

Inversion et caractérisation de profils de constituants atmosphériques fluorés à partir de spectres infrarouges enregistrés au Jungfraujoch

Mémoire réalisé en vue de l'obtention du D.E.A. en Sciences

Pierre Duchatelet

Année Académique 2004-2005

Je tiens avant tout à remercier le professeur Jean-Claude Gérard d'avoir été le promoteur de ce mémoire.

Je remercie ensuite vivement Messieurs Robert Locht et Rodolphe Zander d'avoir accepté de faire partie de mon comité de lecture.

Je suis également très reconnaissant à mes collègues du Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire de l'Université de Liège pour les nombreuses discussions et conseils fructueux, tant au niveau de l'utilisation de l'algorithme SFIT-2 qu'au niveau de la rédaction de ce travail. Merci donc à Philippe Demoulin, Emmanuel Mahieu et Rodolphe Zander de me faire partager chaque jour leur expérience et de m'avoir apporté cette aide plus que précieuse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des observateurs du même groupe de recherche (Jacqueline Bosseloirs, Luc Delbouille, Philippe Demoulin, Ginette Roland et Christian Servais) qui contribuent chacun à la constitution de la base de données du Jungfraujoch. Merci également aux collègues de l'Observatoire Royal de Belgique et de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique qui participent occasionnellement aux mesures.

Merci aussi à Diane Zander pour le découpage des spectres analysés dans ce travail.

Je remercie enfin Aline qui a su me supporter tout au long de la rédaction de ce mémoire. Pour ta patience et ta gentillesse, même dans les moments les plus pénibles, mille mercis. Que tu retrouves ici toute l'expression de ma reconnaissance et de mon affection.

Table des matières

1 Introduction	1
1.1. Généralités	1
1.2. L'effet de serre	3
1.3. L'ozone stratosphérique	15
2 Les composés fluorés dans l'atmosphère	27
2.1. Introduction	27
2.2. La chimie du fluor atmosphérique	27
2.3. Gaz sources et réservoirs	30
2.4. Le bilan du fluor atmosphérique	38
2.5. Perspectives d'évolution future	43
3 Bases de données FTIR	47
3.1. Introduction	47
3.2. La spectrométrie IR	47
3.2.1. Principe du spectromètre par transformée de Fourier	48
3.2.2. La transformée de Fourier	49
3.2.3. Limitations physiques	52
3.2.4. Conclusions	55
3.3. Bases de données observationnelles	56
3.3.1. La Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch	56
3.3.2. La mission ACE	60
3.3.3. L'instrument HALOE	65
4 Traitement et exploitation des données	67
4.1. Introduction	67
4.2. Inversion et caractérisation des mesures FTIR	67
4.2.1. Définitions	67
4.2.2. La méthode d'inversion	70
4.2.3. Contenu en information	71
4.2.4. Analyse d'erreur du profil inversé	71
4.2.5. Comparaison de profils mesurés	73
4.2.6. L'algorithme d'inversion SFIT-2	74

4.3. Profils de HF et de COF_2 mesurés par FTIR	76
4.3.1. Paramètres d'inversion	76
4.3.2. Caractérisation des profils de HF et de COF_2 inversés à partir des mesures FTIR du Jungfraujoch	83
4.3.3. Erreurs sur les profils inversés	85
4.3.4. Comparaison des mesures de HF et de COF_2 du satellite ACE avec les données FTIR	89
Conclusions générales et perspectives	95

La composition de l'atmosphère terrestre évolue, suite à l'accumulation d'un nombre croissant de constituants gazeux chimiquement et radiativement actifs, émis au sol par les activités humaines. Ces émissions croissantes influencent l'ozone atmosphérique, l'équilibre radiatif de la Terre (et dès lors son climat) et modifient le niveau d'oxydation de son atmosphère.

Une meilleure connaissance de la composition atmosphérique et une compréhension approfondie des processus physiques et chimiques qui prévalent dans la troposphère et la stratosphère sont essentielles pour établir l'état actuel de notre environnement, pour en comprendre les changements récents et en cours, et pour en prédire l'évolution future. Elle est également indispensable pour fournir une solide base scientifique aux mesures régulatoires de pratiques industrielles et humaines, liées aux Protocoles de Montréal et de Kyoto. L'acquisition de cette connaissance nécessite des mesures troposphériques et stratosphériques, basées notamment sur des observations récurrentes à partir du sol.

A moyenne latitude, ces observations sont réalisées par l'Université de Liège à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (ISSJ, 46.55°N, 8.98°E, 3580m d'altitude, Alpes suisses) à l'aide de deux spectromètres par transformée de Fourier à haute résolution opérant dans l'infrarouge. Les observations FTIR systématiques de l'atmosphère terrestre au Jungfraujoch ont débuté dès 1985. Il a en effet été démontré que la continuation ininterrompue de mesures à long terme joue un rôle primordial dans la recherche sur les changements atmosphériques globaux focalisés sur la chimie et la dynamique de l'atmosphère et le climat terrestre.

Les données ainsi recueillies au Jungfraujoch par l'Université de Liège se sont déjà révélées extrêmement utiles pour l'étude de la variabilité et de l'évolution à long terme d'un grand nombre d'espèces. La base de données constituée au fil des années d'observation s'exprime pour chaque constituant en termes de colonne verticale totale, déduite à partir de l'algorithme SFIT-1. Cependant, depuis le début des années 2000, un nouveau code, SFIT-2, permet, en plus d'obtenir la colonne verticale de l'espèce cible, de déduire son profil de distribution verticale. La détermination de colonnes partielles a également été rendue possible. De cet essor, s'en est accompagné le développement de bon nombre d'outils de caractérisation de profils FTIR et de formalismes de comparaison entre distributions verticales issues d'instruments différents. L'analyse du contenu en information et l'analyse d'erreur des profils inversés constituent les principaux outils permettant de caractériser les données FTIR.

L'un des objectifs premiers du présent travail est par conséquent de fournir un aperçu des possibilités liées à l'algorithme d'inversion SFIT-2 ainsi qu'à ses outils de caractérisation. Ces outils, décrits en détail dans ce travail, ont été appliqués à l'inversion et à la caractérisation des distributions verticales de deux gaz atmosphériques, HF et COF₂ (Chapitre 4). Ces gaz ont été choisis car ils représentent les deux principaux réservoirs de fluor stratosphérique dont l'importance permet de quantifier indirectement l'impact de l'activité humaine sur l'érosion de la couche d'ozone. Les profils ainsi déduits ont également été comparés aux mesures réalisées par le satellite canadien ACE lors de ses passages au-dessus du Jungfraujoch.

Auparavant, après un bref aperçu des propriétés physiques et chimiques de l'atmosphère, nous évoquons toute la problématique des phénomènes d'effet de serre et d'érosion de couche d'ozone, dans lesquels les constituants fluorés sont directement ou indirectement impliqués (Chapitre 1). Nous décrivons ensuite les réactions qui régissent la chimie du fluor atmosphérique pour montrer comment les réservoirs prennent naissance à partir des gaz sources émis en surface. L'importance de ces réservoirs ainsi que leur évolution sont également largement abordées (Chapitre 2). Après avoir évoqué les notions fondamentales liées à la spectrométrie par transformée de Fourier, nous décrivons les instruments et les bases de données observationnelles qui leur sont associées (Chapitre 3) et qui nous ont aidés à produire les résultats géophysiques présentés dans la dernière partie de ce travail.

Signalons pour conclure que le présent travail, qui prend place dans le cadre d'un DEA en sciences, constitue l'introduction à la thèse de doctorat dont les finalités seront de dresser le bilan du fluor inorganique atmosphérique et d'étudier son évolution.

