



**HAL**  
open science

## Modélisation de la dispersion atmosphérique du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne.

Yelva Roustan

► **To cite this version:**

Yelva Roustan. Modélisation de la dispersion atmosphérique du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne.. Océan, Atmosphère. Ecole des Ponts ParisTech, 2005. Français. NNT : . tel-00140829

**HAL Id: tel-00140829**

**<https://pastel.hal.science/tel-00140829>**

Submitted on 10 Apr 2007

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

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



# Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2005 par

**Yelva Roustan**

pour l'obtention du titre de docteur  
de l'École Nationale des Ponts et Chaussées  
Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

---

## Modélisation de la dispersion atmosphérique du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne

---

Jury composé de

Robert Rosset	LA, Université P. Sabatier	président
Christian Seigneur	AER, Lexington	rapporteur
Guy Cautenet	LAMP, Université B. Pascal	rapporteur
Yves Balkanski	LSCE, CEA Saclay	examineur
Alain Dutot	LISA, Université Paris XII	directeur de thèse
Marc Bocquet	CEREA, ENPC	co-directeur de thèse
Luc Musson Genon	CEREA, EDF	examineur invité



# Remerciements

*Je remercie l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et Électricité de France (EDF) pour avoir financé mes travaux de thèse.*

Je tiens à remercier Luc Musson Genon et Bruno Sportisse pour m'avoir proposé ce sujet de thèse au sein du CEREА. Je les remercie également pour leur encadrement efficace, leurs conseils et leurs encouragements tout au long de mes travaux.

Je suis reconnaissant à Alain Dutot d'avoir accepté la direction de cette thèse, pour toutes les informations utiles qu'il m'a apporté, ainsi que pour sa bonne humeur lors de nos entretiens.

Un très gros merci à Marc Bocquet avec qui j'ai eu un réel plaisir à travailler, cela a été pour moi enrichissant et épanouissant, merci pour sa disponibilité, sa confiance et ses conseils avisés. Au-delà des aspects professionnels de notre relation je tiens également à dire que c'est toujours un plaisir de partager un goûter avec toi !

Je remercie Robert Rosset, Christian Seigneur et Guy Cautenet qui m'ont fait l'honneur de consacrer du temps à mon travail en acceptant la charge de rapporteur. Je les remercie également pour tous les commentaires suite à leur lecture attentive qui m'ont permis d'enrichir ce manuscrit. Enfin je remercie Yves Balkanski pour sa participation au jury, l'intérêt qu'il a porté à mon sujet et ses encouragements.

Merci à Karine Barrès, Catherine Charleux et Annick Piazza pour leur disponibilité, leur bonne humeur et leur aide précieuse qui m'a permis de franchir les contraintes administratives qui se sont dressées sur mon chemin.

Maintenant je tiens à faire part du plaisir que j'ai eu à côtoyer mes camarades du CEREА aussi bien pour leur aide appréciable et appréciée dans mon travail que pour leur relation amicale. Merci à Jaouad Boutahar et Denis Quélo qui m'ont accueilli à mes débuts et avec qui j'ai passé de très agréables moments. Merci à Vivien Mallet (dont l'impressionnante efficacité et la patience m'ont été très profitable) et à Monika Krysta avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau (avec toutes les discussions intéressantes que cela a entraîné). Merci à Karine Kata, Edouard Debry et Kathleen Fahey qui ont fortement contribué à mes connaissances sur les aérosols.

Et enfin merci à tous ceux avec qui je n'ai pas eu le loisir de collaborer directement mais qui ont fait de mes pauses des moments plaisants, Bastien Albriet, Maya Milliez, Marilyne Tombette, Remy Lagache, Bertrand Carissimo, Solen Queguiner, Christelle Bordas, Hadjira Schmitt, Stephanie Lacour, Vincent Pircher et Denis Wendum.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
Pollution atmosphérique par les métaux lourds . . . . .	9
Problématique de la modélisation . . . . .	13
Plan de thèse . . . . .	17
<b>I Le mercure</b>	<b>19</b>
<b>1 Modélisation</b>	<b>21</b>
1.1 Chimie du mercure . . . . .	21
1.1.1 Modèle de Petersen . . . . .	22
1.1.2 Modèle complété . . . . .	25
1.2 Dépôt sec des gaz . . . . .	38
1.2.1 Résistance aérodynamique . . . . .	40
1.2.2 Résistance de surface . . . . .	41
1.2.3 Résistance de la canopée . . . . .	42
1.3 Dépôt humide des gaz . . . . .	44
1.3.1 Transfert des gaz vers la phase aqueuse . . . . .	44
1.3.2 Retrait du polluant de l’atmosphère . . . . .	47
Conclusion . . . . .	50
<b>2 Simulations</b>	<b>51</b>
2.1 Données du modèle . . . . .	51
2.1.1 Émissions . . . . .	51
2.1.2 Conditions aux limites et initiales . . . . .	54
2.1.3 Autres données . . . . .	55
2.2 Validation . . . . .	57
2.2.1 Comparaisons aux mesures . . . . .	57
2.2.2 Distribution spatiale des champs . . . . .	61
2.3 Comparaisons de modèles . . . . .	63
2.3.1 POLAIR3D vs POLAIR3D+RACM . . . . .	63
2.3.2 POLAIR3D vs MSC-E/HM . . . . .	64
Conclusion . . . . .	65
<b>II Le plomb et le cadmium</b>	<b>67</b>
<b>3 Modélisation</b>	<b>69</b>

3.1	Représentation de la distribution en taille . . . . .	69
3.1.1	Représentation par un diamètre médian . . . . .	69
3.1.2	Utilisation d'un modèle d'aérosol . . . . .	72
3.2	Dépôt sec d'une particule . . . . .	74
3.2.1	Vitesse de sédimentation . . . . .	75
3.2.2	Résistance aérodynamique . . . . .	75
3.2.3	Résistance de surface . . . . .	75
3.3	Dépôt humide d'une particule . . . . .	77
3.3.1	Lessivage par l'eau nuageuse . . . . .	77
3.3.2	Lessivage par les précipitations . . . . .	78
	Conclusion . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Simulations</b>	<b>83</b>
4.1	Données du modèle . . . . .	83
4.1.1	Émissions . . . . .	83
4.1.2	Conditions aux limites et initiales . . . . .	87
4.1.3	Autres données . . . . .	87
4.2	Validation . . . . .	87
4.2.1	Comparaisons aux mesures . . . . .	87
4.2.2	Distribution spatiale des champs . . . . .	91
4.3	Impact de la modélisation de la dynamique des aérosols . . . . .	94
4.3.1	Distribution des concentrations . . . . .	95
4.3.2	Distribution des flux . . . . .	96
	Conclusion . . . . .	97
<b>III</b>	<b>Analyse de sensibilité et Modélisation inverse</b>	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>Méthodes adjointes</b>	<b>103</b>
5.1	Introduction . . . . .	103
5.2	Simulating mercury over Europe . . . . .	105
5.2.1	A regional model . . . . .	105
5.2.2	Mercury mass budget over Europe . . . . .	107
5.3	Adjoint transport in an open domain . . . . .	108
5.3.1	Continuous analysis . . . . .	108
5.3.2	Application to a numerical transport model . . . . .	110
5.3.3	Matching the forward and adjoint approaches . . . . .	112
5.3.4	Contributions at a receptor . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Analyse de sensibilité</b>	<b>115</b>
6.1	First-order sensitivity analysis using the adjoint method . . . . .	115
6.1.1	Adjoint solutions and sensitivities . . . . .	115
6.1.2	Sensitivities for a typical receptor . . . . .	116
6.1.3	Transboundary transport sensitivity analysis . . . . .	118
6.1.4	A specific application to the sensitivity analysis . . . . .	118
6.2	Sensitivity analysis with a more complex mercury chemistry . . . . .	121
6.2.1	Sensitivity of wet scavenging . . . . .	122
6.2.2	Sensitivity of dry deposition . . . . .	123
6.2.3	Application . . . . .	123

---

Conclusion . . . . .	126
<b>7 Modélisation inverse</b>	<b>129</b>
7.1 Towards inverse modelling of mercury . . . . .	129
7.1.1 Improving annual mean boundary conditions . . . . .	130
7.1.2 Inverting annual mean boundary conditions . . . . .	131
7.1.3 Improving the monthly averaged boundary conditions . . . . .	133
7.1.4 Simple validation for $\gamma$ . . . . .	135
7.1.5 Improving emissions inventory . . . . .	136
7.2 Extension to a complex chemical model . . . . .	136
7.2.1 Improving GEM boundary conditions using a complex chemical scheme . . . . .	138
7.2.2 Possible improvement of the other inputs . . . . .	139
Conclusion . . . . .	140
<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
Modélisation du mercure . . . . .	143
Modélisation du plomb et du cadmium . . . . .	144
Analyse de sensibilité et modélisation inverse . . . . .	145
<b>A Indicateurs statistiques</b>	<b>147</b>
<b>B Resuspension des particules</b>	<b>149</b>
B.1 Contexte . . . . .	149
B.1.1 Définition . . . . .	150
B.1.2 Résultats expérimentaux . . . . .	150
B.2 Modélisation . . . . .	151
B.2.1 Modèles empiriques . . . . .	151
B.2.2 Modèles théoriques . . . . .	152
B.3 Étude d'un modèle empirique . . . . .	153
B.4 Conclusion . . . . .	154
<b>C Table des acronymes</b>	<b>157</b>





# Introduction

## Pollution atmosphérique par les métaux lourds

### Découpage vertical de l'atmosphère

L'atmosphère est habituellement divisée en plusieurs couches se caractérisant par des propriétés physiques et chimiques différentes, et notamment le profil vertical de température. On distingue ainsi en premier lieu quatre couches dont les épaisseurs peuvent varier des pôles à l'équateur. Celle dans laquelle l'homme vit, la troposphère, s'étend de la surface à une dizaine de kilomètres et possède un gradient négatif de température avec l'altitude en dehors de la couche limite atmosphérique <sup>1</sup> (CLA). La couche suivante est la stratosphère qui s'étend jusqu'à 50 km environ. La température y est croissante avec l'altitude, du fait de l'absorption des rayonnements Ultra-Violet par certaines espèces chimiques (notamment O<sub>3</sub>). Les deux dernières couches sont la mésosphère (50–85 km) et la thermosphère (85–150 km). Au-delà, l'attraction terrestre devient négligeable et la densité des gaz la constituant très faible.

Les inversions des profils verticaux de température entre ces différentes couches sont importantes car elles conditionnent les temps de transfert des polluants de l'une à l'autre. Une inversion thermique (un gradient positif) favorise la stabilité verticale et limite de ce fait les échanges. C'est ce qui explique par exemple le temps de passage relativement long de la troposphère à la stratosphère (5 à 10 ans).

### Classification des pollutions atmosphériques

La notion de **pollution atmosphérique** recouvre de nombreux phénomènes aux origines et conséquences diverses qui concernent principalement les deux premières couches de l'atmosphère. Leurs points communs étant d'être engendrés ou accentués par l'activité humaine et d'avoir un impact néfaste sur l'homme et son environnement. Tout comme les phénomènes météorologiques sur lesquels ils peuvent éventuellement avoir une influence, ils se caractérisent par des échelles de temps et d'espace très variables. À titre d'exemple et de façon non exhaustive, on peut citer :

- L'effet de serre qui est un phénomène naturel assurant le maintien de la température moyenne de surface et d'un climat auxquels l'homme et les écosystèmes sont adaptés. Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre <sup>2</sup> en augmentant la

---

<sup>1</sup>La troposphère est usuellement subdivisée verticalement en deux régions distinctes, la couche limite atmosphérique et la troposphère libre. La CLA peut-être définie comme la couche d'air au contact du sol qui est sensible au cycle diurne et aux forces de frottements engendrées par les reliefs de surface. L'altitude moyenne de son sommet est de l'ordre de 1 à 2 km.

<sup>2</sup>Gaz à effet de serre : dioxyde de carbone - CO<sub>2</sub>, méthane - CH<sub>4</sub>, dioxyde d'azote - N<sub>2</sub>O, chlorofluorocarbures, également appelés chlorofluorocarbones - CFC, etc...

capacité de captation de l'énergie par la troposphère induisent un effet de serre additionnel et risquent de modifier les équilibres climatiques naturels. C'est typiquement un phénomène global concernant la troposphère et la stratosphère avec des échelles de temps de l'ordre de plusieurs dizaines d'années.

- La destruction de l'ozone stratosphérique (on parle communément du "trou de la couche d'ozone") est corrélée à des concentrations excessives de radicaux Cl et ClO. Ces composés sont naturellement présents dans la stratosphère suite aux émissions par les océans de chlorure de méthylène ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les émissions anthropiques de chlorofluorocarbures (CFC), des molécules très stables, constituent un apport supplémentaire de chlore dans la stratosphère qui accentue la baisse naturelle des concentrations d'ozone ( $\text{O}_3$ ) au sortir de l'hiver polaire. Les échelles de temps et d'espace caractéristiques sont similaires à celles envisagées précédemment pour l'effet de serre.
- Les pluies acides, qui sont reliées aux émissions anthropiques de gaz acidifiants <sup>3</sup>. Ces phénomènes de pollution ont été mis en évidence par l'acidification des eaux des lacs Scandinaves en lien avec les émissions soufrées de l'Europe continentale. On parle souvent de "pollution transfrontière", les polluants pouvant être transportés sur des milliers de kilomètres avant d'être ramenés au sol et de provoquer des dommages sur les écosystèmes.
- Les polluants organiques persistants (POP) constituent une famille d'espèces chimiques présentant pour caractéristiques communes d'être toxiques, résistantes aux dégradations biologiques naturelles, capables de bioaccumulation et susceptibles d'être transportées sur de longue distance. Pour les étudier on se place également dans le cadre de la "pollution transfrontière".
- La pollution photo-oxydante fait intervenir des échelles de temps et d'espace très variées. Le monoxyde d'azote (NO) émis entre autre par le trafic routier a une durée de vie ne dépassant pas quelques heures et concerne donc principalement les zones géographiques proches des émissions. L'ozone ( $\text{O}_3$ ) possédant une durée de vie plus conséquente et n'étant pas directement émis (polluant secondaire) peut impacter des zones relativement éloignées des principales sources de ses précurseurs <sup>4</sup>.

La problématique des **Métaux Lourds** à laquelle on s'intéresse ici, s'inscrit dans les phénomènes de pollution à longue distance par des éléments "trace" concernant la troposphère. Leurs temps de résidence dans l'atmosphère, pouvant varier de quelques jours à plus d'une année selon les espèces, font d'eux des polluants capables d'impacter les écosystèmes à plusieurs milliers de kilomètres de leur zones d'émissions. Les problèmes de pollution locale ne seront pas abordés.

## Un peu d'histoire

Le **Plomb** est employé pour des applications très disparates depuis l'Antiquité. Il a été exploité pour toute sorte d'objet utilitaires et a notamment longtemps servi à la fabrication de canalisations d'eau, dans l'élaboration de cosmétiques ou comme pigment de peintures. La révolution industrielle lui a trouvé des applications dans l'agriculture, l'imprimerie et la construction. Depuis 1970 sa principale utilisation par les pays

<sup>3</sup>Gaz acidifiants : dioxyde de soufre -  $\text{SO}_2$ , chlorure d'hydrogène - HCl, oxydes d'azote -  $\text{NO}_x$ , etc...

<sup>4</sup>Précurseurs de l'ozone : monoxyde d'azote - NO, dioxyde d'azote -  $\text{NO}_2$ , composés organiques volatils - COV, etc...

de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), qui en sont de loin les premiers consommateurs, est liée à la production de batteries et d'accumulateurs (75 % de la consommation en 2000, OCDE [1993]). Les autres secteurs demandeurs correspondent notamment à la production de matériaux de construction, de gaines de protection pour câble et de différents composés comme les pigments de peinture. Jusqu'à récemment le plomb entrait également dans la composition de certains additifs antidétonants pour l'essence. Cette dernière utilisation est en très forte régression depuis l'adoption des lois sur les carburants sans plomb (10% de la consommation en 1970 pour 1% en 2000, NMR [2003b]). La demande mondiale de plomb reste cependant globalement en augmentation depuis trente ans ( $\simeq 4\,502\text{ kt}$  en 1970 pour  $\simeq 6\,494\text{ kt}$  en 2000, NMR [2003b]).

Le **mercure** est également connu et employé depuis l'Antiquité. Ses champs d'application au cours du temps sont allés des pigments de peinture à la fabrication d'instruments de mesure en passant par la médecine. L'utilisation la plus immuable étant sans doute l'amalgamation servant à séparer les métaux (en particulier l'or et l'argent) de leur minerai (estimée à 20% de la consommation mondiale en 2000, Maxson [2004]). La synthèse du chlore et la production de batteries sont actuellement les principales activités utilisatrices de mercure (24% et 32% respectivement de la consommation mondiale en 2000, Maxson [2004]). Il est toutefois à noter que ses utilisations varient beaucoup de pays en pays. La demande mondiale de mercure est en forte baisse depuis les trente dernières années ( $\simeq 10\text{ kt}$  en 1975 pour  $\simeq 2\text{ kt}$  en 2002, QSC-EPA [2003]) sa toxicité et ses potentiels impacts négatifs sur l'environnement ayant déjà motivé de nombreuses mesures de remplacement dans l'industrie.

Le **Cadmium** contrairement au plomb et au mercure n'a été découvert que relativement récemment, au début du 19<sup>e</sup> siècle. Ses possibles usages n'en sont pas moins nombreux et concernent par exemple une fois encore la fabrication de batteries. Cette application est de loin la principale actuellement dans l'Union Européenne (73% de la consommation en 2000, NMR [2003a]). Ses utilisations pour la production de pigments de peinture ou de revêtements anticorrosion sont en déclin du fait ici aussi de son remplacement par des substances moins toxiques, mais reste significatives (12% et 8% respectivement en 2000, NMR [2003a]). La production mondiale de ces trente dernières années est en légère augmentation ( $\simeq 16,5\text{ kt}$  en 1970 pour  $\simeq 20,1\text{ kt}$  en 2000) ce qui laisse penser que les nouvelles applications (batteries de téléphone portable notamment) font un peu plus que remplacer celles progressivement abandonnées.

On remarquera que l'utilisation de ces métaux dans l'industrie manufacturière, si elle contribue aux rejets atmosphériques, n'en représente pas forcément la principale source. Ces trois composés sont naturellement présents dans les hydrocarbures et le charbon par exemple et sont donc logiquement émis lors de toute activité recourant à leur combustion. Ils sont présents plus généralement dans la croûte terrestre et peuvent être introduits dans l'atmosphère par différents phénomènes naturels. L'importance relative et la nature des différentes émissions seront abordées plus précisément par la suite.

La **Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance** (1979) est le principal cadre de travail pour la protection de l'environnement atmosphérique à l'échelle Européenne. Elle doit permettre la coopération de différentes structures politiques et scientifiques dont le but commun est de contrôler et diminuer l'impact sur la santé humaine et l'environnement de la pollution transfrontière. Elle comporte huit protocoles correspondant chacun à un type de polluant (soufre,  $\text{NO}_x$ ,

COV, etc...). Celui d'Aarhus (Danemark), relatif aux métaux lourds, adopté le 24 juin 1998, vise spécifiquement le mercure, le plomb et le cadmium considérés comme particulièrement nocifs. Il est par ailleurs prévu de pouvoir étendre le champ d'application de ses dispositions à d'autres métaux si nécessaire. Les recherches se portent donc simultanément sur d'autres composés susceptibles de représenter un danger pour l'homme et son environnement (chrome, nickel, zinc, cuivre et arsenic). Ce protocole a pour but de limiter les rejets d'origine anthropiques de ces composés dans l'atmosphère. Cela se fait à travers la définition de valeurs limites d'émissions et la préconisation de l'utilisation des meilleures techniques disponibles de production et de traitement des effluents.

## Caractéristiques des métaux lourds

Le mercure est un des rares métaux liquides dans les conditions normales de température et de pression. Sa forte tension de vapeur saturante rend toutefois très hypothétique sa présence sous cet état dans la nature. Le mercure existe dans l'atmosphère sous de multiples formes physiques et chimiques et à différents états d'oxydation. Ces diverses espèces se retrouvent aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase aqueuse atmosphérique. Le mercure élémentaire en phase gazeuse, avec des concentrations de fond dans l'air de l'ordre de 1,5 à 2 ng.m<sup>-3</sup>, représente de loin la part la plus importante de la masse (plus de 95%, Ryaboshapko *et al.* [2002]).

Bien que les doses et les effets puissent varier d'une espèce à l'autre, leurs concentrations de fond restent très en deçà des niveaux dangereux pour la santé humaine par simple inhalation. Les niveaux d'exposition les plus bas pour lesquels ont été observés des effets nocifs sur l'homme sont de l'ordre de 15 à 30 µg.m<sup>-3</sup>, ce qui conduit l'Organisation Mondiale de la Santé à évaluer le niveau d'innocuité à 1 µg.m<sup>-3</sup> (WHO [2000]). C'est sa faculté de bioaccumulation, en particulier dans les chaînes alimentaires aquatiques et sa capacité à causer des lésions sévères ciblées dans l'organisme, notamment sur le système nerveux, qui justifie que l'on s'intéresse au mercure. Une attention particulière doit donc être portée aux phénomènes de transfert du mercure vers les écosystèmes.

La tension de vapeur saturante élevée du mercure élémentaire explique sa présence à l'état gazeux dans l'atmosphère. Ses relativement faibles réactivité chimique et solubilité lui confèrent une durée de vie importante de l'ordre de plusieurs mois. En comparaison, les temps de résidence des autres espèces sont nettement plus réduits, de l'ordre d'une heure à une journée pour les espèces oxydées gazeuses et d'une journée à une semaine pour les espèces particulaires. Ces différences s'expliquent principalement par des solubilités bien plus importantes pour ces dernières, ce qui favorise aussi bien leur lessivage par les nuages et les précipitations que le dépôt sec en surface. Ce sont ces phénomènes qui sont responsables du transfert du mercure de l'atmosphère dans les milieux vivants. La masse de mercure déposée étant essentiellement constituée d'espèces oxydées il est nécessaire de tenir compte aussi précisément que possible des processus physiques et chimiques qui peuvent conduire à leur formation.

Le plomb et le cadmium, à l'instar de la plupart des métaux lourds présents dans l'atmosphère, se retrouvent principalement incorporés dans les particules atmosphériques. Les concentrations de fond typiques sont de l'ordre de 10 ng.m<sup>-3</sup> pour le plomb et de 0,1 ng.m<sup>-3</sup> pour le cadmium. La majeure partie de la masse est liée aux particules fines et très fines (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à 1 µm, habituellement notées PM<sub>1.0</sub>).

Les concentrations de fond dans l'air ne représentent pas une menace à proprement parler, mais la bioaccumulation peut entraîner des troubles sérieux dans l'organisme (anémie due au plomb ou lésions rénales dues au cadmium par exemple). Une valeur de  $5 \text{ ng.m}^{-3}$ , tenant compte des contaminations "historiques", est recommandée comme valeur moyenne d'exposition au cadmium à ne pas dépasser (WHO [2000]). Une telle préconisation n'est pas proposée dans le cas du plomb, l'exposition pouvant être indirecte. À titre indicatif on remarquera que les niveaux de concentrations dans le sang les plus faibles pour lesquels ont été observés des effets nocifs sont autour de  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Dans certaines circonstances une concentration dans l'air en plomb de  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  peut être responsable d'une concentration sanguine approximative de 16 à  $19 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

La durée de vie dans l'atmosphère du plomb et du cadmium est liée à celle des particules porteuses qui est de l'ordre d'une journée à une semaine. Les métaux lourds n'en constituent généralement qu'un très faible pourcentage de la masse totale en suspension (Ryaboshapko *et al.* [1999]), mais leur prise en compte nécessite de s'intéresser aux phénomènes concernant ces dernières. L'étude attentive des processus de dépôt, fortement dépendants de la taille des particules, est de nouveau nécessaire. Contrairement au mercure, le plomb et le cadmium sont considérés comme inertes chimiquement bien qu'ils puissent se dissoudre en présence d'eau.

## Problématique de la modélisation

### Généralités

Les deux définitions suivantes, applicables au contexte qui nous concerne ici, sont issues du Trésor de la Langue Française Informatisé <sup>5</sup>.

**Modèle** : "Système physique, mathématique ou logique représentant les structures essentielles d'une réalité et capable à son niveau d'en expliquer ou d'en reproduire dynamiquement le fonctionnement"

**Modélisation** : "Opération par laquelle on établit le modèle d'un système complexe, afin d'étudier plus commodément et de mesurer les effets sur ce système des variations de tel ou tel de ses éléments composants"

Pour ce qui nous intéresse, un modèle est un ensemble d'équations mathématiques qui permettent de décrire les relations entre différentes "variables" et leur évolution. La température ou la concentration dans l'air d'un polluant sont des exemples typiques de variables en modélisation de la pollution atmosphérique. L'intérêt d'un modèle est dans un premier temps de s'assurer que notre compréhension des processus représentés est correcte. Cela peut se faire en comparant les variables observables du modèle à des mesures. Le deuxième avantage réside dans sa supposée capacité à fournir des informations sur les variables d'intérêt sans pour autant que l'on ait de mesures à effectuer. Ce qui peut permettre notamment d'obtenir des informations sur des grandeurs que l'on ne sait pas mesurer, dans des lieux où l'on ne peut pas mesurer et dans des temps futur ou passés (prévision, reconstitution, études d'impact, prospective).

La modélisation physique des phénomènes de pollution atmosphérique est rendue passablement complexe par la diversité des mécanismes qu'elle peut faire intervenir (mé-

---

<sup>5</sup><http://atilf.atilf.fr/tlfr3.htm>, oeuvre conjointe CNRS - Université de Nancy 2

canique des fluides, chimie, rayonnement, physique des aérosols, etc...). Ceux-ci étant susceptibles d’interagir les uns sur les autres. Le réalisme de la description par le modèle est à adapter à la problématique à laquelle on s’intéresse, l’emploi de paramétrisations permettant éventuellement de pallier le manque de finesse du modèle. Dans notre cas, la **modélisation de l’impact des métaux lourds à l’échelle européenne**, nous aurons recours à un modèle de chimie-transport déterministe, eulérien tridimensionnel.

## Modèle de chimie-transport

Le modèle de chimie-transport POLAIR3D utilisé et complété dans cette thèse pour la prise en compte des métaux lourds décrit à travers une équation dite de “transport réactive” l’évolution des concentrations gazeuses des polluants dans un domaine fixé (modèle eulérien) à partir de conditions supposées connues et selon des principes physiques (modèle déterministe).

Nous avons vu précédemment que seul le mercure, parmi les métaux lourds considérés dans ce travail, était majoritairement sous forme gazeuse. Toutefois en première approximation, ces équations établies pour des gaz peuvent être transposées quasiment en l’état pour représenter le comportement de particules de tailles réduites ( $\simeq 1 \mu\text{m}$  de diamètre). Les différences étant essentiellement liées aux paramétrisations employées pour tenir compte des phénomènes de dépôt. Un des objectifs de ce travail est d’appréhender l’impact potentiel des processus concernant la physique des aérosols sur le transport des métaux lourds. Le modèle utilisé dans ce but ayant fait l’objet de travaux de recherche antérieur (Debry [2004]) il ne sera que succinctement rappelé dans la partie traitant ce sujet.

L’équation de transport est établie à partir des équations de Navier-Stokes réactives en utilisant les hypothèses de “dilution” et d’incompressibilité (la première consiste à négliger l’action des polluants sur l’écoulement du fluide). Fondamentalement, cette équation traduit le principe de conservation de la masse appliqué au polluant.

$$\frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}_{\text{mol}}(\mathbf{x}, t) \nabla c(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion moléculaire}} - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(c(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}} \quad (1)$$

$c(\mathbf{x}, t)$  est la concentration du polluant considéré, exprimée en unité de masse par unité de volume (par exemple en  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ ), au lieu  $\mathbf{x}$  et à l’instant  $t$ . Les différents termes de cette équation représentent les phénomènes habituellement considérés pour modéliser l’évolution et le transport de cette concentration.

- L’advection par le vent  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{m}.\text{s}^{-1}$ ) traduit le fait que le polluant se déplace de concert avec la masse d’air au sein de laquelle il se trouve.
- L’homogénéisation des concentrations sous l’effet de la diffusion moléculaire est représentée à travers la matrice des coefficients de diffusivité  $\mathbf{K}_{\text{mol}}(\mathbf{x}, t)$ , (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).
- Le terme de lessivage est un terme de perte prenant en compte le retrait de l’atmosphère d’une partie de la masse du polluant suite à son incorporation dans la phase précipitante. Les divers phénomènes paramétrés par le coefficient de

lessivage  $\lambda(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) sont particulièrement importants dans le cadre de l'étude d'impact des métaux lourds et permettent de quantifier le flux de dépôt humide.

- Le terme de chimie  $\chi(c(\mathbf{x}, t))$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) représente tous les processus de cinétique chimique, homogènes et hétérogènes, pris en compte dans le modèle. Il peut jouer le rôle d'un terme de perte ou de source selon les nombreuses conditions qui le déterminent (température, concentrations des espèces, humidité, etc...).
- Enfin le terme de source correspond aux différentes émissions volumiques à l'intérieur du domaine modélisé (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

La complexité des écoulements atmosphériques liée à la turbulence rend inabordable leur description complète. On a donc recours à l'utilisation de variables moyennes et de paramétrisations pour représenter la turbulence de l'écoulement. Les champs de concentration  $c(\mathbf{x}, t)$  et de vent  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  notamment peuvent être décomposés en la somme d'un champ "moyen" et de fluctuations autour de cette moyenne.

$$c(\mathbf{x}, t) = \bar{c}(\mathbf{x}, t) + c'(\mathbf{x}, t) \quad \text{et} \quad \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}'(\mathbf{x}, t)$$

$\bar{\cdot}$  dénotant l'opérateur de moyenne tel que,

$$\bar{c}'(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{et} \quad \bar{\mathbf{u}}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0}$$

L'application de cet opérateur de moyenne à l'équation (1), en supposant la commutativité avec les opérateurs de dérivation, fait apparaître des produits de fluctuations.

Du terme d'advection provient le flux turbulent  $\text{div}(\overline{c'\mathbf{u}'})$  qui peut-être paramétré à travers une matrice de coefficients turbulents,  $\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), en se basant sur l'hypothèse classique de proportionnalité avec le gradient de la concentration moyenne (on est ici dans le cadre d'une fermeture de la turbulence à l'ordre 1) :

$$\text{div}(\overline{c'\mathbf{u}'}) = -\text{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)\nabla c(\mathbf{x}, t))$$

L'effet d'homogénéisation des concentrations par la turbulence étant dans l'atmosphère beaucoup plus important que celui de la diffusion moléculaire ( $\mathbf{K} \gg \mathbf{K}_{\text{mol}}$ ), cette dernière est par conséquent habituellement négligée.

Le terme de chimie qui n'est pas a priori linéaire peut également faire apparaître des produits de fluctuation de concentrations. Ceux-ci sont généralement négligés sous l'hypothèse de mélange rapide, ce qui revient à considérer :

$$\overline{\chi(c(\mathbf{x}, t))} = \chi(\bar{c}(\mathbf{x}, t))$$

Des considérations précédentes on déduit l'équation moyenne effectivement employée pour représenter le transport des polluants dans l'atmosphère (l'opérateur de moyenne est omis pour la lisibilité).

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - \underbrace{\text{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)c(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)\nabla c(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion turbulente}} \\ & - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t)c(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(c(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}} \end{aligned} \quad (2)$$



À l'équation (2) doivent être associées des conditions aux limites et initiales. Une hypothèse habituelle pour les problèmes de pollution atmosphérique consiste à considérer que le transport dans la CLA est gouverné horizontalement par l'advection et verticalement par la diffusion. La limite de cette couche se caractérise justement par une diffusion turbulente verticale devenant négligeable. Le domaine modélisé allant au-delà de cette limite, l'advection redevient le phénomène prépondérant. Ces considérations mènent à utiliser les conditions aux limites suivantes sur les faces "latérales" et au sommet du domaine :

$$\text{Flux}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)c(\mathbf{x}, t) \quad \text{si} \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) > 0, \quad (3)$$

où  $\text{Flux}(\mathbf{x}, t)$  est le flux entrant (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\mathbf{n}$  le vecteur normal à la surface considérée, orienté vers l'intérieur du domaine. Au sol la condition s'écrit de la façon suivante :

$$(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla c(\mathbf{x}, t)) \cdot \mathbf{n} = E(\mathbf{x}, t) - v_d(\mathbf{x}, t)c(\mathbf{x}, t) \quad (4)$$

avec  $E(\mathbf{x}, t)$  un terme représentant les émissions surfaciques (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à l'intérieur du domaine et  $v_d(\mathbf{x}, t)$  un coefficient appelé "vitesse de dépôt sec" (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) qui permet de quantifier le flux de dépôt du même nom. C'est le deuxième processus de perte auquel on portera une attention particulière.

## Domaine de simulation

Le domaine considéré dans le modèle pour le transport des métaux lourds couvre l'Europe. Il s'étend selon la longitude de  $12,375^\circ\text{W}$  à  $40,5^\circ\text{E}$  et de  $36^\circ\text{N}$  à  $72^\circ\text{N}$  selon la latitude. La couche d'atmosphère prise en compte va du sol jusqu'à  $5233\text{ m}$  en hauteur relative.

Ce domaine est discrétisé horizontalement et verticalement (modèle tridimensionnel). Un pas angulaire constant de  $1,125^\circ$  le divise en 47 cellules selon la longitude et 33 selon la latitude. Verticalement le domaine est divisé en 14 couches de hauteur variable (tableau 1).

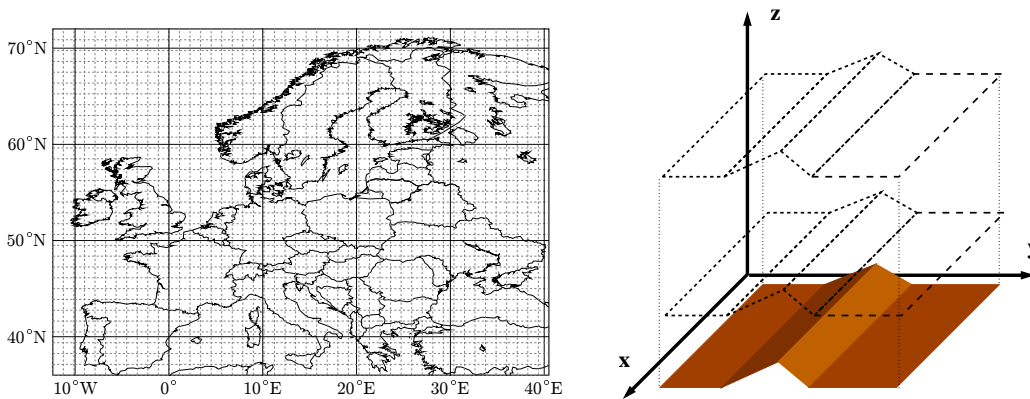


FIG. 1 – Structure horizontale et verticale du modèle.

TAB. 1 – Discrétisation verticale.  
Couche n°

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0 - 31	- 140	- 334	- 595	- 912	- 1275	- 1675	- 2108	- 2569	- 3057	- 3568	- 4101	- 4656	- 5233
Altitude (m)													

## Plan de thèse

L'objectif de cette thèse est de développer et d'utiliser un modèle destiné à mener des études d'impacts liées à la pollution atmosphérique par les métaux lourds, en particulier le mercure, le plomb et le cadmium. L'organisation quelque peu répétitive de cet exposé est à relier aux différences de comportement physique et chimiques des composés auxquels on s'intéresse. Ces différences permettant des approches analogues sur la forme, mais divergentes sur le fond.

La première partie de cette thèse est consacrée au modèle voué au mercure :

- Dans le chapitre 1 sont décrits les schémas chimiques et les paramétrisations des phénomènes de dépôt développés pour la prise en compte du mercure dans le modèle de chimie-transport POLAIR3D.
- Le chapitre 2 présente les simulations réalisées grâce à ce modèle à partir des données disponibles. Les concentrations dans l'air et les flux de dépôts obtenus avec différentes configurations sont comparés aux mesures fournies par le *Chemical Coordinating Center* du programme EMEP.

La deuxième partie est dédiée au modèle pour le plomb et le cadmium :

- Les diverses approches possibles pour représenter une population de particules et les paramétrisations employées pour les phénomènes de dépôt sont abordées dans le chapitre 3.
- Le chapitre 4 est le pendant du chapitre 2 pour le plomb et le cadmium. Les concentrations et les flux de dépôt modélisés sont comparés aux mesures. Les différentes configurations de modèle sont également mises en perspective.

Le modèle présenté dans les parties précédentes donne des résultats satisfaisants. Leur analyse laisse entrevoir l'importance relative des champs de forçage utilisés pour les simulations.

La troisième partie présente des développements méthodologiques effectués pour affiner cette appréciation et en tirer profit dans le cas du mercure :

- Le chapitre 5 expose une méthode adjointe originale basée sur la linéarité de l'équation de transport réactive. Elle est appliquée théoriquement au modèle continu, puis transposée au modèle discret.
- L'utilisation de cette méthode pour mener une analyse de sensibilité du modèle aux forçages est proposée dans le chapitre 6. Diverse applications sont présentées, dont une particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude de la pollution transfrontière.
- Le chapitre 7 présente un travail de modélisation inverse portant sur les conditions aux limites du mercure. Ce travail étant également effectué en utilisant la méthode présentée au chapitre 5 qui permet de raffiner la description de ce forçage essentiel pour un modèle régional.



**Première partie**

**Le mercure**



# Chapitre 1

## Modélisation

### Résumé

*Dans ce chapitre sont exposés deux schémas chimiques destinés à représenter le comportement du mercure dans l'atmosphère. Le but de tels modèles est de pouvoir évaluer les concentrations de mercure dans l'air, mais aussi et surtout les flux de dépôt qui en découlent. Nous nous intéresserons par la suite aux principaux phénomènes qui les induisent, le dépôt sec et le lessivage par les nuages et les précipitations.*

### 1.1 Chimie du mercure

Le mercure existe sous trois états d'oxydation, métallique ( $\text{Hg}^0$ ), mercurieux ( $\text{Hg}^{\text{I}}$ ) et mercurique ( $\text{Hg}^{\text{II}}$ ). Les propriétés et le comportement des différentes espèces chimiques du mercure sont liés à ce degré d'oxydation. Dans ses états oxydés le mercure peut potentiellement former un grand nombre de composés organiques et minéraux. Dans les conditions environnementales les composés mercurieux sont généralement rares car peu stables (Schroeder et Munthe [1998]) et ne sont donc pas représentés par les modèles. Les durées de vie dans l'atmosphère des espèces organiques, qui se distinguent des minérales par l'existence d'une liaison covalente C-Hg, sont également faibles (Lin et Pehkonen [1999]); ils ne représentent de plus qu'une part très restreinte de la masse totale ( $\simeq 0,1\%$ , Shia *et al.* [1999]). Malgré l'existence de quelques travaux sur l'origine et le comportement de ces composés dans l'atmosphère (Lindberg *et al.* [2001], Gårdfeldt *et al.* [2003]) leur prise en compte dans les modèles reste délicate. Il est pourtant possible qu'une part non négligeable du méthylmercure (la forme la plus toxique du mercure) présent dans certains écosystèmes soit due à un apport direct de l'atmosphère (Rolfhus *et al.* [2003]).

Des données de mesure font état de brutales et massives baisses des concentrations de mercure élémentaire gazeux au niveau de stations de mesure dans l'Arctique et l'Antarctique (Lindberg *et al.* [2002], Ebinghaus *et al.* [2002], Steffen *et al.* [2002]). Ces baisses semblent être corrélées au lever de soleil polaire, mais également à la fonte des glaces (Ilyin *et al.* [2002]). Ces épisodes de faibles concentrations, appelés MDE (Mercury Depletion Events), peuvent durer plusieurs heures. Des modèles de mécanismes chimiques comportant des réactions photolytiques faisant intervenir des composés et des radicaux halogénés, notamment bromés, ont été proposés pour tenir compte de ces phénomènes dans les modèles de transport globaux et hémisphériques (Calvert et

Lindberg [2003], Ariya *et al.* [2004]). Des paramétrisations plus pragmatiques ont également été proposées (Travnikov et Ryaboshapko [2002], Christensen *et al.* [1997]). Si les mécanismes entrant en jeu dans ces événements ne sont pas encore forcément très bien compris, il n'en reste pas moins qu'une augmentation notable du dépôt de mercure est constatée aux latitudes extrêmes, probablement liée à une importante formation de mercure oxydé. Dans notre cas, il n'est pas possible de simuler le phénomène lui-même en conservant le domaine de travail actuel puisqu'il n'inclut pas la zone géographique d'occurrence. Une solution naturelle consisterait en l'utilisation d'un modèle hémisphérique, qui permettrait non seulement de prendre en compte directement les MDE mais également de limiter les incertitudes liées aux conditions aux limites. Le recours à un domaine hémisphérique dépassant le cadre de cette thèse cette solution ne sera pas retenue.

### 1.1.1 Modèle de Petersen

Le modèle proposé dans Petersen *et al.* [1995] néglige la chimie du mercure en phase gazeuse. Différentes hypothèses d'équilibre et des considérations sur les ordres de grandeur des espèces intervenantes permettent d'exprimer le comportement chimique du mercure à travers un coefficient de lessivage. Seule l'équation d'évolution du mercure élémentaire gazeux est résolue dans ce modèle, les concentrations des autres espèces étant diagnostiquées à partir de celle en  $\text{Hg}^0$  et de valeurs moyennes de concentration pour l'ozone et les particules de suie.

- suie dont la concentration est prise égale à  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Petersen *et al.* [1995]).
- $\text{O}_3$  donné par des champs climatologiques de concentration élaborés à partir des valeurs proposées dans Barrett et Berge [1996].

#### Réactions considérées

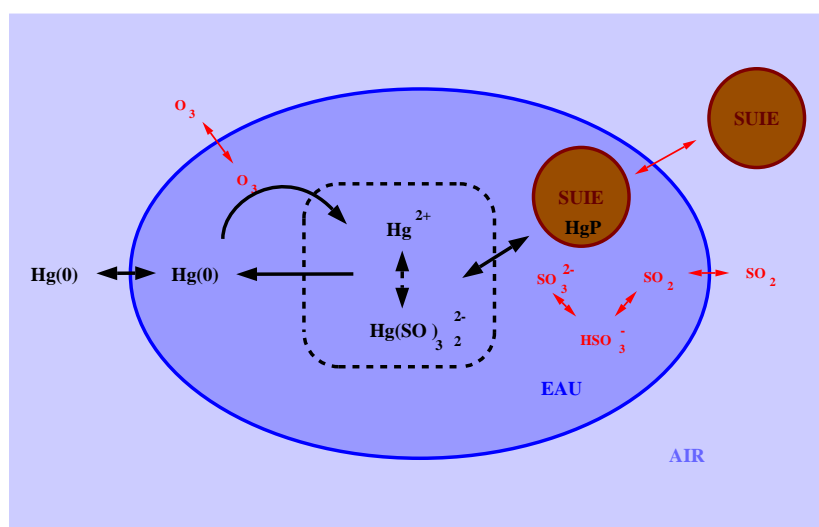
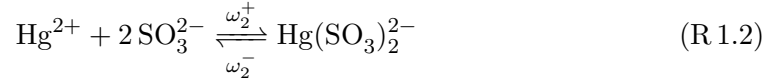
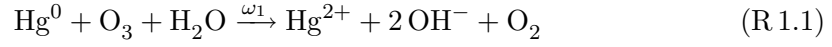


FIG. 1.1 – Schéma chimique de Petersen.

Les réactions et équilibres chimiques considérés sont en phase aqueuse l'oxydation de  $\text{Hg}^0$  par  $\text{O}_3$ , la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{SO}_3^{2-}$  et la réduction de  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  :



Les autres phénomènes évoqués sont l'équilibre de Henry pour  $\text{Hg}^0$  et l'équilibre d'adsorption de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  par les particules en phase aqueuse :



### Établissement de l'équation d'évolution

La considération de ces processus avec leurs taux de réaction associés ( $\omega_1$ ,  $\omega_2^+$ ,  $\omega_2^-$ ,  $\omega_3$ ,  $\alpha^+$ ,  $\alpha^-$ ,  $\beta^+$  et  $\beta^-$ ) permet d'écrire le système suivant d'équations pour les concentrations des espèces chimiques (en  $\text{M} \triangleq \text{mol.L}^{-1}$ ) :

$$\frac{d [\text{Hg}^0]_{(\text{aq})}}{dt} = -\omega_1 + \omega_3 \quad (1.1)$$

$$\frac{d [\text{Hg}^{2+}]}{dt} = \omega_1 - \omega_2^+ + \omega_2^- \quad (1.2)$$

$$\frac{d [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}]}{dt} = -\omega_3 + \omega_2^+ - \omega_2^- \quad (1.3)$$

L'équilibre représenté par (R 1.2) étant rapidement atteint, on introduit le regroupement d'espèce ("lumping")  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{\text{II}}$  tel que  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{\text{II}} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ . On peut alors remplacer les équations (1.2) et (1.3) dans le système précédent par (1.2) + (1.3) et la relation obtenue en appliquant l'hypothèse d'équilibre :

$$\frac{d [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(\text{aq})}}{dt} = \omega_1 - \omega_3 \quad (1.4)$$

$$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}] = K_2 [\text{Hg}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}]^2 \quad (1.5)$$

où  $K_2$  (en  $\text{M}^{-2}$ ) est la constante d'équilibre de (R 1.2). On peut compléter le système d'équations d'évolution pour obtenir :



$$\frac{d [\text{Hg}^0]_{(g)}}{dt} = \alpha^+ - \alpha^- \quad (1.6)$$

$$\frac{d [\text{Hg}^0]_{(aq)}}{dt} = -\omega_1 + \omega_3 - \alpha^+ + \alpha^- \quad (1.7)$$

$$\frac{d [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(aq)}}{dt} = \omega_1 - \omega_3 - \beta^+ + \beta^- \quad (1.8)$$

$$\frac{d [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(ad)}}{dt} = \beta^+ - \beta^- \quad (1.9)$$

On définit maintenant deux nouveaux regroupements :

$$[\text{Hg}^0]_{(tot)} = [\text{Hg}^0]_{(aq)} + [\text{Hg}^0]_{(g)} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)} = [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(aq)} + [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(ad)}$$

Si l'on suppose que l'équilibre de Henry (R.1.4) est atteint et que l'équilibre (R.1.5) peut-être décrit par une isotherme de Langmuir, on peut alors substituer le système suivant au précédent :

$$\frac{d [\text{Hg}^0]_{(tot)}}{dt} = -\omega_1 + \omega_3 \quad (1.10)$$

$$[\text{Hg}^0]_{(g)} = H_{\text{Hg}} [\text{Hg}^0]_{(aq)} \quad (1.11)$$

$$\frac{d [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)}}{dt} = \omega_1 - \omega_3 \quad (1.12)$$

$$\frac{[\text{Hg}^{\text{II}}]_{(ad)}}{F} = K_{ad} [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(aq)} \quad (1.13)$$

où  $H_{\text{Hg}}$  est la constante de Henry adimensionnelle pour le mercure ( $H_{\text{Hg}} = \frac{1}{K_{\text{Hg}}RT}$  avec  $K_{\text{Hg}} = 0,112 \text{ M.atm}^{-1}$  et  $R = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $F$  représente la surface totale de particule de carbone (suie) par unité de volume d'eau (en  $\text{m}^{-1}$ ) et  $K_{ad}$  la constante de l'équilibre d'adsorption (en m). On peut écrire  $F$  en fonction de la concentration en phase aqueuse de suie :

$$F = \frac{3}{\rho r} [\text{soot}]_{(aq)} \quad (1.14)$$

où  $\rho$  est la masse volumique des particules en phase aqueuse (en  $\text{g.m}^{-3}$ ) et  $r$  leur rayon moyen ( $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ). La concentration des particules en phase aqueuse,  $[\text{soot}]_{aq}$ , est exprimée en  $\text{g.m}^{-3}$ . Les expressions des taux  $\omega_1$  et  $\omega_3$  (Munthe [1992] et Munthe *et al.* [1991]) sont en notant  $K_{ad} \frac{3}{\rho} = K_* = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^4.\text{g}^{-1}$  :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= k_1 [\text{Hg}^0]_{(aq)} [\text{O}_3]_{(aq)} = k_1 \frac{1}{1 + H_{\text{Hg}}} [\text{Hg}^0]_{(tot)} [\text{O}_3]_{(aq)} \\ \omega_3 &= k_3 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}] = k_3 \frac{K_2 [\text{SO}_3^{2-}]^2}{1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]^2} \frac{r [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)}}{r + K_* [\text{soot}]_{(aq)}} \end{aligned} \quad (1.15)$$

avec  $k_1$  et  $k_3$  les constantes cinétiques des réactions (R.1.1) et (R.1.3). En considérant le fait que l'équilibre (R.1.2) est très fortement déplacé en faveur du complexe ( $K_2 \sim$

$10^{24} \text{ M}^2$ , Munthe *et al.* [1991]) et que la concentration en ion sulfite est relativement importante, on peut simplifier en partie l'expression de  $\omega_3$  :

$$K_2 [\text{SO}_3^{2-}]^2 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \omega_3 \simeq k_3 \frac{r}{r + K_* [\text{soot}]_{(aq)}} [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)} \quad (1.16)$$

Si l'on envisage les équations précédentes comme représentatives des réactions dominantes pour la chimie du mercure dans l'atmosphère, et que l'on se place dans une situation correspondant à un état stationnaire, on obtient la relation suivante, en exprimant  $\omega_1 = \omega_3$  et en utilisant  $[\text{Hg}^0]_{(g)}$  plutôt que  $[\text{Hg}^0]_{(tot)}$  :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}]_{tot} = \frac{k_1}{k_3 H_{\text{Hg}}} [\text{O}_3]_{(aq)} \left( 1 + K_* \frac{[\text{soot}]_{(aq)}}{r} \right) [\text{Hg}^0]_{(g)} \quad (1.17)$$

À partir de l'équation (1.17) on obtient aisément le rapport de lessivage si l'on néglige  $[\text{Hg}^0]_{(aq)}$  par rapport à  $[\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)}$ . Cette hypothèse se vérifie en substituant dans la relation (1.17)  $[\text{Hg}^0]_{(aq)}$  à  $[\text{Hg}^0]_{(g)}$ . En effet :

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = 4,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ [\text{O}_3]_{(g)} \sim 10 - 100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \\ K_{\text{O}_3} = 0,013 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow [\text{O}_3]_{(aq)} \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ M}$$

$$\frac{k_1}{k_3} [\text{O}_3]_{(aq)} \gg 1 \quad \Rightarrow \quad [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)} \gg [\text{Hg}^0]_{(aq)}$$

On obtient donc le rapport de lessivage du mercure, noté  $W(\text{Hg})$  en fonction des concentrations en ozone gazeux et en particules :

$$W(\text{Hg}) \simeq \frac{[\text{Hg}^{\text{II}}]_{(tot)}}{[\text{Hg}^0]_{(g)}} = \frac{k_1 [\text{O}_3]_{(g)}}{k_3 H_{\text{Hg}} H_{\text{O}_3}} \left( 1 + K_* \frac{[\text{soot}]_{(aq)}}{r} \right) \quad (1.18)$$

où  $H_{\text{O}_3}$  est la constante de Henry adimensionnelle pour l'ozone ( $H_{\text{O}_3} = \frac{1}{K_{\text{O}_3} RT}$ ). La relation suivante est utilisée pour exprimer la concentration de suie en phase aqueuse en fonction de la concentration moyenne dans l'air :

$$[\text{soot}]_{(aq)} = 5 \cdot 10^5 [\text{soot}]_{(g)} \quad (1.19)$$

On remarque que dans ce schéma n'apparaissent pas des espèces comme  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$  ou  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , pourtant présentes dans l'atmosphère, qui sont susceptibles de pénétrer rapidement la phase aqueuse et d'y interagir avec les autres espèces.

### 1.1.2 Modèle complété

Le modèle chimique présenté dans ce qui suit a été développé sur la base d'un travail de comparaison (Ryaboshapko *et al.* [2002]) organisé par le *Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E)* impliquant cinq modèles différents pour le mercure atmosphérique :

- Le Tropospheric Chemistry Module (TCM) du *GKSS Research Centre*.
- Le Community Multiscale Air Quality Model (CMAQ) de l' *Environmental Protection Agency*.

- Le Mercury Chemistry Model (MCM) développé par la société *Atmospheric and Environmental Research* avec le financement de l' *Electric Power Research Institute*.
- Le modèle MSC-E/HM du *MSC-E* (EMEP).
- Le Chemistry of Atmospheric Mercury Model (CAM) de l' *IVL Swedish Environmental Research Institute*.

Ces modèles se distinguent par le nombre de réactions considérées, en particulier en phase gazeuse. Il existe également des divergences sur la modélisation de certaines de ces réactions aussi bien au niveau des constantes cinétiques que des produits obtenus. Deux raisons à cela peuvent être envisagées. La première est que ces modèles n'ont pas tout à fait les mêmes applications (dichotomie modèle de recherche/modèle opérationnel). La deuxième est que cet état de fait souligne simplement les lacunes actuelles dans notre connaissance des mécanismes intervenant dans la chimie du mercure atmosphérique. La compréhension que l'on en a évolue et s'améliore régulièrement mais reste incomplète.

### Réactions considérées

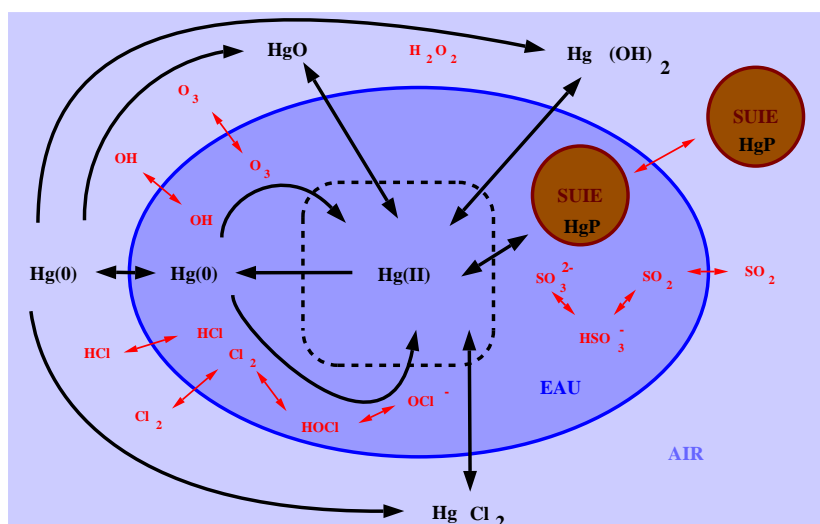


FIG. 1.2 – Schéma chimique complété.

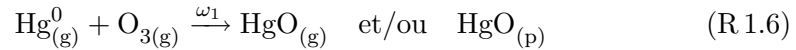
La principale évolution par rapport au modèle exposé au paragraphe 1.1.1 est la représentation de cinq réactions d'oxydation en phase gazeuse faisant intervenir quatre espèces du mercure ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  et  $\text{HgCl}_2$ ). Le nombre de réactions simulées en phase aqueuse a également augmenté, avec quatre réactions d'oxydation, une de réduction et seize équilibres qui modélisent le comportement de neuf espèces du mercure ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{HgOHCl}$ ,  $\text{HgSO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{Hg}_p$ ). Ces améliorations ont essentiellement pour but de mieux représenter le comportement des espèces oxydées qui sont cruciales pour l'évaluation des flux de dépôt et la quantification des transferts de masse de l'atmosphère vers les écosystèmes.

Les processus d'échange entre la phase gazeuse et la phase aqueuse sont représentés selon les cas comme des équilibres de Henry ou en tenant compte de la cinétique au tra-

vers de l'interface air/eau. Les réactions représentées par le schéma chimique complété consacré au mercure sont les suivantes :

*Oxydations en phase gazeuse :*

- Le premier oxydant à avoir été considéré en phase gazeuse est l'ozone.

