

Approche expérimentale de mesure des concentrations des gaz et méthode de calcul des flux de dépôt sec.

Sommaire

2.1. Caractéristiques et description des sites de mesure du réseau IDAF.....	37
2.1.1. Les sites en savane sèche	41
2.1.2. Les sites en savane humide	42
2.1.3. Les sites en forêt.....	43
2.2. Approche expérimentale : collecte et analyse des échantillons de gaz	44
2.2.1. Technique de mesure des gaz : capteur passif.....	44
2.2.2. Technique d'analyse des capteurs passifs : la chromatographie ionique.....	52
2.2.3. Validation des résultats : mesures et analyses.....	54
2.3. Méthode de calcul des flux de dépôt sec : méthode inférentielle (<i>inferential method</i>)	
.....	57
2.3.1. Généralité sur le dépôt sec	58
2.3.2. Notion de couche limite de surface	59
2.3.3. Paramétrisation de la vitesse de dépôt sec	60
2.3.4. Présentation du modèle big-leaf de Zhang et al. (2003b)	63
2.4. Conclusion.....	74

Mes travaux de thèse présentent la caractérisation des niveaux de concentration des gaz représentatifs des principaux écosystèmes africains. Un modèle de dépôt sec a été utilisé afin d'estimer les flux de dépôt sec gazeux dans ces écosystèmes par la méthode inférentielle. Ce chapitre présente le réseau de mesures et le programme dans lequel s'inscrit ce travail, l'ensemble des techniques et des protocoles pour la mesure des gaz ainsi que la description du modèle inférentiel de dépôt sec.

2.1. Caractéristiques et description des sites de mesure du réseau IDAF

Les travaux présentés dans cette étude ont été réalisés dans le cadre du réseau IDAF, composante africaine du réseau international de chimie atmosphérique DEBITS/IGAC. Le service d'observation IDAF (**IGAC-DEBITS-AFRIQUE**) labellisé SO/ORE est opérationnel depuis 1995. Il a pour objectif d'étudier l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et des dépôts en Afrique. Le réseau IDAF possède actuellement 10 sites sur tout le continent africain dont 7 en Afrique de l'Ouest et Centrale coordonnés par le Laboratoire d'Aérologie (Toulouse) et 3 en Afrique du Sud coordonnés par la « North West University » de Potchefstroom. Chaque site a été choisi pour être représentatif à l'échelle régionale d'un grand écosystème africain avec ses propres caractéristiques en termes de sources d'émissions et de sa sensibilité aux changements climatiques, écologiques et anthropiques. Ainsi, les stations sont associées par paire (ou par trois) et réparties sur des bandes de latitude pour représenter :

- les écosystèmes de savanes sèches : 1 site au Niger (Banizoumbou), 2 sites au Mali (Katibougou et Agoufou) ;
 - les écosystèmes de savanes humides : 1 site en Côte d'Ivoire (Lamto), 1 au Bénin (Djougou)
 - les écosystèmes de forêts : 1 site au Cameroun (Zoétélé), 1 au Congo (Bomassa) (figure 2.1).
- Les 3 sites IDAF d'Afrique du Sud sont : Cape Point (site côtier), Amersfoort (savane sèche influencée par les activités anthropiques) et Louis Trischart (savane sèche).

La représentativité recherchée est celle d'écosystèmes non perturbés (ruraux) dominés par des sources d'émission de gaz ou de particules atmosphériques caractéristiques (émissions biogéniques, poussières, feux de biomasse, animaux...). Ces stations sont toutes équipées d'un collecteur automatique de pluie (pour le dépôt humide), d'un collecteur d'aérosols, et de capteur passifs de gaz (NO_2 , NH_3 , HNO_3 , SO_2 et O_3). Les stations IDAF dont les caractéristiques géographiques et écologiques sont résumées dans le tableau 1.1, forment un transect d'étude savane sèche-savane humide-forêt en Afrique de l'Ouest et Centrale. La

détermination des saisons pour chaque site et écosystème est indispensable pour l'étude des concentrations des gaz.

Les pluviométries mensuelles moyennées sur la période d'étude (en général, 1998-2007) pour chaque station d'Afrique de l'Ouest et Centrale sont présentées sur la figure 2.2.

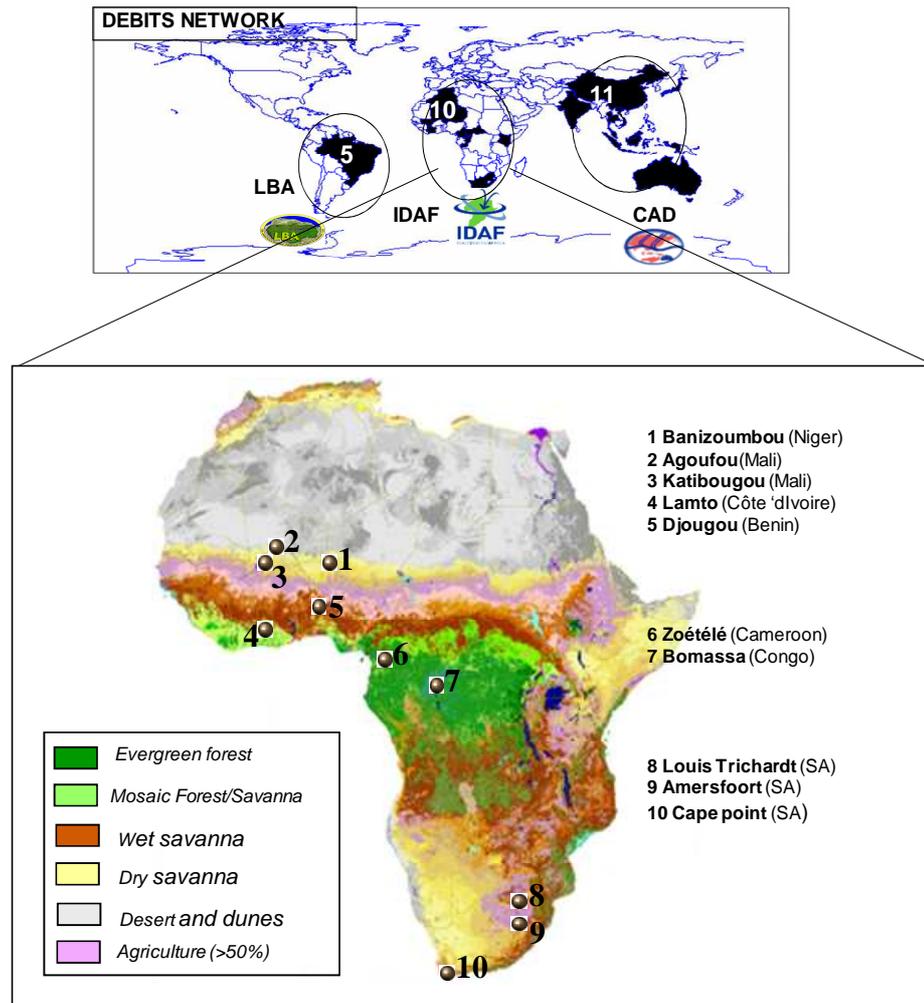


Figure 2.1 : IDAF, composante africaine du réseau international DEBITS incluant 26 sites. (Asie: CAD Composition of Asian Deposition, et en Amérique du Sud : LBA The Large Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia). Localisation des 10 stations IDAF sur la carte de végétation de l'Afrique éditée en 2000 (P. Mayaux et al, JRC Ispra, 2004).

Tableau 2.1 : Caractéristiques géographiques et écologiques des stations IDAF d’Afrique de l’Ouest et Centrale.

Ecosystème	Station	Latitude	Longitude	Elevation/m	Pays
Savanes sèches	Banizoumbou	13°31’N	02°38’E	220	Niger
	Katibougou	12°56’N	07°32’W	290	Mali
	Agoufou	15°20’N	01°29’W	300	Mali
Savanes humides	Lamto	06°13’N	05°02’W	105	Côte d’Ivoire
	Djougou	09°39’N	01°44’E	430	Benin
Forêts	Zoétéélé	03°15’N	11°53’E	720	Cameroun
	Bomassa	02°12’N	16°20’E	350	Congo

Tableau 2.2: Détermination des saisons sèches et humides dans les stations IDAF pour la période 1998-2007 avec le cumul des précipitations saisonnières (mm) et annuelles (mm).

Station	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sep	Oct	Nov	Déc	Total
Banizoumbou	38					451				8			497
Katibougou	64					706				43			814
Agoufou	18					329				11			358
Lamto	188			979						110			1277
Djougou	55			1148						2			1205
Zoétéélé	70		1508								17		1595
Bomassa	52		1481								55		1588

Saison sèche

Saison humide

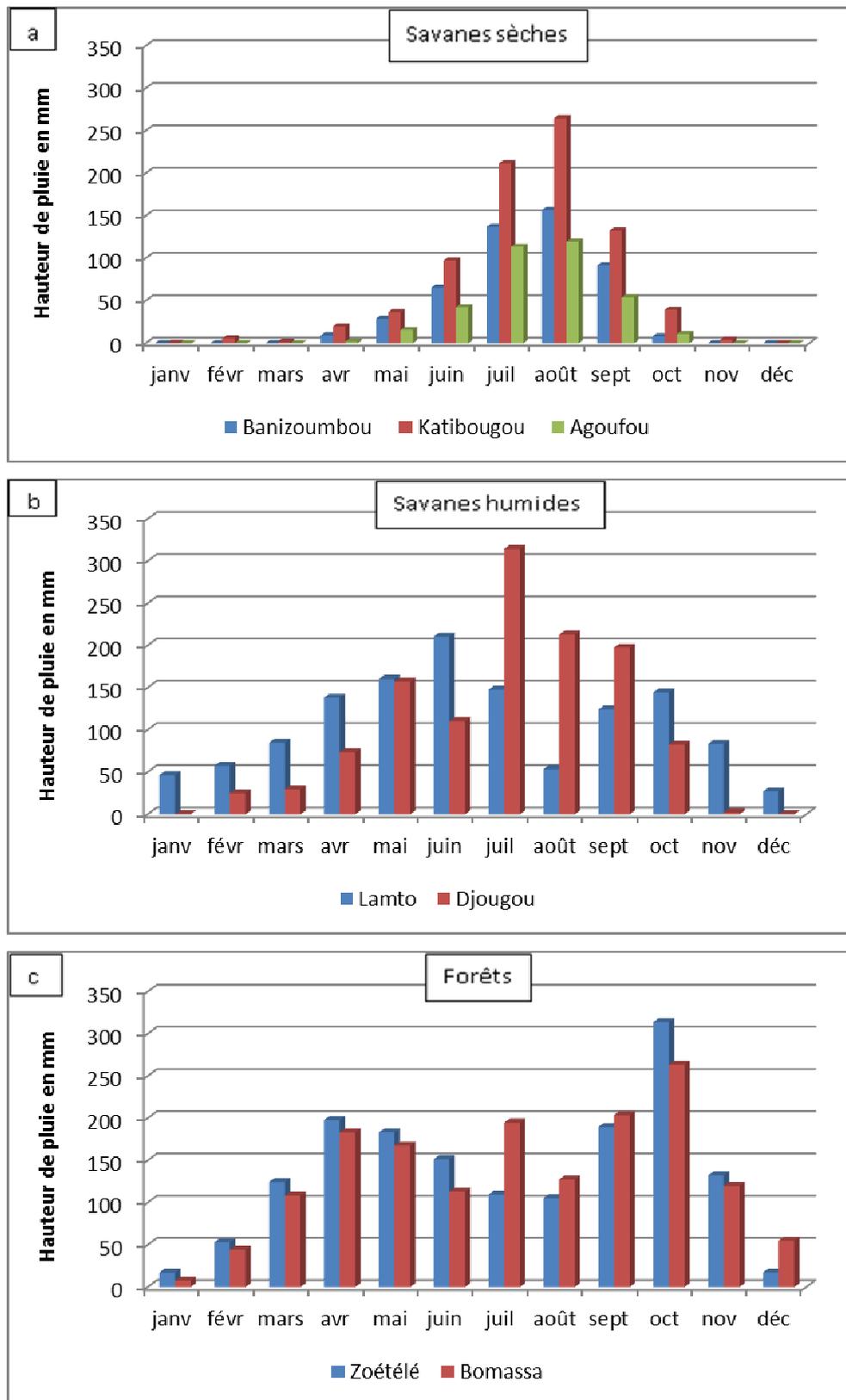


Figure 2.2 : Pluviométrie mensuelle moyennée sur la période d'étude (1998-2007) pour les sites IDAF sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (b) en Afrique de l'Ouest et Centrale.

En tenant compte de la position de la ZCIT et des données de la pluviométrie mensuelle, nous avons déterminé globalement les saisons sèches et humides pour chaque site étudié (tableau 2.2). Ce tableau (2.2) indique aussi le cumul saisonnier et annuel de précipitations de chaque site de mesure.

2.1.1. Les sites en savane sèche

- **La station Banizoumbou au Niger** : Sur le plan écologique, le Niger comprend quatre zones climatiques : saharienne au Nord, sub-saharienne au Centre, sahélienne à prédominance pastorale au Centre-Sud et soudanienne à vocation agricole au Sud. Banizoumbou est un village rural situé au Sud-Ouest du Niger et à 65 km à l'Est de Niamey dans la partie sahélienne du Niger. L'élevage et l'agriculture constituent les principales activités de ses habitants. La station IDAF de Banizoumbou se trouve localisée sur un site composé de plateaux disséminés et de larges vallées. Cette station est représentative du Sahel. La région de Banizoumbou possède un climat semi-aride avec une saison sèche d'Octobre à Mai (soit 8 mois) et une saison humide de Juin à Septembre, avec Mai comme mois de transition entre les deux saisons. La pluviométrie annuelle varie de 402 à 699 mm avec une pluviométrie moyenne de 486 mm sur les dix ans de la période d'étude (1998-2007).

