors : Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation number 15, Tech. rep., NASA, 2006.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., and Ziemke, J. R. : Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007a.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Liu, X., Chance, K., and co authors : Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 815–838, 2007b.
- Schumann, U. : *Atmospheric Physics*, Springer, doi :10.1007/978-3-642-30183-4, 2012.
- Schumann, U. and Huntrieser, H. : The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3823–3907, 2007.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, Wiley, 1998.
- Singh, H. B., Thompson, A. M., and Schlager, H. : SONEX airborne mission and coordinated POLINAT2 activity : overview and accomplishments, *Geophysical Research Letters*, 26, 3053–3056, 1999.

Références

- Singh, H. B., Brune, W. H., Crawford, J. H., Jacob, D. J., and Russell, P. B. : Overview of the summer 2004 Intercontinental Chemical Transport Experiment-North America (INTEX-NA), *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.
- Singh, H. B., Salas, L., Herlth, D., Kolyer, R., Czech, E., and co authors : Reactive nitrogen distribution and partitioning in the North American troposphere and lowermost stratosphere, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.
- Sioris, C. E., McLinden, C. A., Martin, R. V., Sauvage, B., Haley, C. S., and co authors : Vertical profiles of lightning- produced NO₂ enhancements in the upper troposphere observed by OSIRIS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4281–4294, 2007.
- Skamarock, W. C., Dye, J. E., Defer, E., Barth, M. C., Stith, J. L., and co authors : Observational- and modeling-based budget of lightning-produced NO_x in a continental thunderstorm, *Journal of Geophysical Research*, 108, 2003.
- Smit, H. G. J., Volz-Thomas, A., Helten, M., Paetz, W., and Kley, D. : An in-flight calibration method for near-real-time humidity measurements with the airborne MOZAIC sensor, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25, 656–666, 2007.
- Smith, G. D., Woods, E., DeForest, C. L., Baer, T., and Miller, R. E. : Reactive uptake of ozone by oleic acid aerosol particles : application of single-particle mass spectrometry to heterogeneous reaction kinetics, *Journal of physical chemistry A*, 106, 8085–8095, 2002.
- Stith, J., Dye, J., Ridley, B., Laroche, P., Defer, E., and co authors : NO signatures from lightning flashes, *Journal of Geophysical Research*, 104, 16,081–16,089, 1999.
- Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., and co authors : Climate change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Tech. rep., Cambridge University Press, Cambridge University (UK), 2013.
- Stockwell, D. Z., Giannakopoulos, C., Plantevin, P.-H., Carver, G. D., Chipperfield, M. P., and co authors : Modelling NO_x from lightning and its impact on global chemical fields, *Atmospheric Environment*, 33, 4477–4493, 1999.
- Stohl, A. and G. Wotawa, M. H. : Validation of the lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large-scale tracer experiment data, *Atmospheric Environment*, 32, 4245–4264, 1998.
- Stohl, A., Foester, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G. : Technical note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2461–2474, 2005.
- Streets, D. G., Zhang, Q., Wang, L., He, K., Hao, J., and co authors : Revisiting China's CO emissions after the Transport and Chemical evolution over the Pacific (TRACE-P) mission :

- Synthesis of inventories, atmospheric modeling, and observations, *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.
- Ström, J., Fischer, H., Lelieveld, J., and Schröder, F. : In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe, *Journal of Geophysical Research*, 104, 12,221–12,226, 1999.
- Talbot, R. W., Dibb, J. E., Scheuer, E. M., Kondo, Y., Koike, M., and co authors : Reactive nitrogen budget during the NASA SONEX Mission, *Geophysical Research Letters*, 26, 3057–3060, 1999.
- Tan, D. G. H., Haynes, P. H., MacKenzie, A. R., and Pyle, J. A. : Effects of fluid-dynamical stirring and mixing on the desactivation of stratospheric chlorine, *Journal of Geophysical Research*, 103, 1585–1605, 1998.
- Thakur, A. N., Singh, H. B., Mariani, P., Chen, Y., Wang, Y., and co authors : Distribution of reactive nitrogen species on the remote free troposphere : data and model comparisons, *Atmospheric Environment*, 33, 1403–1422, 1998.
- Thompson, A. M., Sparling, L. C., Kondo, Y., Anderson, B. E., Gregory, G. L., and co authors : Perspectives on NO, NO_y, and fine aerosol sources and variability during SONEX, *Geophysical Research Letters*, 26, 3073–3076, 1999.
- Thompson, A. M., Singh, H. B., and Schlager, H. : Introduction to special section : Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment (SONEX) and Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor (POLINAT2), *Journal of Geophysical Research*, 105, 3595–3603, 2000.
- Thouret, V. and Marenco, A. : Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25,695–25,720, 1998.
- Thouret, V., Marenco, A., Nédélec, P., and Grouhel, C. : Ozone climatologies at 9-12km altitude as seen by the MOZAIC airborne program between Septembre 1994 and August 1996, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25,653–25,679, 1998.
- Thouret, V., Cammas, J.-P., Sauvage, B., Athier, G., Zbinden, R., and co authors : Tropopause referenced ozone climatology and inter-annual variability (1994-2003) from the MOZAIC programme, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1033–1051, 2006.
- Tie, X., Zhang, R., Brasseur, G., Emmons, L., and Lei, W. : Effects of lightning on reactive nitrogen and nitrogen reservoir species in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 106, 3167–3178, 2001.
- Tomas, S. and Masson, V. : A parameterization of third-order moments for the dry convective boundary layer, *Boundary-Layer Meteorology*, 120, 437–454, 2006.

Références

- Trier, S. B. and Sharman, R. D. : Convection-permitting simulations of the environment supporting widespread turbulence within the upper-level outflow of a mesoscale convective system, *American Meteorological Society*, 137, 1972–1990, 2008.
- Usher, C. R., Michel, A. E., Stec, D., and Grassian, V. H. : Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust, *Atmospheric Environment*, 37, 5337–5347, 2003.
- Vinken, G. C. M., Boersma, K. F., Jacob, D. J., and Meijer, E. W. : Accounting for non-linear chemistry of ship plumes in the GEOS-Chem global chemistry transport model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11 707–11 722, 2011.
- Volz-Thomas, A., Berg, M., Heil, T., Houben, N., Lerner, A., Petrick, W., Raak, D., and Pätz, H.-W. : Measurements of total odd nitrogen (NO_y) aboard MOZAIC in-service aircraft : instrument design, operation and performance, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 583–595, 2005.
- von Kuhlmann, R. and Lawrence, M. G. : The impact of ice uptake of nitric acid on atmospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 225–235, 2006.
- Wang, Q., Jacob, D. J., Fisher, J. A., Mao, J., Leibensperger, E. M., and co authors : Sources of carbonaceous aerosols and deposited black carbon in the Arctic in winter-spring : implications for radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12 453–12 473, 2011.
- Wang, Y., Jacob, D. J., and Logan, J. A. : Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry - 1. Model formulation, *Journal of Geophysical Research*, 103, 10,713–10,725, 1998.
- Wang, Y., Liu, S. C., Anderson, B. E., Kondo, Y., Gregory, G. L., and co authors : Evidence of convection as a major source of condensation nuclei in the northern midlatitude upper troposphere, *Geophysical Research Letters*, 27, 369–372, 2000.
- Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Jaéglé, L., Jacob, D. J., Hinst, E. J., and co authors : Hydrogen radicals, nitrogen radicals and the production of O₃ in the upper troposphere, *Science*, 279, 1998.
- Wesely, M. L. : Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment*, 23, 1293–1304, 1989.
- Wespes, C., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Santee, M. L., Martin, R. V., and co authors : Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7949–7962, 2009.
- Wild, O. : Modelling the global tropospheric ozone budget : exploring the variability in current models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2643–2660, 2007.
- Wild, O. and Prather, M. J. : Global tropospheric ozone modeling : quantifying errors due to grid resolution, *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.

- Wu, S., Mickley, L. J., Jacob, D. J., Logan, J. A., Yantosca, R. M., and Rind, D. : Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.
- Yevich, R. and Logan, J. A. : An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world, *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 1095, 2003.
- Yienger, J. J. and Levy, H. : Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, 11,447–11,464, 1995.
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., and co authors : Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063–2090, 2013.
- Zbinden, R. M., Cammas, J.-P., Thouret, V., Nédélec, P., Karcher, F., and co authors : Mid-latitude tropospheric ozone columns from the MOZAIC program : climatology and interannual variability, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1053–1073, 2006.
- Zel'dovich, Y. B. and Raizer, Y. P. : *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*, Dover Publications, 1965.
- Zhang, Q., Streets, D. G., Carmichael, G. R., He, K. B., Huo, H., and co authors : Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5131–5153, 2009.
- Zhang, R., Tie, X., and Bond, D. W. : Impacts of anthropogenic and natural NO_x sources over the U.S. on tropospheric chemistry, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 1505–1509, 2003.
- Zieres, H., Schlager, H., Schulte, P., van Velthoven, P. F. J., and Slemr, F. : Distributions of NO, NO_x, and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61°N during POLINAT 2, *Journal of Geophysical Research*, 105, 3653–3664, 2000.
- Zyrichidou, I., Koukouli, M. E., Balis, D. S., Katragkou, E., Melas, D., and co authors : Satellite observations and model simulations of tropospheric NO₂ columns over south-eastern Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6119–6134, 2009.

Annexes

Annexe A

Article - Cariolle et al. (2009) - Parameterization of plume chemistry into large-scale atmospheric models : Application to aircraft NO_x emissions.

Parameterization of plume chemistry into large-scale atmospheric models: Application to aircraft NO_x emissions

D. Cariolle,^{1,2} D. Caro,³ R. Paoli,¹ D. A. Hauglustaine,³ B. Cuénot,¹ A. Cozic,³ and R. Paugam¹

Received 8 February 2009; revised 30 June 2009; accepted 10 July 2009; published 6 October 2009.

[1] A method is presented to parameterize the impact of the nonlinear chemical reactions occurring in the plume generated by concentrated NO_x sources into large-scale models. The resulting plume parameterization is implemented into global models and used to evaluate the impact of aircraft emissions on the atmospheric chemistry. Compared to previous approaches that rely on corrected emissions or corrective factors to account for the nonlinear chemical effects, the present parameterization is based on the representation of the plume effects via a fuel tracer and a characteristic lifetime during which the nonlinear interactions between species are important and operate via rates of conversion for the NO_x species and an effective reaction rates for O₃. The implementation of this parameterization insures mass conservation and allows the transport of emissions at high concentrations in plume form by the model dynamics. Results from the model simulations of the impact on atmospheric ozone of aircraft NO_x emissions are in rather good agreement with previous work. It is found that ozone production is decreased by 10 to 25% in the Northern Hemisphere with the largest effects in the north Atlantic flight corridor when the plume effects on the global-scale chemistry are taken into account. These figures are consistent with evaluations made with corrected emissions, but regional differences are noticeable owing to the possibility offered by this parameterization to transport emitted species in plume form prior to their dilution at large scale. This method could be further improved to make the parameters used by the parameterization function of the local temperature, humidity and turbulence properties diagnosed by the large-scale model. Further extensions of the method can also be considered to account for multistep dilution regimes during the plume dissipation. Furthermore, the present parameterization can be adapted to other types of point-source NO_x emissions that have to be introduced in large-scale models, such as ship exhausts, provided that the plume life cycle, the type of emissions, and the major reactions involved in the nonlinear chemical systems can be determined with sufficient accuracy.

Citation: Cariolle, D., D. Caro, R. Paoli, D. A. Hauglustaine, B. Cuénot, A. Cozic, and R. Paugam (2009), Parameterization of plume chemistry into large-scale atmospheric models: Application to aircraft NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, *114*, D19302, doi:10.1029/2009JD011873.

1. Introduction

[2] The emission of gaseous and particulate exhausts from aircraft engines can locally raise the atmospheric species concentrations by several orders of magnitude. If the exhausts are chemically reactive, they can induce strong local perturbations in the chemical composition that persist over a long time after complete dilution of the plume. The nonlinear character of the photochemical systems is at the

origin of these disturbances. Indeed, the rates of production and loss of the species are computed as the product of concentrations, so one can obtain rapid evolutions in the concentration of the species within the plumes and during their dispersion.

[3] The resolution of the large-scale models does not account for this transient phase where the plume size is smaller than the global-model grid size. Most of the time the emissions by local sources are considered as instantaneously mixed at the smallest resolved scale. In this way, the nonlinear chemical processes are neglected, and significant errors can be introduced in the emission rates of primary compounds and on the level of the secondary products in the computational cells containing exhaust plumes. In the specific case of aircraft emissions that is considered hereafter, the emissions of nitrogen oxides, sulphate aerosols and soot particles lead to large local variations in the

¹Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique, URA1875, CNRS, Toulouse, France.

²Météo-France, Toulouse, France.

³Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA, Gif-sur-Yvette, France.

concentration of ozone and to conversion of a significant fraction of the nitrogen oxides (NO_x) to nitric acid.

[4] To improve the accuracy of global models, these effects must be taken into account and several methods have been proposed, mainly on the basis of the introduction of corrective factors in the rates of injection of primary or secondary pollutants. For example, *Petry et al.* [1998], *Meijer* [2001], and *Kraabøl et al.* [2002] have developed methodologies to calculate effective emission indices or emission conversion factors that take into account the transition phases in the chemical system during plume dispersion. Their methods are based on coupled chemistry and diffusion-type models to compute the corrective coefficients that have to be introduced into the rates of emitted or produced species. Those factors are species-dependent and vary according to the large-scale background composition of the atmosphere, the latitude, season and the time of injection. They are calculated both for emitted species like the NO_x , and for species produced during the dilution of the plume, for, for example, O_3 and HNO_3 . A review of the various approaches followed so far is given by R. Paoli et al. (Modeling and computation of Effective Emission Indices: A position paper, manuscript in preparation, 2009).

[5] These methods were applied to the evaluation of the influence on atmospheric chemistry of the subsonic aircraft traffic, whose major effect is the increase of tropospheric ozone [*Brasseur et al.*, 1996]. In all cases, taking into account corrective factors leads to a reduction of the ozone production by 10 to 20% depending on season and latitude.

[6] Although these methods provided satisfactory and consistent results in term of reduction of ozone production, they present some limitations that we try to overcome in this study. One issue is that mass conservation of the species is difficult to insure, especially for ozone that is a secondary product subjected to the acceleration or deceleration of the catalytic cycles controlling its production or destruction. The ozone emission conversion factors must then depend on those of the species directly emitted. Furthermore, the corrective factors should reflect the conditions for plume dispersion that vary according to the intensity of the atmospheric turbulence. In the various implementations made until now the correcting factors have a climatological character and are precomputed to account for latitudinal and seasonal variations, but do not always account for the local and regional dispersion properties of the atmosphere. In particular the plumes are assumed to dissipate in the vicinity of the emission location, although the dilution process can take several hours, and during that time the emitted species can be advected for several hundred kilometers at the tropopause level.

[7] The objective of the present paper is to present an alternative method to parameterize the nonlinear chemical effects during plume dispersion that cope with some of the issues mentioned above. The method is based on the introduction of an “exhaust or fuel tracer” that traces the fraction of the emissions not yet diluted at large scale. The tracer is used to compute the rates of NO_x and HNO_3 released at the scale of the CTM grid cell, and to determine the effective reaction rates that are responsible for ozone destruction within the plumes.

[8] This paper is organized as follows. Section 2 describes the method and its application to the injection of NO_x by

aircraft, the formation of HNO_3 and the induced O_3 evolution. Section 3 details the implementation of our parameterization in the 3D LMDz-INCA and the 2D MOBIDIC chemical transport models (CTM), and the results obtained on the impact of present subsonic aircraft fleet. In section 4 possible improvements of the method and application to other types of source point emissions are discussed. The final section summarizes the results.