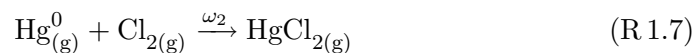


La cinétique de la réaction utilisée est celle proposée par Hall [1995],

$$\omega_1 = k_1 [\text{Hg}^0] [\text{O}_3] \quad \text{avec} \quad k_1 = 2,1 \cdot 10^{-18} \exp\left(-\frac{1246}{T}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.20)$$

L'incertitude sur la nature, gazeuse ou particulaire, de HgO est liée au manque d'information dont on dispose sur les processus chimiques intervenants. Hall suggère l'existence de deux mécanismes différents dont un hétérogène (HgO<sub>(p)</sub> se formerait seulement après qu'un précurseur ait déjà atteint une surface solide). Deux possibilités sont proposées dans Calvert et Lindberg [2005] conduisant à la formation de HgO<sub>(g)</sub> et HgO<sub>(p)</sub>, une possible surestimation de la constante cinétique proposée par Hall y est envisagée. Par ailleurs la pression de vapeur saturante de HgO est faible,  $9,2 \cdot 10^{-12}$  Pa à 25°C (Schroeder et Munthe [1998]). À cette température l'oxyde mercurique commence à condenser lorsque la concentration atteint  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ . La nature du produit de la réaction peut donc également dépendre de la concentration de HgO<sub>(g)</sub> déjà existante. Dans le modèle le produit de la réaction sera considéré comme étant sous forme gazeuse. On notera toutefois qu'il est suggéré dans Calvert et Lindberg [2005] que ce composé peu stable pourrait rapidement conduire à la formation de Hg(OH)<sub>2</sub> ou HgCl<sub>2</sub>.

- La deuxième réaction d'oxydation représentée correspond à l'interaction de Cl<sub>2(g)</sub> avec Hg<sub>(g)</sub><sup>0</sup>. Le dichlore est essentiellement présent dans la couche limite marine la nuit. Cette réaction a une cinétique d'ordre 2 indépendante de la température (Tokos *et al.* [1998]).

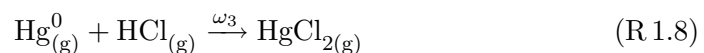


Une valeur de la constante cinétique (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de  $4,1 \cdot 10^{-16}$  en guise de limite supérieure est citée dans Seigneur *et al.* [1994] d'après les travaux de Hall (Hall [1992]). Une valeur plus faible,  $4,8 \cdot 10^{-18}$ , apparaît dans Lin et Tao [2003] et Ryaboshapko *et al.* [2002] se basant sur Calhoun et Prestbo [2001]. Plus récemment la valeur  $2,6 \cdot 10^{-18}$  a été proposée dans Ariya *et al.* [2002], cette valeur étant utilisée dans le modèle :

$$\omega_2 = k_2 [\text{Hg}^0] [\text{Cl}_2] \quad \text{avec} \quad k_2 = 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.21)$$

La nature du produit de la réaction ne pose pas ici de problème. La pression de vapeur saturante de HgCl<sub>2(g)</sub> étant relativement élevée,  $8,99 \cdot 10^{-3}$  Pa à 20°C (Schroeder et Munthe [1998]) l'espèce est sous forme gazeuse.

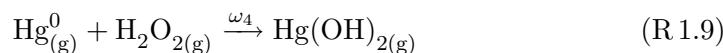
- La réaction d'oxydation de Hg<sub>(g)</sub><sup>0</sup> par HCl<sub>(g)</sub> est également prise en compte. Elle produit le même composé que la réaction précédente.



On a à nouveau une cinétique d'ordre 2 avec une constante de réaction indépendante de la température, sa valeur (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est celle proposée dans Shia *et al.* [1999] d'après Hall et Bloom [1993].

$$\omega_3 = k_3 [\text{Hg}^0] [\text{HCl}] \quad \text{avec} \quad k_3 = 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.22)$$

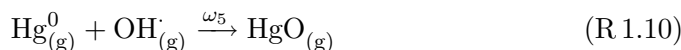
- Le quatrième oxydant représenté est le peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



On utilise ici la cinétique d'ordre 2 décrite dans Travnikov et Ryaboshapko [2002] :

$$\omega_4 = k_4 [\text{Hg}^0] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{avec} \quad k_4 = 8,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{9021}{T}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.23)$$

- La dernière réaction d'oxydation considérée fait intervenir le radical hydroxyle,  $\text{OH}^\cdot$ , le mécanisme proposé dans Sommar *et al.* [2001] conduit à la formation de l'oxyde mercurique.

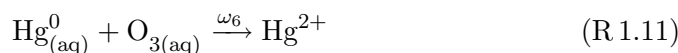


La constante cinétique initialement proposée est  $8,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la dépendance en température n'étant pas évoquée. Une valeur proche de  $9,0 \cdot 10^{-14}$  est présentée dans Pal et Ariya [2004] à température de la pièce. Une dépendance en température y est également envisagée. Une constante plus faible,  $2,9 \cdot 10^{-14}$ , est conseillée sur la base de résultats de modélisation dans Lin et Tao [2003]. Une étude de sensibilité confirme l'obtention de résultats plus réalistes avec une telle correction. Il est à noter que deux études récentes (Goodsite *et al.* [2004] et Calvert et Lindberg [2005]) remettent en question la pertinence de cette réaction dans des conditions atmosphériques réelles du fait de la cinétique de décomposition extrêmement rapide de l'intermédiaire réactionnel envisagé,  $\text{HgOH}^\cdot$ . Il est par ailleurs suggéré dans Calvert et Lindberg [2005] que le produit de la réaction serait plutôt de la forme  $\text{HgOHX}$  ou  $\text{X}$  représente un radical potentiellement présent (notamment  $\text{OH}^\cdot$ ). Dans le modèle le produit de la réaction sera considéré comme étant sous forme gazeuse.

$$\omega_5 = k_5 [\text{Hg}^0] [\text{OH}^\cdot] \quad \text{avec} \quad k_5 = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.24)$$

#### Oxydations en phase aqueuse :

- L'oxydation par l'ozone peut aussi avoir lieu en phase aqueuse. Le produit obtenu n'est pas étudié dans Munthe [1992], même si le passage par  $\text{HgO}$  est évoqué, suivi éventuellement d'une hydrolyse pour former  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  ou d'une complexation avec l'ion thiosulfate aboutissant à  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ . Une décomposition rapide de  $\text{HgO}$  sous l'effet du pH est suggérée dans Pleijel et Munthe [1995].



La cinétique communément utilisée (Ryaboshapko *et al.* [2002], Lin et Pehkonen [1999]), d'ordre 2, indépendante de la température et du pH, est proposée dans Munthe [1992] :

$$\omega_6 = k_6 [\text{Hg}^0] [\text{O}_3] \quad \text{avec} \quad k_6 = 4,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.25)$$

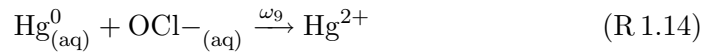
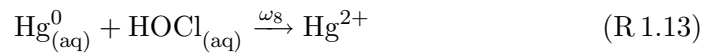
- Le radical hydroxyle est également un oxydant potentiel durant le jour dans la phase aqueuse.



Des valeurs similaires sont introduites pour la constante de réaction dans Lin et Pehkonen [1997],  $2,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et Gårdfeldt *et al.* [2001],  $2,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La plus récente étant utilisée dans le modèle.

$$\omega_7 = k_7 [\text{Hg}^0] [\text{OH}^-] \quad \text{avec} \quad k_7 = 2,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (1.26)$$

- Les interactions entre l'acide hypochloreux/l'ion hypochlorite et le mercure élémentaire sont également représentées. Ces composés sont présents pendant la nuit dans la phase aqueuse atmosphérique de la couche limite marine.



Les cinétiques utilisées dans le modèle sont celles proposées dans Lin et Pehkonen [1998a]

$$\omega_8 = k_8 [\text{Hg}^0] [\text{HOCl}] \quad \text{avec} \quad k_8 = 2,09 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (1.27)$$

$$\omega_9 = k_9 [\text{Hg}^0] [\text{OCl}^-] \quad \text{avec} \quad k_9 = 1,99 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (1.28)$$

#### Réduction en phase aqueuse :

- Des travaux récents ayant éliminé la réaction avec le radical hydroperoxyde comme processus de réduction possible dans la phase aqueuse atmosphérique (d'après Ilyin et Travnikov [2003]), l'unique réaction de réduction considérée en phase aqueuse est la décomposition de  $\text{HgSO}_3$ .

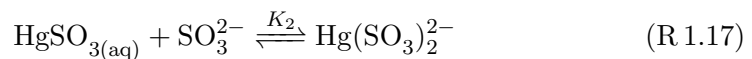
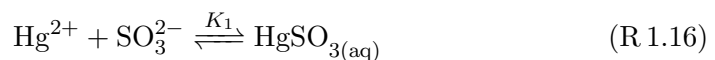


La cinétique utilisée est celle proposée dans Van Loon *et al.* [2000].

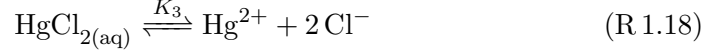
$$\omega_{10} = k_{10} [\text{HgSO}_3] \quad \text{avec} \quad k_{10} = 7,7 \cdot 10^{13} T \exp\left(-\frac{12595}{T}\right) \text{ s}^{-1}. \quad (1.29)$$

#### Équilibre en phase aqueuse des composés du mercure :

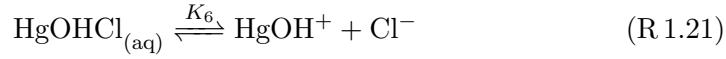
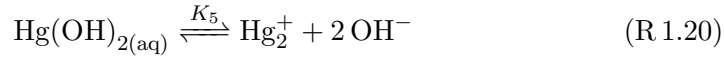
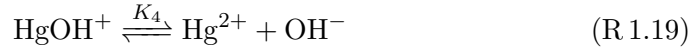
- Les premiers équilibres considérés sont ceux de complexation avec l'ion sulfite. Les constantes utilisées sont celles proposées dans Munthe *et al.* [1991], soit  $K_1 = 5 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}$  et  $K_2 = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}$ .



- Le chlorure mercurique en phase aqueuse peut se décomposer, la constante appliquée à cet équilibre est celle adoptée dans Ryaboshapko *et al.* [2002] d’après Sillen et Martell [1964],  $K_3 = 1.10^{-14} \text{ M}^{-1}$ .



- Les équilibres suivants concernent les complexes impliquant l’ion hydroxyde, comme précédemment les constantes d’équilibres employées sont celles présentées dans Ryaboshapko *et al.* [2002] d’après Sillen et Martell [1964] et Smith et Martell [1976].



*Équilibre en phase aqueuse avec la phase particulaire :*

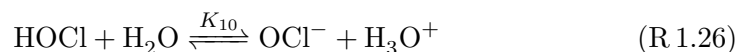
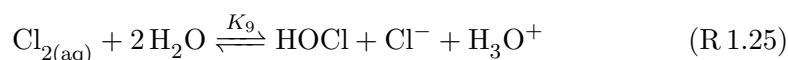
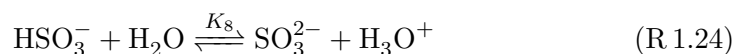
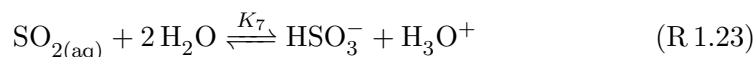
- Les espèces complexées du mercure sont susceptibles d’être adsorbées par les particules présentes en phase aqueuse. Les processus intervenants sont assez mal cernés et constituent une des principales incertitudes du cycle du mercure atmosphérique. Le travail présenté dans Seigneur *et al.* [1998] y remédie en partie en proposant une réanalyse de données expérimentales liées aux particules de carbone ainsi que de nouveaux résultats portant plus généralement sur la matière particulaire. Cette étude montre que le phénomène d’adsorption semble essentiellement concerner les espèces oxydées du mercure en phase aqueuse. Dans le modèle celles-ci seront supposées se comporter identiquement :



Dans Ryaboshapko *et al.* [2002] les différents modèles divergent sur plusieurs points. Premièrement la répartition de la matière particulaire entre les phases gazeuse et aqueuse n’est pas identique, certains modèles utilisant la relation (1.19) proposée dans Petersen *et al.* [1995], d’autres supposant que toutes les particules pénètrent dans la phase aqueuse. Cela a naturellement une influence sur la quantité de “support” disponible pour adsorber les complexes mercuriques. Deuxièmement, le coefficient d’adsorption, qui détermine la répartition de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  entre la phase dissoute et la phase solide diffère également, il dépend pour certains modèles de la quantité de “support” alors qu’il est figé dans d’autres. Enfin, le caractère soluble/insoluble du mercure particulaire couvre tout le champ des possibilités. Dans le modèle développé ici le mercure particulaire est totalement intégré à la phase aqueuse lorsque celle-ci est présente, il est de plus considéré comme totalement soluble. Les processus d’adsorption/désorption sont traités par une cinétique d’ordre 1 selon la proposition de Bullock et Brehme [2002].

*Équilibre en phase aqueuse des espèces forcées :*

- Une partie des espèces considérées dans ce schéma chimique (en rouge sur la figure 1.2) ne sont pas suivies par le modèle, mais déterminées à partir de champs de concentrations forcées comme une entrée du modèle au même titre que les champs météorologiques. L'utilisation de tels champs sous-entend implicitement un faible impact des concentrations des espèces simulées sur les espèces "forcées". Cette hypothèse dans le cas d'un gaz trace comme le mercure reste raisonnable. Les équilibres concernant exclusivement ces espèces sont considérés comme atteints.



Les champs forcés sont établis dans un premier temps à partir de valeurs climatologiques de concentration proposées dans la littérature et concernent les espèces suivantes :

- O<sub>3</sub>, champ climatologique utilisé précédemment pour le modèle simplifié (Barrett et Berge [1996]).
- SO<sub>2</sub>, 90 pptv au-dessus de la mer (Hedgecock et Pirrone [2004]), 10 ppbv ailleurs (Lin et Pehkonen [1998b]), une dépendance selon la latitude est également introduite conformément à ce qui est proposé dans (Barrett et Berge [1996]).
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ppbv (Lin et Pehkonen [1998b]).
- HCl, 0,7 μg.m<sup>-3</sup> (Seigneur *et al.* [2004]).
- Cl<sup>-</sup>, 7.10<sup>-5</sup> M dans l'eau nuageuse (Ryaboshapko *et al.* [2003]). Ce forçage est nécessaire dans la mesure où les réactions modélisées ne sont pas suffisantes pour une prise en compte réaliste de la chimie du chlore.
- Cl<sub>2</sub>, 100 pptv dans la couche limite maritime la nuit (Ryaboshapko *et al.* [2003]).
- OH<sup>•</sup>, 10<sup>6</sup> molec.cm<sup>-3</sup> le jour (Hedgecock et Pirrone [2004]).
- suie, 0,2 μg.m<sup>-3</sup> (Petersen *et al.* [1995]).

Des paramètres physiques supplémentaires sont nécessaires au modèle pour la prise en compte de la chimie aqueuse, les valeurs qui leur sont attribuées sont également issues de la littérature :

- Le pH de l'eau est fixé à 4,5 (Ryaboshapko *et al.* [2003]).
- L'échelle de temps caractéristique de la durée de vie d'un nuage est fixée à 1 h (Roselle et Binkowski [1999]).
- L'échelle de temps caractéristique des processus de sorption/désorption est également fixée à 1 h (Bullock et Brehme [2002]).
- Le diamètre d'une goutte d'eau nuageuse est fixé à 10 μm (Seinfeld et Pandis [1998]).



La chimie aqueuse est déclenchée lorsque le contenu en eau liquide nuageuse est supérieur à  $0,05 \text{ g.m}^{-3}$  (Fahey et Pandis [2003]). Cette valeur seuil est utilisée pour diagnostiquer la présence d'un nuage et l'existence potentielle des espèces en phase aqueuse. Cette dernière n'étant pas simulée dans POLAIR3D, ces espèces sont advectées et diffusées de façon analogues aux espèces gazeuses. Un relargage, c'est à dire un transfert de la phase aqueuse nuageuse vers la phase gazeuse atmosphérique, a lieu lorsque le contenu en eau liquide nuageuse passe sous la valeur de seuil. En cas de relargage les masses en phase aqueuse sont redistribuées sur les espèces gazeuses et particulières.

TAB. 1.1 – Récapitulatif des choix effectués pour le modèle chimique complété.

réaction	constante cinétique	unités
Oxydations en phase gazeuse		
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g)}$	$k_1 = 2,1 \cdot 10^{-18} \exp\left(-\frac{1246}{T}\right)$	$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{HgCl}_{2(g)}$	$k_2 = 2,6 \cdot 10^{-18}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{HgCl}_{2(g)}$	$k_3 = 10^{-19}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_{2(g)}$	$k_4 = 8,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{9021}{T}\right)$	$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(g)}^0 + \text{OH}_{(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g)}$	$k_5 = 2,9 \cdot 10^{-14}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Oxydations en phase aqueuse		
$\text{Hg}_{(aq)}^0 + \text{O}_{3(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$	$k_6 = 4,7 \cdot 10^7$	$\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(aq)}^0 + \text{OH}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$	$k_7 = 2,4 \cdot 10^9$	$\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(aq)}^0 + \text{HOCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$	$k_8 = 2,09 \cdot 10^6$	$\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hg}_{(aq)}^0 + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Hg}^{2+}$	$k_9 = 1,99 \cdot 10^6$	$\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Réduction en phase aqueuse		
$\text{HgSO}_{3aq} \rightarrow \text{Hg}_{(aq)}^0$	$k_{10} = 7,7 \cdot 10^{13} T \exp\left(-\frac{12595}{T}\right)$	$\text{s}^{-1}$

## Établissement des équations d'évolution

Les équilibres chimiques peuvent être considérés comme la superposition de deux réactions opposées, l'une ayant pour réactif le produit de l'autre. Un équilibre est considéré comme atteint lorsque les vitesses de ces deux réactions opposées sont telles que globalement les concentrations des espèces concernées restent inchangées en proportion l'une de l'autre. L'hypothèse d'équilibre permet de traiter simultanément l'évolution temporelle de différentes espèces que l'on regroupe dans une espèce modèle ("lumped species", espèce qui est effectivement simulée par le modèle numérique). La concentration de cette espèce et les différentes relations d'équilibre permettent d'accéder aux concentrations des espèces regroupées.

Dans le modèle les équilibres en phase aqueuse sont considérés comme rapidement établis. Il en est de même pour les équilibres de Henry des espèces forcées et du mercure élémentaire. Les équilibres de Henry des espèces oxydées du mercure sont par contre traités cinétiquement, ainsi que les équilibres de sorption/désorption. Dans la suite du paragraphe les espèces sont considérées par défaut en phase aqueuse, les indices *aq*

TAB. 1.2 – Récapitulatif des choix effectués pour le modèle chimique complété (suite).

équilibre		constante d'équilibre	unités	
Équilibres de Henry				
$\text{Hg}^0_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^0_{(aq)}$	$H_1 = 0,11$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{HgO}_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgO}_{(aq)}$	$H_2 = 2,7.10^{12}$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{HgCl}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgCl}_{2(aq)}$	$H_3 = 1,4.10^6$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{Hg(OH)}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg(OH)}_{2(aq)}$	$H_4 = 1,2.10^4$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{O}_{3(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_{3(aq)}$	$H_5 = 1,13.10^{-2}$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{SO}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_{2(aq)}$	$H_6 = 1,23$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{Cl}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_{2(aq)}$	$H_7 = 0,076$	$\text{M.atm}^{-1}$
$\text{OH}_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{OH}_{(aq)}$	$H_8 = 25$	$\text{M.atm}^{-1}$
Équilibres en phase aqueuse				
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgSO}_3$	$K_1 = 5.10^{12}$	$\text{M}^{-1}$
$\text{HgSO}_3 + \text{SO}_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	$K_2 = 2,5.10^{11}$	$\text{M}^{-1}$
$\text{HgCl}_{2(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$K_3 = 10^{-14}$	$\text{M}^2$
$\text{HgOH}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$K_4 = 2,51.10^{-11}$	$\text{M}$
$\text{Hg(OH)}_{2(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_5 = 10^{-22}$	$\text{M}^2$
$\text{HgOHCl}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgOH}^+ + \text{Cl}^-$	$K_6 = 3,72.10^{-8}$	$\text{M}$
$\text{SO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$K_7 = 1,23.10^{-2}$	$\text{M}$
$\text{HSO}_3^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_8 = 6,6.10^{-8}$	$\text{M}$
$\text{Cl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HOCl}_{(aq)} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$K_9 = 5.10^{-4}$	$\text{M}^2$
$\text{HOCl}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{OCl}^- + \text{H}^+$	$K_{10} = 3,2.10^{-8}$	$\text{M}$
Équilibre particule gaz/liquide				
$\text{Sui}_{e_{air}}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sui}_{e_{aq}}$	$K_{11} = 5.10^5$	$\frac{\text{vol}_{air}}{\text{vol}_{eau}}$
Équilibre en phase aqueuse avec la phase particulaire				
$\text{HgSO}_{3(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgSO}_{3(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$
$\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}_{(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$
$\text{Hg(OH)}_{2(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg(OH)}_{2(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$
$\text{HgCl}_{2(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgCl}_{2(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$
$\text{HgOHCl}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgOHCl}_{(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$
$\text{HgOH}^+_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HgOH}^+_{(p)}$	$k_S, k_D$	$\text{s}^{-1}$

et  $g$  seront utilisés si nécessaire. Les concentrations en phase gazeuse sont exprimées en molec.cm<sup>-3</sup>, les concentrations en phase aqueuse en M. Les constantes sont celles introduites aux paragraphes 1.1.2 et rappelées dans les tableaux 1.1 et 1.2.

Les relations d'équilibre en phase aqueuse permettent de regrouper la totalité des espèces oxydées dissoutes du mercure, l'espèce correspondante sera notée  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . Pour des raisons de lisibilité des regroupements intermédiaires sont ponctuellement introduits. L'équilibre avec l'ion chlorure fournit la relation suivante :

$$[\text{HgCl}_2] = [\text{Hg}^{2+}] \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_3} \quad (1.30)$$

Les équilibres avec l'ion sulfite donnent :

$$[\text{HgSO}_3] = K_1 [\text{Hg}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}] \quad (1.31)$$

$$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}] = K_2 [\text{HgSO}_3] [\text{SO}_3^{2-}] \quad (1.32)$$

En notant  $[\text{Hg}(\text{II}, \text{S})] = [\text{HgSO}_3] + [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}]$  on obtient la relation suivante à partir des équations (1.31) et (1.32)

$$[\text{Hg}(\text{II}, \text{S})] = [\text{Hg}^{2+}] K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) \quad (1.33)$$

Les équilibres faisant intervenir un complexe formé à partir de l'ion hydroxyde se traduisent par :

$$K_4 [\text{HgOH}^+] = [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (1.34)$$

$$K_5 [\text{Hg}(\text{OH})_2] = [\text{HgOH}^+] [\text{OH}^-] \quad (1.35)$$

$$K_6 [\text{HgOHCl}] = [\text{HgOH}^+] [\text{Cl}^-] \quad (1.36)$$

On introduit  $[\text{Hg}(\text{II}, \text{O})] = [\text{HgOH}^+] + [\text{HgOHCl}] + [\text{Hg}(\text{OH})_2]$  qui peut s'exprimer de la manière suivante à l'aide des relations (1.34), (1.35) et (1.36) :

$$[\text{Hg}(\text{II}, \text{O})] = [\text{Hg}^{2+}] \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_5} \right) \quad (1.37)$$

On utilisera par la suite l'espèce modèle définie par :  $[\text{Hg}^{\text{II}}] = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}_2] + [\text{Hg}(\text{II}, \text{S})] + [\text{Hg}(\text{II}, \text{O})]$ . Toutes les concentrations des espèces oxydées du mercure pourront être déduites à partir de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  et des relations précédentes :

$$[\text{HgCl}_2] = [\text{Hg}^{\text{II}}] \frac{1}{1 + \frac{K_3}{[\text{Cl}^-]^2} \left[ 1 + K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) + \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_5} \right) \right]} \quad (1.38)$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = [\text{Hg}^{\text{II}}] \frac{1}{1 + \frac{K_5 K_4}{[\text{OH}^-]^2} \left[ 1 + \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_3} + K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) + \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} \right) \right]} \quad (1.39)$$

$$[\text{HgSO}_3] = [\text{Hg}^{\text{II}}] \frac{K_1 [\text{SO}_3^{2-}]}{\left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_3} + K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) + \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left[ 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_5} \right] \right)} \quad (1.40)$$

$$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}] = [\text{Hg}^{\text{II}}] \frac{K_1 K_2 [\text{SO}_3^{2-}]^2}{\left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_3} + K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) + \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left[ 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_5} \right] \right)} \quad (1.41)$$

Pour les autres espèces les divers équilibres permettent d'exprimer les concentrations en phase aqueuse en fonction du pH et des concentrations des espèces forcées. Ainsi les

concentrations des espèces formées à partir du chlore se déduisent de celles en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}_2$  :

$$K_9 [\text{Cl}_2] = [\text{HOCl}] [\text{Cl}^-] [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{HOCl}] = \frac{K_9 [\text{Cl}_2]}{10^{-pH} [\text{Cl}^-]} \quad (1.42)$$

En notant  $[\text{Cl(I)}] = [\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}]$ ,  $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{10}}$  et  $\beta = 1 - \alpha$

$$[\text{HOCl}] = \alpha [\text{Cl(I)}] \Rightarrow [\text{Cl(I)}] = \frac{K_9 [\text{Cl}_2]}{\alpha 10^{-pH} [\text{Cl}^-]} \quad (1.43)$$

$$[\text{OCl}^-] = \beta [\text{Cl(I)}] \Rightarrow [\text{OCl}^-] = \frac{\beta K_9 [\text{Cl}_2]}{\alpha 10^{-pH} [\text{Cl}^-]} \quad (1.44)$$

Pour les espèces faisant intervenir le soufre on obtient leurs concentrations en fonction de celle en  $\text{SO}_2$  :

$$K_7 [\text{SO}_2] = [\text{HSO}_3^-] [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{HSO}_3^-] = \frac{K_7 [\text{SO}_2]}{10^{-pH}} \quad (1.45)$$

$$K_8 [\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_8 K_7 [\text{SO}_2]}{10^{-2pH}} \quad (1.46)$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$K_e = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{pH - pK_e} \quad (1.47)$$

Pour les équilibres impliquant la phase particulaire et les espèces complexées de mercure oxydé en phase aqueuse, on introduit la notation  $[\text{Hg}_{\text{cplx}}] = [\text{HgCl}_2] + [\text{Hg(II, S)}] + [\text{Hg(II, O)}]$ . La relation de l'équilibre d'adsorption/désorption donne :

$$[\text{Hg}_p] = K_{\text{suie}} [\text{suie}] [\text{Hg}_{\text{cplx}}] \Rightarrow \frac{[\text{Hg}_p]}{[\text{Hg}_{\text{cplx}}]} = K_{\text{suie}} [\text{suie}] \quad (1.48)$$

où  $[\text{Hg}_p]$  est la concentration de mercure oxydé lié aux particules de carbone (en M),  $K_{\text{suie}}$  ( $680 \text{ L}_{\text{eau}} \cdot \text{g}_{\text{suie}}^{-1}$ ) la constante thermodynamique de l'équilibre et  $[\text{suie}]$  la concentration en particules de carbone (en  $\text{g}_{\text{suie}} \cdot \text{L}_{\text{eau}}^{-1}$ ). La considération de la cinétique de cet équilibre mène à introduire les constantes de sorption,  $k_S$ , et de désorption,  $k_D$  (exprimées en  $\text{s}^{-1}$ ) se déduisant du produit  $K_{\text{suie}} [\text{suie}]$  (noté  $R_{S/D}$  par la suite) et d'un temps de référence  $t^*$  que l'on fixe à 1h selon les propositions de Bullock et Brehme [2002].

$$k_S = \frac{R_{S/D}}{t^* (R_{S/D} + 1)} \quad \text{et} \quad k_D = \frac{1}{t^* (R_{S/D} + 1)}$$

La cinétique proposée est d'ordre 1, les taux de dissolution et d'adsorption sont donc :

$$\omega_S = k_S [\text{Hg}_{\text{cplx}}] \quad \text{et} \quad \omega_D = k_D [\text{Hg}^{\text{p}}]$$

Ces expressions permettent bien de vérifier que l'évolution se fait vers l'équilibre décrit ci-dessus et que, si celui-ci est atteint, les taux  $\omega_S$  et  $\omega_D$  sont égaux. L'expression de  $[\text{Hg}_{\text{cplx}}]$  en fonction de celle de l'espèce  $\text{Hg}^{\text{II}}$  est donnée par :

$$[\text{Hg}_{\text{cplx}}] = [\text{Hg}^{\text{II}}] \left( 1 - \left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_3} + K_1 [\text{SO}_3^{2-}] (1 + K_2 [\text{SO}_3^{2-}]) + \frac{[\text{OH}^-]}{K_4} \left( 1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_6} \right) \right)^{-1} \right) \quad (1.49)$$

L'équilibre pour les particules entre la phase aqueuse et la phase gazeuse permet d'écrire la relation suivante pour les concentrations :

$$[\text{suie}]_{(aq)} = K_{11} [\text{suie}]_{(g)} \quad (1.50)$$

où  $[\text{suie}]_{(g)}$  la concentration en particules de carbone élémentaire dans l'air (en  $\text{g}_{\text{suie}} \cdot \text{L}_{\text{air}}^{-1}$ ).

Les différents équilibres de Henry pour les espèces forcées fournissent des relations de la forme :

$$[\text{X}]_{(aq)} = H_X \frac{10^3}{N_{av}} R T [\text{X}]_{(g)} \quad (1.51)$$

X étant une des espèces suivantes :  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , ou OH,  $H_X$  la constante de Henry correspondante (en  $\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$ ),  $N_{av}$  le nombre d'Avogadro,  $R$  la constante des gaz parfaits (en  $\text{atm} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température de l'air (en K).

Lorsque l'équilibre de Henry n'est pas rapidement établi pour une espèce X on considère les taux de transfert d'une phase à l'autre :

$$\omega^{g \rightarrow aq} = k_{mt,X} \omega_L [\text{X}]_{(g)} \quad \text{et} \quad \omega^{aq \rightarrow g} = k_{mt,X} \omega_L \frac{N_{av}}{10^3 H_X R T} [\text{X}]_{(aq)}$$

où  $\omega_L$  est le contenu en eau liquide nuageuse (en  $\text{m}_{\text{eau}}^3 \cdot \text{m}_{\text{air}}^{-3}$ ) et  $k_{mt,X}$  est appelé coefficient de transfert de masse entre la phase aqueuse et la phase gazeuse (en  $\text{s}^{-1}$ ). De manière générale ce coefficient traduit les phénomènes limitant le transfert de masse d'une espèce d'une phase vers l'autre (son établissement est présenté au paragraphe 1.3) qui sont à considérer dans le cas d'une espèce soluble. Son expression est donnée pour une espèce X par :

$$k_{mt,X} = \left( \frac{R_d^2}{3 D_{g,X}} + \frac{4 R_d}{3 \alpha_X v_X} \right)^{-1} \quad (1.52)$$

Avec  $R_d$  (en m) le rayon des gouttes d'eau nuageuse,  $D_{g,X}$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusivité moléculaire dans l'air,  $\alpha_X$  le coefficient d'accommodation et  $v_X$  la vitesse moyenne des molécules de gaz (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'expression de  $v_X$  est donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$v_X = \left( \frac{8 R T}{\pi M_X} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.53)$$

$R$  étant la constante des gaz parfaits (ici en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $M_X$  la masse molaire (en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Le dernier équilibre de Henry auquel on s'intéresse est celui concernant le

TAB. 1.3 – Propriétés chimiques des espèces gazeuses considérées dans le modèle.

espèce	masse molaire (en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	diffusivité dans l'air (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	coefficient d'accommodation
$\text{Hg}^0$	0,201	0,1194 Massman [1999]	0,1
$\text{HgO}$	0,217	0,1628 EPA [1997]	0,1
$\text{HgCl}_2$	0,271	0,1628 EPA [1997]	0,1
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	0,235	0,1628 EPA [1997]	0,1

mercure élémentaire. Sa faible solubilité et la taille réduite des gouttes d'eau nuageuses

font que l'équilibre est rapidement atteint. On introduit donc le regroupement Hg tel que :

$$[\text{Hg}^0] = [\text{Hg}^0]_{(g)} + [\text{Hg}^0]_{(a)} \quad \text{avec} \quad [\text{Hg}^0]_{(a)} = [\text{Hg}^0]_{(aq)} \frac{\omega_L \mathcal{N}_{av}}{10^3} \quad (1.54)$$

$[\text{Hg}^0]_a$  est la concentration en phase aqueuse ramenée à la phase gazeuse (et donc exprimée en  $\text{molec.cm}^{-3}$ ). Les expressions des concentrations de mercure élémentaire en phase gazeuse et aqueuse en fonction de l'espèce modèle sont :

$$[\text{Hg}^0]_{(g)} = \frac{1}{1 + \omega_L H_{\text{Hg}} R T} [\text{Hg}^0] \quad (1.55)$$

$$[\text{Hg}^0]_{(aq)} = \frac{10^3}{\mathcal{N}_{av}} \frac{H_{\text{Hg}} R T}{1 + \omega_L H_{\text{Hg}} R T} [\text{Hg}^0] \quad (1.56)$$

On s'intéresse maintenant aux équations d'évolution effectivement résolues par le modèle. Les concentrations en phase gazeuse et aqueuse sont exprimées dans les mêmes unités que précédemment. Les expressions des taux de formation et de disparition sont données au fur et à mesure de leur apparition dans les équations en fonction des concentrations des espèces réelles. Les équations d'évolution portent par contre sur les espèces modèles soit, en phase gazeuse HgO, HgOH<sub>2</sub> et HgCl<sub>2</sub> en phase aqueuse Hg<sup>II</sup> et regroupant les deux Hg et Hg<sub>p</sub>.

Pour le mercure élémentaire :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{Hg}^0] = & -\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_4 - \omega_5 \\ & - \frac{\omega_L \mathcal{N}_{av}}{10^3} (\omega_6 + \omega_7 + \omega_8 + \omega_9) \\ & + \frac{\omega_L \mathcal{N}_{av}}{10^3} (\omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14}) \end{aligned} \quad (1.57)$$

avec :

en phase gazeuse	en phase aqueuse
$\omega_1 = k_1 [\text{Hg}^0]_{(g)} [\text{O}_3]_{(g)}$	$\omega_6 = k_6 [\text{Hg}^0]_{(aq)} [\text{O}_3]_{(aq)}$
$\omega_2 = k_2 [\text{Hg}^0]_{(g)} [\text{Cl}_2]_{(g)}$	$\omega_7 = k_7 [\text{Hg}^0]_{(aq)} [\text{OH}]_{(aq)}$
$\omega_3 = k_3 [\text{Hg}^0]_{(g)} [\text{HCl}]_{(g)}$	$\omega_8 = k_8 [\text{Hg}^0]_{(aq)} \alpha [\text{Cl(I)}]_{(aq)}$
$\omega_4 = k_4 [\text{Hg}^0]_{(g)} [\text{H}_2\text{O}_2]_{(g)}$	$\omega_9 = k_9 [\text{Hg}^0]_{(aq)} \beta [\text{Cl(I)}]_{(aq)}$
$\omega_5 = k_5 [\text{Hg}^0]_{(g)} [\text{OH}]_{(g)}$	$\omega_{10} = k_{10} [\text{HgSO}_3]_{aq}$

Pour le mercure oxydé en phase gazeuse :

$$\frac{d}{dt} [\text{HgO}]_{(g)} = \omega_1 + \omega_5 - \omega_2^{g \rightarrow aq} \quad (1.58)$$

avec :  $\omega_2^{g \rightarrow aq} = k_{mt, \text{HgO}} \omega_L [\text{HgO}]_{(g)}$

$$\frac{d}{dt} [\text{HgCl}_2]_{(g)} = \omega_2 + \omega_3 - \omega_3^{g \rightarrow aq} + \omega_3^{aq \rightarrow g} \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } \omega_3^{g \rightarrow aq} &= k_{mt, \text{HgCl}_2} \omega_L [\text{HgCl}_2]_{(g)} \\ \omega_3^{aq \rightarrow g} &= k_{mt, \text{HgCl}_2} \omega_L \frac{\mathcal{N}_{av}}{10^3 H_3 R T} [\text{HgCl}_2]_{(aq)} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} [\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(g)} = \omega_4 - \omega_4^{g \rightarrow aq} + \omega_4^{aq \rightarrow g} \quad (1.60)$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } \omega_4^{g \rightarrow aq} &= k_{mt, \text{Hg}(\text{OH})_2} \omega_L [\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(g)} \\ \omega_4^{aq \rightarrow g} &= k_{mt, \text{Hg}(\text{OH})_2} \omega_L \frac{\mathcal{N}_{av}}{10^3 H_4 R T} [\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(aq)} \end{aligned}$$

Pour le mercure oxydé en phase aqueuse :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{Hg}^{\text{II}}]_{(aq)} &= \omega_6 + \omega_7 + \omega_8 + \omega_9 + \omega_{2^*}^{g \rightarrow aq} + \omega_{3^*}^{g \rightarrow aq} + \omega_{4^*}^{g \rightarrow aq} \\ &\quad - \omega_{10} - \omega_{3^*}^{aq \rightarrow g} - \omega_{4^*}^{aq \rightarrow g} + \omega_D - \omega_S \end{aligned} \quad (1.61)$$

avec :

$$\begin{aligned} \omega_{3^*}^{aq \rightarrow g} &= \frac{k_{mt, \text{HgCl}_2}}{H_3 R T} [\text{HgCl}_2]_{(aq)} & \omega_{2^*}^{g \rightarrow aq} &= k_{mt, \text{HgO}} \frac{10^3}{\mathcal{N}_{av}} [\text{HgO}]_{(g)} \\ \omega_{3^*}^{g \rightarrow aq} &= k_{mt, \text{HgCl}_2} \frac{10^3}{\mathcal{N}_{av}} [\text{HgCl}_2]_{(g)} & \omega_S &= k_S [\text{Hg}_{\text{cplx}}]_{(aq)} \\ \omega_{4^*}^{aq \rightarrow g} &= \frac{k_{mt, \text{Hg}(\text{OH})_2}}{H_4 R T} [\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(aq)} & \omega_D &= k_D [\text{Hg}_p]_{(aq)} \\ \omega_{4^*}^{g \rightarrow aq} &= k_{mt, \text{Hg}(\text{OH})_2} \frac{10^3}{\mathcal{N}_{av}} [\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(g)} \end{aligned}$$

Pour le mercure particulaire en phase aqueuse :

$$\frac{d}{dt} [\text{Hg}_p]_{(aq)} = \omega_S - \omega_D \quad (1.62)$$

## 1.2 Dépôt sec des gaz

Le dépôt sec se manifeste comme un flux de perte au niveau du sol. Ce flux massique (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est défini par le produit d'un coefficient appelé vitesse de dépôt sec,  $v_d$ , (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de la concentration de l'espèce déposée  $c$  (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) :

$$F_{\text{dépôt}} = v_d c \quad (1.63)$$

Le dépôt sec pour les gaz représente la combinaison de plusieurs processus physiques qui participent au transfert des polluants depuis l'atmosphère jusqu'à la canopée. Classiquement les vitesses de dépôt sec sont exprimées comme l'inverse de la somme de "résistances" au dépôt (par analogie à la loi d'Ohm), chacune traduisant un phénomène devenant prépondérant au cours du transfert à travers la couche limite de surface <sup>1</sup> (CLS). Une des caractéristiques de la CLS réside dans le fait que les flux verticaux y

<sup>1</sup>La couche limite de surface est une subdivision verticale de la CLA. Elle représente environ 10% de celle-ci et a donc une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de mètres.

sont constants. Cette propriété justifie que l'on calcule le flux de dépôt sec à partir des valeurs de concentration et des grandeurs météorologiques au premier niveau du modèle. L'expression de  $v_d$  en fonction des résistances au dépôt est donnée par :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (1.64)$$

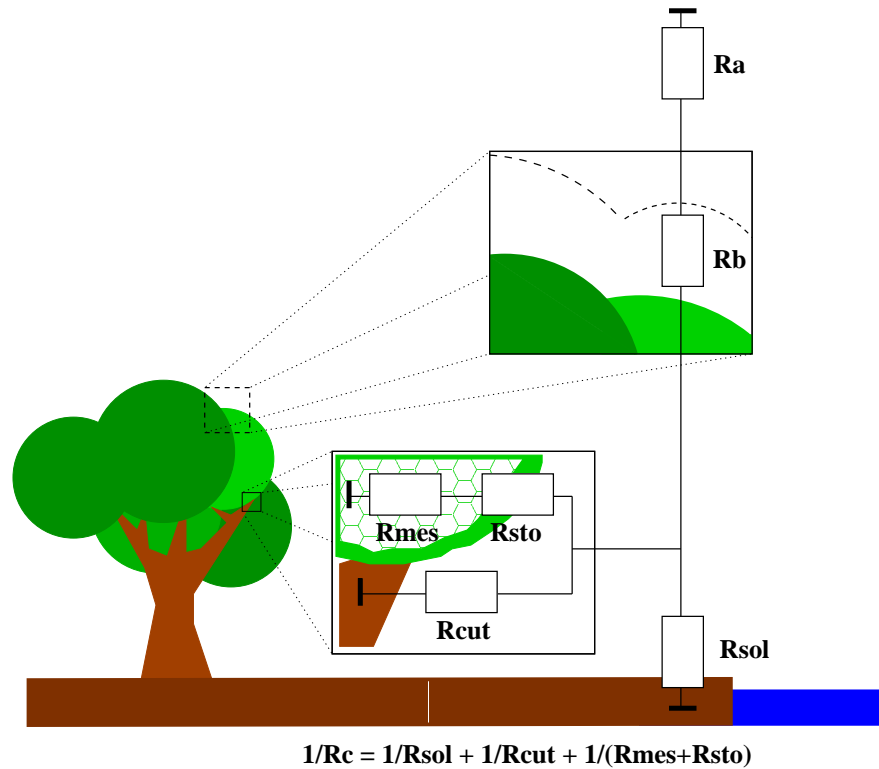


FIG. 1.3 – Étapes du dépôt sec

Une certaine incertitude concerne le dépôt sec du mercure élémentaire. Des travaux (Hanson *et al.* [1995]) mettent en évidence un comportement dynamique des échanges sol-atmosphère de mercure élémentaire. Le flux dépôt n'étant supérieur au flux émis pour différentes espèces de végétaux (chêne, érable, sapin et peuplier) que dans des situations de forte pollution ( $[Hg^0]_{(g)} > 10 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Ces résultats ont conduit à conclure que le dépôt sec du mercure élémentaire pouvait être négligé à l'échelle régionale (EPA [1997]). A l'opposé d'autres travaux présentent ce mécanisme comme le principal processus de perte du point de vue de l'atmosphère (Lin et Tao [2003]), le dépôt sec pouvant être supérieur au dépôt humide notamment en forêt (Schroeder et Munthe [1998], Rea *et al.* [2001]). Dans le modèle développé ici, le mercure élémentaire sera traité similairement aux autres espèces.

Divers modèles sont proposés dans la littérature pour l'estimation du dépôt sec (Zhang *et al.* [2002], Wu *et al.* [2003]), leur principale distinction résidant dans la représentation de la résistance de la canopée. Les paramétrisations des résistances au dépôt utilisées dans notre cas sont inspirées de celle proposée dans Baer et Nester [1992]. Celles-ci ont été évaluées indépendamment du modèle POLAIR3D dans Boudrot [2001].

Ces paramétrisations sont appliquées aux espèces gazeuses présentées aux paragraphes 1.1.1 et 1.1.2. Pour le mercure particulaire c'est le modèle présenté au chapitre



3 relatif aux aérosols qui est employé. Les valeurs des paramètres variant avec le type d'occupation des sols (LUC) sont données au paragraphe 2.1.3.

### 1.2.1 Résistance aérodynamique

Elle représente le transfert de masse du polluant par diffusion turbulente, phénomène prépondérant dans la CLS, conduisant à homogénéiser les concentrations des différentes espèces. Les paramètres météorologiques et la nature du sol la déterminent indépendamment du polluant considéré :

$$R_a = \frac{1}{a_u a_\theta U_{vent}(z_r) F_H(Ri)} \quad (1.65)$$

avec :

- $a_u$ , coefficient de traînée à la surface en condition neutre pour la dynamique.
- $a_\theta$ , équivalent du coefficient précédent pour la température et la vapeur d'eau.
- $z_r$ , altitude de référence (altitude du premier niveau dans l'air, en m).
- $U_{vent}(z_r)$ , module du vent horizontal à l'altitude de référence (en m.s<sup>-1</sup>).
- $F_H$ , fonction décrivant les effets de la stabilité thermique.
- $Ri$ , nombre de Richardson de couche.

Les différents termes de cette expression se déduisent de paramètres variant avec l'occupation des sols et des données météorologiques.

$$a_u = \frac{\kappa}{\ln \left[ \frac{z_r + z_0}{z_0} \right]} \quad (1.66)$$

avec  $z_0$  (en m) la hauteur de rugosité dynamique, hauteur à laquelle la vitesse du vent est nulle (c'est une donnée de sol) et  $\kappa$  la constante de Karmann ( $\kappa = 0,4$ ).

$$a_\theta = \frac{\kappa}{\ln \left[ \frac{z_r + z_{0t}}{z_{0t}} \right]} \quad (1.67)$$

avec  $z_{0t}$  (en m) la hauteur de rugosité thermique, hauteur à laquelle la température est égale à la température de surface ( $z_{0t} = z_0 \exp(-2)$ ).

$$Ri = \frac{g}{\theta_0} \frac{\theta(z_r) - \theta_s}{[U_{vent}(z_r)]^2} z_r \quad (1.68)$$

avec  $\theta$  la température potentielle (en K),  $\theta_s$  la température potentielle de surface (en K),  $\theta_0 = \frac{1}{2}[\theta(z_r) + \theta_s]$  et  $g$  la gravité (en m.s<sup>-2</sup>). Le nombre de Richardson caractérise la stabilité de la couche d'air comprise entre la surface et l'altitude de référence.

$$F_H = \frac{1}{1 + 3b Ri (1 + d Ri)^{1/2}} \quad \text{si } Ri > 0, b, d = 5$$

$$= 1 - \frac{3b Ri}{1 + 3bc a_u a_\theta \left( -Ri \left[ \frac{z_r}{z_r + z_{0t}} \right] \right)^{1/2} \left( \left[ \frac{z_r + z_{0t}}{z_{0t}} \right]^{1/3} - 1 \right)^{3/2}} \quad \text{si } Ri < 0, c = 5 \quad (1.69)$$

Un nombre de Richardson positif dénote un état stable qui défavorise le transfert de masse de l'atmosphère vers la surface. Une valeur négative à l'inverse traduit une instabilité qui le facilite.

Au-dessus de la mer, la rugosité dynamique dépend de la vitesse de friction  $u_*$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ), selon la formule de Charnock :

$$z_0 = 0,0144 \frac{u_*^2}{g} \quad (1.70)$$

L'expression de la vitesse de friction est donnée par la formulation de Louis (Louis *et al.* [1982]) :

$$u_* = a_u U_{vent}(z_r) F_D(Ri)^{1/2} \quad (1.71)$$

où  $F_D$  est une fonction de stabilité dynamique pour le vent.

$$F_D = \begin{cases} \frac{1}{1 + 2b Ri (1 + d Ri)^{-1/2}} & \text{si } Ri > 0, b, d = 5 \\ 1 - \frac{2b Ri}{1 + 3bc a_u a_\theta \left(-Ri \left[\frac{z_r}{z_r + z_{0t}}\right]\right)^{1/2} \left(\left[\frac{z_r + z_{0t}}{z_{0t}}\right]^{1/3} - 1\right)^{3/2}} & \text{si } Ri < 0, c = 5 \end{cases} \quad (1.72)$$

## 1.2.2 Résistance de surface

La résistance de surface, ou résistance de couche quasi-laminaire, traduit l'importance de la diffusion moléculaire dans la fine sous-couche rugueuse d'air en contact avec la surface de la canopée et du sol. La turbulence y devient négligeable.

$$R_b = \frac{2}{\kappa} \left(\frac{\nu_{air}}{D_i}\right)^{2/3} \frac{1}{u_*} \quad (1.73)$$

avec :

- $\nu_{air}$ , viscosité cinématique de l'air (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).
- $D_i$ , coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce chimique  $i$  considérée (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Ces termes se déduisent des données météorologiques :

$$\nu_{air} = \frac{\mu_{air}}{\rho_{air}} \quad (1.74)$$

avec  $\mu_{air}$  la viscosité dynamique (en  $\text{Pa.s}$ ) et  $\rho_{air}$  la masse volumique de l'air (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ), données respectivement par la loi de Sutherland,

$$\mu_{air} = 1,83.10^{-5} \frac{416,16}{T + 120} \left[\frac{T}{296,16}\right]^{3/2} \quad (1.75)$$

où  $T$  est la température (en K), et la loi des gaz parfaits,

$$\rho_{air} = P \frac{M_{air}}{RT} \quad (1.76)$$

où  $P$  est la pression (en Pa),  $M_{air}$  la masse molaire de l'air ( $28,97.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Au-dessus de la mer, la résistance de surface s'exprime de la manière suivante :

$$R_b = \frac{1}{\kappa u_*} \ln \left( \frac{z_0}{D_i} \kappa u_* \right). \quad (1.77)$$

### 1.2.3 Résistance de la canopée

La résistance de la canopée correspond aux interactions physico-chimiques entre le polluant et la surface d'absorption/adsorption. Les phénomènes qu'elle représente sont complexes dans le cas d'un dépôt sur un couvert végétal. Ils dépendent aussi bien de l'état physiologique de la plante que des propriétés chimiques du polluant considéré. Le modèle que l'on utilise est de type big leaf ("feuille globale"), ce qui sous-entend que la structure verticale de la canopée n'est pas détaillée. L'ensemble du feuillage est traité identiquement comme une seule et unique feuille.

$$R_c = \left[ \frac{1}{r_{sol}} + LAI \left( \frac{1}{r_{st} + r_{mes}} + \frac{1}{r_{cut}} \right) \right]^{-1} \quad (1.78)$$

avec :

- $r_{sol}$ , résistance du sol (en  $\text{s.m}^{-1}$ ).
- $LAI$  (Leaf Area Index), indice foliaire, c'est le rapport entre la surface des feuilles de la canopée et la surface occupée au sol, c'est une donnée de sol.
- $r_{st}$ , résistance stomatale (en  $\text{s.m}^{-1}$ ).
- $r_{mes}$ , résistance du mésophylle (en  $\text{s.m}^{-1}$ ).
- $r_{cut}$ , résistance de la cuticule (en  $\text{s.m}^{-1}$ ).

Les expressions des autres résistances sont données ci-dessous :

$$r_{st} = r_{st,min} \left( 1 + \frac{b}{I_{PAR}} \right) \frac{1}{f_e f_T f_W f_D} \quad (1.79)$$

avec  $r_{st,min}$  la valeur minimale de la résistance stomatale (en  $\text{s.m}^{-1}$ ),  $I_{PAR} = 0,55 S$  le rayonnement solaire incident disponible pour la photosynthèse (Incident Photosynthetically Active Radiation) déduit ici de  $S$  le rayonnement solaire incident (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) et  $b$  une constante spécifique aux plantes ayant la valeur de  $I_{PAR}$  pour laquelle la résistance est égale au double de la résistance stomatale minimum (en  $\text{W.m}^{-2}$ ).  $r_{st,min}$  et  $b$  sont des données de sol, et  $S$  une donnée météorologique du modèle. Les coefficients  $f_e$ ,  $f_T$ ,  $f_W$  et  $f_D$  sont des facteurs correctifs permettant de tenir compte des effets respectivement de l'humidité, de la température, du stress hydrique et de la diffusivité. Une espèce végétale placée dans de mauvaises conditions physiologiques a une activité réduite et absorbe de ce fait moins de polluant. Ces termes sont obtenus en fonction des données météorologiques, de données de sol et des propriétés du polluant considéré.

Pour le déficit d'humidité :

$$f_e = 1 - (e_{sat}(T) - e) b_e \quad (1.80)$$

où  $b_e$  est une constante spécifique aux plantes ( $b_e = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ),  $e$  et  $e_{sat}$  sont la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante (en Pa) qui s'expriment selon :

$$e_{sat} = 610,78 \exp \left( \frac{17,2694 (T - 273,15)}{T - 35,86} \right) \quad (1.81)$$

$$e = \frac{qP}{0,622(1 - q) + q} \quad (1.82)$$

avec  $q$  l'humidité spécifique (en  $\text{kg.kg}^{-1}$ ) et  $P$  la pression (en Pa).

Pour le stress thermique :

$$f_T = \frac{T - T_{max}}{T_0 - T_{min}} \left( \frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_0} \right)^{b_T} \quad \text{avec} \quad b_T = \frac{T_{max} - T_0}{T_0 - T_{max}} \quad (1.83)$$

$T_0$ ,  $T_{max}$  et  $T_{min}$  (en K) sont des données variant avec le type de terrain.

Pour le stress hydrique on définit  $w_t = 1/3(w_1 + w_2 + w_3)$  la teneur totale en eau qui se déduit des teneurs en eau des différentes couches du sol (en  $m_{H_2O}$ ), données par la météorologie et deux valeurs de seuil  $w_{cr} = 0,171$  (seuil critique) et  $w_{fl} = 0,086$  (seuil de flétrissement) :

$$\begin{aligned} f_w &= 1 & \text{si} & \quad w_t > w_{cr} \\ &= \frac{w_t - w_{fl}}{w_{cr} - w_{fl}} & \text{si} & \quad w_{fl} \leq w_t \leq w_{cr} \\ &= 0,01 & \text{si} & \quad w_t < w_{fl} \end{aligned} \quad (1.84)$$

Pour la diffusivité moléculaire :

$$f_D = \frac{D_i}{D_{H_2O}} \quad (1.85)$$

où  $D_i$  est la diffusivité moléculaire du gaz considéré et  $D_{H_2O}$  celle de l'eau (en  $m^2.s^{-1}$ )

La résistance du mésophylle,  $r_{mes}$ , intervient lorsque le polluant a traversé l'ostiole et pénétré la chambre sous-stomatique. Le site naturel de dépôt d'un gaz est la surface hydratée (présence d'une interface air/eau) d'une cellule du mésophylle.

$$r_{mes} = \left( \frac{H_i}{3000} + 100 f_i \right)^{-1} \quad (1.86)$$

avec  $H_i$  (en  $M.atm^{-1}$ ) la constante de Henry du polluant étudié et  $f_i$  sa réactivité chimique. Le manque de données précises sur ce dernier coefficient conduit à choisir une valeur nulle (caractéristique des espèces inertes) pour  $Hg^0$  et une valeur de 0,1 pour  $HgO$ ,  $HgCl_2$  et  $Hg(OH)_2$  (caractéristique des espèces peu réactives).

La résistance cuticulaire correspond au dépôt direct sur la surface des feuilles et des tiges.

$$r_{cut} = \frac{3500}{\left( \frac{H_i}{H_{SO_2}} + f_i \right)} \quad (1.87)$$

avec  $H_i$  (en  $M.atm^{-1}$ ) la constante de Henry du polluant étudié,  $H_{SO_2}$  celle du dioxyde de soufre et  $f_i$  la réactivité chimique.

La résistance du sol concerne le dépôt sur les surfaces non végétales.

$$r_{sol} = \left( \frac{H_i}{H_{SO_2}} \frac{1}{r_{sol}^{SO_2}} + \frac{f_i}{r_{sol}^{O_3}} \right)^{-1} \quad (1.88)$$

avec  $r_{sol}^{SO_2}$  et  $r_{sol}^{O_3}$  (en  $s.m^{-1}$ ) des données du modèle variant avec le type de sol.

### 1.3 Dépôt humide des gaz

Le dépôt humide désigne l'ensemble des processus traduisant le retrait d'un polluant de l'atmosphère par le biais des précipitations (on néglige dans le modèle le dépôt lié au brouillard). Cependant, selon l'origine de la présence du polluant dans les gouttes d'eau précipitantes, on distingue généralement le lessivage par les nuages et le lessivage par la pluie. Le premier cas correspond à l'absorption de polluants par le nuage, le polluant peut alors être transporté avec celui-ci et n'est retiré de l'atmosphère qu'à travers les précipitations. Dans le second cas l'absorption du polluant survient au cours de la chute des gouttes d'eau précipitantes.