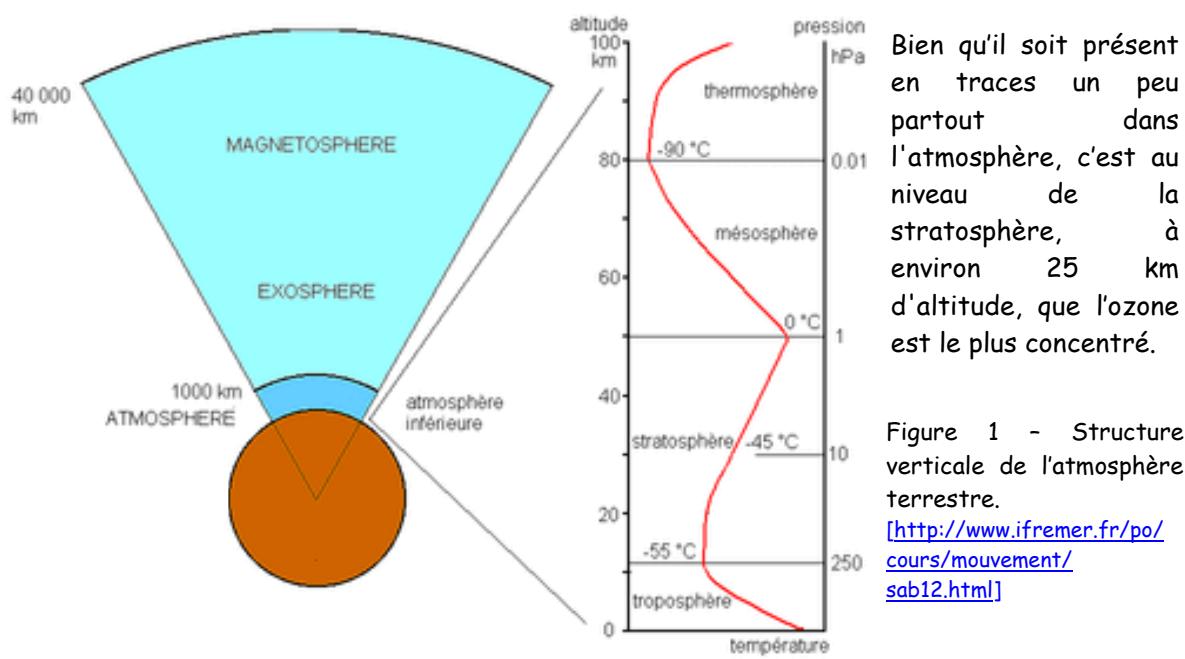
Chapitre 1

Introduction

1.1. Généralités

L'atmosphère terrestre est un mélange formé de gaz présents en différentes concentrations et de particules diverses. Ce mélange est retenu autour de la Terre grâce au champ gravitationnel de cette dernière. La nature des gaz composant l'atmosphère ainsi que leur importance relative confèrent à celle-ci son caractère unique dans le système solaire, ainsi que son rôle de premier plan aussi bien dans l'apparition que dans le maintien de la vie sur Terre.

Les gaz composant l'atmosphère sont distribués de façon non-uniforme dans les quatre couches principales de l'atmosphère définies selon le comportement du gradient de température soit, en partant du sol, la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère. Ces couches sont caractérisées par plusieurs propriétés physiques comme la pression, la température, la densité et la présence de divers gaz (Figure 1). La presque totalité de la masse atmosphérique se retrouve dans la troposphère et la stratosphère : 75% se trouve en dessous de 15 km et 99%, en dessous de 30 km.



Il est important de distinguer l'ozone troposphérique (qui joue un rôle dans l'effet de serre) de l'ozone stratosphérique, qui forme ce qu'on appelle communément la couche d'ozone. Cette couche de plusieurs kilomètres d'épaisseur filtre une partie des rayons ultraviolets nocifs du Soleil et les empêche d'atteindre la surface terrestre : elle est donc nécessaire à la vie sur Terre. C'est sa formation, 1,5 milliard d'années après la formation de la Terre, soit il y a 3 milliards d'années, qui a permis le développement de la vie sur notre planète. Il est à noter que les premiers organismes marins sont apparus avant, protégés des rayons ultraviolets par l'eau.

S'il est cependant intéressant de constater que l'atmosphère terrestre a permis l'apparition et le maintien de la vie, en retour, la présence de la vie a fortement altéré la composition de l'atmosphère. À titre d'exemples, la photosynthèse des végétaux a permis à une grande partie du gaz carbonique d'être transformée en oxygène, constituant qui, jusqu'alors, était présent en faible pourcentage. Le mécanisme photosynthétique se poursuivant encore aujourd'hui, l'oxygène a gagné en importance relative et est devenu le deuxième gaz dans l'atmosphère après l'azote. La Figure 2 fournit une idée des proportions relatives des principaux gaz atmosphériques. Il est à noter que le pourcentage de vapeur d'eau étant fortement variable, l'importance des gaz à effet de serre peut fluctuer dans ce diagramme. L'activité humaine contribue aussi à modifier la composition de l'atmosphère en y accroissant, par émission, l'importance de certaines substances (comme le gaz carbonique) et en y injectant de nouvelles (par exemple, les chlorofluorocarbones dits CFC). Certaines activités humaines produisent des gaz dits «à effet de serre» (GES); par ceci, on désigne ceux qui ont la capacité d'absorber partiellement le rayonnement infrarouge émis par la Terre, tout en étant transparent à la lumière visible.

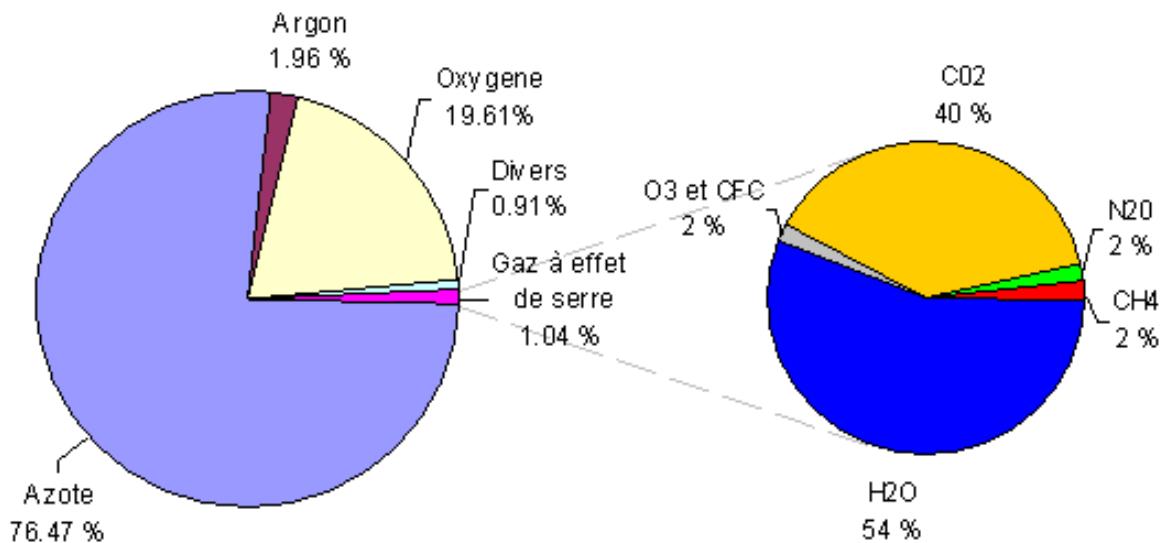


Figure 2 - Importance relative des gaz constituants l'atmosphère terrestre. La répartition des concentrations des différents gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère en 1992 (les proportions n'ont pas beaucoup varié aujourd'hui) est reprise dans la partie droite.
[\[http://la.climatologie.free.fr/rechauffement/rechauffement1.htm\]](http://la.climatologie.free.fr/rechauffement/rechauffement1.htm)

1.2. L'effet de serre

Ce qui assure à un gaz particulier la capacité d'absorber le rayonnement infrarouge est sa structure moléculaire. Ainsi, l'azote et l'oxygène n'absorbent pas le rayonnement infrarouge à cause de leur nature diatomique qui leur dicte une structure moléculaire linéaire. Elles ont peu de possibilités d'oscillation, et par conséquent, un moment dipolaire électrique peu mobile. L'absorption de photons infrarouges n'est pas possible : les molécules diatomiques ne sont pas des gaz à effet de serre.

En revanche, lorsque les molécules sont constituées d'un plus grand nombre d'atomes, leurs possibilités d'oscillation augmentent. Par exemple, une molécule triatomique peut présenter des modes de vibration d'étirement avec moment dipolaire fixe ou mobile, ou des modes de pliage où le moment dipolaire est mobile. Il y aura, dans le cas des molécules triatomiques et polyatomiques, une bande d'absorption associée à chaque longueur d'onde provoquant un mode de vibration (d'étirement ou de pliage) où le moment dipolaire est mobile.

La Figure 3 illustre le spectre d'émission vers l'espace du système Terre - atmosphère (trait continu). Les courbes en pointillés correspondent aux courbes d'émission de corps noirs à différentes températures : les écarts observés par rapport à la courbe d'un corps noir ayant la température de la surface terrestre (entre 280K et 295K) sont l'effet des principales molécules absorbantes de l'atmosphère.