2. Description of the Method

[9] In this section the set of model equations that have to be integrated into CTM to take into account transient chemical processes during plume dispersion is presented. Although the present approach can be generalized, the particular case of ozone production/destruction by nitrogen oxides emitted by aircraft at cruise altitude and their conversion into HNO_3 are considered hereafter.

2.1. Basic Formulation

2.1.1. A Plume Model and Its Representation in CTM

[10] During the dilution phase, the species concentrations in the plume can be several orders of magnitude higher than background concentrations, so that a given reaction operating inside the plume may be much more efficient than the same reaction occurring in the background atmosphere. This is due to the fact that the rates of species production/destruction depend on the product of concentrations of the reacting species, and this product depends on the degree of dilution of the plume: it usually gets the highest value just after the emission, then decreases until the species in the plume get sufficiently well mixed with background so that chemical reactions proceed as in the surrounding atmosphere. Such threshold on dilution corresponds to a limiting mixing ratio r_l of an emitted species below which the perturbation of the chemical system can be neglected.

[11] In the case of NO_x emission at cruise altitude the background volume mixing ratios r_b are in the range of 0.007 ppbv (clean air) to 0.15 ppbv (flight corridors), whereas at time t_0 of a few minutes after emission, the mixing ratio for a typical plume generated by a long-range aircraft of the B747 type is about $r_p(t_0) \simeq 20$ ppbv [*Schumann et al.*, 1998]. The analysis of the NO_x/O_3 chemical interactions (section 2.2) shows that the perturbed regime for ozone is maintained for NO_x content up to about 1 ppbv. It is then needed to trace the fraction of the plume where the NO_x mixing ratio r_p is larger than 1 ppbv ($r_p > r_l = 1$ ppbv), and to parameterize its impact on the chemical rates in the large-scale model.

[12] To that end, the plume and the associated high-concentration emissions are represented as the quantity of exhaust material occupying the volume V_p where the mixing ratio is larger than r_l , or equivalently the dilution ratio $r_p/r_p(t_0)$ is between 1 and $r_l/r_p(t_0)$. The complementary fraction of the emissions (with $r < r_l$) is assumed to be released at the model scale and to proceed like if it was well mixed with the background air.

[13] To represent this process at global scale a “fuel tracer” is added to the CTM variables. This tracer gives the quantity of exhaust material highly concentrated within the plume. Assuming that the dilution occurs mainly via diffusion-type processes, the time evolution of the tracer is approximated

by an exponential decay with the characteristic time τ . Denoting by $\overline{r_f}$ the mass mixing ratio of this tracer averaged over the grid cell, its continuity equation reads

$$\frac{\partial \overline{r_f}}{\partial t} + \langle F_f \rangle = I - \frac{1}{\tau} \overline{r_f} \quad (1)$$

where $\langle F_f \rangle \equiv \nabla \cdot (\overline{r_f} \mathbf{u}) + \nabla \cdot (D_t \nabla \overline{r_f})$ denotes the divergence of the fluxes associated to large-scale transport (advection and turbulent diffusion) of the tracer, I is the fuel injection rate (proportional to the mass of fuel consumption per unit of time) obtained from emission data, and τ is a decay time.

[14] The determination of τ requires to evaluate the mass of the above-threshold exhaust inside the plume (with $r_p > r_l$) using small-scale modelization or observations,

$$M(t) = \int_{V_p} \rho r_p dV. \quad (2)$$

As discussed above, during the plume dilution process the mass $M(t)$ decreases continuously until $t = T_l$ beyond which the mixing ratio r_p is everywhere below r_l and $M = 0$. The value of τ is obtained by approximating $M(t)$ by an exponential function whose time integral is the same as the “exact” mass integral,

$$\tau \equiv \int_{t_0=0}^{+\infty} \exp(-t/\tau) dt = \frac{1}{M(t_0)} \int_{t_0=0}^{T_l} M(t) dt. \quad (3)$$

The value of τ depends on the choice of r_l , on the initial plume characteristics and on the dispersion properties of the atmosphere. In Appendix A, details on the evaluation of τ are given for a simple case where the initial plume is about 250 m wide and the dissipation is assumed to be solely due to horizontal diffusion, modeled using a coefficient typical of what currently derived for the upper atmosphere ($D_h = 20 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). In that case the exponential function approximates the $M(t)$ function within 20% for 80% of the mass evolution, with a tendency to underestimate the mass fractions at the beginning of the plume evolution, and to overestimate it toward the end of the dissipation process. In the context of global circulation models this means that the present approach slightly underestimates the plume effects in the corridor regions, but the global fraction of the highly concentrated plume air masses is maintained fully consistent with the one of the detailed plume model.

[15] In reality, the nature of atmospheric turbulence is much more complex than a simple horizontal diffusion. However, since our objective is to model with reasonable accuracy the evolution of the undiluted fraction of the emissions within the grid of a large-scale model, the approximation of this evolution by an exponential function seems adequate and workable within the CTMs framework. The evaluation of the value of τ is further discussed in section 2.4.

[16] Once τ is determined, equation (1) can be integrated and the volume mixing ratio at the large scale of any emitted species in high-concentration plume form is then obtained by multiplying $\overline{r_f}$ by its emission index. For the $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$ species studied here, one writes

$$\overline{r_{\text{NO}_x}} = \overline{r_f} \alpha_{\text{NO}_x} EI_{\text{NO}_x}, \quad (4)$$

where $\overline{r_{\text{NO}_x}}$ is the NO_x volume mixing ratio in the undiluted phase, EI_{NO_x} is the emission index for the NO_x (in g/kg), and $\alpha_{\text{NO}_x} = 10^{-3} M_{\text{air}}/M_{\text{NO}_x}$ where M_{air} and M_{NO_x} are the molecular mass of the air and of NO_x , respectively.

[17] Through dilution, the NO_x in the high-concentration phase are restored into the background phase noted by $\overline{\text{NO}_x}$ (all overlined quantities refer to CTM grid averages). The mixing ratio of $\overline{\text{NO}_x}$ is thus the solution of the equation

$$\frac{\partial \overline{r_{\text{NO}_x}}}{\partial t} + \langle F_{\overline{\text{NO}_x}} \rangle = \frac{1}{\tau} \overline{r_f} \alpha_{\text{NO}_x} EI_{\text{NO}_x} + L_{\text{ss}}, \quad (5)$$

where L_{ss} is large-scale chemical sources and sinks.

2.1.2. Determination of Effective Rate Constants

[18] Knowing the fraction of the injected species in the diluted and high-concentration phases, one can compute the rates of production/destruction of the secondary formed/destroyed species. These rates are modified within the plume air masses compared to the background atmosphere because of the higher concentrations of the injected species. As discussed below, the modified rates can be introduced via the determination of effective reaction rate constants K_{eff} which are used to compute secondary formed species within the plume.

[19] For example, let us consider the evolution of species A and B reacting in a volume V of the atmosphere with a constant rate K . The exhaust plume occupies the fraction V_p of the volume V . In the CTM context V represents the volume of a computational cell. At the beginning of the plume evolution the volume V_p increases with the plume expansion, reaches a peak value, and decreases afterward up to time T_l when $M(T_l) = V_p(T_l) = 0$ (see Appendix A).

[20] Thus, the total rate of change R of the concentrations of species A and B over the volume V can be split into background and plume contributions,

$$R = -\frac{1}{V} \int_{V-V_p} K C_A C_B dV - \frac{1}{V} \int_{V_p} K C_A C_B dV, \quad (6)$$

where C_A and C_B are the concentrations of A and B. The last term of the right-hand side of equation (6) is only significant during the lifetime of the plume, i.e., before it gets diluted to background. So we estimate this term as a time average over T_l (with $T_l \gg t_0$) and rewrite R as

$$R = -\frac{1}{V} \int_{V-V_p} K C_A C_B dV - \frac{1}{T_l} \frac{1}{V} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt. \quad (7)$$

We now assume that outside the plume the species are well mixed with background concentrations denoted by $\overline{C_A}$ and $\overline{C_B}$. With this assumption the rate R takes the form

$$R = -\frac{(V - V_p)}{V} K \overline{C_A} \overline{C_B} - \frac{1}{T_l} \frac{1}{V} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt. \quad (8)$$

We further assume that at any time the volume occupied by the high-concentration fraction of the exhaust will be much smaller than the volume grid, so $V_p \ll V$. Since we have $V_p < r_p(t_0) V_p(t_0)/r_p < r_p(t_0) V_p(t_0)/r_l = [r_p(t_0) V_p(t_0)/(r_l V)] V$,

the condition $V_p \ll V$ is fulfilled if the dilution ratio $r/r_p(t_0)$ is larger than $V_p(t_0)/V$. In other words, the dilution ratio must be higher than the ratio between the initial volume of the plume and the grid volume. This is clearly the case for the configurations that we treat with our 3D model (section 3) since $r/r_p(t_0)$ is about 0.05 whereas $V_p(t_0)/V$ is 0.000083 (for a single plume with an initial cross section of $100 \text{ m} \times 250 \text{ m}$ and a model grid of 300 km horizontal and 1 km vertical sizes).

[21] For multiple plumes we have to consider the total volume occupied by the initial plumes in the computational grid, which depends on the density of air traffic, in particular the average number of airplanes present in a grid box during the time T_l . According to *Kärcher and Meilinger [1998]* the average flux density of aircraft is about $\phi = 0.4 \text{ d}^{-1} \text{ km}^{-2}$ (the surface evaluated in the cross section perpendicular to the flight direction) in the dense NAFC. For the 3D CTM configuration used in section 3 it gives about 120 aircraft per day per grid box, whereas more than 500 airplanes should fly over the time T_l within the model grid to approach a value of $r/r_p(t_0)$ close to $V_p(t_0)/V$. Consequently the condition $r/r_p(t_0) > V_p(t_0)/V$ will be met for the settlings of our CTM, and is even more easily fulfilled in the case of the 2D model simulations (section 3). So, we can assume that $(V - V_p)/V = 1$ and equation (8) reduces to

$$R = -K \overline{C_A C_B} - \frac{1}{T_l} \frac{1}{V} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt. \quad (9)$$

Species A and B have mean plume concentrations

$$C_A^p = \frac{1}{T_l} \frac{1}{\overline{V_p}} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} C_A dV dt, \quad C_B^p = \frac{1}{T_l} \frac{1}{\overline{V_p}} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} C_B dV dt \quad (10)$$

(with $\overline{V_p} = \frac{1}{T_l} \int_{t_0}^{T_l} V_p dt$) that can be very different from the corresponding background values. Inside the plume and over its lifetime T_l the concentrations C_A and C_B vary significantly, so the averaged value of the product $C_A C_B$ is different from the product of the mean values $C_A^p C_B^p$. We therefore introduce a ‘‘plume’’ (p) reaction rate constant defined as

$$K^p = \frac{1}{C_A^p C_B^p} \frac{1}{T_l} \frac{1}{\overline{V_p}} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt. \quad (11)$$

The deviation of K^p from K gives a measure of the impact of the nonlinearity and the nonhomogeneity of the chemical system on the reaction between A and B within the plume. If the system is moderately affected by the injected species and their high concentrations, the value of K^p is close to the value of K . Otherwise during the plume lifetime the segregation effects can be important and the reaction between A and B can proceed at a much different rate than would be inferred using average concentrations. The ratio K^p/K gives an evaluation of the segregation factor, as introduced by *Vila-Guerau de Arellano et al. [1993]* for

chemical rates that control the ozone production in turbulent reactive boundary layers.

[22] Using the definition of K^p given by equation (11), the rate of concentration change R is now expressed as

$$R = -K \overline{C_A C_B} - K^p C_A^p C_B^p \frac{\overline{V_p}}{V}. \quad (12)$$

In the general case the values of C_A^p and C_B^p cannot be directly determined from the CTM concentrations, and further assumptions have to be made. In our case we treat the situation where some species are injected in large amounts (e.g., NO_x), and others are not injected and preexist in the atmosphere (e.g., O_3). The concentrations of the species injected in the plume can be related to their large-scale concentration by an equation similar to equation (4). So if we assume that species B is emitted, its grid-averaged plume concentration is given by

$$\overline{C_B^p} = \frac{1}{T_l} \frac{1}{V} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} C_B dV dt = \overline{r_f} \rho \alpha_B E I_B \quad (13)$$

and is related to the plume concentration C_B^p by the relation

$$C_B^p = \frac{V}{\overline{V_p}} \overline{C_B^p} = \frac{V}{\overline{V_p}} \overline{r_f} \rho \alpha_B E I_B. \quad (14)$$

Substituting $\overline{C_B^p}$ at place of C_B^p in equation (12) the rate R now takes the form

$$R = -K \overline{C_A C_B} - K^p C_A^p \overline{C_B^p}. \quad (15)$$

If species A is not injected, its concentration within the plume C_A^p will be function of its background concentration C_A , and of possible transformations within the plume. Thus, we introduce an ‘‘effective’’ reaction rate constant, K_{eff} , defined as

$$K_{\text{eff}} = K^p \frac{C_A^p}{C_A} \quad (16)$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{1}{C_A} \frac{1}{C_B^p} \frac{1}{T_l} \frac{1}{V} \int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt. \quad (17)$$

Alternatively, using equation (13) K_{eff} can be expressed in the integral form

$$K_{\text{eff}} = \frac{1}{C_A} \frac{\int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} K C_A C_B dV dt}{\int_{t_0}^{T_l} \int_{V_p} C_B dV dt}, \quad (18)$$

and the rate R is finally recast as

$$R = -K \overline{C_A C_B} - K_{\text{eff}} \overline{C_A C_B^p}. \quad (19)$$

[23] Provided that K_{eff} can be evaluated, the rate R is now entirely determined by concentrations evaluated at the scale of the model (overlined quantities). This procedure has analogies with ‘‘closure’’ problems in turbulent modeling

where the subgrid-scale fluxes are modeled using quantities defined at the large resolved scale.

[24] In practice K_{eff} has to be diagnosed from small-scale plume simulations using equation (18). In Appendix A we give a simple example where we derive the values of τ and K_{eff} , but the methodology can be easily applied to any small-scale model, like Gaussian plume models or large-eddy simulations.

[25] In this study we consider the case where K_{eff} is determined to treat the impact of the plume chemistry on the odd oxygen tendencies of our CTMs. In that case species A represents the sum of the odd oxygen species $O_x = O_3 + O + NO_2$. In the background atmosphere $O_3 \gg O$ and $O_3 \gg NO_2$, so we can consider that $O_x = O_3$. Within the plume, with high NO_x content, the calculations detailed in section 2.2 show that the odd oxygen species are dominated by O_3 and NO_2 . So $O_x = O_3 + NO_2$, and the O_x evolution is dominated by the NO_x catalytic cycle. Since most of the NO_x is injected in form of NO , the concentrations of O_x inside and outside the plume are identical just after the plume formation, although their rate of change will be afterward different. In that configuration the rate of O_x concentration change due to the plume effects takes the form

$$R = \dots - K_{\text{eff}} \overline{O_x} \overline{NO_x^p} \quad (20)$$

where $\overline{O_x}$ and $\overline{NO_x^p}$ denote, respectively, the concentration of O_x and the grid-averaged concentration of the fraction of NO_x in the plume state (given by equation (13) with $EI_B = EI_{NO_x}$ and $\alpha_B = \alpha_{NO_x}$).

[26] Since $V \gg V_p$ the fraction of O_3 transformed into NO_2 inside the plume can be neglected at the scale of the model grid, so we end up for the continuity equation of the ozone mixing ratio $\overline{r_{O_3}}$ with

$$\frac{\partial \overline{r_{O_3}}}{\partial t} + \langle F_{O_3} \rangle = \dots - K_{\text{eff}} \overline{NO_x^p} \overline{r_{O_3}} + \dots \quad (21)$$

where K_{eff} is the effective reaction rate constant for the ozone reaction with the fraction of the NO_x in the highly concentrated plume form. This reaction then adds to the large-scale reactions for background concentrations.

