

ARTICLES

Modélisation du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne

Modelling mercury, lead and cadmium at European scale

Yelva ROUSTAN*, Marc BOCQUET*, Luc MUSSON-GENON*, Bruno SPORTISSE*

Résumé

Le mercure, le plomb et le cadmium sont actuellement un objet de préoccupations pour les instances concernées par la pollution atmosphérique. La dénomination commune de « métaux lourds » cache en fait des comportements variables de ces composés dans l'atmosphère qui influencent fortement leur transfert vers les écosystèmes. La modélisation numérique de ces comportements doit permettre de mieux comprendre leur devenir, une attention particulière devant être portée aux processus de déposition. L'utilisation pertinente d'un modèle numérique ne peut se faire sans étudier sa sensibilité aux données et paramètres qu'il utilise. Des techniques ont été développées en ce sens puis appliquées au modèle de chimie-transport POLAIR3D. Elles permettent par ailleurs de mener à bien un travail de modélisation inverse.

Abstract

Since its adoption in 1979, the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution has addressed some of the major environmental problems of the UNECE region. In this framework the protocol on heavy metals, signed in 1998, gives first priority to lead (Pb), cadmium (Cd) and mercury (Hg). These heavy metals and their compounds are highly toxic substances, being likely to bio-accumulate in organisms. Understanding and modelling their transport and fate in the atmosphere allow to take more effective decision to reduce their impact on the ecosystems.

POLAIR3D is a three-dimensional chemistry-transport model developed within the modelling system POLYPHEMUS at CERE. It is designed to handle a wide range of applications from passive transport to photo-chemistry and aerosol modelling, and has been recently extended to deal with heavy metals at European scale. Removal processes have been carefully taken into account since deposition fluxes are more worrying than air concentrations.

Most of the heavy metals in the atmosphere have a passive chemical behaviour but are carried by the aerosol phase. For this reason their rate of removal are linked to those of aerosol particles. Mercury differs because of its high saturated vapour pressure and mainly being found under gaseous elemental form. However it is essential to simulate mercury chemistry in gaseous and aqueous phases since oxidised mercury species represent the main part of the deposited mercury mass.

Simulated air concentrations and deposition fluxes are evaluated by comparison to data of the EMEP measurement network. Sensitivity analysis has been performed using adjoint techniques. Such investigation being required to handle in a suitable way our developed model. Moreover, these techniques allow to carry out inverse modelling to improve boundary conditions which are crucial with a restricted area model.

* Centre d'enseignement et de recherche en environnement atmosphérique (CERE), Laboratoire commun École nationale des ponts et chaussées/Électricité de France R&D – Cité Descartes, Champs-sur-Marne, F-77455 Marne-la-Vallée Cedex, France – www.enpc.fr/cere

1. Introduction

Le protocole d'Aarhus (1998) [1], signé dans le cadre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance initiée par l'UNECE attire l'attention sur trois espèces de métaux lourds considérées comme particulièrement nocives : le mercure, le plomb et le cadmium. Dans l'intention d'en limiter les émissions de manière efficace, l'objectif étant de diminuer les effets négatifs sur l'homme et l'environnement, il apparaît opportun de s'intéresser au comportement de ces composés dans l'atmosphère. Ce souci justifie la mise en place de modèles numériques permettant les études d'impact liées aux métaux lourds, pour les divers secteurs émetteurs, et parmi ceux-ci la production thermique d'électricité.

Le parc thermique à flamme d'EDF, d'une relative souplesse d'utilisation par rapport aux centrales nucléaires, permet d'ajuster la production d'électricité en fonction des besoins. Cependant, les centrales thermiques, notamment celles à charbon, peuvent représenter des sources de métaux lourds rejetés dans l'atmosphère. Il est donc souhaitable d'anticiper les adaptations et évolutions rendues nécessaires par de nouvelles réglementations. Cela implique de pouvoir étudier les impacts dus à ce type de production et justifie donc un travail de modélisation, complémentaire de ce qui a par ailleurs déjà été effectué pour l'acidification à l'échelle du continent européen. Ce travail de modélisation sur les métaux lourds au sein du Centre d'enseignement et de recherche en environnement atmosphérique (CEREA)*, Laboratoire commun de l'École nationale des ponts et chaussées et d'Électricité de France recherche & développement, permet de profiter des avancées effectuées sur la plate-forme de simulation numérique POLYPHEMUS** et en particulier de son modèle tridimensionnel de chimie-transport POLAIR3D pour effectuer des calculs de dispersion à l'échelle continentale.

Cet article est organisé de la manière suivante :

- présentation des principales caractéristiques des espèces visées et leurs sources d'émission ;
- aperçu des principales particularités de la modélisation des phénomènes mis en jeu ;
- illustration du potentiel des modèles développés à l'aide des applications à l'échelle européenne : comparaisons aux (rares) observations, analyses de sensibilité et modélisations inverses.

2. Principales caractéristiques des métaux lourds

2.1. Mercure

Le mercure est présent dans l'atmosphère sous différentes formes physiques et chimiques qui sont communément réparties en trois classes : le mercure élémentaire Hg(0), le mercure oxydé Hg(II) et le mercure particulaire HgP. Ces différentes formes 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/m³, représente de loin la part la plus importante en masse (plus de 95 %). Bien que les doses et les effets puissent varier d'une forme à l'autre, ces concentrations restent très en deçà des niveaux dangereux pour la santé humaine par simple inhalation. On peut remarquer que des niveaux bien plus élevés peuvent être constatés localement près de sources majeures comme par exemple une usine de chlore-alcali. On notera que l'on se place ici dans le cadre d'une problématique de modélisation à l'échelle continentale qui n'est pas adaptée à l'étude de la pollution locale.