- **La station Katibougou au Mali** : Il existe trois zones climatiques au Mali, selon l'influence plus ou moins prononcée de la mousson. Il s'agit, du nord au sud, des zones saharienne, sahélienne et soudanienne qui ont chacune leur propre écosystème.

La station IDAF de Katibougou au Mali est située à 60 km au Nord-Est de Bamako au sein de la station météorologique de Koulikoro. Dans le cadre du programme DEBITS/IDAF, cette station est représentative d'un écosystème non perturbé de la zone soudano-sahélienne (nord-soudanienne). La pluviométrie annuelle varie de 585 à 1039 mm avec une pluviométrie moyenne annuelle de 797 mm sur la période d'étude (1998-2007). Comme Banizoumbou, la saison sèche s'étend aussi sur 8 mois à Katibougou, d'Octobre à Mai mais les pluies en saison humide (juin-septembre) sont plus importantes comparées aux autres stations de la savane sèche (figure 2.2). Le mois de Mai représente le mois de transition entre les deux saisons.

- **La station Agoufou au Mali** : Agoufou fait partie du site d'observation méso échelle du Gourma malien (14°5'N-17°5'N / 2°W-1°W) dans le programme AMMA-CATCH (African Monsoon Multidisciplinary Analysis - Couplage de l'Atmosphère Tropicale et du Cycle Hydrologique). Le site IDAF d'Agoufou a été initié dans le cadre des observations long

terme (LOP) du programme AMMA en 2005. Cette région d'expérience est située vers la limite nord de la zone atteinte par la mousson ouest-africaine, dans la partie sahélienne du Mali. Les pluies y sont donc moins abondantes en saison humide (Juin à Septembre). Juin représente le mois de transition entre les deux saisons (sèche et humide). La précipitation moyenne annuelle sur la période de 2005-2007 est 348 mm. Une description bien détaillée de la station peut être trouvée dans Mougin et al. (2009).

2.1.2. Les sites en savane humide

- **La station Lamto en Côte d'Ivoire :** La réserve naturelle de Lamto est située à environ 160 km au nord d'Abidjan. Cette localisation (6°13'N, 5° 02' W) correspond au sud du « V-Baoulé », une zone de savane qui s'étend vers le sud dans la zone de forêt. La réserve s'étend sur 2500 ha et correspond aux savanes de type guinéen. La végétation de la station de Lamto est constituée d'une mosaïque de savanes séparées par des forêts-galeries dans les bas-fonds (Menaut et César, 1979 ; Gautier 1990). On y distingue différents faciès de savanes guinéennes : savanes boisées, savanes arbustives, savanes herbeuses, forêts-galeries. Les faciès arbustifs ouverts et moyennement ouverts occupent les trois quarts de la zone à savane arbustive à Andropogonées qui recouvre près de la moitié des savanes de la réserve de Lamto (Le Roux, 1995 ; Le Roux et al., 1997). La strate herbacée se compose essentiellement de graminées pérennes (plantes C4) atteignant près de 2 m de hauteur à la floraison. Le passage du feu, généralement mi-janvier, détruit la phytomasse épigée. La repousse des herbes et le débouillage des arbustes ont lieu dans le mois qui suit. Lamto se trouve dans une région climatologique frontière entre les zones climatiques du Sud (zone forestière) et du Centre (savane forestière), ce qui lui confère un climat de savane, chaud et pluvieux. La pluviométrie annuelle varie de 1054 à 1549 mm sur la période d'étude (1998-2007) avec une moyenne annuelle de 1269 mm. La saison humide s'étend d'Avril à Octobre et la saison sèche de Novembre à Mars. Le mois d'Août représente l'intra saison.

- **La station Djougou au Bénin :** Elle est située au nord du Bénin, à 450 km de Cotonou. Le site de Djougou est l'un des (trois) sites méso échelle d'étude d'AMMA (le site d'Ouémé). Ce nouveau site IDAF a aussi été initié dans le cadre de la période d'observation long terme (LOP) d'AMMA en 2005. Il est situé dans une clairière entourée de forêts secondaires, d'espèces cultivées et de terres en jachère, et qui a été soumise à un brûlage (ou combustion) de végétation à petite échelle au cours des cinq dernières années. Le site IDAF de Djougou se situe dans la zone de végétation soudanienne sud, caractérisée par la savane

boisée. Le climat est de type soudano-guinéen avec deux saisons : une saison pluvieuse s'étendant d'Avril à Octobre, soit environ six mois de pluie et d'une saison sèche allant de la mi-octobre à la mi-avril. La pluviométrie moyenne annuelle est de 1205 mm sur la période 2005-2007.

2.1.3. Les sites en forêt

- **La station Zoétélé au Cameroun :** Nsimi est un petit village de l'arrondissement de Zoétélé dans le Sud-Cameroun et est représentatif de l'écosystème forestier équatorial. La station IDAF de Zoétélé est située à 120 km au Sud-Est de Yaoundé. Le site de Zoétélé/Nsimi est dans le bassin fluvial du Nyong, fleuve qui, avec la Sanaga et le Ntem, irrigue la partie occidentale du plateau sud camerounais d'altitude comprise entre 600 et 900 m, parsemé de quelques massifs montagneux pouvant atteindre par endroit 1300 m. L'agriculture reste l'activité régionale dominante. Pour la mise en culture des produits agricoles, de vastes forêts sont soit défrichées, soit brûlées. Le site de Zoétélé/Nsimi est situé au sein du domaine climatique équatorial. La répartition des saisons y résulte globalement du mouvement des masses d'air atmosphériques qui se fait sous l'action des alizés (boréal et austral). En plus de cette alternance des deux masses d'air (harmattan et mousson), la zone d'étude (le bassin du fleuve Congo) subit également l'influence des masses d'air de l'océan Indien. A ces masses d'air s'ajoute le recyclage de la vapeur d'eau par la végétation qui pourrait expliquer l'abondance et la régularité des pluies toute l'année dans cette zone. En conséquence, la saison sèche est peu marquée. A Zoétélé, en forêt équatoriale, la saison humide s'étend sur 9 mois (de Mars à Novembre) et la saison sèche sur 3 mois (de Décembre à Février). La pluviométrie moyenne annuelle sur la période d'étude (1998-2007) est de 1479 mm avec un maximum de 2162 mm en 1999.

- **La station Bomassa de Congo :** La station IDAF de Bomassa est située dans le Parc National de Nouabalé-Ndoki (3°32'12''N-0°40'29''N ; 15°28'26''E-17°34'8''E) en pleine forêt équatoriale du Nord de la République du Congo. Ce parc national, couvert essentiellement de forêts primaires, s'étend sur près de 4000 km² et représente l'une des plus grandes réserves des régions forestières de l'Ouest de l'Afrique Centrale. La zone est composée principalement des plateaux coupés de vallées encaissées. Les altitudes varient entre 330 et 600 m (au-dessus du niveau de la mer). Au Sud-Ouest de la zone, l'altitude diminue et les rivières passent dans les grandes plaines d'inondation dominées par les forêts marécageuses. Le climat du Parc National de Nouabalé-Ndoki (PNNN) est de type équatorial.

La pluviométrie moyenne annuelle varie entre 1450 et 1600 mm à Bomassa. La saison humide s'étend de Février à Novembre et la saison sèche de Décembre à Janvier, comme à Zoétélé (Cameroun).

Dans le réseau IDAF, les mesures de gaz dans les stations de Banizoumbou, Katibougou, Lamto, Zoétélé et Bomassa ont commencé depuis 1998 avec l'échantillonnage de NO_2 , NH_3 et HNO_3 . Pour les gaz O_3 et SO_2 , l'échantillonnage a débuté respectivement en 2001 et 2002. Dans le cadre de la période d'observation long terme (LOP) du programme AMMA, les sites IDAF Djougou et Agoufou ont commencé à être opérationnel en 2005. Jusqu'à présent (en 2011), les mesures de tous ces gaz continuent dans tous les sites IDAF.

2.2. Approche expérimentale : collecte et analyse des échantillons de gaz

2.2.1. Technique de mesure des gaz : capteur passif

Les mesures de gaz obtenues pour notre étude ont été réalisées par la méthode des capteurs passifs, qui est une technique de mesure de concentrations de gaz dans l'atmosphère.

Historiquement, le premier capteur basé sur le principe de la diffusion moléculaire fut élaboré par Palmes et Gunnison (1973) pour la mesure de SO_2 et H_2O . Il s'agissait d'un capillaire monté dans un récipient contenant une solution susceptible de réagir avec l'une ou l'autre de ces deux espèces. Le produit de la réaction chimique était alors analysé par colorimétrie.

Par la suite, de nombreux travaux de recherche furent effectués, essentiellement basés sur des mesures en intérieur (émissions de gaz lors de travaux ménagers). Ils permirent d'aboutir au tube de Palmes (Palmes et al., 1976) avec la mesure de NO_2 . Il consiste en un simple tube en matière acrylique, de 8 cm de long et de 1 cm de diamètre intérieur. Le gaz pénètre par une des extrémités laissée ouverte sur l'extérieur et progresse vers le fond du capteur par diffusion moléculaire. Une grille en inox imprégnée de triéthanolamine (TEA) placée au fond du tube, permet la collecte des molécules du gaz sous forme d'ions nitrites (NO_3^-). Ces ions sont ensuite analysés par spectrophotométrie. Plus tard on décida de laisser de côté cette méthode d'analyse au profit de la chromatographie ionique avec laquelle on obtenait de meilleurs résultats (Miller., 1984).

Ce modèle révéla vite quelques imperfections, surtout lors de son utilisation sur les sites de mesures exposés au vent ou plus généralement pour des mesures en extérieur. En effet, le

capteur étant basé sur la diffusion moléculaire laminaire, les turbulences engendrées par le vent influent sur la propagation des gaz dans le tube en diminuant le parcours de diffusion laminaire. Il s'ensuivait une surestimation systématique des résultats. Le problème fut résolu en plaçant à l'entrée une deuxième grille inox, faisant barrière au vent (Ferm., 1986). Cette nouvelle version du tube de Palmes permis de valider de bons résultats sans toutefois supprimer totalement cette surestimation.

Un autre système de piégeage fut mis au point pour la mesure de l'ozone troposphérique. Le capteur était toujours inspiré du tube de Palmes mais optimisé en remplaçant la grille de collecte inox par un filtre de cellulose (Whatman) imprégné d'une solution d'indigo-carmin (indicateur coloré : 5,5-disulfonate). La variation de couleur était quantifiée par colorimétrie (Grosjean et al., 1992, 1995 ; Grosjean and Williams, 1992, Grosjean and Hisham, 1992).

Depuis, le tube de Palmes, qui convient à la mesure de fortes concentrations, fut modifié pour accroître sa sensibilité. En effet, en réduisant la longueur du tube de 8 cm à 1 cm, et en élargissant son diamètre (2,5 cm), le flux de gaz à l'intérieur ainsi que le taux de collecte augmentent. On assure aussi, en rajoutant à l'entrée une membrane poreuse en Téflon, une diffusion constante à l'intérieur du tube (Ferm., 1991). Ce second type de capteur est évidemment plus approprié à la mesure de faibles concentrations, par exemple sur des sites éloignés de toute source de pollution.

L'optimisation du capteur passe par la recherche de solutions et de supports d'imprégnation plus performants. Les gaz étudiés actuellement sont le dioxyde d'azote (NO_2), l'ammoniac (NH_3), l'acide nitrique (HNO_3), le dioxyde de soufre (SO_2), l'ozone (O_3) mais aussi le monoxyde d'azote (NO), les COV (composés organiques volatils) et les acides organiques. Un résumé sur les polluants de l'air mesurés, leurs types de capteurs passifs et les méthodes analytiques correspondantes avec les solutions d'imprégnation peut être trouvé dans Krupa et Legge, (2000).

Le comité scientifique DEBITS/IGAC, dont dépend le programme IDAF, considère les travaux de Ferm (1991) comme travaux de référence dans le développement et l'application de la technique des capteurs passifs pour la mesure des gaz. En conséquence, les capteurs passifs IDAF ont été développés à partir des travaux de Ferm (Ferm., 1991 et 1994). Ils ont été l'objet de nombreux tests et études à commencer par un DESU (Boulve., 1997), point de départ de ce projet d'étude. En 1997-1998, Hammoud Al Ourabi a repris ce travail sur les capteurs passifs qui sont au centre de la thématique de sa thèse (Al-Ourabi, 2002). Ce travail a contribué d'une part, à améliorer les procédures de validation des capteurs et d'autre part, à

mettre en place depuis 1998 la mesure des gaz dans six stations du réseau IDAF (Al-Ourabi et Lacaux, 1999, Lacaux, 1999). La technique des capteurs passifs a déjà été testée en régions tropicales et subtropicales. Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants (Ferm et Rodhe., 1997, WMO., 1997, Carmichael et al., 1996, 2003).

Les capteurs passifs représentent une méthode tout à fait adaptée au suivi long terme des concentrations gazeuses à l'échelle régionale des écosystèmes africains. Ils présentent de nombreux avantages sur le terrain comme par exemple l'absence de calibration, d'électricité et d'opérateur spécialisé sur site. De plus, ils sont petits, légers, réutilisables et peu onéreux.

- **Principe de fonctionnement du capteur passif**

Le principe de fonctionnement du capteur passif se base sur les deux phénomènes suivants :

- le phénomène physique de diffusion moléculaire ;
- la réaction chimique entre les molécules du gaz étudié et celles de la substance dont le filtre en cellulose est imprégné.