[27] In the authors' opinion, the proposed method presents a number of advantages over the methods which use emission conversion factors for O_3 , such as those of *Petry et al.* [1998] and *Meijer* [2001]. First, the system formed by equations (1), (4), (5) and (21) is fully conservative for the injected species, and relaxes to standard large-scale formulation (i.e., without plume) when $\tau \rightarrow 0$, i.e., for "instantaneous" dilution. In that case $\overline{r_f} \rightarrow I\tau$ and the term $\frac{1}{\tau} \overline{r_f} \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} \rightarrow I \alpha_{NO_x} EI_{NO_x}$ in equation (5).

[28] Another advantage of the proposed method is that in the case of secondary formed species like O_3 , the introduction of effective reaction rates does not directly introduce precomputed tendencies in equation (21), but act as a modulation of the chemical cycles existing in the background atmosphere. In the case of instantaneous dilution the right-end side term of equation (21) disappears because $\overline{r_f}$, $\overline{r_{NO_x^p}}$ and $\overline{NO_x^p} \rightarrow 0$ when $\tau \rightarrow 0$, and only the terms from the large-scale chemical sources and sinks remain in the equation.

[29] Finally, since the method takes into account the transport of pollutants during the plume dilution, the nonlinear chemical effects can apply rather far from the point of injection depending on the large-scale advection and the plume lifetime. This is a clearly advantage over the use of conversion factors that are applied instantaneously at injection.

[30] The key point is the determination of τ and K_{eff} for ozone. *Meijer* [2001] uses a Gaussian diffusion model to model the dispersion of the aircraft plumes and to compute the conversion factors. This approach or even more sophisticated models [see, e.g., *Lewellen and Lewellen* [2001] for the analysis of far-field evolution of aircraft wakes) may be used to derive the plume lifetime τ and the effective reaction rates K_{eff} . It would require to diagnose the evolution of the mass of exhaust $M(t)$ (equation (2)), and the integrals of equation (18) during the course of the integration.

[31] In this work, simplified approaches are used, based on a box chemical and 1D models to evaluate the K_{eff} for the ozone destruction within the plumes, and on a constant lifetime τ inferred from model calculations based on current estimates of the mean dispersion properties of the atmosphere at the midlatitude tropopause level. The methodology and the choices made for the implementation are detailed in section 2.2, 2.3, and 2.4.

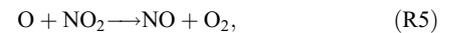
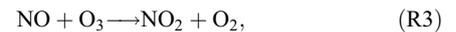
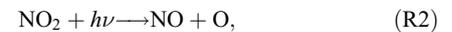
2.2. Ozone Destruction/Production Rate With High NO_x Concentrations

[32] In the troposphere and lower stratosphere, the increase of nitrogen oxides at moderate level leads to the production of O_3 via the oxidation of hydrocarbons [*Crutzen*, 1974]. The key chemical cycle involves the conversion of nitric oxide into nitrogen dioxide by peroxy radicals (RO_2),



followed by photolysis of NO_2 and recombination of atomic oxygen with molecular oxygen to form O_3 (reactions (R2) and (R3) below). As a consequence the NO_x emissions by tropospheric sources, like aircraft, leads to large-scale O_3 production [e.g., *Brasseur et al.*, 1996].

[33] The situation is very different if large amount of NO_x is injected so that its concentration may be on the same order as the O_3 concentration. This is typically the case with the plume formed behind aircraft or close to any source of combustion ground level. In that case the ozone evolution depends on the following five main reactions:



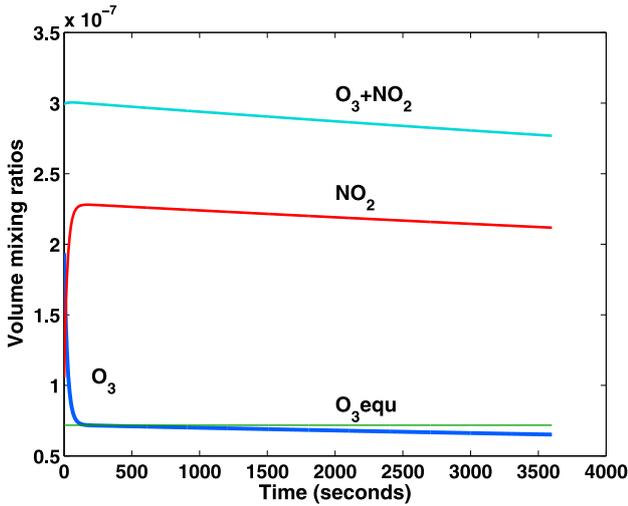


Figure 1. Evolution of the mixing ratios of NO_x and O_3 after injection of 1 ppmv of NO_x at 200 hPa (initial conditions for the simulation: 0.2 ppmv for O_3 and $T = 230$ K). The O_3 concentration (blue line) decreases rapidly owing to titration by NO_2 . The odd oxygen species ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) show a slower continuous decrease.

Using the conservation equations for each reacting species of the above system, one obtains for the evolution of the sums of the concentrations,

$$d(\text{O} + \text{O}_3)/dt = +k_2 \cdot \text{NO}_2 - k_3 \cdot \text{NO} \cdot \text{O}_3 - k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 - 2 \cdot k_6 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{O} \quad (22)$$

$$d(\text{O} + \text{O}_3 + \text{NO}_2)/dt = -2 \cdot k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 - 2 \cdot k_6 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{O} \quad (23)$$

$$d(\text{NO} + \text{NO}_2)/dt = 0, \quad (24)$$

where k_i is the rate constant of reaction (R1). From equations (22)–(24), one can identify two regimes controlling the daytime chemical system when nitrogen oxides are injected in large quantities.

2.2.1. Regime I

[34] The first chemical regime is characterized by the rapid equilibrium between NO and NO_2 that is reached via reactions (R2) and (R3) in a few minutes. At the end of this regime, NO , NO_2 and O_3 have equilibrium concentrations that can be approximated with good accuracy by

$$\text{NO}_2/\text{NO} = k_3/k_2 \text{O}_3^{\text{equ}} \quad (25)$$

$$\text{O}_3^{\text{equ}} = -1/2 (k_2/k_3 + \text{NO}_x - \text{O}_3^i) + \sqrt{1/4 (k_2/k_3 + \text{NO}_x - \text{O}_3^i)^2 + k_2/k_3 \text{O}_3^i}, \quad (26)$$

where O_3^i is the initial ozone concentration. Figure 1 shows the evolution of species mixing ratios in a typical simulation

obtained with a comprehensive photochemical box model (that includes the system of reactions (R2)–(R6), as well as HO_x , NO_y , Cl_x reactions for the ozone budget and the methane oxidation chain) in the case of NO_x injection in the upper troposphere. In this case (injection of 90% of NO and 10% of NO_2), the equilibrium is reached very quickly, and a large fraction of O_3 is converted into NO_2 via the reaction (R3).

[35] Ozone is thus stored in the form of NO_2 and can be released later after dilution, depending on the relative balance between $\overline{\text{NO}}$ and $\overline{\text{NO}_2}$ in the diluted phase at the large scale. As a consequence, the associated effect of this regime on the ozone budget can be written as

$$\frac{\partial \overline{F_{\text{O}_3}}}{\partial t} + \langle F_{\text{O}_3} \rangle = \dots - \frac{1}{\tau} \overline{r_f} \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x} (\overline{\text{NO}_2}/\overline{\text{NO}_x} - E) \delta \dots \quad (27)$$

with δ being equal to 1 (0) for daytime (nighttime) conditions, and E being the ratio equal to the proportion of NO_2 in the $\overline{\text{NO}_x}$ initial emissions. If the background atmospheric ratio $\overline{\text{NO}_2}/\overline{\text{NO}_x}$ is higher (lower) than the initial E , ozone is destroyed (produced). Generally, for most of the NO_x aircraft sources, the value of E lies between 0 and 0.1, whereas in the free atmosphere the ratio $\overline{\text{NO}_2}/\overline{\text{NO}_x}$ is between 0.3 and 0.6 in the upper troposphere. So in most cases, NO_x injection leads to ozone destruction. This destruction will be however quite limited since it does not correspond to a catalytic cycle but to a titration effect, and the ozone loss rate will be at most equal to the NO_x injection rate.

2.2.2. Regime II

[36] Just after completion of the regime I, the system enters into a second regime where the ozone evolution is driven by equation (23). The full calculation with the chemical model shows that $\text{O}_3 \gg \text{O}$ and that $k_5 \cdot \text{NO}_2 \gg k_6 \cdot \text{O}_3$. Equation (23) may then be reduced to

$$d(\text{O}_3 + \text{NO}_2)/dt = -2 \cdot k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2. \quad (28)$$

Using our box model the K_{eff} coefficient associated to this reaction is evaluated using equations (11) and (16) with $C_A^p \simeq \overline{C_A} = \text{O}_x$ and $C_B^p = \text{NO}_x$. Averaged over the time T the value of K_{eff} is given by

$$K_{\text{eff}} = 2 \left(\int^T k_5 \text{O} \cdot \text{NO}_2 dt \right) / \left(\text{NO}_x \int^T \text{O}_x dt \right). \quad (29)$$

For NO_x concentrations above 1 ppbv the time evolution of the O_x concentration calculated with the box model with full chemistry was found similar to the evolution diagnose using equation (28) alone. The ozone production via (R1) was not found significant compared to the odd oxygen destruction via (R5). Then, most of the ozone production occurs for NO_x content lower than 1 ppbv within the “diluted” fraction of the emission at a rate close to what is calculated at the CTM scale.

[37] Finally, taking into account the two regimes described above, the ozone continuity equation (see equation (21)) becomes

$$\frac{\partial \overline{F_{\text{O}_3}}}{\partial t} + \langle F_{\text{O}_3} \rangle = \dots - \frac{1}{\tau} \overline{r_f} \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x} (\overline{\text{NO}_2}/\overline{\text{NO}_x} - E) \delta - K_{\text{eff}} \overline{r_f} \rho E I_{\text{NO}_x} \overline{F_{\text{O}_3}} \delta + \dots \quad (30)$$

that can be recast as

$$\frac{\partial \overline{r_{O_3}}}{\partial t} + \langle F_{O_3} \rangle = \dots - \left[\frac{1}{\tau} (\overline{NO_2}/\overline{NO_x} - E) + K_{\text{eff}} \overline{r_{O_3}} \rho \right] \cdot \overline{r_f} \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} \delta + \dots \quad (31)$$

[38] The present approach differs from those that use emission conversion factors and introduce a net production O_3 rate per injected NO_x species. The major difficulty of the conversion factor methods is to avoid the double counting of ozone production. Indeed, two ozone sources/sinks are introduced by these methods, one direct through the use of a conversion factor for ozone, the other via the increase of the NO_x content at the resolved CTM scale. The first source must be carefully evaluated as additional to the second one, but this cannot be easily achieved by pre-calculating ozone tendencies in conditions that do not exactly match the CTM state. Our approach avoids this difficulty by performing a net separation between the calculation of the ozone tendencies due to the chemical processes at the model scale and the ozone tendencies due to the plume chemistry.

2.3. NO_x Conversion to HNO_3 in the High-Concentration Phase

[39] In addition to the chemical regimes described above, a fraction of the emitted nitrogen species is converted into HNO_3 within the plume. This conversion proceeds in two different ways.

[40] The first one takes place in daytime by the reaction of OH radical with NO_2 . A large part of the OH radical originates from the photolysis of HONO (a species directly issued from combustion). The direct simulations of the species emitted during the aircraft fuel combustion show that the proportion of HONO represents approximately 5% of the emissions of the nitrogen species a few seconds after emission [Kärcher *et al.*, 1996; Garnier *et al.*, 1997; Lewellen and Lewellen, 2001]. We have evaluated the fraction β_1 of conversion of NO_x to HNO_3 with the box model. For a representative situation of flight conditions at cruise altitude this fraction is about 6%, reached after about 1 h for midday conditions. Since there are large uncertainties in the initial concentration of HONO [Kärcher *et al.*, 1996], that value of β_1 is also uncertain.

[41] The second path of conversion of the NO_x takes place mostly at nighttime, with the formation of NO_3 , then N_2O_5 . The latter is converted into HNO_3 by heterogeneous reactions on aerosols whose concentration is usually high inside aircraft plumes, and reaction on ice when contrails are formed. The fraction of NO_x conversion is thus directly related to the surface densities of the particles as well as their lifetime. Analytical and numerical calculations of aerosol surface densities have been done by Kärcher [1997]. For plume age of a few seconds the surface density is about 0.02 m^{-1} . As the plume expands the surface density decreases owing to dilution, scavenging by soot and eventually ice particle formation.

[42] For an aircraft wake representative of the modern jet aircraft, large-eddy simulations [see, e.g., Paoli *et al.*, 2008]

show that the concentration of the ice particles is on the order of 10^9 m^{-3} within the fresh contrails, with a mean radius of $1 \text{ }\mu\text{m}$. This gives a surface ice density of about 0.012 m^{-1} . For contrails that degenerate into “young cirrus” within an hour or so, observations [Spinhirne *et al.*, 1998] show that the concentration of ice particles is on the order of $3 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$ with a particle size of $7 \text{ }\mu\text{m}$, corresponding to surface densities of $0.18 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$.

[43] Assuming that the probability of N_2O_5 heterogeneous reaction on ice is 0.03 and 0.1 on sulfate aerosols, as given by Sander *et al.* [2006], we evaluate from box model calculations that between 5% to 20% of the emitted NO_x is transformed into HNO_3 after approximately 12 h. This fraction of conversion, β_2 , is thus very dependent on the formation and dispersion properties of the contrails. Indeed, if air is supersaturated, the concentration of ice particles is maintained for several hours, while in the case of dry air their evaporation is fast and the HNO_3 conversion limited. Using the MOZAIC aircraft data, [Gierens *et al.*, 2000] determined that at cruise altitude aircraft flies for 15% of the time into supersaturated air. For our calculations we have assumed that persistent contrails have a mean lifetime of 1 h and are formed with a probability of 0.15.

[44] To the authors’ knowledge few data exist on persistent contrails transitioning into contrail-cirrus, while direct measurements of the concentration of HNO_3 are only available for relatively young contrails. The fractions of conversion β_1 and β_2 are thus very uncertain. Kraabøl *et al.* [2002] have determined the fraction of conversion using a Gaussian plume model. Depending on the turbulent conditions used, they found a percentage of conversion ranging from 20 to 53% at mid and high latitudes depending on the emission time, with the largest values at nighttime. Considering the simulations performed with our box model, and the results obtained by Meijer [2001], a fraction of nighttime conversion of 20% has been adopted. The β_1 and β_2 values used here are therefore in the medium range of previous evaluations and will be further discussed in section 3 along with the CTM results.

[45] With these assumptions the evolutions of the large-scale concentrations of NO_x and HNO_3 follow the equations

$$\frac{\partial \overline{r_{NO_x}}}{\partial t} + \langle F_{NO_x} \rangle = \dots + \frac{1}{\tau} \cdot \overline{r_f} (1 - \beta_1 \cdot \delta - \beta_2 \cdot (1 - \delta)) \alpha_{NO_x} \cdot EI_{NO_x} + \dots \quad (32)$$

$$\frac{\partial \overline{r_{HNO_3}}}{\partial t} + \langle F_{HNO_3} \rangle = \dots + \frac{1}{\tau} \overline{r_f} \cdot (\beta_1 \delta + \beta_2 (1 - \delta)) \alpha_{NO_x} EI_{NO_x} + \dots, \quad (33)$$

with $\beta_1 = 0.06$ and $\beta_2 = 0.2$.