C'est sa faculté de bioaccumulation et sa capacité à causer des lésions sévères ciblées dans l'organisme, en particulier 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 pression de vapeur saturante élevée du mercure élémentaire explique sa présence à l'état gazeux dans l'atmosphère. Ses relativement faibles réactivités chimiques et solubilité lui confèrent une durée de vie importante de l'ordre de l'année. 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 et d'une journée à une semaine pour les espèces particulières. Ces différences s'expliquent principalement par des solubilités bien plus importantes pour les espèces oxydées, 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 et de son accumulation tout au long des chaînes alimentaires.

* Site Internet : www.enpc.fr/cerea

** Site Internet : www.enpc.fr/cerea/polyphemus

2.2. Plomb et cadmium

Le plomb et le cadmium, à l'instar de la plupart des métaux lourds présents dans l'atmosphère, se retrouvent essentiellement incorporés dans les aérosols. Les concentrations typiques de ces composés sont de l'ordre de 10 ng/m³ pour le plomb et de 0,1 ng/m³ pour le cadmium. La majeure partie est liée aux particules fines et très fines. Ils ne constituent qu'un très faible pourcentage de la masse totale d'aérosol en suspension, mais leur prise en compte nécessite de s'intéresser aux phénomènes concernant ces derniers. Les concentrations dans l'air ne représentent pas une menace à proprement parler (même si, ici encore, des concentrations élevées peuvent être constatées localement à proximité de sources importantes), mais la bioaccumulation peut entraîner des troubles sérieux de l'organisme (anémie due au plomb ou lésions rénales dues au cadmium par exemple). L'étude attentive des phénomènes de dépôt 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. Leur durée de vie dans l'atmosphère, de l'ordre d'une journée à une semaine, est liée à celle des particules porteuses.

3. Émissions

Les émissions de mercure sont d'origines anthropogéniques (centrales électriques à charbon, incinérateurs de déchets, industrie chimique liée au chlore...) mais aussi naturelles (volcan, érosion des sols...). Le mercure est également soumis au phénomène de réémission dans l'atmosphère, qui correspond à la remise en circulation de mercure précédemment déposé. Ce sont des phénomènes biochimiques dans le sol et l'eau qui sont à l'origine de ce processus.

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 anthropogéniques. Les flux moyens sur l'Europe pour l'année 2001 sont ainsi évalués à 10 g/km²/an pour ce qui est des émissions anthropogéniques, 6 g/km²/an pour les émissions naturelles et 2 g/km²/an sont attribuées à la réémission. Ces chiffres sont issus des données fournies par le *Meteorological Synthesizing Centre-East* (MSC-E) du programme EMEP en charge de l'élaboration des inventaires d'émissions des métaux lourds pour les pays de la région EMEP.

La spéciation chimique n'est connue que pour certaines catégories de sources alors que les comportements physiques et chimiques des espèces sont considérablement différents. Les sources naturelles et le phénomène de réémission produisent principalement du mercure élémentaire. Les sources anthropogéniques émettent le mercure sous ces trois

Tableau 1.
Spéciation (en %) du mercure
pour les sources anthropiques.
Speciation of mercury (in %) in anthropogenic emissions.

Type de source	Hg(0)	Hg(II)	HgP
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

formes, mais la spéciation chimique varie fortement selon les processus générateurs (Tableau 1) 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, etc.).

Les émissions anthropiques de plomb connaissent au niveau européen de forts changements 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), mais les lois sur les carburants sans plomb font que les émissions des industries manufacturières (métallurgie des métaux non-ferreux notamment) deviennent prépondérantes (90 % des émissions en France actuellement). L'incinération des ordures représente aussi une source considérable (10 % des émissions). Les sources naturelles identifiées correspondent aux volcans et au phénomène de re-suspension des poussières de surface, leur contribution pouvant s'élever pour chacun à 20 % des émissions totales de plomb dans l'atmosphère [2]. Les données officielles du MSC-E pour l'année 2001 donnent les chiffres de 285 g/km²/an pour les émissions naturelles et 490 g/km²/an pour les émissions anthropiques.

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 [2]. La tendance semble être à la diminution des émissions anthropiques en liaison avec les progrès techniques dans les procédés de fabrication et le traitement des fumées. D'après les inventaires du MSC-E les émissions anthropiques moyennes de cadmium seraient de l'ordre de 76 g/km²/an alors que les émissions naturelles s'élèveraient à 15 g/km²/an.

Un problème majeur pour le modélisateur, en ce qui concerne les émissions de plomb et cadmium, est le manque d'information sur la taille des particules émises. Habituellement, les métaux lourds sont considérés comme appartenant à la classe des particules fines (PM_{2,5}, particules dont le diamètre aéro-

dynamique est inférieur ou égal à 2,5 µm) voire très fines (PM_{1,0}). Ceci 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. À l'opposé, les phénomènes naturels sont générateurs de populations d'aérosols de tailles plus conséquentes (PM_{2,5} – PM₁₀). Mais ces informations sont encore trop qualitatives pour pouvoir rendre compte finement des phénomènes de dépôt qui dépendent très fortement du diamètre des particules considérées.

4. Modélisation

4.1. Chimie du Mercure

Différents modèles destinés à traiter le mercure ont été développés avant et après l'établissement du protocole sur les métaux lourds. Des comparaisons entre ceux-ci ont été réalisées [3] et ont permis d'orienter le choix d'une représentation complexe de la chimie introduite dans POLAIR3D.

La majeure partie de la masse de mercure qui se dépose étant constituée d'espèces oxydées, il est nécessaire de disposer d'un outil d'évaluation précis de leurs concentrations. Les réactions prises en compte dans POLAIR3D par le schéma chimique sont résumées sur la figure 1. Cinq réactions d'oxydation en phase gazeuse sont simulées. Elles font intervenir quatre espèces du mercure (Hg(0), HgO, Hg(OH)₂ et HgCl₂). Le nombre de réactions simulées en phase aqueuse est plus important, avec cinq réactions d'oxydation, trois de réduction et dix-sept équilibres qui modélisent le comportement de dix espèces du mercure (Hg(0), HgO, Hg(OH)₂, HgCl₂, Hg²⁺, HgOH⁺, HgOHCl, HgSO₃, Hg(SO₃)₂²⁻ et HgP). Il faut rajouter à cela les processus d'échange de masse entre la phase gazeuse et la phase aqueuse qui sont représentés, selon les cas, comme des équilibres suivant la loi de Henry, ou en tenant compte de la cinétique à l'interface air/eau.