#### 1.3.1 Transfert des gaz vers la phase aqueuse

Nous nous intéresserons ici à la dissolution d'un gaz dans une goutte qui peut se décomposer en cinq étapes successives (Seinfeld et Pandis [1998]) :

- a) Diffusion du gaz vers l'interface air-eau.
- b) Passage à travers l'interface.
- c) Hydrolyse / ionisation de l'espèce chimique considérée.
- d) Diffusion dans la phase aqueuse.
- e) Réaction chimique dans la goutte.

Chacune de ces étapes conditionne le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase aqueuse de manière plus ou moins importante. Les deux premières vont être présentées en détail dans les paragraphes suivants, elles permettent d'expliquer le coefficient de transfert introduit dans l'équation (1.52). L'étape concernant l'hydrolyse sera supposée comme non limitante, les échelles de temps gouvernant ce type de phénomènes étant considérées comme très courtes vis à vis des étapes précédentes. L'étape de diffusion dans la phase aqueuse sera également considérée comme non limitante. La dernière étape concernant la chimie est traitée par le modèle présenté en 1.1.2. On distinguera au besoin les cas des gouttes d'eau immobiles et précipitantes, associées respectivement aux nuages et à la pluie.

#### a) Diffusion dans la phase gazeuse

*Cas d'une goutte nuageuse*

On considère une goutte d'eau sphérique immobile de diamètre  $D_d$ , placée dans un espace rempli d'un mélange homogène d'air et d'un composé gazeux. Le centre de la goutte sert d'origine au repère sphérique utilisé dans ce qui suit. A l'extérieur de la goutte ( $r > R_d$ , avec  $R_d = D_d/2$ ) l'équation d'évolution de la concentration du composé gazeux sous l'effet de la diffusion consécutive au transfert de gaz dans la goutte prend la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J(r)) \quad (1.89)$$

avec  $c = c(r, t)$  la concentration dans l'air de l'espèce chimique considérée (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $J(r)$  le flux massique radial (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cette équation traduit simplement la conservation de la matière dans une coquille d'épaisseur  $dr$  centrée sur la goutte.

L'expression de  $J(r)$  est donnée par la loi de Fick :

$$J(r)\vec{u}_r = \left( \chi(J(r) + J_{air}(r)) - D_g \frac{\partial c}{\partial r} \vec{u}_r \right) \quad (1.90)$$

avec  $\chi$  la fraction molaire du gaz dans l'air,  $J$  et  $J_{air}$  les flux molaires du gaz et de l'air et  $D_g$  le coefficient de diffusivité du gaz dans l'air (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette expression se simplifie sous l'hypothèse de dilution suffisante ( $\chi \ll 1$ ) :

$$J(r)\vec{u}_r = -D_g \frac{\partial c}{\partial r} \vec{u}_r \quad (1.91)$$

Si l'on se place dans le cadre de l'hypothèse de régime permanent on obtient alors de (1.89) et (1.91) :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (1.92)$$

En notant  $c_\infty = c(\infty)$  et  $c_s = c(R_d)$  on aboutit à l'expression suivante pour  $c$  :

$$c(r) = c_\infty - \frac{R_d}{r} (c_\infty - c_s) \quad (1.93)$$

On déduit de (1.91) et (1.93) l'expression de  $J(R_d)$ , le flux à la surface de la goutte pour un régime permanent :

$$J(R_d)\vec{u}_r = -\frac{D_g}{R_d} (c_\infty - c_s) \vec{u}_r \quad (1.94)$$

**Remarque :** Dans ce qui précède aucune autre hypothèse que celle du régime permanent ne conditionne  $c_s$ . Son expression est gouvernée par les processus se développant au sein de la goutte.

#### Hypothèse de régime permanent :

Pour déterminer le flux de gaz absorbé par la goutte d'eau il est commode de se placer dans l'hypothèse du régime permanent fournissant (1.91). Nous allons voir maintenant sous quelles conditions cette hypothèse se vérifie. En régime transitoire (1.92) prend la forme :

$$D_g \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.95)$$

avec les conditions suivantes :  $c(r, 0) = c_\infty$  pour  $r > R_d$ ,  $c(\infty, t) = c_\infty$  et  $c(R_d, t) = c_s$ .

On montre (Seinfeld et Pandis [1998]) que la solution de (1.95) peut s'écrire :

$$c(r) = c_\infty - \frac{R_d}{r} (c_\infty - c_s) + \frac{2R_d}{r\sqrt{\pi}} (c_\infty - c_s) \int_0^{\frac{r-R_d}{2\sqrt{D_g t}}} e^{-x^2} dx \quad (1.96)$$

On vérifie facilement lorsque  $t \rightarrow \infty$  que l'on se rapproche de la solution en régime permanent. Pour essayer d'évaluer le temps de mise en place de ce régime on peut considérer que celui-ci est atteint lorsque le dernier terme de (1.96) est négligeable devant le second, soit :

$$1 \gg \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R_d}{2\sqrt{D_g t}}} e^{-x^2} dx$$

ou en majorant dans l'intégrale  $e^{-x^2}$  par 1 :

$$1 \gg \frac{r - R_d}{\sqrt{\pi D_g t}} \quad \Rightarrow \quad t \gg \frac{(r - R_d)^2}{\pi D_g}$$

à proximité de la goutte,  $r - R_d < R_d$ , la condition devient :

$$t \gg \tau_{rp} = \frac{R_d^2}{\pi D_g} \quad (1.97)$$

Pour une goutte d'eau nuageuse de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre et une diffusivité moléculaire typique,  $D_g = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , on obtient  $\tau_{rp} \sim 1.10^{-7} \text{ s}$ . Cette échelle de temps est complètement négligeable par rapport au temps de résidence d'une goutte d'eau nuageuse ( $\sim 1.10^3 - 1.10^4 \text{ s}$ ) ainsi qu'au pas de temps de calcul utilisé dans POLAIR3D pour le mercure ( $\sim 1.10^3 \text{ s}$ ). L'hypothèse de régime permanent est donc valide.

*Cas d'une goutte d'eau précipitante*

Dans le cas d'une goutte en mouvement le flux massique donné par (1.94) est corrigé en introduisant une grandeur adimensionnée, le nombre de Sherwood :

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} = 2 + 0,6 \left( \frac{D_d U}{\nu_{air}} \right)^{1/2} \left( \frac{\nu_{air}}{D_g} \right)^{1/3} \quad (1.98)$$

avec  $Re$  le nombre de Reynolds,  $Sc$  le nombre de Schmidt,  $D_d$  le diamètre de la goutte d'eau (en m),  $U$  sa vitesse de chute (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\nu_{air}$  la viscosité cinématique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le flux massique s'exprime alors de la manière suivante :

$$J(R_d) \vec{u}_r = -\frac{D_g}{R_d} \frac{Sh}{2} (c_\infty - c_s) \vec{u}_r \quad (1.99)$$

**Remarque :** Pour  $U = 0$  on retrouve la formulation pour une goutte immobile.

**Hypothèse de régime permanent :** Pour une goutte de pluie de  $1 \text{ mm}$  de diamètre et la même diffusivité moléculaire que précédemment ( $D_g = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), on obtient ici  $\tau_{rp} \sim 0,1 \text{ s}$ . Cette échelle de temps, bien que beaucoup plus importante que dans le cas d'une goutte d'eau nuageuse, reste faible par rapport au temps de chute d'une goutte de pluie ( $\sim 50 \text{ s}$  pour une hauteur de nuage de  $500 \text{ m}$  et une vitesse de chute de  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

## b) Passage de l'interface air-eau

Les flux de masse intervenant dans le passage de l'interface peuvent être décrits de la manière suivante :

- $F_g^-$ , le flux provenant de la phase gazeuse et arrivant à la surface de la goutte dû à la diffusion.
- $F_g^+$ , le flux depuis la surface de la goutte vers la phase gazeuse dû à l'évaporation, il est lié à la concentration  $c_s$  indépendamment du fait que l'équilibre de Henry soit établi ou non.
- $F_{aq}$ , le flux pénétrant dans la goutte.

Si l'on considère qu'il n'y a pas d'accumulation de matière à la surface de la goutte, il est possible d'obtenir la relation suivante entre ces trois flux :

$$\|F_g^-\| = \|F_g^+\| + \|F_{aq}\| \quad (1.100)$$

La théorie cinétique des gaz donne comme expression pour  $\|F_g^-\|$  :

$$\|F_g^-\| = \frac{1}{4} \alpha v N_s \quad (1.101)$$

où  $\alpha$  et  $v$  sont le coefficient d'accommodation et la vitesse évoqués dans les équations (1.52) et (1.53),  $N_s$  la concentration de l'espèce considérée (en  $\text{mol.m}^{-3}$ ) à la surface de la goutte. Lorsque l'équilibre de Henry est effectivement atteint le flux de matière pénétrant dans la goutte est nul, on déduit de l'équation (1.100) l'égalité  $\|F_g^-\| = \|F_g^+\|$ . Il est alors possible d'exprimer le flux d'évaporation qui ne dépend que de la concentration du polluant dans la phase aqueuse  $c_{aq}$  lorsque la goutte d'eau n'est pas saturée en polluant. On définit la concentration en phase gazeuse,  $N_a$  telle que l'équilibre de Henry soit atteint pour  $c_{aq}$  (on a donc  $N_a < N_s$ ) et l'on obtient l'expression suivante pour  $F_g^+$  :

$$\|F_g^+\| = \frac{1}{4}\alpha v N_a \quad (1.102)$$

On obtient pour le flux pénétrant effectivement dans la goutte d'après l'équation (1.100) :

$$\|F_{aq}\| = \|F_g^-\| - \|F_g^+\| = \frac{1}{4}\alpha v (N_s - N_a) \quad (1.103)$$

Et finalement, le flux net traversant l'interface air-eau, exprimé en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  dans le repère sphérique centré sur la goutte :

$$J_{aq}\vec{u}_r = -\frac{\alpha v}{4}(c_s - c_a)\vec{u}_r \quad (1.104)$$

avec  $c_a$  la concentration en phase gazeuse, exprimée en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , pour laquelle la concentration en phase aqueuse  $c_{aq}$  serait à l'équilibre de Henry.

### 1.3.2 Retrait du polluant de l'atmosphère

#### Lessivage par l'eau nuageuse

Pour quantifier le transfert de matière de la phase gazeuse à la phase aqueuse constituée par l'eau nuageuse, et ses répercussions sur les concentrations gazeuses dans l'atmosphère on utilise les équations (1.94) et (1.104). Dans le cadre du régime permanent on a l'égalité des flux  $J(R_d)$  et  $J_{aq}$  (on notera  $J(R_d) = J_{aq} = J_s$ ) dont on déduit :

$$c_\infty - c_s = \frac{R_d}{D_g} J_s \quad (1.105)$$

$$c_s - c_a = \frac{4}{\alpha v} J_s \quad (1.106)$$

(1.105)+(1.106)  $\Rightarrow$

$$J_s = \left( \frac{R_d}{D_g} + \frac{4}{\alpha v} \right)^{-1} (c_\infty - c_a) \quad (1.107)$$

Le taux de transfert  $W_{g,n}$  (en  $\mu\text{g.s}^{-1}$ ) pour une goutte d'eau nuageuse est donc donné par :

$$W_{g,n} = 4\pi R_d^2 \times J_s \quad (1.108)$$

Si l'on considère que la population de gouttes d'eau nuageuse est homogène en taille (rayon  $R_d$ ), et que l'on note  $N_g$  la concentration en nombre des gouttes, on a alors :

$$N_g = \frac{\omega_L}{\frac{4}{3}\pi R_d^3} \quad (1.109)$$



Ce qui permet d'aboutir à l'expression suivante pour le taux de transfert volumique  $W_n$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) :

$$W_n = N_g \times W_{g,n} = \left( \frac{R_d^2}{3 D_g} + \frac{4 R_d}{3 \alpha v} \right)^{-1} \omega_L (c_\infty - c_a) \quad (1.110)$$

On retrouve bien le coefficient de transfert de masse introduit dans (1.52). Le lessivage par l'eau nuageuse se fait en deux temps, le premier étant le transfert de la phase gazeuse vers la phase aqueuse que l'on vient de présenter en détail. La deuxième étape correspond au dépôt lui-même qui n'advient que lors des précipitations, les polluants absorbés par l'eau nuageuse sont transportés de l'atmosphère vers le sol. Pour quantifier la perte en polluant on définit un coefficient de lessivage comme suit (Roselle et Binkowski [1999]) :

$$\frac{dc}{dt} = \lambda_n c \quad \text{avec} \quad \lambda_n = \frac{e^{-\tau_n/\tau_l} - 1}{\tau_n} \quad (1.111)$$

avec  $\tau_n$  une échelle de temps caractérisant la durée de vie du nuage (en s) et  $\tau_l$  son temps de vidange pour une intensité de précipitation donnée (en s). L'expression de  $\tau_l$  est donnée par :

$$\tau_l = \frac{3,6}{10^{-6}} \frac{\omega_L h_n}{P} \quad (1.112)$$

où  $h_n$  est la hauteur du nuage (en m) et  $P$  l'intensité des précipitations (en  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Ce coefficient s'applique aux espèces présentes en phase aqueuse nuageuse, leurs concentrations étant déterminées par le schéma chimique via le taux de transfert décrit par l'équation 1.110.

### Lessivage par l'eau précipitante

Pour quantifier l'action de l'eau précipitante sur les concentrations gazeuses dans l'atmosphère on utilise l'expression de l'équation (1.99). Le taux de transfert  $W_{g,p}$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour une goutte d'eau est donné par :

$$W_{g,p} = 4\pi R_d^2 \times J(R_d) = 4\pi R_d D_g \frac{Sh}{2} (c_\infty - c_s) \quad (1.113)$$

Si l'on considère que la population de gouttes d'eau précipitante est homogène en taille (rayon  $R_d$ ), et que l'on note  $N_p$  la concentration en nombre des gouttes, on a alors :

$$N_p = \frac{\omega_{L,p}}{\frac{4}{3}\pi R_d^3} \quad (1.114)$$

avec  $\omega_{L,p}$  le contenu en eau liquide précipitante (en  $\text{m}_{eau}^3\cdot\text{m}_{air}^{-3}$ ). Nous pouvons en déduire l'expression du taux de transfert volumique dans les gouttes d'eau précipitantes :

$$W_p = N_p W_{g,p} = \frac{3}{2} \frac{\omega_{L,p} D_g}{R_d^2} Sh (c_\infty - c_s) \quad (1.115)$$

Si l'on suppose l'équilibre de Henry atteint, la concentration à la surface des gouttes,  $c_s$ , peut alors s'exprimer en fonction de la concentration dans les gouttes  $c_{aq}$  :

$$W_p = 6 \frac{\omega_{L,p} D_g}{D_d^2} Sh \left( c_\infty - \frac{c_{aq}}{HRT} \right) \quad (1.116)$$

$H$  étant la constante de Henry du gaz considéré (en  $\text{M.atm}^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits (en  $\text{atm.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température de l'air (en  $\text{K}$ ).

On s'intéresse maintenant à l'établissement de l'expression du coefficient de lessivage pour un gaz non complètement soluble. L'objectif recherché est de ne plus faire intervenir la concentration en phase aqueuse, a priori dépendante de l'altitude  $z$  et du temps  $t$ , pour pouvoir exprimer simplement ce phénomène sous la formulation classique :

$$\frac{dc}{dt} = -\lambda_p c \quad (1.117)$$

Si l'on reconsidère l'équation (1.104) en supposant l'équilibre de Henry atteint, on peut écrire l'égalité suivante qui traduit le bilan de masse dans la goutte d'eau.

$$\frac{1}{6}\pi D_d^3 \frac{dc_{aq}(z,t)}{dt} = \pi D_d D_g Sh (c_\infty(z,t) - c_{aq}(z,t)) \quad (1.118)$$

On peut donc exprimer l'évolution de la concentration dans la phase aqueuse par :

$$\frac{dc_{aq}(z,t)}{dt} = \frac{6 D_g Sh}{D_d^2} (c_\infty(z,t) - c_{aq}(z,t)) \quad (1.119)$$

et en supposant la vitesse de chute  $U$  constante

$$\frac{dc_{aq}(z,t)}{dz} = \frac{6 D_g Sh}{D_d^2 U} (c_\infty(z,t) - c_{aq}(z,t)) \quad (1.120)$$

Si l'on suppose maintenant que la goutte ne change pas de taille au cours de sa chute, et que la concentration en phase gazeuse est homogène verticalement ( $c_\infty(z,t) = c_\infty(t)$ ) on peut alors intégrer l'équation (1.120) pour obtenir :

$$c_{aq}(z,t) = c_\infty(t) HRT - (c_\infty(t) HRT - c_{aq}(0,t)) \exp\left(-\frac{6 D_g Sh z}{D_d^2 U HRT}\right) \quad (1.121)$$

On remarque ici que  $z$  ne désigne pas l'altitude, mais la distance verticale parcourue par la goutte d'eau précipitante. Le taux de lessivage pour une goutte peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} W_{p,g}(t) &= \frac{1}{6}\pi D_d^3 U \frac{dc_{aq}(z,t)}{dz} \\ &= \frac{\pi D_d D_g Sh}{HRT} (c_\infty(t) HRT - c_{aq}(0,t)) \exp\left(-\frac{6 D_g Sh z}{D_d^2 U HRT}\right) \end{aligned} \quad (1.122)$$

En multipliant par la concentration en nombre de gouttes (équation (1.114)) on obtient le taux de lessivage global (en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) :

$$W_p = \frac{6\omega_{L,p}}{D_d^2} \frac{D_g Sh}{HRT} (c_\infty(t) HRT - c_{aq}(0,t)) \exp\left(-\frac{6 D_g Sh z}{D_d^2 U HRT}\right) \quad (1.123)$$

Enfin si l'on suppose que la concentration initiale dans la goutte,  $c_{aq}(0,t)$ , est négligeable par rapport à la concentration d'équilibre avec la phase gazeuse ( $c_{aq}(0,t) \ll c_\infty(t) HRT$ ) on retrouve l'expression du coefficient de lessivage analysé dans Sportisse et Du Bois [2002] :

$$\lambda_p(z) = \frac{6\omega_{L,p}}{D_d} \frac{D_g Sh}{D_d} \exp\left(-\frac{6 D_g Sh z}{D_d^2 U HRT}\right) \quad (1.124)$$

Ce coefficient est utilisé pour le lessivage des espèces en phase gazeuse par les précipitations dans POLAIR3D. Il est établi pour un gaz non complètement soluble, le facteur exponentiel traduisant la “charge” progressive des gouttes au cours de leur chute. Par contre la façon dont il est déterminé implique notamment une relative “propreté” de la goutte à l’origine (la concentration de polluant déjà présente dans la goutte au début de la chute doit être faible au regard de la concentration d’équilibre qu’elle atteindrait dans le milieu où elle évolue), ainsi qu’une certaine homogénéité verticale des concentrations en gaz lessivé. Les paramétrisations utilisées pour exprimer  $\omega_{L,p}$ ,  $D_d$  et  $U$  en fonction de l’intensité des précipitations sont exposées au paragraphe 3.3.

## Conclusion

Dans le cadre de l’architecture du modèle de chimie-transport POLAIR3D on dispose maintenant de deux schémas chimiques dédiés au mercure atmosphérique. Des représentations des processus de dépôt sec et humide basées sur des modélisations proposées dans la littérature ont également été développées pour l’évaluation des flux de déposition.

# Chapitre 2

## Simulations

### Résumé

*Dans ce chapitre sont exposées dans un premier temps les données utilisées pour réaliser des simulations avec l'ensemble de modélisation précédemment introduit. Les résultats obtenus sont par la suite confrontés aux observations de concentration dans l'air et de dépôt humide. Une comparaison qualitative avec un modèle de référence est finalement réalisée.*

### 2.1 Données du modèle

#### 2.1.1 Émissions

Les émissions de mercure sont dues à des sources anthropiques (ex : centrales électriques à charbon, incinérateurs de déchets, industrie chimique liée au chlore) mais aussi naturelles (ex : volcan, érosion des sols). Le mercure donne lieu également à un phénomène dit de ré-émission. Ces ré-émissions correspondent à la remise en circulation de mercure dans l'atmosphère (principalement sous forme gazeuse), suite à un dépôt, du fait de processus biochimiques dans le sol et les étendues d'eau. On notera que le terme de ré-émissions s'appliquera ici uniquement à du mercure d'origine anthropique, les ré-émissions naturelles étant confondues avec les émissions naturelles.

L'évaluation des émissions est incertaine aussi bien pour les masses émises que pour la spéciation chimique. Les données concernant les émissions naturelles sont peu nombreuses bien que celles-ci soient estimées comme étant comparables voire parfois supérieures aux émissions anthropiques. Les flux moyens sur l'Europe pour l'année 2001 sont ainsi évalués à  $10 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour ce qui est des émissions anthropiques,  $6 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour les émissions naturelles et  $2 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  sont attribuées aux ré-émissions. Ces chiffres sont issus des données fournies par le *MSC-E* en charge de l'élaboration des inventaires d'émissions des métaux lourds pour les pays de la région EMEP. Les flux imputables aux ré-émissions ne peuvent être calculés que de façon assez sommaire. Ils traduisent l'impact des pollutions et dépôts passés liés à l'activité humaine (ex : traitement aurifère).

## Distribution spatiale

La distribution spatiale des émissions est fournie par le *MSC-E* selon leur origine, naturelle, anthropique ou ré-émission. Les cadastres étant produits pour la grille de calcul EMEP basée sur une projection stéréographique et ayant une résolution spatiale plus fine que la grille latitude/longitude utilisée dans POLAIR3D il est nécessaire de les interpoler. Pour les sources anthropiques deux niveaux d'émissions sont distingués, un

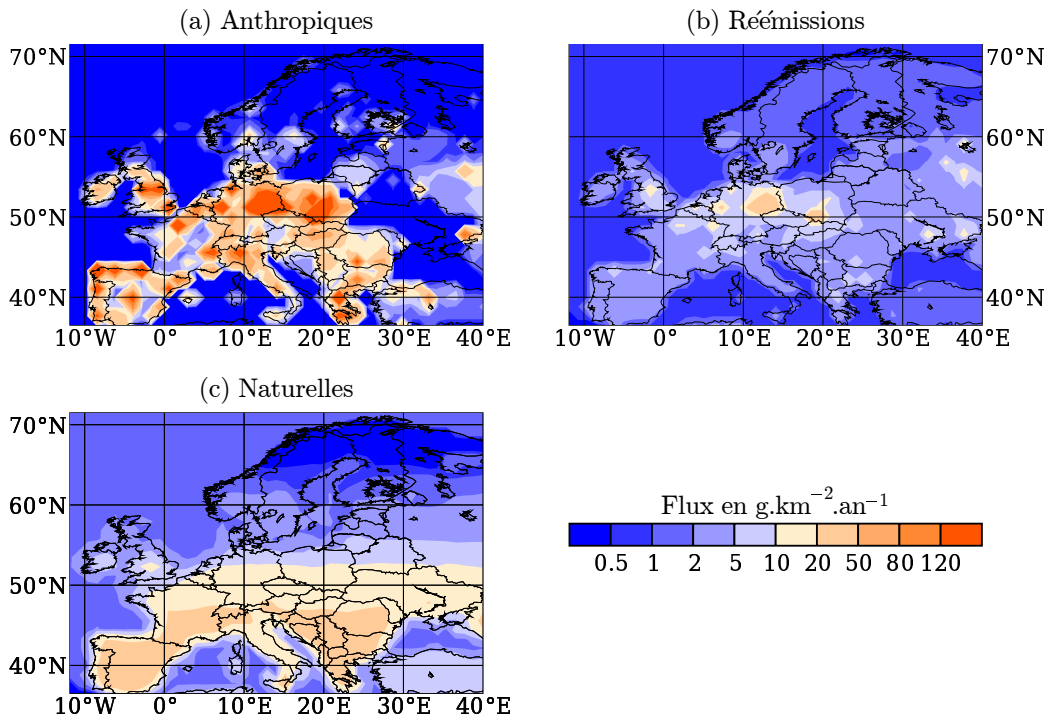


FIG. 2.1 – Distribution spatiale des émissions.

niveau bas ( $< 100$  m) et un niveau haut ( $> 100$ m). Dans le modèle la répartition se fait sur les deux premiers niveaux, chacun se voyant attribuer 50% des émissions. Les sources naturelles et les ré-émissions sont affectées au premier niveau.

## Distribution temporelle

La prise en compte des variations temporelles des émissions est rendue plus délicate par le manque d'informations disponibles à ce sujet. Pour les métaux lourds de manière générale, une variation sinusoïdale sur l'année est supposée pour les différentes sources (Ryaboshapko *et al.* [1999]), les maxima survenant en hiver ou en été selon les cas :

$$e = E + \epsilon E \sin(\omega t + \tau_0), \quad (2.1)$$

avec  $E$  l'émission moyenne sur l'année (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $\epsilon$  l'amplitude de la variation (en %),  $\omega = 2\pi/T$  où  $T$  est la période de un an (en s) et  $\tau_0$  le déphasage déterminant le maximum en hiver ( $\tau_0 = \frac{\pi}{2}$ ) ou en été ( $\tau_0 = -\frac{\pi}{2}$ ).

Pour les émissions liées à la combustion de fuel (ex : centrale électrique) une amplitude de 30% avec un maximum en hiver est envisagée, en relation avec les émissions de

dioxyde de soufre. Pour le secteur des transports on considère une amplitude de 15% avec un maximum en été analogue à celle observée pour les oxydes d'azote. Les autres sources (ex : usine métallurgique, incinération de déchets) sont supposées d'intensité uniforme tout au long de l'année.

Les valeurs données dans Ryaboshapko *et al.* [1999] pour le mercure conduisent à appliquer une amplitude de 11% pour le mercure avec un maximum en hiver (tableau 2.1).

TAB. 2.1 – Variation temporelle des émissions de mercure (2.1)

Type de source	Amplitude (%) - Maximum - Pondération (%)		
Combustion de fuel	30	- hiver	35
	$a = 0,35 E (1 + 0,30 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}))$		
Transport	15	- été	0
	$b = 0,0 E (1 + 0,15 \sin(\omega t - \frac{\pi}{2}))$		
Autres sources	0	/	65
	$c = 0,65 E$		
Émissions résultantes	$e = a + b + c \simeq E + 0,11 E \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$		

### Spéciation chimique

La spéciation chimique n'est connue que pour certaines catégories de sources alors que les comportements physiques et chimiques des espèces sont considérablement différents. La spéciation utilisée dans le modèle est celle proposée par le *MSC-E* qui distingue les trois formes suivantes : le mercure gazeux élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ), le mercure gazeux di-valent ( $\text{Hg}^{\text{II}}$ ) et le mercure particulaire ( $\text{Hg}^{\text{P}}$ ).

Les sources naturelles et le phénomène de ré-émission produisent principalement du  $\text{Hg}^0$  qui en représente 90%, les 10% restant sont constitués de  $\text{Hg}^{\text{P}}$ .

Les sources anthropiques émettent les trois formes de mercure, mais la spéciation chimique peut varier fortement selon les processus générateurs et les systèmes de réduction d'émission éventuellement mis en place (épuration des effluents gazeux, substitution des polluants mis en cause par des produits moins toxiques, optimisation des processus de fabrication). Le tableau 2.2 donne quelques exemples de spéciation pour différents types de source, ces valeurs sont toutefois indicatives et les incertitudes sont ici également importantes. Dans le modèle les émissions anthropiques attribuées à la forme  $\text{Hg}^{\text{II}}$  sont distribuées à parts égales entre les différentes espèces gazeuses oxydées  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$  et  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .

TAB. 2.2 – Spéciation du mercure pour les sources anthropiques (Ryaboshapko *et al.* [1998])

Type de source	$\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^{\text{II}}$	$\text{Hg}^{\text{P}}$
combustion de charbon	50	30	20
production de chlore et d'alcali	50-90	10-50	0
brûlage des minerais de sulfure métallique	80-90	0	10-20
combustion de pyrite	100	0	0
incinération d'ordure	20	60	20

Spatialement la spéciation est effectuée avec les chiffres utilisés par le *MSC-E* d’après Axenfeld *et al.* [1991] et varie selon les pays (tableau 2.3).

TAB. 2.3 – Spéciation des émissions de mercure selon les pays émetteurs.

pays	répartition (en %)			pays	répartition (en %)		
	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>II</sup>	Hg <sub>p</sub>		Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>II</sup>	Hg <sub>p</sub>
Albanie	50	30	20	Lettonie	51	29	20
Autriche	58	25	17	Lituanie	51	29	20
Biélorussie	51	29	20	Pays-Bas	36	47	17
Belgique	60	25	15	Norvège	69	23	8
Bosnie-Herzégovine	56	27	17	Pologne	52	29	19
Bulgarie	55	27	18	Portugal	63	30	7
Croatie	56	27	17	Moldavie	51	29	20
Chypre	51	29	20	Roumanie	50	30	20
Tchéquie	52	30	18	Russie	51	29	20
Danemark	44	40	16	Slovaquie	52	30	18
Estonie	51	29	20	Slovénie	56	27	17
Finlande	74	18	8	Espagne	64	26	10
France	51	30	19	Suède	74	19	7
Georgie	51	29	20	Suisse	55	27	18
Allemagne	60	31	9	Macédoine	56	27	17
Grèce	51	29	20	Turquie	51	29	20
Hongrie	52	29	19	Ukraine	51	29	20
Irlande	50	30	20	Serbie et Montenegro	56	27	17
Italie	62	29	9	Luxembourg	51	29	20
Royaume-Uni	52	34	14				

### 2.1.2 Conditions aux limites et initiales

Les conditions aux limites que l’on utilise en première approche sont celles préconisées par le *MSC-E* avant la mise en place de leur modèle hémisphérique. Soit pour Hg<sup>0</sup>, 1,75 ng.m<sup>-3</sup> à l’ouest, 1,7 ng.m<sup>-3</sup> à l’est, 1,5 ng.m<sup>-3</sup> au sud et 1,42 ng.m<sup>-3</sup> au nord. On rajoute à celles-ci une condition de plafond de 1,6 ng.m<sup>-3</sup>. Le mercure élémentaire gazeux étant mélangé de façon relativement homogène dans l’atmosphère on ne considère pas de profil vertical pour les conditions aux limites (Banic *et al.* [2003] et Ebinghaus et Slemr [2000]). Des conditions d’air “propre” sont par contre attribuées ici aux autres espèces du mercure.

Ces conditions aux bords sont a priori assez grossières, d’autant plus si l’on considère leur importance probable du fait de la durée de vie du mercure élémentaire. Une possibilité pour affiner celles-ci serait d’utiliser des champs de concentrations issus d’une modélisation à l’échelle globale ou hémisphérique. La forte dépendance des concentrations dans l’air aux conditions aux limites motive le travail de modélisation inverse présenté au chapitre 7 dans lequel ce genre de solution est examinée.

Les concentrations initiales sont considérées comme homogènes et fixées à la valeur 1,5 ng.m<sup>-3</sup> pour Hg<sup>0</sup> et nulles pour les autres espèces. La faible sensibilité du modèle aux conditions initiales sera discutée quantitativement au chapitre 6.

### 2.1.3 Autres données

#### Données météorologiques

Les champs de données météorologiques proviennent du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT). Ils sont donnés avec une résolution horizontale latitude/longitude de  $0,36^\circ \times 0,36^\circ$  et sur 60 niveaux verticaux hybrides (hauteur relative-pression, dits “ $\sigma - p$ ”). La résolution temporelle est de 3 h. Ils sont calculés à partir de prévisions sur 12 h initialisées avec des champs analysés. Ces champs sont interpolés sur la grille horizontale et verticale du modèle, le pas temporel étant conservé.

#### Données de sol

Les données d’occupation de sol (LUC) sont issues du Service Météorologique des Pays-Bas, le *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu* (RIVM). 9 types de sol différents sont définis. Pour chaque cellule du domaine l’information fournie est le pourcentage de la surface occupée par LUC. À chaque type de LUC est associé un jeu de valeurs pour les paramètres (voir tableau 2.4) utilisés dans le modèle de dépôt sec.



TAB. 2.4 – Paramètres variant avec le type de sol et la saison,  $z_0$  est donné en m,  $r_{sol}^{SO_2}$  et  $r_{sol}^{O_3}$  en  $s.m^{-1}$ . Paramètres variants avec le type de sol uniquement,  $b$  est donné en  $W.m^{-2}$ ,  $r_{st,min}$  en  $s.m^{-1}$ ,  $T_0$ ,  $T_{min}$  et  $T_{max}$  en  $^{\circ}C$ . Les valeurs de la saison “neige” sont utilisées lorsque la couverture neigeuse dépasse 1 cm. Ces valeurs des paramètres sont basées sur celles proposées dans Baer et Nester [1992].

$z_0$	forêt	forêt	terre	culture	prairie	lac	zone	sol
$LAI$	caduque	persistante	arable	permanente		mer	urbaine	détrempé
$r_{sol}^{SO_2}$	LUC 1	LUC 2	LUC 3	LUC 4	LUC 5	LUC 6-9	LUC 7	LUC 8
$r_{sol}^{O_3}$								
	2	2	0,005	0,2	0,03	0,0001	2	0,01
Hiver	1	4	0	0,5	0,5	0	0,5	0
(Nov.,Dec.	500	500	1000	150	350	10	400	10
Jan.,Fev.)	200	200	400	150	200	2000	300	1000
	2	2	0,005	0,2	0,03	0,0001	2	0,02
Printemps	4	5	3	3,5	3	0	0	3
(Mar.,Avr.)	500	500	150	150	350	10	500	10
	200	200	150	150	200	2000	300	1000
	2	2	0,1	0,2	0,03	0,0001	2	0,02
Été	6	6	6	6	4	0	0	6
(Mai,Jun	500	500	150	150	350	10	400	10
Jui.,Août)	200	200	150	150	200	2000	300	800
	2	2	0,1	0,2	0,03	0,0001	2	0,01
Automne	3	5	3	3	2,5	0	0	3
(Sep.,Oct.)	500	500	200	200	350	10	400	10
	200	200	150	150	200	2000	300	800
	2	2	0,0001	0,001	0,001	0,0001	2	0,001
neige	0	0	0	0	0	0	0	0
	100	100	1000	100	100	10	100	100
	3500	3500	400	3500	3500	2000	600	3500
$b$	25	25	40	40	40	$\infty$	$\infty$	40
$r_{st,min}$	350	400	150	150	120	$\infty$	$\infty$	120
$T_0$	15	15	25	25	25	1	1	25
$T_{min}$	0	0	5	5	5	0	0	5
$T_{max}$	40	40	45	45	45	0	0	45

## 2.2 Validation

### 2.2.1 Comparaisons aux mesures

Les mesures utilisées pour la validation du modèle sont mises à disposition par le *Chemical Coordinating Center* (EMEP) et concernent l'année 2001. Quatre stations sont disponibles pour les comparaisons de concentrations dans l'air et sept pour les comparaisons de concentrations dans les précipitations, ce sont celles utilisées dans Ilyin *et al.* [2003] qui sont incluses dans le domaine de simulation. Trois autres stations ont été écartées pour cette comparaison en raison de dysfonctionnements des instruments de mesure, Knokke (BE04), Valentia Observatory (IE01) et Pallas (FI96G).

On notera que le nombre de stations pour effectuer une validation complète du modèle est insuffisant, de plus leur répartition géographique n'est pas satisfaisante puisqu'elles concernent essentiellement l'Europe du nord. Les indicateurs statistiques utilisés lors des comparaisons sont définis dans l'Annexe A.

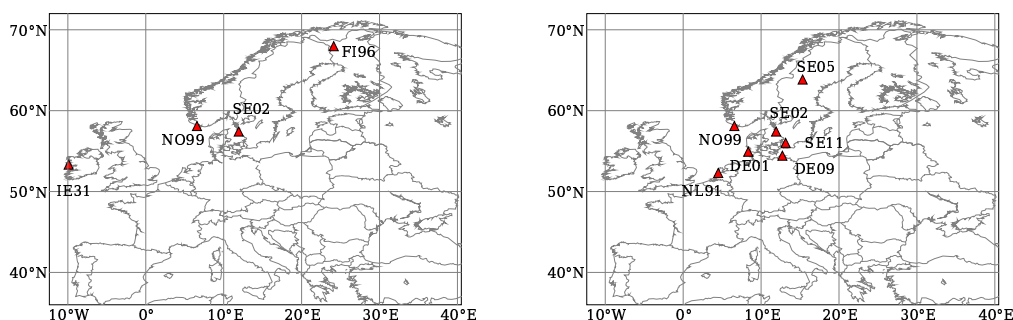


FIG. 2.2 – Localisation des stations de mesures de concentrations dans l'air (gauche) et dans les précipitations (droite).

### Mesures de concentrations dans l'air

La figure 2.3 montre les comparaisons aux mesures des valeurs de concentrations obtenues avec les deux modèles chimiques au premier niveau (0 – 31 m). Le modèle complété (en rouge) surestime les mesures malgré une légère amélioration par rapport à celui de Petersen (en vert). Ce résultat est dû à une meilleure prise en compte des espèces oxydées du mercure par le nouveau modèle. Une partie des émissions qui étaient attribuées au mercure élémentaire avec le premier modèle est maintenant reportée sur les espèces oxydées. À ceci se rajoute le fait que les espèces oxydées gazeuses sont à l'origine d'un flux de dépôt appréciable dans le modèle complété qui ne peut être reproduit dans celui de Petersen.

Les différences entre les deux modèles sont plus importantes pour les stations situées plus près du centre du domaine, NO99 et SE02, que pour celles à proximité de sa bordure, IE31 et FI96. Cela peut s'expliquer par la distance les séparant des principales zones d'émissions (voir figure 2.1), les conséquences de la spéciation des émissions étant plus importantes dans ces zones.

Les valeurs obtenues avec les deux modèles sont proches des valeurs des mesures, le biais fractionnel moyen pour chacune des quatre stations, restant inférieur à 20% dans

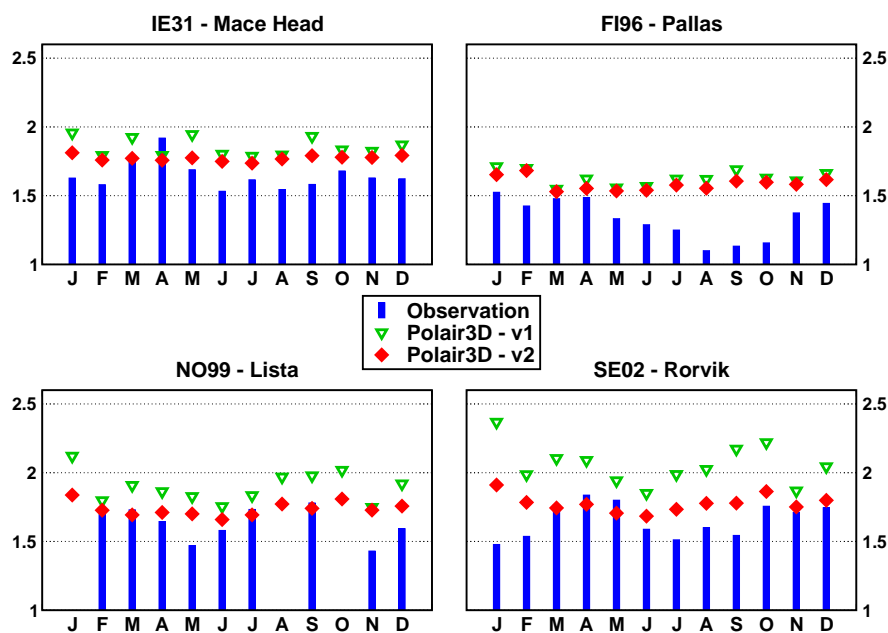


FIG. 2.3 – Comparaison mesure/modèle des concentrations mensuelles moyennes de mercure gazeux ( $\text{Hg}^0 + \text{HgO} + \text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{OH})_2$ ) pour l'année 2001 (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

les deux cas (voir tableau 2.5), l'incertitude sur les mesures étant estimée à 10% (Ryaboshapko *et al.* [2003]). Au vu des coefficients de corrélation on ne peut pas conclure que le modèle rende convenablement compte des évolutions temporelles (tableau 2.5), l'exercice n'étant pas facilité par la faible dispersion des observations. Une raison potentielle à cette divergence est la constitution des champs de concentrations forcées. Seul l'ozone a une évolution temporelle à l'échelle du mois, les autres espèces étant fixes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  et suie) ou suivant un cycle diurne ( $\text{Cl}_2$  et  $\text{OH}^\cdot$ ) mais pas saisonnier. Des difficultés similaires sont rencontrées pour d'autres modèles quelles que soient les échelles de temps considérées (Ryaboshapko *et al.* [2003] et Ryaboshapko *et al.* [2004]).

La variabilité des valeurs obtenues est plus forte pour les stations centrales : ce résultat met en évidence l'impact des conditions aux limites imposées au modèle. Ces conditions sont fixes en temps, cela explique également le comportement "rigide" du modèle.

TAB. 2.5 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les concentrations dans l'air de mercure. Les concentrations, les observations et le biais moyen sont exprimés en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , le biais fractionnel et l'erreur fractionnelle absolue en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe A.

	modèle de Petersen				modèle complété			
	IE31	FI96	NO99	SE02	IE31	FI96	NO99	SE02
observation	1,65	1,33	1,63	1,67	1,65	1,33	1,63	1,67
modèle	1,85	1,63	1,85	2,05	1,77	1,59	1,71	1,76
biais	-0,21	-0,30	-0,22	-0,40	-0,12	-0,25	-0,08	-0,11
FB	-12	-20	-13	-21	-7	-18	-5	-7
FE	13	20	13	21	9	18	7	9
corr.	-0,04	0,07	0,62	-0,17	0,03	0,2	0,04	-0,21

### Mesures de concentrations dans les précipitations

La figure 2.4 montre les comparaisons aux mesures des valeurs de concentrations dans les précipitations (exprimées en terme de flux de dépôt) obtenues avec le modèle complété. Les résultats issus du modèle de Petersen n'étant pas dans les mêmes ordres de grandeur (les flux de dépôt sont fortement sous-estimés), ils ne sont pas discutés. La non considération des espèces oxydées en phase gazeuse disqualifie ce modèle pour l'évaluation du flux de dépôt humide.

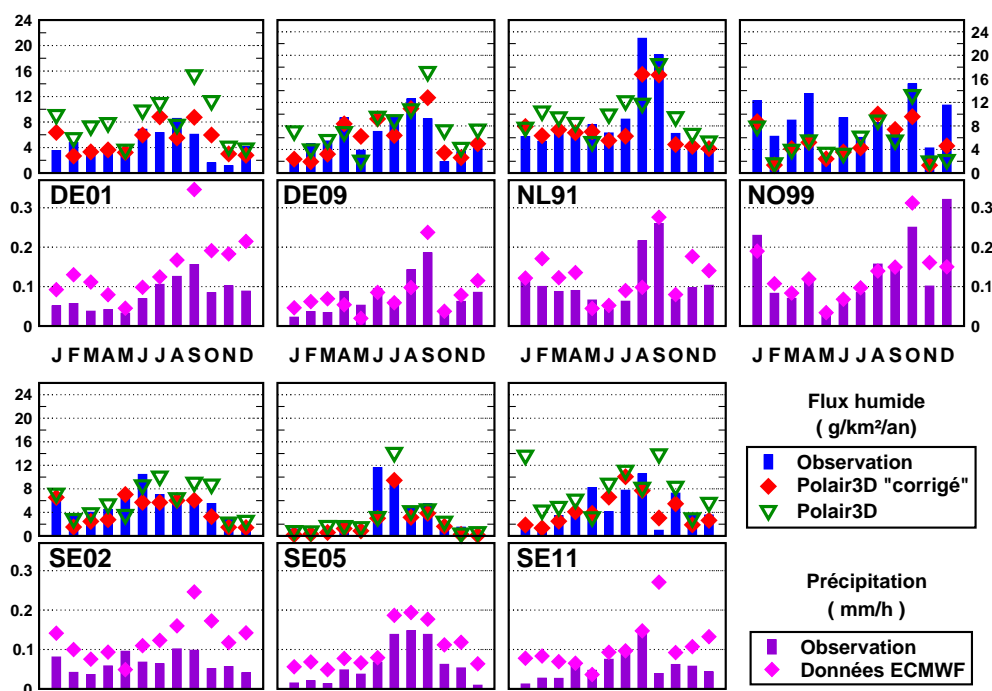


FIG. 2.4 – Comparaison des concentrations mensuelles moyennes de mercure dans les précipitations (somme de toutes les espèces) modélisées et observées (en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

Le modèle a tendance à surestimer les flux de dépôt humide, les biais sont plus importants que pour les concentrations dans l'air. Toutefois plus de 75% des moyennes mensuelles modélisées sont comprises dans un écart de 75% aux mesures et 55% dans un écart de 50%. Les corrélations sont par contre meilleures, le modèle rendant mieux compte des évolutions temporelles des flux de dépôt humide. Cela découle du fait que ces flux sont intrinsèquement liés aux champs de précipitations mais aussi probablement moins influencés par les conditions aux limites.

Lorsque l'on s'intéresse aux concentrations dans les précipitations, une des sources d'erreur les plus évidentes provient des différences entre les précipitations mesurées et les précipitations fournies comme donnée météorologique en entrée du modèle. En l'occurrence les données de précipitations utilisées surestiment les mesures (tableau 2.6).

Une "correction" traditionnellement apportée aux flux modélisés consiste à "remplacer" les pluies des données d'entrée du modèle par les pluies observées. On obtient simplement les valeurs du modèle corrigé par la formulation suivante :

$$\text{modèle corrigé} = \frac{\text{précipitations observées}}{\text{précipitations modèle}} \times \text{modèle}$$

TAB. 2.6 – Statistiques des comparaisons de précipitations modèle/précipitations mesurées. Le biais fractionnel est exprimé en %.

	DE01	DE09	NL91	NO99	SE02	SE05	SE11
FB précipitations	-0,46	-0,28	-0,25	-0,05	-0,39	-0,62	-0,57
corr. précipitations	0,92	0,87	0,82	0,73	0,25	0,95	0,38

Cette correction sous-entend une certaine relation de linéarité entre le flux de dépôt humide et les précipitations, ce qui ne peut être le cas qu’avec des mesures moyennées en temps sur une période assez longue. Dans tous les cas la portée d’une telle manipulation reste relative, puisque l’on ne peut l’effectuer que pour les sites de mesure et que c’est une correction a posteriori qui ne permet pas une rectification dynamique du modèle.

TAB. 2.7 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les flux humides de mercure. Le flux moyen et le biais sont exprimés en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ , le biais fractionnel et l’erreur fractionnelle absolue en %.

	DE01	DE09	NL91	NO99	SE02	SE05	SE11
observation	4,4	6,2	9,1	8,9	5,4	3,6	4,7
modèle	8,1	7,7	9,7	5,4	6,0	3,1	7,7
biais	-3,7	-1,5	-0,62	3,5	-0,53	0,52	-3,0
FB	-58	-22	-16	52	-7	20	-47
FE	61	43	34	57	29	37	68
corr.	0,36	0,59	0,72	0,59	0,69	0,66	-0,16
modèle “corrigé”	5,0	6,0	7,9	5,2	4,2	2,1	4,2
biais	-0,58	0,13	1,2	3,6	1,2	1,5	0,4
FB	-15	5	10	58	31	79	4
FE	42	35	18	61	33	81	41
corr.	0,48	0,80	0,97	0,64	0,80	0,75	0,74

Les biais sont globalement améliorés après la correction, plus de 85% des moyennes mensuelles modélisées sont comprises dans un écart de 75% aux mesures et plus de 70% dans un écart de 50%. Pour toutes les stations la corrélation est également accrue par la correction, cela se faisant parfois au dépend du biais.

Une autre cause pouvant expliquer des différences entre les concentrations dans les précipitations et les observations est la dégradation de la mesure de dépôt humide par le dépôt sec. Les stations utilisées ici sont de deux types différents : les trois premières (DE01, DE09, NL91) sont équipées de détecteurs qui leur permettent de ne se déclencher qu’en cas de précipitations alors que les quatre suivantes (NO99, SE02, SE05, SE11) effectuent des mesures en continu. Ce sont les stations du deuxième type qui sont sujettes à des perturbations liées au dépôt sec, celles-ci restent toutefois difficiles à évaluer. Les stations du réseau EMEP sont censées être contrôlées afin d’éviter ce genre de désagréments, qui peuvent notamment être limités grâce à une fréquence d’échantillonnage plus grande que pour les stations équipées de déclencheur.

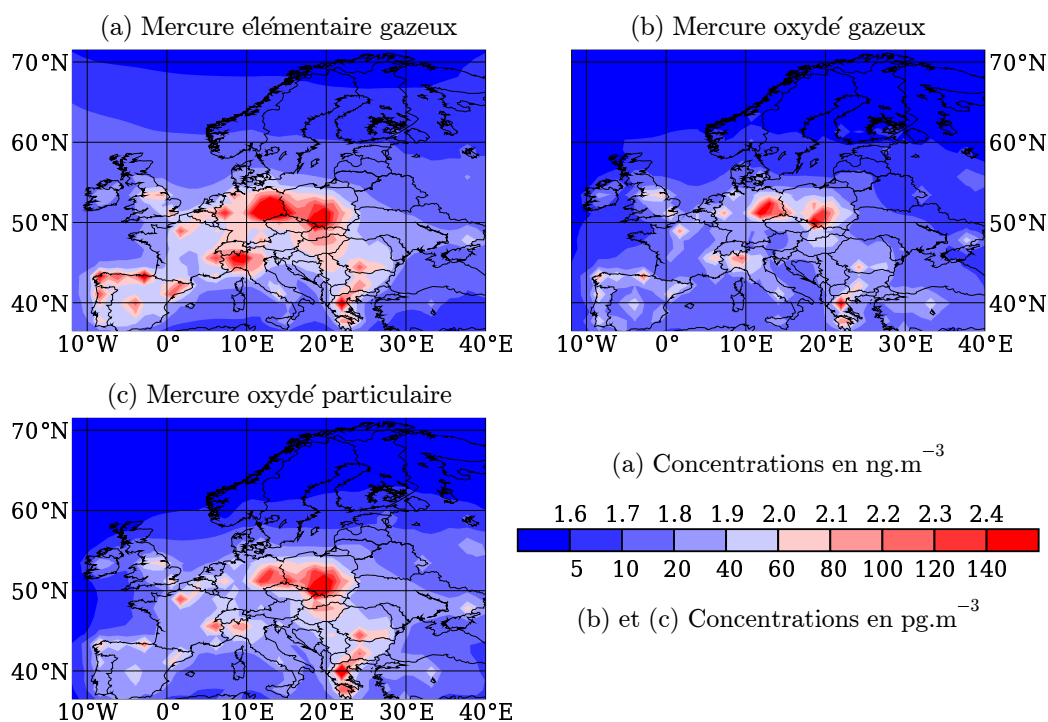


FIG. 2.5 – Distribution spatiale des concentrations annuelles moyennes au premier niveau du modèle pour l'année 2001.

## 2.2.2 Distribution spatiale des champs

### Concentrations dans l'air

Les champs de concentrations annuelles moyennes au premier niveau illustrés sur la figure 2.5 font naturellement ressortir les principales zones d'émissions. L'apport de celles-ci dans le domaine se superpose à un niveau de fond à relier aux conditions aux bords. Ces résultats sont conformes à l'idée que la majeure partie du mercure dans l'atmosphère se retrouve sous forme de mercure élémentaire gazeux. On constate également que les gradients de concentration pour les espèces oxydées et particulaires sont plus forts, ce qui est cohérent avec les différences de durée de vie dans l'atmosphère.

Le manque de mesures sur le long terme pour les espèces oxydées gazeuses et le mercure particulaire ne permet pas de valider quantitativement les concentrations modélisées. Qualitativement celles-ci représentent quelques pour cent des concentrations en mercure gazeux total ce qui correspond aux ordres de grandeur attendus. Les mesures de mercure particulaire et de mercure gazeux oxydé présentées dans Wängberg *et al.* [2003] pour des stations du nord de l'Europe confirment cela. Par ailleurs, les résultats obtenus semblent compatibles avec celles-ci.

### Flux de dépôt

Les champs de dépôt annuel moyen illustrés sur la figure 2.5 permettent d'appréhender les parts relatives du dépôt humide (a) et du dépôt sec (b) dans le flux de dépôt total. Le flux sec est nettement dominant à proximité des zones principales d'émissions,

concentration		minimum	moyenne	maximum
mercure gazeux total	(en $\text{ng.m}^{-3}$ )	1,5	1,8	2,9
mercure gazeux oxydé	(en $\text{pg.m}^{-3}$ )	0,75	16	170
mercure particulaire	(en $\text{pg.m}^{-3}$ )	1,0	23	280

TAB. 2.8 – Échelle de variation spatiale des concentrations dans l'air pour l'année 2001.

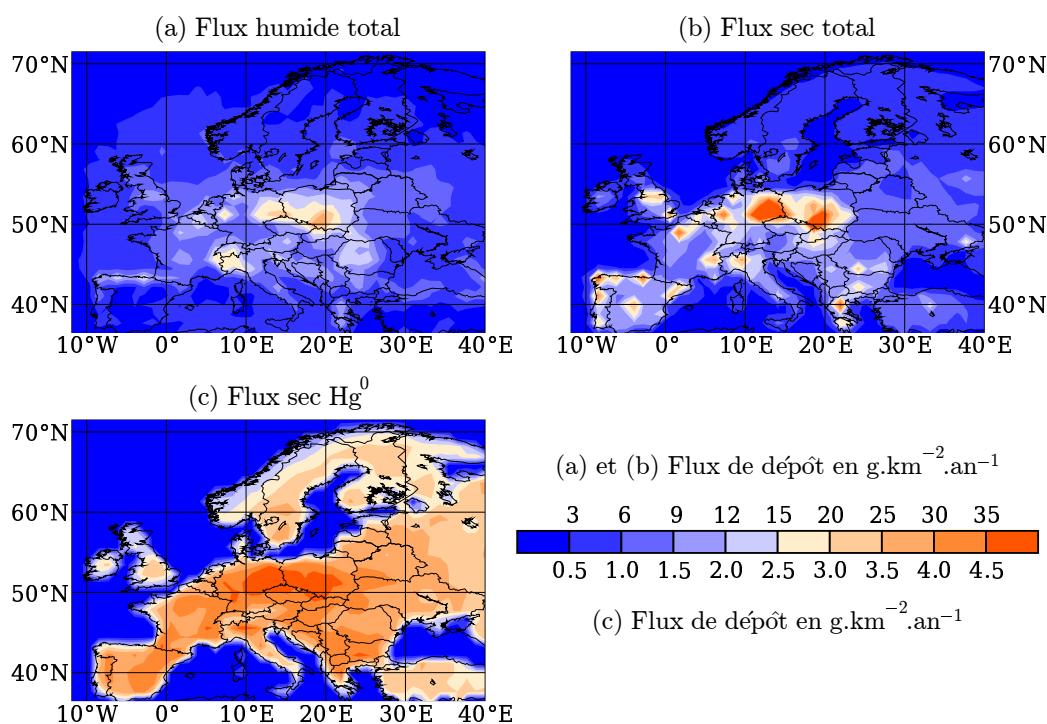


FIG. 2.6 – Distribution spatiale des flux de dépôt annuels moyens pour l'année 2001.

il devient comparable puis inférieur au flux humide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celles-ci.

Les valeurs modélisées moyennes de dépôt sec sont comparables aux mesures annuelles présentées dans Sakata et Marumoto [2005]. Dans ce travail le dépôt humide mesuré est plus fort que le dépôt sec (en moyenne un coefficient 1,6 relie les deux), mais ce résultat est probablement attribuable en bonne partie à l'abondance des précipitations.