Le gaz dont la concentration moyenne doit être déterminée est transporté passivement dans le capteur par diffusion moléculaire. Il est piégé chimiquement sur un filtre imprégné d'une substance dissoute dans un solvant volatile (méthanol). Le produit de la réaction est récupéré par extraction dans un petit volume d'eau milli-Q (eau désionisée) avant d'être analysé par chromatographie ionique (ammonium, nitrates, sulfates). La dose ainsi mesurée est proportionnelle à la concentration du gaz dans l'air ambiant.

Dans le cadre du projet IDAF, un ensemble de capteurs passifs ont été développés au Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse selon les procédures de DEBITS, qui sont basées sur les travaux de Martin Ferm (Ferm, 1991, 1994). La figure 2.3 présente la conception typique du capteur passif IDAF. Une membrane téflon (25 mm de porosité 1 μ m) est placée à l'entrée du capteur pour minimiser la diffusion turbulente interne et l'entrée des particules. Cette membrane est protégée contre les dommages mécaniques par une grille en acier inox. Dans la partie opposée à l'entrée d'air dans le capteur, se trouve un filtre imprégné d'un réactif chimique capable de capter spécifiquement chaque polluant (tableau 2.3).

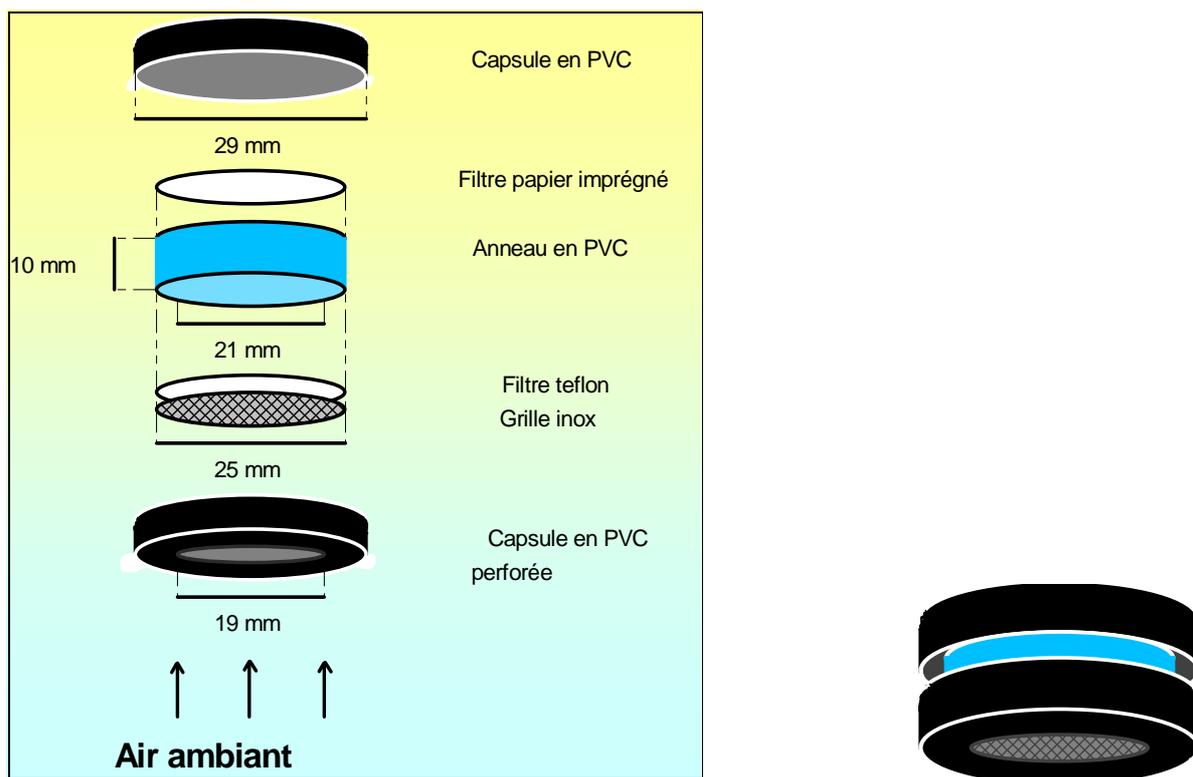


Figure 2.3 : Schéma du capteur passif IDAF (adapté de *ferm [1991]*)

Tableau 2.3 : Solutions d'imprégnation et réactions chimiques pour les capteurs passifs IDAF de HNO_3 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , O_3 (WMO TD No: 829; Al-Ourabi, 2002).

Gaz (Couleur du capteur)	Solution d'imprégnation	Réaction chimique sur le filtre
HNO_3 et SO_2 (noir)	0.5 g NaOH dans 50 mL méthanol (pH>12)	$\text{HNO}_3(g) + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_2(g) + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$
NO_2 (Gris)	0.44 g NaOH + 3.95 g NaI dans 50 mL méthanol (pH>12)	$2\text{NO}_2(g) + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{NO}_2^- + \text{I}_3^-$
NH_3 (blanc)	1.0 g acide citrique dans 50 mL méthanol	$\text{NH}_3(g) + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
O_3 (Gris & Noir)	0.25 g NaNO_2 + 0.25g K_2CO_3 + 0.5 ml glycerol bidistillé dans 50 ml d'eau	$\text{O}_3(g) + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$

- **Principe du Calcul de la concentration de gaz dans l'air**

Lorsqu'une espèce chimique présente un gradient de concentration dans un milieu physique, il se crée un transport de cette espèce des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. Le principe de diffusion moléculaire nous indique donc que les molécules de gaz vont migrer des concentrations les plus fortes (dans l'air) vers les concentrations les plus faibles (dans le capteur) afin de compenser ce gradient de concentration (figure 2.4).

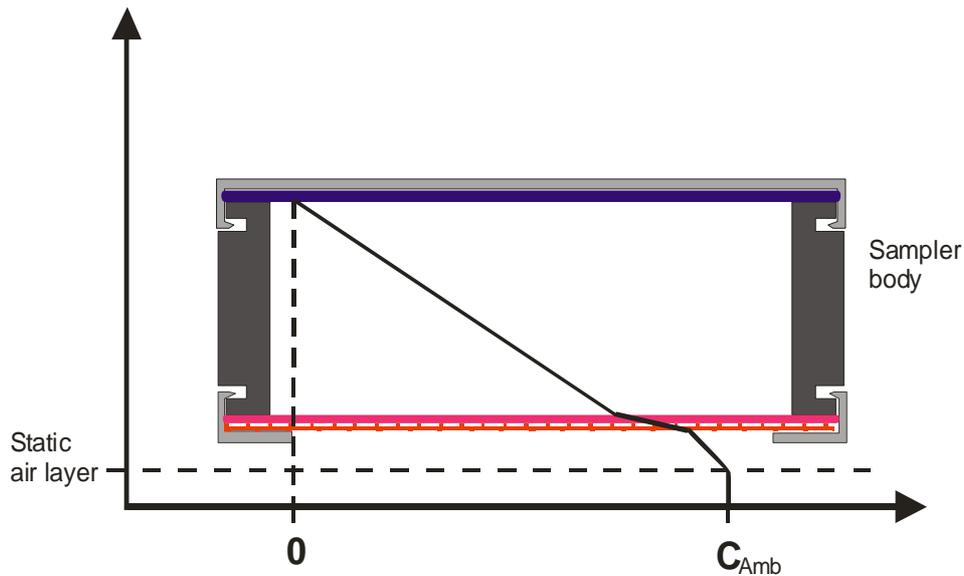


Figure 2.4 : Représentation des gradients de concentrations à l'intérieur et à l'extérieur d'un capteur passif.

On peut donc déterminer la concentration du gaz considéré à partir de la première loi de diffusion de Fick appliquée dans une seule direction de l'espace. Dans l'axe du capteur, le flux s'exprime par l'équation suivante (1):

$$\Phi = -D (dC/dL) \quad (2.1)$$

Φ est le flux de diffusion en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

- D est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

- dC/dL est le gradient de concentration du gaz dans le capteur en $(\text{mol}.\text{m}^{-4})$. Il est négatif dans la direction du flux.

Or, par définition le flux de diffusion est la quantité de matière qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié :

$$\Phi = X/(A.t) \quad (2.2)$$

X est le nombre de molécules de gaz piégés sur le filtre de cellulose (moles).

A est la section du capteur perméable à l'air (fonction du trou d'entrée) en m^2 .

t est la durée d'exposition du capteur en secondes (s).

En égalant les équations (1) et (2), on obtient :

$$dC = (-X.dL)/(D.A.t) \quad (2.3)$$

Soit, en intégrant C de zero à la concentration ambiante C_{amb} :

$$C_{amb} = [(L/A).X]/(t.D) \quad (2.4)$$

C_{amb} est la concentration du gaz étudié dans l'air en mol.m^{-3} .

Le facteur L/A est le coefficient de résistance de l'air et dépend des dimensions du capteur (figure 2.3) :

$$L/A = (L_a/A_a + L_f/A_f + L_g/A_g + L_c/A_t) \quad (2.5)$$

Où L_a est la longueur de l'anneau (10^{-2} m), A_a est la surface de la section de l'anneau ($3,46.10^{-4}$ m²), L_f est l'épaisseur du filtre en téflon (175.10^{-6} m), A_f est la surface du téflon perméable à l'air ($2,27.10^{-4}$ m²), L_g est l'épaisseur de la grille inox (90.10^{-6} m), A_g est la surface de la grille perméable à l'air ($9,9.10^{-5}$ m²), L_c est l'épaisseur de la couche limite laminaire et A_t est la surface du trou d'entrée ($2,84.10^{-4}$ m²).

Dans le cadre du réseau IDAF, L_c a été déterminé expérimentalement lors de la validation du capteur passif IDAF par les travaux de thèse d'Al-Ourabi (2002). L'expérience consistait à exposer simultanément, pour un gaz donné, deux types de capteurs montés différemment. En analysant les deux filtres de ces capteurs exposés simultanément, il est possible d'accéder à la valeur de cette couche limite (L_c) et aussi de calculer le paramètre L/A. L_c a été déterminé à l'aide de l'analyse statistique de mesures effectuées sur une série de 200 capteurs. Un résumé de la détermination du paramètre L/A a été présenté lors de la synthèse de la validation des capteurs passifs IDAF dans Adon et al. (2010). Une synthèse de tous les résultats est présentée dans le tableau 2.4. La valeur de L/A pour tous les capteurs passifs IDAF est estimée à $47,5 \pm 1,6$ m⁻¹. La valeur de l'épaisseur de la couche limite laminaire (L_c) correspondante est $4,8 \pm 0,5$ mm (Al-Ourabi, 2002 ; Albinet (master)).

Tableau 2.4 : Synthèse des résultats de la détermination expérimentale de L/A et L_c (Al-Ourabi, 2002).

Gaz	NO ₂	NH ₃	HNO ₃	SO ₂	O ₃	Moyenne	Ecart type
Lc (mm)	5.2	4.5	5.3	4.6	4.3	4.8	0.5
L/A (m⁻¹)	48.9	46.5	49.5	46.8	45.7	47.5	1.6

Afin de convertir la valeur de la concentration ambiante (équation 2.4) en ppbv (1 ppbv = 10⁻⁹ volume de gaz/volume d'air), le gaz étudié est assimilé à un gaz parfait. L'application de la loi des gaz parfait donne l'équation suivante :

$$C_{amb} = (L/A \cdot X \cdot R \cdot T) / (t \cdot D \cdot P) \quad (2.6)$$

Avec :

C_{amb} : concentration du gaz considéré dans l'air (ppb).

X : la quantité de molécules collectées sur le filtre de cellulose (μmol) (corrigée du blanc).

R : la constante des gaz parfaits ($R = 0,08206 \text{ l.atm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T : la température ambiante moyenne pendant la période d'exposition en Kelvin (K).

P : la pression atmosphérique moyenne pendant la période d'exposition du capteur (atm).

D : le coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'air ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

t : la durée d'exposition du capteur en seconde (s).

$L/A = 47,5 \text{ m}^{-1}$, coefficient de résistance de l'air.

Les valeurs du coefficient de diffusion utilisées dans le calcul des concentrations des gaz sont présentées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Valeurs des coefficients de diffusion des gaz.

Gaz	Masse Molaire (g/mol)	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
NO ₂	46	1,54. 10 ⁻⁵ (21°C)	Palmes et al. (1976) ; Ferm (1991)
NH ₃	17	2,51. 10 ⁻⁵ (25°C)	Coulson et Richardson (1954)
HNO ₃	63	1,32. 10 ⁻⁵	Ayers et al. (1994)
SO ₂	64	1,32. 10 ⁻⁵	Ayers et al. (1994)
O ₃	48	1,48. 10 ⁻⁵	Ferm (1991)

- **Mise en œuvre des capteurs passifs sur les sites IDAF**

Dans le réseau de mesure IDAF, le laboratoire de chimie du LA (Laboratoire d'Aérodologie) est en charge de la préparation et de l'analyse des capteurs passifs utilisés au niveau des sept sites de l'Afrique de l'Ouest et Centrale.

Chaque 2 mois, le laboratoire prépare deux lots de capteurs qui sont ensuite envoyés aux différentes stations de mesure du réseau IDAF. Les capteurs (d'un lot) sont exposés en duplicate (par paire) sous un support pendant un mois. Les capteurs du deuxième lot sont conservés dans le réfrigérateur pour être utilisés le deuxième mois. Le support d'exposition est positionné horizontalement sur un mât à une hauteur d'environ 2 m du sol pour les sites des savanes et 3 m pour les sites des forêts. La figure 2.5 donne un modèle d'exposition des capteurs. Pour chaque série d'envoi de capteurs, les « blancs du capteur » (voir section 2.2.3, « limite de détection ») sont gardés enfermés dans un sac en plastique à l'intérieur d'un flacon (donc non exposés) pour être utilisé comme « blanc de terrain » (field blank).