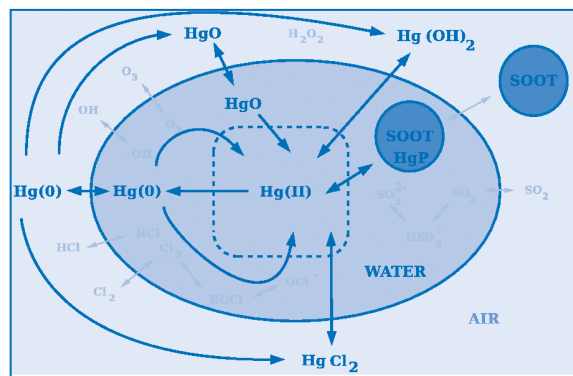


Figure 1.

Schéma chimique pour le mercure introduit dans POLAIR3D.
Mercury chemistry implemented in POLAIR3D.

Certaines des espèces considérées dans ce schéma chimique (comme l'ozone O₃, ou le radical hydroxyle OH) 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 par exemple. Ces champs forcés sont établis à partir de valeurs proposées dans la littérature et/ou issues de modèles chimiques dédiés à l'ozone (comme le modèle RACM qui fait partie des mécanismes utilisés par POLAIR3D).

4.2. Plomb et Cadmium

Le plomb et le cadmium ont été jusqu'à présent moins étudiés que le mercure. Cela peut s'expliquer par le fait que ces derniers n'interagissent pas chimiquement et que leur relation avec la phase particulaire les relie à la problématique des aérosols. Les modèles HMET et MSC-E/HM développés respectivement par le *Norwegian Meteorological Institute* (DNMI) et le MSC-E ont une approche similaire pour traiter les métaux lourds. Elle consiste à attribuer à chaque particule un même diamètre médian et une densité représentatifs de la population d'aérosols métalliques suivie.

Le modèle de transport des métaux lourds qui a été développé dans POLAIR3D suit également ce principe en représentant les particules comme des populations d'aérosols monodispersées de taille fixe. Une version plus élaborée, reposant sur des modèles d'aérosols développés au CEREAS est actuellement mise en place. Celui-ci doit apporter une description plus fine de la distribution en taille des particules porteuses de plomb et de cadmium.

4.3. Dépôt sec

En pratique, dans le code POLAIR3D, le dépôt sec apparaît comme un flux de perte au niveau du sol. Ce flux massique (en µg/m²/s) est le produit d'un coefficient appelé vitesse de dépôt sec, v_d , en (m/s) et la concentration de l'espèce déposée c (en µg/m³) :

$$F_{\text{dépôt}} = v_d c$$

Le dépôt sec pour les gaz est 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, chacune traduisant un phénomène devenant prépondérant au cours du transfert :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c}$$

- dans la couche de surface, la diffusion turbulente domine et est représentée par une résistance aérodynamique, R_a (en s/m) ;
- dans la sous-couche laminaire, la diffusion moléculaire devient la plus importante et est modélisée par une résistance dite de couche quasi-laminaire ou de surface, R_b (en s/m) ;

- la solubilité ou l'absorption par la canopée du gaz considéré constitue la dernière étape, donnée par une résistance de transfert dans la canopée R_c (en s/m).

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, à laquelle est ajouté un terme de vitesse de sédimentation :

$$F_{\text{dépôt}} = v_d c \quad \text{avec} \quad v_d = v_g + \frac{1}{R_a + R_s}$$

- la vitesse de sédimentation v_g (en m/s) traduit l'effet de la gravité et des frottements sur les particules, et peut devenir conséquente pour les plus massives d'entre elles ;
- la résistance aérodynamique R_a (en s/m) est identique à celle utilisée pour les gaz. Elle représente les mêmes processus, indépendamment du polluant considéré ;
- la résistance de surface R_s (en s/m) fait intervenir essentiellement trois phénomènes : la diffusion brownienne qui provoque le transfert à travers la canopée, l'impact et l'interception qui rendent compte des interactions entre les particules et les surfaces du sol et de la canopée.

Les vitesses de dépôt sec pour les particules sont très dépendantes de leur diamètre (Figure 2) et peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de celui-ci.

4.4. Dépôt humide

Le lessivage humide désigne l'ensemble des processus de réduction des concentrations de polluants par le biais de la phase aqueuse atmosphérique, que ce soit via les nuages ou la pluie.

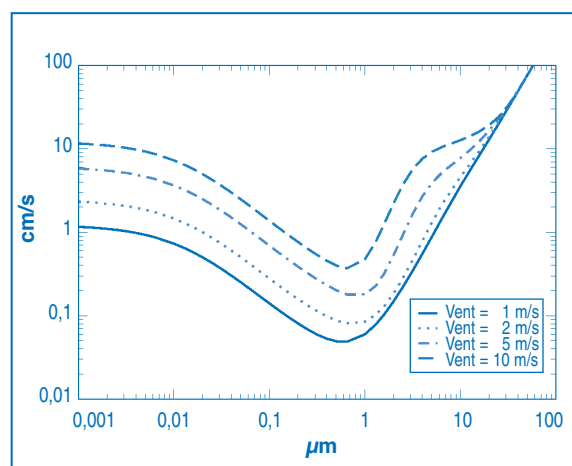


Figure 2.

Influence du diamètre des particules sur les vitesses de dépôt sec, v_d .

Sensitivity of dry deposition velocities, v_d to particle diameter.