Les gaz atmosphériques qui interviennent dans l'effet de serre sont très minoritaires puisqu'ils constituent environ 1 % de l'atmosphère (revoir la Figure 2).

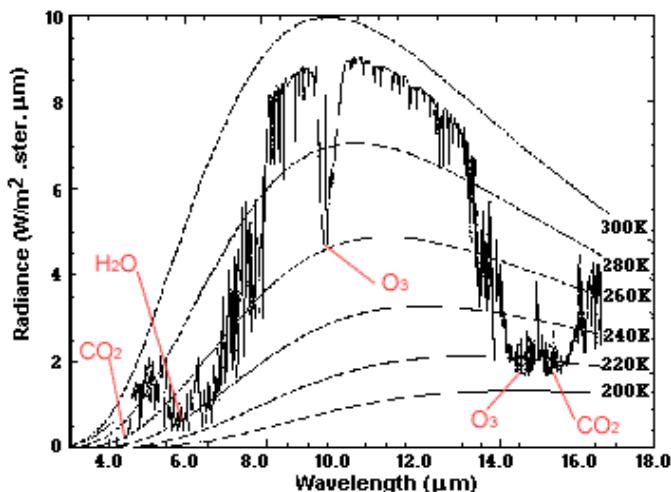


Figure 3 - Mise en évidence des bandes d'absorption infrarouges associées à la vapeur d'eau, au CO_2 et à l'ozone.

[http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/Infosciences/Climats/Rayonnement/Cours/partie2/partie2_2.htm]

Cependant, si le chauffage supplémentaire lié à cet effet de serre n'existe pas, la surface terrestre aurait une température moyenne de -18°C plutôt que de $+15^\circ\text{C}$, rendant notre planète tout à fait inhospitalière. L'effet de serre de notre atmosphère est donc un phénomène bénéfique.

Ce qui est dangereux n'est pas le phénomène lui-même, parfaitement naturel et essentiel à notre existence, mais sa modification rapide du fait de l'homme : alors qu'une partie de ces gaz à effet de serre existait dans l'atmosphère bien avant l'apparition de l'homme, une autre

n'y a été introduite qu'après le début de l'ère industrielle. Comme on le verra plus loin, cette modification est porteuse de graves dangers potentiels qui ne se résument pas uniquement à un changement de température, loin s'en faut.

Principaux gaz à effet de serre

La vapeur d'eau (H_2O)

Le GES à plus grande concentration (et variabilité) dans l'atmosphère est la vapeur d'eau, ce qui explique pourquoi les nuits estivales dans les régions humides sont habituellement plus chaudes : les particules d'eau dans l'air retiennent efficacement la chaleur absorbée pendant la journée. Au contraire, dans le désert du Sahara, où l'air est extrêmement sec, les

températures nocturnes peuvent chuter sous les 0°C. Une grande quantité de vapeur d'eau amplifie donc ce phénomène. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère terrestre n'est pas directement reliée aux activités humaines mais y trouve naturellement sa place, dans le cadre du cycle de l'eau (Figure 4).

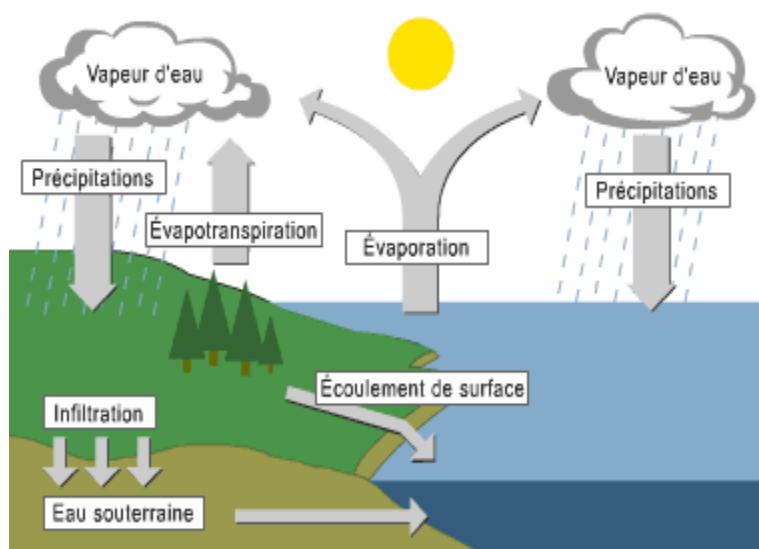


Figure 4 - Le cycle de l'eau
[\[http://www.cfl.scf.rncan.gc.ca/ecosys/dynamic/water_f.htm\]](http://www.cfl.scf.rncan.gc.ca/ecosys/dynamic/water_f.htm)

La Figure 5 fournit l'allure typique de distribution printanière de vapeur d'eau en fonction de l'altitude et de la latitude, mesurée à partir du satellite HALOE (*The Halogen Occultation Experiment*). Les taux de mélange les plus bas (valeurs typiques de moins de 3 ppmv) sont observés au niveau de la tropopause tropicale (niveau de pression de 150 mbars environ) où les masses d'air passant dans la stratosphère

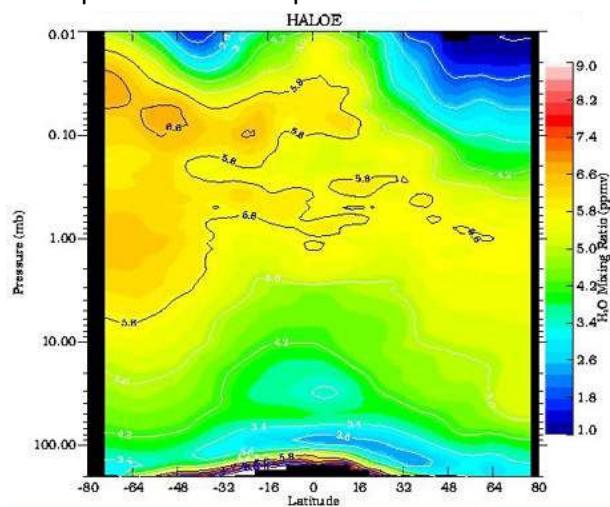


Figure 5 - Distribution typique de vapeur d'eau. Observations moyennées du satellite HALOE, entre mars et avril 1993.

[\[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm\]](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm)

sont froides et sèches, particulièrement pendant l'hiver. Aux latitudes plus élevées, le taux de mélange en vapeur d'eau augmente depuis la basse jusqu'à la moyenne stratosphère, résultat de l'oxydation du CH_4 en H_2O .

Le gaz carbonique (CO_2)

On peut considérer que le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique est le CO_2 , dont la concentration a fortement varié au cours du dernier millénaire (Figure 6). La quantité de CO_2 émise par les humains a créé un déséquilibre dans le cycle naturel du carbone (Figure 7), qui est l'élément essentiel de la vie sur notre planète, de sorte que la concentration de CO_2 dans l'atmosphère a augmenté de 25% par rapport à la teneur préindustrielle. Quoiqu'elle constitue une proportion assez petite de l'atmosphère (moins de 0,1%), cette augmentation est très significative. À travers son histoire, l'homme a contribué de plus en plus aux émissions de ce gaz, depuis la découverte du feu, en passant par le développement de l'agriculture, les feux de forêts accidentels, les brûlis (défrichement par le feu) et avec l'essor récent des activités industrielles. En consommant les réserves de carbone fossile, comme le gaz naturel, le pétrole et le charbon, réserves non renouvelables à l'échelle humaine, nous émettons entre 6 et 8 Giga Tonnes de CO_2 dans l'air chaque année. La déforestation correspond à un autre flux positif de CO_2 vers l'atmosphère. Ces injections anthropiques sont tellement volumineuses que les océans ne peuvent remplir leur rôle d'épurateur dans le cycle naturel du carbone, étant incapables d'absorber tous les excédents de CO_2 de l'atmosphère (Figure 7). Ces surplus continuent donc à s'accumuler à un tel rythme qu'il faudra attendre plusieurs centaines d'années pour qu'ils soient tous enfouis dans les profondeurs des océans, et ce, même si on cesse d'en émettre à cet instant même.