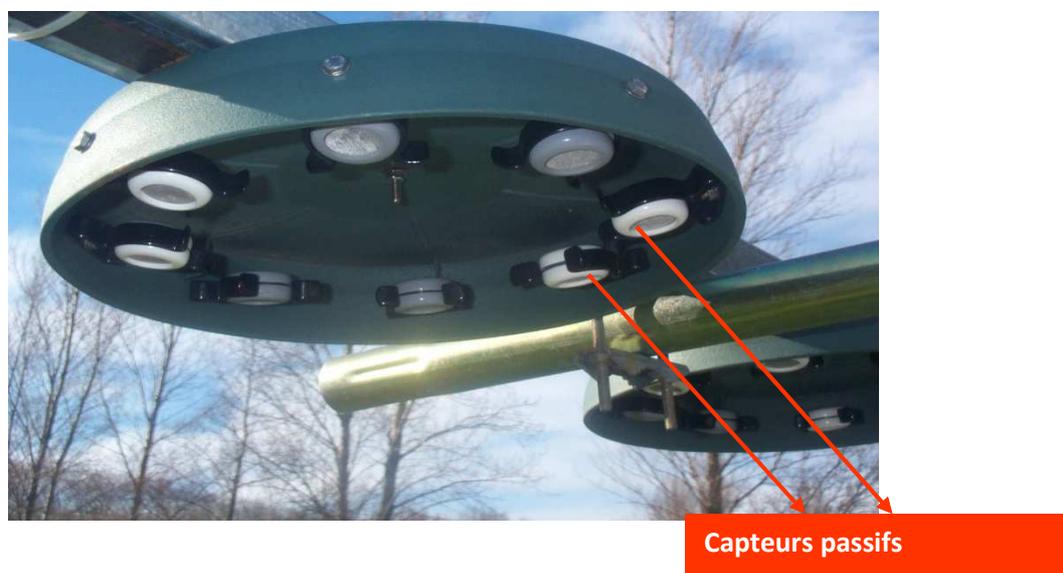


Figure 2.5 : Installation des capteurs passifs IDAF.

Pour les mesures des différents gaz dans le réseau IDAF, les capteurs sont différenciés par un code de couleurs : gris pour le NO_2 , blanc pour le NH_3 , noir pour à la fois le SO_2 et le HNO_3 , et panache gris et noir pour l' O_3 .

Les capteurs avant et après exposition sont conservés au réfrigérateur au laboratoire ou sur le site en essayant de minimiser le délai entre exposition et analyse. Tous les capteurs passifs (y compris les « blancs »), après échantillonnage sur les sites, sont renvoyés au Laboratoire d'Aérologie de Toulouse pour analyse. Le laboratoire (Laboratory of the School for Chemistry and Biochemistry) de la « North West University » de Potchefstroom est chargé de la préparation et de l'analyse des capteurs passifs utilisés au niveau des trois sites IDAF en Afrique du Sud (Martins et al., 2007) selon un principe identique à celui du LA.

2.2.2. Technique d'analyse des capteurs passifs : la chromatographie ionique

- **Préparation de l'échantillon**

Dans le capteur, le filtre imprégné qui piège le gaz doit avoir une efficacité réactive complète. Pour les différents gaz étudiés, la capture chimique se fait par des réactions présentées au tableau 2.3. Le produit de la réaction est récupéré par extraction aux ultrasons dans un petit volume d'eau milli-q (eau désionisée). Le volume de désorption est de 10 ml pour les filtres des capteurs passifs noirs et gris et de 5 ml pour le filtre du capteur blanc. La solution ainsi obtenue est analysée par chromatographie ionique pour les ions piégés : NO_2^- (pour NO_2), NO_3^- (pour HNO_3 et O_3), NH_4^+ (pour NH_3) et SO_4^{2-} (pour SO_2).

Le laboratoire d'analyse chimique du LA possède un pôle de chromatographie ionique (site web d'IDAF <http://idaf.sedoo.fr>). Il est équipé de deux chromatographes ioniques (IC) de marque DIONEX (ICS 1000, DX 100) avec deux échantillonneurs automatiques (AS 50 et AS 40). Le tableau 2.6 présente une synthèse des instruments, les espèces analysées (pour les gaz) ainsi que le mode d'analyse.

Tableau 2.6 : Chromatographie ionique : paramètres analytiques.

Appareils (Logiciel d'exploitation)	Espèces analysées	Colonnes (4 mm) (Durée d'analyse)	Suppression	Composition de l'éluant (Débit)
DIONEX DX100 +Passeur d'échantillons AS 40 (Chromeleon 6.6)	Anions : NO_2^- , NO_3^- SO_4^{2-}	Echange Ionique AG4A-SC + AS4A-SC (9 mn)	Autosuppression DIONEX ASRS ULTRA	Mode Isocratique (1.8 mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3) (2 mL/mn)
DIONEX ICS 1000 +Passeur d'échantillons AS 50 (Chromeleon 6.6)	Cations : NH_4^+	Echange Ionique CG12A + CS12A (14 mn)	Autosuppression DIONEX CSRS ULTRA	Mode Isocratique 20 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) (1 mL/mn)

Les procédures de collecte d'échantillons ainsi que les procédures analytiques des mesures (gaz, aérosols, pluie) réalisées sur chacun des sites du système d'observation IDAF, sont conformes aux standards internationaux pour l'instrumentation, pour les protocoles de collecte et les techniques d'analyses mises en œuvre. La qualité des mesures des concentrations dépend à la fois du capteur mais aussi des procédures (standardisées et accréditées) utilisées pour l'analyse chimique. Depuis 1996, le Laboratoire d'Aérogologie

analytique participe au programme d'inter comparaison dans le contrôle de qualité de données, organisé deux fois par an par le programme WMO/GAW (World Meteorological Organisation/ Global Atmospheric Watch). Tous les résultats du LA sous la référence 700106 sont accessibles à l'adresse <http://qasac-americas.org/>. La figure 2.6 présente un exemple des derniers résultats obtenus par le LA. Ces résultats permettent d'afficher une précision analytique de 12 paramètres avec une incertitude maximale de $\pm 5\%$.

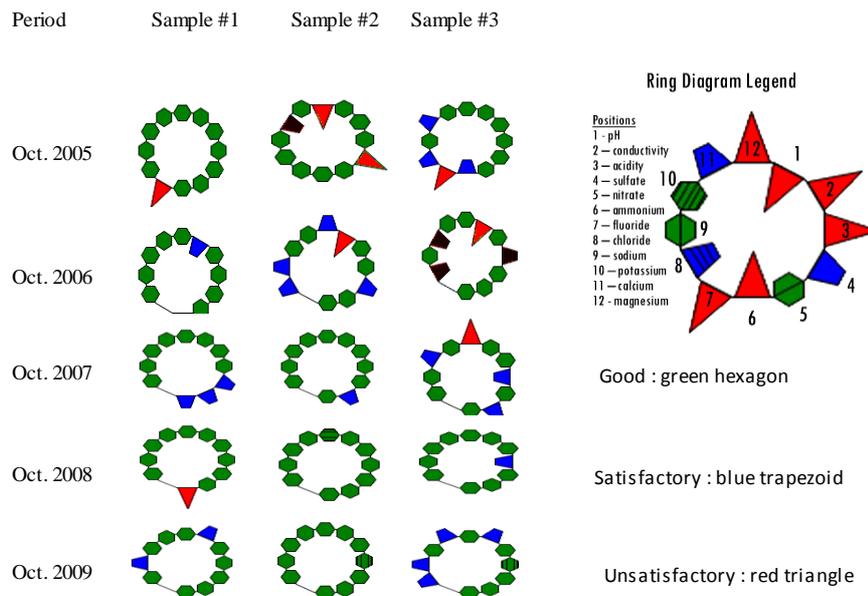


Figure 2.6 : Résultats du laboratoire analytique d'Aérodologie au programme d'inter comparaison WMO de 2005 à 2009. Résultats en anneaux des concentrations mesurées sur 3 échantillons tests.

- **La limite de détection et la reproductibilité du capteur**

Le minimum détectable ou « blanc du capteur » est le signal chimique donné par un capteur qui n'a pas été exposé à l'air ambiant pendant une durée d'exposition (un mois). Les valeurs de chaque série du « blanc du capteur » seront déduites de chacune des mesures correspondantes aux séries des capteurs exposés. La limite de détection de chaque type de capteur a été établie à l'aide de blancs de terrain pour l'ensemble de la période de mesure (1998-2007), ce qui représente une valeur moyenne statistique déterminée à partir d'environ 230 blancs analysés pour chaque gaz. Ainsi, les capteurs IDAF utilisés sur les sites de l'Afrique de l'Ouest et Centrale ont une limite de détection de $0,07 \pm 0,03$ ppb pour HNO_3 , $0,2 \pm 0,1$ ppb pour NO_2 , $0,7 \pm 0,2$ ppb pour NH_3 , $0,05 \pm 0,03$ ppb pour SO_2 et $0,1 \pm 0,1$ ppb pour l' O_3 . L'analyse de l'ensemble de notre base de données indique que 12% pour HNO_3 , 4% pour NO_2 et 13% pour SO_2 sont en dessous de la limite de détection. Seules les données

en dessus de la limite de détection ont été utilisées dans ce travail. Pour les capteurs utilisés en Afrique du Sud, les limites de détections sont estimées à 0,1 ppb pour HNO₃, 0,05 ppb pour NO₂, 0,2 ppb pour NH₃, 0,1 ppb pour SO₂ et 0,6 ppb pour O₃ (Martins et al., 2007).

L'exposition simultanée de deux capteurs passifs (duplicates) pour un même gaz lors de chaque série de mesure sur le terrain, permet de déterminer la reproductibilité de la mesure en calculant la covariance des duplicates. Ce calcul a été réalisé pour les 10 ans de mesure sur l'ensemble des sites. La précision de chaque capteur est ainsi estimée respectivement à : 20%, 9,8%, 14,3%, 16,6% et 10% pour HNO₃, NO₂, NH₃, SO₂ et O₃. Ces résultats obtenus en Afrique de l'Ouest et Centrale sont comparables à ceux obtenus en Afrique du Sud où la reproductibilité calculée est de : 20%, 8,3%, 15,3%, 16,6% et 2,4% pour HNO₃, NO₂, NH₃, SO₂ et O₃. Ces pourcentages sont considérés comme la norme acceptable recommandée par l'union européenne pour un suivi de concentrations gazeuses (EU, 1999).

2.2.3. Validation des résultats : mesures et analyses

Les protocoles de mesure dans le réseau IDAF permettent d'acquérir des données pertinentes pour répondre aux objectifs scientifiques fixés initialement. La démarche « qualité » des protocoles mis en place, est assurée par l'application de normes internationales sur les instruments, les techniques de prélèvement et les analyses associées, avec une cohérence sur l'ensemble des sites de mesure. Les premiers développements techniques des capteurs passifs dans le réseau IDAF s'inscrivent dans le cadre des travaux des thèses de Dhammapala (1996) et d'Al-Ourabi (2002), et ont permis d'équiper le réseau à partir de 1998 pour NO₂, HNO₃, NH₃ et SO₂ puis en 2000 pour O₃. Les capteurs passifs IDAF ont aussi été comparés à une autre technique de mesure, celle des analyseurs actifs. La figure 2.7(a,b,c,d) présente les comparaisons des concentrations des gaz mesurées par les capteurs passifs IDAF (intégration sur 15 jours) et les analyseurs actifs. Tous les gaz mesurés montrent une bonne corrélation entre les deux techniques de mesure. Les gaz NO₂, SO₂, et O₃ ont un ratio moyen (de concentration) comparatif respectivement de 1 :0.9, 1 :0.8 et 1 :0.7 entre les méthodes passive et active d'échantillonnage. Les coefficients de corrélation sont élevés avec $R^2 = 0,95$ pour NO₂, $R^2 = 0,9$ pour SO₂ et $R^2 = 0,8$ pour O₃ (figure 2.7(a,b,c)).