On distingue généralement le lessivage par les nuages et le lessivage par la pluie. Le premier cas correspond à des processus microphysiques complexes (comme les transferts de masse vers les gouttes d'eau pour un gaz soluble ou l'activation de gouttes de nuages pour des particules) et reste encore difficile à modéliser. Dans le second cas, l'absorption du polluant survient au cours de la chute des gouttes d'eau précipitantes. Les limitations de la modélisation proviennent alors essentiellement de la connaissance restreinte des flux de précipitations et des caractéristiques des gouttes de pluie qui vont piloter le lessivage.

De manière générale, le flux de dépôt humide (en $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$) atteignant une surface S (en m^2) peut s'écrire en fonction d'un coefficient de lessivage, λ (en $1/\text{s}$), de la hauteur h (en m) du volume lessivé V (en m^3 , $V = S \times h$) et de la concentration de polluant c (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) :

$$F_{\text{dépôt}} = \lambda h c$$

La nature du lessivage, par des nuages ou par les précipitations, et celle du polluant considéré, gazeuse ou particulaire, influence la paramétrisation utilisée pour déterminer ce coefficient.

- Dans le cas d'un volume occupé par un nuage, ce coefficient s'applique aux espèces absorbées par l'eau nuageuse et peut se mettre sous la forme suivante :

$$\lambda_n = \frac{e^{-t_n/t_v} - 1}{t_n}$$

avec t_n une échelle de temps caractérisant la durée de vie du nuage (en s) et t_v son temps de vidange dépendant de l'intensité de précipitation (en s). Si la phase aqueuse nuageuse n'est pas explicitement décrite, l'absorption d'un polluant gazeux ou particulaire par l'eau est généralement prise en compte par le biais d'un coefficient d'équilibre. Il détermine la répartition de la masse entre les phases au moment des précipitations et vient se combiner à l'expression précédente.

- Dans le cas d'un volume libre de nuage, mais balayé par les précipitations, la paramétrisation dépend de la nature, gazeuse ou particulaire, du polluant.

Pour un polluant gazeux, le coefficient de lessivage par les précipitations fait intervenir une échelle de temps, τ_t (en s), relative au transfert de masse du gaz vers la phase aqueuse, et l'intensité de la pluie, P_0 en (mm/h) :

$$\lambda_{p,g} = \frac{\alpha P_0}{\tau_t} e^{-\beta}$$

où α et β sont des paramètres dépendants de la masse déjà absorbée et de la solubilité.

Pour une particule, un paramètre physique clé est ce que l'on appelle habituellement l'efficacité de collision E_{ff} , définie comme le rapport entre le nombre de particules capturées par une goutte d'eau et le nombre de particules présentes dans le volume efficace balayé au cours de sa chute. Sa paramétrisation tient

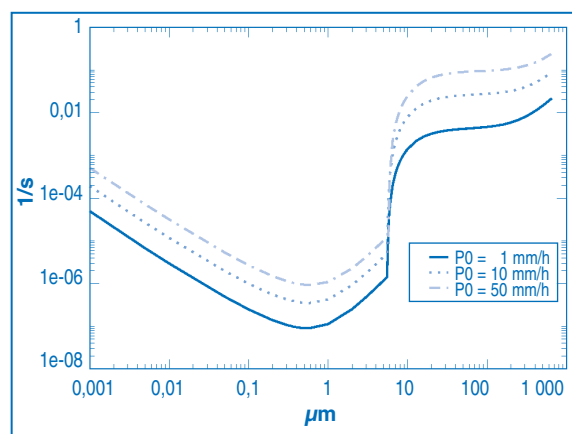


Figure 3.
Influence du diamètre des particules
sur le coefficient de lessivage humide $\lambda_{p,p}$.
Sensitivity of scavenging coefficient,
 $\lambda_{p,p}$, to particle diameter.

compte des divers processus qui expliquent la « capture » de la particule et dépend à la fois du diamètre de la goutte d'eau de pluie (D_r) et de celui de la particule considérée. Le coefficient de lessivage apparaît alors sous la forme :

$$\lambda_{p,p} = \frac{3}{2} \frac{E_{ff} P_0}{D_r}$$

De même que pour les vitesses de dépôt sec, le diamètre des particules influence fortement le coefficient de lessivage par les précipitations. (Figure 3)

5. Simulations

5.1. Mercure

L'ensemble de ces paramétrisations a été intégré au sein du modèle eulérien de chimie-transport POLAIR3D qui fait partie de la plate-forme de modélisation POLYPHEMUS. L'équation de transport réactive (1) résolue par le modèle numérique permet de décrire l'évolution des concentrations c des espèces représentées.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{-\nabla \cdot (uc)}_{\text{advection}} + \underbrace{\nabla \cdot (K \nabla c)}_{\text{diffusion turbulente}} - \underbrace{\Lambda c}_{\text{lessivage}} + \underbrace{M c}_{\text{chimie}} + \underbrace{\sigma}_{\text{émissions volumiques}} \quad (1)$$

Le dépôt sec et les émissions surfaciques E apparaissent dans la condition au sol (n est la normale au sol orientée vers l'extérieur du domaine) :

$$(K \nabla c) \cdot n = \underbrace{V_d c}_{\text{dépôt sec}} - \underbrace{E}_{\text{émissions surfaciques}} \quad (2)$$

Le domaine considéré pour le transport des métaux lourds couvre l'Europe. Il s'étend selon la longitude de 12,375°W à 40,5°E et de 36°N à 72°N selon la latitude. La couche d'atmosphère prise en compte va du sol jusqu'à 5 233 m (en hauteur relative par rapport à la surface). Ce domaine est discrétisé hori-

zontalement et verticalement. Un pas angulaire constant de 1,125° le divise en 47 cellules selon la longitude et 33 selon la latitude. Verticalement le domaine est divisé en 14 couches de hauteur variable, plus resserrées près de la surface.