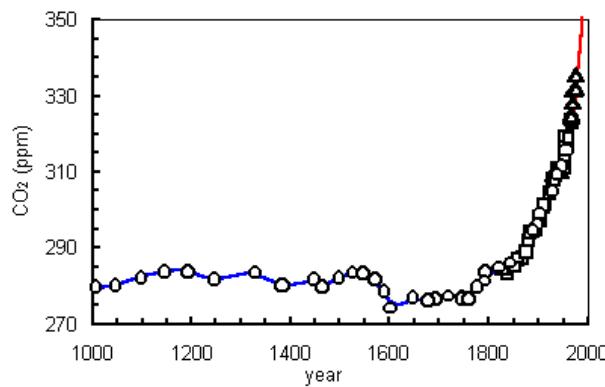


Figure 6 - Evolution du gaz carbonique atmosphérique au cours du dernier millénaire. Données obtenues à partir de carottages antarctiques et de sondages atmosphériques.

[\[http://www.2think.org/keeling_curve.shtml\]](http://www.2think.org/keeling_curve.shtml)

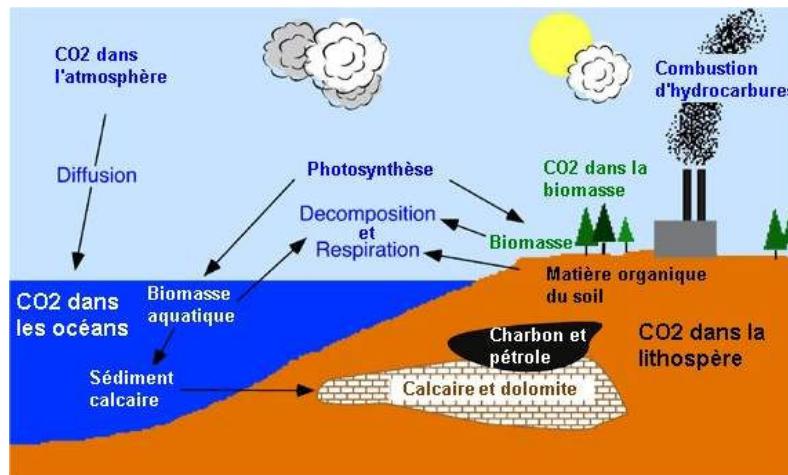


Figure 7 - Représentation schématique des échanges entre les 4 grands réservoirs de CO_2 .

[\[http://membres.lycos.fr/asnieresecologie/co2.html\]](http://membres.lycos.fr/asnieresecologie/co2.html)

Le méthane (CH_4)

Après la vapeur d'eau et le CO_2 , le méthane est le plus abondant des gaz organiques présents en traces dans l'atmosphère, avec un taux de mélange troposphérique moyen d'environ 1740 ppb dans l'Hémisphère Nord et d'environ 1620 ppb dans l'Hémisphère Sud (Dlugokencky *et al.*, 1994 ; Figure 8). Le CH_4 est aussi le GES le plus abondant dans la

troposphère et son effet absorbant pour le rayonnement infrarouge est même 20 fois plus grand que celui d'une molécule de CO_2 : il peut par conséquent contribuer à amplifier considérablement l'effet de serre, d'autant plus que la quantité de CH_4 dans l'atmosphère a presque doublé au cours des deux derniers siècles. L'analyse de l'évolution de la colonne totale de CH_4 mesurée au-dessus de la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (Alpes Suisses) fournit un accroissement de 0.72% pour la période 1987-1988 (Figure 9). Cet accroissement est passé à 0.14% pour la période 1999-2000. L'origine de ce ralentissement reste encore indéterminée. Une explication possible serait l'augmentation de la concentration de OH dans la troposphère. De fait, très réactif, le CH_4

Figure 8 - Distribution typique de méthane. Observations moyennées du satellite HALOE, entre mars et avril 1993. Noter la diminution de concentration stratosphérique, en corrélation avec la Figure 5.

[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm]

joue un rôle important aussi bien dans la chimie troposphérique que stratosphérique : son oxydation par OH dans la troposphère aboutit à la formation de formaldéhyde, de monoxyde de carbone et, dans un environnement suffisamment riche en NO_x , d'ozone. Dans la stratosphère, le méthane constitue un puits pour les atomes de chlore, d'où son importance pour l'ozone stratosphérique. Nous avons aussi déjà mentionné plus haut qu'il constitue une source importante de vapeur d'eau dans la stratosphère. Une partie des émissions de méthane est attribuable aux activités humaines. Provenant essentiellement de la décomposition biochimique des végétaux, il est dégagé lors de la fermentation entérique des animaux herbivores (surtout les ruminants). C'est également le gaz des rizières et des marais. La quantité d'émissions de méthane est donc étroitement liée à la pratique de

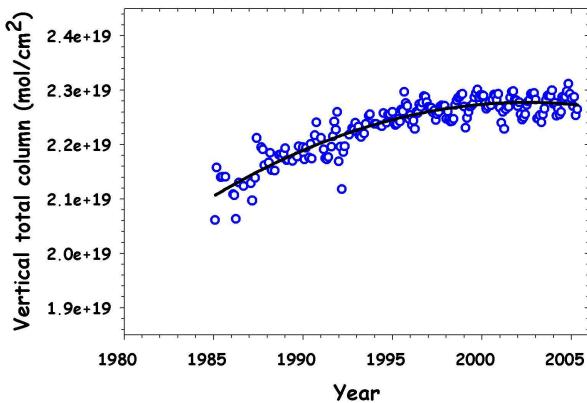
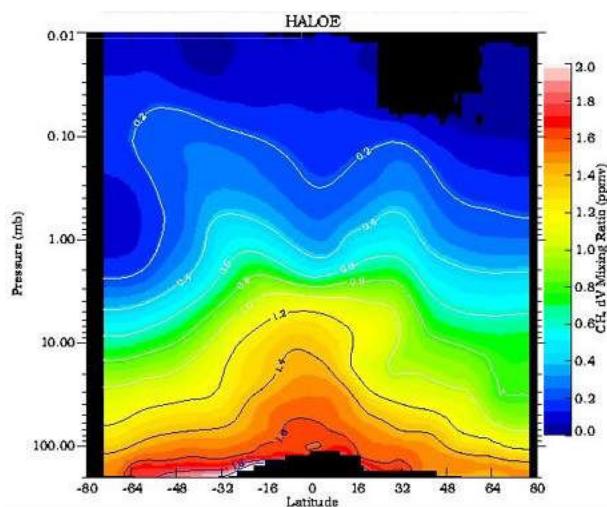


Figure 9 - Evolution de la colonne verticale de CH_4 au-dessus du Jungfraujoch. Le trait noir représente l'ajustement des moyennes mensuelles (cercles bleus) par un polynôme du second ordre.

l'agriculture et, en conséquence, à la croissance de la population. D'importantes quantités de méthane sont également dégagées par l'utilisation de combustibles fossiles et par le brûlage de la biomasse.

Le protoxyde d'azote (N_2O)

La libération d'oxyde d'azote dans l'atmosphère se fait essentiellement de manière naturelle, par les sols et les mers, dans le cadre du cycle de l'azote (Figure 10). Trois processus de base interviennent dans le recyclage de l'azote : la fixation, la nitrification et la dénitrification. La fixation correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux. Elle s'effectue par l'intermédiaire de certaines bactéries qui vivent dans les sols ou dans l'eau. La nitrification transforme les produits de la fixation (NH_4^+ , NH_3) en NO_x (soit NO_2^- et NO_3^-), des nitrites et nitrates. C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée, elle aussi, à des bactéries présentes dans les sols et dans l'eau. Enfin, la dénitrification retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 avec production de CO_2 et de N_2O . Il s'agit d'une réaction de réduction de NO_3^- par l'intermédiaire de bactéries transformant la matière organique. Ce processus naturel du cycle de l'azote ne présenterait pas de réel problème si ce n'est que l'activité humaine contribue à l'augmentation de la dénitrification : les sols, enrichis par l'homme en engrais azotés, produisent davantage de protoxyde d'azote et leur utilisation répandue ne fait que croître la concentration de N_2O dans l'air. Dans une moindre mesure, d'autres sources anthropogéniques de protoxyde d'azote existent (activité industrielle, incendie de la biomasse, etc), même si elles ne sont pas encore quantifiées de manière exacte. C'est au

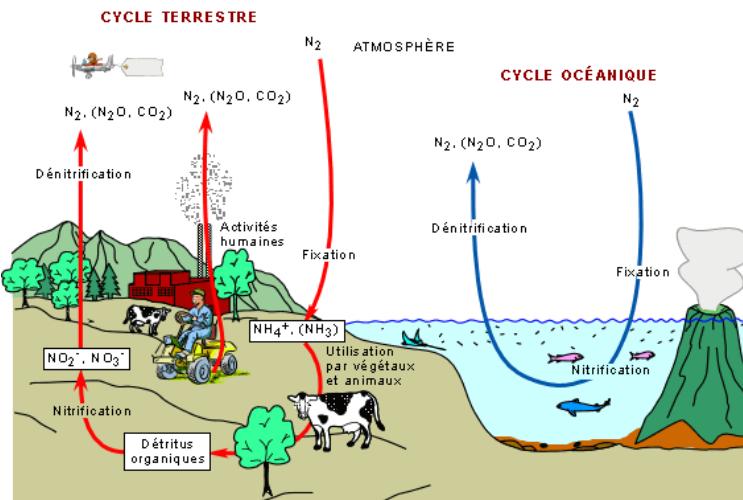


Figure 10 - Le cycle de l'azote et ses 3 processus de base : fixation, nitrification et dénitrification.