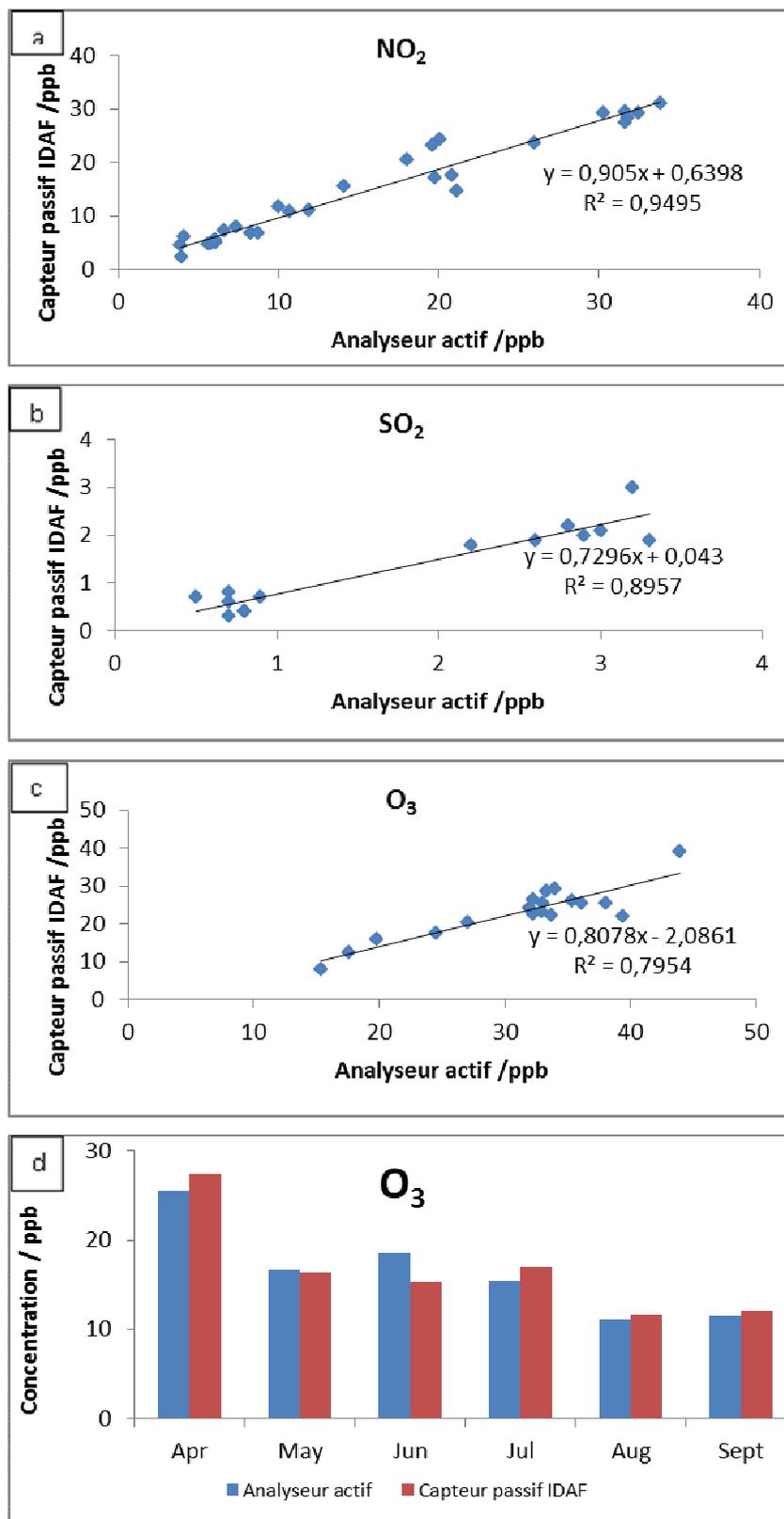


Figure 2.7 (a,b,c,d) : Comparaison des mesures avec capteur passif IDAF et analyseur actif pour des gaz NO₂ (a), SO₂ (b), O₃ (c) à Toulouse (France) de 1998-2000 ; pour O₃(d) à Djougou (Bénin) en 2006.

La faible corrélation d'O₃ par rapport aux autres gaz peut s'expliquer par le fait que l'ozone n'est pas mesuré directement dans le capteur passif mais bien le potentiel d'oxydation de l'atmosphère globale. En effet, l'ozone est le seul polluant qui a été mesuré indirectement en analysant la quantité de nitrate (NO₃⁻) formée pendant la réaction entre l'ozone et le nitrite (NO₂⁻) sur le filtre d'imprégnation (tableau 2.3). Pour le capteur passif de l'ozone, nous avons également effectué un test de validation sur le site de Djougou au Bénin, où les concentrations d'ozone étaient mesurées en continu avec un analyseur actif pendant la campagne expérimentale d'AMMA (D. Serça, personnel communication, 2007). Les mesures réalisées avec les capteurs passifs IDAF et l'analyseur actif sont comparées pour la saison humide, d'avril à septembre 2006 (figure 2.7b). Les résultats observés montrent que les concentrations moyennes mensuelles d'O₃ sont comprises entre 10 et 25 ppb. Pour cette gamme, la différence maximale observée entre les deux techniques (passive/active) est environ 6%.

Pour compléter la validation des capteurs passifs développés au Laboratoire d'Aérogologie, il faut souligner la participation avec succès de ces capteurs à des tests de comparaison, avec les capteurs de référence d'IVL (Swedish Environmental Research Institute) et son laboratoire d'analyse accrédité par WMO ainsi qu'aux capteurs du projet GURME de WMO/GAW (Urban Meteorology and Environment). Les mesures des gaz SO₂, NH₃ et O₃ dans les stations Banizoumbou (Niger), Zoétélé (Cameroun), Lamto (Côte d'Ivoire) et Cape Point (Afrique du Sud) sur la période 1998-2000 étaient utilisées pour ce test (Carmichael et al., 2003). Sur ces sites, les capteurs IVL étaient exposés pour un mois en parallèle avec les capteurs IDAF (Ferm and Rodhe, 1997 ; Carmichael et al., 2003). Les mesures des capteurs IVL et IDAF sont bien comparables avec des coefficients de corrélation acceptables selon les incertitudes des mesures. La figure 2.8 présente les résultats pour des mesures de NH₃, et la corrélation ($R^2 = 0,76$) indique une incertitude de 24% entre les mesures des deux capteurs.

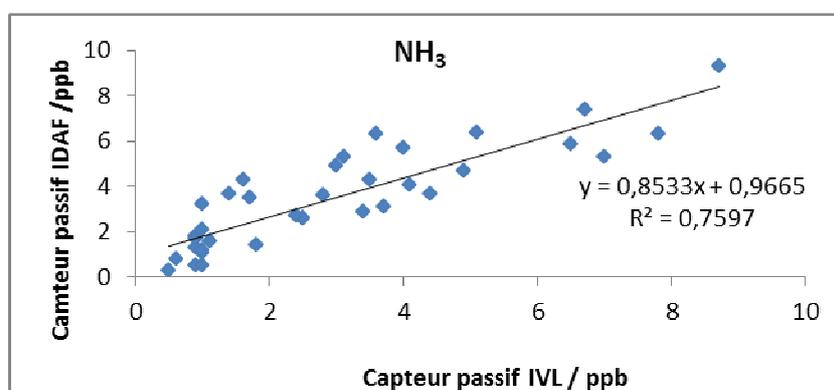


Figure 2.8 : Comparaison des capteurs passifs IDAF et IVL de NH₃ (projet GURME) exposé au niveau des stations IDAF de 1998 à 2000.

J'ai donc débuté mes travaux de thèse par une synthèse des travaux de validation et de comparaison entre mesures passives (capteurs passifs IDAF) et actives (analyseurs actifs). Ce travail m'a permis de valider et de construire ainsi une base de données originales de 10 ans de concentrations de NO₂, HNO₃, NH₃, SO₂ et d'O₃ pour les 7 sites d'Afrique de l'Ouest et Centrale (Adon et al., 2010). En Afrique du Sud, Martins et al. (2007) ont conduit un travail complémentaire sur les mesures de concentrations gazeuses réalisées sur les 3 sites IDAF d'Afrique du Sud. Une présentation synthétique des protocoles de collecte, de traitement et d'analyse des échantillons ainsi que les données de concentrations des différents gaz sont accessibles sur le site d'IDAF : <http://idaf.sedoo.fr>.

L'ensemble des résultats de validation et d'inter-comparaison assure la qualité et le contrôle des procédures d'échantillonnage et analytique. Les résultats obtenus avec les capteurs passifs IDAF en termes de détection limite, de reproductibilité et de précision, nous permettent d'utiliser avec confiance ces mesures de concentrations des gaz (NO₂, HNO₃, NH₃, SO₂, O₃) aux échelles mensuelles, saisonnières et annuelles pour les différents écosystèmes africains étudiés.

Avant d'aborder les résultats des mesures des concentrations dans le chapitre 3, nous présentons la méthode de calcul du flux de dépôt sec des gaz dont l'estimation fera l'objet du chapitre 4.

2.3. Méthode de calcul des flux de dépôt sec : méthode inférentielle (*inferential method*)

Plusieurs techniques de mesures des flux de dépôt sec existent, couvrant différentes échelles spatiales et temporelles. En général, elles sont regroupées en deux catégories : les méthodes directes et indirectes. Dans les méthodes directes, une détermination explicite du flux de la substance est faite à la surface, soit par la collecte de la substance déposée sur la surface elle-même, ou soit par la mesure du flux vertical dans l'air proche de la surface. Les méthodes indirectes dérivent des valeurs des flux par les mesures de quantités secondaires, telles que la concentration moyenne (méthode inférentielle) ou les gradients verticaux de la concentration moyenne de la substance en voie de dépôt (méthode des gradients), et en reliant ces quantités aux flux. La mesure directe du flux de dépôt sec comporte de nombreuses difficultés, ainsi le programme DEBITS a adopté une stratégie de détermination indirecte des flux de dépôt sec. Le dépôt sec est donc estimé à partir des mesures à long terme des concentrations des gaz et des particules, obtenues sur chacun des sites IDAF, et à partir de

vitesses de dépôt sec, calculées par modélisation en fonction des spécificités écologiques des sites et de l'espèce chimique considérée.

2.3.1. Généralité sur le dépôt sec

Le dépôt sec des espèces gazeuses et des particules correspond à leur transport entre l'atmosphère et les surfaces en l'absence de précipitation, et à leur absorption ou adsorption au niveau de la surface (sol, végétation, ...). Ce processus dépend de trois facteurs principaux qui conditionnent son efficacité :

- i) la turbulence atmosphérique ;
- ii) les propriétés chimiques de l'espèce ;
- iii) la nature de la surface elle-même.

La complexité et la variabilité des propriétés physiques, biologiques et chimiques de ces surfaces et la diversité des propriétés chimiques et physiques des substances rendent difficiles les paramétrisations des processus affectant le dépôt sec. Dans certains cas, la mesure en continu peut être utilisée pour estimer les différents taux de dépôt que l'on peut trouver dans une même région. Cependant, le principal moyen de calculer des bilans atmosphériques est d'utiliser des modèles numériques de météorologie et de chimie atmosphérique incluant la description des processus de dépôt sec (Wesely et Hicks, 2000).

Plusieurs formulations du dépôt sec ont été reportées dans la littérature. On peut trouver des modèles à une seule couche appelés habituellement « big-leaf (grande-feuille) » (Hicks et al., 1987 ; Baldocchi et al., 1987 ; Wesely, 1989, Erisman et al., 1994b...), des modèles multicouches (Baldocchi, 1988 ; Meyers et al., 1998...) et d'autres modèles impliquant les calculs de dépôt sec pour des applications spécifiques (Gao et al., 1993 ; Tetzlaff et al., 2002...). Une revue des paramétrisations de dépôt sec disponibles (ou valables) a été écrite récemment par Wesely et Hicks (2000). L'incertitude sur l'ensemble de ces modèles est d'environ 30 % pour l'estimation des vitesses de dépôt sec.

Généralement, le paramètre utilisé pour modéliser ou estimer le flux de dépôt sec est la vitesse de dépôt V_d , dont le produit avec la concentration (C) à une hauteur spécifique (z) donne le flux (F). Cette méthode indirecte pour la détermination des flux de dépôt qualifiée de méthode inférentielle (« inferential method », en anglais) est donc basée sur l'application directe de l'équation (2.7) :

$$F = -V_d(z).C(z) \quad (2.7)$$

Par convention, le flux de dépôt est considéré comme négatif, indiquant un flux vers le bas.

La méthode inférentielle a été largement utilisée dans d'autres études pour différents types d'écosystèmes, comme dans Shen et al. (2009), Pineda and Venegas (2009), Jin et al. (2006), Zhang et al. (2005), Zhang et al. (2009), Delon et al. (2010) et Flechard et al. (2011). Cette approche est bien adaptée lorsque les observations sont disponibles en continu, mais les flux dérivés sont clairement dépendants de la validité des estimations des vitesses de dépôt sec.

Wesely and Hicks (2000) ont indiqué que bien que les modèles aient été améliorés et qu'ils aient pu donner des résultats satisfaisants au niveau de sites spécifiques sous des conditions précises, il reste de nombreuses incertitudes et des recherches supplémentaires sont nécessaires. Récemment, Zhang et al. (2003b) ont développé un modèle big-leaf (en Amérique du Nord) dans lequel une paramétrisation révisée du dépôt sec a été proposée. L'évaluation du modèle de Zhang et al. (2003b) avec les résultats expérimentaux en forêts tropicales denses (en Asie) a montré que la paramétrisation révisée permet d'obtenir des vitesses de dépôts secs réalistes pour les gaz O_3 et SO_2 (Tsai et al., 2010 ; Matsuda et al., 2006). De plus, ce modèle permet d'estimer simultanément les vitesses de dépôt de plusieurs autres gaz tels que NH_3 , NO_2 , HNO_3 avec certaines approximations que nous expliciterons dans la présentation du modèle. Il est important de noter que très peu d'études de validation et d'estimation des vitesses de dépôt sec existent pour les écosystèmes tropicaux.

Dans le cadre du programme IDAF, pour estimer les flux de dépôt sec des différents gaz mesurés (O_3 , SO_2 , NO_2 , NH_3 et HNO_3) au niveau des différents sites, représentatifs des principaux écosystèmes africains, nous calculerons (dans le chapitre 4) les vitesses de dépôt pour chaque site à l'aide du modèle big-leaf de Zhang et al. (2003b), appelé par la suite « Zhang03 ».

Le dépôt sec étant conditionné par la dynamique de la masse d'air et plus précisément par la turbulence, il est utile de rappeler succinctement des notions relatives à la couche limite de surface, avant de présenter à travers la paramétrisation de la vitesse de dépôt, le modèle de dépôt de Zhang03 que nous avons décidé d'utiliser dans cette étude comme référence.

2.3.2. Notion de couche limite de surface

Couche Limite de Surface (CLS) : Près de la surface se développe une couche limite de surface de quelques dizaines de mètres d'épaisseur. Elle est définie comme étant la zone où la direction du vent ne varie pas avec l'altitude. Elle est indépendante des forces de Coriolis. Tous les transferts turbulents sont en interaction directe avec la surface. Au sein de la CLS sont distinguées deux sous-couches : la sous-couche inertielle et la sous-couche de rugosité. La sous-couche inertielle est suffisamment au-dessus du couvert végétal. Ceci explique que

l'écoulement du vent est quasi-stationnaire (profil logarithmique, direction du vent constante) et que les flux verticaux de chaleur, de quantité de mouvement et de masse sont constants. La sous-couche rugueuse est sous l'influence de la rugosité du couvert végétal. L'écoulement du vent dépend alors directement des variables locales de surface telles que la rugosité, le couvert végétal, la topographie... C'est dans cette couche qu'ont lieu les échanges d'énergie, de quantité de mouvement, de polluants et d'autres particules entre le sol et l'atmosphère.