Les données utilisées pour la détermination des concentrations dans l'air et des flux de dépôt sont les suivantes :

- les cadastres d'émission pour l'année 2001 sont fournis par le MSC-E ;
- les conditions aux bords du domaine sont obtenues à partir de simulations hémisphériques réalisées par le MSC-E ;
- les champs météorologiques ont été obtenus auprès du Centre européen de prévision à moyen terme (CEPMT/ECMWF) ;
- les données d'occupation des sols sont celles du *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu* (RIVM) ;
- enfin, les observations du réseau EMEP sont mises à disposition par le *Chemical Coordinating Center* (CCC).

La capacité du modèle à représenter les échelles de temps et d'espaces est en partie liée aux phénomènes représentés, mais également aux résolutions de ces données. Les résultats obtenus avec le modèle ainsi développé sont pertinents pour des échelles temporelles de l'ordre du mois ou de l'année, ce qui correspond au cadre de l'étude d'impact à l'échelle continentale. Ils ont été comparés aux observations disponibles pour l'année 2001.

Seulement quatre stations sont disponibles pour les comparaisons de concentrations dans l'air et sept sont utilisées pour celles dans les précipitations. Il est donc clair que le nombre de stations pour effectuer une validation complètement satisfaisante du modèle est insuffisant, d'autant plus qu'elles sont essentiellement localisées en Europe du nord.

Les résultats obtenus pour les concentrations dans l'air se comparent bien aux rares mesures disponibles (Figure 4.2). Le champ des concentrations annuelles moyennes (Figure 6.1) met en évidence des zones de plus forte concentration qui correspondent aux principales zones d'émissions. Celles-ci se superposent à un niveau de fond attribuable aux apports de l'extérieur du domaine.

Les flux de dépôts modélisés se comparent également bien aux mesures (Figure 5.2), une des principales sources de disparités étant imputable à celles existant entre les données de précipitations utilisées et les observations correspondantes. Le champ de flux de dépôt annuel fait également clairement apparaître les zones de fortes émissions. Contrairement aux concentrations, le dépôt n'est que peu influencé par l'extérieur du domaine et est principalement constitué d'espèces oxydées de mercure.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par ailleurs avec le modèle MSC-E/HM [4] qui bénéficie d'une résolution spatiale plus fine mais dont le schéma chimique (incluant les processus de transfert de phase) est moins détaillé que celui de POLAIR3D.

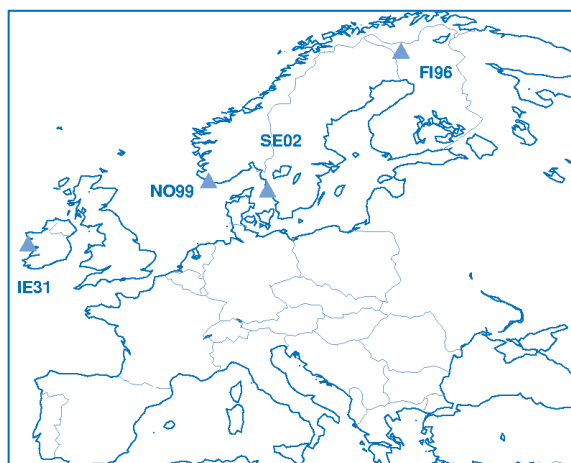


Figure 4.1.

Localisation des stations de mesure de mercure gazeux.
Location of the measurement stations of gaseous mercury.

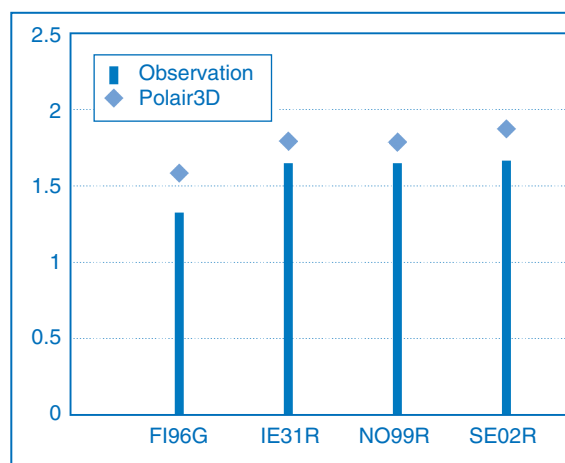


Figure 4.2

Comparaison aux observations des concentrations modélisées, en ng/m^3 – moyennes annuelles pour 2001.
Comparison of observed and modelled concentrations of gaseous mercury, in ng/m^3 – annual average in 2001.

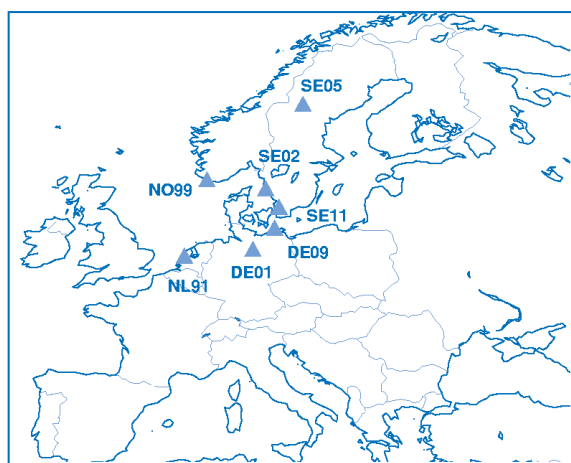


Figure 5.1.

Localisation des stations de mesure de mercure dans les précipitations.
Location of the measurement stations for mercury in precipitation.

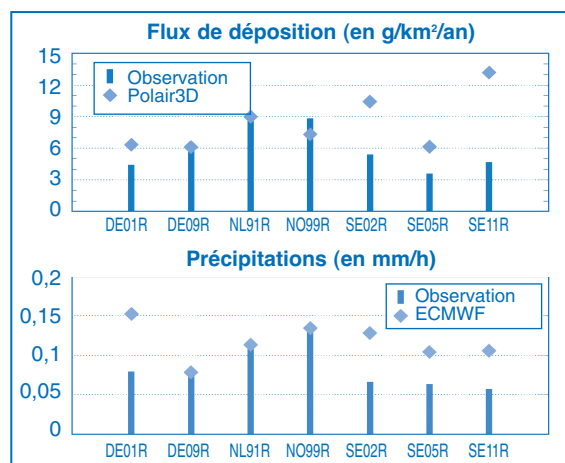


Figure 5.2.