2.4. Synthesis and Numerical Cases

[46] To account for the NO_x related chemical processes during plume dilution the proposed method implies that the

Table 1. Effective Rate Constant for O₃ Destruction at High NO_x Concentration^a

NO _x (vmr)	K_{eff} molecules ⁻¹ s ⁻¹ cm ³
1e-06	3.5 10 ⁻¹⁸
5e-07	4.2 10 ⁻¹⁸
1e-07	3.6 10 ⁻¹⁸
1e-08	2.4 10 ⁻¹⁸
2e-09	2.2 10 ⁻¹⁸
1e-09	0.8 10 ⁻¹⁸

^aComputed for typical cruise conditions: 240 hPa and 230K; vmr is volume mixing ratio.

following system of equations is solved by the large-scale CTM:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{r}_f}{\partial t} + \langle F_r \rangle &= I - \frac{1}{\tau} \bar{r}_f \\
 \frac{\partial r_{\text{NO}_x}}{\partial t} + \langle F_{\text{NO}_x} \rangle &= + \frac{1}{\tau} \bar{r}_f (1 - \beta_1 \delta - \beta_2 (1 - \delta)) \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x} + \dots \\
 \frac{\partial r_{\text{HNO}_3}}{\partial t} + \langle F_{\text{HNO}_3} \rangle &= + \frac{1}{\tau} \bar{r}_f (\beta_1 \delta + \beta_2 (1 - \delta)) \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x} + \dots \\
 \frac{\partial \bar{r}_{\text{O}_3}}{\partial t} + \langle F_{\text{O}_3} \rangle &= - \left(\frac{1}{\tau} (\overline{\text{NO}_2/\text{NO}_x} - E) + K_{\text{eff}} \bar{r}_{\text{O}_3} \rho \right) \bar{r}_f \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x} \delta + \dots,
 \end{aligned} \tag{34}$$

where I is given by the emission data set. $E I_{\text{NO}_x}$ and the value of E depend on the combustion type, and must be consistent with I . The ratio $\overline{\text{NO}_2/\text{NO}_x}$ is provided by the large-scale model in each computational box. The τ , β_1 , β_2 and K_{eff} depend on the structure and the evolution of the plumes created after the injection.

[47] In a comprehensive approach, those quantities must be evaluated from explicit plume simulations. In the case of aircraft emissions, aircraft wake and contrail simulations have been performed in the near field [e.g., Paoli *et al.*, 2008] and in the mid and far field some tens of minutes after their injection [e.g., Gierens, 1996]. But there are very few simulations that have addressed the plume evolution and the transformation of contrails into young cirrus several hours after the injection. This is however the time horizon which is the most important to our parameterization, since O_x catalytic destroying cycles and NO_x conversion to HNO₃ are efficient on this time scale.

[48] Small-scale model simulations require very fine grids ($\Delta \sim 1\text{--}10$ m) to resolve the interactions between the exhaust jet and the wing-generated wake vortices, and the transition from the aircraft-induced turbulence to the atmospheric turbulence. To derive all parameters needed by the proposed parameterization, those models need to be integrated for several hours, and should include the microphysics for ice particle formation and a minimal chemical scheme such as O₃, NO_y, HO_x species with the related gas phase and heterogeneous reactions. Such comprehensive simulations are not yet available. However simplified approaches have been developed to estimate the dissipation and dilution processes of aircraft plumes. For example, Schumann *et al.* [1995] derived diffusion coefficients adapted to the

diffusion of emissions during the dissipation of aircraft plume at the tropopause level. The magnitude of the horizontal coefficient was about 20 m² s⁻¹.

[49] Using this coefficient we have performed a simple 1D calculation where we compute the diffusion of a 250-m-wide plume and diagnose the value of τ from equation (3). Such an initial state is representative of the aircraft plume about 2 to 3 min after emission, at the end of the vortex regime [Paugam, 2008]. The results (see Appendix A) give a value of τ of about 16 h, corresponding to the dilution of the initial emissions by a factor 20. In addition to horizontal diffusion, vertical diffusion and wind shear have to be considered. Although the vertical diffusion is less efficient than the horizontal one, the vertical wind shear will tend to make the diffusion process more efficient [Durbeck and Gerz, 1996]. Given the range of variability for the wind shear and diffusion coefficient, the effective diffusion can vary by about 50% from a mean value of $D_h = 15$ m² s⁻¹ [Petry *et al.*, 1998]. According to calculations performed with our 1D model this will give values of τ from 14 to 18 h.

[50] Since our determination of τ is related to the amplitude of the major perturbation in the NO_x/O₃ chemical system, it is worth to compare the above evaluations to outputs from chemical plume models. For instance, using a Gaussian plume model [Meijer, 2001] found that the non-linear chemical effects last for about 15 h after the injection. Similarly, calculations from Petry *et al.* [1998] with a model of the same type, show that 12 h after NO_x injections the rates of ozone change during simulations that account for plume effects tend to the tendencies calculated assuming instantaneous dispersion. Therefore with different approaches we obtain a consistent range of numbers for τ , and a mean value of 15 h was adopted for most of our model simulations (section 3). However a much shorter value of 2 h was used in some 2D model simulations to test the model sensitivity to this parameter.

[51] The evaluation of K_{eff} requires the calculation of the integrals in equation (18) throughout the plume lifetime. As discussed above, such evaluations from small-scale models are not yet available. However with our chemical box model it is possible to explore the range of values that the K_{eff} coefficient can take as function of the NO_x loading. This has been done for typical conditions encountered by a jet aircraft at cruise altitude. The numerical values obtained from equation (29) are given in Table 1: K_{eff} varies from 1.0 to 4.2×10^{-18} molecules⁻¹ s⁻¹ cm³, with a mean value close to 3.0×10^{-18} molecules⁻¹ s⁻¹ cm³. The explored range for the values of the NO_x mixing ratio varies from 10 ppmv to 1 ppbv, so that it covers the values found during the dilution of the aircraft plumes from the vortex regime up to the diffusion regime [Schumann *et al.*, 1998].

[52] Another evaluation was performed using the 1D diffusion model described in Appendix A in which a minimum NO_x chemistry have been included (reactions (R2) to (R6) with O₃ photolysis). For a background O₃ content of 200 ppbv, an NO_x initial value of 20 ppbv and a mixing limit ratio limit r_l of 1 ppbv, a value of 2.5×10^{-18} molecules⁻¹ s⁻¹ cm³ was obtained for K_{eff} . Thus, for the CTM simulations

reported in section 3 we have adopted the mean value of 3.0×10^{-18} molecules $^{-1}$ s $^{-1}$ cm 3 .

3. Chemical Transport Model Simulations

[53] In this section the implementation of the plume parameterization detailed above in the 3D LMDz-INCA and 2D MOBIDIC chemical transport models is described. The various additional terms listed in the system of equation (34) are introduced and solved in the models, and the evaluation of the impact on the ozone change due to aircraft emissions is performed by comparing the results obtained with and without the plume parameterization. Results from the LMDz-INCA show the impact of the parameterization at global and regional scale, in particular in high-density air traffic zones within the flight corridors. Those results are complemented by those of the MOBIDIC model which is mainly used to measure the sensitivity of the parameterization to the prescribed parameters, namely the plume dilution time, the effective rate constant for ozone, and also the NO $_x$ injection rate.

3.1. Model Descriptions

[54] The LMDz-INCA model simulates the transport of trace species and is coupled to the chemistry and aerosol model INCA (Interaction with Chemistry and Aerosols) developed initially by *Hauglustaine et al.* [2004] and extended by *Folberth et al.* [2006]. The model has 19 hybrid levels on the vertical from the ground to 3 hPa and a horizontal resolution of 2.5 degrees in latitude and 3.75 degrees in longitude. The large-scale advection of tracers is performed using the finite volume transport scheme of *van Leer* [1977] as described by *Hourdin and Armengaud* [1999]. Convective transport is simulated using Emanuel's mass flux scheme [*Emanuel*, 1991]. The INCA model is coupled online to the LMDz general circulation model nudged to the analyses of the European Centre for Medium-Range Weather Forecasting. INCA holds the surface and in situ emissions, calculates dry deposition and wet scavenging rates, and integrates in time the concentration of atmospheric species with a time step of 30 min. In addition to the CH $_4$ -NO $_x$ -CO-O $_3$ photochemistry representative of the tropospheric background, the NMHC version of INCA used here takes into account the photochemical oxidation pathways of nonmethane hydrocarbons (NMHC) and non-methane volatile organic compounds (NMVOC) from natural and anthropogenic sources as well as their photochemical oxidation products. It includes 89 chemical species, 51 photochemical reactions and up to 280 chemical reactions, updated according to the compilation of *Sander et al.* [2006].

[55] The MOBIDIC model is a 2D model (altitude-latitude) covering the troposphere and the middle atmosphere up to the mesopause level [*Cariolle and Teyss  dre*, 2007; *Cariolle et al.*, 2008]. The chemistry scheme used in MOBIDIC includes the main gas-phase reactions driving the NO $_x$, HO $_x$, ClO $_x$, BrO $_x$ catalytic cycles, with 30 transported long-lived species, and 30 short-lived species computed using steady state assumptions. The gas-phase chemical rates are also taken from *Sander et al.* [2006], with the additional inclusion of the HNO $_3$ -forming channel from the HO $_2$ +NO reaction [*Cariolle et al.*, 2008]. The model use a dynamical forcing from a transient scenario of the CNRM

ARPEGE-Climat model. The MOBIDIC model adopts the residual meridional circulation formalism [*Dunkerton*, 1978] with the necessary heat and momentum fluxes derived from ARPEGE-Climat outputs for the period 1990–2000. Prather's advection scheme [*Prather*, 1986] is used for transport of the long-lived species, including the fuel tracer required for the plume parameterization.

3.2. Implementation of the Plume Parameterization

[56] To implement the plume parameterization the fuel aircraft NO $_x$ emissions must be specified. To this purpose the database AERO2K provided by the Manchester University Center for Air Transport and the Environment [*Eyers et al.*, 2004] was used to get the fuel injection rate, i.e., source term of equation (1), in the prognostic equation related to the fuel tracer. The emissions inventories for the year 2002 have been used.

[57] The determination of the fraction of NO $_x$ in the high-concentration plume form, equation (4), requires that NO $_x$ emission be calculated from the fuel aircraft emissions using global mean emission indices. They were obtained using the total sums of the emissions, and not directly the grid-point values of the database. Therefore, these emission indices ensure a global injection of NO $_x$ equivalent to what is given in the database, but with spatial distributions that can slightly deviate from those directly available in the database (with differences below 10% in most cases). In addition, two emission indices were computed corresponding to the civil and military aviation. A NO $_x$ emission index of 13.2 g/kg was computed for the civil aviation, whereas military aviation gave a smaller value of 9.1 g/kg. As the military aviation represents a significant part of the emissions (10% of the total sum of the fuel aircraft emissions), two fuel tracers (and consequently, two prognostic equations) have been introduced in the LMDz-INCA model. For the sake of simplicity, the fuel aircraft emissions were supposed to be fully converted into NO aircraft emissions ($E = 0$ in equation (31)). The transport terms of the prognostic equations for the two tracers consider horizontal and vertical advections, diffusion in the boundary layer and convection. Dry deposition of the tracers is not introduced.

[58] The MOBIDIC model uses the same inventories data base from which zonally averaged emission rate values are derived, with no distinction between civil and military air traffic. Thus, a single fuel tracer is added to the prognostic equations with a single factor scaling EL_{NO_x} , so only one continuity equation is solved directly for $r_{NO_x}^p$ (see equation (5)). Otherwise the global NO $_x$ injection rates are identical in all the experiments made with the two models.

[59] Table 2 gives the list of experiments performed with the CTMs and the numerical values of the various parameters for implementation of the plume parameterization. Each model experiment consists in the difference between the outputs of two model simulations: a first one including the aircraft NO $_x$ emissions and a second one corresponding to a reference simulation without any aircraft emissions. The experiment BC corresponds to the base case with aircraft emissions but without the plume parameterization. The experiment PL1 is performed with the parameterization but without the nitrification terms ($\beta_1 = \beta_2 = 0$) and PL2 includes all the terms of the parameterization. BC, PL1 and PL2 have been performed with both CTMs.

Table 2. Values of the Parameters for the Plume Parameterization

	Experiment						
	BC	PL1	PL2	PL3	PL4	BCx4	PL2x4
Model	2D and 3D	2D and 3D	2D and 3D	2D	2D	2D	2D
I_{NO_x} 2002	x1	x1	x1	x1	x1	x4	x4
τ	0	15 h	15 h	2 h	15 h	0	15 h
E		0	0	0	0	0	0
K_{eff}^a		$3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-18}$	0	0	$3 \cdot 10^{-18}$
β_1		0	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
β_2		0	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

^a K_{eff} units are $\text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^3$.

[60] In order to explore the sensitivity of the results to some of the prescribed parameters of the parameterization, additional experiments have been conducted with the MOBIDIC model. Experiment PL3 is similar to PL2 except that the dilution time τ is reduced to 2 h. Experiment PL4 assumes that there is no ozone destruction within the plume ($K_{\text{eff}} = 0$). In addition, in order to investigate the behavior of the parameterization for larger NO_x emissions, a set of two experiments have been done with the NO_x injection rate multiplied by a factor of 4. Those experiments, BCx4 and PL2x4, use the same model configuration as BC and PL2, expect for the NO_x emissions.

[61] Each simulation of the of the LMDz-INCA model corresponds to an integration of 6 years over the period 2002–2007. To allow for model adjustments and spinup, the first year is discarded and monthly means outputs averaged over the last 5 years of the integration are used for the model analysis. The MOBIDIC simulations are integrated until a steady state is reached with stability of the monthly mean outputs. Ten years of integration are typically required, and the model analysis is conducted using the outputs from the last year.

3.3. Simulations of Aircraft NO_x Emissions and Dispersion

[62] Two simulations were first performed with the LMDz-INCA model to evaluate the influence of τ on the tracer fuel distribution. Figure 2 shows the zonally averaged (top) fuel concentration for the second year of the simulation and its geographical distribution at 240 hPa (bottom) for July and for two plume lifetimes, 2 h (left) and 15 h (right).

[63] The fuel aircraft emissions are mainly produced over Northern Hemisphere continents around 40°N . They induce local maxima for the fuel concentration at cruise altitude but also at the surface. This suggests that τ and K_{eff} , whose values have been evaluated for the cruise altitude, should eventually depend on altitude. Owing to those limitations in the implementation of the parameterization, the analysis is focussed on the middle and upper troposphere, above the 600 hPa level. At cruise altitudes the fuel concentration is mainly confined along the aircraft routes, and reaches maximum values over the NAFC, North America, Europe and the Far East. A significant increase in fuel concentration can be noted when the plume lifetime is enhanced from 2 h to 15 h. This increase corresponds to the factor of about 15/2 in the peak concentration regions, which means that the tracer distribution follows a regime of quasi-linearity as a function of plume lifetime. Consequently, as the second term in the ozone continuity equation (30) is proportional to $\overline{f_f}$, the

associated ozone tendency is expected to be proportional to τ in regions of dense traffic.

3.4. Impact of Aircraft NO_x Emissions on the Ozone Distribution

[64] Figures 3 and 4 show the zonally averaged NO_x and O_3 changes (Figures 3 and 4, top) due to aircraft emissions for July and January of the BC experiment. The same changes at the 240 hPa level (Figures 3 and 4, bottom), near cruise altitude, are also shown.