Dans la sous-couche inertielle, le profil vertical du vent horizontal suit une loi logarithmique qui dépend de la rugosité de la surface. En condition neutre, le profil du vent est donné par l'équation (2.8) :

$$u(z) = \frac{u_*}{k} \ln \left(\frac{z-d}{z_0} \right) \quad (2.8)$$

Où $u(z)$ est la vitesse du vent horizontal à l'altitude z , k la constante de Von Karman, u_* la vitesse de frottement du vent (ou vitesse de friction), d la hauteur de déplacement (sous-entendu de l'origine du profil de vitesse), z_0 est la longueur de rugosité dynamique de la surface. La vitesse du vent s'annule à l'altitude $z = z_0 + d$, et dans les cas de couvert de faible hauteur, d est supposé égal à 0.

2.3.3. Paramétrisation de la vitesse de dépôt sec

La vitesse de dépôt indique l'efficacité de la surface à capter le gaz à un moment donné, et elle intègre l'effet de tous les processus impliqués dans le dépôt. La vitesse de dépôt est donc elle-même un facteur très complexe qui doit être paramétrée en termes de plusieurs facteurs fondamentaux physiques, chimiques et biologiques (végétatifs).

Les paramétrisations de la vitesse de dépôt sont basées en général sur le concept d'analogie électrique entre le processus de dépôt et la somme des résistances associées limitant les échanges entre le sol, la végétation et l'atmosphère (figure 2.9). Dans cette analogie électrique, la vitesse de dépôt est considérée comme l'inverse de la somme de trois principales résistances en série décrivant le transfert vertical (Wesely, 1989) :

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (2.9)$$

Où R_a est la résistance aérodynamique, R_b la résistance de la sous-couche laminaire, et R_c la résistance de surface ou du couvert.

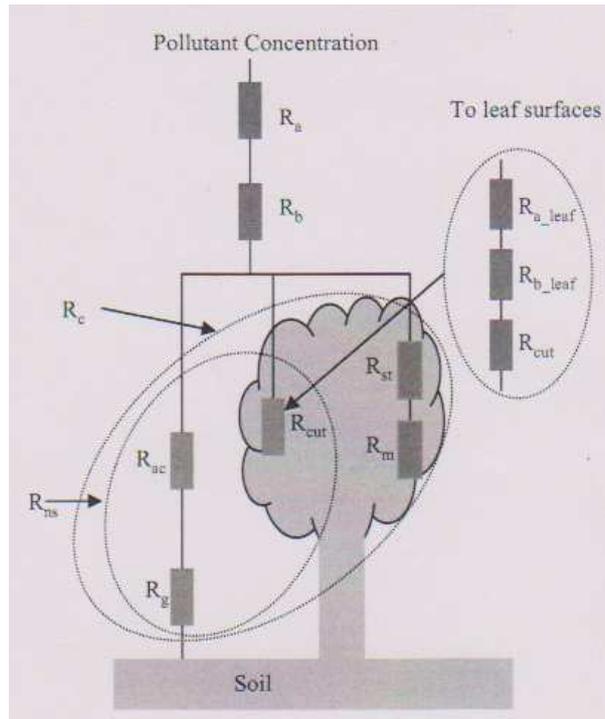


Figure 2.9 : Le modèle de résistances « big-leaf » (Zhang et al., 2003b).

Diverses expressions de R_a et R_b peuvent être trouvées dans la littérature (Erisman et al., 1994b ; Massman et al., 1994 ; Padro et al., 1991 ; Padro, 1996 ; Wesely et al., 2001). Les incertitudes sur ces deux résistances (R_a et R_b) des différents modèles sont faibles, bien que de grandes erreurs peuvent exister sous des conditions plus stables (Massman et al., 1994 ; Zhang et al., 2003a). La majeure partie de l'incertitude dans le calcul de V_d réside dans la détermination de R_c , résistance plus complexe.

- Résistance aérodynamique (R_a)

R_a est la résistance au transfert vertical d'un gaz dans la couche de surface atmosphérique. La limite inférieure de cette couche correspond à la hauteur de rugosité z_0 . La résistance R_a dépend principalement de l'intensité de la turbulence.

L'expression de R_a est (Padro et al., 1991):

$$R_a = \frac{1}{k u_*} \left[0,74 \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) - \Psi_H \right] \quad (2.10)$$

Avec

$$\Psi_H = \begin{cases} = -4,7 \frac{z}{L} & 0 < \frac{z}{L} < 1 \text{ (stable)} \\ = 2 \times 0,74 \ln \left[\frac{(1+y)}{z} \right], \quad y = (1 - 9 \frac{z}{L})^{1/2} & -1 < \frac{z}{L} < 0 \text{ (instable)} \end{cases}$$

z_0 : la longueur de rugosité ;

z : la hauteur de référence à laquelle la vitesse de dépôt sec est évaluée ;

k : la constante de Von Karman ($k=0,4$) ;

u_* : la vitesse de friction ;

Ψ_H : la fonction de correction de stabilité pour la chaleur (Paulson, 1970) ;

L : la longueur de Monin-Obukov, une mesure de stabilité atmosphérique.

La vitesse de friction u_* est calculée dans le modèle en fonction de la stabilité de l'air via le nombre de Richardson. Le nombre de Richardson est défini par :

$$R_t = \frac{g \cdot z (\theta_a - \theta_s)}{T_a \cdot u^2} \quad (2.11)$$

Où θ_a est la température potentielle de l'air (K), θ_s la température potentielle de surface (K), g accélération due à la gravité, T_a température de l'air, et u vitesse du vent à la hauteur z .

Le paramètre de stabilité L peut être calculé conjointement avec u_* à partir des équations basiques de la couche de surface nécessitant seulement les températures à deux hauteurs différentes et le vent à une hauteur (Padro and Edwards, 1991).

La longueur de Monin-Oboukov est définie par :

$$L = - \frac{\rho \cdot C_p \cdot T \cdot u_*^3}{k \cdot g \cdot \theta_h} \quad (2.12)$$

Où ρ est la masse volumique de l'air, C_p la chaleur massique de l'air à pression constante, T la température de l'air, et θ_h densité de flux thermique convectif.

Les conditions d'application de l'équation (2.10) sont discutées dans Padro et al. (1991). Pour que des solutions des équations de la couche de surface existent pour u_* et L dans le cas de l'atmosphère stable, le nombre de Richardson doit rester inférieure à 0,21 (le nombre critique de Richardson). Au-delà de 0,21, certaines approximations doivent être faites, entre autres, assigner des valeurs limites à u_* (Padro et al., 1991). Cette situation est rencontrée dans des cas de vitesses de vent faibles.

Dans le cadre des simulations tri-horaires des vitesses de dépôt sec que nous avons réalisées dans cette étude, nous avons remarqué que le nombre de Richardson dépasse parfois 0,21 surtout en forêts et en savanes humides où la vitesse du vent est faible et par conséquent la résistance aérodynamique plus élevée. Bien que ces quelques valeurs (tri-horaires) élevées de R_a n'influencent pas vraiment la moyenne mensuelle des vitesses de dépôt sec calculée, nous

avons imposé des valeurs limites minimales à u_* comme l'a suggéré Padro et al. (1991). Après étude statistique, nous avons imposé une limite inférieure de u_* égale à $0,15 \text{ m s}^{-1}$ pour les sites de savanes et de $0,25 \text{ m s}^{-1}$ pour les sites de forêts.

- Résistance de la couche quasi-laminaire (R_b)

La résistance R_b est associée au transfert des gaz à travers la couche quasi-laminaire qui est en contact avec la surface. R_b dépend à la fois de la turbulence et de la diffusion moléculaire du gaz considéré.

L'expression de R_b est (Padro and Edwards, 1991) :

$$R_b = \frac{z}{k u_*} \left(\frac{\nu}{D_i} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.13)$$

Où ν est la viscosité cinématique de l'air et D_i est la diffusivité moléculaire d'une espèce i dans l'air.

- Résistance de surface (ou résistance de la canopée) (R_c)

R_c représente la résistance globale de la surface à l'absorption ou la destruction du gaz. R_c est la plus difficile à décrire, notamment pour des surfaces recouvertes de végétation, puisqu'elle implique l'interaction physique, chimique et biologique du polluant avec la surface de dépôt. Plusieurs paramétrisations existent pour l'approche (Hicks et al., 1987 ; Wesely, 1989; Ganzeveld and Lelieveld, 1995; Erisman et al., 1994b). Cependant, ces approches théoriques sont difficiles à valider par des mesures expérimentales à cause de la complexité des processus impliqués. Pour les surfaces avec couvert végétal, le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire R_c est le modèle de résistance de la « grande feuille ». Dans ce qui va suivre, à travers le modèle big-leaf de Zhang et al. (2003b), nous détaillons l'expression de la résistance de surface car elle est le paramètre le plus important qui influe sur le flux de dépôt.

2.3.4. Présentation du modèle big-leaf de Zhang et al. (2003b)

Zhang et al. (2003b) ont proposé une paramétrisation révisée de la résistance de surface (R_c) en se basant sur les résultats d'études relatifs à l'absorption non stomatique d' O_3 et SO_2 . Ces études ont été menées dans 5 différents types de végétation en Amérique du Nord (Zhang et al., 2002b ; Zhang et al., 2003a).

Nous notons que dans le code de dépôt de Zhang, les expressions de la résistance aérodynamique (R_a) et la résistance de la sous-couche laminaire (R_b) présentées respectivement aux équations (2.10) et (2.13) sont utilisées.

Dans le modèle de résistance proposé par Zhang et al. (2003b) (figure 2.9), la résistance de surface (R_c) est séparée en deux voies parallèles : l'une est la résistance stomatique (R_{st}) associée avec la résistance du mésophylle (R_m) et l'autre est la résistance non-stomatique (R_{ns}) qui inclut la résistance aérodynamique dans la canopée (R_{ac}), la résistance du sol (R_{sol}) et la résistance cuticulaire (R_{cut}).

Ainsi, la paramétrisation de R_c proposée dans Zhang et al. (2003b) est la suivante :

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1 - W_{st}}{R_{st} + R_m} + \frac{1}{R_{ns}} \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{R_{ns}} = \frac{1}{R_{cut}} + \frac{1}{R_{ac} + R_{sol}} \quad (2.15)$$

La résistance non-stomatique (R_{ns}) est calculée pour SO_2 et O_3 pour être ensuite extrapolée aux autres espèces gazeuses en se basant sur la similarité de leurs caractéristiques chimiques et physiques avec l'un ou l'autre gaz (Zhang et al., 2002a).

W_{st} est la fraction du blocage stomatique, qui est ajoutée au modèle en présence de rosée ou de pluie. Pour les canopées humides la formule suivante est proposée :

$$W_{st} = \begin{cases} 0 & SR < 200 \text{ W.m}^{-2} \\ \frac{SR - 200}{800} & 200 < SR \leq 600 \text{ W.m}^{-2} \\ 0,5 & SR > 600 \text{ W.m}^{-2} \end{cases} \quad (2.16)$$

Avec SR la radiation solaire (ou le rayonnement solaire).

Pour les canopées sèches, W_{st} est égale à 0.

La présence de pluie est déterminée par le taux de précipitation. Quant à l'apparition de la rosée, la formule de Janssen and Romer (1991) est utilisée, comme dans Brook et al. (1999a) :

$$\text{la rosée apparaît quand } u_* < c_0 \frac{1,5}{(q(T_a) - q(T_d))} \quad (2.17)$$

c_0 est une constante ayant une valeur de 0,3 quand la couverture nuageuse est $< \frac{2}{8}$, 0,1 lorsque la couverture nuageuse est $> \frac{6}{8}$ et 0,2 lorsque la couverture nuageuse est comprise entre $\frac{2}{8} - \frac{6}{8}$. $q(T_a)$ et $q(T_d)$ correspondent à la valeur de l'humidité spécifique saturée respectivement à la température de l'air T_a et à la température du point de rosée T_d .

Nous présenterons la méthode d'estimation de la résistance non-stomatique des gaz NO_2 , NH_3 et HNO_3 après la représentation explicite des différentes résistances qui composent la résistance de surface R_c . Cette présentation facilitera, par la suite, la compréhension des différentes approximations utilisées ainsi que le choix des paramètres physiologiques et

météorologiques dans le calcul de la vitesse de dépôt par le modèle de Zhang03 au niveau des sites IDAF.

- **Résistance du mésophylle (tissu des feuilles) (R_m)**

R_m est traitée dans le modèle comme dépendant seulement des espèces chimiques. Etant donné la connaissance limitée sur R_m jusqu'à nos jours, Zhang et al. (2002a) suggèrent une valeur de 100 s m^{-1} pour les espèces dont la solubilité est relativement faible et la capacité oxydante très faible, et une valeur de 0 pour toutes les autres espèces. Ainsi pour les espèces SO_2 , HNO_3 , NH_3 de solubilité élevée et O_3 et NO_2 de capacité oxydante élevée, R_m est prise égale à 0 (Zhang et al., 2002a).

- **Résistance stomatique (R_{st})**

Les stomates assurent l'essentiel des échanges gazeux entre l'atmosphère et la plante. En effet, pour permettre l'assimilation de CO_2 nécessaire à la photosynthèse, l'épiderme de la feuille est pourvu d'ouvertures appelées « stomates » qui comprennent des cellules de garde de chaque côté (figure 2.9).