Comparaison aux observations des flux de dépôt modélisés, en $\text{g/km}^2/\text{an}$ – moyennes annuelles pour 2001.
Comparison of observed and modelled deposition fluxes of mercury, in $\text{g/km}^2/\text{y}$ – annual average in 2001.

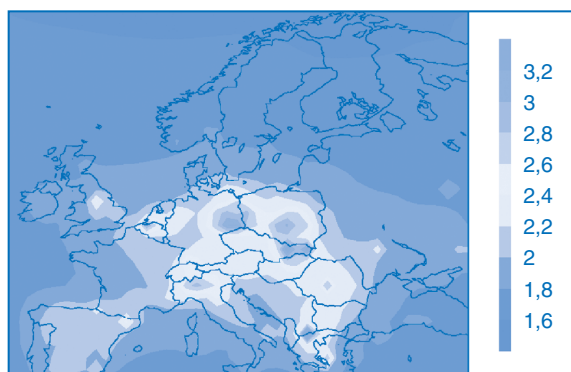


Figure 6.1.

Concentrations moyennes de mercure gazeux pour l'année 2001, en ng/m^3 .
Average concentrations of gaseous mercury in 2001, in ng/m^3 .



Figure 6.2.

Flux moyens de dépôt de mercure pour l'année 2001, en $\text{g/km}^2/\text{an}$.
Average mercury deposition fluxes in 2001, in $\text{g/km}^2/\text{y}$.

5.2. Plomb et cadmium

Le nombre de stations de mesure dédiées au plomb et au cadmium est plus conséquent, aussi bien pour les concentrations dans l'air que pour celles dans les précipitations. Les graphes concernant les moyennes annuelles des concentrations dans l'air obtenues aux sites de mesure (Figures 7.1 et 7.2) indiquent que celles-ci sont raisonnablement bien estimées par le modèle. Plus de 85 % des valeurs pour le plomb et plus de 80 % pour le cadmium sont dans la limite d'un facteur 2 par rapport aux mesures.

La faiblesse de la représentation de la distribution en taille de la population d'aérosols métalliques est plus visible sur les flux de dépôts (Figures 8.1 et 8.2), qui sont eux plutôt sous-estimés. Toutefois, encore

plus de 80 % des valeurs pour le plomb et plus de 75 % pour le cadmium sont dans la limite d'un facteur 2 par rapport aux mesures.

Les « scores » donnés ici sont légèrement meilleurs que ceux du modèle MSC-E/HM, notamment pour le dépôt [4]. La comparaison porte toutefois ici sur la seule année 2001. Les valeurs des corrélations spatiales pour le plomb et le cadmium sont par contre moins bonnes que celles des corrélations spatio-temporelles (portant sur plusieurs années) données par le MSC-E. Les résultats présentés dépendant fortement du diamètre médian choisis, il est raisonnable de penser qu'une représentation détaillée du spectre d'aérosols puisse les améliorer.

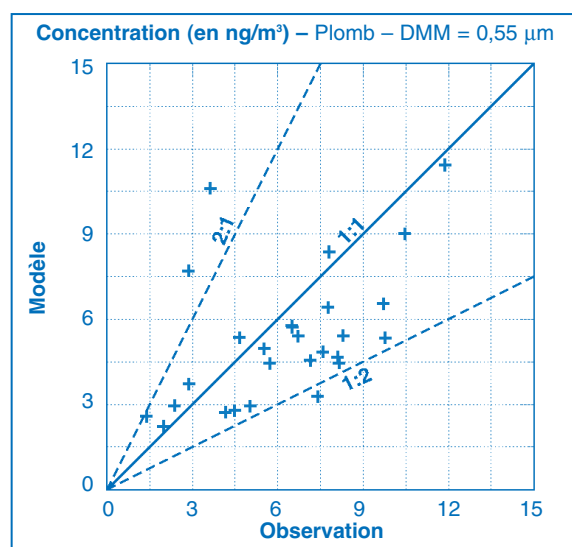


Figure 7.1.

Comparaison aux observations des concentrations de plomb modélisées, en ng/m^3 , pour l'année 2001.
Comparison of observed and modelled concentrations of lead, in ng/m^3 , in 2001.

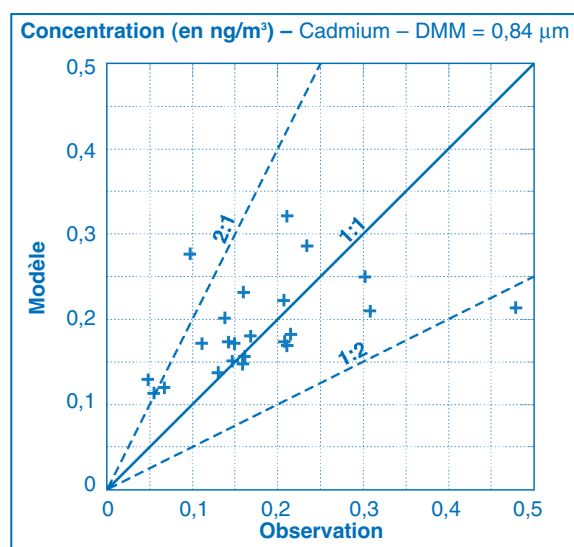


Figure 7.2.

Comparaison aux observations des concentrations de cadmium modélisées, en ng/m^3 , pour l'année 2001.
Comparison of observed and modelled concentrations of cadmium, in ng/m^3 , in 2001.