[65] As expected, the aircraft-induced NO_x increase is mainly localized in the Northern Hemisphere at and above the tropopause. Outputs from the LMDz-INCA model shows maximum values around 25 pptv in July for zonal means. At cruise altitudes, this enhancement is maximum along the NAFC, over North America and over Europe where NO_x change reaches up to 60–70 pptv. This aircraft-induced NO_x increase leads to O_3 increase mainly in the Northern Hemisphere and in the upper troposphere. The maximum O_3 enhancement reaches values around 2.5 ppbv for zonal means, corresponding to a relative change between 2.5 and 3%. At 240 hPa, the O_3 increase is confined along the heavy corridors (NAFC), and over North America and Europe with a maximum of 3.2 ppbv. The MOBIDIC model shows a consistent picture (Figure 5), with a maximum NO_x increase of about 22 pptv, and an associated O_3 in the range 2 to 4 ppbv, about 3–4.5% in relative terms.

[66] In January (Figure 4) the LMDz-INCA model exhibits the same characteristics than in July with less concentrated ozone production within the NAFC. This results from a decrease in the ozone production by the $\text{NO} + \text{HO}_2$ reaction in winter compared to summer time, and to a faster circulation in the NH winter that transport and mix the ozone produced more vigorously. The MOBIDIC model gives an ozone increase larger than the LMDz-INCA model at cruise altitude, but shows less production below the 500 hPa level. Overall the two models gives relative O_3 increases in the range 2 to 3%.

[67] The amplitude and distribution of the ozone response to the NO_x aircraft emissions is consistent for the two models with previous estimates. For example, *Meijer* [2001], using the TM3 CTM to evaluate the impact of the 1997 air traffic, found an increase of the NO_x content of about 90 pptv/50 pptv in the NAFC for the months of January/July, leading to an ozone increase of about 2 to 3 ppbv at mid and high latitudes in the NH. Those figures agree also with the previous evaluations by *Brasseur et al.* [1996, 1998]. *Brasseur et al.* [1996] reports an O_3 maximum increase of 1.3% in January and 4% in July near the NAFC for the 1990

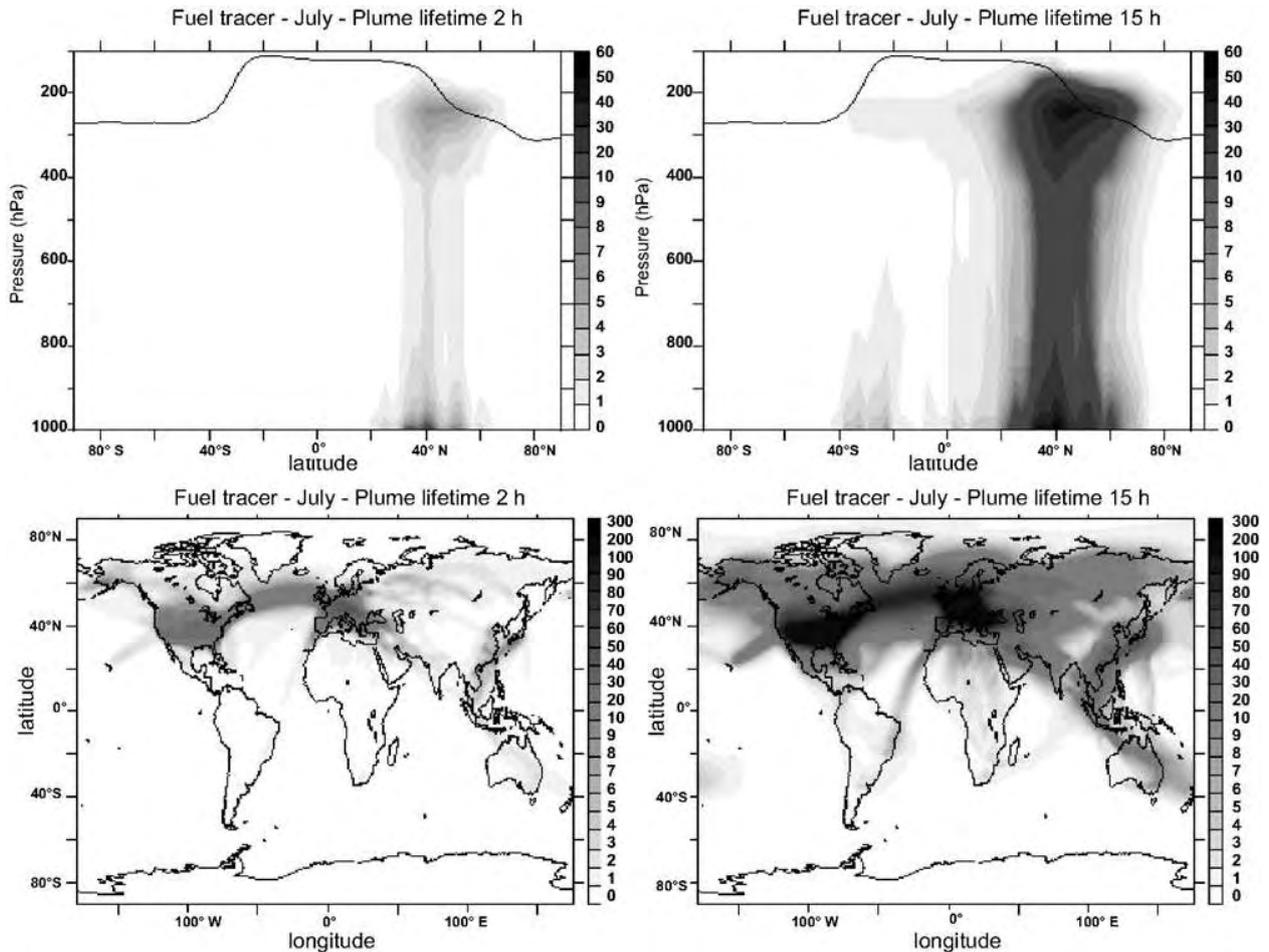


Figure 2. (top) Zonally averaged fuel concentration and (bottom) its geographical distribution at 240 hPa for July and for two plume lifetimes, (left) 2 h and (right) 15 h. Results from the second year of the LMDz-INCA model simulation. Units are in $10^{-17} \text{ Kg cm}^{-3}$.

fleet. Similarly, *Brasseur et al.* [1998] give the results of the simulations by 4 CTMs of the ozone increase due to the 1990 aircraft fleet. Those models calculate maximum ozone perturbations within the range 4–9 ppbv in summer and 1.5–5 ppbv in winter.

[68] Figures 6 shows the zonally averaged NO_x and O_3 changes at the 240 hPa level computed with the LMDz-INCA model for experiment PL1 compared to experiment BC. PL1 includes the plume parameterization without nitrification (see Table 2).

[69] As expected, at cruise altitudes near the tropopause, the use of the parameterization of plume chemistry delays the release of the NO_x aircraft emissions at large scale and leads to a decrease of the zonal mean NO_x change up to 2–3 pptv (between 5 and 10%) compared to experiment BC. This effect is larger within the flight corridors, with up to 20 pptv change, and corresponds to a diminution of 30% of the NO_x increase due to the aircraft emissions.

[70] Since the aircraft emissions inside plume are not instantaneously converted into large-scale NO_x , they are affected by large-scale transport. Thus, they can be advected in remote regions, possibly far from those where they have been produced, and then released to feed the large-scale NO_x content. In other words with the parameterization the

delay of several hours in the release of the emissions in form of large-scale NO_x , allows the transport of the aircraft emissions in plume form, and consequently we obtain both a diminution of the large-scale NO_x increase near the corridor region and its growth in regions free of direct aircraft injection.

[71] Consequently, a decrease in the O_3 production in regions of high density of aircraft traffic and possible increase in more remote regions are expected. This is confirmed by the LMDz-INCA model results, with an O_3 zonal mean production decreasing by 20 to 90 pptv at cruise altitudes owing to the smaller NO_x and the additional loss rate associated to the K_{eff} . The geographical distributions of the changes in concentrations at the 240 hPa level show that the plume effects decrease the O_3 production along the heavy aircraft corridors up to 140 pptv over Europe, and up to 300 pptv over North America. In terms of relative effect, the O_3 production is reduced by 2 to 9% within the NAFC, with the largest impacts in July over the western United States and central Europe. Over Asia, the impact is lower in absolute terms, about 60 pptv, but on the same order for the relative diminution of the O_3 increase, about 8 to 10%.

[72] In addition, there is a region, south of the NAFC corridor, where plume transport induces an enhancement of

LMDz-INCA JULY Exp. BC

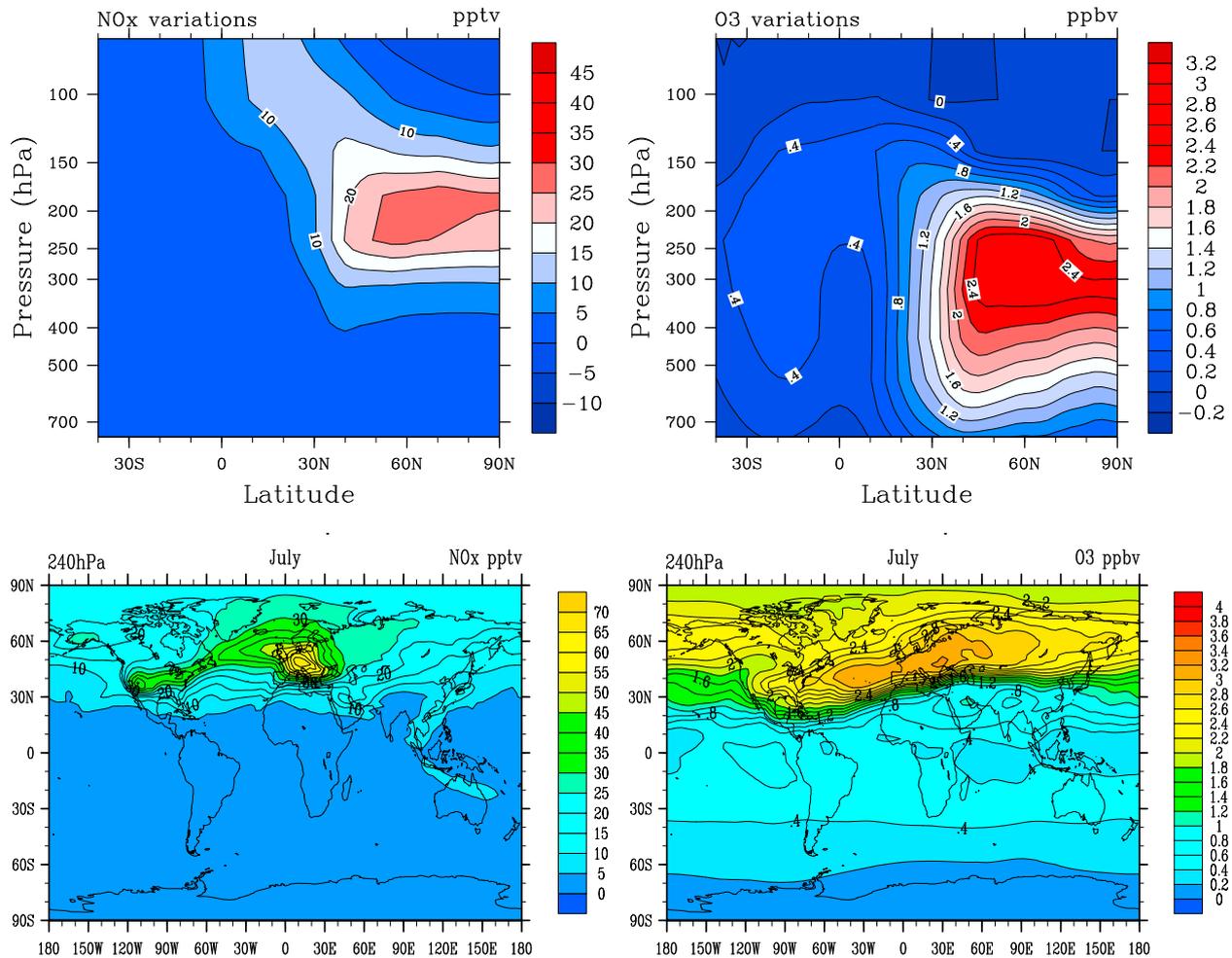


Figure 3. (top) Zonally averaged (left) NO_x and (right) O₃ changes due to aircraft emissions and (bottom) their geographical distributions at 240 hPa for July. Experiment BC with the LMDz-INCA model.

the NO_x content and increases the O₃ production, up to 60 pptv for O₃. This region tends to extend over central America up to Australia via the south of the African continent. This illustrates the effect of the plume transport that can release the emitted NO_x far from the routes of heavy aircraft traffic. Similarly, in July at high latitude, there is an increase in the O₃ production in the middle troposphere below the cruise altitude by about 40 ppb, in the 3 to 5% range. This is also due to the transport of the plumes by the mean meridional equator to pole circulation. Examination of the model outputs for each individual year shows a high stability of the results in the corridor areas. This is due to the use of fixed routes and monthly mean NO_x injection rates. Outside those regions, there is more variability associated to the characteristics of the transport for a given year, but the general patterns and amplitudes for the ozone variations remain from one year to another.

[73] The MOBIDIC model (Figure 7, top) shows similar responses to the LMDz-INCA model for the zonal mean diagnostics. The ozone increase due to NO_x injections is

reduced by 7 to 11% at the tropopause level in the NH, with similar reductions extending to the entire middle troposphere in January at midlatitudes.

[74] In summary, the PL1 experiments shows that the impact of NO_x titration and O₃ destruction inside the plumes introduced via the K_{eff} coefficient are mostly significant in the NAFC, whereas the transport of the plumes by the large-scale circulation impact the O₃ production over the entire Northern Hemisphere and in some specific regions in the Southern Hemisphere. The magnitude of the global effect peaks to 5 to 12% in the regions of the largest O₃ changes.

[75] As discussed in section 2, the conversion of NO_x into HNO₃ is not negligible in the aircraft plumes due to the enhanced concentrations of aerosols and ice particles. To evaluate the impact of this conversion the PL2 experiment has been performed with the plume parameterization including all the terms of the system of equation (34), with the values of the conversion fractions β_1 and β_2 given in Table 2. Otherwise the experiment has been conducted in similar conditions to the PL1 experiment.