Le flux sec de mercure élémentaire obtenu avec le modèle de dépôt présenté au chapitre 1 ne constitue qu'une faible portion du dépôt total près des zones d'émissions (sans pour autant être négligeable), cependant il peut en représenter une part considérable dans certaines zones éloignées (nord de la Scandinavie, Turquie). Le flux humide de mercure élémentaire est par contre lui négligeable. Ce résultat est donc conforme à l'idée que la majeure partie du mercure déposé l'est sous forme oxydée ou particulaire. Ici aussi les gradients sont plus marqués pour ces espèces que pour le mercure élémentaire (à l'exception des lignes de côte pour  $\text{Hg}^0$ , sa faible solubilité limitant fortement le dépôt en mer).

		minimum	moyenne	maximum
dépôt humide total	(en g.km <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	0,56	5,7	27
dépôt sec total	(en g.km <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	0,21	6,1	63
dépôt sec de Hg <sup>0</sup>	(en g.km <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	2,2.10 <sup>-3</sup>	2,2	5,8

TAB. 2.9 – Échelle de variation spatiale des flux de dépôt pour l'année 2001.

## 2.3 Comparaisons de modèles

### 2.3.1 POLAIR3D vs POLAIR3D+RACM

L'utilisation de champs de forçage générés par POLAIR3D avec le mécanisme chimique RACM (Stockwell *et al.* [1997]) pourrait pallier le manque de variabilité temporelle constaté. Afin de vérifier cette hypothèse, une simulation utilisant ce mécanisme a été réalisée sur le domaine utilisé pour le mercure. Celle-ci permet d'obtenir des champs de concentrations tridimensionnels pour O<sub>3</sub>, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Les statistiques obtenues pour les concentrations dans l'air et les flux de dépôt humide calculés avec les champs de concentrations forcées issues du mécanisme RACM sont données respectivement dans les tableaux 2.10 et 2.11.

#### Concentrations dans l'air

TAB. 2.10 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les concentrations dans l'air de mercure en utilisant le mécanisme chimique RACM pour la détermination des champs de concentrations forcées. Les concentrations, les observations et le biais moyen sont exprimés en ng.m<sup>-3</sup>, le biais fractionnel et l'erreur fractionnelle absolue en %.

	IE31	FI96	NO99	SE02
observation	1,65	1,33	1,63	1,67
concentration	1,77	1,58	1,70	1,76
biais	-0,12	-0,25	-0,07	-11
FB	-7	-18	-5	-7
FE	9	18	7	8
corr.	0,26	-0,01	0,03	-0,13

Pour les concentrations dans l'air, l'utilisation de champs forcés générés par le modèle RACM n'apporte aucune modification notable. Les résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus précédemment, les corrélations restent non significatives. Cela laisse penser que ce ne sont pas les concentrations des oxydants du mercure qui gouvernent son évolution temporelle à l'échelle mensuelle dans le modèle. Ne disposant pas de mesures sur le long terme pour les espèces oxydées et particulaires, il est impossible d'évaluer l'effet, probablement plus important, occasionné sur ces dernières.

#### Concentrations dans les précipitations

Si l'impact de ces champs sur les concentrations dans l'air de mercure reste anecdotique, il n'en va pas tout à fait de même avec les flux de dépôt humide. Une légère amélioration des corrélations (avant correction par les précipitations) est constatée, mais elle se fait au dépend du biais. L'emploi de concentrations modélisées conduit le



modèle à surestimer globalement encore un peu plus les concentrations dans les précipitations. Seulement 60% des valeurs de dépôts mensuels modélisées sont comprises dans un écart aux mesures inférieur à 75% et tout juste 50% dans un écart inférieur à 50%. Ces chiffres remontent respectivement à 80% et 65% après correction par les précipitations, mais dans ce cas l'amélioration apportée aux corrélations disparaît.

Si les résultats obtenus en utilisant des champs de concentrations forcées ne paraissent pas probants a priori, il n'en reste pas moins qu'ils introduisent une meilleure variabilité saisonnière, leur utilisation reste donc préférable.

TAB. 2.11 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les flux humides de mercure en utilisant le mécanisme chimique RACM pour la détermination des champs de concentrations forcées. Le flux moyen et le biais sont exprimés en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ , le biais fractionnel et l'erreur fractionnelle absolue en %.

	DE01	DE09	NL91	NO99	SE02	SE05	SE11
observation	4,4	6,2	9,1	8,9	5,4	3,6	4,7
modèle	10	9,4	11	6,8	7,6	3,5	9,3
biais	-5,6	-3,3	-2,6	-2,1	-2,1	-0,1	4,6
FB	-71	-35	-28	37	22	15	60
FE	74	48	33	66	39	38	72
corr.	0,60	0,75	0,78	0,36	0,72	0,68	0,18
modèle "corrigé"	6,4	7,9	9,6	6,5	5,4	2,4	5,7
biais	-1,9	-1,7	-0,5	2,4	0,01	1,2	1,0
FB	-30	-9	-3	42	16	73	-8
FE	53	45	11	63	39	77	47
corr.	0,63	0,82	0,99	0,38	0,80	0,76	0,72

### 2.3.2 POLAIR3D vs MSC-E/HM

En l'absence de données de mesures suffisantes pour une validation complète, une comparaison avec un autre modèle peut apporter quelques informations supplémentaires. Celui développé par le *MSC-E* (Travnikov et Ilyin [2005]) a été évalué avec des données de mesure couvrant plusieurs années (Ilyin et Travnikov [2005]). Les résultats positifs de cette évaluation laissent penser qu'il constitue un point de repère acceptable pour le modèle développé dans cette thèse.

Les divergences dans la formulation des modèles sont nombreuses mais toutes n'ont pas forcément des conséquences profondes. On se contente de mentionner ici celles qui semblent les plus pertinentes pour la comparaison. La première réside dans l'utilisation par le *MSC-E* d'un modèle hémisphérique pour générer les conditions aux limites de leur modèle régional. La deuxième concerne le traitement de la chimie qui est passablement simplifié dans le modèle EMEP. Enfin le lessivage par les précipitations est traité avec des paramétrisations utilisant des coefficients empiriques. La comparaison reste donc assez qualitative et se limite aux moyennes annuelles des concentrations de mercure total gazeux et des flux de dépôt total afin d'évaluer les ordres de grandeur des résultats obtenus avec POLAIR3D.

Pour les besoins de la comparaison les résultats du modèle MSC-E/HM sont interpolés sur la grille de calcul employée pour les simulations précédentes. On note de plus

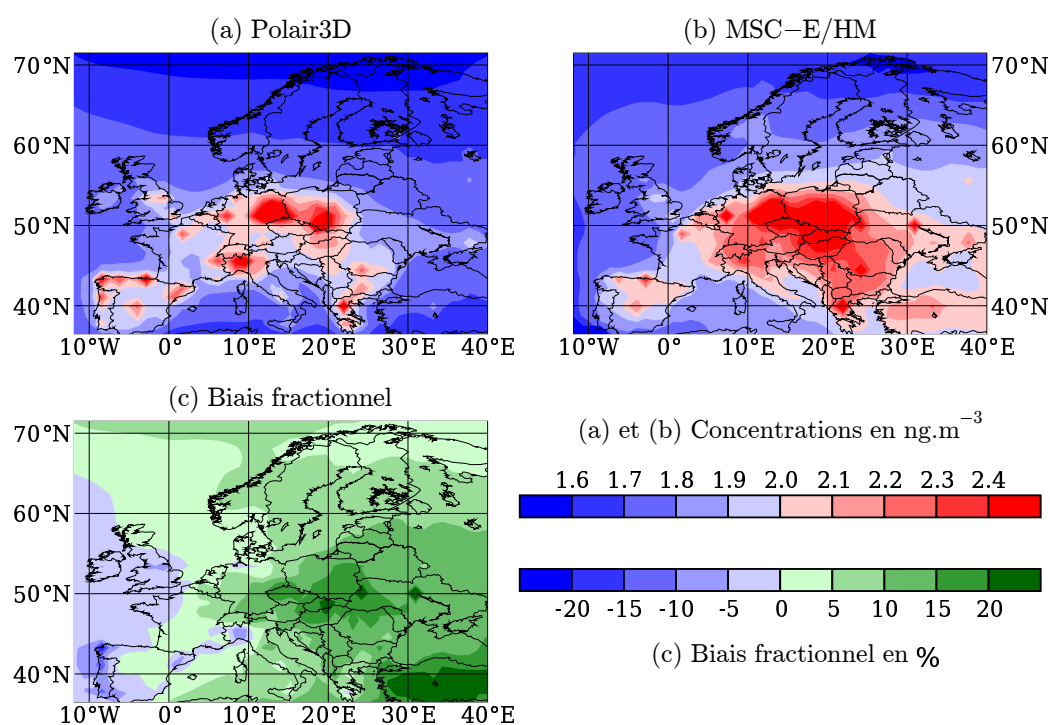


FIG. 2.7 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations en mercure gazeux total pour l’année 2001, le modèle MSC-E/HM servant de référence.

que les résultats modèle MSC-E/HM correspondent à une simulation effectuée sans la paramétrisation des MDE décrite dans Travnikov et Ryaboshapko [2002], qui conduit à une surestimation des flux de dépôt au nord de la Scandinavie. Le domaine régional du MSC-E/HM inclut celui servant pour les simulations réalisées avec POLAIR3D à l’exception de l’extrême angle sud-ouest.

Pour les deux types de champs considérés, les résultats sont assez similaires, bien que les disparités soient plus marquées pour le flux de dépôt total. Pour les concentrations elles n’excèdent pas 20% sur plus de 95% du domaine. La corrélation de 0,75 montre que les deux modèles sont en accord sur la description des tendances spatiales pour le champ de concentrations annuelles. Pour le flux de dépôt les principales zones de déviation correspondent aux fortes zones d’émissions et aux bordures du domaine, où le modèle MSC-E/HM produit des flux plus importants. Toutefois ces divergences restent inférieures à 40% sur plus de 60% du domaine et 95% des valeurs obtenues avec POLAIR3D sont dans un intervalle d’un facteur 2 par rapport aux résultats du MSC-E. Les différences aux bords peuvent être facilement expliquées par les conditions aux limites d’air “propre” employées pour les espèces oxydées et particulaires avec POLAIR3D. La corrélation calculée pour les flux de dépôt est de 0,92 ce qui dénote ici encore d’une bonne concordance des deux modèles dans la description de la distribution spatiale.

## Conclusion

Les deux modèles de mercure ont été confrontés aux observations disponibles pour les concentrations dans l’air et les flux de dépôt humide. Les résultats de ces compa-

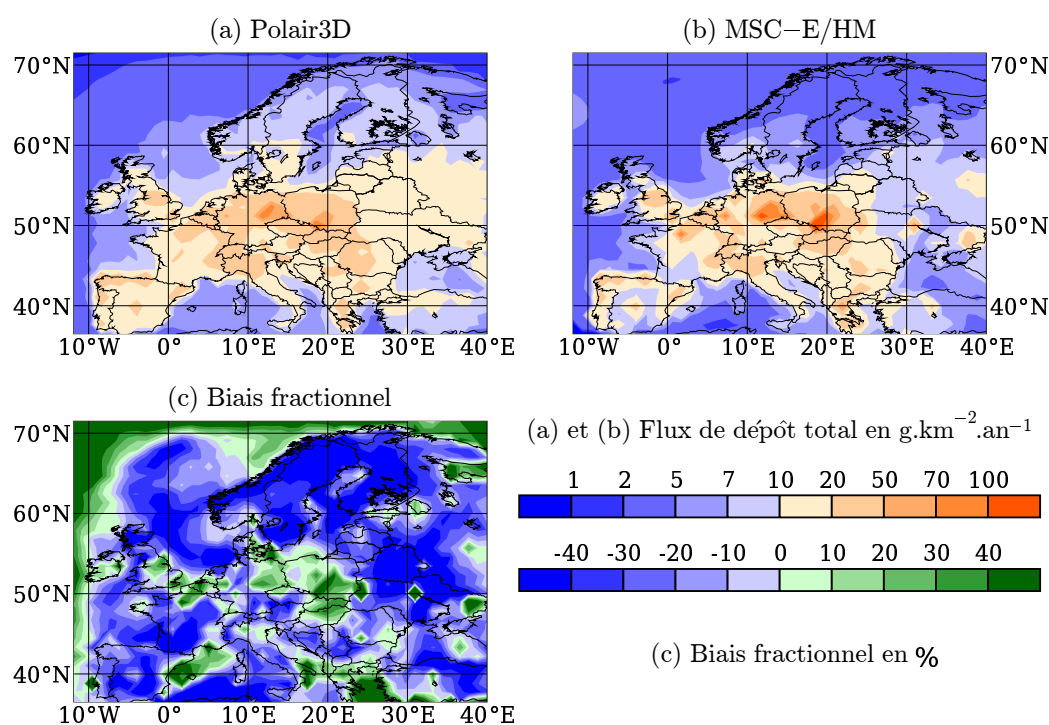


FIG. 2.8 – Comparaison des distributions spatiales des flux de dépôt annuels total pour l'année 2001, le modèle MSC-E/HM servant de référence.

raisons sont satisfaisants dans les deux cas pour ce qui est de l'évaluation des concentrations dans l'air de  $\text{Hg}^0$ . La variabilité temporelle paraît difficile à représenter, ce qui semble inhérent à cette problématique.

Le modèle complété se révèle capable d'estimer convenablement les flux de dépôt humide, la concordance en temps étant également appréciable. Celui de Petersen n'est par contre pas suffisamment réaliste pour représenter ces flux.

La comparaison avec un modèle de référence a permis de s'assurer du bon comportement du modèle complété sur toute l'étendue du domaine. Cependant il semble indispensable d'en étendre la validation sur plusieurs années pour conforter cette première impression. Les progrès des méthodes de mesures pour les espèces oxydées et particulaires (Landis *et al.* [2002]) laissent espérer de plus une possibilité d'évaluation plus complète à l'avenir.

Deuxième partie

Le plomb et le cadmium



## Chapitre 3

# Modélisation

*Dans la première partie de ce chapitre on s'intéresse à la modélisation de la distribution en taille des métaux lourds présents dans l'atmosphère. Différentes approches sont envisagées, de la simple utilisation d'un diamètre médian au recours à un modèle d'aérosol résolu en taille. Les paramétrisations permettant de quantifier les phénomènes de dépôt sec et humide pour les particules sont ensuite introduites. Elles se révèlent extrêmement sensibles aux diamètres des particules représentées.*

### 3.1 Représentation de la distribution en taille

Pour le plomb et le cadmium un certain nombre de modèles ont été développés et comparés à l'initiative du *MSC-E* (sept modèles pour le plomb, Sofiev *et al.* [1999] et quatre pour le cadmium Gusev *et al.* [2000]). La plupart proposent une représentation assez sommaire de la distribution en taille de la population de particules porteuses des métaux lourds. Cette démarche simplificatrice découle en fait du peu d'informations dont on dispose sur celle-ci, que ce soit pour les émissions ou les mesures.

#### 3.1.1 Représentation par un diamètre médian

Les modèles eulériens tridimensionnels HMET et MSC-E/HM développés respectivement par le *Norwegian Meteorological Institute (DNMI- Det Norske Meteorologiske Institutt)* et le *MSC-E* ont une approche similaire pour traiter les métaux lourds. Elle consiste à attribuer un diamètre médian et une densité à la population de particules métalliques suivie. Cela permet d'appliquer les modèles de flux de dépôts mis en place pour les particules.

La version initiale du modèle de transport pour le plomb et le cadmium et le modèle traitant le mercure particulaire suivent le principe évoqué ci-dessus en représentant les particules comme des populations d'aérosols mono-dispersées de taille fixée. Les diamètres médians en masse utilisés dans cette configuration sont  $0,55 \mu\text{m}$  pour le plomb,  $0,84 \mu\text{m}$  pour le cadmium et  $0,61 \mu\text{m}$  pour le mercure (Pirrone *et al.* [1995]). Une densité commune de  $1700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  basée sur celle du sulfate d'ammonium pur est choisie d'après Ruijgrok *et al.* [1997]. Une première limitation théorique de cette approche apparaît clairement. Quelle est la pertinence d'utiliser un diamètre représentatif de la distribution en masse sachant que d'après la compréhension que l'on en a, les phénomènes de dépôt des particules sont fortement influencés par leur taille ?

Une première “amélioration” de la description de la distribution en taille consiste simplement à multiplier le nombre de diamètres transportés. On répartit alors les différents apports dans le domaine de simulation (émissions, conditions aux limites et initiales) sur la gamme de diamètre choisie. Le manque d’informations sur la répartition possible des émissions dans les différentes classes de tailles devient ici limitant. Une étude bibliographique de mesure de distribution (tableau 3.1) permet d’apporter quelques éléments de réponse à ce problème.

Cette étude entérine l’idée que le plomb et le cadmium sont majoritairement associés aux particules fines ( $PM_{1,0}$ ) et ce quel que soit le type de mesure (concentration de fond ou site pollué). La résolution en diamètre des instruments de mesure ne permet pas toujours une analyse précise de la répartition en deçà du micro-mètre, cependant certaines de ses mesures laissent penser qu’une partie importante de la masse peut même être associée aux  $PM_{0,5}$ .

TAB. 3.1 – Synthèse bibliographique sur les mesures de distribution en taille de particules métalliques.  $PM_x$  désigne les particules de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à  $x \mu\text{m}$ .

classes de taille distinguées	situation	profil de distribution	référence
8 classes, séparation de 8 à $0,0625 \mu\text{m}$ .	Veszprém (Hongrie), ville de 60,000 habitants sans source industrielle locale.	Pour Pb, un mode large avec un maximum entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ . Pour Cd, deux modes avec des maxima entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ et entre $0,125$ et $0,0625 \mu\text{m}$ .	Molnár <i>et al.</i> [1995]
10 classes, séparation de $16 \mu\text{m}$ à $15 \text{nm}$ .	Vienne (Autriche) et périphérie, pas de source industrielle locale.	Au centre de Vienne pour Pb, distribution bi-modale avec des maxima vers $3 \mu\text{m}$ et $0,7 \mu\text{m}$ , 77% de la masse portée par des $PM_{1.0}$ . En périphérie pour Pb, distribution bi-modale avec des maxima vers $3 \mu\text{m}$ et $0,4 \mu\text{m}$ , 67% de la masse portée par des $PM_{1.0}$ .	Horvath <i>et al.</i> [1996]
5 classes, séparation de 4 à $0,25 \mu\text{m}$ (1996), 7 classes, séparation de 16 à $0,25 \mu\text{m}$ (1997).	Anvers (Belgique), activité portuaire importante.	80%(resp. 50%) de la masse de Pb portée par des $PM_{1.0}$ (resp. $PM_{0.5}$ ) en 1996. 75%(resp. 60%) portée par des $PM_{1.0}$ (resp. $PM_{0.5}$ ) en 1997.	Gysels et Van Grieken [1999]
12 classes, séparation de $19,5$ à $0,066 \mu\text{m}$	(a) Auchencorth (Écosse, périphérie d'Édimbourg), (b) Castlemorton et (c) Brownfields sites ruraux du centre de l'Angleterre.	(a) 90% de la masse de Pb et Cd portée par des $PM_{1.0}$ , (b) et (c) 70% de la masse de Pb et 80% de Cd portées par des $PM_{1.0}$ . Distribution uni-modale dans tous les cas, avec un diamètre médian en masse proche de $0,5 \mu\text{m}$ .	Allen <i>et al.</i> [2001]
9 classes, séparation de 11 à $0,43 \mu\text{m}$	Kanazawa (Japon), périphérie urbaine donnant sur la mer.	45% de la masse de Pb et 50% de celle de Cd portée par des $PM_{1.1}$ .	Wang <i>et al.</i> [2005]
6 classes, séparation de 6,7 à $0,8 \mu\text{m}$	Thessalonique (Grèce), bordure de route.	45 à 50% de la masse de Pb et 40 à 50% de celle de Cd portée par des $PM_{0.8}$ . Diamètre médian en masse de $0,96 \mu\text{m}$ pour Pb et $1,14 \mu\text{m}$ pour Cd.	Samara et Voutsas [2005]



### 3.1.2 Utilisation d'un modèle d'aérosol

Un choix plus complexe pour représenter la population de particules porteuses des métaux lourds est d'avoir recours à un modèle d'aérosol. Un tel modèle permet de prendre en compte l'évolution de la granulométrie et de la composition chimique des aérosols sous l'effet de divers phénomènes micro-physiques.

Deux approches peuvent être envisagées pour cette problématique. La première consiste à exprimer la distribution comme la somme de fonction de distribution de forme prédéterminée (généralement de type log-normale), on parle alors de modèle "modal". La deuxième repose sur une discrétisation de la distribution en un certain nombre de classes de taille, on parle ici de modèle résolu en taille. C'est à cette seconde possibilité que l'on s'intéresse par la suite.

Le développement du modèle SIREAM et son insertion dans le code de chimie-transport POLAIR3D ont été l'objet d'un travail de thèse (Debry [2004]). On se limite ici à rappeler les principaux processus physiques représentés. Pour cela on introduit d'une part une densité de concentration numérique  $m \mapsto n(m, \mathbf{x}, t)$  (en  $\#particule.m^{-3}.\mu g^{-1}$ ) qui désigne le nombre de particules de masse  $m$  (en  $\mu g$ ) par unité de volume (en  $m^3$ ) et d'autre part des densités de concentration en masse  $m \mapsto q_i(m, \mathbf{x}, t)$  (en  $\mu g.m^{-3}.\mu g^{-1}$ ) qui décrivent chacune la masse d'une espèce physico-chimique  $i$  par unité de volume portée par des particules de masse  $m$  (on note par la suite  $n_c$  le nombre d'espèces physico-chimiques considérées). Ces densités sont variables en temps et en espace et dépendent donc du lieu  $\mathbf{x}$  et de l'instant  $t$  auxquels on les considère.

Le transport de la densité numérique,  $n(m, \mathbf{x}, t)$ , est représenté par l'équation d'advection - diffusion - réaction suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, \mathbf{x}, t) = & \underbrace{-\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) n(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla n(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion turbulente}} \\ & + \underbrace{S(n(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{source}} - \underbrace{\alpha(n(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{dépôt}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Les termes d'advection par le vent et de diffusion turbulente sont analogues à ceux vus pour le transport des espèces gazeuses dans l'équation (1). Le terme "source" recouvre les phénomènes micro-physiques propres aux aérosols qui ne dépendent pas explicitement de la position spatiale, il est décrit comme suit :

$$\begin{aligned} S(n(m, \mathbf{x}, t)) = & \underbrace{\frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} \mathbf{K}_c(w, m-w) n(w, \mathbf{x}, t) n(m-w, \mathbf{x}, t) dw}_{\text{gain par coagulation}} \\ & - \underbrace{n(m, \mathbf{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} \mathbf{K}_c(m, w) n(w, \mathbf{x}, t) dw}_{\text{perte par coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0(m, \mathbf{x}, t) n(m, \mathbf{x}, t))}{\partial m}}_{\text{advection par condensation/évaporation}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Les termes de coagulation rendent compte de l'évolution de la distribution numérique sous l'effet de la formation d'agrégats entre aérosols. C'est la diffusion brownienne qui est le principal moteur de la coagulation pour les particules de taille inférieure à une dizaine de microns.

- Le terme de gain exprime l’apport de particules de masse  $m$  induit par l’agglomération de particules de masses inférieures quantifié par le noyau de coagulation  $\mathbf{K}_c$  (en  $m^3.s^{-1}.\#particule^{-1}$ ).  $m_0$  est la masse minimale d’une particule considérée dans le modèle, elle correspond au seuil de nucléation.
- Le terme de perte à l’inverse traduit la diminution du nombre de particules de masse  $m$  suite à leur incorporation dans des agrégats plus importants.
- L’advection par condensation/évaporation (on a ici un déplacement dans l’espace des tailles de particules) représente l’évolution de la masse d’une particule sous l’effet des flux de condensation et d’évaporation des espèces gazeuses.  $I_0$  est appelée vitesse de grossissement de l’aérosol (en  $\mu g.s^{-1}.\#particule^{-1}$ ), elle se déduit notamment des différences de concentrations gazeuses des espèces au loin et à proximité de la surface des particules.
- La nucléation fournit une condition aux limites en  $m_0$  :

$$I_0(m_0, \mathbf{x}, t) n(m_0, \mathbf{x}, t) = J_0(\mathbf{x}, t) \quad (3.3)$$

où  $J_0(t)$  est le taux de nucléation (exprimé en  $\#particule.m^{-3}.s^{-1}$ ). Ce phénomène traduit l’apparition de petites particules suite à des réaction entre espèces en phase gazeuse. Les paramétrisations employées mettent notamment en avant le rôle des systèmes binaires  $H_2O-H_2SO_4$  et/ou ternaires  $H_2O-H_2SO_4-NH_3$ .

Le transport de la densité massique de l’espèce  $i$ ,  $q_i(m, \mathbf{x}, t)$ , est également représenté par une équation d’advection-diffusion-réaction :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, \mathbf{x}, t) = & - \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) q_i(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla q_i(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion turbulente}} \\ & + \underbrace{S_i(n(m, \mathbf{x}, t), q_i(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{source}} - \underbrace{\alpha(n(m, \mathbf{x}, t), q_i(m, \mathbf{x}, t))}_{\text{dépôt}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Le terme “source” lié aux phénomènes micro-physiques propres aux aérosols est décrit comme suit :

$$\begin{aligned} S_i(n(m, \mathbf{x}, t), q_i(m, \mathbf{x}, t)) = & \underbrace{\int_{m_0}^{m-m_0} \mathbf{K}_c(w, m-w) q_i(w, \mathbf{x}, t) n(m-w, \mathbf{x}, t) dw}_{\text{gain par coagulation}} \\ & - \underbrace{q_i(m, \mathbf{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} K_c(m, w) n(w, \mathbf{x}, t) dw}_{\text{perte par coagulation}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(I_0(m, \mathbf{x}, t) q_i(m, \mathbf{x}, t))}{\partial m}}_{\text{advection par condensation/évaporation}} + \underbrace{I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, \mathbf{x}, t)}_{\text{transfert gaz/aérosol}} \\ & + \underbrace{\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, \mathbf{x}, t)}_{\text{chimie interne aérosol}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Les trois premiers termes sont similaires à ceux de l’équation (3.2), les deux derniers apparaissent du fait que l’on s’intéresse à la spéciation au sein d’une particule.

- Le terme de transfert,  $I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)$ , représente le transfert de masse de l'espèce  $i$  entre la phase gazeuse et les aérosols. Il s'exprime dans les mêmes unités que  $I_0$  et on vérifie la relation :

$$\sum_{i=1}^{n_c} I_i = I_0,$$

$m_i$  est la fraction massique de l'espèce  $i$  dans les particules de masse  $m$ , définie par :

$$m_i(m, \vec{x}, t) \triangleq \frac{q_i(m, \vec{x}, t)}{n(m, \vec{x}, t)} \quad \text{et telle que} \quad \sum_{i=1}^{n_c} m_i(m, \vec{x}, t) = m.$$

- Le terme de chimie interne,  $\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, \mathbf{x}, t)$ , tient compte de tous les processus chimiques pouvant influencer la répartition de la masse entre les différentes espèces dans les particules.
- La nucléation fournit encore une condition aux limites en  $m_0$  :

$$I_0(m_0, \mathbf{x}, t) q_i(m_0, \mathbf{x}, t) = m_i(m_0, \mathbf{x}, t) J_0(\mathbf{x}, t) \quad (3.6)$$

La prise en compte des transferts de masse entre la phase gazeuse et la phase aérosol fait également apparaître un nouveau terme dans l'équation de transport des gaz ((1)) :

$$S_i^g(n(m, \mathbf{x}, t) = -m_i(m_0, \mathbf{x}, t) J_0(\mathbf{x}, t) - \int_{m_0}^{\infty} (\chi_i + I_i)(m, \mathbf{x}, t) n(m, \mathbf{x}, t) dm \quad (3.7)$$

Le plomb et le cadmium sont considérés comme chimiquement passifs et à ce titre ne participent pas à la chimie interne des aérosols, ni aux flux de condensation/évaporation. Le plomb et le cadmium ont été rajoutés aux composants inertes déjà traités par le modèle SIREAM (carbone élémentaire et poussières). Le modèle d'aérosol permet ainsi de représenter les transferts de masse entre classes de taille, ce que ne peut faire la simple approche multi-diamètre.

## 3.2 Dépôt sec d'une particule

De même que pour les gaz, on introduit une vitesse de dépôt sec pour les particules (exprimée en  $\text{m.s}^{-1}$ ) qui permet d'écrire le flux de dépôt (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la concentration massique ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) :

$$F_{\text{dépôt}} = v_d c \quad (3.8)$$

Les vitesses de dépôt sec pour les particules sont calculées sur un principe similaire à celui utilisé pour les gaz. La vitesse est donnée par l'inverse d'une somme de résistances au dépôt, auquel est ajouté un terme de vitesse de sédimentation :

$$v_d = v_g + \frac{1}{R_a + R_s} \quad (3.9)$$

Cette formulation utilisée dans Zhang *et al.* [2001] est une simplification de celle plus rigoureuse proposée dans Venkatram et Pleim [1999]. De manière générale, la modélisation des vitesses de dépôt sec des particules reste assez problématique. Nombre des travaux sur le sujet se réfèrent à Slinn [1982], en simplifiant ou en remodelant

éventuellement la formulation qui y est originellement proposée pour un couvert végétal. C'est le cas des paramétrisations des résistances au dépôt proposées dans Zhang *et al.* [2001] qui ont été employées dans le modèle de métaux lourds. Celles-ci ont également été évaluées indépendamment du modèle POLAIR3D dans Roustan et Musson Genon [2002].

Un certain nombre de coefficients empiriques adaptés au type de surface sont utilisés pour les déterminer, leurs valeurs variant avec le type d'occupation des sols (LUC) sont données au paragraphe 4.1.3.

### 3.2.1 Vitesse de sédimentation

Elle traduit l'effet conjugué de la gravitation et des frottements sur une particule dans de l'air au repos.

$$v_g = \frac{d_p^2 \rho_p g C_c}{18 \mu_{air}} \quad (3.10)$$

où  $\rho_p$  (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) est la masse volumique de la particule,  $d_p$  son diamètre (en m),  $g$  la gravité (en  $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\mu_{air}$  est la viscosité dynamique de l'air (en Pa.s) (équation (1.75)) et  $C_c$  le coefficient de Cunningham. Ce dernier matérialise l'apparition de glissements pour les particules de petite taille ( $\simeq 1\mu\text{m}$ ). L'expression de ce coefficient correcteur est donnée par la relation suivante (Seinfeld et Pandis [1998]) :

$$C_c = 1 + \frac{2 \lambda_{air}}{d_p} \left( 1,257 + 0,4 \exp \left( -\frac{1,1 d_p}{2 \lambda_{air}} \right) \right) \quad (3.11)$$

L'expression du libre parcours moyen pour l'air (en m), établie dans Seinfeld et Pandis [1998] donne :

$$\lambda_{air} = \frac{2 \mu_{air}}{P} \left( \frac{8}{\pi R_{air} T} \right)^{-1/2} \quad (3.12)$$

où  $R_{air}$  est la constante des gaz parfaits pour l'air (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K).

### 3.2.2 Résistance aérodynamique

L'expression de la résistance aérodynamique utilisée pour les particules est identique à celle utilisée pour les gaz et vue en 1.2.

### 3.2.3 Résistance de surface

La résistance de surface  $R_s$  retranscrit plusieurs phénomènes traduisant la capacité de captation de la surface vis à vis des particules.

$$R_s = \frac{1}{\varepsilon_0 u_* (E_B + E_{IM} + E_{INT}) R_1} \quad (3.13)$$

avec :

- $\varepsilon_0$ , un coefficient empirique dont la valeur est fixée à 3.
- $u_*$ , la vitesse de friction (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) (vue en 1.2).
- $E_B$ , coefficient d'efficacité de capture pour la diffusion brownienne.
- $E_{IM}$ , coefficient d'efficacité de capture pour l'impact.

- $E_{INT}$ , coefficient d'efficacité de capture pour l'interception.
- $R_1$ , coefficient correcteur pour le rebond.

Le coefficient  $E_B$  représente la part des contacts particule/surface engendrés par la diffusion brownienne. Ce phénomène tend à homogénéiser les concentrations en particules entre la hauteur de référence et la surface de la canopée.

$$E_B = \frac{\nu_{air}^{-\gamma}}{D_B} \quad (3.14)$$

avec  $\nu_{air}$  la viscosité cinématique de l'air (en  $m^2.s^{-1}$ ) (équation (1.74)),  $\gamma$  un paramètre du modèle variant avec le type de sol et  $D_B$  le coefficient de diffusivité brownienne de la particule dont l'expression est donnée par Seinfeld et Pandis [1998] :

$$D_B = \frac{k T}{3 \pi \mu_{air} d_p} C_c \quad (3.15)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ ).

Le coefficient  $E_{IM}$  traduit le dépôt lié à l'inertie des particules.

$$E_{IM} = \left( \frac{St}{\alpha + St} \right)^2 \quad (3.16)$$

avec  $\alpha$  un paramètre du modèle variant avec le type de sol et  $St$  le nombre de Stokes définit différemment selon le type de terrain :

$$\begin{aligned} St &= v_g \frac{u_*}{g A} && \text{pour les surfaces "rugueuses"} \\ &= v_g \frac{u_*^2}{g \nu_{air}} && \text{pour les surfaces "lisses"} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Le coefficient  $E_{INT}$  correspond à l'interception des particules par les "récepteurs" de la surface (trichome, aiguille, brin d'herbe, etc...)

$$E_{INT} = \frac{1}{2} \left( \frac{d_p}{A} \right)^2 \quad (3.18)$$

avec  $A$  le "rayon caractéristique" des récepteurs (en  $m$ ), c'est une donnée variant avec le type de sol.

Le coefficient correcteur pour le rebond,  $R_1$ , comme son nom l'indique tient compte du fait qu'une particule atteignant la surface n'est pas forcément capturée par celle-ci et peut donc rebondir.

$$R_1 = \exp \left( -\sqrt{St} \right) \quad (3.19)$$

avec  $St$  le nombre de Stokes défini par l'équation (3.16)

La figure 3.1 illustre la forte sensibilité des vitesses de dépôt sec au diamètre des particules. La première partie de la courbe (de  $0,001$  à  $\simeq 1 \mu m$ ) reflète la diminution du rôle joué par la diffusion brownienne avec le grossissement des particules, l'interception devenant le processus prépondérant. La deuxième partie (de  $1$  à  $\simeq 20 \mu m$ ) montre l'accroissement de l'importance de l'impaction avec la taille des particules (pour une densité fixée), puis l'effet du coefficient de rebond. Au-delà de  $\simeq 20 \mu m$  c'est la vitesse de sédimentation qui domine.

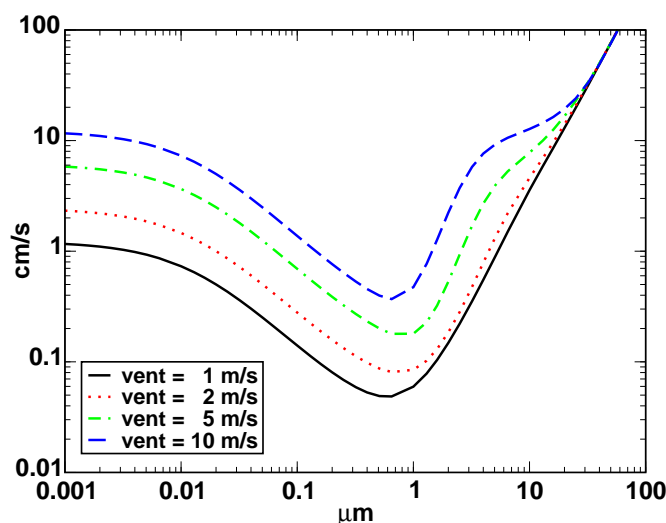


FIG. 3.1 – Vitesse de dépôt sec (en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) calculée pour un sol de type forêt caduque (LUC1) en fonction du diamètre de la particule considérée (en  $\mu\text{m}$ ).

### 3.3 Dépôt humide d'une particule

La démarche utilisée pour modéliser le dépôt humide des particules diffère quelque peu de celle employée pour les gaz. Pour le lessivage par les précipitations, ce ne sont plus les propriétés physico-chimiques du polluant qui sont considérées, mais essentiellement sa taille et sa densité. De même que pour la détermination des vitesses de dépôt sec on a recours à un coefficient d'efficacité de capture qui rend compte des effets conjugués de la diffusion brownienne, de l'inertie et de la taille. Pour le lessivage par les nuages la démarche n'est pas la même selon le modèle utilisé pour représenter la population de particules.

#### 3.3.1 Lessivage par l'eau nuageuse

Avec les modèles simples (un ou plusieurs diamètres transportés sans tenir compte de la dynamique des aérosols) la paramétrisation utilisée est celle appliquée pour les espèces aqueuses (paragraphe 1.3.2, équation (1.111)). Elle est basée sur l'hypothèse que la majeure partie des particules sont incorporées à la phase nuageuse (Roselle et Binkowski [1999]). Le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase aqueuse nuageuse décrit cinétiquement pour les gaz (du fait de son rôle dans la chimie) est donc remplacé par une hypothèse d'"équilibre", les particules étant instantanément capturées par le nuage si celui-ci est diagnostiqué.

Une approche moins sommaire est employée avec le modèle d'aérosol qui met à profit une paramétrisation pour la chimie en phase aqueuse développée dans POLAIR3D. Celle-ci est analogue à celle présentée au paragraphe 1.3 pour les gaz en incluant en plus une détermination du pH plus réaliste et la prise en compte des processus d'activation/désactivation pour les aérosols. Ce travail de recherche dépassant le cadre de cette thèse on se référera à Fahey et Pandis [2003].

### 3.3.2 Lessivage par les précipitations

Les gouttes de pluie durant leur chute rencontrent et éventuellement capturent des particules présentes dans l'atmosphère. Le volume balayé par une goutte de pluie de diamètre  $D_d$  (en m) et de vitesse de chute  $U$  (en m.s<sup>-1</sup>) par unité de temps est :

$$\frac{\pi}{4} D_d^2 U(D_d) \quad (3.20)$$

Cependant les particules susceptibles d'être capturées n'ont pas à se trouver intégralement dans celui-ci. Le volume de collision ou volume efficace, c'est à dire le volume pour lequel il y a effectivement contact, balayé par unité de temps, s'exprime en fonction de la taille de la particule considérée  $d_p$  (en m) et de sa vitesse de chute  $u_{grav}$  (en m.s<sup>-1</sup>) :

$$\frac{\pi}{4} (D_d + d_p)^2 (U(D_d) - u_{grav}(d_p)) \quad (3.21)$$

Cette représentation sous entend que toute particule présente dans le volume efficace est capturée et donc néglige les effets du déplacement d'air provoqué par la chute de la goutte qui altère la trajectoire des particules. Pour prendre en compte cela on utilise un coefficient d'efficacité de capture  $E(D_d, d_p)$  défini comme la fraction des particules de diamètre  $d_p$  contenues dans le volume de collision d'une goutte de diamètre  $D_d$  qui sont collectées. Si l'on attribue à la population de particules une distribution en masse  $n_M(d_p)$  (en kg.m<sup>-3</sup>.m), la masse de particules dont le diamètre est compris dans l'intervalle de taille  $[d_p, d_p + dd_p]$  collectée par une goutte de diamètre  $D_d$  par unité de temps s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\pi}{4} (D_d + d_p)^2 (U(D_d) - u_{grav}(d_p)) E(D_d, d_p) n_M(d_p) dd_p \quad (3.22)$$

Si l'on considère maintenant une distribution en nombre pour les gouttes d'eau  $N(D_d)$  (en #goutte.m<sup>-3</sup>.m), le taux de masse de particules de diamètre  $d_p$  collectées par la pluie est :

$$n_M(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_d + d_p)^2 (U(D_d) - u_{grav}(d_p)) E(D_d, d_p) N(D_d) dD_d \quad (3.23)$$

Deux approximations classiquement faites permettent de simplifier l'expression précédente :

$$(D_d + d_p)^2 \simeq D_d^2 \quad \text{et} \quad U(D_d) \gg u_{grav}(d_p)$$

Dans le cadre des paramétrisations utilisées pour effectuer les calculs avec POLAIR3D les expressions de  $D_d$  (en m) et de  $U$  (en m.s<sup>-1</sup>) sont obtenues en fonction de l'intensité de précipitation,  $P_0$  (en mm.h<sup>-1</sup>), qui constitue une donnée météorologique :

$$D_d = 0,976.10^{-3} P_0^{0,21} \quad (3.24)$$

Ce diamètre correspond au diamètre médian en masse d'une distribution de Marshall-Palmer, il est choisi comme représentatif des gouttes d'eau précipitantes.

$$U = 9,58 \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{D_d}{0,171.10^{-2}} \right)^{1,147} \right) \right] \quad (3.25)$$

Par ailleurs une estimation de la vitesse de sédimentation pour des particules fines (de diamètre  $d_p$  inférieur à 10 μm) peut s'obtenir à partir de la formule de Stokes

TAB. 3.2 – Vérification des approximations.

	$P_0$ (mm.h <sup>-1</sup> )	1	10	50
	$D_d$ (m)	0,976.10 <sup>-3</sup>	1,58.10 <sup>-3</sup>	2,22.10 <sup>-3</sup>
$d_p$ (m)				
0,1.10 <sup>-6</sup>	$U =$	3,92	5,74	7,10
( $C_c = 2,85$ )	$u_{grav} =$	1,53.10 <sup>-6</sup>	1,53.10 <sup>-6</sup>	1,53.10 <sup>-6</sup>
1.10 <sup>-6</sup>	$U =$	3,92	5,74	7,10
( $C_c = 1,16$ )	$u_{grav} =$	6,2.10 <sup>-5</sup>	6,2.10 <sup>-5</sup>	6,2.10 <sup>-5</sup>
10.10 <sup>-6</sup>	$U =$	3,92	5,74	7,10
( $C_c = 1,02$ )	$u_{grav} =$	5,5.10 <sup>-3</sup>	5,5.10 <sup>-3</sup>	5,5.10 <sup>-3</sup>

(équation (3.10)). Pour  $\rho_p = 1700 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$  et  $\mu_{air} \simeq 1,72.10^{-5} \text{ Pa.s}$ , on obtient les valeurs numériques présentées dans le tableau 3.2.

Ces résultats valident les approximations pour les PM<sub>10</sub>, on peut donc réécrire (3.23) comme suit (en conservant pour l'instant l'aspect polydisperse en taille de la population de gouttes d'eau précipitantes) :

$$n_M(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_d^2 U(D_d) E(D_d, d_p) N(D_d) dD_d \quad (3.26)$$

On déduit de ce qui précède le taux de lessivage des particules de diamètre  $d_p$  :

$$\frac{\mathcal{D} n_M(d_p)}{\mathcal{D} t} = -\Lambda(d_p) n_M(d_p)$$

Avec

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_d^2 U(D_d) E(D_d, d_p) N(D_d) dD_d \quad (3.27)$$

Par définition, l'intensité de la pluie  $P_0$  (à partir d'ici exprimée en  $\text{m.s}^{-1}$ ) peut s'écrire comme :

$$P_0 = \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D_d^3 U(D_d) N(D_d) dD_d$$

Et donc dans le cas d'une pluie mono-dispersée,  $N_D$  représentant la densité de gouttes d'eau (en  $\text{m}^{-3}$ ) :

$$P_0 = \frac{\pi}{6} D_d^3 U(D_d) N_D \quad (3.28)$$

Le diamètre représentatif choisi est le diamètre médian en masse donné par l'équation (3.24)

Si l'on considère également une population mono-dispersée de particules l'équation (3.27) devient :

$$\Lambda(d_p) = \frac{\pi}{4} D_d^2 U(D_d) E(D_d, d_p) N_D \quad (3.29)$$

On établit alors avec (3.28) et (3.29) l'expression du coefficient de lessivage :

$$\Lambda(d_p) = \frac{3}{2} \frac{E(D_d, d_p) P_0}{D_d} \quad (3.30)$$

Le coefficient d'efficacité de capture est défini comme le rapport du nombre de collisions entre les gouttes d'eau et les particules et du nombre de particules se trouvant



dans le volume géométrique balayé.  $E$  prend la valeur 1 si toutes les particules sont effectivement capturées mais en pratique on constate généralement que  $E \ll 1$ . Les expérimentations montrent par contre qu'une collision, si elle a effectivement lieu, entraîne la capture, ceci implique donc que les collisions sont rares.

Différents phénomènes sont à prendre en considération pour expliquer la capture éventuelle d'une particule. Le premier auquel on peut s'intéresser est la diffusion brownienne qui peut placer une particule sur la trajectoire d'une goutte. L'hypothèse concernant l'équivalence collision/capture et le fait que la diffusion brownienne soit plus importante pour les particules fines ( $d_p < 1 \mu\text{m}$ ) mène à penser que ce phénomène favorise leur capture vis à vis des plus grosses.

Un autre phénomène qui peut entraîner la capture, mais cette fois des particules plus grosses, est l'inertie. Celle-ci en empêchant les particules de suivre les lignes de courant qui se forment dans l'air autour de la goutte d'eau précipitante peut provoquer la collision.

Le dernier phénomène est l'interception. Elle résulte du contact d'une particule suivant une ligne de courant autour de la goutte avec sa surface du fait de sa taille.

Les considérations sur l'inertie et l'interception ne sont dans l'absolu pas indissociables de considérations sur la densité des particules, l'inertie concernant en fait les particules lourdes et l'interception les grandes.

L'expression proposée dans Seinfeld et Pandis [1998] suite à une analyse dimensionnelle et à l'application du théorème de Buckingham donne  $E$  en fonction de cinq nombres adimensionnés :

- le nombre de Reynolds de la goutte de pluie,

$$Re = D_d U \frac{\rho_{air}}{\mu_{air}} \quad (3.31)$$

- le nombre de Schmidt de la particule capturée,  $D_B$  est le coefficient de diffusivité brownienne de la particule donné en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  par l'équation (3.14),

$$Sc = \frac{\mu_{air}}{\rho_{air} D_B} \quad (3.32)$$

- le nombre de Stokes de la particule capturée et  $\tau$  son temps de relaxation caractéristique,

$$St = 2\tau \frac{U - u_{grav}}{D_d} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho_p d_p^2 C_c}{18 \mu_a \dot{r}} \quad (3.33)$$

- le rapport des diamètres,

$$\phi = \frac{d_p}{D_d} \quad (3.34)$$

- et le rapport des viscosités.

$$\omega = \frac{\mu_{eau}}{\mu_{air}} \quad (3.35)$$

On introduit un nombre de Stokes critique  $S^* = \frac{1,2 + \frac{1}{12} \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)}$ , l'expression de

$E$  est alors donnée par :

$$E = \frac{4}{Re Sc} \underbrace{(1 + 0.4 Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0.16 Re^{1/2} Sc^{1/2})}_{\text{diffusion brownienne}} + \underbrace{4 \phi (\omega^{-1} + [1 + 2 Re^{1/2}] \phi)}_{\text{interception}} + \underbrace{\left( \frac{St - S^*}{St - S^* + 2/3} \right)^{3/2} \left( \frac{\rho_p}{\rho_{eau}} \right)^{1/2}}_{\text{impaction}} \quad (3.36)$$

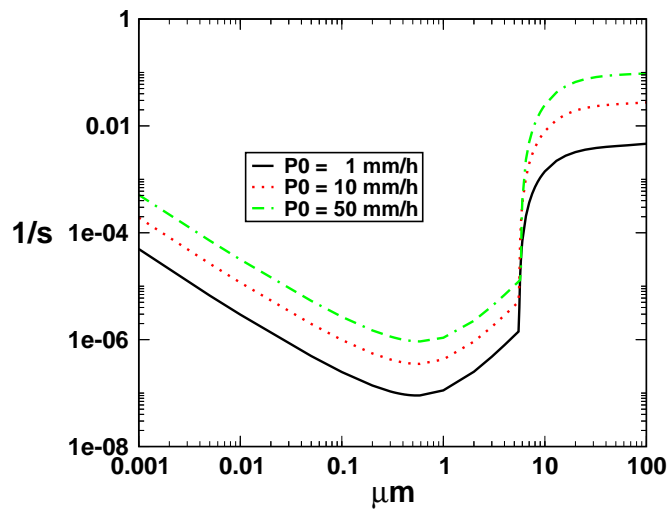


FIG. 3.2 – Coefficient de lessivage (en  $s^{-1}$ ) calculé en fonction du diamètre de la particule considérée (en  $\mu m$ ).

La figure 3.2 illustre la forte sensibilité du coefficient de lessivage au diamètre des particules. Une analyse similaire à celle portant sur la figure 3.1 peut-être faite ici. Les termes représentant la diffusion brownienne, l'interception et l'impact se révélant successivement prédominants au fur et à mesure de l'accroissement du diamètre des particules.

## Conclusion

Un modèle simple de transport de particules de taille fixe a été développé dans POLAIR3D. Il permet une double approche en transportant soit un diamètre médian en taille soit une série de diamètres. Par ailleurs, le modèle d'aérosol SIREAM a été complété pour la prise en compte du plomb et du cadmium. Des paramétrisations pour la détermination des flux de dépôt ont également été introduites.

TAB. 3.3 – Rappel des principales caractéristiques des modèles employés.

	modèle monodisperse (DMM)	modèle multi-diamètres (mult-D)	modèle d'aérosol résolu en taille (SIREAM)
diamètres représentés	1	10	10
thermodynamique des aérosols	non	non	oui
dépôt sec	selon le modèle présenté au paragraphe 3.2		
dépôt humide			
• par les précipitations	selon le modèle présenté au paragraphe 3.3.2		
• par les nuages	transfert total en phase aqueuse		activation et transfert cinétique

# Chapitre 4

## Simulations

*On commence dans ce chapitre par une revue générale concernant les émissions de plomb et de cadmium mais aussi des autres métaux évoqués par le protocole d'Aarhus considérés comme également liés aux aérosols. Les autres données utilisées pour les simulations sont ensuite présentées. Dans une deuxième partie on s'intéresse aux comparaisons aux mesures de concentrations et de flux humide pour les deux approches reposant sur le transport de particules. Le dernier paragraphe est consacré à la présentation de tests exploratoires portant sur l'utilisation du modèle SIREAM.*

### 4.1 Données du modèle

#### 4.1.1 Émissions

Les composés sur lesquels se porte l'attention, en dehors du mercure sont en premier lieu le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) puis le chrome (Cr), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et l'arsenic (As). De même que pour le mercure, les émissions de ces composés sont partagées entre des sources anthropiques et naturelles. On notera que actuellement les cadastres d'émission de métaux lourds rendus disponibles par le *MSC-E* ne fournissent pas d'informations sur les distributions en taille des aérosols métalliques. On utilise dans le modèle les données officielles rassemblées puis agrégées par le *MSC-E* et éventuellement complétées à l'aide d'estimations d'expert.

Les émissions anthropiques de plomb connaissent actuellement au niveau Européen des changements profonds quant à leurs origines. Jusqu'à peu, le secteur du transport était de loin le principal responsable (plus de 90% des émissions en France en 1990 selon le CITEPA). Les lois instituant l'utilisation de carburants sans plomb pour les véhicules font maintenant de l'activité industrielle manufacturière (métallurgie des métaux non-ferreux notamment) le secteur prépondérant (90% des émissions en France actuellement). L'incinération des ordures représente également une source considérable (10% des émissions). Les sources naturelles identifiées correspondent aux volcans et au phénomène de resuspension des poussières de surface, leur contribution pouvant s'élever pour chacun à 20% des émissions totales de plomb dans l'atmosphère (Allen *et al.* [2001]). Le chiffre de 85000 t.an<sup>-1</sup> est attribué à l'Europe pour l'année 1985 dans Bartnicki [1998]. Les données officielles mentionnées dans Ryaboshapko *et al.* [1999] pour l'année 1996 exhibent les chiffres de 12000 t.an<sup>-1</sup> pour les émissions naturelles et 18000 t.an<sup>-1</sup> pour les émissions anthropiques dans le domaine EMEP, mais ceux-ci sont antérieurs aux lois sur les carburants.

Le cadmium est majoritairement émis par les industries métallurgiques (environ 70% des émissions anthropiques en France), la combustion de fuel liée à la transformation d'énergie (15%) et le secteur résidentiel/tertiaire (15%). La source naturelle prédominante correspond à l'activité volcanique qui produit 20% des émissions totales (Allen *et al.* [2001]). Une valeur de  $1123 \text{ t.an}^{-1}$  est proposée dans Bartnicki [1998] pour l'Europe en 1985. Les données officielles mentionnées dans Ryaboshapko *et al.* [1999] fournissent pour 1996 les chiffres de  $1300 \text{ t.an}^{-1}$  pour les émissions naturelles et  $317 \text{ t.an}^{-1}$  pour les émissions anthropiques dans le domaine EMEP.

### Autres métaux

Les informations sur les émissions des autres métaux ne sont pas encore disponibles dans le cadre des données mises à disposition par le *MSC-E*. Les indications ci-dessous sont issues d'études présentes dans la littérature sur les aérosols et les métaux lourds, notamment Allen *et al.* [2001].

Habituellement les métaux lourds suscitant l'attention sont considérés comme appartenant aux classes de particules fines ( $\text{PM}_{2.5}$ ) voire très fines ( $\text{PM}_{1.0}$ ), ce qui se vérifie pour les composés majoritairement produits par des sources anthropiques, qui sont très souvent des processus à haute température provoquant une évaporation suivie d'une condensation et d'un filtrage éliminant les grosses particules. Les phénomènes naturels sont par contre eux créateurs de populations d'aérosols de tailles plus conséquentes ( $\text{PM}_{2.5}$  -  $\text{PM}_{10}$ ).

Les sources naturelles sont communes à une majorité de métaux du fait de leur présence dans la croûte terrestre. Les plus importantes d'entre elles sont la resuspension par le vent des poussières de surface (20 à 50%), les volcans (20%) et les aérosols de sel de mer formés par le vent et les vagues (10%). Néanmoins la quantification précise de ces sources est extrêmement problématique par manque de données de mesure.

#### Chrome

Les émissions de chrome dans l'atmosphère sont dominées par les sources naturelles comme l'activité volcanique (20% des émissions totales) mais surtout la resuspension des poussières de surface (50% des émissions totales). La sidérurgie et dans une moindre part la combustion d'énergie fossile sont responsables des émissions anthropiques (90% et 10% respectivement en France d'après le CITEPA).

#### Nickel

Le nickel de par sa présence à l'état de trace dans le fuel est principalement émis dans l'atmosphère par les activités métallurgiques industrielles et la combustion de diesel. Cependant une part importante des émissions atmosphériques de nickel semble due à la resuspension (20%) et aux volcans (20%).

#### Zinc

Les sources anthropiques de zinc sont multiples et vont de la combustion de fuel à l'activité métallurgique en passant par l'abrasion des pneus des véhicules. Il en va de même pour les sources naturelles auxquelles participent la resuspension (20 % des émissions totales), les volcans (20 %) mais aussi la combustion de biomasse (20%). Les chiffres de  $45000 \text{ t.an}^{-1}$  et  $132000 \text{ t.an}^{-1}$  sont respectivement donnés pour les émissions naturelles et les émissions anthropiques globales dans Bartnicki [1998]. La contradiction avec les proportions évoquées ci-dessus illustre le décalage en temps (1998 et 1989) mais aussi au vu de la relativement faible évolution des émissions (en France,  $1950 \text{ t.an}^{-1}$  en 1990 pour  $1400 \text{ t.an}^{-1}$  en 2000, CITEPA) la difficulté à évaluer les émissions naturelles

de manière précise.

### Cuivre

Les émissions de cuivre sont dues pour une large part au transport ferroviaire (60% des émissions anthropiques en France), à son utilisation pour les plaquettes de frein et aux activités métallurgiques. Une part vraisemblablement équivalente est à relier aux sources naturelles que sont l'activité volcanique, la resuspension, les aérosols marins et la combustion de biomasse. Les chiffres de  $28000 \text{ t.an}^{-1}$  pour les émissions naturelles et  $35000 \text{ t.an}^{-1}$  pour les anthropiques au niveau global sont notées dans Bartnicki [1998]. La quantité totale attribuée à l'Europe pour l'année 1985 est de  $1000 \text{ t.an}^{-1}$ .

### Arsenic

L'arsenic est majoritairement issu des procédés de l'industrie métallurgique et dans une moindre mesure de la combustion d'énergie fossile. L'activité volcanique apporte une contribution modérée aux émissions totales (20%). Des valeurs d'émissions globales de  $12000 \text{ t.an}^{-1}$  pour les sources naturelles et  $19000 \text{ t.an}^{-1}$  pour les anthropiques apparaissent dans Bartnicki [1998]. Les émissions totales pour l'Europe et l'année 1985 y sont de  $4936 \text{ t.an}^{-1}$ .