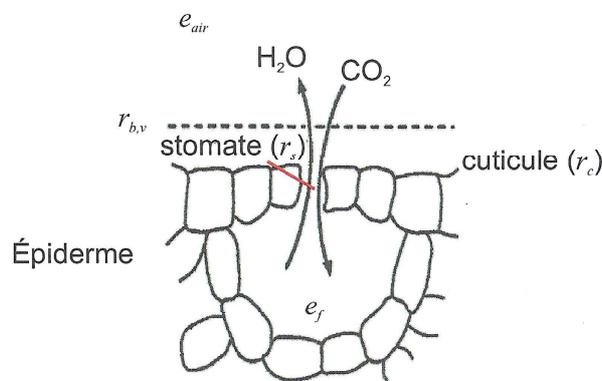


Figure 2.9 : Géométrie caractéristique d'un stomate et de l'épiderme d'une feuille (source : Wallens, 2004). e : la pression de vapeur d'eau (dans la feuille e_r , dans l'air e_{air}) ; $r_{b,v}$ est la résistance à l'échange de vapeur d'eau, due à la couche limite d'air autour de la feuille.

L'ouverture et la fermeture des stomates dépendent de plusieurs variables environnementales (Jarvis, 1976). La conductance stomatique est régulée par un certain nombre de facteurs tels que la lumière incidente sur la feuille, la température, le déficit en pression de vapeur, les niveaux de CO_2 ou encore le potentiel hydrique de la feuille (son contenu en eau). De

nombreux travaux ont relaté la paramétrisation de la résistance (ou conductance) stomatique (Jarvis et al., 1976 ; Baldocchi et al., 1987 ; Hicks et al., 1987 ; Massman et Van Dijken, 1989 ; Ducoudré et al., 1993 ; Wilson et Baldocchi, 2000) dont certains sont basés sur les travaux de Jarvis (1976).

La paramétrisation de R_{st} reste complexe. Dans la paramétrisation révisée de Zhang et al.(2003b), la résistance stomatique est calculée en utilisant un sous-modèle de type « two-big-leaf » de résistance stomatique (Zhang et al., 2001c ; Zhang et al., 2002a) pour toutes les espèces gazeuses. Toute la canopée est subdivisée en feuilles exposées au soleil et feuilles à l'ombre (« sunlit/shaded big-leaf »), ainsi la résistance stomatique est représentée par l'équation :

$$R_{st} = \frac{1}{G_s(PAR) \cdot f(T) \cdot f(D) \cdot f(\psi) \cdot D_i / D_v} \quad (2.18)$$

$G_s(PAR)$ est la conductance stomatique de la feuille « non-stressée », dépendant du rayonnement actif pour la photosynthèse (PAR). Les fonctions adimensionnelles $f(T)$, $f(D)$, $f(\psi)$ représentent l'influence respectivement de la température de l'air T, du déficit de pression de vapeur D, du potentiel hydrique de la feuille (ψ) sur la conductance stomatique de la feuille. D_i et D_v sont les diffusivités moléculaires respectivement du polluant i et de la vapeur d'eau.

Le PAR est un paramètre important dans le sous-modèle de résistance stomatique du couvert, et il peut varier considérablement, selon qu'une feuille individuelle soit éclairée ou pas par le soleil. La conductance stomatique $G_s(PAR)$ est calculée selon la formule proposé dans Zhang et al.(2002a) :

$$G_s(PAR) = \frac{F_{soleil}}{r_{st}(PAR_{soleil})} + \frac{F_{ombre}}{r_{st}(PAR_{ombre})} \quad (2.19)$$

r_{st} est la résistance stomatique de la feuille « non-stressée », donnée par l'équation (2.20) :

$$r_{st}(PAR) = r_{stmin} \left(1 + \frac{b_{rs}}{PAR} \right) \quad (2.20)$$

Avec r_{stmin} la résistance stomatique minimale de la feuille qui dépend de l'occupation des sols (ou type de terrain), occupation mentionnée sous l'acronyme LUC (Land Use Coverage, en anglais); et b_{rs} une constante empirique.

F_{soleil} et F_{ombre} sont les totaux des LAI (Leaf Area Index (en anglais), indice de surface de feuille) au soleil et à l'ombre respectivement (Norman, 1982) :

$$F_{soleil} = 2 \cos\theta \left[1 - e^{\left(-0,5 \frac{LAI}{\cos\theta}\right)} \right] \quad (2.21)$$

$$F_{ombre} = LAI - F_{soleil}$$

Avec θ l'angle solaire zénith et LAI l'indice de la surface foliaire de la canopée.

PAR_{soleil} et PAR_{ombre} sont les PAR reçus par les feuilles au soleil et à l'ombre respectivement. Les calculs du PAR_{soleil} et PAR_{ombre} sont présentés à l'annexe I.

Dans l'équation (2.18), les fonctions adimensionnelles $f(T)$, $f(D)$, $f(\psi)$ représentent l'influence des divers stress pouvant agir sur une feuille (Brook et al., 1999a).

$f(T)$ représente l'influence de la température de l'air T :

$$f(T) = \frac{T - T_{min}}{T_{opt} - T_{min}} \cdot \left[\frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{opt}} \right]^{b_t} \quad \text{avec} \quad b_t = \frac{T_{max} - T_{opt}}{T_{opt} - T_{min}} \quad (2.22)$$

Où T_{min} et T_{max} sont des températures minimales et maximales (°C) qui indiquent les températures au-dessous et au-dessus desquelles l'ouverture complète des stomates se produit. T_{opt} est la température optimale qui indique la température de l'ouverture stomatique maximale.

$f(D)$ représente l'influence du déficit en vapeur d'eau de l'atmosphère sur la résistance stomatique. Elle est donnée par :

$$f(D) = 1 - b_{vpd} D \quad \text{avec} \quad D = e_{sat}(T) - e \quad (2.23)$$

Où b_{vpd} est la constante du déficit de pression de vapeur d'eau (kPa^{-1}) et D le déficit de pression de vapeur (kPa) ; $e(T)$ la pression de vapeur d'eau dans l'air (kPa) et $e_{sat}(T)$ est la pression de vapeur à saturation (ou saturante) (kPa) à la température de l'air T (°C). $e_{sat}(T)$ est donnée par :

$$e_{sat}(T) = 6,108 e^{\left(\frac{17,27T}{T+237,30}\right)} \quad (2.24)$$

$f(\psi)$ indique l'influence du potentiel hydrique de la feuille, tenant compte du contenu en eau de la feuille :

$$f(\psi) = \frac{(\psi - \psi_{c2})}{(\psi_{c1} - \psi_{c2})} \quad \text{avec} \quad \psi = -0,72 - 0,0013 SR \quad (2.25)$$

ψ_{c1} et ψ_{c2} (MPa) sont des paramètres qui spécifient la dépendance du potentiel hydrique de la feuille (ψ). Lorsque $\psi > \psi_{c1}$, il n'y a pas de stress du potentiel hydrique de la feuille et $f(\psi) = 1$.

Tous les paramètres nécessaires pour le calcul de R_{st} sont listés dans le tableau 4.1 (du chapitre 4) pour certains LUC (ou dans Zhang et al., 2003b pour tous les LUC). Zhang et al. (2001c) ont montré, par comparaison à d'autres modèles, que cette approche de « two-big-leaf » (« deux-grande-feuilles », en français) donne des estimations « raisonnables » de la résistance stomatique de la canopée pour différents types de végétations et valeurs de LAI.

- **Résistance aérodynamique dans la canopée (R_c)**

La résistance aérodynamique ou à l'écoulement dans la canopée (R_{ac}) est considérée comme dépendant de la hauteur et de la densité de la canopée. Elle ne dépend pas de l'espèce chimique. La formule utilisée dans Zhang et al. (2003b) est donnée par l'équation (2.26) :

$$R_{ac} = \frac{R_{ac0} LAI^{1/4}}{u_*^2} \quad (2.26)$$

Où R_{ac0} est la valeur de référence pour la résistance aérodynamique dans la canopée et u_* la vitesse de friction.

R_{ac0} varie avec différents types de canopées. Elle est plus élevée pour les canopées de grandes tailles. Pour certains types de couvert (LUC), une gamme de valeurs de R_{ac0} est donnée pour refléter le changement de structure de la canopée à différentes périodes de la saison. Une formule simple basée sur les valeurs minimales et maximales de LAI, est suggérée pour extraire les valeurs de R_{ac0} pour n'importe quel jour de l'année (Zhang et al., 2003b) :

$$R_{ac0}(t) = R_{ac0}(min) + \frac{LAI(t) - LAI(min)}{LAI(max) - LAI(min)} [R_{ac0}(max) - R_{ac0}(min)] \quad (2.27)$$

Où $R_{ac0}(t)$ correspond à la valeur de R_{ac0} à un jour quelconque de l'année.

- **Résistance du sol (R_{sol}) pour SO_2 et O_3**

La résistance du sol à l'absorption de polluant d'une espèce particulière est influencée par l'humidité du sol, le type et la texture du sol, et la litière du sol (Turner et al., 1973). Certaines discussions sur la résistance à la surface du sol pour SO_2 , O_3 et plusieurs espèces NO_y ont été menées dans Erisman et al. (1994b) et Ganzeveld and Lelieveld (1995). Le niveau de connaissance ou d'information sur les résistances du sol de SO_2 et O_3 demeure limité (Zhang et al., 2003b).

L'absorption d' O_3 par les sols est probablement contrôlée par les matières organiques et l'humidité du sol (Massman, 1993 ; Wesely and Hicks, 2000). En se basant sur des études

antérieures et une revue de mesures publiées (Erisman et al., 1994b ; Brook et al., 1999b ; Wesely and Hicks, 2000) Zhang et al. (2003b) ont suggéré une valeur de 200 s m^{-1} pour O_3 comme résistance du sol pour toutes surfaces végétatives et 500 s m^{-1} pour les surfaces non végétatives (comme la tundra, le désert, les cultures irriguées).

La résistance du sol (R_{sol}) est plus compliquée pour SO_2 à cause de sa sensibilité à l'humidité, sa dépendance au pH du sol et la co-déposition avec NH_3 (Erisman and Wyers, 1993 ; Erisman et al., 1994b). La résistance du sol au SO_2 est généralement plus faible lorsque la surface est humide et probablement différente pour les surfaces humectées par la rosée et la pluie (Zhang et al., 2003a). L'approche suivante est suggérée pour R_{sol} pour SO_2 :

$$R_{\text{sol}} = \begin{cases} R_{g\text{d}} \\ R_{g\text{ pluie}} \\ R_{g\text{ rosée}} \end{cases} \quad (2.28)$$

Où $R_{g\text{d}}$ représente la résistance du sol de SO_2 sur des surfaces de terre où il n'y a ni rosée, ni pluie apparue. Les valeurs de $R_{g\text{d}}$ pour les différents types d'occupation du sol sont données dans Zhang et al.(2003b). Pour les couverts ayant une humidité relativement élevée, $R_{g\text{d}}$ est supposée avoir une valeur plus petite (exemple : forêt tropicale, $R_{g\text{d}} = 100 \text{ s m}^{-1}$) comparée aux types de végétations avec des sols secs (désert, $R_{g\text{d}}(\text{SO}_2) = 700 \text{ s m}^{-1}$).

$R_{g\text{ pluie}}$ et $R_{g\text{ rosée}}$ sont des résistances du sol quand la pluie ou la rosée est apparue. $R_{g\text{ pluie}} = 50 \text{ s m}^{-1}$ et $R_{g\text{ rosée}} = 100 \text{ s m}^{-1}$.

Dans notre étude, nous avons utilisé les valeurs suggérées dans Zhang et al. (2003b) à l'exception des sites du domaine sahélien. Vu le caractère semi-aride du climat du Sahel, proche du Sahara (désert) et l'allure steppique de la végétation, nous avons supposé, pour la résistance du sol ($R_{g\text{d}}$), une valeur de 400 s m^{-1} pour O_3 et SO_2 pour les sites de Banizoumbou et Agoufou dans le domaine sahélien et une valeur de 300 s m^{-1} pour le site de Katibougou dans le domaine soudano-sahélien. Pour les sites humides du domaine guinéen (Lamto) et soudano-guinéen (Djougou), nous avons donc admis une valeur 200 s m^{-1} pour O_3 et SO_2 ($R_{g\text{d}}$), et pour les sites de forêt (Zoétélé et Bomassa) une valeur de 200 s m^{-1} pour O_3 et 100 s m^{-1} pour SO_2 (surface non humectée) comme résistance du sol.

- **Résistance cuticulaire (R_{cut}) pour SO_2 et O_3**

La résistance cuticulaire est associée à l'adsorption gazeuse à la surface de la feuille. Cette résistance dépend des caractéristiques chimiques du gaz trace, mais est également influencée par plusieurs facteurs, entre autres, la quantité de surface foliaire (LAI), la présence d'eau à la surface de la feuille, l'humidité relative (Baldocchi et al., 1987 ; Flécharde et al., 1999 ; Van Hove et al. (1988, 1989), Erisman et al., 1994b). En effet, plusieurs études ont montré que la surface extérieure de la feuille peut agir comme un puits effectif, particulièrement pour les gaz solubles en condition humide (Hicks et al., 1989 ; Fowler et al., 1991 ; Erisman et al. (1993a, 1994a)). Plusieurs autres études sur des écosystèmes semi-naturels et des forêts semblent indiquer que les dépôts surfaciques (par exemple de NH_3) existent également en conditions sèches (Duyzer et al., 1992 ; Sutton et al., 1992 ; Wyers et Erisman, 1998).