LMDz-INCA JANUARY Exp. BC

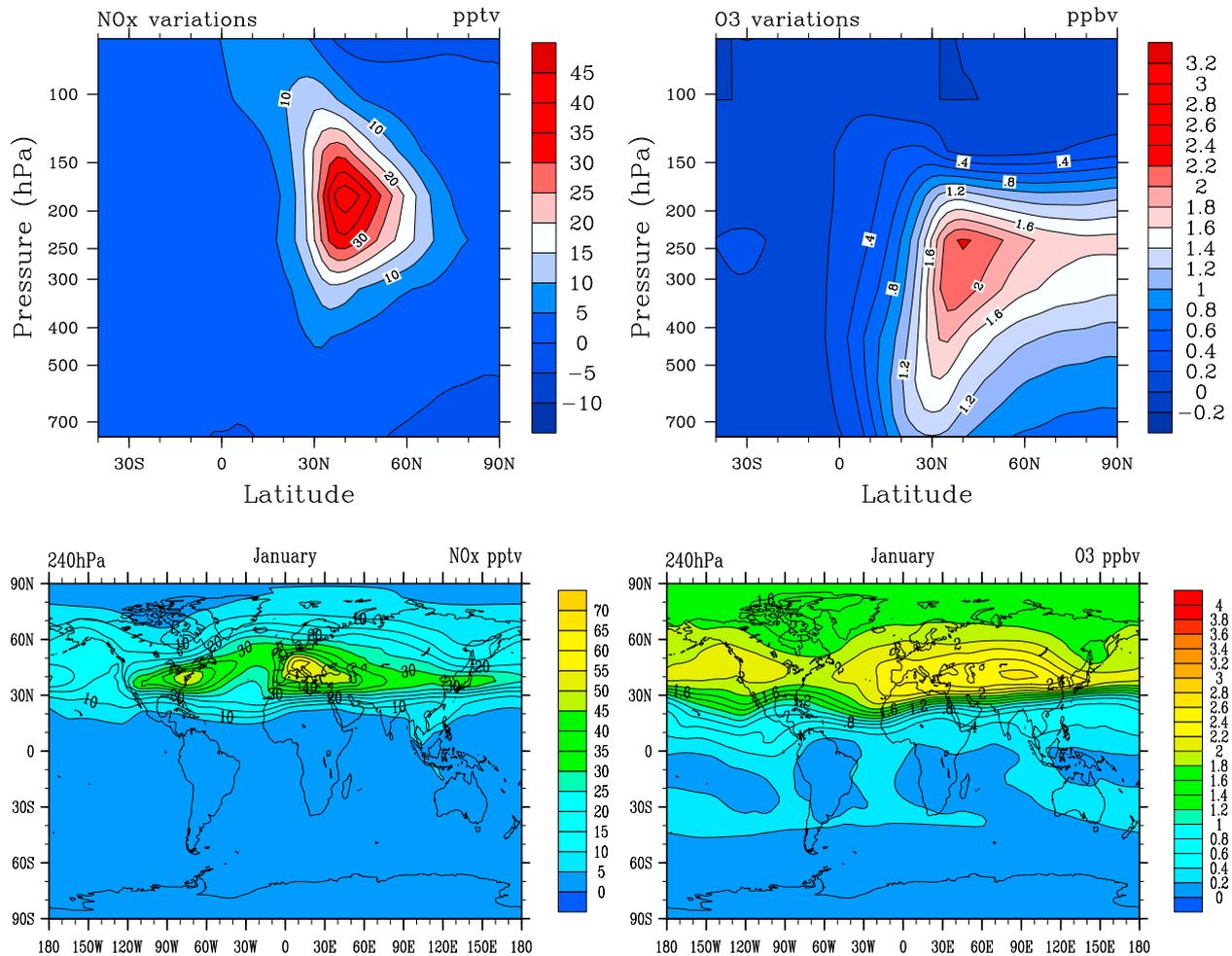


Figure 4. (top) Zonally averaged (left) NO_x and (right) O₃ changes due to aircraft emissions and (bottom) their geographical distributions at 240 hPa for January. Experiment BC with the LMDz-INCA model.

[76] Figure 8 shows the impact of the full parameterization on NO_x and O₃ changes at cruise level from the LMDz-INCA model simulations. As expected the account for nitrification increases the impact of the plume parameterization. This is to be expected since in addition to the mitigation of the local O₃ increase, and to the transport induced NO_x emissions in plume form, the transformation of a fraction of NO_x into HNO₃ increases the storage of the emitted NO_x into a reservoir species that has a rather long lifetime (up to 1 month in the upper troposphere in winter time at midlatitudes). As a result the PL2 experiment shows similar regional patterns as PL1 but with an enhanced response.

[77] At cruise altitude in the NAFC region the plume effects lead to a decrease of the large-scale NO_x up to 24 pptv, and a reduction of the O₃ increase up to 460 pptv. In relative numbers the O₃ production due to the NO_x emissions is decreased by about 5% in July and up to 12% in January for the whole NH (Figure 9). The reduction

of the O₃ production reaches 25% in the NAFC and Asian regions.

[78] The PL2 experiment shows larger impact (almost a factor 3) of the plume parameterization than PL1 in the winter season, whereas the two experiments show less differences in summer. This is a direct consequence of the HNO₃ formation that is enhanced in winter season owing to longer night periods, associated to a longer lifetime due to the decreasing efficiency of its photodissociation in wintertime. Zonal mean diagnostics (Figure 9, left) show that the large-scale NO_x increase is reduced by up to 8% in July and 15% in January in the upper troposphere with the PL2 experiment compared to the BC experiment.

[79] The MOBIDIC model gives results for the PL2 experiment in agreement with the LMDz-INCA simulations. The zonal mean ozone increase in the NH (Figure 7, middle) is reduced by about 12% in July and 18% in January compared to the BC one, so with a sensitivity to the plume parameterization slightly larger than the LMDz-INCA model.

MOBIDIC Exp. BC

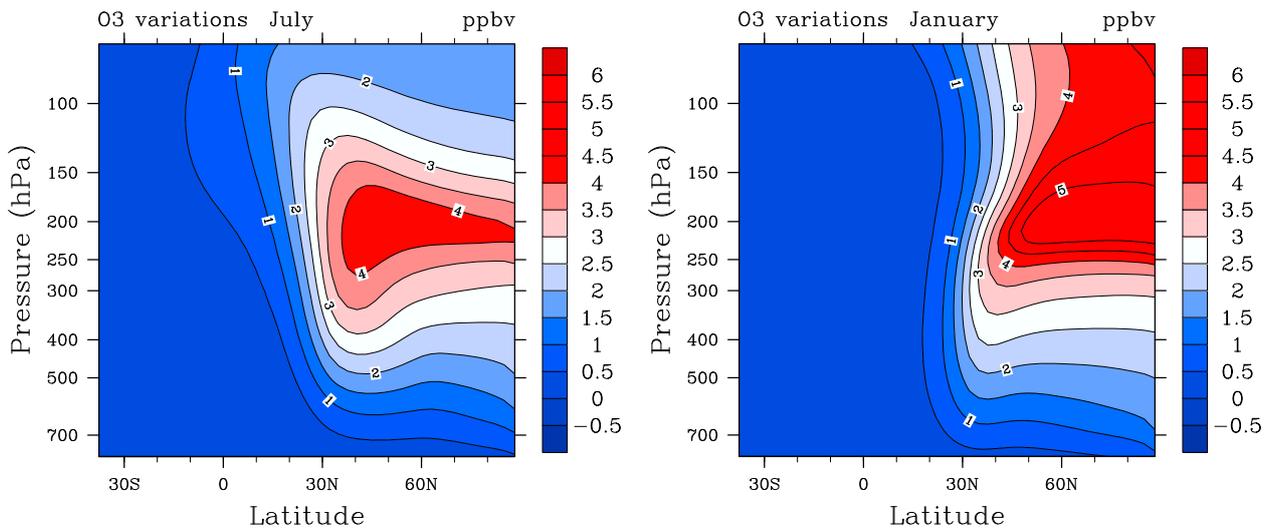


Figure 5. Zonally averaged O₃ changes due to aircraft emissions for (left) July and (right) January. Experiment BC with the MOBIDIC model.

LMDz-INCA Exp. PL1-BC

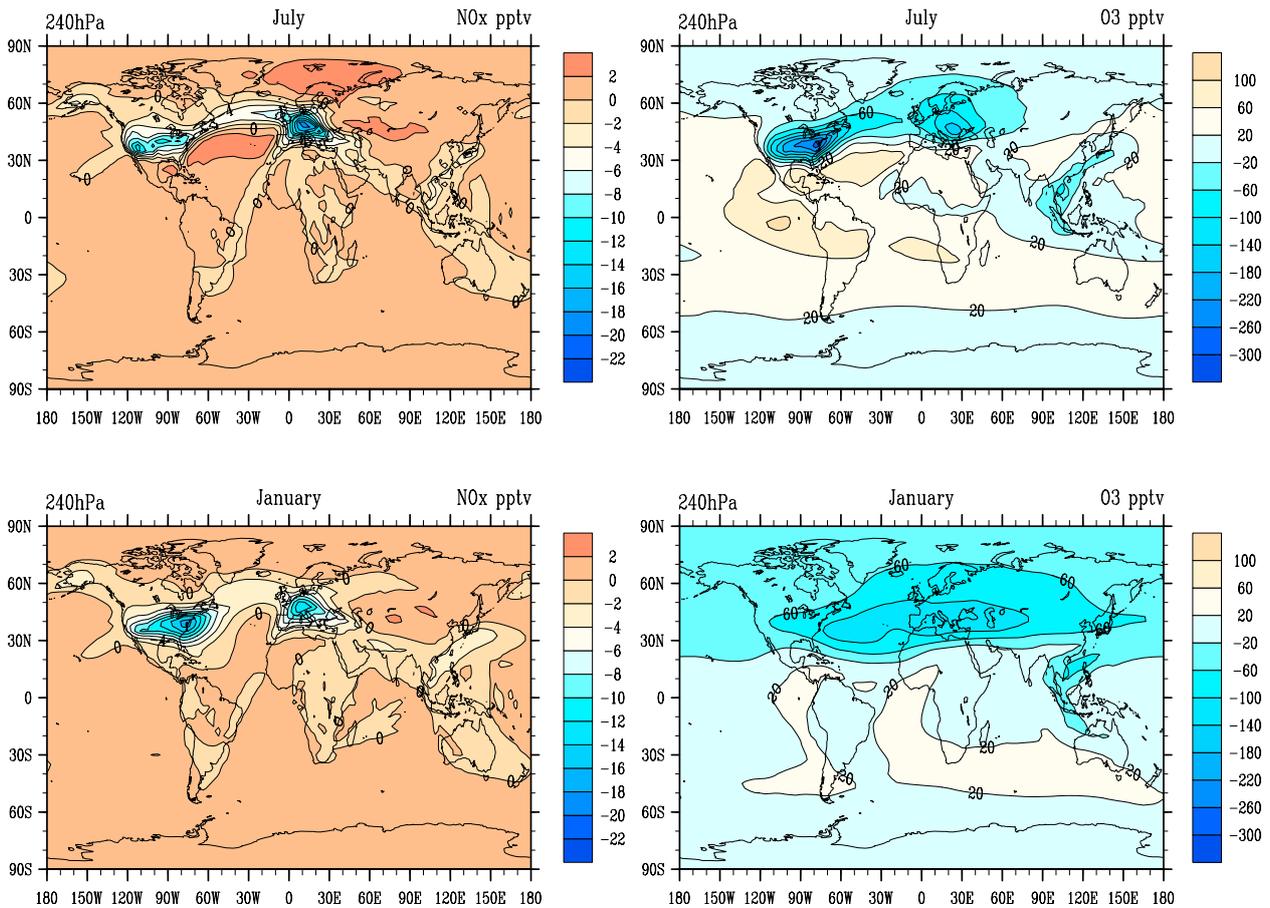


Figure 6. Distribution of the (left) NO_x and (right) O₃ variations at 240 hPa due to plume effects for experiment PL1 relative to the experiment BC. Results from the LMDz-INCA model for (top) July and (bottom) January.

MOBIDIC relative O₃ variations (%)

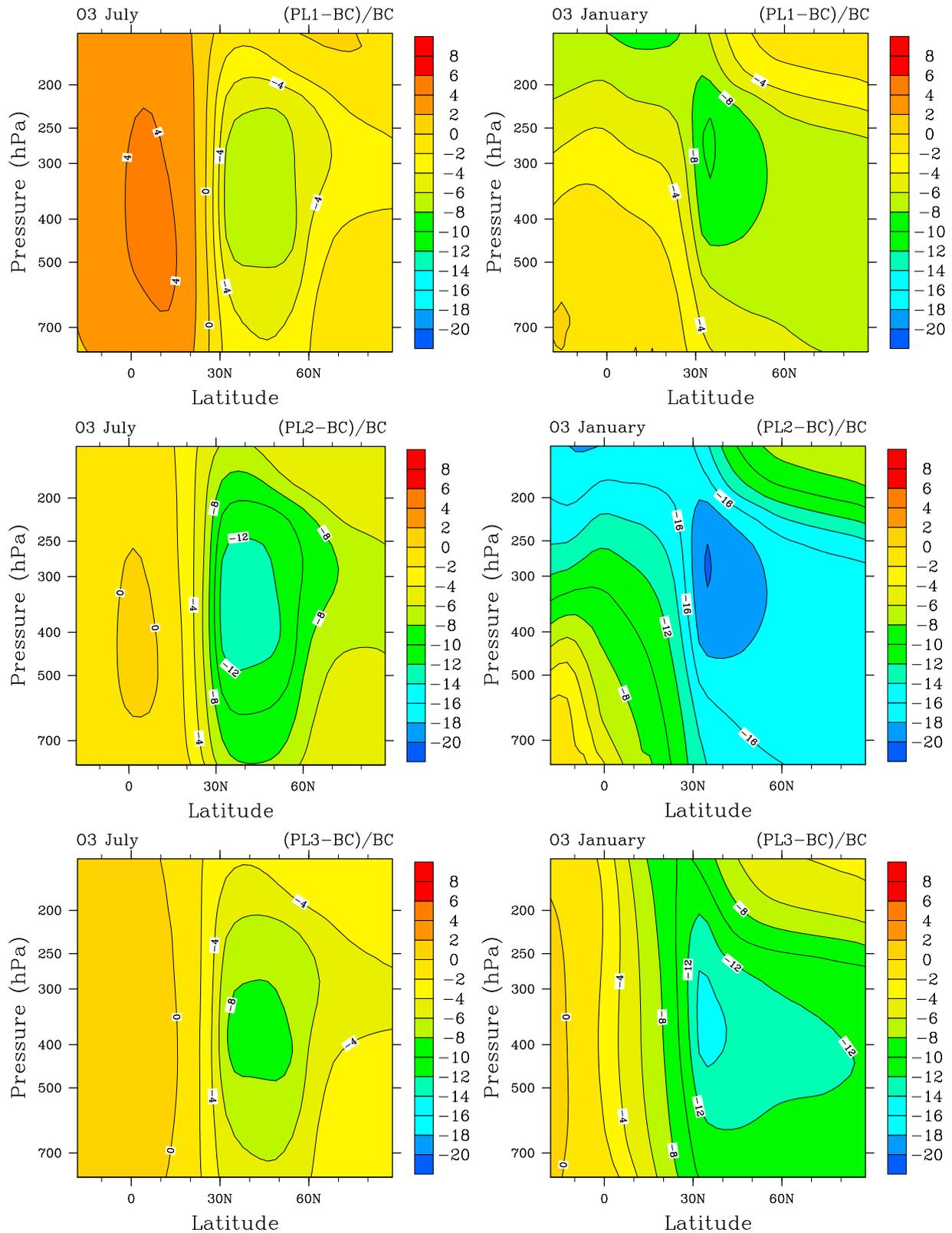


Figure 7. Zonally averaged relative O₃ changes due to plume effects for (left) July and (right) January. Results from the MOBIDIC model. Experiments (top) PL1, (middle) PL2, and (bottom) PL3 relative to experiment BC.