## Distribution spatiale

La distribution spatiale pour le plomb et le cadmium suit le même format que pour le mercure. Les fortes émissions de plomb en Italie témoignent de la promulgation relativement tardive des lois sur les carburants sans plomb. La répartition verticale des

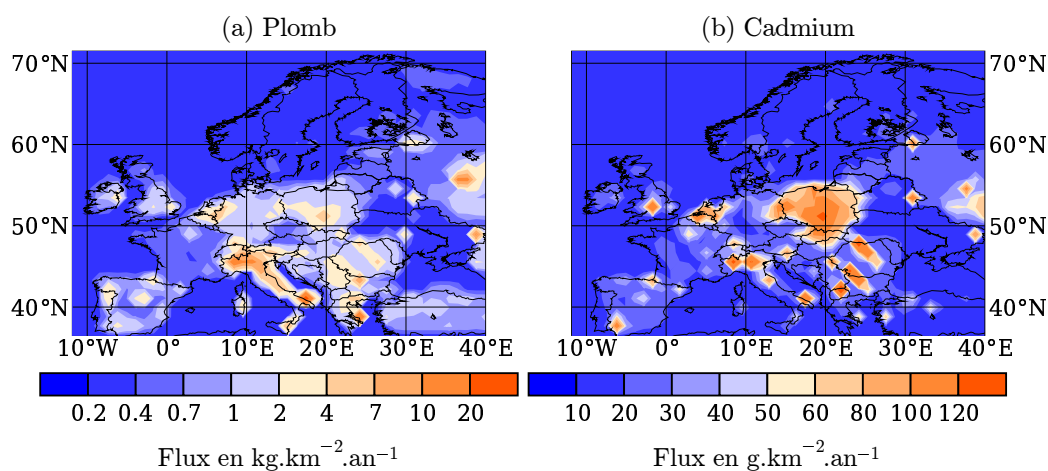


FIG. 4.1 – Distribution spatiale des émissions totales de plomb et de cadmium.

émissions anthropiques est également faite sur les deux premiers niveaux du modèle. Comme le mercure le cadmium est réparti à parts égales pour chacun d'eux, par contre 90% des émissions de plomb sont affectés au premier niveau (lié au trafic routier) et les 10% restants au second. Pour ces deux composés les émissions naturelles sont attribuées au premier niveau.

## Distribution temporelle

Ces émissions, selon leurs origines, peuvent être soumises à des variations temporelles. Le même principe de profil sinusoïdal est employé ici pour les émissions anthro-

piques de plomb et de cadmium :

Type de source	Amplitude (%)	Maximum	Pondération (%)
Combustion de fuel	30	hiver	5
Transport	15	été	69
Autres sources	0	-	26

TAB. 4.1 – Variation temporelle des émissions de plomb.

Les pondérations pour le plomb sont à reconsidérer si l'on travaille avec des émissions correspondant à des années plus récentes. Celles présentées dans le tableau 4.1 mènent à appliquer une variation de 9% avec un maximum en été.

Type de source	Amplitude (%)	Maximum	Pondération (%)
Combustion de fuel	30	hiver	32
Transport	15	été	12
Autres sources	0	-	56

TAB. 4.2 – Variation temporelle des émissions de cadmium.

Les pondérations proposées pour le cadmium (tableau 4.2) conduisent à appliquer une variation d'amplitude de 8% avec un maximum en hiver.

### Spéciation en taille

Pour le modèle multi-diamètres et pour le modèle d'aérosol il est nécessaire de répartir les émissions, les conditions initiales et les conditions aux limites sur la distribution en taille.

La première étape consiste à choisir un spectre qui donnera les limites de classes de taille considérées dans le modèle d'aérosol. Les diamètres minimum et maximum représentés  $D_{min}$  et  $D_{max}$  sont respectivement de 0,01 et 10  $\mu\text{m}$ , cet intervalle est découpé en  $N_S = 10$  classes de taille dont les limites sont déterminées par une loi exponentielle pour répondre à des contraintes d'ordre numérique. Les diamètres limites sont donnés par la relation :

$$i : 1 \mapsto 11 \quad D(i) = D_{min} \exp\left(\frac{i-1}{N_S} \ln\left(\frac{D_{max}}{D_{min}}\right)\right) \quad (4.1)$$

Les diamètres limites ainsi obtenus et ceux utilisés pour le modèle multi-diamètres sont reportés dans le tableau 4.3

TAB. 4.3 – Diamètres caractéristiques de la distribution en taille.  
diamètres limites des classes de taille ( $\mu\text{m}$ )

0,01	0,02	0,04	0,079	0,159	0,316	0,631	1,26	2,51	5	10
0,015	0,03	0,06	0,12	0,24	0,47	0,95	1,9	3,8	7,5	
diamètres représentatifs des classes de taille ( $\mu\text{m}$ )										

La deuxième étape de la spéciation consiste à choisir la répartition des apports entre les différentes classes de taille définies. La façon de procéder pour cela sera spécifiée selon les cas étudiés dans les paragraphes suivants.

### 4.1.2 Conditions aux limites et initiales

Afin de générer les conditions aux limites et initiales on utilise les résultats du modèle MSC-E/HM pour l'année 2001. À l'inverse du mercure qui est homogènement mélangé sur la verticale, les concentrations de plomb et de cadmium affichent un gradient négatif avec l'altitude. Pour représenter cela on utilise les coefficients proposés par le *MSC-E* que l'on interpole sur la grille verticale utilisée dans le modèle (tableau 4.4).

TAB. 4.4 – Variation avec l'altitude des conditions aux limites et initiales.  
couche n°

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1,00	0,995	0,972	0,944	0,910	0,874	0,833	0,793	0,751	0,707	0,668	0,631	0,593	0,58

fraction de la concentration au sol

### 4.1.3 Autres données

#### Données météorologiques

Les champs de données météorologiques sont les mêmes que ceux utilisés pour le modèle dédié au mercure (paragraphe 2.1.3).

#### Données de sol

Les données d'occupation de sol (LUC) sont les mêmes que celles utilisées pour le modèle dédié au mercure (paragraphe 2.1.3). Les valeurs des paramètres du modèle de dépôt sec des particules sont données dans le tableau 4.5.

TAB. 4.5 –  $\alpha$  et  $\gamma$  varient avec le type de sol,  $A$  le rayon caractéristique des récepteurs est donné en mm et varie avec le type de sol et les saisons. Les valeurs de la saison "neige" sont utilisées lorsque la couverture neigeuse dépasse 1 cm. Ces valeurs des paramètres sont basées sur celles proposées dans Zhang *et al.* [2001].

paramètre	LUC 1	LUC 2	LUC 3	LUC 4	LUC 5	LUC 6-9	LUC 7	LUC 8
$\alpha$	0,8	1	1,2	1,3	1,2	$\infty$	1,5	2
$\gamma$	0,56	0,56	0,54	0,54	0,53	0,5	0,56	0,54
$A$								
Hiver	10	2	5	10	5	1	10	10
Printemps	5	2	2	10	2	1	10	10
Été	5	2	2	10	2	1	10	10
Automne	5	2	2	10	2	1	10	10
neige	10	2	5	10	5	1	10	10

## 4.2 Validation

### 4.2.1 Comparaisons aux mesures

On ne s'intéresse dans ce paragraphe qu'aux résultats du modèle simple utilisant des diamètres médians en masse (noté modèle DMM) et à ceux du modèle multi-diamètres,



les contraintes en temps de calcul du modèle d'aérosol rendant difficilement réalisable une simulation couvrant une année entière.

Pour déterminer les champs de forçage du modèle à diamètre multiple on s'appuie sur l'étude bibliographique présentée au paragraphe 3.1.1. Chaque section représentée par son diamètre moyen se voit attribuer une part égale des champs de forçage initiaux, ce qui implique que 70% des apports sont attribués aux diamètres inférieurs à  $1\ \mu\text{m}$ . Ce choix, a priori arbitraire, conditionne bien sûr les résultats que l'on obtient. Il revêt un caractère pratique certain mais surtout reste cohérent avec la connaissance que l'on peut avoir de la distribution en taille d'une population d'aérosols métalliques.

Les mesures utilisées pour la validation de ces modèles sont celles mises à disposition par le CCC et concernent l'année 2001. Aucune donnée renseignant les distributions des aérosols métalliques n'est disponibles jusqu'à présent.

Le nombre de stations de mesure pour le plomb et le cadmium est plus conséquent que dans le cas du mercure : 28 sites fournissent des observations de concentration dans l'air pour le plomb et 27 pour le cadmium. En ce qui concerne les flux de dépôt humide, 43 stations procurent des mesures pour les deux composés.

On notera ici également que la répartition géographique des stations n'est pas satisfaisante puisqu'elles couvrent essentiellement l'Europe du nord et l'Europe centrale. Les indicateurs statistiques utilisés lors des comparaisons sont définis dans l'Annexe A.

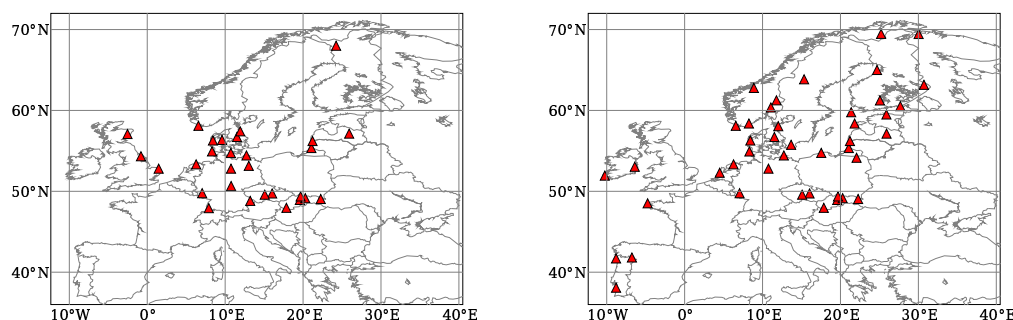


FIG. 4.2 – Localisation des stations de mesures de concentrations dans l'air (gauche) et dans les précipitations (droite).

### Mesures de concentration dans l'air

La figure 4.3 montre les comparaisons aux mesures des valeurs de concentrations (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) obtenues avec les deux modèles pour le plomb et le cadmium au premier niveau (0–31 m). Le modèle DMM (en rouge) donne logiquement des valeurs de concentrations supérieures à celles obtenues avec le modèle multi-diamètres (en vert). On comprend aisément avec l'aide des figures 3.1 et 3.2 que la dispersion des champs de forçage (conditions initiales, mais surtout émissions et conditions aux limites) sur le spectre d'aérosol favorise les phénomènes de dépôt en comparaison de l'utilisation d'un diamètre médian en masse situé dans leur zone d'efficacité minimale.

Les résultats du tableau 4.6 montrent que les concentrations modélisées ont tendances à sous-estimer les mesures à l'exception du cadmium déterminé par le modèle DMM. Les deux modèles donnent des résultats convenables en amplitude pour le cadmium, plus de 80%(DMM) et 90%(multi-diamètres) des valeurs obtenues étant

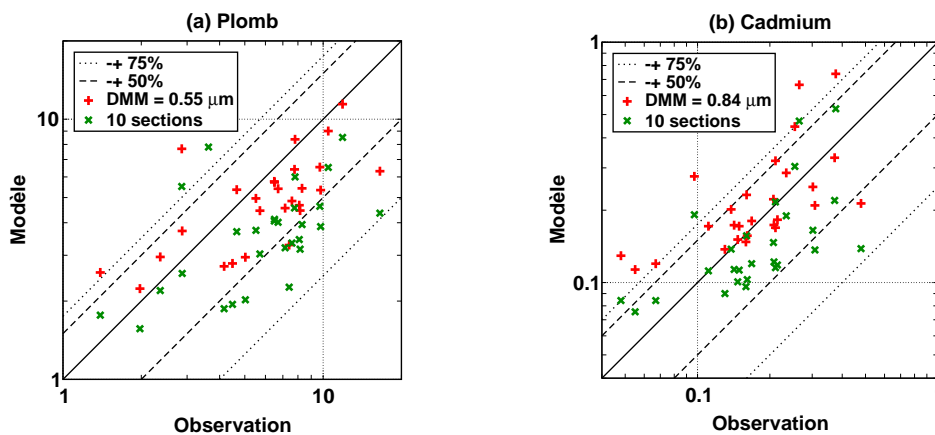


FIG. 4.3 – Comparaison mesure/modèle des concentrations annuelles moyennes dans l'air de plomb (a) et de cadmium (b) pour l'année 2001 (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

comprises dans un facteur 2 par rapport aux mesures. Pour le plomb le modèle multi-diamètres s'écarte plus sévèrement des observations puisqu'à peine plus de 50% des valeurs sont dans un facteur 2 par rapport à celles-ci alors que le modèle DMM donne des résultats comparables à ceux obtenus pour le cadmium (85%). Les corrélations spatiales sont par contre assez faibles. Le fait que la résolution horizontale du modèle soit assez lâche et que les stations ne soit pas homogènement réparties peut en partie expliquer ce mauvais résultat.

TAB. 4.6 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les concentrations dans l'air. Les observations, les concentrations modélisées et le biais moyen sont exprimés en  $\text{ng.m}^{-3}$ . Le biais fractionnel (FB), l'erreur fractionnelle absolue (FE) et les fractions de concentrations modélisées ayant un écart inférieur à 50 et 75% par rapport aux mesures sont donnés en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe A.

	observation	modèle	biais	FB	FE	F < 50%	F < 75%	corr.
Pb DMM	6,6	5,4	1,2	16	39	82	89	0,46
Pb mult-D.	6,6	3,9	2,8	47	59	50	93	0,45
Cd DMM	0,20	0,24	-0,044	-20	36	63	74	0,53
Cd mult-D.	0,20	0,16	0,034	18	39	81	89	0,52

### Mesures de concentrations dans les précipitations

La figure 4.4 montre les comparaisons aux mesures des valeurs de flux humides obtenues avec les deux modèles. Dans tous les cas les valeurs des flux modélisés sont nettement sous-estimées par rapport aux mesures.

Par ailleurs le modèle multi-diamètres produit des valeurs inférieures au modèle DMM. Ce résultat peut paraître contradictoire avec ceux obtenus pour les concentrations dans l'air et concernant les différences induites sur les flux de dépôts par les deux approches. Deux arguments peuvent cependant expliquer cela. D'une part le dépôt humide des particules est principalement imputable au lessivage par les nuages. L'efficacité de captation des particules par l'eau nuageuse est bien plus importante que par l'eau précipitante. Or, dans la modélisation employée, le lessivage par les nuages

ne discrimine pas les particules de par leur taille. D'autre part, le dépôt sec, qui n'est pas pris en compte dans les mesures de dépôt humide est lui réellement augmenté. La masse supplémentaire de polluant qui est ainsi retirée de l'atmosphère par le modèle multi-diamètres n'est plus susceptible d'être lessivée.

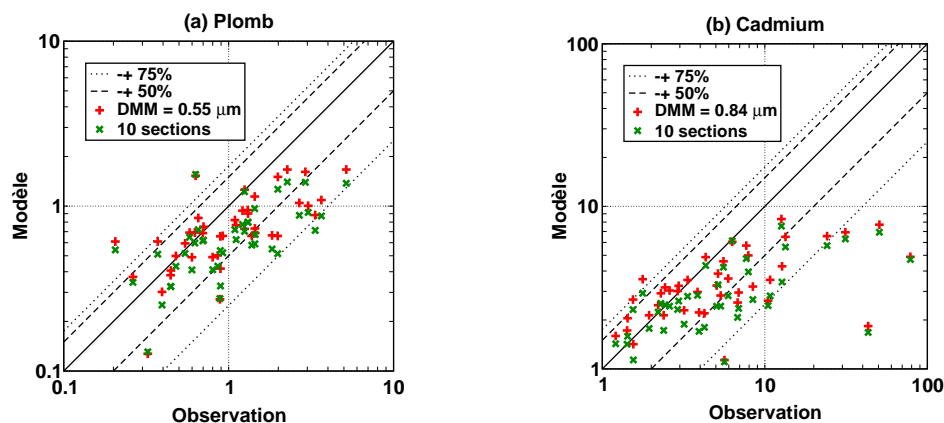


FIG. 4.4 – Comparaison mesure/modèle des flux humides annuels moyens de plomb (a) et de cadmium (b) pour l'année 2001 (respectivement en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  et en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

Les résultats présentés dans le tableau 4.7 confirment la sous-estimation globale des flux de dépôt humide par les deux modèles. Celle-ci est plus marquée pour le cadmium que pour le plomb. Toutefois dans les deux cas plus de 65% des valeurs modélisées restent dans un intervalle d'un facteur 2 par rapport aux mesures. Les corrélations spatiales sont meilleures que pour les concentrations dans l'air mais restent encore un peu faibles. La "correction" déjà employée au paragraphe 2.2.1 permet à nouveau de les améliorer, mais toujours au dépend du biais.

TAB. 4.7 – Statistiques des comparaisons mesure/modèle pour les flux humides. Les observations, les flux modélisés et le biais moyen sont exprimés en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour Pb et en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour Cd. Le biais fractionnel (FB), l'erreur fractionnelle absolue (FE) et les fractions des flux modélisés ayant un écart inférieur à 50 et 75% par rapport aux mesures sont donnés en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en *Annexe A*.

	observation	modèle	biais	FB	FE	F < 50%	F < 75%	corr.
Pb DMM	1,3	0,79	0,52	33	50	65	95	0,66
Pb mult-D.	1,3	0,68	0,63	46	58	47	91	0,59
Cd DMM	10	3,5	6,6	45	60	63	84	0,39
Cd mult-D.	10	2,9	7,3	59	65	51	81	0,43
statistiques "corrigées" par les précipitations.								
Pb DMM	1,3	0,74	0,57	49	60	53	88	0,69
Pb mult-D.	1,3	0,64	0,67	62	72	47	84	0,64
Cd DMM	10	3,3	6,9	61	67	56	84	0,54
Cd mult-D.	10	2,9	7,3	75	78	42	79	0,56

## 4.2.2 Distribution spatiale des champs

### Concentrations dans l'air

Les champs de concentrations annuelles dans l'air (figures 4.5 et 4.6) font nettement apparaître les principales régions d'émissions, ce qui souligne le temps de vie relativement limité du plomb et du cadmium dans l'atmosphère. Pour ces deux composés les résultats du modèle multi-diamètres sont sensiblement inférieurs à ceux du modèle DMM (tableau 4.8 et figures 4.5 et 4.6).

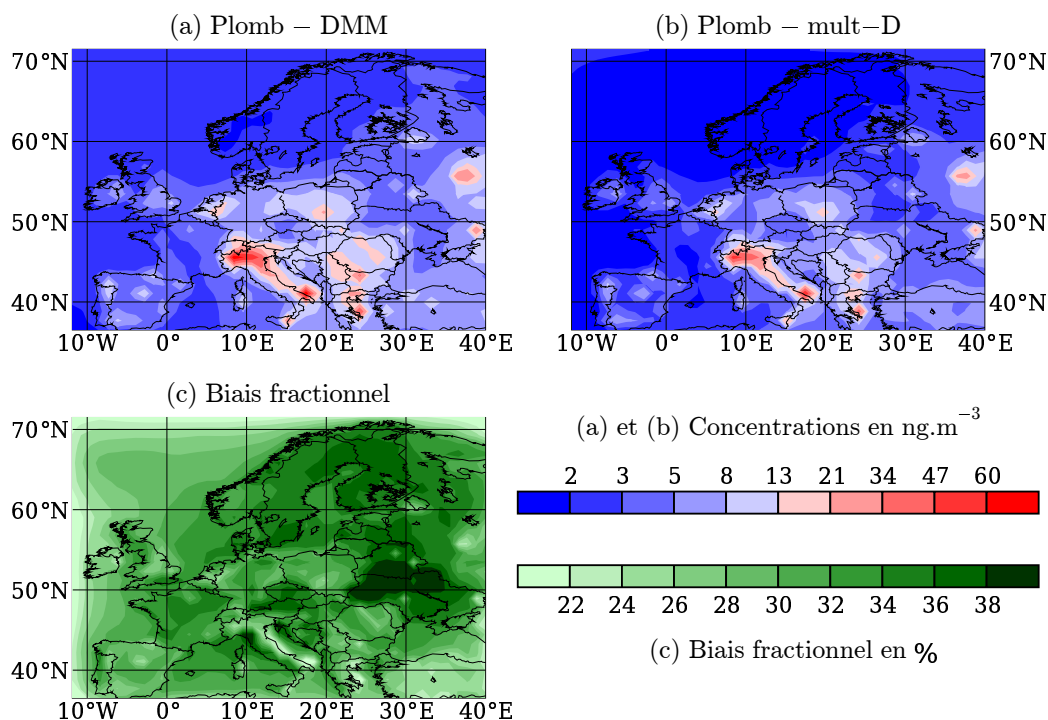


FIG. 4.5 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations annuelles moyennes de plomb au premier niveau du modèle pour l'année 2001, le modèle DMM servant de référence.

Les divergences sur les concentrations entre les deux modèles sont plus marquées lorsque l'on s'éloigne des zones d'apport dans le domaine (bordures et zones d'émissions), ce qui traduit l'effet cumulatif des différences dans les approches. Les gradients de concentration sont légèrement plus forts dans le cas du modèle multi-diamètres du fait du temps de vie plus limité des très fines particules ( $< 0,1\mu\text{m}$ ) et des grossières ( $> 2,5\mu\text{m}$ ), les premières étant soumises aux effets de la diffusion brownienne et les dernières à ceux de l'inertie.

### Flux de dépôt

La figure 4.7 illustre dans le cas du cadmium (le comportement est similaire pour le plomb) le résultat annoncé précédemment concernant l'importante augmentation du flux de dépôt sec (presque doublé en moyenne) provoquée par la spéciation en taille des champs de forçages. Les différences de comportement sont ici logiquement

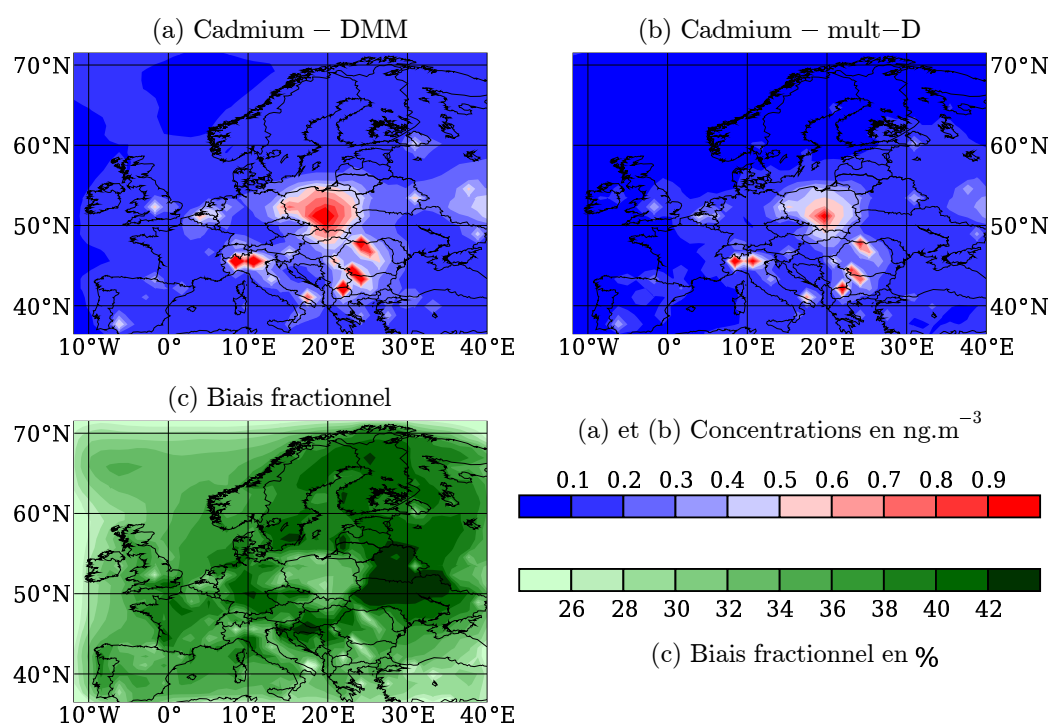


FIG. 4.6 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations annuelles moyennes de cadmium au premier niveau du modèle pour l’année 2001, le modèle DMM servant de référence.

concentration	minimum	moyenne	maximum
plomb - DMM	1,4	5,9	65
plomb - mult-D.	1,2	4,4	55
cadmium - DMM	0,063	0,21	1,4
cadmium - mult-D.	0,051	0,14	1,1

TAB. 4.8 – Échelle de variation spatiales des concentrations dans l’air pour l’année 2001 (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

opposées à celles constatées pour les concentrations dans l’air, les dissemblances entre les deux modèles sont plus fortes près des zones d’apport de masse.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent les champs de dépôt total pour le plomb et le cadmium obtenus avec les deux modèles. Qualitativement les zones d’émissions sont toujours apparentes, mais moins mises en relief par le dépôt total que par le dépôt sec. Ceci est dû au caractère plus diffus du dépôt humide. Les zones de fort dépôt le long du bord ouest du domaine sont à relier à la concomitance de fortes précipitations avec l’apport de masse généré par les conditions aux limites. Ces flux, très probablement excessifs, peuvent être considérés comme un artefact lié à la façon sommaire de générer les conditions aux limites.

Le biais fractionnel positif pour certaines régions des figures 4.8 et 4.9 et les résultats du tableau 4.8 confirment que le flux humide obtenu avec le modèle DMM est supérieur au flux prédit par le modèle multi-diamètres. Une partie de la masse qui n’est pas

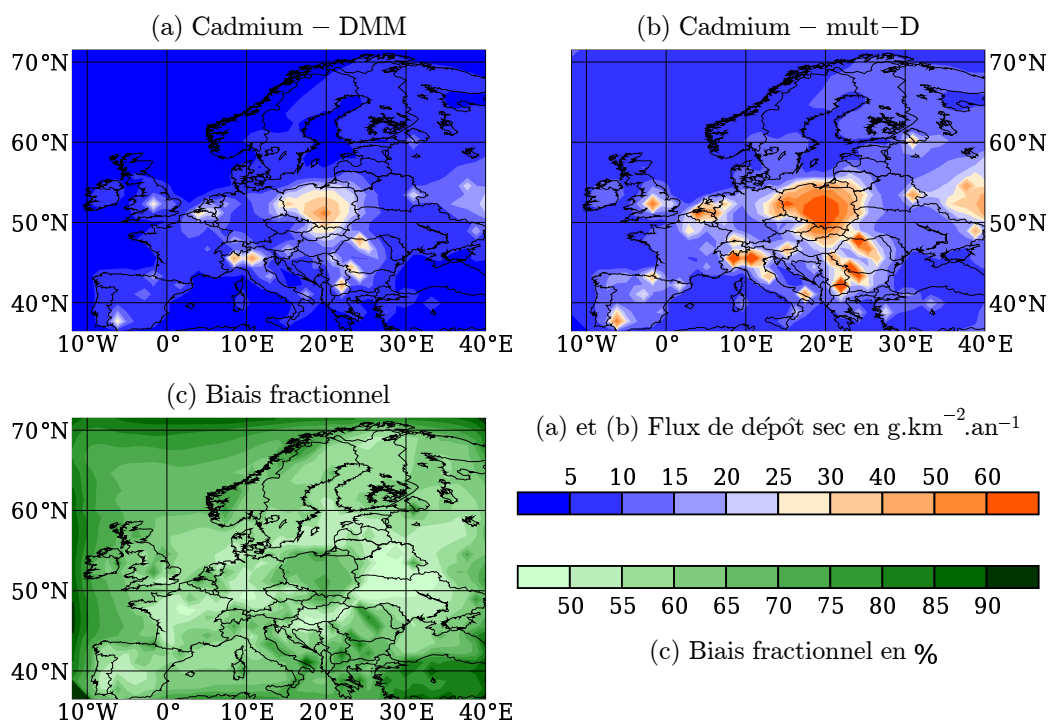


FIG. 4.7 – Comparaison des distributions spatiales des flux annuels moyens de dépôt sec de cadmium pour l’année 2001, le modèle multi-diamètres servant de référence.

déposée par le flux sec l’est, plus loin des zones d’émissions, par le flux humide. Ce résultat revêt une certaine importance lorsque l’on s’intéresse à des problématiques de pollution transfrontière. Si l’on prend arbitrairement le modèle multi-diamètres comme référence, le modèle DMM ne se contente pas de déposer globalement moins (tableau 4.8), il dépose également ailleurs.

Les chiffres du tableau 4.8 permettent d’appréhender l’importance relative des processus de dépôt sec et humide. Pour les deux modèles c’est le dépôt humide qui domine en moyenne, cependant avec l’approche multi-diamètres les maxima de dépôt sec dépassent ceux de dépôt humide. On constate donc que le choix du modèle détermine l’importance relative des deux processus dans les résultats de modélisation.

	flux sec			flux humide		
	min.	moy.	max.	min.	moy.	max.
plomb - DMM	0,0020	0,24	2,2	0,048	0,76	4,2
plomb - mult-D.	0,0021	0,42	4,3	0,054	0,69	4,2
cadmium - DMM	0,18	7,6	54	2	27	104
cadmium - mult-D.	0,93	15	117	2,2	24	102

TAB. 4.9 – Échelle de variation spatiale des flux de dépôt total pour l’année 2001. Les valeurs sont exprimées en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le plomb et en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le cadmium.

L’idée générale supposant que le dépôt sec est prépondérant près des sources et dans les zones de faibles précipitations (Seinfeld et Pandis [1998]) semble apporter un



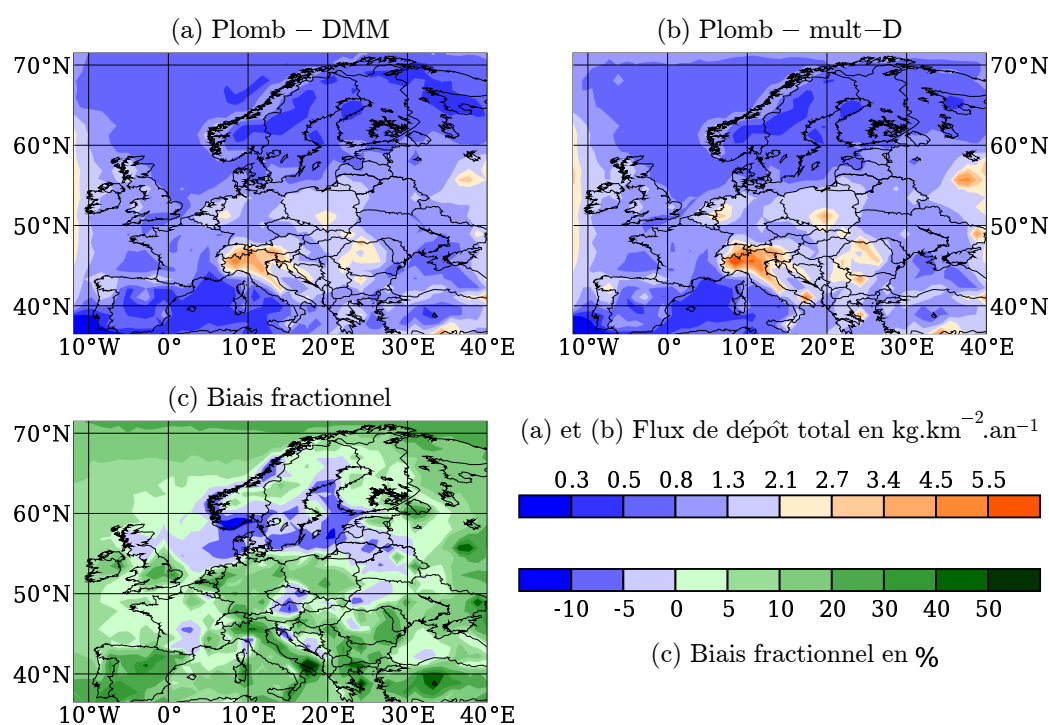


FIG. 4.8 – Comparaison des distributions spatiales des flux annuels moyens de dépôt total de plomb pour l'année 2001, le modèle multi-diamètres servant de référence.

certain crédit à l'approche multi-diamètres. La figure 4.1 illustre dans le cas du cadmium l'importance relative du dépôt sec par rapport au dépôt humide pour les deux modèles. Cette comparaison fait ressortir la région semi-aride de l'Espagne dans les deux cas, mais les principales zones d'émissions ne sont que très légèrement apparentes avec le modèle DMM. Les aires où le dépôt sec est prépondérant avec l'approche multi-diamètres ont une extension bien plus considérable.

### 4.3 Impact de la modélisation de la dynamique des aérosols

Dans ce paragraphe on s'intéresse aux effets induits par la prise en compte de la dynamique d'une population d'aérosols. On réalise pour cela une comparaison préliminaire entre le modèle multi-diamètres et le modèle SIREAM. Les temps de calcul conséquents de ce dernier étant limitants les simulations portent sur deux périodes de un mois correspondant à janvier et juillet 2001. Afin de réduire les effets indésirables induits par les conditions initiales les comparaisons sont restreintes à la deuxième moitié de chacune des périodes.

Le modèle de dépôt sec utilisé pour les deux approches est celui présenté au paragraphe 3.2. Par contre, la manière de prendre en compte le lessivage par les nuages diffère. Notamment la représentation des phénomènes d'activation/désactivation entraîne une discrimination des aérosols selon leur taille. L'existence d'un seuil d'activation défavorise le lessivage des petites particules par rapport aux plus grosses. Étant donné

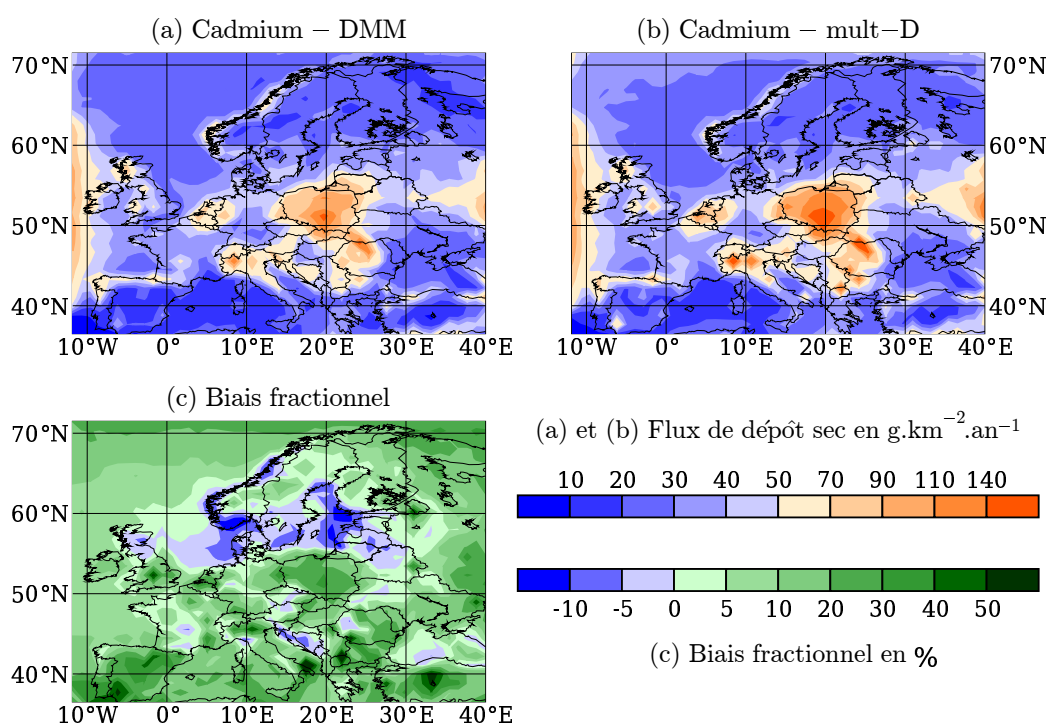


FIG. 4.9 – Comparaison des distributions spatiales des flux annuels moyens de dépôt total de cadmium pour l’année 2001, le modèle multi-diamètres servant de référence.

l’hypothèse de lessivage total des particules par la phase aqueuse nuageuse appliquée dans le modèle multi-diamètres il semble prévisible que le dépôt résultant de ce modèle soit supérieur.

La détermination des champs de forçage pour le plomb et le cadmium dans le modèle SIREAM est identique à celle employée pour le modèle multi-diamètres. Les comparaisons portent dans un premier temps sur les distributions des concentrations dans l’air puis sur celles des flux. Les analyses qualitatives faites dans le cas du plomb sont généralisables au cadmium étant donné que rien ne différencie les deux espèces en ce qui concerne les “interactions” avec la phase aérosol.

### 4.3.1 Distribution des concentrations

La figure 4.11 montre la répartition de la masse de plomb dans l’air sur les différentes classes de taille représentées dans les modèles (en moyenne aux sites des stations de mesure). Le modèle SIREAM aboutit à des valeurs de concentrations supérieures pour toutes les classes, ce qui semble confirmer que les flux de dépôt générés sont globalement moins importants.

Pour les deux modèles les concentrations obtenues pendant la période de janvier sont supérieures à celles de juillet. Ceci est en contradiction apparente avec la variation annuelle des émissions de plomb pour lesquelles le maximum est atteint en été.

Les profils obtenus avec les deux modèles sont très similaires. Toutefois le modèle SIREAM, en comparaison du modèle multi-diamètres, exhibe une importance relative plus faible de la masse présente dans les classes de taille correspondant aux fines par-



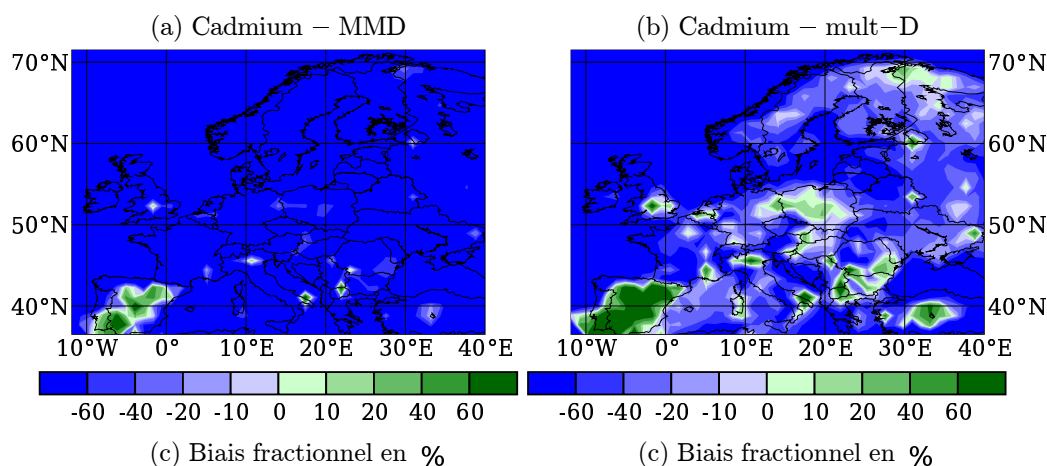


FIG. 4.10 – Comparaison des distributions spatiales des flux sec et humide de cadmium pour l’année 2001, le flux sec servant de référence.

ticules et à l’inverse plus forte pour celles correspondant aux grosses, ceci se faisant en dépit du fait que le lessivage par les nuages “épargne” les fines particules par rapport aux grosses. Cela témoigne donc du transfert de masse, lié aux phénomènes de coagulation et de condensation, des petites classes de taille vers les plus grosses.

### 4.3.2 Distribution des flux

La figure 4.12 montre la répartition du flux de dépôt de plomb sur les différentes classes de taille (en moyenne aux sites des stations de mesure). L’hypothèse envisagée précédemment se vérifie, les flux de dépôt générés par le modèle multi-diamètres sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle SIREAM.

Le profil de flux résultant du modèle multi-diamètres est relativement homogène avec un maximum coïncidant à celui du maximum de masse. L’effet discriminant en taille des phénomènes de dépôt apparaît donc dans ce cas plus qu’atténué par la répartition de la masse sur les classes de taille. La situation diffère passablement avec le modèle d’aérosol. Les maxima de flux sont atteints pour les très fines et grosses classes de taille en dépit de la répartition de la masse. Cela semble témoigner d’une certaine faiblesse du dépôt humide par rapport au dépôt sec.

Le modèle multi-diamètres génère des flux supérieurs en juillet par rapport à janvier. Ce résultat peut être attribué à deux phénomènes. Premièrement les précipitations sont en moyenne plus importantes sur la moitié nord du domaine (dans laquelle se trouve la majorité des sites de mesure, voir figure 4.2) pour cette période. D’autre part le dépôt sec est favorisé par l’état des sols par rapport à la période hivernale. Cela explique les niveaux de concentrations plus faibles observés au paragraphe 4.3.1.

Les résultats obtenus avec le modèle d’aérosol sont plus incohérents. Les flux de dépôt sont en moyenne plus faibles en juillet, ce qui ne permet pas d’expliquer les niveaux de concentrations réduits constatés pour cette période. Cette contradiction (renforcée par les niveaux d’émissions plus forts en été pour le plomb) appelle à une étude plus détaillée des processus mis en jeu. On pourrait s’intéresser par exemple aux conséquences du couplage du grossissement des aérosols avec le lessivage par les

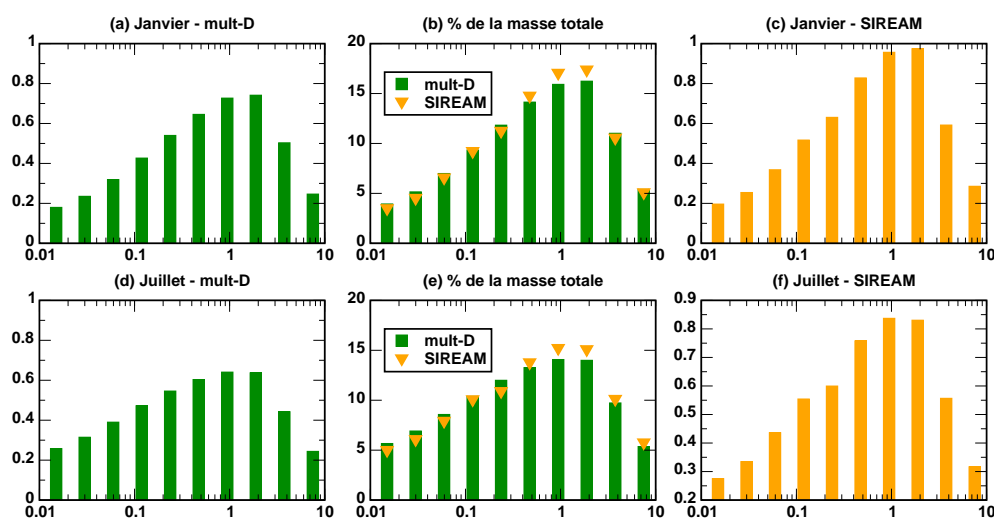


FIG. 4.11 – Moyenne des distributions de concentrations (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) aux sites de mesure pour le plomb (a), (c), (d) et (f). Comparaison de la répartition en % de la masse sur les classes de taille pour le modèle multi-diamètres et le modèle SIREAM, en janvier (b) et en juillet (e).

précipitations (celui-ci devenant efficace pour les grosses particules).

## Conclusion

Les comparaisons aux mesures des concentrations dans l'air et des flux humides annuels pour les modèles DMM et multi-diamètres ont montré une tendance de ces derniers à sous-estimer les observations, sauf pour les concentrations dans l'air de cadmium obtenues avec le modèle à diamètre médian. Un constat analogue concernant la sous-estimation des mesures de plomb et de cadmium est fait par le *MSC-E* (Ilyin et Travnikov [2005]) avec les cadastres d'émission officiels (utilisés pour les simulations présentées ici). Celui-ci explique une réévaluation de l'amplitude des émissions anthropiques pays par pays pour le modèle *MSC-E/HM*.

Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif les deux approches abordées donnent des résultats très différents pour les flux de dépôt, ce qui engendre logiquement des disparités dans l'évaluation des concentrations dans l'air. Globalement, le modèle multi-diamètres génère des flux supérieurs à ceux du modèle DMM. L'importance relative des flux sec et humide est également très variable d'un modèle à l'autre ce qui a de lourdes conséquences sur leurs distributions spatiales.

La manière quelque peu arbitraire avec laquelle ont été générés les champs de forçages du modèle multi-diamètres et les comparaisons aux mesures ne permettent pas de tirer de conclusions définitives sur la validité de l'approche. Toutefois au vu de notre compréhension des phénomènes de dépôt pour les particules et de la connaissance que l'on a des distributions en taille des aérosols métalliques celle-ci semble plus raisonnable.

L'étude préliminaire sur l'impact de la prise en compte de la dynamique des aérosols a illustré son importance potentielle. Le modèle SIREAM prédit des niveaux de concentration plus élevés que l'approche multi-diamètres. Ce résultat est conforme à ce que l'on pouvait prévoir en considérant les différences d'approches pour les flux humides.

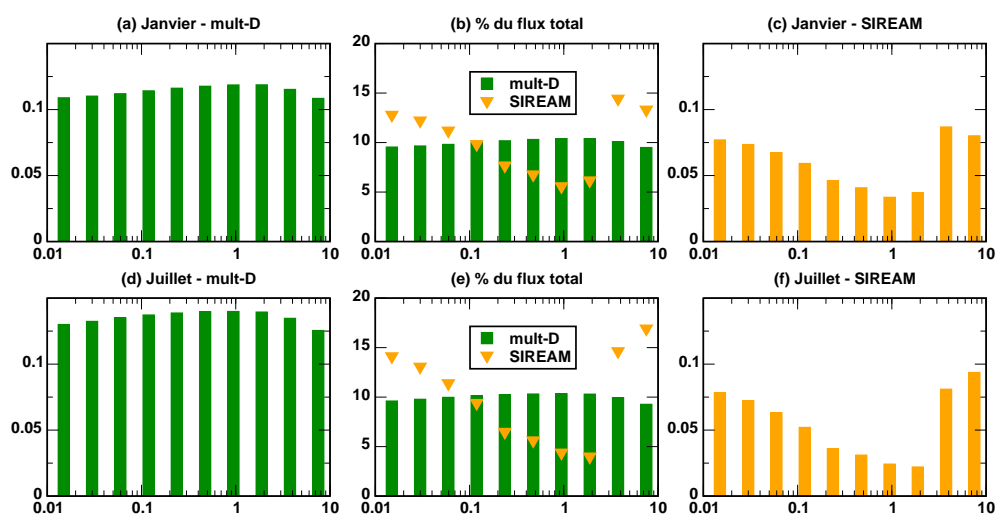


FIG. 4.12 – Moyenne des distributions des flux (en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) aux sites de mesure pour le plomb (a), (c), (d) et (f). Comparaison de la répartition en % de la masse sur les classes de taille pour le modèle multi-diamètres et le modèle SIREAM, en janvier (b) et en juillet (e).

Les profils de distribution en masse sont également en accord avec ce que l'on pouvait attendre, les classes de tailles les plus importantes en masse étant celles correspondant au minimum d'efficacité des phénomènes de dépôts. L'interprétation des profils de flux de dépôt est plus problématique et nécessite une analyse plus fine des processus intervenants.

Troisième partie

**Analyse de sensibilité et  
Modélisation inverse**



Le travail faisant l'objet de cette troisième partie porte sur les modèles dédiés au mercure. Les chapitres 5, 6 et 7 sont constitués à partir de deux articles soumis aux revues *Journal of Geophysical Research* et *Atmospheric Chemistry and Physics*. On notera cependant au vu des hypothèses utilisées que cette démarche et ses applications sont théoriquement transposables aux modèles simples pour les métaux lourds.

Au-delà du rôle des processus chimiques, il est également intéressant d'analyser la sensibilité du modèle aux forçages qui sont utilisés pour la réalisation des simulations et d'étudier dans quelle mesure les données d'observations peuvent permettre de pallier ces faiblesses.

Avec ce double objectif un raisonnement reposant principalement sur la linéarité de l'équation de transport du mercure est exposé au chapitre 5. Celui-ci définit une méthode, basée sur l'obtention d'une équation de transport adjointe, qui est présentée de façon détaillée pour le modèle continu. Elle permet d'obtenir une expression reliant une concentration modélisée aux différentes données pour un domaine régional :

- les conditions aux limites,
- les émissions surfaciques et volumiques,
- les conditions initiales.

Son extension au modèle numérique et les approximations que cela entraîne du fait de la non-commutativité a priori des opérations de discrétisation (pour obtenir le modèle numérique) et d'adjointisation (pour obtenir l'équation de transport adjointe) sont discutées par la suite. Les limitations vis à vis d'un modèle global ou hémisphérique sont également évoquées.

Cette méthode se distingue de celle dite "indirecte" qui consiste à tirer profit de la propriété de linéarité de l'équation de transport du mercure et du principe de superposition. Dans le cas qui nous concerne ici on adopte le point de vue des méthodes adjointes en considérant une propagation inverse en temps. L'intérêt étant d'obtenir en une simulation l'ensemble des sensibilités pour une mesure donnée. Elle s'appuie comme la méthode indirecte sur la propriété de linéarité. Ce qui évite d'avoir recours à des méthodes plus générales comme la méthode DDM ("Decoupled Direct Method") ou à la différenciation automatique en approche directe ou adjointe.

Dans le chapitre 6 sont exposées les différentes applications possibles dans le cadre de l'analyse de sensibilité. La plus évidente réside dans l'obtention de carte de sensibilité d'une mesure modélisée ponctuelle aux différents forçages. Cette méthode permet également d'obtenir des résultats intéressants pour des études sur la pollution transfrontière avec un point de vue différent de la méthode "indirecte". Cette dernière permet d'étudier séparément les différents types de sources, on peut par exemple obtenir l'influence d'une région sur elle-même et le reste du domaine. La méthode proposée ici fournit une information un peu différente, l'influence de tous les types de sources sur une région donnée. Enfin, une dernière application présentée montre comment les sensibilités peuvent être utilisées conjointement aux données pour identifier l'origine de différences entre mesure et modèle.

La méthode développée pour le modèle simple de chimie est étendue au modèle complexe. Elle est mise en place comme précédemment pour des mesures de concentrations, mais également des mesures de flux de dépôt, sec et humide. La prépondérance du mercure élémentaire par rapport aux espèces oxydées dans l'évaluation des concentrations gazeuses est mise en évidence. Les rôles sont par contre inversés pour ce qui concerne l'estimation des flux de dépôt. L'importance relative des phénomènes de lessivage hu-

mide et de dépôt sec est ensuite discutée. Pour un site donné, le processus prédominant dépend de la solubilité de l'espèce considérée et de l'éloignement des sources. Pour une même espèce l'éloignement de la source rend le dépôt humide plus conséquent, alors qu'une solubilité plus forte provoque une prévalence du dépôt sec.

Dans le chapitre 7 l'accent est mis sur les conditions aux limites qui se révèlent prépondérantes dans l'évaluation des concentrations gazeuses de mercure élémentaire. Ce constat semble naturel au vu de son temps de résidence, de l'ordre de plusieurs mois, dans l'atmosphère. Il a justifié le recours à des modèles hémisphériques et globaux pour générer des conditions aux limites de modèles régionaux. Le travail de modélisation inverse sur les conditions aux limites est effectué dans un premier temps pour le modèle simple. La possibilité d'améliorer significativement les concentrations modélisées en se servant des mesures disponibles est mise en évidence. L'extension aux émissions du processus d'assimilation n'est par contre pas envisageable avec le faible nombre de mesures de concentrations dans l'air disponibles. Par la suite la méthode de modélisation inverse pour les conditions aux limites est étendue au modèle complexe. La possibilité de l'appliquer à d'autres forçages est également envisagée ainsi que l'utilisation de mesure de flux de dépôt humide.

## Chapitre 5

# Méthodes adjointes

Adjoint techniques are introduced to perform a sensitivity analysis for mercury over Europe, using a regional model. This approach differs from other techniques such as the direct and indirect approaches developed to compute sensitivities for air quality modeling. Gaseous elemental mercury life-time being of order one year, global or hemispherical models are usually preferred to analyze its fate and transport. In an area limited domain, respective influence of incoming mercury and inner emissions fluxes have to be weighted. A local measurement depends on the potential ground emissions, the potential incoming mass from domain borders and on the potential initial content in mercury of the atmosphere. The sensitivities of the measurement to entire maps of emissions, boundary conditions, etc., are computed thanks to the adjoint method since other techniques do not allow to perform these computations directly. As an application to this methodological developments, we use the numerical transport model POLAIR3D. Quantitative sensitivity maps are provided for EMEP mercury monitoring stations. With the adjoint approach, sensitivities of a given country to other countries emissions are computed in a straightforward manner. The yearly average sensitivity of a measurement of gaseous elemental mercury to distant sources is shown to decrease like a power law  $r^{-2.4}$ , where  $r$  is the distance to a source. It is eventually explained how the method developed here can be generalized to account for a more complex mercury chemistry, and the modeling of oxidized species. In particular sensitivities of dry and wet deposition fluxes of oxidized species are computed for one EMEP station.

### 5.1 Introduction

Several Chemistry Transport Models (CTM) are currently used to simulate atmospheric mercury dispersion. Since mercury is considered as a global pollutant, due to its relative long atmospheric life time of about one year, most of them run on a global domain (Seigneur *et al.* [2001]) or a hemispherical one (Ilyin *et al.* [2002], Christensen *et al.* [1997]). Such models proved well suited to the study of transboundary pollution. They also provide boundary conditions for regional models. The latter are suitable for impact studies needing finer spatial resolution, global model having too coarse resolution to get accurate estimations of deposition fluxes. Some simulations are still performed within a restricted domain (Lin et Tao [2003], Bullock et Brehme [2002]). They generally stand as a first step in atmospheric mercury model development, to assess qualitatively the impact of new reaction kinetics or to highlight an improved parameterization of a



physical process.

The first aim of this work is to assess some strength and limitations of atmospheric mercury modeling when using a regional model. Europe will be studied as an open system, subject to external influences, encapsulated in the boundary conditions, and to internal influences : sources, sinks, initial bulk concentration levels. Such a study can be performed from a quantitative point of view through a sensitivity analysis. First sensitivity studies focussing on the transport and fate of mercury within a regional model were performed in (Pai *et al.* [1999]; Xu *et al.* [2000]). The authors have made use of the indirect technique (single perturbation, or brute-force method). Their conclusions point out to the most sensitive parameters regarding mercury deposition such as speciation of emissions, dry deposition parameterization, oxidizing species ambient concentrations, etc. In this paper, we will be mainly interested in sensitivities to parameters which are crucial to regional modeling of mercury air concentrations. For instance, one should evaluate the influence of boundary conditions on a measurement, as compared to inner sources of mercury. We will also be interested in sensitivities to initial conditions, inner sources and emissions. Typical questions to be answered are : what is the annual average influence of westerly incoming mercury on a local concentration measurement, compared to the regional emissions influence ? Another typical issue is to assess the potential influence (knowing the meteorological conditions) of European emissions on the concentrations over a given country. Note that it is quite a different question from knowing the influence one country emissions have on the rest of Europe. This last question would be directly addressed by other known methods.

In this respect, the second aim of this work is to develop the appropriate techniques to compute those sensitivities. Several techniques have been developed for air quality models to study sensitivities. The Decoupled Direct Method [DDM] (Dunker *et al.* [2002] and references therein) is a robust technique. It consists in exploiting the exact numerical scheme which simulates the propagation of a perturbation through the original numerical model. A variant is to carry out this program systematically using automatic differentiation (Carmichael *et al.* [1997]). The indirect method studies the propagation of a perturbation in the parameters, possibly using finite differences. This technique has been used in the study of the fate and transport of mercury (Pai *et al.* [1999]). These methods made use of the forward model, or of its formal derivative. In all cases, the forward propagation of a perturbation is studied. A quite different point of view focusses on the adjoint model (Uliasz [1983]; Daescu et Carmichael [2003]). In that case, the perturbation is propagated backward from the observation station to the area mostly contributing to the measurement at the station. This is known as the adjoint method, and in another form Green function method (Vuillemier *et al.* [1997]).