[<http://www.gal.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html>]

niveau des tropiques (Figure 11), là où l'exploitation des sols a connu de nombreuses modifications au

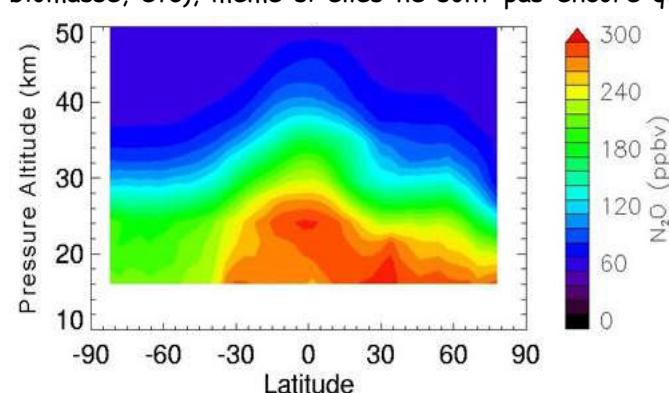


Figure 11 - Distribution typique de N_2O au niveau de la stratosphère. Observations de janvier 1993 du spectromètre CLAES, embarqué à bord du satellite UARS en 1991.

[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm]

cours de ces dernières années, que les sources de N_2O sont les plus importantes. On estime en effet que les terres des zones tempérées libèrent près de la moitié seulement de la charge totale libérée au niveau des tropiques. La contribution océanique réelle reste encore difficile à quantifier. Le N_2O atmosphérique est principalement détruit par photolyse, au niveau de la stratosphère. Sa consommation par certains types de sols constitue un autre puits potentiel, mais dont l'importance est encore méconnue.

L'ozone (O_3)

Alors que l'ozone stratosphérique nous protège des rayons ultraviolets du Soleil, l'ozone troposphérique, bien qu'uniquement présent à l'état de traces, est tout aussi important et ce, à double titre. Radiativement d'abord, ses fortes bandes d'absorption centrées à $9.6 \mu\text{m}$ en font un GES très efficace, particulièrement dans la haute troposphère où les températures sont plus basses. L'ozone troposphérique joue de plus un important rôle de contrôle dans la capacité d'oxydation de notre atmosphère. Sans ozone, des constituants tels que le monoxyde de carbone CO , les hydrocarbures ainsi que la plupart des composés soufrés et azotés s'accumuleraient dans l'atmosphère à des concentrations supérieures à celles observées de nos jours. D'un point de vue environnemental cependant, de trop fortes concentrations d'ozone, au niveau de la surface, ont un effet polluant, de par son effet nocif pour la santé des êtres vivants (problèmes de respiration) et pour les végétaux (entrave au processus de photosynthèse). Ce polluant provient surtout des usines et de l'utilisation d'automobiles. Il est la principale composante du smog, brouillard brunâtre qui flotte au-dessus des grandes villes (comme Athènes ou Mexico par exemple) pendant les journées chaudes et ensoleillées d'été, puisque le soleil procure le rayonnement ultraviolet qui sert de catalyseur à la réaction (Figure 12). La production d'ozone dans la troposphère est le résultat de l'oxydation des composés organiques volatils (COV) - principalement des hydrocarbures (RH) - en présence des oxydes d'azote NO et NO_2 (NO_x). Les oxydes d'azote jouent un rôle dans ce processus.

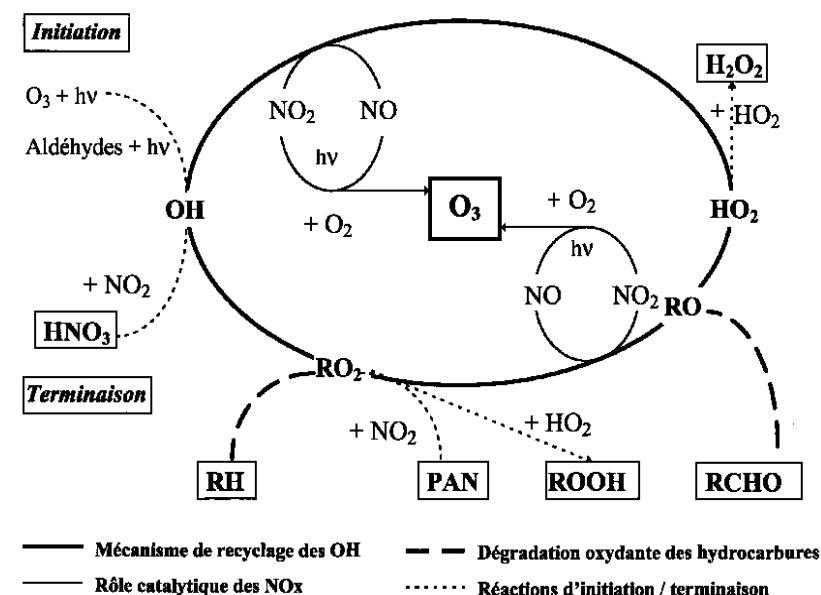


Figure 12 - Mécanisme simplifié de production de l'ozone troposphérique.

[http://www.lisa.univ-paris12.fr/Photox/ozone_cycle04.html]

En effet, selon leurs concentrations, ils conditionnent les rapports de branchement entre réactions compétitives. Ils gouvernent ainsi l'intensité de la production, voire de la destruction, de l'ozone troposphérique. L'évaluation de la production d'ozone dépend donc de notre connaissance de la distribution des composés azotés de l'atmosphère. Les réactions chimiques mises en jeu sont des réactions en chaînes initiées par le radical OH : ce radical est ainsi le réactif clé du processus de production d'ozone. Il est produit par des réactions photochimiques impliquant principalement l'ozone et les aldéhydes (réaction d'initiation). Ce radical OH réagit avec un hydrocarbure (RH) pour conduire à un nouveau radical (RO_2). En présence de NO, ce radical peroxylique va permettre l'oxydation rapide du NO en NO_2 , RO_2 étant quant à lui converti en radical RO. L'évolution de RO conduit à un aldéhyde (RCHO) et au radical HO_2 . Pour terminer le cycle, HO_2 réagit avec NO pour reformer le radical OH initial et une molécule de NO_2 . Au cours de ce cycle, les deux molécules de dioxyde d'azote formées vont rapidement se photolyser en présence d'oxygène pour conduire à deux molécules d'ozone. On constate que lors de ce processus, les hydrocarbures sont dégradés en espèces plus oxydées (aldéhydes). En zone urbaine et périurbaine, milieux riches en NO_x , il ressort que, pour des concentrations en NO_x supérieures à quelques ppb, la régénération du radical OH est quasi-totale. Dans ces conditions, pour chaque tour du cycle, on constate que deux molécules d'ozone sont produites. Le radical OH est recyclé et va pouvoir réagir avec un nouvel hydrocarbure (RH) pour produire deux nouvelles molécules d'ozone et ainsi de suite. Au final, la production d'ozone troposphérique est ainsi fonction notamment du rapport COV/NO_x , de la spéciation des COV (notamment à travers la distinction de leur réaction avec OH), de l'efficacité des sources de radicaux (donc de l'ensoleillement). La Figure 13 reproduit les cartes de distribution globale d'ozone troposphérique pour les 4 saisons de l'année : elles ont été obtenues par différence entre les colonnes d'ozone totale et stratosphérique, observées respectivement depuis l'espace par le spectromètre TOMS (Total Ozone Mapping