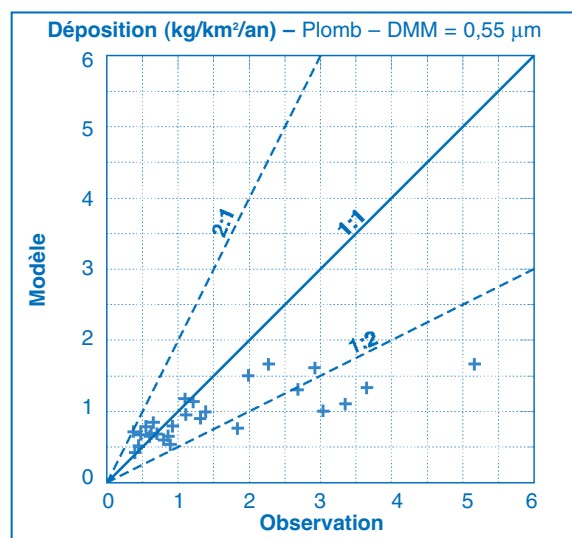


Figure 8.1.

Comparaison aux observations des flux de dépôt de plomb modélisés, en $\text{kg/km}^2/\text{an}$, pour l'année 2001.
Comparison of observed and modelled deposition fluxes of lead, in $\text{kg/km}^2/\text{y}$, in 2001.

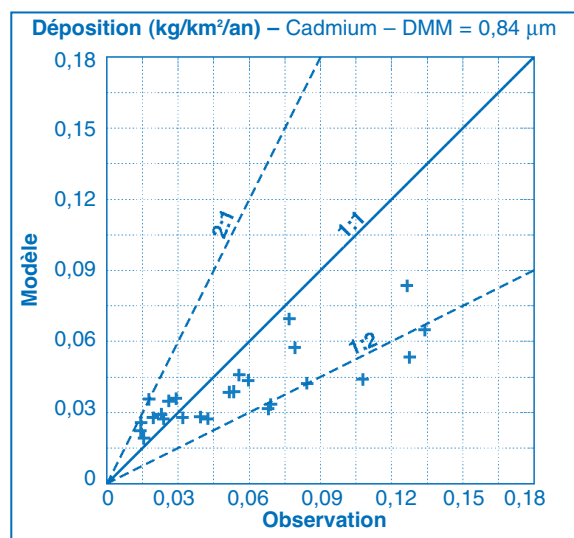


Figure 8.2.

Comparaison aux observations des flux de dépôt de cadmium modélisés, en $\text{kg/km}^2/\text{an}$, pour l'année 2001.
Comparison of observed and modelled deposition fluxes of cadmium, in $\text{kg/km}^2/\text{y}$, in 2001.

6. Analyses de sensibilité et modélisation inverse

Une utilisation pertinente du modèle relève de l'analyse de sensibilité : quel est l'impact des émissions sur les concentrations modélisées ? Comment se compare cet impact à d'autres entrées du modèle, éventuellement très incertaines (comme les conditions aux limites, les paramétrisations de dépôt, etc.) ? Disposer d'un outil à même de répondre à ce type de questions est bien entendu crucial pour une utilisation « maîtrisée » des résultats, au-delà de la simple comparaison, qui plus est limitée, entre modèles et observations. Des méthodes spécifiques reposant sur la linéarité de l'équation de transport (1) et l'obtention d'équations adjointes ont été développées dans ce but. Une description détaillée de ces méthodes a fait l'objet de publications [5, 6]. Elles permettent d'automatiser le calcul des gradients des concentrations calculées par rapport aux paramètres dont on souhaite mesurer la sensibilité sans avoir recours à des méthodes de perturbations directes plus limitées. On peut également estimer les jeux de données optimaux (par exemple les émissions ou les conditions aux limites) qui minimisent les écarts du modèle aux observations à travers une fonction coût.

De nombreuses applications sont possibles. La plus simple et la plus évidente étant d'obtenir pour une station de mesure donnée la « composition » de la concentration modélisée en terme de forçages (les conditions aux limites, émissions et conditions initiales). Les chiffres des différentes contributions à Rörvik (Suède) (Tableau 2) illustrent l'importance des conditions aux limites dans la détermination des concentrations dans l'air. Plus de la moitié de la concentration modélisée est due à des sources extérieures au domaine.

Une autre utilisation intéressante est développée dans le cadre de l'étude de la pollution transfrontalière. On peut ainsi obtenir une carte de « sensibilité » aux émissions de la concentration moyenne dans l'air au-dessus d'une zone géographique donnée (typiquement, un pays). La carte de sensibilité (Figure 9) laisse présager que la concentration moyenne sur la République Tchèque est fortement influencée par les émissions en Allemagne et en Pologne. Plus généralement les contributions des émissions au nord et à l'ouest du domaine sont potentiellement plus importantes qu'au sud et à l'est.

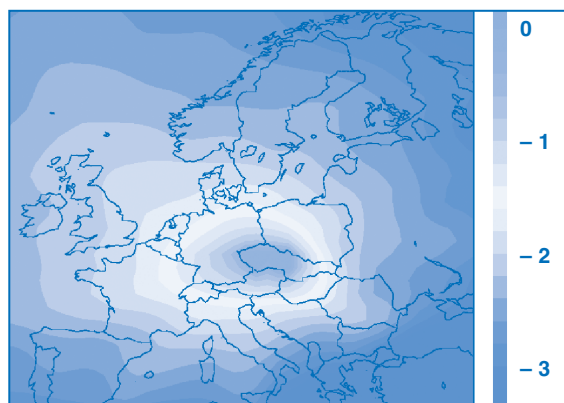


Figure 9.

$\log_{10} (\bar{s} / \bar{s}_{\max})$, où $\bar{s}$ est la sensibilité de la concentration en République Tchèque aux émissions pour l'année 2001 et $\bar{s}_{\max}$ son maximum dans le domaine.