The technique we would like to advocate belongs to the class of adjoint methods. It relies on the linearity in the species concentrations of the models of mercury transport and fate. Because of this property, some simplifications to the adjoint variational methods used in air quality models (Elbern et Schmidt [1999]) focussing on photochemistry are operated. Such an approach has been emphasized in (Uliasz [1983]; Marchuk [1995]). A similar approach has been used for CO<sub>2</sub> inverse modeling (Kaminski *et al.* [1999]) through the technique of the Jacobian (actually equivalent to the method we advocate). However it was formulated for a global domain. The adjoint analysis in presence of boundaries is somewhat more intricate (Uliasz [1983]). A recent work (Cosme *et al.* [2005]) has applied those techniques to the investigation of origin of sulfur compounds detected in Eastern Antarctica.

The method we develop in this paper has advantages over previously used sensitivity analysis techniques. First, thanks to the linearity assumption, adjoint solutions which synthesize all first-order sensitivities can be computed once and for all. As a consequence, various analysis can later be performed quickly and efficiently on a single PC, using the stored adjoint solutions. Second, because of the backward point of view (specific to adjoint methods), quantitative results such as sensitivities of measurement or an average measurement over a large area (such as a country) with respect to emissions, boundary conditions, etc, can be obtained in a single run. Forward methods (both direct and indirect) are not as straightforward (Ilyin *et al.* [2003]).

To emphasize the advantages of the method, it will be applied on several mercury sensitivity problems. The method stands as an alternate way to establish source-receptor relationships, focussing on the receptor as a starting point of the computation, instead of the sources (Seigneur *et al.* [2004]). Sensitivity of a measurement at a given receptor to all domain sources (and mercury species) will be computed in a single run of the adjoint model. As another application building on the previous one, the average influence of sources on a station will be computed in terms of the source-receptor distance. The adjoint techniques will be shown to help quantify the mercury budget within the limits of a regional model. Regional modeling of mercury transport should benefit from that analysis.

In section 5.2 of this paper, the mercury dispersion model used to exemplify the method is detailed. A few results about the global budget of mercury in a regional domain is given, in order to emphasise the role of mercury exchanges in and out of the domain. In section 5.3, the way adjoint methods should be used to study open systems is advocated, both for the continuous and the numerical (discrete) models.

## 5.2 Simulating mercury over Europe

The transport and fate of mercury is governed by the equation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{u}c) - \operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla c) + \Lambda c = \sigma. \quad (5.1)$$

It describes the temporal evolution of mercury concentration  $\frac{\partial c}{\partial t}$ , under the influence of the following processes :

- the advection by wind  $\mathbf{u}$ ,  $\operatorname{div}(\mathbf{u}c)$ ,
- the turbulent diffusion term with  $\mathbf{K}$  the eddy diffusivity tensor,  $\operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla c)$ ,
- the chemistry and wet scavenging process are altogether described by  $\Lambda c$ ,
- and the volume emission term,  $\sigma$ .

Another important physical process is the dry deposition, enforced here as a boundary condition :

$$(\mathbf{K}\nabla c) \cdot \mathbf{n} = v_d c - E, \quad (5.2)$$

with the normal surface vector  $\mathbf{n}$ , outward oriented, the ground emission term  $E$  and the dry deposition term  $v_d c$  ( $v_d$  is the dry deposition velocity).  $\Lambda$ ,  $v_d$  depend specifically on mercury-related physical parameterizations.

### 5.2.1 A regional model

The transport and physics of mercury is meant here to be simulated over Europe. The domain which is considered (Fig.5.1) extends in space from 12.375°W to 37.125°E

in longitude and from 36°N to 72°N in latitude. One to five years of mercury dispersion are simulated. Direct and backward simulations are mainly performed for the year 2001. A constant grid resolution of 1.125° is taken along longitude and latitude for the grid of  $44 \times 32$  cells respectively. The 14 vertical levels, defined in a z-coordinate system, cover the lower troposphere from the ground to 5233m in relative height.

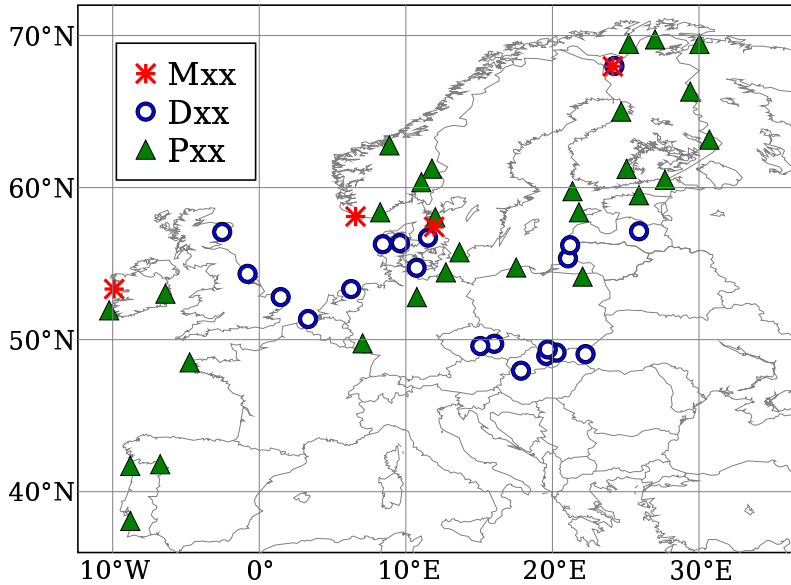


FIG. 5.1 – Representation of the domain  $\mathcal{D}$ . Symbols \*, o, and ▲ indicate gaseous mercury stations, gaseous heavy metal stations, and precipitation stations respectively.

The domain is designated by  $\Omega$  and it is the product of its spatial and temporal components  $\Omega = \mathcal{D} \times [0, \tau]$ . The boundaries of the domain  $\Omega$  are denoted  $\partial\Omega_0$ ,  $\partial\Omega_\tau$ ,  $\partial\Omega_b$ ,  $\partial\Omega_t$ ,  $\partial\Omega_n$ ,  $\partial\Omega_s$ ,  $\partial\Omega_w$  and  $\partial\Omega_e$ , for respectively the initial, final, surface, top, North, South, West and East boundaries. The boundary of the space domain is denoted  $\partial\mathcal{D}$ . A distinction is to be made between border interfaces where the wind is incoming, and border interfaces where it is outgoing. Hence the spatial boundary splits into  $\partial\mathcal{D} = \partial\mathcal{D}_+ \cup \partial\mathcal{D}_-$  (+ means incoming, and – means outgoing). Note that this decomposition is time-dependent. We will also denote  $\partial\Omega_\pm = \bigcup_t \partial\mathcal{D}_\pm[t]$ . Finally,  $\partial\mathcal{D}$ , the spatial boundary of  $\mathcal{D}$ , is made up of the bottom (surface), top, North, South, West and East borders,  $\partial\mathcal{D}_b$ ,  $\partial\mathcal{D}_t$ ,  $\partial\mathcal{D}_n$ ,  $\partial\mathcal{D}_s$ ,  $\mathcal{D}_w$ , and  $\partial\mathcal{D}_e$  respectively.

To support some of our results, forward simulations will be performed. However, the actual boundary condition values used in those simulations are secondary. Since the transport and fate of mercury is linear, sensitivities do not depend on them. For these simulations the following boundary conditions are implemented : 1.75 ng.m<sup>-3</sup> at West, 1.7 ng.m<sup>-3</sup> at East, 1.5 ng.m<sup>-3</sup> at South and 1.42 ng.m<sup>-3</sup> at North. These values are proposed by the Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E) in a first approach (<http://www.msceast.org/>). In addition a value of 1.6 ng.m<sup>-3</sup> at the top of the domain was chosen. The relevance of these choices are discussed in chapter 7. However, the precise values do not have any consequence on the sensitivity analysis carried out in this paper.

### 5.2.2 Mercury mass budget over Europe

A mass budget is a diagnosis tool to test the accuracy of the numerical transport model. It helps ensuring that numerics are under control. In addition it provides with data on the magnitude of transboundary mercury fluxes, as well as ground emissions and sources. It is a first albeit gross view on the potential drawbacks of a limited area model versus a global or hemispherical model.

A simulation has been performed for the year 2001, using the CTM POLAIR3D, whose characteristics will further be detailed in section 5.3.2. The emission data come from the European Monitoring and Evaluation Program (EMEP). Mercury emissions are usually classified into three types, anthropogenic, natural and reemission (Ryaboshapko *et al.* [1998]). For the simulation emissions are split into ground emission and sources (emissions in the bulk) at the second vertical level. Meteorological fields are derived from re-analysis of the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) with a six hours frequency. Vertical wind fields are diagnosed in order to ensure mass conservation under the incompressible atmosphere hypothesis. A homogeneous initial concentration of  $1.5 \text{ ng.m}^{-3}$  is taken in the bulk. The simulation time step is 900 s, data are linearly interpolated between each data time step. For each face of the domain total mass fluxes have been computed. For each type of emission, the total released mass is given. The initial and final mercury masses present in the domain are also part of the budget. Those fluxes are listed in Table 5.1.

TAB. 5.1 – Elemental mercury mass budget over Europe for year 2001, using the Petersen’s chemistry. Mass figures are truncated to their first decimal. The last line lays the final mass budget equation.

masses (in t)		incoming	outgoing	sum
initial mass ( $M_i$ )	$\partial\Omega_0$	-	-	107.0
final mass ( $M_f$ )	$\partial\Omega_\tau$	-	-	118.0
west flux	$\partial\Omega_w$	7713.0	1752.0	5961.0
east flux	$\partial\Omega_e$	1222.0	6353.0	-5131.0
south flux	$\partial\Omega_s$	2411.0	3794.0	-1383.0
north flux	$\partial\Omega_n$	1324.0	1618.0	-294.0
top flux	$\partial\Omega_t$	6328.0	5722.0	606.0
surface emission	$\partial\Omega_b$	207.0	-	207.0
volume emission	$\Omega$	73.4	-	73.4
dry deposition	$\partial\Omega_b$	-	27.7	-27.7
wet deposition	$\partial\Omega_b$	-	negligible	negligible
$M_f - M_i - \Sigma \text{ flux}$				0.1

At first this budget confirms the consequent contribution of boundary fluxes to the GEM concentration in the bulk, especially on the western border, which is consistent with the average atmospheric circulation over Europe from West to North-East. Secondly the initial and final masses are similar and relatively low in comparison to advected fluxes.

In this respect, Fig. 5.2 unveils that the initial conditions are almost forgotten after a two weeks spin-up time. Therefore the final mass is probably mainly ascribable to meteorological, boundary conditions and dynamical input of mercury. The absolute values of fluxes seem far superior to the mass injected by emissions. Having in mind

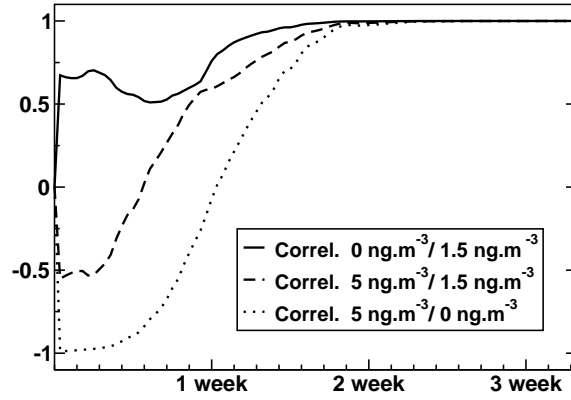


FIG. 5.2 – Influence of initial conditions : spatial correlation between simulation results with different initial bulk conditions,  $0 \text{ ng.m}^{-3}$ ,  $1.5 \text{ ng.m}^{-3}$  (the reference case) and  $5 \text{ ng.m}^{-3}$ .

to extract information from such a regional model about (for instance) the impact of emissions in Europe, this last remark may sound compromising. However those figures do not give direct information about the sensitivity of mercury concentrations near the ground. Contributions of surface emissions and sources appear moderate. However since the spatial origin of these fluxes is close to the ground one can expect to find a relatively high sensitivity to surface concentrations. The fluxes at the top of the domain are also important. However the exchange surface is much more extended than those of the other faces. Since mass exchanges between the top, belonging to the free troposphere, and the surface, in the atmospheric boundary layer, are rather limited, it seems rational to assume there is little consequence on surface concentrations. The weakness of the chemistry mechanism which largely underestimates the wet deposition flux is also shown, but in a first approach this is not a worrying point for now.

The budget is theoretically balanced. This has been checked numerically, with a very moderate unbalance of 0.1 t of elemental mercury.

### 5.3 Adjoint transport in an open domain

Adjoint analytical and numerical techniques will now be applied to the study of mercury concentration sensitivity in the framework of a European dispersion model.

#### 5.3.1 Continuous analysis

Consider the transport equation Eq.(5.1). It may be multiplied against a test function  $\phi$  defined on the whole space-time domain  $\Omega$  :

$$\int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \phi \left( \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u}c) - \text{div}(\mathbf{K}\nabla c) + \Lambda c - \sigma \right) = 0. \quad (5.3)$$

$\phi$  is assumed sufficiently regular for the integrals to be properly defined. The first term can readily be transformed into

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \phi \frac{\partial c}{\partial t} &= - \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} c \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &+ \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} [c(\tau)\phi(\tau) - c(0)\phi(0)]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Using the continuity equation for an incompressible fluid  $\operatorname{div}(\mathbf{u}) = 0$  (an assumption which is consistent with Eq.(5.1), but not necessary to the derivation of an adjoint), the advection term can be transformed into

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \phi \operatorname{div}(\mathbf{u}c) &= - \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} c \operatorname{div}(\mathbf{u}\phi) \\ &+ \int_{\partial\mathcal{D} \times [0, \tau]} dt d\mathbf{S} \cdot (\phi c \mathbf{u}) . \end{aligned} \quad (5.5)$$

As for the diffusion term, one gets

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \phi \operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla c) &= \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} c \operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla\phi) \\ &+ \int_{\partial\mathcal{D} \times [0, \tau]} dt d\mathbf{S} \cdot (c\mathbf{K}\nabla\phi - \phi\mathbf{K}\nabla c) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Gathering these terms, one obtains

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} c \left( -\frac{\partial\phi}{\partial t} - \operatorname{div}(\mathbf{u}\phi) - \operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla\phi) + \Lambda\phi \right) \\ &- \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \phi \sigma + \int_{\mathcal{D}} d\mathbf{x} [c(\tau)\phi(\tau) - c(0)\phi(0)] \\ &- \int_{\partial\mathcal{D} \times [0, \tau]} dt d\mathbf{S} \cdot (c\mathbf{K}\nabla\phi - \phi\mathbf{K}\nabla c) \\ &+ \int_{\partial\mathcal{D} \times [0, \tau]} dt d\mathbf{S} \cdot (\phi c \mathbf{u}) . \end{aligned} \quad (5.7)$$

This identity is valid for any test function  $\phi$ . Our goal is to make a choice for  $\phi$ , which allows to connect modelled measurements to the inputs of the model (sources, emissions, transboundary transport), in the most convenient way. First, we would like the first integral to represent a concentration measurement. This measurement (of value  $\mu_i$ , performed on site  $i$ ) is completely characterized by a sampling function  $\pi_i : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , such that  $\int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \pi_i(\mathbf{x}, t) = 1$  and

$$\mu_i = \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \pi_i(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t) . \quad (5.8)$$

It is therefore natural to require for  $\phi$ , which we shall denote from now on  $c_i^*$ , to be a solution of the retro-transport equation

$$-\frac{\partial c_i^*}{\partial t} - \operatorname{div}(\mathbf{u}c_i^*) - \operatorname{div}(\mathbf{K}\nabla c_i^*) + \Lambda c_i^* = \pi_i . \quad (5.9)$$

To characterize  $c_i^*$  completely, boundary and initial conditions must be specified. As is clearly seen from Eq.(5.9), the adjoint solution  $c_i^*$  corresponds to a transport backward in time. However it is not the reverse of the direct model solution. The wind field is the opposite of the direct model wind-field. As a consequence, an outgoing (from the domain  $\mathcal{D}$ ) wind flow for the direct model is actually an incoming wind flow for the adjoint model. In order to specify the incoming mercury, one therefore needs to specify its concentration on  $\partial\mathcal{D}_-$  at any time. For simplicity,

$$\forall (\mathbf{x}, t) \in \partial\Omega_- , \quad c_i^*(\mathbf{x}, t) = 0 , \quad (5.10)$$

is assumed (among other possible choices). This reduces the last integral of Eq.(5.7) from an integral over  $\partial\mathcal{D} \times [0, \tau]$  to an integral over  $\partial\Omega_+$ .

In addition, the diffusive fluxes  $-\mathbf{K}\nabla c$  and  $-\mathbf{K}\nabla c_i^*$  at the top and lateral boundaries  $\partial\mathcal{D}$  are taken to be null. However at the surface,  $-\mathbf{K}\nabla c$  is no different than the surface emission  $\mathbf{J}$ . In a similar fashion,  $-\mathbf{K}\nabla c_i^*$  is given a value  $\mathbf{J}_i^*$  at the surface which is to be prescribed later on.

Finally, the adjoint concentration field  $c_i^*$  is set to be null at initial time, which is  $t = \tau$  (simplest choice over many possible).

Eventually, one obtains for this almost completely specified adjoint solution

$$\begin{aligned} \mu_i = & \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} c_i^* \sigma + \int_{\partial\Omega_0} d\mathbf{x} c_i^* c \\ & + \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (c \mathbf{J}_i^* - c_i^* \mathbf{J}) - \int_{\partial\Omega_+} dt d\mathbf{S} \cdot (c_i^* c \mathbf{u}) . \end{aligned} \quad (5.11)$$

As for  $\mathbf{J}_i^*$ , the simplest choice would be to take it null. Let us denote  $\mathbf{n}$  the unit vector orthogonal to the boundary, oriented outward ( $d\mathbf{S} = dS \mathbf{n}$ ). In POLAIR3D,  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}$  stands actually for  $v^{\text{dep}} c|_b - E$ . That is why the choice  $\mathbf{J}_i^* \cdot \mathbf{n} = v^{\text{dep}} c_i^*|_b$  allows for a simplification in the kernel :

$$\int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (c \mathbf{J}_i^* - c_i^* \mathbf{J}) \rightarrow - \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (c_i^* \mathbf{E}) , \quad (5.12)$$

with  $\mathbf{E} = -E \mathbf{n}$ . Therefore this specific choice of the adjoint solution makes the connection between the output and the surface emission clearer. This choice of adjoint solution stipulates dry deposition is to be taken into account in the calculation of the retroplume.

Formula (5.11) makes a clear connection between inputs ( $\mathbf{J}$ ,  $\sigma$ ,  $c$  on  $\partial\Omega_+$ ,  $c$  on  $\partial\Omega_0$ , possibly  $c$  on  $\partial\Omega_b$ ) and the output ( $\mu_i$ ). The adjoint solution stands as a kernel characterizing the linear operator making the connection. Once the adjoint solution is stored, the output can easily be calculated from any set of input. When obtaining sensitivities to emissions, ground sources, boundary conditions, only slices of the retroplume on the boundaries need be stored.

### 5.3.2 Application to a numerical transport model

The analysis performed above is based on a continuous modeling. However to perform numerical calculations with a dispersion model, an analog analysis should be carried out for the numerical model. The dual analysis we have done which led to continuous adjoint solutions should be carried over to the discrete case. However, this is not straightforward (see the discussion of Hourdin *et al.* [2005] in the case of a passive tracer).

The domain  $\Omega$  is discretized into a grid (seen as a set of cells)  $\bar{\Omega} = \bigcup_k \Omega_k$ , where  $\Omega_k$  is a grid-cell.  $k$  is the running index of the (space and time) discretization mesh. A border cell belongs to one of the grid boundaries  $\bar{\partial\Omega}_0$ ,  $\bar{\partial\Omega}_\tau$ ,  $\bar{\partial\Omega}_b$ ,  $\bar{\partial\Omega}_t$ ,  $\bar{\partial\Omega}_n$ ,  $\bar{\partial\Omega}_s$ ,  $\bar{\partial\Omega}_w$  and  $\bar{\partial\Omega}_e$ . Boundaries  $\bar{\partial\Omega}_\pm$  are the grid cells forming the one layer boundary of  $\bar{\Omega}$ , discretized analog of  $\partial\Omega_\pm$ .

In this paper, we will apply our methods using the Chemistry Transport Model POLAIR3D ((Sportisse *et al.* [2002]; Sartelet *et al.* [2002]; Boutahar *et al.* [2004]; Roustan *et al.* [2005])). The numerical code is based on a first order time splitting algorithm allowing to separate temporally chemistry (when relevant), advection and diffusion. The advection scheme is a third-order Direct Space Time (DST) scheme (Spee [1998])

with the Koren-Sweby flux limiter function. Its related temporal scheme is explicit. The diffusion scheme is a spatially centered three point scheme. Its related temporal scheme is a semi-implicit Rosenbrock scheme. As a consequence, there is no simple closed discrete equation analog to the continuous transport Eq.(5.1). So there is no obvious dual treatment, which would lead explicitly to the adjoint numerical code (not to mention possible non-linearity in the advection scheme). POLAIR3D was however coded in such a way that it can be automatically differentiated and its adjoint obtained (Mallet et Sportisse [2004]).

Still, we intend to go further without resorting to automatic differentiation. The spatial discretization schemes are not problematic since there are explicit. Taking the adjoint of the time discretization is more intricate. Actually the first-order splitting is time-symmetric by construction, so that the adjoint numerical code is also in the form of a first-order splitting. The time discretization of advection being explicit, the time-reversal operation is an easy task and leads to an equivalent explicit scheme. The time diffusion scheme being a Rosenbrock semi-implicit scheme, the time-symmetry is slightly broken, but only because  $K_z$  is time-dependent (though linear, the eddy-diffusion operator is not constant). Therefore it appears that, in its linear regime, POLAIR3D is almost time-symmetric. It can be shown that (still in its linear regime) the bulk part of POLAIR3D is space-symmetric for the eddy-diffusion part and space-antisymmetric for the advection scheme. Detailed calculations show that the adjoint of POLAIR3D would be POLAIR3D itself, antisymmetric fields such as wind fields being reversed, if not for occasional non-linearity and if not the  $K_z$  time-dependence. As a conclusion, the numerical model can be used to simulate adjoint solutions, using the specific of the adjoint equation (backward in time, wind fields reversed, kinetic matrix transposed). This provides with an efficient method to calculate approximate adjoint solutions.

The calculations not only yield the bulk term of the adjoint numerical schemes, but also the boundary terms, which are crucial to our analysis.

We can summarize the results of those calculations with the formula :

$$\begin{aligned} \mu_i = & \sum_{k \in \overline{\Omega}} c_{i,k}^* \sigma_k + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_0}} c_{i,k}^* c_k \\ & + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_b}} (c_{i,k}^* J_k - c_k J_{i,k}^*) + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_+}} c_{i,k}^* F_k, \end{aligned} \quad (5.13)$$

very similar to its continuous counterpart. Space and time volume elements which appear in the discretized sums have been integrated into the sources  $\sigma_k$ , space volume elements have been integrated into the initial concentrations  $c_{k|0}$ , whereas surface elements have been integrated into the emissions  $J_{i,k}^* = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{F}_{i,k}^*$  and  $J_k = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_k$ , and the advection fluxes  $F_k = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{F}_k$ . Therefore, they are all expressed in units of mass. The numerical advection flux  $F_k$  could be specified precisely in terms of boundary concentrations and wind fields, with the details of the adjoint calculations. It is positive by definition on  $\partial\Omega_+$ .

In the case where  $\mathbf{J}_i^* \cdot \mathbf{n} = v^{\text{dep}} c_{i|b}^*$ , Eq.(5.13) simplifies to

$$\begin{aligned} \mu_i = & \sum_{k \in \overline{\Omega}} c_{i,k}^* \sigma_k + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_0}} c_{i,k}^* c_k \\ & + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_b}} c_{i,k}^* E_k + \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_+}} c_{i,k}^* F_k. \end{aligned} \quad (5.14)$$



As explained before, several mild approximations are used to compute adjoint solutions. In the next section, the validity of this approximation will be tested. It incidentally exemplifies a few differences between a forward approach to calculate sensitivities (direct and indirect methods) and the adjoint approach.

### 5.3.3 Matching the forward and adjoint approaches

Formula (5.14) has decomposed a concentration measurement in terms of contributions from sources, from ground emissions, from incoming fluxes, which multiply parts of the adjoint solution. On the other hand, the direct formula (using forward simulations) for the same measurement reads

$$\mu_i = \sum_{k \in \bar{\Omega}} \pi_{i,k} c_k. \quad (5.15)$$

Owing to superposition principle (because of the linearity of the model), the components of  $\mu_i$  ascribable to the sources, incoming fluxes, etc, are computed in a forward simulation by shutting off all contributions but the one studied (single perturbation). A comparison can then be established between the components of  $\mu_i$  computed by simulation and those calculated by the adjoint technique. If the numerical solution  $c_i^*$  was a perfect adjoint solution to the concentration field  $c$ , then one should expect Eq.(5.14) and Eq.(5.15) to yield exactly the same result within numerical roundoff errors. So would one for the separate contributions to  $\mu_i$ . However, due to the approximations used, this should not necessarily be so. Nevertheless, the discrepancy should be small. This discrepancy is both a test for the approximations made in the computation of the adjoint solution and when taking the numerical model to be linear.

Such a test was performed for a set of stations for year 2001.  $p = 52$  sites have been chosen to perform adjoint simulations. They correspond to measurement stations belonging to the EMEP network in charge of the heavy metals monitoring (Aas et Hjellbrekke [2003]). The first four are devoted to the observation of mercury air concentrations (Mxx). The next twenty (Pxx) are originally intended for the air concentrations measurement of other heavy metals (for example lead and cadmium). The last twenty-eight (Dxx) correspond to survey stations for concentration in precipitation. Since some stations are equipped for both air and water measurements, they are not used twice. The stations sites have been plotted in Fig.5.1.

We have estimated statistically the error committed between the direct and the indirect calculations of the measurements  $\mu_i$ . The bias is  $0.05 \text{ ng.m}^{-3}$ , the fractional bias is 2.3 %, the normalized root mean square is 2.8 %, and the individually normalized root mean square (in that case, the normalization is not global but for each measurement discrepancy) is 2.3 % (see appendix A for a proper definition). We consider these errors to be acceptable for the following sensitivity analysis. As for the errors due to small non-linearities (advection scheme, possibly clipping of concentrations), the differences between a multiple single-components runs and a single multiple-component runs have been checked. This tests the additivity principle. The difference is negligible with a maximum not exceeding 0.5 %. So that the non-linearity introduced to numerically model linear processes is not an issue.

This test is yielding byproducts concerning the relative contributions of mercury sources, incoming fluxes, initial state, to observations. Below are given four examples of stations. The first two are drawn from the four European GEM stations mentioned

here : the first one is located at Mace Head (Ireland) (IE31 in the EMEP nomenclature), very close to the North-West corner of the domain, the second one is in Pallas (Finland) (FI96), North-East of the domain. Both are strongly influenced by boundary conditions, and little by European emissions, in particular the anthropogenic ones. The next two stations are observation stations for cadmium and lead. They are given as examples because of their central location : Deuselbach (Germany) (DE04) and Topolniky (Slovakia) (SK07), where we expect European emissions to be much more influential.

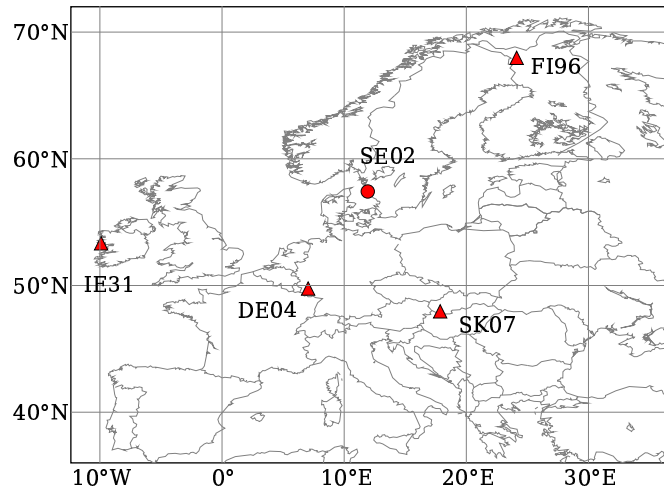


FIG. 5.3 – Locations of the four stations described in section 5.3.3 (▲) and location of the station used for applications in sections 6.1.4 and 6.2.3 (●).

Results are compiled in table 5.2.

### 5.3.4 Contributions at a receptor

For off-center stations, European emission direct contribution is limited to a few percents, whereas for central stations it is up to 30%. By direct contribution it is intended that the measurement incorporates contribution from trajectories that remain within the domain  $\Omega$ . There are however trajectories that go out of the domain, come in later and eventually reach the station to contribute to the measurement. Those are not taken into account directly but hopefully through the undifferentiated incoming advected mercury (see Fig. 5.4). This is one limitation, though well circumvented, of the limited-domain approach. Therefore 30% must be understood as a lower bound for the European contribution to (re-)emissions.

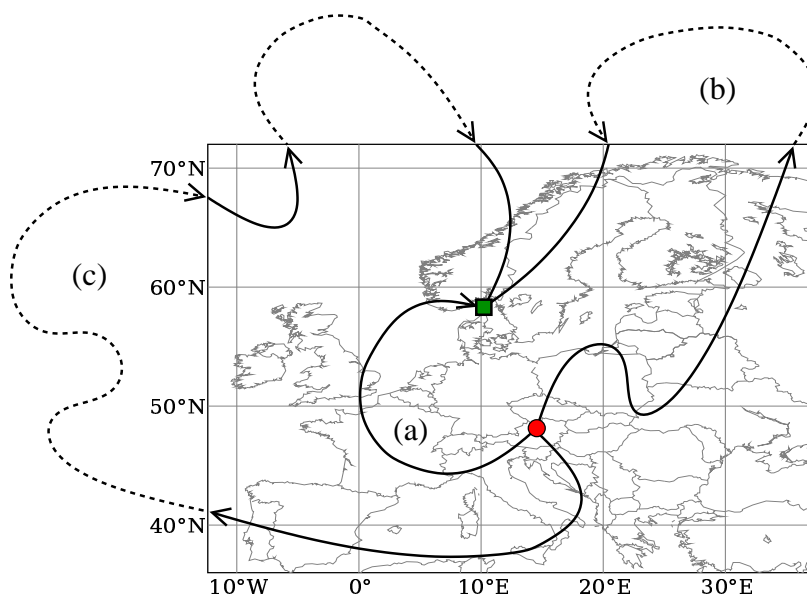


FIG. 5.4 – Possible trajectories for a mercury particle from the emitter (disk) to the monitoring station (square). Those coming out, then in, (b, c) are not accounted for in the emission contribution but rather in the incoming mercury flux, contrary to inside trajectories (a).

TAB. 5.2 – Contribution to GEM concentrations in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  for year 2001 over Europe, as computed from direct simulations (right), and from adjoint simulations (left).

Station		Winds	Emissions	Total
Mace Head	(IE31)	1.735 - 1.717	0.163 - 0.137	1.901 - 1.856
Pallas	(FI96)	1.582 - 1.541	0.088 - 0.086	1.670 - 1.625
Deuselbach	(DE04)	1.690 - 1.647	0.875 - 0.819	2.565 - 2.469
Topolniky	(SK07)	1.665 - 1.641	1.092 - 1.061	2.757 - 2.708

# Chapitre 6

## Analyse de sensibilité

In section 6.1, it is shown how the developments detailed in chapter 5 help carrying out a quantitative sensitivity analysis and first results on mercury over Europe are exposed. In section 6.2, the methodology is generalized to a more complex chemistry accounting for oxidized species and an application is given. Conclusions are given in section 6.2.3.

### 6.1 First-order sensitivity analysis using the adjoint method

The source-receptor method tells what impact an emitting region has on the other regions. It requires a direct simulation (forward model). Such an analysis is possible because the transport and chemistry of mercury are linear or more accurately considered so. Indeed this allows a region to be studied independently of the others. Then the additivity principle applies. Single perturbation techniques and the DDM method are appropriate for these studies.

#### 6.1.1 Adjoint solutions and sensitivities

However it is quite a different question to know what effects emissions from the rest of the world have on a region. It raises the question of the sensitivity of the region with respect to emissions from itself and/or other regions. It requires a backward simulation but also relies on the linearity hypothesis.

#### Extracting the sensitivities

Formally, sensitivities are given by the functional partial derivative of the measurement ( $\mu_i$  is the concentration level of the local grid-cell region) with respect to local fields. What can be learnt from Eq.(5.11) is

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mu_i}{\delta\sigma} &= c_i^*, & \frac{\delta\mu_i}{\delta c_{|0}} &= c_{i|0}^*, & \frac{\delta\mu_i}{\delta(\mathbf{J} \cdot \mathbf{n})} &= -c_{i|b}^*, \\ \frac{\delta\mu_i}{\delta c_{|b}} &= \mathbf{J}_i^* \cdot \mathbf{n}, & \frac{\delta\mu_i}{\delta c_{|+}} &= -(c_i^* \mathbf{u})_{|+} \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \tag{6.1}$$

where  $\mathbf{J} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{n}$ . + and - are referring to incoming and outgoing boundaries. 0 and b are referring to initial state and surface state.

### Average sensitivity

The adjoint solution pieces can be represented by very large fields. In some cases they depend on position and time. To represent them graphically, one therefore needs moments of the field, such as the temporal mean. Sensitivity to emissions can therefore be investigated through its temporal mean on a 2D map. However the meaning of an averaged sensitivity is not obvious. For the demonstration, assume the emission field  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$  is constant in time. Then the measurement equation reads

$$\mu_i = - \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (c_i^*(\mathbf{x}, t) \mathbf{E}(\mathbf{x})) + \dots \quad (6.2)$$

$$= - \int_{\partial\Omega_b} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}) \int_{[0, \tau]} dt c_i^*(\mathbf{x}, t) + \dots \quad (6.3)$$

As a consequence,

$$\frac{\delta\mu_i}{\delta E(\mathbf{x})} = \int_{[0, \tau]} dt c_i^*|_b(\mathbf{x}, t), \quad (6.4)$$

and the time-averaged sensitivity to emissions can be interpreted as the sensitivity to a time-independent emission field.

### Numerical sensitivities

As for the numerical model, the sensitivities are

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mu_i}{\delta\sigma_k} &= c_{i,k}^*, & \frac{\delta\mu_i}{\delta(c_k)|_0} &= (c_{i,k}^*)|_0, & \frac{\delta\mu_i}{\delta E_k} &= (c_{i,k}^*)|_b, \\ \frac{\delta\mu_i}{\delta(c_k)|_b} &= -J_{i,k}^*, & \frac{\delta\mu_i}{\delta F_k} &= (c_{i,k}^*)|_+, \end{aligned} \quad (6.5)$$

which is derived from Eq.(5.14). Those sensitivities are not independent from one another. Moreover they are complete, which means that measurements at site  $i$  are fully determined by the knowledge of  $\sigma_k$ ,  $(c_k)|_0$ ,  $E_k$ ,  $(c_k)|_b$ ,  $(c_{i,k}^*)|_+$ , and  $F_k$ . A different choice for the adjoint solution and/or its boundary conditions would have lead to a different set of sensitivities, as much consistent as the previous one.

#### 6.1.2 Sensitivities for a typical receptor

Given Eq.(5.11), the first level sensitivities are essential since they determine the influence of emissions and re-emissions on the measurements at site  $i$ . Maps of the mean sensitivities for the years 1997 to 2001, as well as a five years average are drawn on Fig.(6.2) for Pallas (Finland) and on Fig.(6.3) for Topolniky (Slovakia). The moderate variability of the sensitivity from year to year is clear. However year 2001 does not seem very representative of all years. As Pallas is off-centre, the sensitivity is influenced by the borders, as opposed to the sensitivity of Topolniky. The yearly averaged adjoint solutions are of diffusive nature as advection processes act as diffusion in the long term. However they are of super-diffusive nature. As a consequence spatial decrease from the site location should be proportional to the inverse of the distance  $r$  to some power  $\alpha$ . For Fickian diffusion,  $\alpha$  is one. Here it is about 2.4, consistent with the exponent that three-dimensional turbulence Kolmogorov power law would yield theoretically.

Practically, the yearly-mean influence of a remote source is much weaker on a receptor than predicted by a naive analysis based on Fickian diffusion. This is illustrated in Fig.6.1.

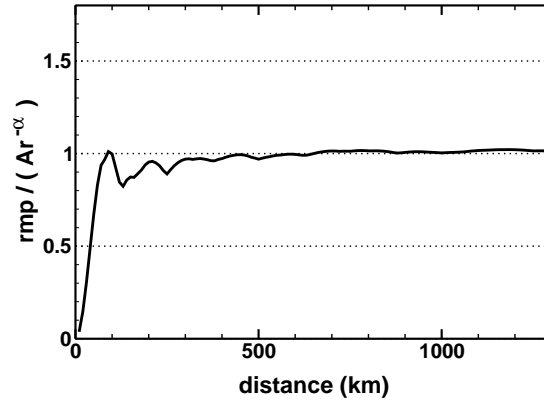


FIG. 6.1 – Ratio of the radial mean profile (rmp) of the retroplume from the receptor at Deuselbach (DE04) (averaged over the directions and five years of simulation) to a reference profile  $A.r^{-\alpha}$  with  $\alpha \simeq 2.4$ , with  $A$  chosen such that the ratio is 1 at  $r = 1000$  km.

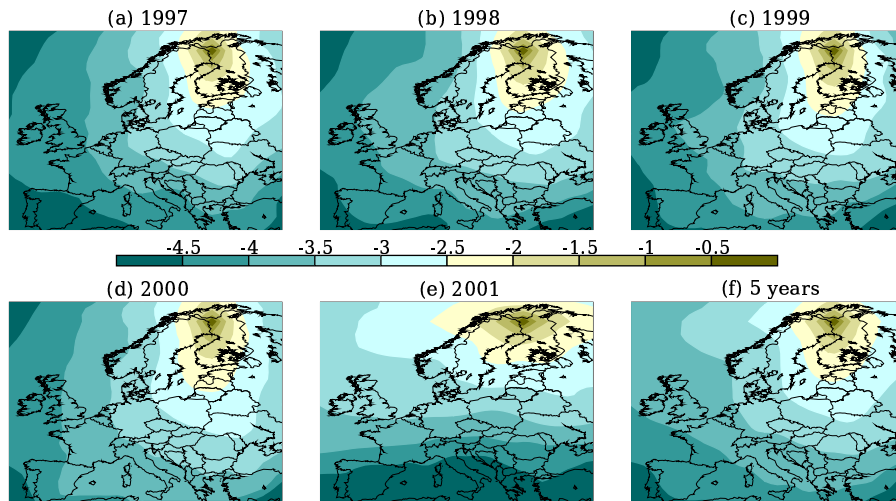


FIG. 6.2 –  $\log_{10}(\bar{s} / \bar{s}_{\max})$ , where  $\bar{s}$  is either the annual average emission sensitivity ((a),(b),(c),(d) and (e)) or the five years average emission sensitivity (f) and  $\bar{s}_{\max}$  the maximum over the domain of the five years average emission sensitivity, for the receptor site FI96 located at Pallas (Finland).

Slices of the adjoint solution on the borders of the domain, as well as the final bulk state are sensitivities for the incoming advected GEM fluxes and the GEM initial concentrations. Typical examples of such slices are given in Fig.(6.4). The first graph (a) of this panel represents the average sensitivity to the North face of the domain, for the observation site FI96. For site SK07, in central Europe, the sensitivity is clearly much weaker (graph (b)) but also much more diffuse. Graphs (c) and (d) represent sensitivities to the initial state for site SK07 for a five years experiment and a one year

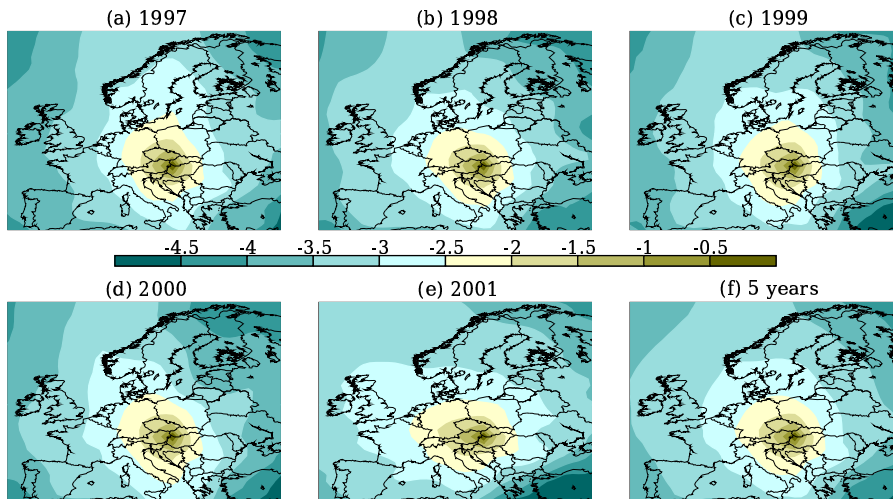


FIG. 6.3 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ , where  $\bar{s}$  is either the annual average emission sensitivity ((a),(b),(c),(d) and (e)) or the five years average emission sensitivity (f) and  $\bar{s}_{\max}$  the maximum over the domain of the five years average emission sensitivity, for the receptor site SK07 located at Topolniky (Slovakia).

experiment respectively. As expected, sensitivities for a five years integration are about five times weaker than for a one-year integration.

### 6.1.3 Transboundary transport sensitivity analysis

Transboundary pollution by mercury inside Europe has been studied in (Ilyin *et al.* [2003]). It was emphasised that the mercury reduction impact was impeded by transboundary transport between countries with a still high level of emission and countries with a significant reduction. The sensitivity analysis advocated here can tell how sensitive a country is to the rest of Europe. To do so, the sampling function  $\pi_i$  is chosen as the support function of the country considered. It also allows for another way to compute the impact of European emissions on the country via the duality relation (Eq.(5.13) and Eq.(5.14) ).

Some examples of sensitivities are given for Germany, France and the Czech Republic in Fig.6.5.

The Czech Republic has a low level of mercury emission but is strongly affected by transboundary pollution coming from East Germany and Poland (Ilyin *et al.* [2003]). Figure 6.5 helps quantify this potential influence coming from meteorological conditions, geography, and mercury dispersion (actually any influence but the magnitude of the emissions). It clearly demonstrates by numbers the sensitivity of the Czech Republic to its neighbors. Temporal variabilities of these sensitivities are also illustrated (average over 2001 and the first three months of 2001).

### 6.1.4 A specific application to the sensitivity analysis

SE02 is a mercury station located at Rörvik, Sweden and is part of the EMEP heavy metals survey network. The concentration level measured at the very beginning of 2001 is quite difficult to explain by modeling. Predicted mean concentrations for January

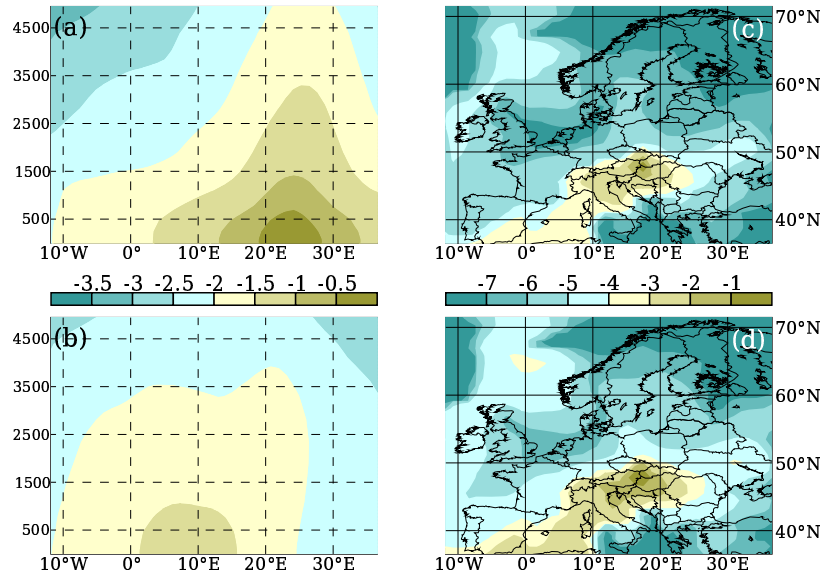


FIG. 6.4 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ . For (a) and (b),  $\bar{s}$  is the five years average sensitivity to the North face of the domain for the receptor site FI96 (a) and SK07 (b).  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the North face (located at  $72^{\circ}\text{N}$ ) of  $\bar{s}$  for receptor FI96. For (c) and (d),  $\bar{s}$  is the initial state sensitivity in SK07 for five years and for one year ((c) and (d) respectively).  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the initial state sensitivity for one year ((c) and (d)).

are about  $2.3 \text{ ng.m}^{-3}$ , quite far from the  $1.5 \text{ ng.m}^{-3}$  observed. The contribution of the average simulated concentration in the second half of January (see table 6.1) gives a source and emission total of  $0.75 \text{ ng.m}^{-3}$ , an advected contribution of  $1.56 \text{ ng.m}^{-3}$ , while the contribution from the initial condition is negligible. The emission and source contributions level is high for this latitude. The weak influence of the initial condition, in striking contrast with its contribution for a full January average concentration is consistent with spin-up studies (5.2.2).

	Sour.	Ant.	Nat.	Ree.	IC	
	Top	South	North	West	East	Sum
Second half of	0.25	0.26	0.16	0.08	0.002	
January 2001	0.03	0.09	0.09	1.24	0.15	2.35
January	0.19	0.20	0.12	0.06	0.23	
2001	0.02	0.05	0.10	1.18	0.08	2.21

TAB. 6.1 – Concentration contributions (in  $\text{ng.m}^{-3}$ ) at Rörvik at the beginning of 2001 : anthropogenic sources (Sour.), anthropogenic emissions (Ant.), natural emissions (Nat.), re-emissions (Ree.), initial condition (IC), incoming from the top, South, North, West, East, (Top, South, North, West, East), and the total sum (Sum).

Assume this discrepancy cannot be explained by representativeness flaw or reliability of the measurement. On Fig.6.6 is represented the profile of mercury concentration



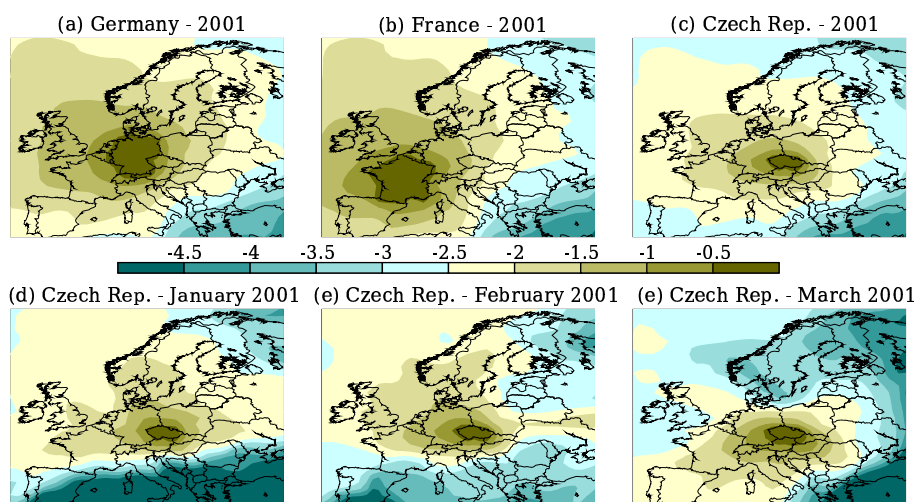


FIG. 6.5 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ , where  $\bar{s}$  are the transboundaries annual emission sensitivities for Germany (a), France (b) and the Czech Republic (c). In the case of the Czech Republic examples of monthly averaged sensitivities are also given to demonstrate the intra-year variability of the sensitivity ((d), (e) and (f)).  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the annual average emission sensitivity for the considered country.

near Rörvik in January 2001, as simulated by POLAIR3D. There is obviously a long episode of mercury pollution in the second half of January. Then an interesting application

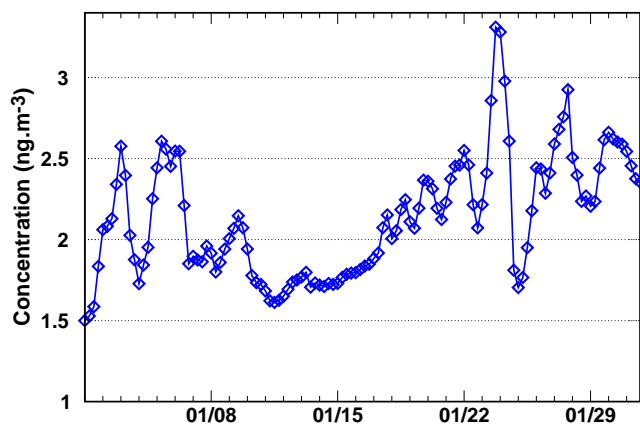


FIG. 6.6 – Simulated temporal profile of the gaseous elemental mercury concentration at Rörvik (in  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

of the methods developed so far would be to study the sensitivity of the measurement to emissions. We have computed the sensitivity of the measurement at Rörvik in the last two weeks of January to the emissions. The results, average over time is represented on Fig. (6.7) and is compared to the analog sensitivity computed for June 2001. For January 2001, in sharp contrast to June 2001, the strong sensitivity to the Germany/Poland area is striking. This area is strongly emitting mercury (see Fig. 6.8). Since the sensitivity and the emissions maps are concurrently strong in this region, the very high measurement at Rörvik is not that surprisingly. The representativeness of this particular measurement can therefore be questioned. Part of the discrepancy can

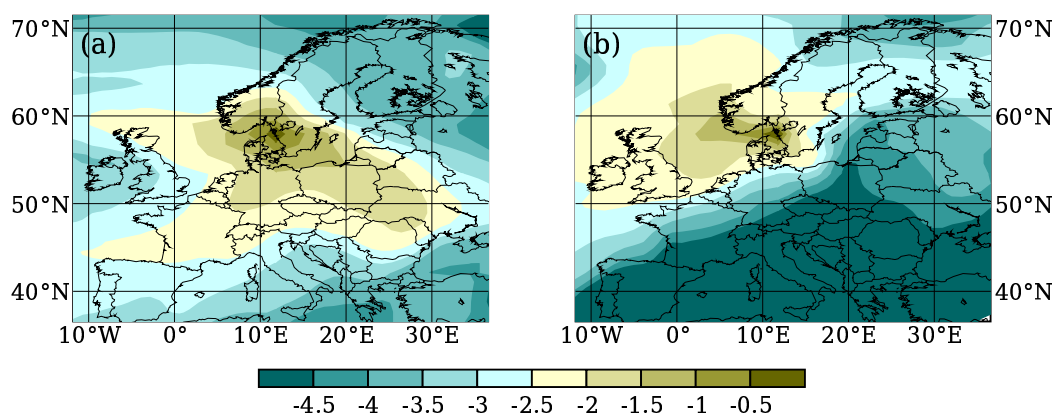


FIG. 6.7 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ , where  $\bar{s}$  is the annual average emission sensitivity of the measurement at Rörvik. This measurement is the average concentration in the second half of January 2001 (a) and June 2001 (b).  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the annual average emission sensitivity.

nevertheless be explained by a more complex chemistry (see chapter 7).

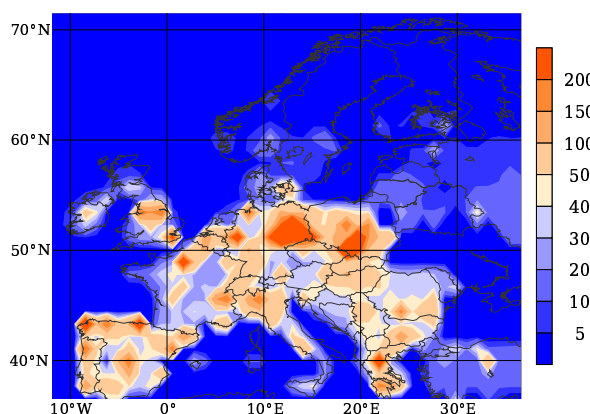


FIG. 6.8 – Typical annual emissions in  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  tabulated from the EMEP database and used by the simulations.

## 6.2 Sensitivity analysis with a more complex mercury chemistry

The mercury model, based on Petersen's scheme, used so far only coped with GEM. To describe the oxidized species dispersion, it is necessary to take into account a more complex chemical scheme.

For instance, in (Roustan *et al.* [2005]) the analysis lead to seven effective species to be followed.  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ , and  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  participate in the reaction within the gaseous phase, whereas  $\text{HgO}$ , the aggregate species  $\text{Hg}(\text{II})$  and the particulate mercury  $\text{Hg}_p$  interact in the aqueous one.  $\text{Hg}^0$  gathering gaseous and aqueous elemental mercury is

also represented and take part in chemical processes in both phases. From the modeler's perspective, this chemistry is linear in the mercury species, although it involves other species such as  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$ , etc, which are forced into the model. The chemistry and transport equation now reads :

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u}\mathbf{c}) - \text{div}(\mathbf{K}\nabla\mathbf{c}) + \mathbf{\Lambda}\mathbf{c} + \mathbf{M}\mathbf{c} = \sigma. \quad (6.6)$$

$\mathbf{c}$  is the vector of mercury species (seven components in the model mentioned above).  $\mathbf{\Lambda}$  is the diagonal matrix of the scavenging coefficient (species-dependent).  $\mathbf{M}$  is the kinetic matrix describing the first-order (in mercury) chemistry and depends on forced fields of other species concentration.

To generalize the adjoint analysis performed with the GEM model, it is convenient to introduce the canonical scalar product in the space of mercury species :  $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \mathbf{x}^T \mathbf{y}$ . The measurement equation is now :

$$\mu_i = \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \boldsymbol{\pi}_i(\mathbf{x}, t), \mathbf{c}(\mathbf{x}, t) \rangle. \quad (6.7)$$

The sampling function  $\boldsymbol{\pi}_i$  is a vector in the space of species. The retro-transport equation generalizes to :

$$-\frac{\partial \mathbf{c}_i^*}{\partial t} - \text{div}(\mathbf{u}\mathbf{c}_i^*) - \text{div}(\mathbf{K}\nabla\mathbf{c}_i^*) + \mathbf{\Lambda}\mathbf{c}_i^* + \mathbf{M}^T \mathbf{c}_i^* = \boldsymbol{\pi}_i. \quad (6.8)$$

For a concentration measurement such as the one described by Eq.(6.7), the adjoint analysis is similar and one obtains

$$\begin{aligned} \mu_i = & \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \boldsymbol{\sigma} \rangle + \int_{\partial\Omega_0} d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \\ & + \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (\langle \mathbf{c}, \mathbf{J}_i^* \rangle - \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{J} \rangle) - \int_{\partial\Omega_+} dt d\mathbf{S} \cdot (\langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \mathbf{u}). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Since the complex model incorporates explicitly oxidized species, the dry and wet deposition flux of mercury can now be estimated properly, and are more relevant observable quantities. How does the adjoint analysis generalize to these types of measurements is the object of the following development.

### 6.2.1 Sensitivity of wet scavenging

The wet flux measurement equation is

$$\nu_i^w = \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \boldsymbol{\pi}_i(\mathbf{x}, t), \mathbf{c}(\mathbf{x}, t) \rangle, \quad (6.10)$$

where  $\nu_i^w$  is a mass flux measurement (in  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Here  $\boldsymbol{\pi}_i$  is the vector of scavenging rates  $\lambda(\mathbf{x}, t)$  in  $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$  : a rate of loss, per unit of time of the physical process, per unit of time of the measurement, and per unit of surface where the mercury is accumulated. Those rates are directly related to the scavenging coefficients of  $\mathbf{\Lambda}$ . Then the adjoint analysis stands with this new  $\boldsymbol{\pi}_i$ , and  $\nu_i$  can be expressed in the way  $\mu_i$  was. Contrary to a ground concentration measurement the simulation of the adjoint solution of a wet deposition measurement implies having sources in the cells of the column above

the deposition plaquette (base of the ground cell) but in and below cloud.  $\boldsymbol{\pi}_i$  is of the typical form

$$\boldsymbol{\pi}_i(\mathbf{x}) = (\lambda_1, \dots, \lambda_s)^T \delta(x - x_i) \delta(y - y_i) \quad (6.11)$$

for an annual mean measurement ( $s$  is the number of species).