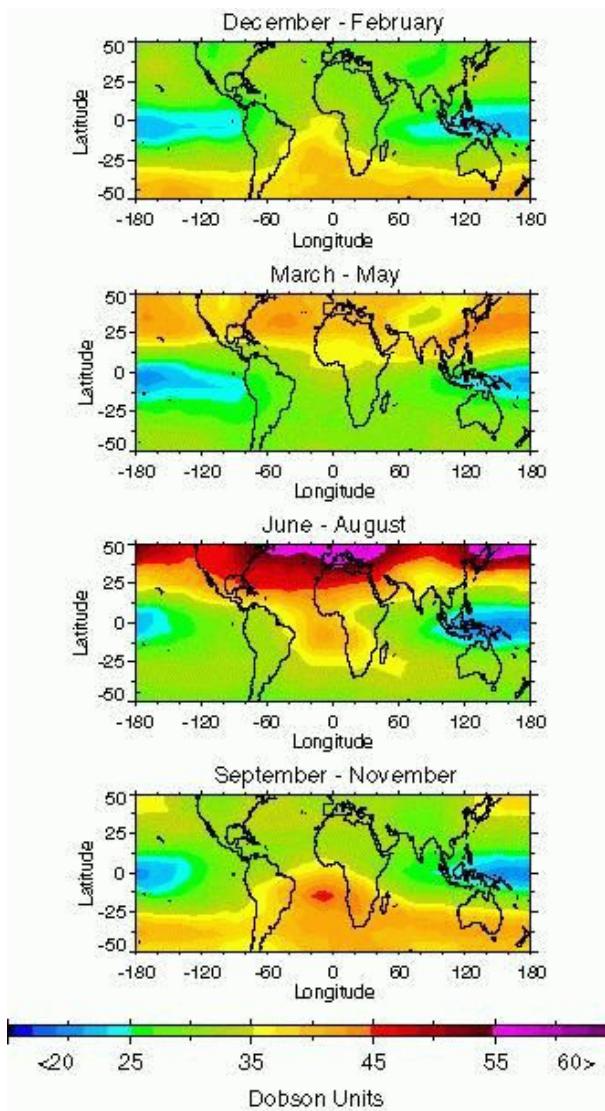


Figure 13 - Distributions saisonnières d'ozone troposphérique, exprimées en unités Dobson (DU) : 100 DU équivalent à une couche d'ozone pur de 1 millimètre d'épaisseur, ramené au niveau de la mer.

[http://www-gte.larc.nasa.gov/trace/tra_fig1.htm]

Spectrometer) et l'instrument par visée au limbe SAGE-II (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II). Comme attendu, les valeurs maximales sont obtenues lors des mois d'été de l'Hémisphère Nord, aux latitudes moyennes, où les émissions industrielles sont les plus abondantes. Plus surprenantes sont les valeurs élevées observées de Septembre à Novembre au-dessus de l'Atlantique, entre l'Afrique et l'Amérique du Sud, et qui forment une bande, centrée sur 30° de latitude Sud, empiétant sur une partie de l'Océan Indien et de l'Océan Pacifique. Elle pourrait résulter d'incendies de la biomasse.

Les halocarbures

Contrairement au CO₂, au CH₄, au N₂O et à l'O₃, la présence d'halocarbures dans l'atmosphère ne remonte qu'au début de l'ère industrielle : ils ont été donc introduits uniquement par l'homme. Les halocarbures (de formule générique de type C_xH_yHal_z où Hal représente un ou plusieurs halogènes) constituent une vaste familles de gaz obtenus en remplaçant, dans une molécule d'hydrocarbure (le propane, le butane, ou encore l'octane, que l'on trouve dans l'essence), de l'hydrogène par un gaz halogène (comme le fluor ou le chlore). Les molécules ainsi obtenues ont deux propriétés principales :

- Absorption importante du rayonnement infrarouge
- Molécules « solides » : elles sont donc chimiquement très stables dans l'atmosphère, et seule la composante « dure » du rayonnement solaire et intersidéral (les ultraviolets et les rayons cosmiques) peut briser les plus résistantes de ces molécules. Comme ces processus sont lents et n'interviennent que loin du sol, ces molécules d'halocarbures ont des durées de vie dans l'atmosphère qui peuvent être très longues, puisqu'il faut attendre qu'elles diffusent dans la stratosphère - donc qu'elles montent haut alors qu'elles sont souvent très lourdes - avant d'être « cassées », ce qui peut prendre plusieurs centaines d'années.

Une sous-famille particulière d'halocarbures, les CFC (pour « chlorofluorocarbures »), comporte de nombreux représentants, qui sont cependant tous bâtis sur le même principe : pour obtenir une molécule de chlorofluorocarbure, on prend une molécule d'hydrocarbure et on y remplace en totalité l'hydrogène par une combinaison de chlore et de fluor. La formule générique d'un CFC est donc C_xCl_yF_z : ils contiennent uniquement du carbone, du fluor et du chlore. Les CFC sont notamment utilisés dans les appareils de réfrigération, pour l'air conditionné, pour la fabrication de récipients en polystyrène, des mousses isolantes ou pour les propulseurs d'aérosols, à cause de leurs propriétés thermodynamiques et leur inertie chimique. En plus d'être des gaz à effet de serre très efficace, les CFC sont également des précurseurs de la destruction de l'ozone stratosphérique. Pour cette raison, on a condamné leur emploi par le protocole de Montréal de 1987 et ses Amendements et Ajustements successifs, et ils ont été remplacés par des hydrofluorocarbones (HFC) ou par des hydrocarbures perfluorés (PFC), gaz à effet de serre réglementés par le protocole de Kyoto dix ans plus tard.

L'hexafluorure de soufre (SF_6)

Un autre gaz industriel que l'on mentionne souvent dans les milieux spécialisés est l'hexafluorure de soufre SF_6 . L'hexafluorure de soufre est un gaz isolant très répandu, non inflammable, non toxique, non corrosif, relativement inerte et peu coûteux. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications techniques, comme dans les équipements électriques par exemple, les doubles vitrages ou les semelles des chaussures de sport. Même s'il n'est pas émis en grande quantité (sa concentration est de l'ordre de quelques ppt), le SF_6 participe de façon très active à l'effet de serre compte tenu de son grand pouvoir absorbant de rayonnement. En outre, sa bonne résistance à la composante « dure » du rayonnement solaire lui confère une très longue durée de vie dans l'atmosphère. Le protocole de Kyoto réglemente par conséquent les émissions industrielles de SF_6 .

Tous les GES mentionnés jusqu'ici ne contribuent pas de la même manière à l'effet de serre puisqu'ils n'ont pas tous les mêmes bandes d'absorption. Pour comparer leur potentiel, on les compare fréquemment au CO_2 , sur une durée de 100 ans, et on calcule leur « pouvoir de réchauffement global » (PRG). Le pouvoir de réchauffement global d'un gaz se définit comme le « forçage radiatif » (c'est à dire la puissance radiative que le gaz à effet de serre renvoie vers le sol), cumulé sur une durée qui est conventionnellement fixée à 100 ans, d'une quantité de gaz donnée. C'est une notion qui permet d'appréhender à la fois sa « puissance instantanée » (le forçage radiatif), découlant de ses raies d'absorption, et sa durée de vie, puisque sur 100 ans, nous ne sommes pas loin de la durée de vie de l'essentiel des gaz à effet de serre. Cette valeur ne se mesure pas dans l'absolu, mais relativement au CO_2 . Le PRG d'un gaz exprime donc « combien de fois plus » (ou « combien de fois moins ») un gaz « engendre un effet de serre sur 100 ans », s'il est émis en même quantité que le CO_2 . Le Tableau 1 reprend le PRG des principaux gaz à effet de serre. On en déduit par exemple que le méthane est un gaz environ 20 fois plus efficace que le CO_2 pour l'effet de serre ; autrement dit, un rejet d'un kilogramme de méthane dans l'atmosphère équivaut à y rejeter 20 kilogrammes de gaz carbonique.