LMDz-INCA Exp. PL2-BC

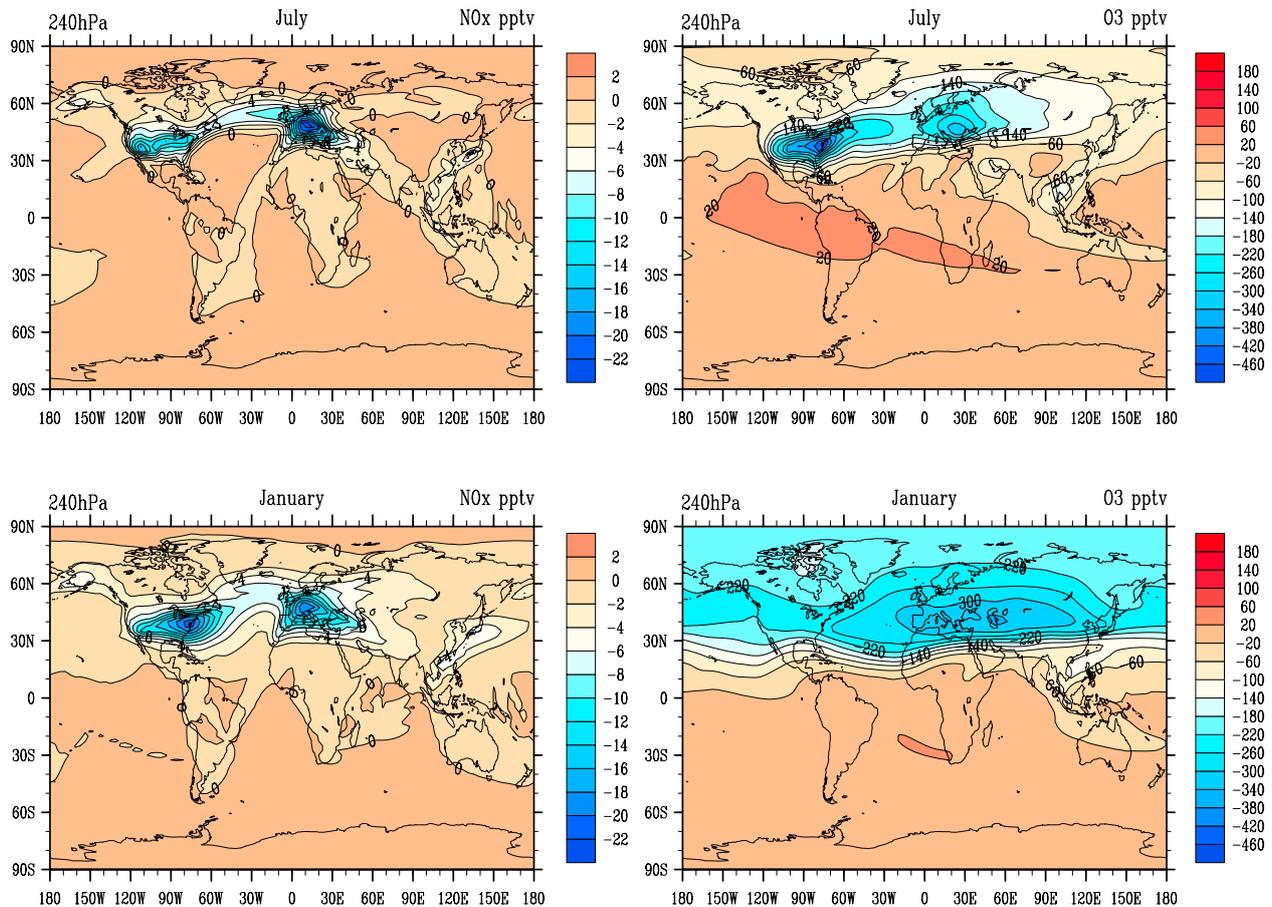


Figure 8. Distribution of the (left) NO_x and (right) O_3 variations at 240 hPa due to plume effects for experiment PL2 relative to the experiment BC. Results from the LMDz-INCA model for (top) July and (bottom) January.

In addition, the MOBIDIC model shows a behavior in agreement with the LMDz-INCA model when nitrification is taken into account. The comparison between experiments PL1 and PL2 (Figure 7, top and middle) shows that the parameterization of the nitrification within the plumes further decreases the O_3 formation by 6% in July and up to 10% in January. Those figures compare well with the outputs from the LMDz-INCA model.

[80] The two models use very close chemical schemes, but have very different representations of the transport by the large-scale dynamics and the unresolved processes, like convection and diffusion. So they show differences in the global distributions of the key trace species, and we do not expect that the two models would exhibit exactly the same sensitivity to the plume parameterization. Rather, the two models have comparable responses, showing the robustness and the relative independence of the parameterization to the details of the CTM in which it is implemented.

[81] The results of our modeling experiments are also consistent with the results of models that use effective emissions or correction factor formulations. *Meijer* [2001] reports reductions of the O_3 increase of about 5% in January

and up to 10% in July in the NAFC when emission conversion factors are implemented in his CTM calculations. Similarly, *Kraabøl et al.* [2002] performed simulations with a global CTM including conversion factors. They found reductions of the NO_x perturbation by 15 pptv and O_3 perturbation by 500 pptv in the NAFC, and a decrease in the ozone production in the range 15–18% at northern middle and high latitudes. Those figures are in good agreement with the present evaluations.

[82] Apart from the representation of nitrification, our parameterization is based on few key parameters, namely the dilution time τ and the effective rate constant K_{eff} for the ozone destruction within the plume. Using the MOBIDIC model we have performed sensitivity experiments to those parameters. Experiment PL3 was performed with a shorter time, $\tau = 2$ h instead of 15 h, and experiment PL4 with the suppression of the ozone destruction within the plume ($K_{\text{eff}} = 0$). Table 2 details the parameters values set for the different experiments and Table 3 summarizes the results for the ozone sensitivity.

[83] As expected the reduction of the dilution time lessen the impact of the plume parameterization, by a factor of about

LMDz-INCA Exp.(PL2-BC)/BC

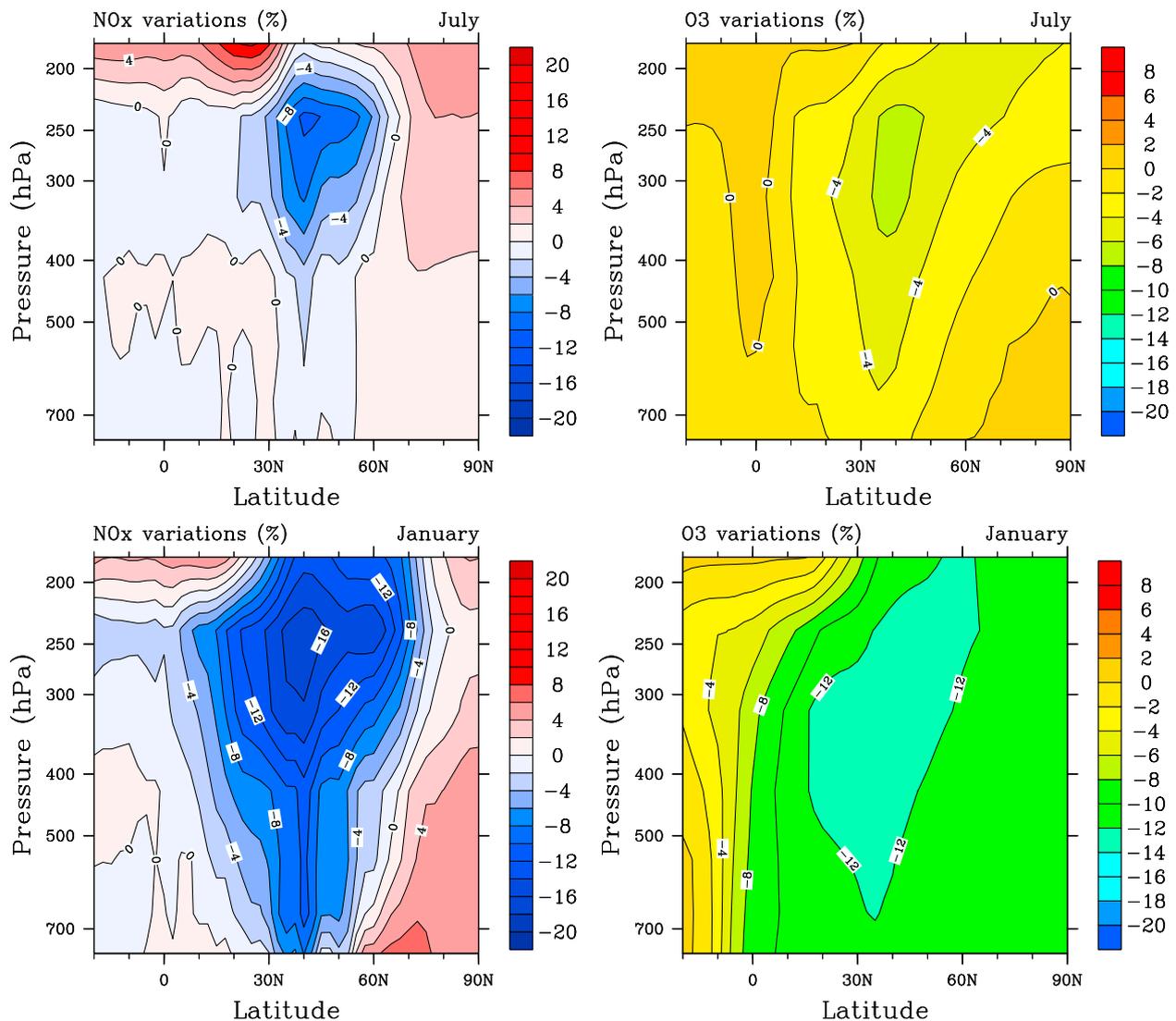


Figure 9. Zonally averaged relative (left) NO_x and (right) O_3 changes due to plume effects for (top) July and (bottom) January. Results from the LMDz-INCA model, experiment PL2 relative to experiment BC.

1.5. A shorter dilution time gives less NO_x stored in the high-concentration phase, so a larger large-scale NO_x with subsequent O_3 production via reaction (R1), and induces less O_3 destruction via the last term of equation (30). So the result is a reduction of the efficiency of the plume parameterization, with the PL3 experiment giving model sensitivities to the plume effects close to those of the PL1 experiment.

[84] Similarly, the PL4 experiment shows a reduction by a factor 1.3 of the O_3 change induced by the parameterization compared to the PL2 experiment. The parameterization appears to be slightly more sensitive to the prescribed dilution time than the value of the O_3 destruction rate within the plume.

Table 3. Maximum Reduction in Zonal Mean Ozone Formation due to the Introduction of the Parameterization of Plume Chemistry Into the MOBIDIC Model^a

	Experiment				
	(PL1-BC)/(BC)	(PL2-BC)/BC	(PL3-BC)/BC	(PL4-BC)/BC	(PL2x4-BCx4)/(BCx4)
January	-11%	-22%	-15%	-17%	-19%
July	-7%	-13%	-9%	-11%	-11%

^aSee text for definition of experiments BC, PL1, PL2, PL3, PL4, BCx4, and PL2x4.

[85] All the previously described model simulations have used the emission inventories for the year 2002. In the future the air traffic is expected to grow significantly, and we have therefore evaluated how the plume parameterization would respond to an increase of the aircraft NO_x emissions. Using the MOBIDIC model we have performed the BCx4 and PL2x4 experiments in which the fuel tracer injection rate, I in equation (1), has been multiplied by a factor 4 without and with, respectively, activation of the parameterization (see Table 2). Interestingly the O_3 sensitivities to the parameterization are very close for PL2x4 and PL2 (Table 3). This means that in relative terms the mitigation effects on O_3 production of the plume chemistry will work with the same intensity regardless of the details of the adopted injection scenario. At least as far as the air traffic follows the same major routes.

4. Discussion

[86] The simulations reported here show that the proposed parameterization of plume effects applied to aircraft NO_x emissions gives results that are consistent with previous works based on modification of the emission indices, or the calculation of conversion factors to be applied in the continuity equations of trace species.

[87] In the present approach it was chosen to implement our parameterization using a restricted number of predetermined parameters, the K_{eff} , τ and β coefficients, that were determined on the basis of simple model simulations and representations of the atmospheric processes.

[88] The method itself could be first improved by using more than one phase to describe the evolution of the fraction of the emissions at high concentration. Instead of fixing only one value for the threshold mixing ratio r_l that determine the boundary of the plume, several values corresponding to various degrees of dilution could be introduced. For example if two values, $r_{f1} > r_{f2}$, are used two tracers and values of τ will be introduced, extending the system to two fuel tracers,

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{f1}}{\partial t} + \langle F_{f1} \rangle &= I - \frac{1}{\tau_1} r_{f1} \\ \frac{\partial r_{f2}}{\partial t} + \langle F_{f2} \rangle &= \frac{1}{\tau_1} r_{f1} - \frac{1}{\tau_2} r_{f2}. \end{aligned} \quad (35)$$

The values of τ_i would be obtained using equation (3) in decomposing the mass fraction $M(t)$ in two phases corresponding to the two dilution fractions. The result would be a better fit of the representation of the dilution process. For the example given in Appendix A the introduction of two phases with dilution ratios from 1 to $r_{f1}/r_p(t_0) = 0.1$, and from 0.1 to $r_{f2}/r_p(t_0) = 0.05$, improves the approximation of the mass evolution $M(t)$ from 20% to about 10%.

[89] In addition, different values for K_{eff} could be associated to each fraction, so the determination of the ozone tendencies due to the plume effects, $R = -\sum_i [K_{\text{eff}}^i \cdot \overline{F_{\text{O}_3}} \cdot r_{f1} \alpha_{\text{NO}_x} E I_{\text{NO}_x}]$, would be also more accurate. Similarly, the values of β could be determined for each phase, resulting in a better evaluation of the rates of HNO_3

formation within the plume. Thus, the extension of the method with the introduction of multiple phases to describe the plume dilution requires to add one fuel tracer for each regime. This appears affordable for the already complex large-scale CTMs.

[90] Further developments of our method would be required to improve the consistency between the different parameters and the physical parameterizations and the chemical system implemented within the CTMs.

[91] In particular, the dilution time scale τ should eventually depend on the level of turbulence within each grid cell of the CTM. It could be function of the effectiveness of the dilution and be linked to the stability, average wind shear, and the turbulent kinetic energy or the turbulent diffusion coefficients, depending on the formulations employed by the large-scale model. For example a Gaussian plume model [Konopka, 1995] could be used to compute the time evolution of $M(t)$ in equation (2) with the diffusion coefficients related to the Brünt-Väisällä frequency and the vertical shear from the large-scale model, as proposed by Durbeck and Gerz [1996].

[92] Similarly, the β coefficients could be related to the subgrid parameterized physics of the large-scale model and the humidity content of the model atmosphere. In particular some models now include microphysical parameterizations that account for supersaturation, like the ECMWF model [Tompkins *et al.*, 2007]. In supersaturated air the ice particles formed within the contrails would be maintained when they are transformed into contrail-cirrus, and the NO_x conversion to HNO_3 would be enhanced. However the heterogeneous processes due to the aerosols could be suppressed when ice particles are formed within the plume, so the net result can be only predicted using detailed microphysics and heterogeneous chemistry plume model. Meilinger *et al.* [2005] have used such a model to calculate NO_y Emission Indices and their dependence on local atmospheric composition, their model could equally be used to derive β parameters consistent with the plume lifetime. In the same way, the K_{eff} coefficient should depend on pressure and temperature computed by the CTM.

[93] All those refinements in the implementation of the plume parameterization would be of course most valuable for three-dimensional models with resolutions good enough to represent the atmospheric variability at the synoptic scale. Thus, there are prospects to improve the parameterization provided that small-scale plume simulations and/or atmospheric observations can give the necessary input data to link the parameters to the large-scale state of the atmosphere. The models that are able to represent the dilution phase of aircraft wakes and contrails are now developed [Gierens, 1996; Durbeck and Gerz, 1996; Lewellen and Lewellen, 2001; Paoli *et al.*, 2008; Paugam, 2008] and they can give some of the necessary data.

[94] The basic principles of the parameterization can be applied to any NO_x emission by a point source provided that the plumes formed are enough isolated until dilution in the background atmosphere. This is mainly the case for aircraft plumes, but also for instance for ship plumes whose life cycle follows stages of formation and dispersion in the marine boundary layer. Recently, Chosson *et al.* [2008] have

conducted ship plume simulations corresponding to various state of the boundary layer in the marine atmosphere and have calculated dilution time function of convective activity. Their calculations could be used to prescribe the parameters needed by our parameterization. NO_x and O_3 perturbation have been reported owing to ship activity, [i.e., Schlager *et al.*, 2006], and K_{eff} for ozone could therefore be determined.