The sensitivity of the wet deposition flux of all mercury species to one of them is given by the components in the space of species of the vector field  $\mathbf{c}_i^*$ . This set of sensitivities can be obtained numerically with one single run.

### 6.2.2 Sensitivity of dry deposition

The construct is a bit more elaborate in the case of dry deposition since it is usually included in the boundary conditions of a numerical model. The dry flux observation equation is

$$\nu_i^d = \int_{\partial\Omega_b} dt dS \langle \mathbf{V}_i^{\text{dep}}(\mathbf{x}, t), \mathbf{c}(\mathbf{x}, t) \rangle, \quad (6.12)$$

where  $\nu_i^d$  is a mass flux measurement.  $\mathbf{V}_i^{\text{dep}}$  is the vector of the velocity deposition per unit of surface where it is deposited and unit of time measurement (in units of  $\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ). It is directly related to the usual deposition velocity  $v^{\text{dep}}$  in units of  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . We now choose :

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i^* = v^{\text{dep}} \mathbf{c}_{i|b}^* - \mathbf{V}_i^{\text{dep}}. \quad (6.13)$$

Until now the sampling function  $\boldsymbol{\pi}_i$ , was used as the volume emission term of the retro-transport equation. Since the observation term for dry flux can be expressed through a different choice for  $\mathbf{J}_i^*$  its becomes natural to take it null. As a consequence, one obtains

$$\begin{aligned} \nu_i^d = & \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \boldsymbol{\sigma} \rangle + \int_{\partial\Omega_0} d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \\ & + \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{E} \rangle - \int_{\partial\Omega_+} dt d\mathbf{S} \cdot (\langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \mathbf{u}). \end{aligned} \quad (6.14)$$

By the superposition principle it easy to generalize to the case where both wet and dry deposition are measured simultaneously at a given site.

As a conclusion, the sensitivities of a dry deposition flux are therefore modeled via a virtual ground emission  $\mathbf{V}_i^{\text{dep}}$  in the calculation of the adjoint solution.

### 6.2.3 Application

Here is presented the analysis of the sensitivity of mercury measurements to several mercury species emissions at the EMEP site Rörvik. The first set of maps Fig.6.9 represents the sensitivity of an  $\text{Hg}^0$  annual average concentration in the air at Rörvik.

The patterns obtained emphasized the disparities in atmospheric residence time of the mercury species. Sensitivity gradient are clearly stronger for the oxidized species, the short-lived ones. Although the potential contribution of these species emissions to GEM concentration measurement appears locally not negligible, emissions of  $\text{Hg}^0$  remains the most influential.

The second panel Fig.6.10 represents the sensitivity of annual flux of total deposited mercury by wet scavenging at Rörvik.

Here the situation is the opposite to the previous one. The weak solubility of gaseous elemental mercury leads to a poor sensitivity of the wet deposition flux measurement to

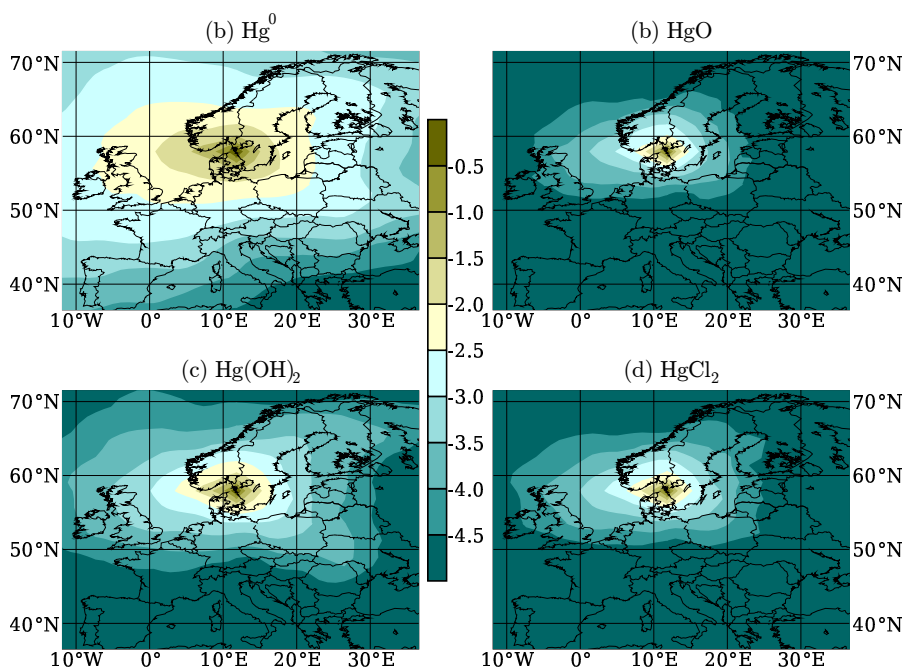


FIG. 6.9 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ , where  $\bar{s}$  are annual average sensitivities of the gaseous mercury concentration at Rörvik, to  $\text{Hg}^0$  (a),  $\text{HgO}$  (b),  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (c), and  $\text{HgCl}_2$  (d) emissions.  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the annual average sensitivity to  $\text{Hg}^0$  emissions.

$\text{Hg}^0$  surface emissions. This result agrees with the consensus (Ryaboshapko *et al.* [1998]) ascribing the main part of the mercury deposited mass by rain to the wet scavenging of oxidized species. The area of relatively strong sensitivity over Spain may be explained by its semi-arid climate. High surface temperature and rare precipitations, especially during summer, promote transport at higher heights than for temperate conditions. In the process, a lesser mass of oxidized mercury is removed by dry deposition and is then likely to be washed out by rain later on.

The third panel Fig.6.11 represents the sensitivity of annual flux of total deposited mercury by dry deposition at Rörvik. Here again the deposition flux measurement is more sensitive to surface emissions of oxidized species. This is not surprising since high solubility and adsorption facilitate dry deposition processes.

It is clear that the sensitivity of dry deposition is higher close to the measurement site, compared to wet deposition (contour plots of Fig.6.10 and Fig.6.11 are normalized by the same value). However a few hundred kilometers away from the station and beyond, the sensitivity of wet deposition flux turns prominent.

This last result shows that the prominent deposition process at a given place and for a given chemical is not only determined by the local meteorological conditions but also by the distance from the emission area to this place. Whether the dry or wet deposition process is prominent depends on the oxidized form (see Fig.6.12).

The gaseous oxidized species,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , and  $\text{HgCl}_2$  have distinct solubility, which is their main discriminating factor with respect to the removal processes. In the model, solubilities are described via the Henry's law constant of the species, respectively (in  $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ )  $2.7 \times 10^{12}$  (Schroeder et Munthe [1998]),  $1.2 \times 10^4$  and  $1.4 \times 10^6$

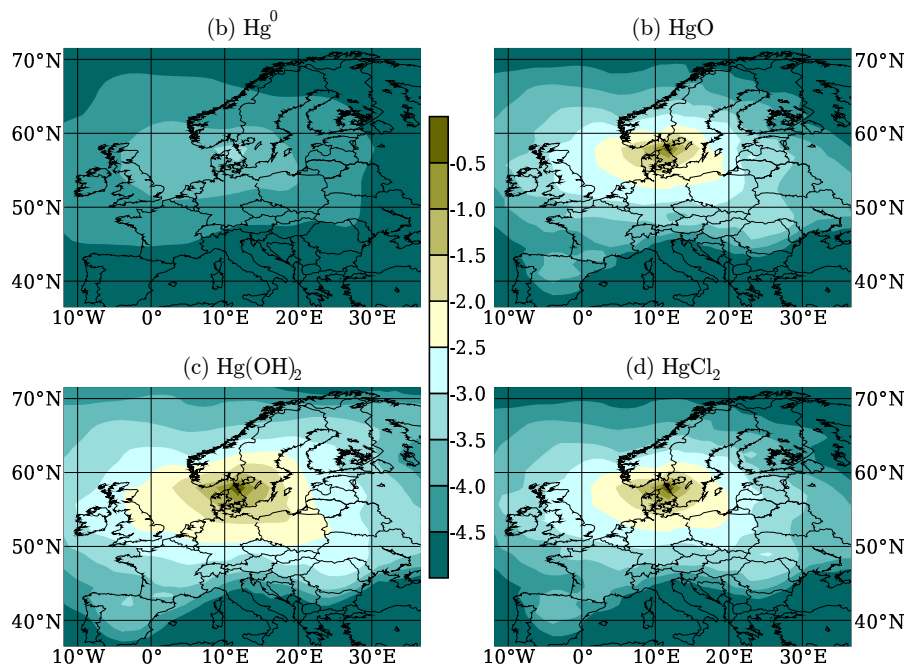


FIG. 6.10 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ .  $\bar{s}$  are annual average sensitivities of the wet deposition flux at Rörvik, to  $\text{Hg}^0$  (a),  $\text{HgO}$  (b),  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (c), and  $\text{HgCl}_2$  (d) emissions.  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the annual average sensitivity to  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  emissions.

(Lindqvist et Rodhe [1985]).

The scavenging coefficients computed for  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , and  $\text{HgCl}_2$  are obviously correlated in space and time, moreover they are of the same order of magnitude. Consequently wet scavenging has very similar impact on the different gaseous oxidized species during their atmospheric transport.

On the other hand dry deposition velocities are much more sensitive to the Henry constant values. The sensitivity of dry deposition is roughly the product of the local dry deposition magnitude with the transport and removal processes along the way from the emission area to the receptor. A higher value of the Henry constant (stronger solubility) increases the first factor independently of the transport, and moves up the dry deposition sensitivity radial profile. Moreover a higher solubility comes into the second factor as it implies a stiffer slope of the profile, since the species is even more deposited along its way to the receptor. For the same reason, the wet deposition sensitivity profile stiffness depends on the solubility, but through the dry deposition process (the mass removed by dry deposition process is not any more available to be washed out by precipitations).

In summary, the results presented in Fig.6.9 suggest an appreciable role of the boundary conditions for  $\text{Hg}^0$  air concentrations estimate as in the case of the simple chemistry model. However determination of deposition fluxes seems to be much more sensitive to the local emissions speciation (Fig.6.10 and Fig.6.11), which is in agreement with the results presented in Pai *et al.* [1999]. A sensitivity analysis based on the indirect approach is presented in (Travnikov et Ilyin [2005]) for a mercury model over Europe. It emphasizes the crucial role played by GEM boundary conditions in evaluating mercury air concentrations, but also for deposition fluxes. It would be interesting to proceed to

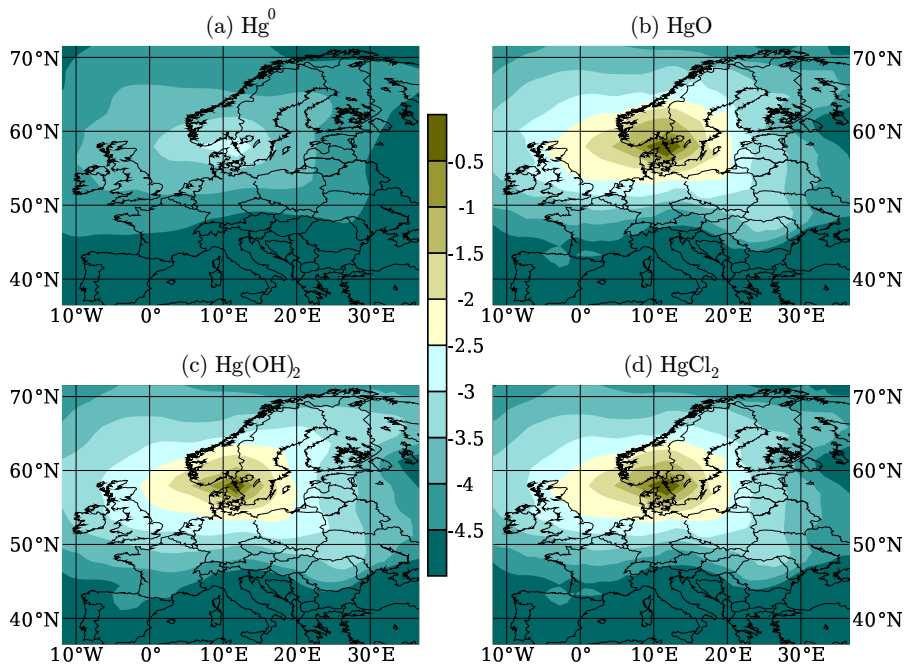


FIG. 6.11 –  $\log_{10}(\bar{s}/\bar{s}_{\max})$ .  $\bar{s}$  are annual average sensitivities of the dry deposition flux at Rörvik, to  $\text{Hg}^0$  (a),  $\text{HgO}$  (b),  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (c), and  $\text{HgCl}_2$  (d) emissions.  $\bar{s}_{\max}$  is the maximum over the domain of the annual average sensitivity of the wet deposition (Fig.6.10) to  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  emissions.

a comparison between results from indirect and from adjoint method. However such a comparison is not immediate and goes beyond the scope of this work.

## Conclusions

In this paper, we have developed tools for the sensitivity analysis of mercury transport and fate within a regional model domain. To do so we have introduced adjoint solutions of the transport taking into account the initial and boundary conditions. The adjoint solution decomposes into as many parts as the number of forcings (initial conditions, boundary conditions, emissions). The method developed here differs significantly from the previously used techniques, such as the indirect approach in mercury studies, or the DDM method in other air quality models. It allows to compute in a single run comprehensive and quantitative maps of sensitivities for a given observation. This is less straightforward with the methods mentioned earlier.

Those computations were first performed for gaseous elemental mercury using the Petersen scheme as a simplified mercury chemistry. At first, the method was applied to the analysis of the sensitivity of a specific receptor, using the numerical model POLAIR3D. For annual mean measurements, the sensitivity was shown to decrease like a power law with the distance  $r$  to a source like  $r^{-2.4}$ , much faster than would a Fickian dispersion. The technique was then applied to the transboundary dispersion problem. In particular the method allows to compute very efficiently the sensitivity of averaged mercury concentrations over a country to exterior sources, and, in the case of a regional model, incoming fluxes of mercury. Computations are performed for the



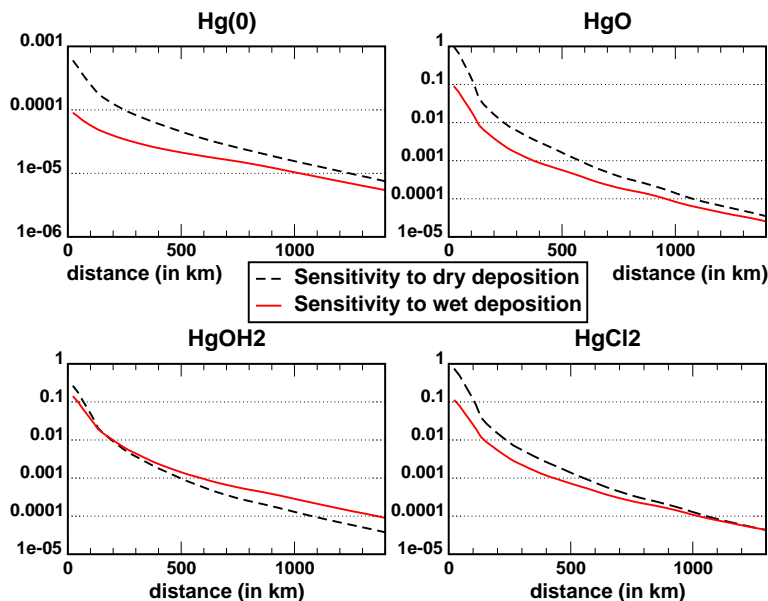


FIG. 6.12 – Radial mean profile of the sensitivities of dry and wet deposition to emissions at Rörvik, to  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , and  $\text{HgCl}_2$ . The sensitivities are normalized by the maximum of all the sensitivities (dry -  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ). The distance to the measurement site is given in km.

Czech Republic, France and Germany for the year 2001.

In order to account for the oxidized species dispersion and deposition, the method was then generalized to a more complex chemistry. Although it is implemented with POLAIR3D in this work, the method is general and valid for any Eulerian model of mercury transport. In particular, using such a chemistry, it was shown how to calculate sensitivities of the dry and wet deposition fluxes to any of the forcings. Relative sensitivities of the two removal processes were examined.

In perspective for future works, we would like to point out to two main leads.

Firstly, the computation of the adjoint solutions allows for a direct representation of the measurements in terms of the forcings. Therefore it could be used to attempt inverse modeling of some of the forcings (essentially boundary conditions and emissions).

Secondly, in the paper, relying on the linearity of the model, we have computed sensitivities to parameters which are linearly connected to the measurements. However, the method could be partially extended to cope with parameters such as a kinetic rate participating in the mercury chemistry, or a concentration level of oxidizing species ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ). These are not linearly connected to the measurements.

To see how this could be possible, consider a perturbation in a kinetic rate, or in oxidizing species concentrations, which are encoded in  $\mathbf{M}$ . Then the variational equation which describes the propagation of the perturbation is

$$\frac{\partial \delta \mathbf{c}}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u} \delta \mathbf{c}) - \text{div}(\mathbf{K} \nabla \delta \mathbf{c}) + \mathbf{\Lambda} \delta \mathbf{c} + \mathbf{M} \delta \mathbf{c} = -(\delta \mathbf{M}) \mathbf{c}, \quad (6.15)$$

where  $\delta$  denotes first-order variations, and  $\mathbf{c}$  and  $\mathbf{M}$  are leading order quantities. Initial and boundary conditions are null for  $\delta \mathbf{c}$ . Then it can be shown that the variation of



the measurement at site ( $i$ ) is

$$\begin{aligned}\delta\mu_i &= \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \boldsymbol{\pi}_i(\mathbf{x}, t), \delta\mathbf{c}(\mathbf{x}, t) \rangle \\ &= \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, (\delta\mathbf{M})\mathbf{c} \rangle,\end{aligned}\tag{6.16}$$

From this formula can be simply read out the first-order sensitivities to one of the parameters entering  $\mathbf{M}$ . It depends on the concentrations vector field  $\mathbf{c}$  as the perturbation depends non-linearly on the two types of parameters mentioned previously. It also depends on the adjoint solutions, that may have been previously computed for other sensitivity analysis (using the leading order kinetic matrix  $\mathbf{M}$ ). Note that in this particular case, there is no boundary contributions. Therefore this method could also be used to calculate (at least) first-order sensitivity to parameters non-linearly related to concentrations.

# Chapitre 7

## Modélisation inverse

The fate and transport of mercury over Europe is studied using a regional Eulerian transport model. Because gaseous elemental mercury is a long-lived species in the atmosphere, boundary conditions must be properly taken into account. Ground measurements of gaseous mercury are very sensitive to the uncertainties attached to those forcing conditions. Inverse modelling can help to constrain the forcing fields and help to improve the predicted mercury concentrations. More generally, it allows to reduce the weaknesses of a regional model against a global or hemispherical model for such diffuse trace constituent. Adjoint techniques are employed to relate rigorously and explicitly the measurements to the forcing fields. This way, the inverse problem is clearly defined. Using EMEP measurements of gaseous mercury and performing the inversions, it is shown that boundary conditions can be improved significantly as well as the forecast concentrations. Using inverse modelling to improve the emission inventory is however much more difficult as there are currently not enough mercury monitoring stations, and their location far from Europe centre.

In section 7.1, an inverse modelling approach building on the tools introduced previously and which aims mainly at improving boundary conditions is tested. In section 7.2, the inverse modelling methodology is generalised and tested with a complex chemistry scheme, accounting for oxidised mercury species. Conclusions are given in section 7.2.2.

### 7.1 Towards inverse modelling of mercury

The adjoint techniques which have been introduced in section 5.3 are necessary technical tools for inverse modelling studies in a systematic approach. They allow to establish the cornerstone relations between data and forcing conditions to be inverted : Eq.(5.14).

Inverse modelling of mercury can serve two purposes. The first one is the inversion of sources or emissions in order to improve inventories of emissions and sinks and more generally the budget of mercury. However, this might be beyond the scope of this paper, as will be seen. The second one consists in improving boundary conditions enforced and which, as observed, is crucial for the quality of the modelling in a regional domain. This is the main purpose of this work.

### 7.1.1 Improving annual mean boundary conditions

Let us see how to proceed on an example of interest.

#### The boundary conditions problem

The monthly averaged (therefore possibly annual) measurements of elemental mercury for the four following Nordic EMEP stations are available : Mace Head (IE31 in the EMEP nomenclature), Pallas (FI96), Lista (NO99), and Rörvik (SE02). As suggested, and referring to our air limited domain, those stations are very much influenced by the West, East, or North incoming fluxes, and little by European sources. This can be checked on Table 7.1 (the incoming flux from the top is negligible and not reported in this table). In the following, the South and “top” fluxes will not be chosen as variables to invert because the sensitivity of the modeled measurements to these forcing fields are too weak. Therefore those parameters cannot be reliably inverted with the observations at our disposal presently. We could assume uniform boundary conditions on the

TAB. 7.1 – Contributions to the EMEP monitoring stations measurements of the West, East, North and South incoming mercury, and the emissions of all kinds, in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , as simulated with the simple scheme model.

Station	West	East	North	South	Emiss.	Total
Mace Head (IE31)	1.566	0.049	0.105	0.008	0.163	1.900
Pallas (FI96)	0.472	0.514	0.590	0.005	0.061	1.697
Lista (NO99)	1.214	0.148	0.285	0.022	0.228	1.950
Rörvik (SE02)	1.166	0.203	0.272	0.024	0.342	2.066

West, East and North faces of the domain as was done so far. Alternatively one can use non-uniform climatologies for the boundary conditions. They are built by linear interpolation from annual mean concentration fields resulting from simulations performed by the EMEP MSC-E team for year 2001 and then 2002. In this way a more realistic spatial variability is introduced, but the boundary conditions are kept constant in time.

The related fields will be called  $\mathbf{c}^W$ ,  $\mathbf{c}^N$ , and  $\mathbf{c}^E$ . On Fig.7.1 are given the monthly averaged concentrations of elemental mercury for the four sites obtained through observation, as well as direct simulations using EMEP uniform boundary conditions for year 2001, EMEP climatic boundary conditions for year 2001, and EMEP climatic boundary conditions for year 2002. Meteorological and emissions data for year 2001 are used to perform these simulations. It is then obvious on the graphs that it is much better to use the 2002 EMEP boundary conditions because of a better overall bias.

#### The need for a background term.

Because the inverse problem related to boundary conditions is ill-conditioned, it is important to use a background term which would penalise any too strong departure from the background. A typical background information would be given by first-guess climatologies, denoted  $\mathbf{b}^W$ ,  $\mathbf{b}^N$ , and  $\mathbf{b}^E$ , and a background covariance matrix denoted  $\mathbf{B}$ , describing a priori their typical fluctuations. Estimating the observation error covariance matrix  $\mathbf{R}$  is realistic. However, estimating  $\mathbf{B}$  is much more problematic. It is therefore

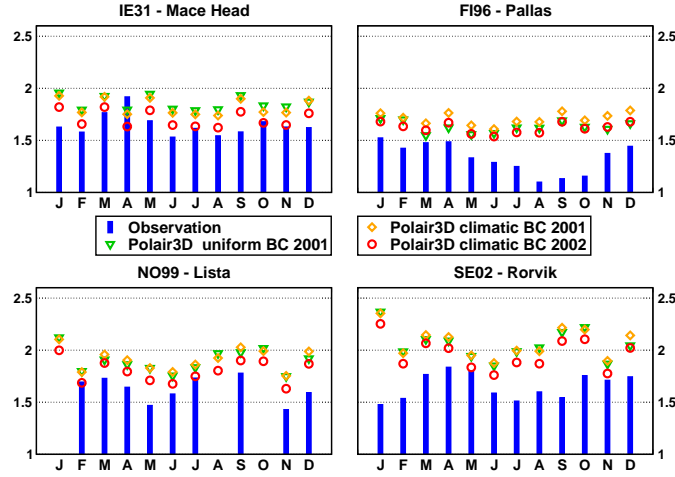


FIG. 7.1 – Direct simulations results for different boundary conditions (year 2001). The EMEP 2002 boundary conditions should clearly be preferred even for a 2001 simulation as boundary climatology.

wise to introduce a scalar parameter  $\gamma$  such that the background covariance matrix is actually  $\gamma^{-1}\mathbf{B}$ . It will be estimated later on through a simple cross-validation approach.

### 7.1.2 Inverting annual mean boundary conditions

One improvement would be to allow for three degrees of freedom, so that the boundary conditions could be  $\lambda_W\mathbf{c}^W$ ,  $\lambda_N\mathbf{c}^N$ , and  $\lambda_E\mathbf{c}^E$ , with  $\lambda_W$ ,  $\lambda_N$ ,  $\lambda_E$ , three scaling parameters to be determined.

The sensitivity of one of the measurement  $\mu_i$  to the scalar  $\lambda_f$  is

$$\frac{\delta\mu_i}{\delta\lambda_f} = \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_+} \cap \overline{\partial\Omega_f}} c_{i,k}^* c_k^f u_k, \quad (7.1)$$

where f stands for W, N or E.

The set of measurements  $\mu_i$  to be assimilated is the monthly averaged concentrations on the site Mace Head and on the site Pallas. Those correspond to  $p=24$  measurements. Given these measurements, one would like to assess the values of the three boundary conditions. Define the  $24 \times 3$  matrix

$$[\mathbf{H}]_{i,f} = \frac{\delta\mu_i}{\delta\lambda_f}, \quad (7.2)$$

where f is W, N or E. Let  $\boldsymbol{\mu}$  be the vector of the twenty-four observations, and let  $\mathbf{h}$  be the vector whose component  $i$  is the (presumably known) contributions from all origin except incoming fluxes from West, East and North. Boundary conditions are stored in the vector  $\boldsymbol{\lambda}$ :  $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_W, \lambda_N, \lambda_E)^T$ . Estimating them would imply minimising the discrepancy from the predicted concentrations to the observed ones. As mentioned earlier, it could also incorporate a background information, which tells one's confidence in the climatological boundary conditions, on a priori grounds. A solution to this problem would therefore be the minimum of the cost function

$$J = \frac{1}{2} [\boldsymbol{\mu} - \mathbf{h} - \mathbf{H}\boldsymbol{\lambda}]^T \mathbf{R}^{-1} [\boldsymbol{\mu} - \mathbf{h} - \mathbf{H}\boldsymbol{\lambda}] + \frac{\gamma}{2} [\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}_b]^T \mathbf{B}^{-1} [\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}_b], \quad (7.3)$$

where the first term of the right-hand side represents departure from the observations. The second term represents departure from the background.  $\mathbf{R}$  is the observation error covariance matrix. The observation error is generally considered to be less than 10% [Ryaboshapko *et al.*, 2003]. Therefore the value  $0.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  is chosen to represent this. The diagonal matrix  $\mathbf{R}$  is then defined by  $[\mathbf{R}]_{ij} = \delta_{ij} \cdot 0.01$  (in  $\text{ng}^2 \text{m}^{-6}$ ).

$\mathbf{B}$  is the background covariance matrix.  $\lambda$  is likely to be a three-vector of components 1, if one trusts the climatology. The genuine physical first guesses are  $\lambda_b^W \mathbf{b}^W$ ,  $\lambda_b^N \mathbf{b}^N$ , and  $\lambda_b^E \mathbf{b}^E$ , but background information can be “included” in  $\mathbf{B}$ . We assume firstly that the error on the background term is not correlated from domain boundary to domain boundary. Secondly this error is assumed of the same order as the observation one ( $0.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). We define the diagonal terms of the matrix  $\mathbf{B}$  by :

$$[\mathbf{B}]_{ff} = 0.01 \mathcal{S} \left( \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_+} \cap \partial\overline{\Omega_f}} s_k^f \mathbf{b}_k^f \right)^{-1}, \quad (7.4)$$

where f stands for W, N or E,  $s_k^f$  and  $\mathbf{b}_k^f$  are the surface and the background information (climatology) for the cell  $k$  of the domain boundary f and  $\mathcal{S}$  the total surface,  $\mathcal{S} = \sum_{k \in \overline{\partial\Omega_+} \cap (\cup_f \partial\overline{\Omega_f})} s_k^f$ .  $\gamma$  is the trade-off (between the two departures) parameter and is dimensionless. Then, one obtains the normal equations giving the assimilated parameters  $\lambda^*$

$$\lambda^* = \lambda_b + [\gamma \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{H}]^{-1} \times \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} (\boldsymbol{\mu} - \mathbf{h} - \mathbf{H} \lambda_b). \quad (7.5)$$

After assimilation, the predicted values for the  $\mu_i$  are given by  $\boldsymbol{\mu}^* = \mathbf{H} \lambda^* + \mathbf{h}$ . The results are shown on Fig.7.2 (diamonds). Because these graphs show the predicted values on the sites which provided with the assimilated measurements, it is not surprising that the improvement is great compared to the direct simulation. Nonetheless only three boundary variables were assimilated to obtain these results. More interestingly

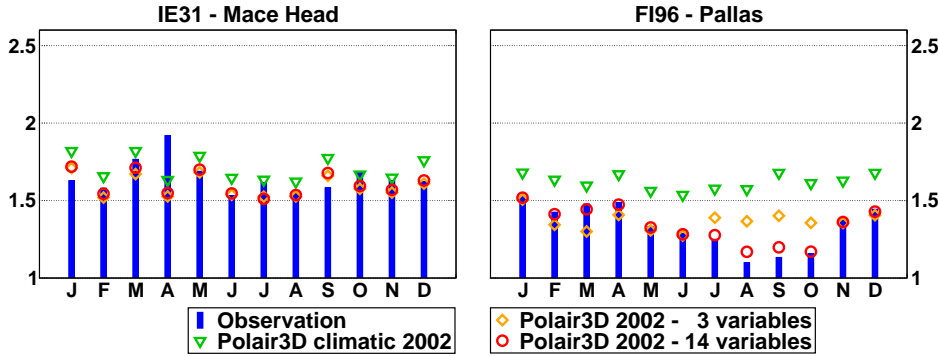


FIG. 7.2 – Those two graphs display the assimilated concentrations at Mace Head and Pallas. The first inversion with three parameters does not take into account intra-annual variability. The second inversion with fourteen parameters take into account the variability of the northern boundary conditions. The observed concentrations and the simulated ones are also given for comparison.

are the predicted elemental mercury concentrations on the stations Lista and Rörvik, whose measurements were not used in the inversion. The results are shown on Fig.7.3

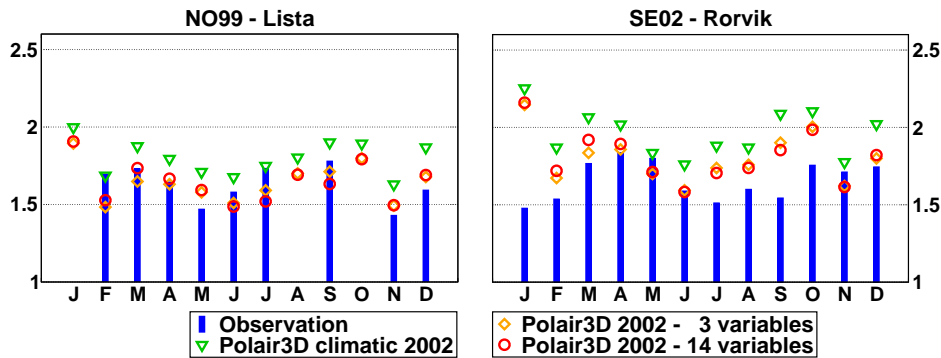


FIG. 7.3 – Those two graphs display the assimilated concentrations at Lista and Rörvik. The first inversion with three parameters does not take into account intra-annual variability. The second inversion with fourteen parameters take into account the variability of the northern boundary conditions. The observed concentrations and the simulated ones are also given for comparison.

(diamonds). The modelled concentrations are much closer to the observations than the simulation results without assimilation. Hence the assimilation of observations on the first two sites has yielded benefits on the last two. The assimilated parameters are reported in table 7.2. It is however difficult to decide whether this improvement should

TAB. 7.2 – Assimilated coefficients for boundary conditions, simple model.

# Par.	West	North			East
3	0.94	0.81			0.78
14	0.95	Jan - 0.77	Feb - 0.82	Mar - 0.92	0.84
		Apr - 0.85	May - 0.80	Jun - 0.73	
		Jul - 0.56	Aug - 0.33	Sep - 0.24	
		Oct - 0.52	Nov - 0.78	Dec - 0.78	

be ascribed to the correction of a global bias only, or not. Fractional bias and fractional gross error (see Appendix A) have been used as statistical indicators to evaluate the assimilation improvement with respect to the observed concentrations. The results are reported in table 7.3. In particular, they concur with the improvements observed at Lista and Rörvik.

### 7.1.3 Improving the monthly averaged boundary conditions

It is noteworthy that several measurements on Pallas are not shadowed properly by the assimilated values. This is particularly striking for the summer season. This may stem from the mercury arctic depletion events (MDE). The modelling of this phenomenon is currently addressed in several works (see Ariya *et al.* [2004], Calvert et Lindberg [2003]). How to pragmatically represent the phenomenon within a hemispherical mercury model can be found in (Christensen *et al.* [1997]) or (Travnikov et Ryaboshapko [2002]). However the area-limited domain used here does not encompass the Arctic. A way out of this problem is to invert monthly averaged boundary conditions for the site

TAB. 7.3 – Fractional Bias (FB) and Fractional Gross Error (FE) between observed concentrations and modelled ones using various boundary conditions (in %).

	Mace Head (IE31)		Pallas (FI96)		Lista (NO99)		Rörvik (SE02)	
	FB	FE	FB	FE	FB	FE	FB	FE
uniform 2001	-12	13	-20	20	-13	13	-21	21
climatic 2001	-10	11	-25	25	-14	14	-22	22
3 variables - 2001	3	5	-0.6	9	2	6	-8	10
14 variables - 2001	2	5	-0.3	2	2	6	-9	10
climatic 2002	-3	6	-19	20	-8	8	-17	17
3 variables - 2002	4	5	-3	8	2	6	-8	10
14 variables - 2002	3	5	-0.4	2	2	6	-9	10

Pallas which seems very sensitive to the phenomena. This will introduce intra-annual variability.

Taking into account monthly averaged concentrations implies using several adjoint solutions, each of them with a sampling function  $\pi_i$  describing an emitter lasting one month. Again climatologies for the year 2002 will be used. Because the spin-up is of about two weeks, the inversion of parameters representing the last months of 2001 will not be affected by the initial condition. However, January or February parameters might. That is why the inversion is implemented as a two year experiment. The adjoint solution are therefore calculated over two years. This lessens the impact of the initial condition. For the first year, the meteorological fields of 2001 are also used. The number of parameters to invert is 14. Two are related to the West and East boundary conditions :  $\lambda_W$  and  $\lambda_E$ . Twelve others are used to parameterise month after month the North boundary condition  $\lambda_N = \{\lambda_N^i\}_{i=1,\dots,12}$ . If one assumes those twelve values are uncorrelated, the inverse problem would then almost certainly be very ill-conditioned as a not too important change in a month boundary conditions can surely be compensated by other changes in the eleven other parameters. It is therefore necessary to correlate them with a correlation length that we have chosen to be three months :

$$[\mathbf{B}]_{ij} = E [(\lambda_i^N - \lambda_b^N) (\lambda_j^N - \lambda_b^N)] = e^{-\frac{|i-j|}{L}}, \quad (7.6)$$

with  $L \simeq 3$ .

The results of the inversion is reported in Fig.7.2 for the sites which provided with the measurements used in the assimilation (circles). The results for the two other sites are reported in Fig.7.3. The improvement is spectacular only on the Pallas station. It is barely improved elsewhere. In particular, the discrepancy observed in summertime at Rörvik are not accounted for. It is likely that only the Pallas station is significantly sensitive to the mercury depletion event (it has the greatest latitude). If we look at the whole domain the use of the monthly means has strong influence only on its northern part. The Fig. 7.4 shows the fractional bias between annual mean modelised concentrations computed with 3 and 14 inverted variables. The values of the 14 parameters of the inversion are given in Table 7.2.

On Table 7.4 are reported the yearly averaged concentrations at the four Nordic stations, observed, simulated, and simulated using assimilation techniques on the Mace

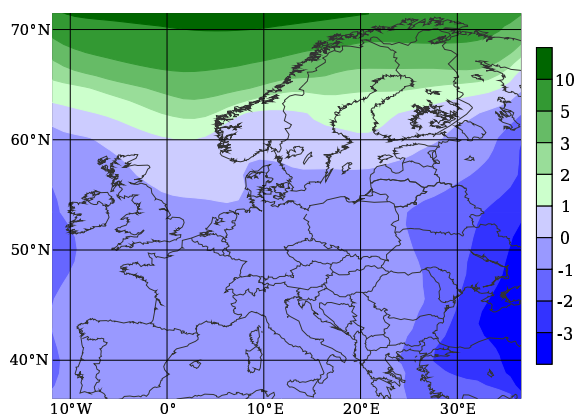


FIG. 7.4 – Fractional bias (in %) between annual mean concentrations of GEM computed with boundary conditions for 2002 after assimilation with 3 and 14 variables.

Head and Pallas sites.

TAB. 7.4 – Annual average concentration (in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )

	Mace Head (IE31)	Pallas (FI96)	Lista (NO99)	Rörvik (SE02)
observation	1.64	1.32	1.65	1.66
uniform 2001	1.86	1.63	1.90	2.05
climatic 2001	1.82	1.71	1.91	2.07
3 variables - 2001	1.60	1.34	1.65	1.80
14 variables - 2001	1.61	1.34	1.65	1.81
climatic 2002	1.71	1.62	1.80	1.96
3 variables - 2002	1.59	1.37	1.64	1.80
14 variables - 2002	1.61	1.34	1.65	1.81

#### 7.1.4 Simple validation for $\gamma$

So far, the measurements at Mace Head and Pallas were used to invert the boundary conditions parameters. However, an ad-hoc parameter  $\gamma$  was used to control the relative contributions of variances of observations and background to the inversion.

The inversion can be repeated for several values of  $\gamma$ . The performance (r.m.s.) of the predicted concentrations using these inversions can then be assessed at Lista and Rörvik, the other two EMEP gaseous elemental mercury monitoring stations. If  $\gamma$  is very large, then the solution is forced by the background, the data do not tell more than the prior information and a strong mismatch is expected between the observed and predicted concentrations at Lista and Rörvik. On the other hand, if  $\gamma$  is small, the inversion only aims at giving an account of the observed concentrations at Mace Head and Pallas, even accounting for unrealistic errors. Those errors propagate by forecast to the other two stations. The forecast on Lista and Rörvik is therefore expected to be



affected in this limit. As a consequence, there may be an optimal value of  $\gamma$  in between those two limits.

The result of this test is represented on Fig.7.5. There is an optimal value of about

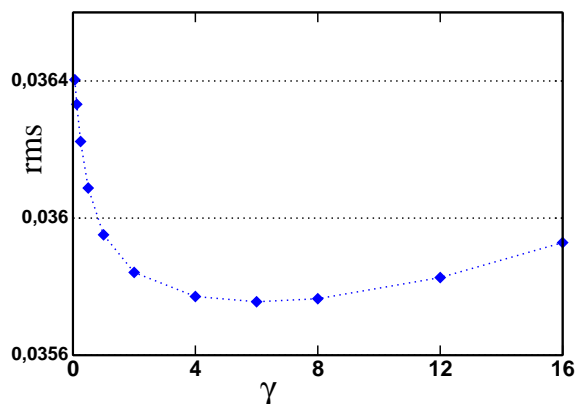


FIG. 7.5 – Cross-validation of the  $\gamma$  parameter. The root mean square (in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) of the departure of the forecast values to the observed values at Lista and Rörvik is plotted as a function of  $\gamma$ .

$\gamma \simeq 6$ . All previous inversion were performed with  $\gamma = 4$  and we conclude that this guess was a good one, since the differences between forecasts with  $\gamma = 4$  and  $\gamma = 6$  are small.

### 7.1.5 Improving emissions inventory

It has been demonstrated that it is possible to improve significantly predicted values of mercury dispersion in an area limited model by using inverse modelling on the boundary conditions. It should be possible to use a similar approach working on the emissions (natural or anthropogenic). The tests we have performed are negative in this respect. The related inverse problem is much too ill-conditioned (testified by the weak singular values of  $\mathbf{H}$ ), when using data from the four Nordic EMEP stations. This can be understood by the too weak sensitivities of those stations to the European emissions. At the stations, the actual contributions of the emissions represent 8%, 5%, 12% and 16% of the total gaseous mercury measured (to compare with, for instance, the Topolniky site (SK07) with a ratio of 40%).

To improve emissions inventory using inverse modelling, one would therefore need stations where the emissions influence is significant (central European locations). Unfortunately, to our knowledge, no measurement of gaseous mercury is available on a regular basis, except for the measurements performed at the stations already introduced, but where the emissions influence is too weak. We believe having such data on mercury would greatly help modellers.

Moreover it is not so much GEM modelling itself which is at stake, but the improvement of models which ultimately predict deposition of oxidised forms of mercury.

## 7.2 Extension to a complex chemical model

So far, the inverse modelling approach presented here was based on a mercury dispersion model relying on the Petersen scheme. So that oxidised species were not

properly modelled. In a first approximation, this was however acceptable since the boundary conditions to be inverted were concerned with the barely reactive gaseous elemental mercury.

Nevertheless it is possible to extend this inverse modelling approach to cope with a more complex mercury chemistry. It is expected that this would be more relevant to measurement stations in the vicinity of anthropogenic sources. Out of the four EMEP stations considered here, this could be relevant to Rörvick as it is sensitive to northern European pollution. It was shown in chapter 6 that the adjoint analysis (needed for the inverse approach) can be extended to cope with oxidised species and their chemistry. Here, we rely on a seven aggregate species model developed in Roustan *et al.* [2005] in both gaseous and aqueous phases. Those considered in the gaseous phase are  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  and  $\text{HgCl}_2$  and their sum will be noted as total gaseous mercury (TGM) in the following.

From the modellers perspective, this chemistry is linear in the mercury species, although it involves other species such as  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$ , etc, which are forced into the model. The chemistry and transport equation are extended to :

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u}\mathbf{c}) - \text{div}(\mathbf{K}\nabla\mathbf{c}) + \mathbf{\Lambda}\mathbf{c} + \mathbf{M}\mathbf{c} = \sigma. \quad (7.7)$$

$\mathbf{c}$  is the vector of mercury species (seven components in the model mentioned above).  $\mathbf{\Lambda}$  is the diagonal matrix of the scavenging coefficient (species-dependent).  $\mathbf{M}$  is the kinetic matrix describing the first-order (in mercury) chemistry and depends on forced fields of other species concentration.

To generalise the adjoint analysis performed with the Petersen model, it is convenient to introduce the canonical scalar product in the space of mercury species :  $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \mathbf{x}^T \mathbf{y}$ . The measurement equation is now :

$$\mu_i = \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \boldsymbol{\pi}_i(\mathbf{x}, t), \mathbf{c}(\mathbf{x}, t) \rangle. \quad (7.8)$$

The sampling function  $\boldsymbol{\pi}_i$  is a vector in the space of species, and describes how each of the species is sampled. Even if the focus is on GEM in this work,  $\boldsymbol{\pi}_i$  will have four non-zero components since genuine measurements concern TGM. If we were able to distinguish the GEM component of the measurement we could work with a sampling function having only one non-zero component. The retro-transport equation generalises to :

$$-\frac{\partial \mathbf{c}_i^*}{\partial t} - \text{div}(\mathbf{u}\mathbf{c}_i^*) - \text{div}(\mathbf{K}\nabla\mathbf{c}_i^*) + \mathbf{\Lambda}\mathbf{c}_i^* + \mathbf{M}^T \mathbf{c}_i^* = \boldsymbol{\pi}_i. \quad (7.9)$$

For a concentration measurement such as the one described by Eq.(7.8), the adjoint analysis is similar and one obtains

$$\begin{aligned} \mu_i = & \int_{\Omega} dt d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \boldsymbol{\sigma} \rangle + \int_{\partial\Omega_0} d\mathbf{x} \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \\ & + \int_{\partial\Omega_b} dt d\mathbf{S} \cdot (\langle \mathbf{c}, \mathbf{J}_i^* \rangle - \langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{J} \rangle) \\ & - \int_{\partial\Omega_+} dt d\mathbf{S} \cdot (\langle \mathbf{c}_i^*, \mathbf{c} \rangle \mathbf{u}). \end{aligned} \quad (7.10)$$

It has been checked that the non-linearities introduced by the improved chemical scheme (some threshold being used to treat the aqueous phase) result in a very weak

violation of the additivity principle. As in the case of the Petersen scheme (chapter 5), the difference between a single multiple-component run and the sum of single-component runs, for each gaseous species, does not exceed 0.1%.

Moreover, the error committed between the direct and the indirect calculations of the contributions to the mercury gaseous modelled concentration at Mace Head (IE31) and Pallas (FI96) has been estimated. The results are presented in Table 7.5. The approximations made in the computation of the adjoint solution and when taking the numerical model to be linear seem fairly contained.

TAB. 7.5 – Contribution to gaseous mercury concentrations in  $\text{ng.m}^{-3}$  for year 2001 over Europe, as computed from direct simulations (right), and from adjoint simulations (left).

Station	Winds	Emissions	Total
Mace Head (IE31)	1.715 - 1.709	0.119 - 0.098	1.834 - 1.807
Pallas (FI96)	1.527 - 1.524	0.065 - 0.066	1.592 - 1.588

### 7.2.1 Improving GEM boundary conditions using a complex chemical scheme

We assume that at the boundary, far from anthropogenic sources, the fraction of oxidised species is low. It is set to zero. This point will be discussed more thoroughly in the next section. The parameters  $\lambda$  are therefore only scaling the concentration of GEM at the boundaries. One is therefore interested in the sensitivity of the TGM measurement to the gaseous incoming elemental mercury through one of the borders :

$$\frac{\delta\mu_i}{\delta\lambda_f} = \sum_{k \in \overline{\partial\Omega}_+ \cap \partial\overline{\Omega}_f} [c_{i,(\text{TGM,GEM})}^*]_k c_k^f u_k, \quad (7.11)$$

where  $[c_{i,(\text{TGM,GEM})}^*]$  is the GEM component of  $c_i^*$  computed with a TGM sampling function and f stands for W, E or N. This defines the matrix  $\mathbf{H}$  according to section 7.1.2. And the same data assimilation procedure can be applied. The measurement equation  $\mu = \mathbf{H}\lambda + \mathbf{h}$  requires also a different definition for  $\mathbf{h}$ , which takes into account prior emissions of oxidised species. Aside from these differences, the cost function remains formally the same.  $\gamma$  is chosen to be  $\gamma \simeq 4$  again. It has been checked that it is not far from an optimal value as it was the case in the simple chemistry inversion problem. The results are reported in Fig.7.6. The inverted parameters are given in table 7.6.

TAB. 7.6 – Assimilated coefficient for boundary conditions, complex model.

# Par.	West	North			East
3	0.97	0.85			0.83
14	0.98	Jan - 0.90	Feb - 0.91	Mar - 0.93	0.88
		Apr - 0.90	May - 0.82	Jun - 0.78	
		Jul - 0.65	Aug - 0.47	Sep - 0.41	
		Oct - 0.57	Nov - 0.81	Dec - 0.70	

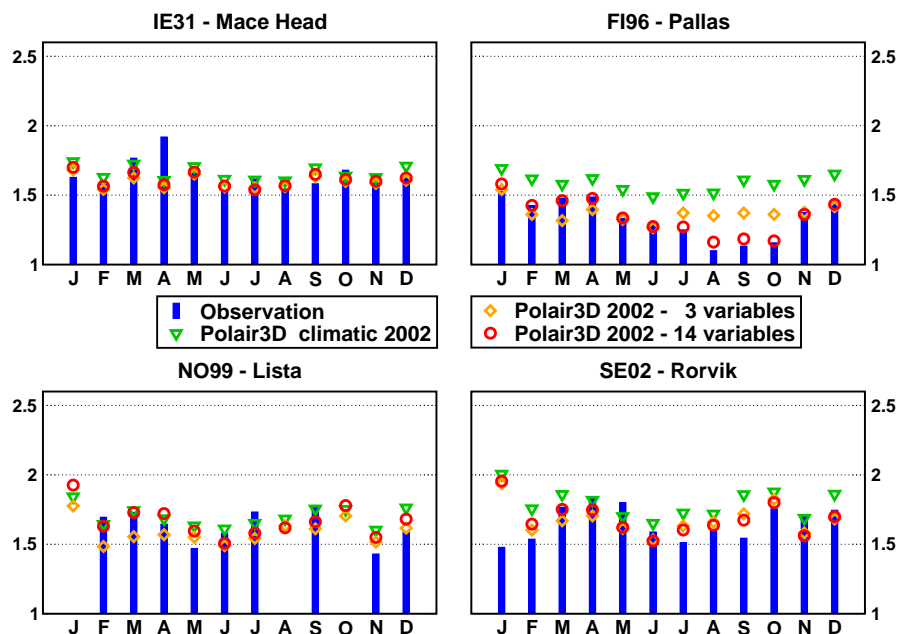


FIG. 7.6 – Those four graphs display the assimilated concentrations of total gaseous mercury at Mace Head, Pallas, Lista and Rörvik obtained with a more realistic model. The first inversion with three parameters does not take into account intra-annual variability. The second inversion with fourteen parameters take into account the variability of the northern boundary conditions. The observed concentrations and the simulated ones are also given for comparison.

The statistics of those results are reported in table 7.7. There are clear improvements due to the improved chemical model. This was expected for the Rörvik station. It has been emphasised that the northern European emissions have some influence on this station, so that the chemical reactions play a significant role in the mercury dispersion. The assimilated results are better for Pallas (FI96) and Rörvik (SE02), but they are slightly degraded for Mace Head (IE31) and Lista (NO99). Nevertheless this result is not really surprising. The modelled concentrations estimated with the climatic boundary conditions are only slightly overestimated at Mace Head and largely at Pallas. The assimilation process leads to decrease boundary conditions both in North and West (see Table 7.6). The contributions to the modelled concentrations are of the same order at Pallas,  $0.44 \text{ ng.m}^{-3}$  for the western boundary and  $0.57 \text{ ng.m}^{-3}$  for the northern one.

### 7.2.2 Possible improvement of the other inputs

We have assumed until now that boundary conditions of oxidised species were negligible. According to the measurements presented in Ebinghaus *et al.* [1999] and Aspö *et al.* [2005] this assumption is not fully realistic. Reactive gaseous mercury (RGM) species would represent barely more than 2 or 3% of the averaged TGM concentrations in background conditions. Yet this is not negligible in comparison to the difference between observed and modelled concentrations (see Table 7.7). The error committed should be stronger for the stations near the border of the domain (IE31, FI96). However depending on the life time of RGM species it could be substantial in the mainland also. Nevertheless, according to the results presented in the chapter 6, this should not be the

TAB. 7.7 – Fractional Bias (FB) and Fractional Gross Error (FE) between observed concentrations and modelled ones using various boundary conditions with the complex chemistry model (in %).

	Mace Head (IE31)		Pallas (FI96)		Lista (NO99)		Rörvik (SE02)	
	FB	FE	FB	FE	FB	FE	FB	FE
	climatic 2002	-0.6	5	-17	18	-3	5	-8
3 variables - 2002	3	5	-5	8	4	7	-2	8
14 variables - 2002	3	4	-3	4	5	7	-2	7

case with the model used here. Obviously, the error committed on IE31 and FI96 are partially “transferred” to NO99 and SE02 through the assimilation process.

Unfortunately, direct assimilation of measured concentrations of TGM in order to improve the boundary conditions of oxidised species cannot be achieved with the available data. TGM concentrations are too poorly sensitive to the model parameters to invert (the inverse problem on the oxidised species only would be too ill-conditioned). At this point measurements of oxidised species could be useful, all the more since advances have been made in reactive gaseous and particulate mercury sampling (Landis *et al.* [2002]).

Another way to improve boundary conditions of oxidised species would consist in using deposition measurement data. Since deposition fluxes are much more sensitive to RGM concentrations (chapter 6) the inverse problem could be better conditioned. In this case, the precedent assumption concerning the boundary conditions of oxidised species is much less satisfactory and should be avoided. This is however beyond the scope of this work.

Nevertheless, it has been shown that the emission speciation was the key parameter for determining the mercury deposition fluxes in source areas (Pai *et al.* [1999]). A similar problem is met : more sampling stations with a central European location are needed. We believe that regular measurements of TGM and RGM could be used to improve efficiently the mercury emission inventory.

As previously mentioned, the deposition fields are of a greater interest than air concentration. Particulate mercury represents an appreciable part of the total mercury mass deposited. Measurements for this “species” would therefore be very useful. More generally, observations specific to genuine oxidised mercury species ( $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , etc) or vertical distributions in the atmosphere could be helpful.

## Conclusions

In this paper, we have attempted to correct some of the flaws inherent to regional modelling of mercury dispersion. Although using a regional model allows for a fine resolution description, it is very sensitive to external forcing fields, mainly boundary conditions (incoming mercury). To compensate for this weakness, we have assimilated observations of gaseous mercury to improve these boundary conditions, using the regional model POLAIR3D. It was shown to improve forecasts for gaseous mercury over Europe, not only on the monitoring stations which provided the assimilated data, but

also on the others. We have resorted to the linearity of the dispersion and to the adjoint techniques to establish the linear relation between the concentrations at the monitoring stations and the forcing fields.

The first tests were performed for annual boundary conditions. The method presented here is applied to averaged fields. Yet, external influences, such as mercury depletion event, were accounted for by using monthly boundary conditions. We hope that a finer temporal descriptions of the measurements (which are available) could be used to improve the description of the boundary conditions. However this remains to be checked and such an approach requires more consequent computational resources (since one adjoint simulation is needed for each spatially and temporally located measurement). Moreover, one of our motivation is impact studies for which we believe that annual and monthly time scale are relevant.

The improvement on the GEM concentrations forecast with the Petersen scheme model and using assimilated boundary conditions is significant. It was bound to be so for the two EMEP stations which provided with the assimilated data but this conclusion still holds for the two remaining stations. There is however no significant improvement on the two last stations (whose measurements were not assimilated), when using the complex scheme model, as compared to the complex model without assimilated boundary conditions. This might be ascribed to the absence of well known boundary conditions for the oxidised species.

We have concluded that the mercury observation network is insufficient to take full benefit of the approach. In particular it does not allow to invert emissions with confidence. This lack of data may be compensated in a near future since this is part of the *EMEP monitoring strategy* for the next four years.

In chapter 5, we have shown that the adjoint analysis could be performed on oxidised mercury, when using a realistic chemistry. Hence, there exists a linear relation between the modelled oxidised mercury concentrations and the forcing fields. In this work were performed first experiments of inversion using a realistic model, but only inverting gaseous elemental mercury. The advantage of it on the simple model approach turned out not to be obvious. Inversion of measurements of deposited mercury is, in principle, possible. It should be investigated in future works, as many more measurements involving deposited oxidised mercury are available from the EMEP monitoring stations.



# Conclusion

*Cette conclusion reprend les principaux résultats de cette thèse sur la modélisation de la dispersion atmosphérique des métaux lourds à l'échelle européenne et donne un aperçu des perspectives et suites envisageables à ce travail.*

## Modélisation du mercure

La première partie de ce travail a constitué à l'enrichissement du modèle de chimie transport POLAIR3D pour la prise en compte du mercure atmosphérique. Ce composé se décline sous de nombreuses formes physico-chimiques dans l'atmosphère, la plus répandue étant le mercure gazeux élémentaire. Le principal sujet de préoccupation in fine est l'évaluation des flux de dépôts qui sont cruciaux pour ce polluant susceptible de se bioaccumuler. De par leur propriétés, notamment leur solubilité, ce sont les dérivés mercuriques gazeux et particulaires qui constituent la majeure partie de la masse de mercure retirée de l'atmosphère et transmise aux écosystèmes. Il est donc essentiel de bien représenter les échanges de masse entre les différentes espèces induits par les réactions chimiques. Le deuxième point critique de la modélisation réside dans l'évaluation des flux de dépôt. Le flux humide et le flux sec sont tout deux la résultante d'une succession de processus transportant la masse de polluant vers la phase aqueuse dans le premier cas et vers la surface (végétation, sol, eau) dans le deuxième.