Gaz	PRG relatif/ CO_2 (à 100 ans)	Durée de séjour dans l'atmosphère
CO_2	1	100 ans
CH_4	21	12 ans
N_2O	310	120 ans
Halocarbures	de 140 à 11700 (selon espèce)	plusieurs siècles
SF_6	23900	plusieurs milliers d'années

Tableau 1 - Pouvoir de réchauffement global et durée de séjour dans l'atmosphère des principaux gaz à effet de serre (selon l'*Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, 2001 [<http://www.ipcc.ch>])

Il est cependant important de savoir qu'il existe des « zones de recouvrement » entre les différents gaz à effet de serre : plusieurs d'entre eux absorbent les mêmes longueurs d'onde, ce qui fait que l'effet d'un supplément d'un des gaz n'est pas indépendant de la proportion des autres gaz déjà présents dans l'atmosphère. Le PRG est donc une manière

simplifiée de représenter les choses : si l'on voulait être exact, chaque PRG serait une fonction non seulement de la capacité d'absorption propre de chaque gaz et de sa durée de vie dans l'atmosphère, mais aussi de la concentration des autres gaz déjà présents.

Une fois dans l'atmosphère, les GES n'y restent pas éternellement. Ils peuvent être éliminés de l'atmosphère soit par suite d'un phénomène physique (telle que la pluie), par suite d'un phénomène chimique (réaction avec d'autres espèces atmosphériques, passage au sein d'un autre réservoir), soit enfin par suite d'un phénomène radiatif (photodissociation). Mis à part la vapeur d'eau, qui s'évacue en quelques jours, les gaz à effet de serre mettent très longtemps à s'en aller de l'atmosphère. Il n'est pas encore possible de savoir avec précision combien de temps est nécessaire, d'autant plus que les phénomènes qui déterminent leur destination dépendent de toutes les activités de la biosphère en général et aussi des activités humaines. On a malgré tout une estimation de la durée de séjour, c'est à dire du temps qui est nécessaire à ce que le gaz disparaisse de l'atmosphère. Le Tableau 1 fournit une idée de la durée de séjour dans l'atmosphère des principaux GES. Il est important de noter que les valeurs présentes dans le Tableau 1 sont issues de mesures et de calculs effectués sur base d'une atmosphère actuelle et qu'elles sont donc susceptibles d'évoluer, en même temps que les interrelations générales du climat.

Il est évident qu'un renforcement de l'effet de serre, et donc une variation du climat, surtout si elle est trop brusque, aura un grand nombre de répercussions sur la planète et ceux qui l'habitent. L'IPCC (<http://www.ipcc.ch>) a fait plusieurs simulations pour essayer de prévoir l'impact d'un réchauffement planétaire pendant le siècle en cours, en supposant que les concentrations de GES doubleraient. Les simulations indiquent une augmentation de la température moyenne allant d'environ de 2 à 6°C. Déjà à l'heure actuelle, des changements dans le climat et dans notre environnement sont observés. Tout d'abord, la hausse de la température générale de la Terre cause la fonte des glaciers et une disparition rapide des surfaces recouvertes de neige ou de glace, provoquant ainsi une augmentation du niveau de la mer. Ces fontes se produisent à une vitesse alarmante dans les régions polaires, le Groenland et les glaciers continentaux (comme dans les Alpes et dans l'Himalaya par exemple). D'autre part, le réchauffement des océans cause une dilatation thermique (une eau chaude est plus volumineuse qu'une eau froide). L'augmentation du niveau de la mer est donc à la fois le résultat de la dilatation thermique et des échanges avec les réservoirs d'eau de surface. En fait, on évalue que près de la moitié de l'élévation a été causée par la dilatation des eaux de la couche supérieure de l'océan reliée à leur réchauffement. On estime que le niveau est monté d'environ 20 cm au XX^{ème} siècle, et si nous continuons à émettre autant de gaz à effet de serre, il pourrait monter de presque un mètre pendant le XXI^{ème} siècle, inondant certaines zones côtières.

Tous les écosystèmes seront également affectés par ces changements climatiques. Si une région se réchauffe, les espèces qui l'habitent devront soit migrer dans des zones plus favorables, soit s'adapter. Celles qui ne réussiront pas disparaîtront. Des écosystèmes pourraient même complètement disparaître, remplacés par d'autres mieux adaptés aux nouvelles conditions du milieu, conséquence d'un déplacement général des espèces végétales et animales des basses vers les hautes latitudes.

Pour l'espèce humaine, le réchauffement de la planète s'avère une menace pour la santé, surtout pour les groupes les plus vulnérables que forment les personnes âgées, les jeunes enfants, les nourrissons et les malades chroniques. On doit ainsi s'attendre à voir diminuer le taux de mortalité pendant les saisons froides, et augmenter pendant les saisons chaudes. Des températures plus élevées permettront par ailleurs à certaines maladies infectieuses et parasitaires de s'étendre. Par exemple, le paludisme, maladie potentiellement mortelle dont le vecteur est un moustique, limitée actuellement aux régions tropicales, pourrait s'introduire dans les latitudes moyennes. On peut penser à de nombreux autres problèmes de santé qui pourraient découler d'un réchauffement planétaire : coups de chaleur, cancers de la peau, déshydratation, etc. Alors que la plupart des régions du globe connaîtront une augmentation de la température, il est également possible que quelques-unes se refroidissent. Puisque des facteurs comme le niveau des mers et les vents varieront, il se peut que l'efficacité de certains courants marins chauds, tel le «Gulf Stream» qui adoucit les températures en Europe, soit en effet ralentie. A une échelle plus globale, c'est tout le système de circulation des masses d'eau océaniques qui pourrait se trouver perturbé.

La variation de la quantité de précipitations affectant la surface dépend également de la localisation géographique : elles augmenteront surtout aux moyennes et hautes latitudes, tandis que les latitudes plus proches de l'équateur verront leur quantité de précipitations diminuer. On peut deviner que pour des pays en voie de développement en Afrique, au Moyen-Orient et en Amérique Latine, une diminution des réserves d'eau serait catastrophique, la pratique de l'agriculture et de l'élevage devenant plus difficile.

Enfin, des phénomènes extrêmes et des anomalies climatiques deviendraient plus fréquents dans les zones habitées : on ne parle pas d'une multiplication de ces événements désastreux, comme les sécheresses, les ouragans et les inondations, mais plutôt d'un déplacement des zones où ils sont susceptibles de se produire. En réalité, quelques catastrophes naturelles, telles que les ravages causés par *El Niño* en 1997-1998 en Amérique du Sud et en Afrique ou les canicules en Europe au cours de l'été 2003, nous on déjà frappés. L'IPCC identifie ces événements comme des signes avant-coureurs des intensifications de catastrophes naturelles à l'échelle mondiale.

De nombreux pays ont commencé à prendre les mesures requises afin de stabiliser ou de diminuer leurs émissions de GES. Dans les années 1990, lorsque la communauté internationale a pris conscience des dangers reliés à l'augmentation de l'effet de serre, une première initiative a été prise : l'adoption en 1992 de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC). Dès 1994, cet accord «obligeait tous les signataires de mettre en place des programmes nationaux de réduction des émissions de GES, de soumettre des rapports périodiques sur leurs actions en la matière et, pour les pays industrialisés, de stabiliser leurs émissions aux niveaux de 1990».

Une nouvelle étape a été franchie le 11 décembre 1997 avec l'adoption du Protocole de Kyoto dans le cadre de la CCNUCC. L'objectif de cet accord est de lutter contre les changements climatiques par une action internationale de réduction des émissions de gaz à effet de serre qui causent le réchauffement planétaire. Six gaz sont visés par le Protocole : le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, les hydrofluorocarbones, les hydrocarbures

perfluorés et l'hexafluorure de soufre. Cette convention commande aux pays industrialisés, responsables de 60% des émissions mondiales de gaz à effet de serre, de réduire leurs émissions d'un minimum de 5% par rapport au niveau de 1990 pendant une première période s'étendant de 2008 à 2012. Pour chaque pays, des engagements particuliers ont été établis : par exemple, le Canada s'est engagé à diminuer de 6% ses émissions. Notons que l'on n'a pas imposé de telles limites aux pays en voie de développement, car ils n'ont ni la capacité financière, ni institutionnelle de les réduire, et, de toute manière, ce sont les pays industrialisés qui sont responsables actuellement de la plus grande partie des émissions (Figure 14).

Afin d'aider ces pays à atteindre leurs objectifs, le Protocole de Kyoto instaure trois mécanismes de flexibilité : l'échange de droits d'émission, de la mise en œuvre conjointe et du mécanisme de développement propre. Ceux-ci leur permettent d'échanger entre eux des droits d'émissions et d'obtenir des crédits supplémentaires en mettant en œuvre des projets de réduction des émissions à l'étranger.