5. Conclusions

[95] A new formulation that accounts for the transformation of emissions and their chemical reactions has been proposed to parameterize the plume NO_x chemistry into large-scale models. The main features of this approach are that it is mass conservative by construction, and that it accounts for large-scale transport and the nonlinear chemical reactions within the plumes that impact the large-scale O_3 concentrations. It can be easily implemented in large-scale models, with the additional computational cost associated to the introduction of one additional tracer.

[96] The derived parameterization has been introduced in the LMDz-INCA and MOBIDIC models to study the impact of present-day aircraft activity on atmospheric ozone. It is found that the plume-induced effects lead to significant mitigation of the global ozone production by the aircraft NO_x emissions. The major effect is to decrease the ozone production within the NAFC and over the Asian region dense of aircraft traffic by about 15 to 25%. In those regions the reduction in the O_3 production is dominated by the enhanced activity of the ozone destroying cycles that prevails at high NO_x concentration. Otherwise in adjacent regions and at high latitudes in the NH, the partial transformation of the emitted NO_x into HNO_3 plays an important role. Since HNO_3 has a longer lifetime in winter, the larger impacts of the parameterization are found for this season with a reduction in the O_3 increase of 10% for the whole NH. At lower latitudes and in the SH, in regions free of direct emissions, the ozone production can be increased owing to the release of NO_x in plume form after transport by the large-scale circulation. Overall, the results obtain with both models are consistent with previous studies that have used effective emission indices or conversion factors to the aircraft emissions.

[97] In the future, improvements of the parameterization are expected on the basis of better evaluations of the required parameters by small-scale model simulations and atmospheric observations. In particular, the plume lifetime and the effective reaction rates should be made dependent on local turbulent properties, on temperature and humidity. In addition, the developed framework could be also extended to treat different phases during the plume dispersion, at the expense of additional tracers, characteristics times and effective O_3 reaction rates for each phase.

[98] The parameterization might be also adapted to treat other types of local NO_x emissions, like for instance the ship plumes evolution in boundary layers. For nonisolated emitting sources, like power plants and cars in dense urban cities it is not easy to evaluate the feasibility of our approach since it is difficult to isolate specifically the plumes and to determine their lifetime. However the possibly of introducing effective reaction rates working on fractions of the emitted species

could still be adopted, but would be more complex to constraint by small-scale modeling and measurements.

Appendix A

[99] Using a simple example we illustrate here the necessary steps to evaluate the values of τ and K_{eff} from a small-scale plume simulation. The dilution process is simply represented by the horizon diffusion of a plume 250 m wide with a diffusion coefficient $D = 20 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. These values are typical of initial aircraft plume size a few minutes after emissions and of diffusion properties at the tropopause level. Vertical diffusion and shear advection are neglected. An initial tracer with uniform mixing ratio $r_p(t_0) = 20 \text{ ppbv}$ is introduced at the beginning of the simulation and plume boundary is defined by the mixing ratio $r_l = 1 \text{ ppbv}$.

[100] Figure A1 (left) shows the time evolution of the normalized tracer distribution $r_p/r_p(t_0)$. The isoline $r_l/r_p(t_0) = 0.05$ marks the evolution the plume boundary. The size of the plume, l_p , increases from 250 m up to a maximum of 2250 m after 10 h, and then decreases afterward to disappear completely at $T_l = 25 \text{ h}$ when the dilution ratio is everywhere below 0.05.

[101] To determine the value of τ we must first calculate the evolution of the fraction of mass within the plume (Figure A1, right). This is easily done in this example, but there is no difficulty to diagnose it from more sophisticated model integrations (i.e., 2D diffusion with shear or direct 3D LES simulations), as it simply requires the calculation of the integral of the mass of the tracer within the plume $M(t) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \rho r \, dv$ (here $V_p = l_p$). Assuming that the mass evolution can be approximated by an exponential function,

$$M(t) = M(t_0) \exp(-t/\tau) \quad (\text{A1})$$

having the same time integral than the exact mass evolution, yields an estimation of time τ ,

$$\tau = \int_{t_0=0}^{+\infty} \exp(-t/\tau) \, dt = \frac{1}{M(t_0)} \int_{t_0=0}^{T_l} M(t) \, dt. \quad (\text{A2})$$

For the simple case discussed here we found $\tau = 15.9 \text{ h}$.

[102] Figure A1 (right) shows the evolution of $M(t)/M(t_0)$ and $f(t)/M(t_0)$. The exponential function f approximates the M function within 20% for 80% of the mass evolution, with a tendency to underestimate the mass fractions at the beginning of the plume dissipation, and to overestimate it toward the end of the dissipation process.

[103] Similarly, the calculation of the value of K_{eff} for two reacting species A and B can be easily obtained for any plume simulation where chemistry is coupled to transport. Species A is assumed to have a background concentration \overline{C}_A outside the plume, and species B is directly related to the emitted species (e.g., NO_x) and is found in large concentrations within the plume (see section 2.1.2). The species react with a rate constant K . In that configuration K_{eff} is computed from the following relation:

$$K_{\text{eff}} = \frac{\int_{t_0}^{T_l} \int_{l_p} K C_A C_B \, dl \, dt}{\overline{C}_A \int_{t_0}^{T_l} \int_{l_p} C_B \, dl \, dt}. \quad (\text{A3})$$

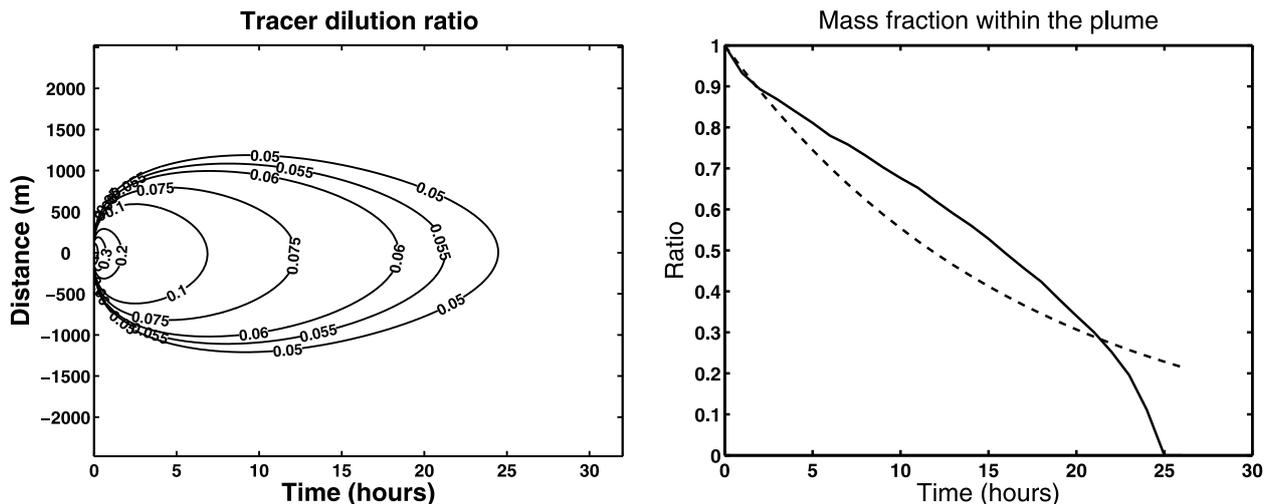


Figure A1. (left) Time evolution of a tracer normalized distribution due to the horizontal diffusion of a 250-m-wide plume. The isoline $r_t/r_p(t_0) = 0.05$ marks the evolution the plume boundary (see text). (right) Evolution of the normalized mass fraction within the plume (solid line) and its approximation by an exponential function (dotted line) having the same mass integral.

The integrals within this equation have to be evaluated inside the plume (within l_p) and up to the time $T_l = 25$ h after which $l_p = 0$.

[104] **Acknowledgments.** We thank D. Olivie for helpful comments on the manuscript. This work was supported by the European Union FP6 Integrated Project QUANTIFY (<http://www.pa.op.dlr.de/quantify/>), the French LEFE/CHAT INSU programme (<http://www.insu.cnrs.fr>) and the “Comité Aviation Atmosphère” of the DPAC programs. R. Paugam was supported by a grant from the fondation d’entreprise EADS.

References

- Brasseur, G. P., J.-F. Müller, and C. Granier (1996), Atmospheric impact of NO_x by subsonic aircraft: A three-dimensional model study, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1423–1428.
- Brasseur, G. P., R. A. Cox, D. Hauglustaine, I. Isaksen, J. Lelieveld, D. H. Lister, R. Sausen, U. Schumann, A. Wahner, and P. Wiesen (1998), European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions, *Atmos. Environ.*, *32*, 2329–2418.
- Cariolle, D., and H. Teyssède (2007), A revised linear ozone photochemistry parameterization for use in transport and general circulation models: Multi-annual simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, *7*, 2183–2196.
- Cariolle, D., M. J. Evans, M. P. Chipperfield, N. Butkovskaya, A. Kukui, and G. Lebras (2008), Impact of the new HNO_3 -forming channel of the $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaction on tropospheric HNO_3 , NO_x , HO_x and ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*, 4061–4068.
- Chosson, F., R. Paoli, and B. Cuenot (2008), Ship plume dispersion rates in convective boundary layer for chemistry models, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*, 4841–4853.
- Crutzen, P. (1974), Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, *26*, 47–57.
- Dunkerton, T. (1978), On the mean meridional mass motions of the stratosphere and mesosphere, *J. Atmos. Sci.*, *35*, 2325–2333.
- Durbeck, T., and T. Gerz (1996), Dispersion of aircraft exhausts in the free atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *101*, 26,007–26,016.
- Emanuel, K. A. (1991), A scheme for representing cumulus convection in large-scale models, *J. Atmos. Sci.*, *48*, 2313–2335.
- Eyers, C. J., P. Norman, J. Middel, M. Plohr, K. Atkinson, and R. A. Christou (2004), AERO2k global aviation emissions inventories for 2002 and 2025, *Tech. Rep. QINETIQ/04/01113*, 144 pp., QinetiQ Lt., Farnborough, U. K. (Available at http://www.cate.mmu.ac.uk/reports_aero2k.asp?chg=projects&chg2+2)
- Folberth, G. A., D. A. Hauglustaine, J. Lathière, and F. Brocheton (2006), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 2273–2319.
- Garnier, F., C. Baudoin, P. Woods, and N. Louisnard (1997), Engine emission alteration in the near field of an aircraft, *Atmos. Environ.*, *31*, 1767–1781.
- Gierens, K. M. (1996), Numerical simulations of persistent contrails, *J. Atmos. Sci.*, *53*, 3333–3348.
- Gierens, K., U. Schumann, M. Helten, H. Smit, and P. H. Wang (2000), Ice-supersaturated regions and sub visible cirrus in the northern midlatitude upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 22,743–22,754.
- Hauglustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M. A. Filiberti, S. Walters, J. F. Lamarque, and E. A. Holland (2004), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, *109*, D04314, doi:10.1029/2003JD003957.
- Hourdin, F., and A. Armengaud (1999), The use of finite-volume methods for atmospheric advection of trace species: 1. Test of various formulations in a general circulation model, *Mon. Weather Rev.*, *127*, 822–837.
- Kärcher, B. (1997), Heterogeneous chemistry in aircraft wakes: Constraints for uptake coefficients, *J. Geophys. Res.*, *102*, 19,119–19,135.
- Kärcher, B., and S. K. Meilinger (1998), Perturbation of the aerosol layer by aviation-produced aerosols: A parameterization of plume processes, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 4465–4468.
- Kärcher, B., M. M. Hirschberg, and P. Fabian (1996), Small-scale chemical evolutions of aircraft exhaust species at cruising altitudes, *J. Geophys. Res.*, *101*, 15,169–15,190.
- Konopka, P. (1995), Analytical Gaussian solutions for anisotropic diffusion in a linear shear flow, *J. Non Equilib. Thermodyn.*, *20*, 78–91.
- Kraabøl, A. G., T. K. Berntsen, J. K. Sundet, and F. Stordal (2002), Impacts of NO_x emissions from subsonic aircraft in a global three-dimensional chemistry transport model including plume processes, *J. Geophys. Res.*, *107*(D22), 4655, doi:10.1029/2001JD001019.
- Lewellen, D. C., and W. S. Lewellen (2001), Effects of aircraft wake dynamics on measured and simulated NO_x and HO_x wake chemistry, *J. Geophys. Res.*, *102*, 19,119–19,135.
- Meijer, E. W. (2001), Modeling the impact of subsonic aviation on the composition of the atmosphere, Ph. D. thesis, Tech. Univ. Eindhoven, Eindhoven, Netherlands.
- Meilinger, S. K., B. Kärcher, and T. Peter (2005), Microphysics and heterogeneous chemistry in aircraft plumes—High sensitivity on local meteorology and atmospheric composition, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 533–545.
- Paoli, R., X. Vancassel, F. Garnier, and P. Mirabel (2008), Large-eddy simulation of a turbulent jet and a vortex sheet interaction: Particle formation and evolution in the near field of an aircraft wake, *Meteorol. Z.*, *17*, 131–144.
- Paugam, R. (2008), Simulation numérique de l’évolution d’une traînée de condensation et de son interaction avec la turbulence atmosphérique, Ph.D. thesis, 211 pp., Ecole Centrale Paris, Châtenay Malabry, France.
- Petry, H., J. Hendricks, M. Müllhoff, E. Lippert, A. Meier, and A. Ebel (1998), Chemical conversion of subsonic aircraft emissions in the dispersing plume: Calculation of effective emission indices, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5759–5772.

- Prather, M. J. (1986), Numerical advection by conservation of second order moments, *J. Geophys. Res.*, *91*, 6671–6681.
- Sander, S. P., et al. (2006), Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies: Evaluation 15, *JPL Publ.*, *06-2*, 523 pp.
- Schlager, H., R. Baumann, M. Lichtenstern, A. Petzold, F. Arnold, M. Speidel, C. Gurk, and H. Fischer (2006), Aircraft-based trace gas measurements in a primary European ship corridor, in *Proceedings of the International Conference on Transport, Atmosphere and Climate (TAC)*, edited by R. Sausen et al., pp. 83–88, Eur. Comm., Oxford, U. K.
- Schumann, U., P. Konopka, R. Baumann, B. Busen, T. Gerz, H. Schlager, P. Schulte, and H. Volkert (1995), Estimation of diffusion parameters of aircraft exhaust plumes near the tropopause from nitric oxide measurements and turbulence measurements, *J. Geophys. Res.*, *100*, 14,147–14,162.
- Schumann, U., H. Schlager, F. Arnold, R. Baumann, P. Haschberger, and O. Klemm (1998), Dilution of aircraft exhaust plumes at cruise altitudes, *Atmos. Environ.*, *32*, 3097–3103.
- Spinhirne, J. D., W. D. Hart, and D. P. Duda (1998), Evolution of the morphology and microphysics of contrail cirrus from airborne remote sensing, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1153–1156.
- Tompkins, A. M., K. Gierens, and G. Radel (2007), Ice supersaturation in the ECMWF integrated forecast system, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *133*, 53–63.
- van Leer, B. (1977), Towards the ultimate conservative difference scheme. Part IV: A new approach to numerical convection, *J. Comput. Phys.*, *23*, 276–299.
- Vila-Guerau de Arellano, J., P. G. Duynkerke, P. J. Jonker, and P. J. H. Builtjes (1993), An observational study of the effects of time and space averaging in photochemical models, *Atmos. Environ.*, *27*, 353–362.

D. Cariolle, B. Cuénot, R. Paoli, and R. Paugam, CERFACS, URA1875, CNRS, 42 avenue Coriolis, F-31057 Toulouse, France. (daniel.cariolle@cerfacs.fr)

D. Caro, A. Cozic, and D. A. Hauglustaine, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