$\log_{10} (\bar{s} / \bar{s}_{\max})$, where $\bar{s}$ is the annual average emission sensitivity for Czech Republic. $\bar{s}_{\max}$ is the maximum over the domain of the annual average emission sensitivity.

Au-delà de l'analyse de sensibilité, les méthodes utilisées ont également permis de mener à bien un travail de modélisation inverse, l'idée étant d'améliorer les forçages utilisés par POLAIR3D en se servant des observations disponibles. Une première application, portant sur une version simplifiée du schéma chimique [7], a consisté à assimiler les mesures de concentrations mensuelles pour deux stations (IE31 et F196) dans le but d'affiner les conditions aux limites pour le mercure élémentaire. Le tableau 3 permet de comparer les écarts aux observations obtenus avec trois « jeux » différents de conditions aux limites. Le premier est élaboré à partir des moyennes annuelles de concentrations issues du modèle MSC-E/HM. Le deuxième est obtenu à partir d'une assimilation portant sur ces moyennes annuelles. Le troisième introduit une variabilité mensuelle pour la face nord du domaine. On constate une amélioration des résultats aux stations dont on a utilisé les mesures pour l'assimilation, ce qui est inhérent à ce type de procédé, mais également une amélioration pour les autres sites.

Ce travail de modélisation inverse est actuellement étendu au modèle chimique complexe présenté auparavant pour ce qui est des conditions aux limites. Un autre champ d'investigation concerne les émissions et leur spéciation, le faible nombre de mesures étant toutefois ici une limitation.

Tableau 2.

Contributions à la concentration (en ng/m³) à Rörvik (SE02) en janvier 2001 : émissions anthropiques (Ant.), naturelles (Nat.), réémissions (Ree.), condition initiale (CI), apports de l'extérieur du domaine (Ext.) et total.

Concentration contributions (in ng/m³) at Rörvik (SE02) in January 2001: anthropogenic emissions (Ant.), natural emissions (Nat.), re-emissions (Ree.), initial condition (CI), incoming from outside the domain (Ext.), and the total sum (Total).

	Ant.	Nat.	Ree.	CI	Ext.	Total
Janvier 2001	0,39	0,12	0,06	0,23	1,43	2,21

Tableau 3.

FB et FE sont des indicateurs statistiques exprimés en %. Ils se définissent en fonction des valeurs des observations et des concentrations (respectivement μ_i et c_i) ou de leurs moyennes temporelles ($\bar{\mu}$ et $\bar{c}$) par :

$$FB = 2 \frac{\bar{\mu} - \bar{c}}{\bar{\mu} + \bar{c}} \quad \text{et} \quad FE = \frac{2}{p} \sum_{i=1}^p \left| \frac{c_i - \mu_i}{c_i + \mu_i} \right|$$

FB and FE are the fractional bias and the fractional gross error (in %).

	IE31		FI96		NO99		SE02	
	FB	FE	FB	FE	FB	FE	FB	FE
MSC-E/HM	- 3	6	- 19	20	- 8	8	- 17	17
3 variables	4	5	- 3	8	2	6	- 8	10
14 variables	3	5	- 0,4	2	2	6	- 9	10

7. Conclusion

Nous avons rappelé la problématique du mercure et plus généralement des métaux lourds présents dans l'atmosphère.

Les principales bases de la modélisation et les limitations des approches actuelles ont été également discutées. Les paramétrisations ont été incluses dans un modèle tri-dimensionnel, POLAIR3D, au sein de la plate-forme de modélisation POLYPHEMUS.

Les comparaisons avec les données mesurées, même si celles-ci sont en faible nombre, illustrent la validité de l'approche. Des méthodes adaptées permettent de disposer d'une plate-forme permettant de répondre à la question des relations entre sources d'émission et milieux récepteurs, et de mener des études de sensibilité.

Une extension de ce travail concerne la modélisation inverse des sources d'émission du mercure à l'échelle européenne (ce travail est en cours). Le travail effectué est par ailleurs en train d'être prolongé aux polluants organiques persistants (POPs).

À ce jour, nous nous sommes intéressés essentiellement à l'impact des émissions à l'échelle du continent européen mais ces techniques peuvent être utilisées à des échelles plus fines afin d'étudier l'impact plus spécifique d'une installation à l'échelle régionale. Ceci nécessite alors de disposer d'un cadastre d'émission à haute résolution spatiale (de l'ordre du kilomètre) et temporelle et de la connaissance des champs météorologiques à cette échelle. Ceci est dès à présent possible avec des modèles de méso-échelle comme MM5 et le sera dans un proche avenir avec des modèles de prévision opérationnels comme le modèle AROME de Météo France.

Mots clés

Modélisation. Métaux lourds. Flux de déposition. Analyse de sensibilité. Modélisation inverse.

Keywords

Modelling. Heavy metals. Deposition fluxes. Sensitivity analysis. Inverse modelling.

Références

1. <http://www.unece.org/env/lrtap/protocol>
2. Allen AG, Nemitz E, Shi JP, Harrison RM, Greenwood JC. Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 2001 ; 35 : 4581-91.
3. Ryaboshapko A, Bullock R, Ebinghaux R, Illyin I, Lohman K, Munthe J, Petersen G, Seigneur C, Wängberg I. Comparison of mercury chemistry models. *Atmospheric Environment* 2002 ; 36 : 3881-98.
4. Illyin I, Travnikov O. Heavy metals : transboundary pollution of the environment. Rapport technique EMEP/MS-C-E/2003. Meteorological Synthesizing Centre East, Moscou 2003.
5. Roustan Y, Bocquet M. Sensitivity analysis for mercury over Europe. *J Geophys Res* 2006 ; 111, D 14304.
6. Roustan Y, Bocquet M. Inverse modelling for mercury over Europe. *Atmos Chem Phys* 2006 ; 6 : 3085-98.
7. Petersen G, Iverfeldt A, Munthe J. 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. *Atmospheric Environment* 1995 ; 29 : 47-67.