La paramétrisation de R_{cut} dans Zhang et al. (2002b, 2003b) est légèrement différente de celle définie dans les modèles « big-leaf » traditionnels. Dans leur paramétrisation révisée, les résistances aérodynamique et quasi-laminaire des feuilles individuelles (voir figure 2.9) ont été considérées dans la paramétrisation de R_{cut} comme une fonction de la vitesse de friction, similaire au concept de l'adsorption totale des cuticules comme dans le cadre d'un modèle multi-couches (exemple, Baldocchi, 1988). La résistance cuticulaire du couvert est paramétrée séparément pour des conditions sèches et humides (Zhang et al., 2002b) :

$$R_{cutd} = \frac{R_{cutd0}}{0.02 RH LAI^{1/4} u_*} \quad \text{pour les conditions sèches} \quad (2.29)$$

$$R_{cutw} = \frac{R_{cutw0}}{LAI^{1/2} u_*} \quad \text{pour les conditions humides}$$

Où RH est l'humidité relative (en pourcentage) ; R_{cutd0} et R_{cutw0} sont des valeurs de référence respectivement pour les résistances cuticulaires sèche et humide.

Les valeurs de R_{cutd0} et R_{cutw0} pour O_3 et les valeurs de R_{cutd0} pour SO_2 pour chaque type de LUC sont présentées dans Zhang et al.(2003b) et dans le tableau 4.1 (du chapitre 4). R_{cutw0} pour SO_2 est traitée différemment sous des conditions de rosée et de pluie, et pour toutes les surfaces végétatives les valeurs suivantes sont suggérées :

$$R_{cutw0} (SO_2) = 50 \text{ s m}^{-1} \quad \text{pour les conditions de pluie}$$

$$R_{cutw0} (SO_2) = 100 \text{ s m}^{-1} \quad \text{pour les conditions de rosée}$$

Lorsque la vitesse de friction u_* est très grande (exemple $u_* > 2 \text{ m s}^{-1}$), les équations (2.29) peuvent donner des valeurs faibles irréalistes. Ainsi, Zhang et al. (2003b) ont suggéré une limite inférieure de 100 s m^{-1} pour les canopées sèches et 20 s m^{-1} pour les canopées humides.

- Les résistances non-stomatiques (R_{cut} , R_{sol}) des gaz NO_2 , HNO_3 et NH_3

La résistance aérodynamique dans le couvert (R_{ac}) est non-dépendante des espèces chimiques ; les résistances cuticulaire (R_{cut}) et du sol (R_{sol}) sont donc estimées pour les autres espèces gazeuses par pondération des résistances associées à SO_2 et O_3 selon la formule suivante (Zhang et al., 2003b) :

$$\frac{1}{R_x(i)} = \frac{\alpha(i)}{R_x(SO_2)} + \frac{\beta(i)}{R_x(O_3)} \quad (2.30)$$

R_x représente les résistances non-stomatiques (R_{cut} et R_{sol}) des composants et i représente les espèces gazeuses particulières.

Les paramètres α et β sont deux facteurs « d'extrapolation ou de pondération » (scaling factor) basés sur les espèces chimiques (solubilité et réactivité demi-redox) (Wesely, 1989).

Les paramètres d'extrapolation pour un total de 31 espèces et plus de détail sur leur détermination sont présentés dans Zhang et al. (2002a). Nous présenterons, ici, quelques propriétés chimiques, caractéristiques de dépôt (et les approximations) sur lesquelles se sont basées Zhang et al. (2002a) pour déterminer les facteurs α et β pour NO_2 , HNO_3 et NH_3 .

Les propriétés chimiques contrastées d' O_3 et de SO_2 pourvoient un moyen d'estimer les résistances de surface d'autres substances par extrapolation selon les mesures de solubilité aqueuse et de pouvoir oxydant (Wesely, 1989 ; Wesely and Hicks, 2000). SO_2 et O_3 sont les deux espèces de base utilisées dans le présent schéma de dépôt sec, avec $\alpha = 1$ et $\beta = 0$ pour SO_2 , et $\alpha = 0$ et $\beta = 1$ pour O_3 .

NO_2 : L'hypothèse souvent utilisée dans la modélisation du dépôt sec de NO_2 est que sa solubilité limitée et sa capacité oxydante assez grande pourraient suggérer un taux de dépôt sec similaire à celui d' O_3 . Cependant, ceci n'est probablement vrai que lorsque la concentration ambiante de NO_2 n'est pas trop faible, conditions sous lesquelles les émissions de NO_2 et les réactions chimiques ne devraient pas trop affecter le dépôt de NO_2 (Zhang et al., 2002a, Wesely and Hicks, 2000). En effet, les émissions biogéniques de NO qui réagit rapidement avec O_3 pour produire NO_2 peuvent considérablement diminuer l'amplitude du flux descendant de NO_2 et parfois amener le flux à être dirigé vers le haut (émission). De plus, les plantes et les sols peuvent émettre NO_2 si la concentration ambiante est faible (Bakwin et al., 1992 ; Coe and Gallagher, 1992 ; Rondon et al., 1993 ; Gao et al., 1996). Toutefois, plusieurs études antérieures, avec parfois des mesures expérimentales, ont montré que le dépôt sec de NO_2 à la végétation est contrôlée par l'ouverture stomatique (Hanson and Lindberg, 1991 ; Neubert et al., 1993 ; Rondon et al., 1993 ; Walton et al., 1997) tout comme le

dépôt sec d'O₃ (Kerstiens and Lenzian, 1989 ; Ganzeveld and Lelieveld, 1995 ;...). De plus, l'humidité associée à la rosée ou la pluie peut augmenter le taux de dépôt sec de NO₂ (Eugster and Hesterberg, 1996), similaire à l'effet de l'humidité sur O₃. Rondon et al. (1993) et Pilegaard et al. (1998) ont trouvé que les vitesses de dépôt sec de NO₂ sont typiquement plus petites que celles d'O₃ sur un même site donné. Zhang et al., (2002a) ont indiqué que NO₂ et O₃ ont des « attitudes » similaires pour une variété de conditions (par exemple sèche et humide, jour et nuit) et les types de sol, et la vitesse de dépôt sec de NO₂ est généralement plus faible que celle d'O₃. Par conséquent, ils ont suggéré $\alpha=0$ et $\beta=0,8$ pour NO₂ ; ce qui donnera une vitesse de dépôt sec de NO₂ similaire à celle d'O₃, mais environ 10-20% fois plus faible.

HNO₃ : Plusieurs études et observations montrent que la résistance du couvert (R_c) des surfaces naturelles à l'absorption de HNO₃ est effectivement nulle (Huebert and Robert, 1985 ; Harrison et al., 1989 ; Dollard et al., 1987 ; Andersen and Hovmand, 1995), de sorte que le dépôt sec de HNO₃ est contrôlé seulement par les résistances aérodynamiques. Cependant, pour éviter des valeurs trop élevées de vitesse de dépôt pour HNO₃, Zhang et al., (2002a) ont assigné une petite valeur de résistance de surface à HNO₃, sous toutes les conditions météorologiques et au dessus de tous les types de surface, en choisissant $\alpha=10$ et $\beta=10$ (pour HNO₃). Il faut aussi noter que plusieurs modèles ont spécifié une limite inférieure pour R_c pour HNO₃ (par exemple 10 s.m⁻¹ dans Wesely, 1989 et Brook et al., 1999a).

NH₃ : L'ammoniac est très soluble dans l'eau et se dépose sur les surfaces des feuilles, par adsorption sur les cires, ou dissolution dans les films d'eau libre présents sur la feuille (Loubet, 2000). Il existe plusieurs études qui indiquent que l'adsorption cuticulaire de NH₃ augmente avec l'humidité relative (Van Hove et al., 1988, 1989 ; Erisman and Wyers, 1993). NH₃ est absorbé (ou adsorbé) très rapidement par les surfaces humides dont le pH n'est pas élevé et rapidement à travers les stomates lorsque les concentrations ambiantes sont élevées (Duyzer et al., 1992 ; Schjoerring, 1995 ; Van Hove and Adema, 1996 ; Yamulki and Harrison, 1996). La paramétrisation de la vitesse de dépôt de NH₃ dans de telles conditions devrait être assez simple. Cependant, si les concentrations ambiantes sont faibles, l'absorption à travers les stomates des feuilles peut être limitée, et NH₃ peut être émis par les feuilles (Dabney, 1990 ; Langford and Fehsenfeld, 1992). L'échange de NH₃ apparaît souvent à se comporter comme si « un point de compensation » existe (c'est-à-dire une concentration de surface non nulle). Dans une moindre mesure, une situation similaire existe pour NO₂.

En effet, le point de compensation est une valeur de concentration ambiante du polluant pour laquelle aucun échange net n'est observé entre l'atmosphère et la surface, c'est-à-dire le flux est nul à ce point. Cette notion permet d'introduire des sources de polluant séparées (émission par le sol ou par la végétation) comme dans le modèle d'échange de NH_3 développé par Nemitz (2000) : il décrit les échanges en terme d'adsorption de polluant à la surface des feuilles et d'échange bidirectionnels au niveau des stomates et du sol, gouvernés par des valeurs de point de compensation pour chaque compartiment, traduisant les potentiels d'émission et de dépôt du polluant (Baldocchi et al., 1987 ; Sutton et al., 1995). Le point de compensation de NH_3 a été largement étudié pour les végétations du climat tempéré (Sutton et al. (2007), pour une liste de citations). Cependant, la proximité des points de compensation aux concentrations ambiantes et la variabilité des valeurs des points de compensation entre les différents types de végétation et les conditions du sol différentes rendent difficile la construction de schémas de résistance de « surface-émission » ayant une large applicabilité (Wesely and Hicks, 2000).

Le dépôt surfacique de NH_3 pourrait être stimulé par l'interaction de NH_3 avec d'autres composés acides présents dans l'atmosphère. Ainsi, le terme de « co-déposition » est souvent utilisé pour désigner les dépôts couplés de NH_3 et SO_2 (Sutton et al., 1993 ; Sutton et al., 1995b). La co-déposition de SO_2 et NH_3 pourrait être importante sous des conditions humides (Erisman and Wyers, 1993).

Bien que les caractéristiques chimiques de NH_3 ne soient pas les mêmes que celles de SO_2 , ils ont des caractéristiques de dépôt similaires. Pour les paramètres d'extrapolation, Zhang et al. (2002a) ont suggéré $\alpha = 1$ et $\beta = 0$ pour NH_3 , les mêmes valeurs que pour SO_2 . L'échange bidirectionnel ou le point de compensation, la co-déposition, la dépendance de la résistance du sol de NH_3 et SO_2 au pH du sol, et d'autres processus n'ont pas été pris en compte dans la paramétrisation révisée de Zhang et al., (2003b) en raison de manque d'information sur plusieurs types de terrains et de la connaissance limitée à l'état actuel.

L'échange bidirectionnel de NH_3 et NO_2 ont été observé fréquemment au dessus de différents couverts végétaux, particulièrement lorsque leurs concentrations ambiantes étaient faibles, par exemple, au dessous d'un point de compensation (Dorsey et al., 2004 ; Trebs et al., 2006 ; Walker et al., 2006 ; Wichink Kruit et al., 2007). La méthode inférentielle n'est donc pas la plus appropriée pour évaluer les flux de NH_3 et NO_2 . Il y a eu des efforts dans le développement des modèles bidirectionnels (Sutton et al., 1998 ; Flécharde et al., 1999 ; Trebs et al., 2006, Zhang et al., 2010 ; Massad et al., 2010) ; cependant, aucun de ces modèles ne

peut être appliqué directement au dessus des différents couverts des écosystèmes africains en raison de l'absence des paramètres d'entrée nécessaires. Par conséquent, le modèle big-leaf de Zhang et al. (2003b) est utilisé dans cette étude pour estimer les vitesses de dépôt sec de NO_2 et NH_3 , en plus de celles de O_3 , SO_2 et HNO_3 . Des erreurs dans les flux d'azote total estimés devraient être faibles considérant que l'échange bidirectionnel se produit dans des conditions de très faibles concentrations ambiantes de l'espèce concernée (Zhang et al., 2009).

2.4. Conclusion

Nous avons présenté, dans un premier temps, la méthode de mesure des concentrations des gaz par capteurs passifs, et dans un second temps, la méthode de calcul de la vitesse de dépôt sec.

Les mesures de gaz par capteurs passifs développées dans le réseau IDAF ont fait l'objet de nombreux tests de validation et d'inter-comparaison. Nous avons montré que les capteurs fournissent des mesures de qualité, adaptées à des suivis à long terme en réseau sur les sites reculés. Les résultats obtenus avec les capteurs passifs IDAF en termes de détection limite, de reproductibilité et de précision, nous permettent d'utiliser avec confiance ces mesures et d'en déduire les concentrations des gaz (NO_2 , HNO_3 , NH_3 , SO_2 , O_3) aux échelles mensuelles, saisonnières et annuelles pour les différents écosystèmes africains étudiés. Dans ce cadre, ma contribution a été de valider la base de données « gaz IDAF » comprenant 10 années de mesures, et de proposer une première caractérisation et quantification à long terme des concentrations gazeuses à l'échelle des écosystèmes africains. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 3.

Dans une seconde phase, l'utilisation de cette base de données de concentrations avec les vitesses de dépôt sec simulées par le modèle « big-leaf » de dépôt de Zhang et al. (2003b), décrit dans ce chapitre, nous permet d'estimer les flux de dépôt sec par la méthode inférentielle. Pour une application efficace du modèle inférentiel, les conditions de surface et météorologiques autour des sites de mesures des concentrations doivent être incorporées dans la détermination de la vitesse de dépôt, les flux de dépôt sec dépendant fortement de cette valeur. Pour les sites IDAF, nous allons utiliser les données météorologiques spécifiques aux sites et adapter approximativement les paramètres physiologiques des plantes aux biomes africains. Nous aborderons dans le chapitre 4 les résultats de notre travail sur des flux de dépôt sec, après le chapitre 3.