Deux schémas chimiques ont été développés pour modéliser le comportement du mercure et de ses dérivés dans l'atmosphère. À ceux-ci ont été associés des paramétrisations pour l'évaluation du flux de dépôt sec, la prise en compte de la phase aqueuse et le lessivage par les précipitations. Cet ensemble de modélisation a permis de réaliser des simulations sur l'année 2001 générant des champs de concentrations et de flux de dépôt. Ces résultats ont été comparés aux données d'observation du réseau de stations de mesure EMEP mises à disposition par le *Chemical Coordinating Center*. Cette confrontation a permis de valider les deux modèles chimiques pour ce qui est de l'évaluation des concentrations dans l'air de mercure gazeux élémentaire. Par contre seul le modèle complexe, représentant une chimie plus réaliste du mercure permet une estimation satisfaisante des flux de dépôt humide. Pour compléter cette validation, une comparaison avec le modèle MSC-E/HM a été effectuée et confirme le bon comportement de POLAIR3D.

Les suites à donner à ce travail sont nombreuses. Premièrement il paraît opportun de poursuivre la validation du modèle en l'étendant d'une part à d'autres années, et d'autre part aux espèces oxydées et particulaires. Il n'existe pas de données de mesure régulières pour ces composés comparables à celles existant pour  $\text{Hg}^0$  mais les progrès récents dans ce domaine laissent présager d'un avenir meilleur. À défaut, l'utilisation de mesures sur des périodes de campagne plus courtes peut-être envisagée.



Un développement naturel du modèle est son extension à un domaine hémisphérique. Le temps de résidence du mercure dans l'atmosphère de l'ordre de plusieurs mois fait de lui un polluant "global". Toutefois, il faut pour cela envisager une modification du schéma chimique afin de représenter les phénomènes brutaux qui surviennent dans la zone arctique. Ces derniers semblent liés à des composés halogénés (notamment Br et BrO) qui ne sont pas actuellement pris en compte dans le modèle. Une extension verticale jusqu'à la tropopause serait également à réaliser pour un domaine hémisphérique ou global. Là encore un enrichissement du schéma chimique devrait avoir lieu pour modéliser les interactions du mercure avec les composés bromés présents dans cette zone.

De manière plus générale, la chimie du mercure n'étant pas encore complètement comprise, il est indispensable de continuer à améliorer les mécanismes chimiques représentés, on peut notamment penser aux interactions avec la phase particulaire, mais également aux processus dans les panaches des centrales électriques à charbon par exemple.

## Modélisation du plomb et du cadmium

La seconde partie de cette thèse s'est intéressée aux deux autres composés désignés comme prioritaires par le protocole d'Aarhus, le plomb et le cadmium. Ceux-ci contrairement au mercure ne sont pas considérés comme ayant une activité chimique appréciable. Ils sont par contre associés aux aérosols atmosphériques qui déterminent leur comportement. De même que pour le mercure ces composés sont capables de s'accumuler dans les organismes vivants. Ceci justifie encore une fois que l'on porte une attention particulière aux processus de dépôt. L'approche utilisée pour le dépôt sec et le lessivage par les précipitations est analogue à celle employée pour les gaz. Les phénomènes mis en jeu sont par contre déterminés par les propriétés physiques des particules. Le cas des interactions avec la phase aqueuse nuageuse diffère quelque peu du fait que les particules servent de "support" de nucléation à la formation des gouttelettes de nuage.

Un modèle de transport de particules a été développé dans POLAIR3D sur la base de paramétrisations pour le dépôt sec et le dépôt humide. Celui-ci a été employé dans deux configurations différentes, la première consistant à représenter la distribution en taille d'aérosol métalliques par un unique diamètre médian, la deuxième ayant recours à plusieurs diamètres. Parallèlement à cela le modèle d'aérosol résolu en taille SIREAM a été complété pour pouvoir prendre en compte le plomb et le cadmium. Les deux premiers modèles ont été évalués sur l'année 2001 en comparant les concentrations et les flux de dépôt humide modélisés aux données de mesure du réseau EMEP concernant ces composés. Les résultats indiquent une tendance des deux modèles à sous-estimer ces mesures. Une explication possible de ce résultat est liée à une sous-évaluation des flux d'émission des cadastres officiels. Une comparaison des comportements de ces deux modèles a mis en évidence l'importance potentielle de la représentation de la distribution en taille. Celle-ci ayant un fort impact sur les profils des champs de concentrations et de flux de dépôt. Enfin une comparaison préliminaire du modèle multi-diamètre et du modèle SIREAM a été réalisée afin d'appréhender le rôle de la dynamique des aérosols sur le transport du plomb et du cadmium. L'analyse des profils de distribution de la masse et des flux de dépôt laisse entrevoir le rôle de celle-ci mais nécessite une étude plus approfondie.

De même que dans le cas du mercure la prolongation de la validation des modèles simples à d'autres années semble utile. L'utilisation d'un modèle d'aérosol (dans notre cas SIREAM) pour mieux appréhender les conséquences des approximations faites en négligeant la dynamique des aérosols dans le transport des métaux lourds reste envisageable. Il faut toutefois noter qu'il sera difficile d'avancer concrètement dans cette voie sans disposer d'informations plus précises tant au niveau des données de forçage utilisées par les modèles que des données de mesure notamment en ce qui concerne la distribution en taille de la population d'aérosols. Le modèle peut naturellement être utilisé pour les autres métaux lourds évoqués dans le protocole d'Aarhus à condition une fois encore de disposer des données nécessaires à la réalisation des simulations.

Par ailleurs, une extension logique serait le couplage de tels outils avec des modèles pour d'autres espaces naturels (eau, sol) afin d'aller vers l'étude d'impact multi-milieu en proposant une alternative aux modèles compartimentaux actuellement utilisés.

## Analyse de sensibilité et modélisation inverse

La troisième partie de cette thèse expose le développement d'une méthode proposée pour mener à bien une analyse de sensibilité ainsi qu'un travail de modélisation inverse pour le modèle dédié au mercure. Cette approche repose sur l'établissement d'une équation de transport adjointe et de la relation liant les forçages du modèle à une mesure. La principale hypothèse utilisée est la linéarité au regard des concentrations de l'équation de transport directe. La méthode décrite a été établie rigoureusement pour le modèle continu dans un premier temps puis étendue au prix de quelques approximations légères au modèle numérique discret.

Une fois la méthode mise en place, on a considéré son application dans le cas de l'analyse de sensibilité. Celle-ci est nécessaire pour une utilisation "maîtrisée" des résultats du modèle puisque qu'elle permet de quantifier l'impact respectif des différents forçages utilisés. Un certain nombre de déclinaisons possibles de cette application ont été présentées et notamment le cas d'une mesure régionale qui peut-être particulièrement intéressant dans le cadre des problématiques de pollution transfrontière. Cette application initialement développée dans le cadre du modèle simple de chimie pour les concentrations gazeuse de  $\text{Hg}^0$  a été ensuite généralisée au modèle complexe. Cela a permis d'étendre l'analyse aux mesures de flux de dépôt sec et humide. Comme attendu les conditions aux limites ont été identifiées comme le forçage majeur pour les concentrations de mercure élémentaire gazeux dans le cadre d'un domaine limité. Par ailleurs, la spéciation des émissions apparaît comme le forçage prédominant pour les flux de dépôt.

Au-delà de l'analyse de sensibilité qui permet d'identifier les forçages prépondérants une deuxième application a été étudiée. Elle consiste en un travail de modélisation inverse sur les conditions aux limites à partir des mesures de concentrations de mercure élémentaire gazeux. Cette tâche a été menée à bien pour le modèle simple puis de nouveau généralisée au modèle complexe. Elle a permis dans le cas du modèle simple d'améliorer nettement les résultats du modèle, ceux-ci étant un peu moins probant pour le modèle complexe.

Ici encore les prolongements envisageables du travail sont nombreux. L'analyse de sensibilité peut-être partiellement étendue aux paramètres qui ne sont pas linéairement reliés à la mesure modélisée, comme les constantes cinétiques ou les champs de concentrations forcées. Le travail de modélisation inverse pourrait lui être généralisé aux prix

de données de mesure supplémentaires aux autres champs de forçages, notamment les émissions. L'utilisation des mesures de flux de dépôt est également envisageable. Plus généralement une réflexion reste à mener sur les données les plus appropriées pour mener à bien le travail de modélisation inverse. Il pourrait par exemple être intéressant d'avoir recours à des bio-indicateurs dans le cadre d'une approche multi-milieux.

Enfin la méthode apparaît comme un outil adéquat pour la génération de matrices de transfert utiles dans le cadre de l'étude de la pollution transfrontière. De plus, étant donné les hypothèses utilisées, l'ensemble de ce travail pourrait être transposé aux modèles simples de particules, et donc aux autres métaux lourds.

## Annexe A

# Indicateurs statistiques

Dans cette annexe sont définis les indicateurs statistiques utilisés dans cette thèse. On considère un jeu de mesures, soit  $\mu_{i=1,\dots,p}$ , et un jeu de valeurs modélisées correspondant à ces mesures, soit  $c_{i=1,\dots,p}$ .

Les moyennes sont définies par

$$\bar{\mu} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \mu_i \quad \text{et} \quad \bar{c} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p c_i. \quad (\text{A.1})$$

Le biais et le biais fractionnel (FB) sont définis par

$$\bar{\mu} - \bar{c} \quad \text{et} \quad 2 \frac{\bar{\mu} - \bar{c}}{\bar{\mu} + \bar{c}}. \quad (\text{A.2})$$

L'erreur fractionnelle absolue (FE) est donnée par

$$\frac{2}{p} \sum_{i=1}^p \left| \frac{c_i - \mu_i}{c_i + \mu_i} \right|. \quad (\text{A.3})$$

La corrélation est définie comme suit

$$\frac{(\mu - \bar{\mu})(c - \bar{c})}{\sqrt{\mu^2 - \bar{\mu}^2} \sqrt{c^2 - \bar{c}^2}} \quad (\text{A.4})$$

La RMS (Root Mean Square) normalisée est définie par

$$\sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{(\mu_i - c_i)^2}{\bar{\mu} \bar{c}}}, \quad (\text{A.5})$$

et la RMS normalisée individuellement par

$$\sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{(\mu_i - c_i)^2}{\mu_i c_i}}. \quad (\text{A.6})$$



## Annexe B

# Resuspension des particules

Le phénomène de resuspension auquel nous allons nous intéresser ici correspond au processus induit par un écoulement turbulent d'air qui entraîne des particules d'une surface (sol, toiture, feuille d'un arbre, etc...) avec laquelle elles sont en contact vers l'atmosphère. Dans le cadre du transport de polluants métalliques particulaires ce phénomène avait été envisagé :

- d'une part pour mieux appréhender une partie des émissions naturelles liées à l'érosion des sols par le vent qui entraîne dans l'atmosphère les métaux lourds qui y sont contenus ;
- d'autre part pour tenir compte de la possibilité pour une surface fortement polluée après un dépôt de se transformer en source secondaire si l'on s'intéresse à l'impact plus local d'une installation.

Sa prise en compte pratique n'a pas été réalisée du fait des difficultés rencontrées.

### B.1 Contexte

Le problème de la resuspension concerne de nombreux domaines. Il intéresse aussi bien des gens travaillant sur le transport de polluants particulaires, ou sur la radio-protection que par exemple sur l'encrassement de système de ventilation ou les émissions de gaz d'échappements. Si ici le premier domaine nous intéresse plus, il faut toutefois remarquer l'utilité des autres qui ont pu motiver un nombre conséquent d'études en soufflerie permettant une meilleure compréhension des phénomènes impliqués.

La complexité du processus de resuspension rend sa modélisation ardue du fait du nombre important de mécanismes coexistants. Il est nécessaire notamment de considérer le problème de l'adhérence des particules, de leur transport loin de la paroi et celui de la couche limite turbulente dynamique. La nature du dépôt (monocouche ou pas), la géométrie des particules considérées et la rugosité de la surface de dépôt doivent aussi être prises en compte.

Ces considérations permettent d'entrevoir qu'une quantité conséquente de travaux de recherche seraient susceptibles d'apporter des informations sur une ou plusieurs parties du problème. Celles dédiées au phénomène de resuspension en milieu naturel dans son intégralité semblent malheureusement plus rares. Les expérimentations effectuées sont généralement liées à deux problèmes : le premier concerne la radio-protection et la resuspension de radionucléides dans l'environnement à la suite d'accident, le second a trait au comportement de dépôts de particules en soufflerie. Ces travaux expérimentaux

permettent d'améliorer la compréhension que l'on a du phénomène tout en fournissant une base de données pour la validation de modèles théoriques.

### B.1.1 Définition

Pour quantifier la resuspension deux coefficients de transfert sont couramment utilisés, le facteur de mise en suspension  $F_{MES}$  et le taux de mise en suspension  $T_{MES}$ . Ils n'apportent pas vraiment les mêmes informations selon les conditions dans lesquelles ils sont obtenus, il faut donc connaître le contexte de leur détermination pour ne pas commettre d'erreur en les manipulant :

- Le facteur de mise en suspension se définit comme le rapport entre la concentration volumique  $C_V$  (en  $\text{Kg.m}^{-3}$ ) du polluant au-dessus du dépôt étudié et sa concentration surfacique  $C_S$  (en  $\text{Kg.m}^{-2}$ ) :

$$F_{MES} = \frac{C_V}{C_S} \quad (\text{en m}^{-1})$$

La connaissance de ce facteur et d'une concentration surfacique permet donc d'accéder théoriquement à la concentration volumique dans le cadre de la modélisation. On se rend compte cependant qu'expérimentalement tous les facteurs influençant les concentrations mesurées influent également sur  $F_{MES}$ , d'où la nécessité de connaître le contexte. En pratique il est courant lors des expérimentations de ne mesurer  $C_S$  qu'à l'instant initial, on obtient alors une expression de  $F_{MES}$  en fonction du temps écoulé depuis le début du réentraînement (ce qui n'est pas le cas dans le cadre général) :

$$F_{MES}(t) = \frac{C_V(t)}{C_{S,0}} \quad (\text{en m}^{-1})$$

- Le taux de mise en suspension correspond au rapport entre la densité de flux particulaire  $F_{part}$  (en  $\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) au-dessus du dépôt et sa concentration surfacique initiale  $C_{S,0}$  :

$$T_{MES}(t) = \frac{F_{part}(t)}{C_{S,0}} \quad (\text{en s}^{-1})$$

C'est ce coefficient qui est préférentiellement utilisé dans le cadre des modèles de transport de polluants, la concentration surfacique au début du réentraînement et le taux de mise en suspension permettant d'exprimer le flux massique de particules mises en suspension. Expérimentalement il n'est mesuré qu'en soufflerie, où les conditions sont bien contrôlées, à partir des profils de concentration.

Remarque : Un troisième coefficient est parfois utilisé pour des événements de resuspension a priori limités dans le temps (explosion, chute), alors que le taux de mise en suspension convient plutôt à des processus continus. C'est la fraction de mise en suspension qui peut se définir comme le rapport entre la masse de polluant mise en suspension et la masse de polluant initialement déposée.

### B.1.2 Résultats expérimentaux

Du fait de la complexité du phénomène les paramètres intervenants sont nombreux, de plus la gamme des valeurs obtenues expérimentalement pour le facteur de resuspension est extrêmement étendue,  $F_{MES}$  peut varier de  $10^{-10}$  à  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$  (Douce et

Minier [2001]). Cela confirme la nécessité de bien connaître les conditions d’obtention des facteurs de mise en suspension pour les exploiter correctement, et explique la difficulté qu’il peut y avoir à modéliser un processus de resuspension à partir de valeurs expérimentales. Les modèles empiriques sont souvent peu pertinents pour des situations autres que celles avec lesquelles ils ont été obtenus Garger *et al.* [1999].

Les études en soufflerie ont mis en évidence le lien entre la turbulence et le phénomène de resuspension. Il a en effet été constaté que la resuspension des particules se produisait lors d’événements intermittents survenant au cours de deux phases distinctes. Une première très courte pendant laquelle la majorité des particules susceptibles d’être réentraînées le sont lors d’occurrences faiblement énergétiques, suivie d’une seconde qui ne permet le ré-envol qu’à l’occasion d’événements fortement énergétiques. Cela correspond aux structures cohérentes turbulentes habituellement appelées “burst” dont nous reparlerons plus loin.

La plupart des travaux expérimentaux en soufflerie ont pour but en plus de permettre d’analyser finement le phénomène de resuspension de former des bases de données permettant la validation des modèles théoriques dans des situations très diverses comme un réentraînement à partir d’une surface polie (Reeks et Hall [2001]) ou à partir d’arbustes placés dans une veine (Hatano et Hatano [2001]).

## B.2 Modélisation

Les modèles que l’on rencontre dans la littérature sont soit le résultat d’observations expérimentales, soit issus des théories sur les différents phénomènes entrant en jeu (adhérence, turbulence, etc...). Nous avons déjà évoqué le fait que les premiers sont très dépendants des conditions expérimentales, ils concernent majoritairement le facteur de mise en suspension,  $F_{MES}$ , utilisé dans un contexte environnemental (principalement la radioprotection). Les modèles théoriques tentent de rendre compte des différents processus se déroulant au cours de la resuspension le plus souvent par une description à l’échelle de la particule

### B.2.1 Modèles empiriques

Récemment une étude a été menée sur huit modèles empiriques historiques Garger *et al.* [1999], ou dérivés de modèles historiques. Ces modèles sont orientés pour traiter des problèmes de resuspension de radionucléides.

- modèle de Anspaugh

$$F_{MES}(t) = F_{MES}(0) e^{-\lambda\sqrt{t}} + a$$

avec  $t$  en jour,  $F_{MES}(0) = 1.10^{-6}$ ,  $\lambda = 0,15$  et  $a = 1.10^{-9}$ , ce qui est une évolution du modèle original qui proposait  $F_{MES}(0) = 1.10^{-4}$ .

- modèle de Linsley

$$F_{MES}(t) = F_{MES}(0) e^{-\lambda t} + a$$

$t$  en jour,  $F_{MES}(0) = 1.10^{-6}$ ,  $\lambda = 0,01$  et  $a = 1.10^{-9}$ .

- modèle de l’IAEA (*International Atomic Energy Agency*)

$$F_{MES}(t) = F_{MES}(0) e^{-\lambda t}$$



$t$  en jour,  $F_{MES}(0) \in [3,6.10^{-9}; 4,9.10^{-8}]$  selon une distribution log-uniforme et  $\lambda \in [8,7.10^{-4}; 4,1.10^{-3}]$  selon une distribution uniforme. Une autre version est utilisée avec  $t$  en mois,  $F_{MES}(0) = 1.10^{-8}$  et  $\lambda = 0,09$ .

- modèle du *NRPB/CEA* (*National Radiological Protection Board / Commissariat à l’Energie Atomique*)

$$F_{MES}(t) = A e^{-(a+b+\lambda)t} + B e^{-(b+\lambda)t}$$

$t$  en jour,  $A = 1.10^{-5}$ ,  $B = 1.10^{-10}$ ,  $\lambda = \lambda_R = 6,33.10^{-5}$  la constante de décroissance radioactive,  $a = 1,26.10^{-2}$  et  $b = 3.10^{-5}$ .

- modèle de Garland

$$F_{MES}(t) = A t^{-1}$$

$t$  en jour,  $A = 1,2 \times 10^{-6}$ , ou

$$F_{MES}(t) = A t^{-1} \text{ et } F_{MES}(t) = 1.10^{-9} \text{ pour } t > 1000$$

$t$  en jour,  $A = 1.0 \times 10^{-6}$

- modèle de Kryshev

$$F_{MES}(t) = A(u) \times (e^{-at} + b t^{-1})$$

$$A(u) = 5 \times 10^{-15} (2620 u^3 + u^8)$$

$t$  en année,  $a = 0,9$ ,  $b = 0,1$  et  $u$  la vitesse du vent (en  $m.s^{-1}$ ).

Ces modèles utilisent des décroissances exponentielles, hyperboliques ou une combinaison des deux en temps pour décrire l’évolution du facteur de remise en suspension. Le choix d’un type de modèle ou d’un autre n’est pas anodin puisqu’il a de fortes implications sur le comportement à long terme du dépôt, les hyperboliques donnant des facteurs de remise en suspension nettement supérieurs Hatano et Hatano [2001]. Il est à noter que ces modèles sont a priori destinés à rendre compte de la resuspension à des échelles de temps assez longues qui ne sont pas celles utilisées dans les modèles de chimie transport.

## B.2.2 Modèles théoriques

Deux approches sont possibles pour la modélisation du réentraînement : une approche analytique qui vise à obtenir une expression du taux et donc du flux de resuspension en fonction du temps, utilisable dans les codes de transport, et l’autre qui adopte un point de vue lagrangien en suivant les particules individuellement. Nous nous intéresserons ici uniquement à la première.

Il est proposé dans Ziskind *et al.* [1995] de distinguer dans le processus de mise en suspension deux étapes qui prennent place dans la couche limite turbulente :

- l’arrachement de la particule à la surface ;
- le transport de la particule dans l’écoulement de proche paroi.

Beaucoup de modèles de resuspension ne traitent en fait que le problème de l’arrachement. La manière habituelle de procéder est de définir un critère de décollement qui permet ensuite d’exprimer le flux de resuspension.

Une particule en contact avec une paroi soumise à un écoulement turbulent subit un ensemble de forces qui tendent soit à l’en écarter, soit à l’y maintenir. Les forces

aérodynamiques causées par l’écoulement, essentiellement la force de traînée et la force de portance, sont celles susceptibles de provoquer le réentraînement. Elles s’opposent aux forces d’adhésion que sont les forces de Van der Waals, les forces électriques et les forces de capillarité qui retiennent la particule sur la paroi.

Nous allons maintenant revenir sur le rôle considéré comme crucial des “bursts”. Ces phénomènes se développent dans la couche limite turbulente classiquement décomposée en trois sous-couches :

- la sous-couche visqueuse en contact avec la paroi, dans laquelle l’écoulement est laminaire ;
- la sous-couche de transition entre l’écoulement laminaire et le turbulent ;
- la sous-couche turbulente où les effets de la viscosité sont négligeables devant ceux de la turbulence.

Ils correspondent à l’éjection loin de la paroi de filaments de fluide de faible vitesse, ce qui engendre la destruction locale de la sous-couche visqueuse et donc le contact entre la paroi et la sous-couche turbulente. Les modèles d’arrachement tiennent compte de ces phénomènes en utilisant des valeurs instantanées des forces aérodynamiques qui varient en fonction de la fréquence des “bursts”.

Les modèles théoriques progressent avec l’amélioration de la compréhension des phénomènes, comme la prédominance du rôle de la force de traînée sur celui de la portance Reeks et Hall [2001], mais au vu des résultats obtenus lors des confrontations aux expérimentations il semble encore nécessaire d’approfondir les études. Les modèles théoriques semblent rencontrer des difficultés dans la prédiction de la resuspension lors de la première période du phénomène, très courte, qui voit la majorité des particules être réentraînées.

### B.3 Étude d’un modèle empirique

Nous allons procéder ici à l’étude d’un modèle empirique proposé dans Loosmore [2003], obtenu à partir de trois jeux de données. L’intérêt de ce modèle, dans le cadre du transport des métaux lourds dans l’atmosphère est qu’il fournit directement une expression du taux de resuspension en fonction du temps et de quelques paramètres classiques. Il a de plus été élaboré dans un souci de répondre correctement au problème de la resuspension rapide après le dépôt (première phase du phénomène), ce qui n’est pas le cas des autres modèles empiriques présentés précédemment.

L’expression proposée pour le taux de resuspension  $T_{MES}$  est la suivante :

$$T_{MES}(t) = 0,42 \frac{u_*^{2,13} d_p^{0,17}}{t^{0,92} z_0^{0,32} \rho_p^{0,76}}$$

avec,  $u_*$  la vitesse de frottement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ),  $d_p$  le diamètre des particules (en  $\mu\text{m}$ ),  $t$  le temps depuis le début de l’écoulement (en  $\mu\text{m}$ ),  $z_0$  la hauteur de rugosité (en m) et  $\rho_p$  la densité des particules considérées (en  $\text{Kg.m}^{-3}$ ).

Ce modèle empirique paraît a priori raisonnable dans sa formulation. Le taux de resuspension augmente avec la vitesse de frottement et le diamètre des particules (pour des tailles de l’ordre de  $1\mu\text{m}$ ), ce qui correspond au fait que ces deux paramètres accroissent les forces aérodynamiques. Il diminue avec le temps ce qui est communément observé et se justifie par le réenvol rapide des particules les moins attachées à la paroi.

Le rôle de la densité est moins évident, il est sans doute à relier au fait que les données expérimentales utilisées donnent une information qui est le résultat net des phénomènes de dépôt et de resuspension, or la densité joue un rôle favorable pour le dépôt.

L'utilisation de ce modèle pour calculer un taux de remise en suspension dans des conditions plutôt favorables (vent et rugosité dynamique importants) au processus donne les résultats présentés B.1.

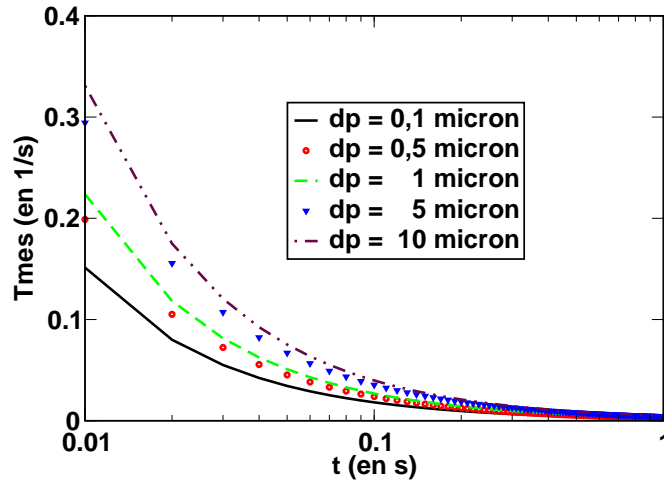


FIG. B.1 – Taux de remise en suspension -  $U_{vent} = 25 \text{ m.s}^{-1}$  et  $z_0 = 1 \text{ m}$

Ces résultats montrent une décroissance très rapide du taux de remise en suspension. Au vu des valeurs prises par celui-ci, il semble raisonnable de s'interroger sur l'impact que peut avoir une telle paramétrisation dans un modèle de transport destiné aux métaux lourds. Dans des conditions favorables au réenvol ( $U_{vent} = 25 \text{ m.s}^{-1}$  et  $z_0 = 1 \text{ m}$ ) on obtient pour le taux moyen de remise en suspension durant la première seconde  $T_{MES} \sim 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Il apparaît donc comme peu pertinent de tenir compte par le biais d'un tel modèle de la resuspension due au vent.

## B.4 Conclusion

Le nombre important de paramètres influants sur le phénomène de remise en suspension est à l'origine des difficultés de modélisation rencontrées. S'il semble acquis qu'il se déroule en deux phases distinctes, la première très rapide qui voit la grande majorité des particules arrachables être réentraînées et une seconde où le processus perd de son intensité, leur modélisation reste très problématique.

Les modèles empiriques sont majoritairement destinés à servir dans le cadre du transport de radionucléides pour fournir une information sur les concentrations de polluants dues à un dépôt important, susceptible d'être durablement une source secondaire. Ils sont peu adaptés à la problématique du réenvol "régulier" rencontrées pour les métaux lourds et travaillent avec des échelles de temps longues.

Les modèles théoriques pourraient mieux convenir pour un modèle de transport des métaux lourds puisqu'ils s'intéressent à ce qui se passe dans les premiers instants du phénomène, mais la compréhension des mécanismes mis en jeu semble encore trop peu

suffisante pour construire des modèles valides. La plupart d'entre eux présentent des résultats sous-estimants notablement les observations.

Il est à noter que le comportement des particules dans la couche limite turbulente concerne à priori autant la resuspension que le dépôt sec et qu'il pourrait par conséquent être utile d'envisager une paramétrisation pouvant tenir compte de ces deux processus qui s'opposent. En effet dans la littérature les vitesses de dépôt sec sont utilisées aussi bien dans un cas que dans l'autre. Si l'on considère un flux de particules,  $F_{part}$ , entre le sol et l'atmosphère, sans préjuger de son signe, la définition de la vitesse de dépôt  $V_d$  est la suivante :

$$V_d = \frac{F_{part}}{C_{V,part}}$$

où  $V_d$  s'exprime en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $F_{part}$  en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $C_{V,part}$  la concentration volumique au-dessus du sol en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Si l'on introduit une concentration surfacique  $C_{S,0,part}$  en  $\mu\text{g.m}^{-2}$  (un dépôt), on peut obtenir une nouvelle expression de  $V_d$  :

$$V_d = \frac{F_{part}}{C_{S,0,part}} \frac{C_{S,0,part}}{C_{V,part}} = \frac{T_{MES}}{F_{MES}}$$

où  $T_{MES}$  et  $F_{MES}$  sont le taux et le facteur de mise en suspension définis en B.1.1.



## Annexe C

# Table des acronymes

<b>CAM</b>	<b>C</b> hemistry of <b>A</b> tmospheric <b>M</b> ercury
<b>CCC</b>	<b>C</b> hemical <b>C</b> o-ordinating <b>C</b> entre
<b>CEA</b>	<b>C</b> ommissariat à l' <b>E</b> nergie <b>A</b> tomique
<b>CEPMMT</b>	<b>C</b> entre <b>E</b> uropéen pour les <b>P</b> révisions <b>M</b> étéorologiques à <b>M</b> oyen <b>T</b> erme
<b>CITEPA</b>	<b>C</b> entre <b>I</b> nterprofessionnel d' <b>E</b> tudes de la <b>P</b> ollution <b>A</b> tmosphérique
<b>CLA</b>	<b>C</b> ouche <b>L</b> imite <b>A</b> tmosphérique
<b>CLS</b>	<b>C</b> ouche <b>L</b> imite de <b>S</b> urface
<b>CMAQ</b>	<b>C</b> ommunity <b>M</b> ulti-scale <b>A</b> ir <b>Q</b> uality
<b>COV</b>	<b>C</b> omposé <b>O</b> rganique <b>V</b> olatile
<b>CTM</b>	<b>C</b> hemistry <b>T</b> ransport <b>M</b> odel
<b>DDM</b>	<b>D</b> irect <b>D</b> ecoupled <b>M</b> ethod
<b>DNMI</b>	<b>D</b> et <b>N</b> orske <b>M</b> eteorologiske <b>I</b> nstitutt
<b>ECMWF</b>	<b>E</b> uropean <b>C</b> entre for <b>M</b> edium-range <b>W</b> eather <b>F</b> orecasts
<b>EMEP</b>	<b>E</b> uropean <b>M</b> onitoring and <b>E</b> valuation <b>P</b> rogram
<b>EPA</b>	<b>E</b> nvironmental <b>P</b> rotection <b>A</b> gency
<b>GEM</b>	<b>G</b> aseous <b>E</b> lemental <b>M</b> ercury
<b>HMET</b>	<b>H</b> eavy <b>M</b> etals <b>E</b> ulerian <b>T</b> ransport
<b>IVL</b>	<b>I</b> nstitutet för <b>V</b> atten-och <b>L</b> uftvårdsforskning
<b>LUC</b>	<b>L</b> and <b>U</b> se <b>C</b> overage
<b>MCM</b>	<b>M</b> ercury <b>C</b> hemistry <b>M</b> odel
<b>MDE</b>	<b>M</b> ercury <b>D</b> epletion <b>E</b> vent
<b>MSC-E</b>	<b>M</b> eteorological <b>S</b> ynthesizing <b>C</b> entre - <b>E</b> ast
<b>MSC-E/HM</b>	<b>M</b> eteorological <b>S</b> ynthesizing <b>C</b> entre - <b>E</b> ast / <b>H</b> eavy <b>M</b> etals
<b>NRPB</b>	<b>N</b> ational <b>R</b> adiological <b>P</b> rotection <b>B</b> oard
<b>RACM</b>	<b>R</b> egional <b>A</b> tmospheric <b>C</b> hemistry <b>M</b> echanism
<b>RGM</b>	<b>R</b> eactive <b>G</b> aseous <b>M</b> ercury
<b>RIVM</b>	<b>R</b> ijks <b>I</b> nstituut voor <b>V</b> olksgezondheid en <b>M</b> ilieu
<b>SIREAM</b>	<b>S</b> Ize- <b>R</b> Eolved <b>A</b> erosol <b>M</b> odel
<b>TCM</b>	<b>T</b> ropospheric <b>C</b> hemistry <b>M</b> odule
<b>TGM</b>	<b>T</b> otal <b>G</b> aseous <b>M</b> ercury
<b>WHO</b>	<b>W</b> orld <b>H</b> ealth <b>O</b> rganization



# Bibliographie

- AAS, W. et HJELLBREKKE, A. (2003). Heavy metals and POP measurements. Rapport technique 1/2003, EMEP/CCC.
- ALLEN, A. G., NEMITZ, E., SHI, J. P., HARRISON, R. M. et GREENWOOD, J. C. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmos. Env.*, 35:4,581–4,591.
- ARIYA, P. A., DASTOOR, A. P., AMYOT, M., SCHROEDER, W. H., BARRIE, L., ANLAUF, K., RAOFIE, F., RYZHKOV, A., DAVIGNON, D., LALONDE, J. et STEFFEN, A. (2004). The Arctic : a sink for mercury. *Tellus*, 56B:397–403.
- ARIYA, P. A., KHALIZOV, A. et GIDAS, A. (2002). Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens : kinetics, product studies and atmospheric implications. *J. Phys. Chem.*, 106:7,310–7,320.
- ASPMO, K., GAUCHARD, P. A., STEFFEN, A., TEMME, C., BERG, T., BAHLMANN, E., BANIC, C., DOMMERGUE, A., EBINGHAUS, R., FERRARI, C., PIRRONE, N., SPROVIERI, F. et WIBETOE, G. (2005). Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-ålesund, Svalbard, spring 2003. how reproducible are our present methods? *Atmos. Env.*, 39:7,607–7,619.
- AXENFELD, F., MUNCH, J. et PACYNA, J. M. (1991). Belastung von Nord- und Ostsee durch ökologisch gefährliche Stoffe am Beispiel atmosphärischer Quecksilberkomponenten. Rapport technique 104 02 726.
- BAER, M. et NESTER, K. (1992). Parametrization of trace gas dry deposition velocities for a regional mesoscale diffusion model. *Annales Geophysicae*, 10:912–923.
- BANIC, C. M., BEAUCHAMP, S. T., TORDON, R. J., SCHROEDER, W. H., STEFFEN, A. et WONG, K. A. A. H. K. T. (2003). Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada. *J. Geophys. Res.*, 108:D94264.
- BARRETT, K. et BERGE, E. (1996). Transboundary air pollution in Europe. Part 1 : Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone. Rapport technique 1/96, EMEP/MSC-W.
- BARTNICKI, J. (1998). Heavy metals eulerian transport model - HMET model description and results. Rapport technique 65, DNMI.
- BOUDROT, A. (2001). Paramétrisation de la vitesse de dépôt sec dans un code de transport diffusion de polluants. Mémoire de D.E.A., École Centrale de Nantes.



- BOUTAHAR, J., LACOUR, S., MALLET, V., QUÉLO, D., ROUSTAN, Y. et SPORTISSE, B. (2004). Development and validation of a fully modular platform for numerical modelling of air pollution : POLAIR. *Int. J. Environment and Pollution*, 22(1/2):17–28.
- BULLOCK, O. R. J. et BREHME, K. A. (2002). Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model : formulation description and analysis of wet deposition results. *Atmos. Env.*, 36:2,135–2,146.
- CALHOUN, J. A. et PRESTBO, E. (2001). Kinetic study of the gas phase oxidation of elemental mercury by molecular chlorine. Rapport technique, Frontier Geosciences, Seattle.
- CALVERT, J. G. et LINDBERG, S. E. (2003). A modeling study of the mechanism of the halogen-ozone-mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring. *Atmos. Env.*, 37:4,467–4,481.
- CALVERT, J. G. et LINDBERG, S. E. (2005). Mechanisms of mercury removal by O<sub>3</sub> and OH in the atmosphere. *Atmos. Env.*, 39:3,355–3,367.
- CARMICHAEL, G. R., SANDU, A. et POTRAS, F. A. (1997). Sensitivity analysis for atmospheric chemistry models via automatic differentiation. *Atmos. Env.*, 31:475–489.
- CHRISTENSEN, J. H., BRANDT, J., FROHN, L. M. et SKOV, H. (1997). Modelling of mercury with the Danish Eulerian Hemispheric Model. *Atmos. Chem. Phys.*, 31:475–489.
- COSME, E., HOURDIN, F., GENTHON, C. et MARTINERIE, P. (2005). The origin of dimethylsulfide, non-sea-salt sulfate, and methanesulfonic acid in Eastern Antarctica. *J. Geophys. Res.*, 110(D03302).
- DAESCU, D. N. et CARMICHAEL, G. R. (2003). An adjoint sensitivity method for the adaptive location of the observations in air quality modeling. *J. Atmos. Sci.*, 60(2):434–450.
- DEBRY, E. (2004). *Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- DOUCE, A. et MINIER, J. P. (2001). Mise en suspension d'aérosols par écoulements turbulents. Etude bibliographique. Rapport technique HI-81/01/031/A, EDF.
- DUNKER, A., YARWOOD, G., ORTMAN, J. P. et WILSON, G. M. (2002). The decoupled direct method for sensitivity analysis in a three-dimensional air quality model - implementation, accuracy, and efficiency. *Environ. Sci. Technol.*, 36:2,665–2,976.
- EBINGHAUS, R., JENNINGS, S. G., ans T. BERG, W. H. S., DONAGHY, T., GUENTZEL, J., KENNY, C., KOCK, H. H., KVIETKUS, K., LANDING, W., MÜHLECK, T., MUNTHE, J., PRESTBO, E. M., SCHNEEBERGER, D., SLEMR, F., SOMMAR, J., URBA, A., WALLSCHLÄGER, D. et XIAO, Z. (1999). International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at mace head, ireland. *Atmos. Env.*, 33:3,063–3,073.

- EBINGHAUS, R., KOCK, H. H., COGGINS, A. M., SPAIN, T. G., JENNINGS, S. G. et TEMME, C. (2002). Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmos. Env.*, 36:5,267–5,276.
- EBINGHAUS, R. et SLEMR, F. (2000). Aircraft measurements of atmospheric mercury over southern and eastern germany. *Atmos. Env.*, 34:895–903.
- ELBERN, H. et SCHMIDT, H. (1999). A four-dimensional variational chemistry data assimilation scheme for eulerian chemistry transport modeling. *J. Geophys. Res.*, 104:18,583–18,598.
- EPA (1997). Mercury study report to congress. Volume III : fate and transport of mercury in the environment.
- FAHEY, K. M. et PANDIS, S. N. (2003). Size-resolved aqueous-phase atmospheric chemistry in a three-dimensional chemical transport model. *J. Geophys. Res.*, 108:D224690.
- GÅRDFELDT, K., MUNTHE, J., STRÖMBERG, D. et LINDQVIST, O. (2003). A kinetic study on the abiotic methylation of divalent mercury in the aqueous phase. *The Science of the Total Environment*, 304:127–136.
- GÅRDFELDT, K., SOMMAR, J., STRÖMBERG, D. et FENG, X. (2001). Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase. *Atmos. Env.*, 35:3,039–3,047.
- GARGER, E. K., HOFFMAN, F. O., THIESSEN, K. M., GALERIU, D., KRYSHEV, A. I., LEV, T., MILLER, C. W., NAIR, S. K., TALERKO, N. et WATKINS, B. (1999). Test of existing mathematical models for atmospheric resuspension of radionuclides. *J. Environmental Radioactivity*, 32:157–175.
- GOODSITE, M. E., PLANE, J. M. C. et SKOV, H. (2004). A theoretical study of the oxidation of  $\text{Hg}^0$  to  $\text{HgBr}_2$  in the troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, 38:1,772–1,776.
- GUSEV, A., ILYIN, I., PETERSEN, G. et A. VAN PUL, D. S. (2000). Long-range transport model intercomparison studies. Model intercomparison study for cadmium. Rapport technique 2/2000, EMEP/MSC-E.
- GYSELS, K. et VAN GRIEKEN, R. (1999). Field evaluation of a wind tunnel-impactor system for sampling ambient aerosol. *J. Aerosol Sci.*, 30:639–650.
- HALL, B. (1992). Thèse de doctorat, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- HALL, B. (1995). The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80:301–315.
- HALL, B. et BLOOM, N. S. (1993). Annual report to the Electric Power Research Institute. Rapport technique, EPRI, Palo Alto.
- HANSON, P. J., LINDBERG, S. E., TABBERER, T. A., OWENS, J. G. et KIM, K. H. (1995). Foliar exchange of mercury vapor : evidence for a compensation point. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80:373–382.
- HATANO, Y. et HATANO, N. (2001). Formula for the resuspension factor and estimation of the date of surface contamination. *Atmos. Env.*, 37:3,475–3,480.

- HEDGECOCK, I. M. et PIRRONE, N. (2004). Modeling the atmospheric lifetime of  $\text{Hg}_g^0$  in the marine boundary layer at various latitudes. *Environ. Sci. Technol.*, 38:69–76.
- HORVATH, H., KASAHARA, M. et PESAVA, P. (1996). The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. *J. Aerosol Sci.*, 27:355–510.
- HOULDIN, F., TALAGRAND, O. et IDELKADI, A. (2005). Eulerian backtracking of atmospheric tracers : Ii numerical aspects. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*
- ILYIN, I., RYABOSHAPKO, A. et TRAVNIKOV, O. (2002). Heavy metal contamination on european and hemispherical scale. Rapport technique 3/2002, EMEP/MSC-E.
- ILYIN, I. et TRAVNIKOV, O. (2003). Heavy metals : transboundary pollution of the environment. Rapport technique 5/2003, EMEP/MSC-E.
- ILYIN, I. et TRAVNIKOV, O. (2005). Modelling of heavy metal airborne pollution in europe : evaluation of the model performance. Rapport technique 8/2005, EMEP/MSC-E.
- ILYIN, I., TRAVNIKOV, O., AAS, W. et UGGERUD, H. T. (2003). Heavy metals : transboundary pollution of the environment. Rapport technique 2/2003, EMEP.
- KAMINSKI, T., HEINMANN, M. et GIERING, R. (1999). A coarse grid three-dimensional global inverse model of the atmospheric transport : I adjoint model and jacobian matrix. *J. Geophys. Res.*, 104:18,535–18,553.
- LANDIS, M. S., STEVENS, R. K., SCHAEDELICH, F. et PRESTBO, E. M. (2002). Development and characterization of annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, 36:3,000–3,009.
- LIN, C. et PEHKONEN, S. O. (1997). Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmos. Env.*, 31:4,125–4,137.
- LIN, C. et PEHKONEN, S. O. (1998a). Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine ( $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ) : Implications for tropospheric mercury chemistry. *J. Geophys. Res.*, 103:28,093–28,102.
- LIN, C. et PEHKONEN, S. O. (1998b). Two-phase model of mercury chemistry in the atmosphere. *Atmos. Env.*, 32:2,543–2,558.
- LIN, C. et PEHKONEN, S. O. (1999). The chemistry of atmospheric mercury : a review. *Atmos. Env.*, 33:2,067–2,079.
- LIN, X. et TAO, Y. (2003). A numerical modelling study on regional mercury budget for eastern North America. *Atmos. Chem. Phys.*, 3:535–548.
- LINDBERG, S. E., WALLSCHLÄGER, D., PRESTBO, E. M., BLOOM, N. S., PRICE, J. et REINHART, D. (2001). Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmos. Env.*, 35:4,011–4,015.

- LINDBERG, S. E., WALLSCHLÄGER, D., PRESTBO, E. M., BLOOM, N. S., PRICE, J. et REINHART, D. (2002). Dynamic oxydation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.*, 36:1,245–1,256.
- LINDQVIST, O. et RODHE, H. (1985). Atmospheric mercury - a review. *Tellus*, 37B:136–159.
- LOOSMORE, G. A. (2003). Evaluation and development of models for resuspension of aerosols at short times after deposition. *Atmos. Env.*, 37:639–647.
- LOUIS, J. F., TIEDTKE, M. et GELEYN, J. F. (1982). A short history of the PBL parametrization at the ECMWF. In *ECMWF workshop on planetary boundary layer parametrization*, pages 59–80.
- MALLET, V. et SPORTISSE, B. (2004). 3-D chemistry-transport model Polair : numerical issues, validation and automatic-differentiation strategy. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4:1,371–1,392.
- MARCHUK, G. I. (1995). *Adjoint equations and analysis of complex systems*. Kluwer Academic Publisher.
- MASSMAN, W. J. (1999). Molecular diffusivities of Hg vapor in air,  $O_2$  and  $N_2$  near STP and the kinetic viscosity and thermal diffusivity of air near STP. *Atmos. Env.*, 33:453–457.
- MAXSON, P. (2004). Mercury flows in Europe and the world : the impact of decommissioned chlor-alkali plants.
- MOLNÁR, A., MÉSZÁROS, E., POLYÁK, K., BORBÉLY-KISS, I., KOLTAY, E., SZABÓ, G. et HORVÁTH, Z. (1995). Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary. *Atmos. Env.*, 29:1,821–1,828.
- MUNTHE, J. (1992). The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmos. Env.*, 26A:1,461–1,468.
- MUNTHE, J., XIAO, Z. F. et LINDQVIST, O. (1991). The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 56:621–630.
- NMR (2003a). Nordic Council of Ministers, Cadmium review.
- NMR (2003b). Nordic Council of Ministers, Lead review.
- OCDE (1993). Risk Reduction Monograph No.1, Lead background and national experience with reducing risk.
- PAI, P., KARAMCHANDANI, P. et SEIGNEUR, C. (1999). Sensitivity of simulated atmospheric mercury concentrations and depositions to model input parameters. *J. Geophys. Res.*, 104:13,855–13,868.
- PAL, B. et ARIYA, P. A. (2004). Gas-phase HO·-initiated reactions of elemental mercury : kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environ. Sci. Technol.*, 38:5,555–5,566.

- PETERSEN, G., MUNTHE, J. et IVERFELDT, A. (1995). Atmospheric mercury species over central and northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the nordic air and precipitation network for 1987 and 1988. *Atmos. Env.*, 29:47–67.
- PIRRONE, N., KEELER, G. J. et WARNER, P. O. (1995). Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in detroit from 1982 to 1992. *The Science of the Total Environment*, 162:43–61.
- PLEIJEL, K. et MUNTHE, J. (1995). Modelling the atmospheric mercury cycle-chemistry in fog droplets. *Atmos. Env.*, 29:1,441–1,457.
- QSC-EPA (2003). Mercury stewardship, mercury commodity market review.
- REA, A. W., LINDBERG, S. E. et KEELER, G. J. (2001). Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmos. Env.*, 35:3,453–3,462.
- REEKS, M. W. et HALL, D. (2001). Kinetic models for particle resuspension in turbulent flows : theory and measurement. *J. Aerosol Sci.*, 32:1–31.
- ROLFHUS, K. R., SAKAMOTO, H. E., CLECKNER, L. B., STOOR, R. W., BABIARZ, C. L., BACK, R. C., MANOLOPOULOS, H. et HURLEY, J. P. (2003). Distribution and fluxes of total and methylmercury in lake superior. *Environ. Sci. Technol.*, 37:865–872.
- ROSELLE, S. J. et BINKOWSKI, F. S. (1999). Cloud dynamics and chemistry, science algorithms of the EPA Models-3. Rapport technique EPA/600/R-99/030, EPA.
- ROUSTAN, Y., BOCQUET, M., MUSSON GENON, L. et SPORTISSE, B. (2005). Modelling atmospheric mercury at european scale with the Chemistry Transport Model POLAIR3D. GLOREAM.
- ROUSTAN, Y. et MUSSON GENON, L. (2002). Paramétrisation de la vitesse de dépôt sec pour des particules. Mémoire de D.E.A., École Supérieure de Mécanique de Marseille.
- RUIJGROK, W., TIEBEN, H. et EISINGA, P. (1997). The dry deposition of particles to a forest canopy : A comparison of model and experimental results. *Atmos. Env.*, 31:399–415.
- RYABOSHAPKO, A., ARTZ, R., BULLOCK, R., CHRISTENSEN, J., COHEN, M., DASTOOR, A., DAVIGNON, D., DRAXLER, R., ILYIN, I., MUNTHE, J., PACYNA, J., PETERSEN, G., SYRAKOV, D. et TRAVNIKOV, O. (2003). Intercomparison study of numerical models for long-range atmospheric transport of mercury. Stage II : Comparison of modeling results with observations obtained during short-term measuring campaigns. Rapport technique 1/2003, EMEP/MSC-E.
- RYABOSHAPKO, A., ARTZ, R., BULLOCK, R., CHRISTENSEN, J., COHEN, M., DASTOOR, A., DAVIGNON, D., DRAXLER, R., ILYIN, I., MUNTHE, J., PACYNA, J., PETERSEN, G., SYRAKOV, D. et TRAVNIKOV, O. (2004). Intercomparison study of numerical models for long-range atmospheric transport of mercury. Stage III : Comparison of modeling results with long-term observations and comparison of calculated items of regional balances. Rapport technique 6/2004, EMEP/MSC-E.

- RYABOSHAPKO, A., BULLOCK, R., EBINGHAUS, R., ILYIN, I., LOHMAN, K., MUNTHER, J., PETERSEN, G., SEIGNEUR, C. et WÄNGBERG, I. (2002). Comparison of mercury chemistry models. *Atmos. Env.*, 36:3,881–3,898.
- RYABOSHAPKO, A., ILYIN, I., GUSEV, A. et AFINOGENOVA, O. (1998). Mercury in the atmosphere of europe : concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes. Rapport technique 7/1998, EMEP/MSC-E.
- RYABOSHAPKO, A., ILYIN, I., GUSEV, A., AFINOGENOVA, O., BERG, T. et HJELLBREKKE, A. G. (1999). Monitoring and modelling of lead, cadmium and mercury transboundary transport in the atmosphere of europe. Rapport technique 3/1999, EMEP/MSC-E and EMEP/CCC.
- SAKATA, M. et MARUMOTO, K. (2005). Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmos. Env.*, 39:3,139–3,146.
- SAMARA, C. et VOUTSA, D. (2005). Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59:1,197–1,206.
- SARTELET, K., BOUTAHAR, J., QUÉLO, D., COLL, I., PLION, P. et SPORTISSE, B. (2002). Development and validation of a 3d chemistry-transport model, polair3d, by comparison with data from esquif campaign. In *Proceedings of the 6th Gloream workshop : Global and regional atmospheric modeling*, pages 140–146. GLOREAM.
- SCHROEDER, W. H. et MUNTHER, J. (1998). Atmospheric mercury - an overview. *Atmos. Env.*, 32:809–822.
- SEIGNEUR, C., ABECK, H., CHIA, G., REINHARD, M., BLOOM, N. S., PRESTBO, E. et SAXENA, P. (1998). Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmos. Env.*, 32:2,649–2,657.
- SEIGNEUR, C., KARAMCHANDANI, P., LOHMAN, K., VIJAYARAGHAVAN, K. et SHIA, R. L. (2001). Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *J. Geophys. Res.*, 106:27,795–27,809.
- SEIGNEUR, C., VIJAYARAGHAVAN, K., LOHMAN, K., KARAMCHANDANI, P. et SCOTT, C. (2004). Global source attribution for mercury deposition in the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 38:555–569.
- SEIGNEUR, C., WROBEL, J. et CONSTANTINOU, E. (1994). A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1,589–1,597.
- SEINFELD, J. H. et PANDIS, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley-Interscience.
- SHIA, R., SEIGNEUR, C., PAI, P., KO, M. et SZE, N. D. (1999). Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *J. Geophys. Res.*, 104:23,747–23,760.
- SILLEN, G. L. et MARTELL, A. E. (1964). *Stability constants of metal ion complexes*. Special publication of the Chemical Society, London.

- SLINN, W. G. N. (1982). Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmos. Env.*, 16:1,785–1,794.
- SMITH, R. M. et MARTELL, A. E. (1976). *Critical stability constants*, volume 4 Inorganic complexes. Plenum, New York.
- SOFIEV, M., MASLYAEV, A. et GUSEV, A. (1999). Heavy metal model intercomparison. Methodology and results for pb in 1990. Rapport technique 3/1999, EMEP/MSC-E and EMEP/CCC.
- SOMMAR, J., GÅRDFELDT, K., STRÖMBERG, D. et FENG, X. (2001). A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmos. Env.*, 35:3,049–3,054.
- SPEE, E. (1998). *Numerical methods in global transport models*. Thèse de doctorat, University of Amsterdam.
- SPORTISSE, B., BOUTAHAR, J., DEBRY, E., QUÉLO, D. et SARTELET, K. (2002). Some tracks in air pollution modeling. polair : a numerical platform for air pollution modeling. *RACSAM Journal of the Spanish Science Academy, Real Academia de Ciencias de Espana*, 96:507–528.
- SPORTISSE, B. et DU BOIS, L. (2002). Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops. *Atmos. Env.*, 36:5,719–5,727.
- STEFFEN, A., SCHROEDER, W., BOTTENHEIM, J., NARAYAN, J. et FUENTES, J. D. (2002). Atmospheric mercury concentrations : measurements and profiles snow and ice surfaces in the canadian arctic during Alert 2000. *Atmos. Env.*, 36:2,653–2,661.
- STOCKWELL, W. R., KIRCHNER, F., KUHN, M. et SEEFELD, S. (1997). A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102(D22): 25,847–25,879.
- TOKOS, J. J. S., HALL, B., CALHOUN, J. A. et PRESTBO, E. M. (1998). Homogeneous gas-phase reaction of  $\text{Hg}^0$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ , and  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  : implicatins for atmospheric Hg cycling. *Atmos. Env.*, 32:823–827.
- TRAVNIKOV, O. et ILYIN, I. (2005). Regional model MSCE-HM of heavy metal transboundary air pollution in Europe. Rapport technique 6/2005, EMEP/MSC-E.
- TRAVNIKOV, O. et RYABOSHAPKO, A. (2002). Modelling of mercury hemispheric transport and depositions. Rapport technique 6/2002, EMEP/MSC-E.
- ULIASZ, M. (1983). Application of the perturbation theory to the sensitivity analysis of an air pollution model. *Zeitschrift für Meteorologie*, 33:169–181.
- VAN LOON, L., MADER, E. et SCOTT, S. L. (2000). Reduction of the aqueous mercuric ion by sulfite : UV spectrum of  $\text{HgSO}_3$  and its intramolecular redox reaction. *J. Phys. Chem.*, 104:1,621–1,626.
- VENKATRAM, A. et PLEIM, J. (1999). The electrical analogy does not apply to modeling dry deposition of particles. *Atmos. Env.*, 33:3,075–3,076.

- VUILLEMIER, L., HARLEY, R. A. et J., B. N. (1997). First- and second-order sensitivity analysis of a photochemically reactive system (a Green's function approach). *Environ. Sci. Technol.*, 31:1,206–1,217.
- WANG, X., SATO, T., XING, B., TAMAMURA, S. et TAO, S. (2005). Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *J. Aerosol Sci.*, 36:197–210.
- WÄNGBERG, I., MUNTHE, J., EBINGHAUS, R., GÅRDFELDT, K., IVERFELDT, Å. et SOMMAR, J. (2003). Distribution of TPM in Northern Europe. *The Science of the Total Environment*, 304:53–59.
- WHO (2000). Air Quality Guidelines.
- WU, Y., BRASHERS, B., FINKELSTEIN, P. L. et PLEIM, J. E. (2003). A multilayer biochemical dry deposition model 1. Model formulation. *J. Geophys. Res.*, 108:D14013.
- XU, X., YANG, X., MILLER, D. R., HELBLE, J. J., THOMAS, H. et CARLEY, R. J. (2000). A sensitivity analysis on the atmospheric transformation and deposition of mercury in north-eastern usa. *The Science of the Total Environment*, 259:169–181.
- ZHANG, L., GONG, S., PADRO, J. et BARRIE, L. (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Env.*, 35:549–560.
- ZHANG, L., MORAN, M. D., MAKAR, P. A., BROOK, J. R. et GONG, S. (2002). Modelling gaseous dry deposition in AURAMS : a unified regional air-quality modelling system. *Atmos. Env.*, 36:537–560.
- ZISKIND, G., FINCHMAN, M. et GUTFINGER, C. (1995). Resuspension of particulates from surfaces to turbulent flows - review and analysis. *J. Aerosol Sci.*, 26:613–644.