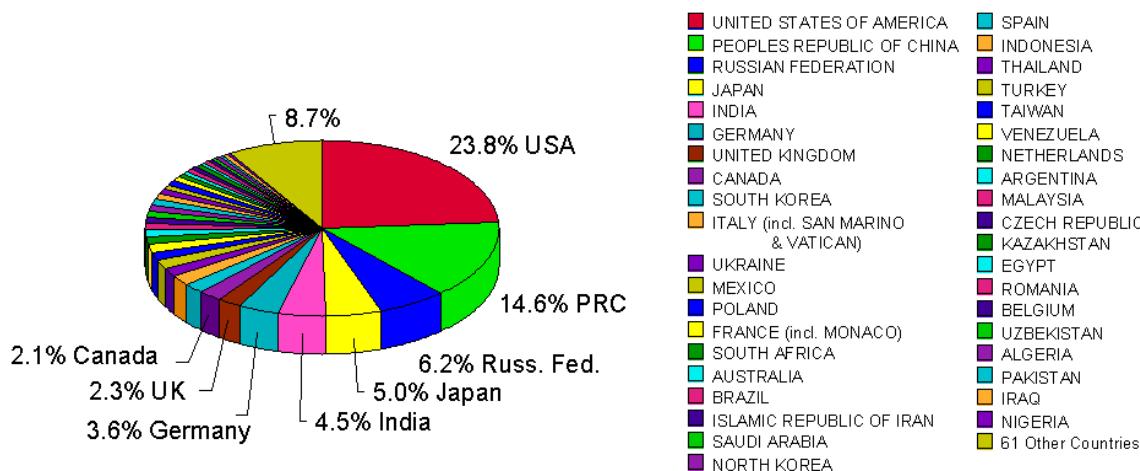


Figure 14 - Production totale et par pays de CO₂ fossile en 1997 (source : *Carbon Dioxide Information Analysis Center*, [<http://cdiac.esd.ornl.gov>]).

Pour que ces mesures entrent en vigueur, il fallait les signatures de 55 pays, émettant 55% des gaz à effet de serre de toute la planète. Malheureusement, les intérêts économiques prennent le dessus sur les problèmes environnementaux : en 2001, le président des Etats-Unis George W. Bush, pays qui produit à lui seul le quart des gaz à effet de serre, a refusé de ratifier le Protocole de Kyoto. Après ce refus, les 119 pays qui avaient donné leur approbation ne constituaient ensemble que 44,2%. Il ne restait qu'une seule chance : la Russie, responsable de 17,4% des émissions totales. Le 5 novembre 2004, le président russe Vladimir Poutine ratifiait le Protocole de Kyoto, donnant ainsi de l'espoir quant à la réussite de ce projet, qui est officiellement entré en vigueur le 16 février 2005. L'ensemble des conventions et des pays signataires au Protocole de Kyoto sont disponibles sur le site de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (<http://unfccc.int>).

1.3. L'ozone stratosphérique

L'ozone est un gaz naturellement présent dans notre atmosphère. Environ 10% de l'ozone atmosphérique se trouve dans la troposphère tandis que les 90% restants résident dans la stratosphère, entre le sommet de la troposphère et environ 50 kilomètres d'altitude, pour former ce qu'on appelle plus communément la couche d'ozone. Pour fixer les idées, le taux de mélange en volume d'ozone est de l'ordre de 100 à 500 ppbv au niveau de la tropopause, atteint 3 ppmv à 20 kilomètres d'altitude, est maximum à environ 35 kilomètres

d'altitude (8-10 ppmv) pour redescendre à 2 ppmv au delà de la stratopause (Figure 15). Bien que ses taux de mélange volumique en ozone soient faibles, l'ozone s'avère vital dans le contexte du maintien de la vie sur Terre. En effet, il absorbe les radiations ultraviolettes nocives pour les êtres vivants (les UV-B, de 280 à 315 nm), susceptibles par exemple d'endommager l'ADN des cellules vivantes, de freiner

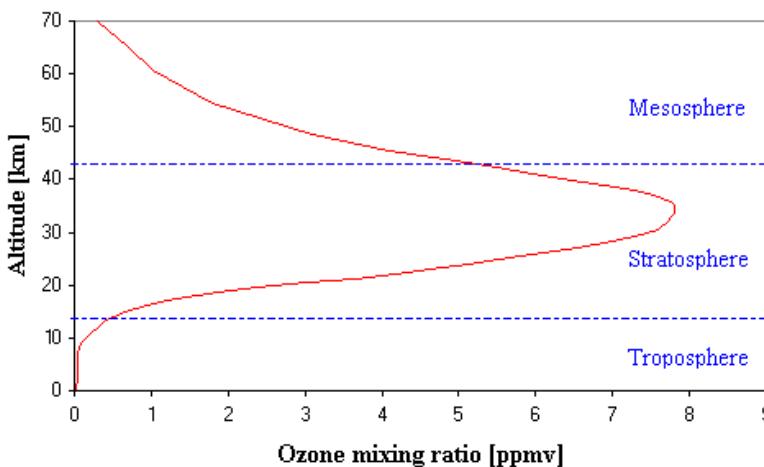


Figure 15 - Profil typique de distribution verticale d'ozone
[\[http://www.ph.qmw.ac.uk/astroweb/atmosphere/ozone.html\]](http://www.ph.qmw.ac.uk/astroweb/atmosphere/ozone.html)

la croissance des plantes, d'entraîner des cancers de la peau, d'endommager la cornée et la lentille de l'œil (cataracte), ou encore d'affecter notre système immunitaire. L'absorption des UV-B par l'ozone est source de chaleur dans la stratosphère, lui conférant une stabilité thermique. Par conséquent, l'ozone joue également un rôle clé dans le contrôle de la structure thermique du système atmosphérique.

Dès le début des années 70, les premières hypothèses d'une destruction de l'ozone stratosphérique par les activités humaines (et en particulier, par les vols aériens supersoniques, importante source de composants azotés) furent mises en évidence (Crutzen, 1970 et Johnston, 1971). Ces publications furent à la base de bon nombre de programmes de recherche internationaux visant à mieux comprendre les interactions chimique, physique et dynamique siégeant dans la stratosphère (Climatic Impact Assessment Program, 1975) : mesures en laboratoire de vitesse de réactions chimique et de photolyse, détermination des concentrations d'ozone stratosphérique à partir de stations au sol, de ballons sondes, de fusées, d'avions ou de satellites, développement de modèles chimique et dynamique. Au cours des 10 années qui ont suivi, la majorité des connaissances relatives à la chimie de l'ozone étaient basées sur les processus gazeux en phase homogène. En 1985, une équipe de scientifiques britanniques, dirigée par Joseph Farman, publie leurs résultats concernant l'alarmante diminution de la colonne totale d'ozone au-dessus de l'Antarctique au cours du printemps austral (Farman *et al*, 1985). Il s'agit de la première mise en évidence du phénomène «trou d'ozone» (Figure 16). Les processus responsables de cette diminution sont

désormais parfaitement connus et relèvent de la chimie hétérogène, longtemps ignorée par les scientifiques des processus liés à la destruction de l'ozone stratosphérique. Ceux-ci sont décrits par exemple dans Solomon (1999) : l'hiver, la formation du vortex polaire Antarctique conduit à l'isolement de la stratosphère polaire de l'hémisphère Sud. D'autre part, la circulation générale transporte, depuis les tropiques vers les régions polaires, de l'air riche en ozone et en autres composés atmosphériques impliqués dans les cycles catalytiques de destruction de l'ozone (voir plus loin). Lorsque la température descend sous une certaine limite (de l'ordre de -80°C), se forment des PSC's (*Polar Stratospheric Clouds*), des nuages qui sont le siège de réactions catalytiques hétérogènes, conduisant à la formation d'un réservoir d'espèces chlorées (Cl_2 et HOCl). Lorsque la lumière du jour apparaît (à la fin de la nuit polaire, au printemps austral), ces molécules chlorées sont photodissociées et peuvent former du ClO qui participe, par cycle catalytique, à la destruction de l'ozone. Cette destruction est loin d'être négligeable puisqu'elle peut entraîner une diminution de près de 50% de la colonne d'ozone. En particulier, un cycle catalytique impliquant la formation du dimère $\text{ClO} (\text{Cl}_2\text{O}_2)$ est reconnu comme responsable de 75% de la destruction de l'ozone dans le trou d'ozone.

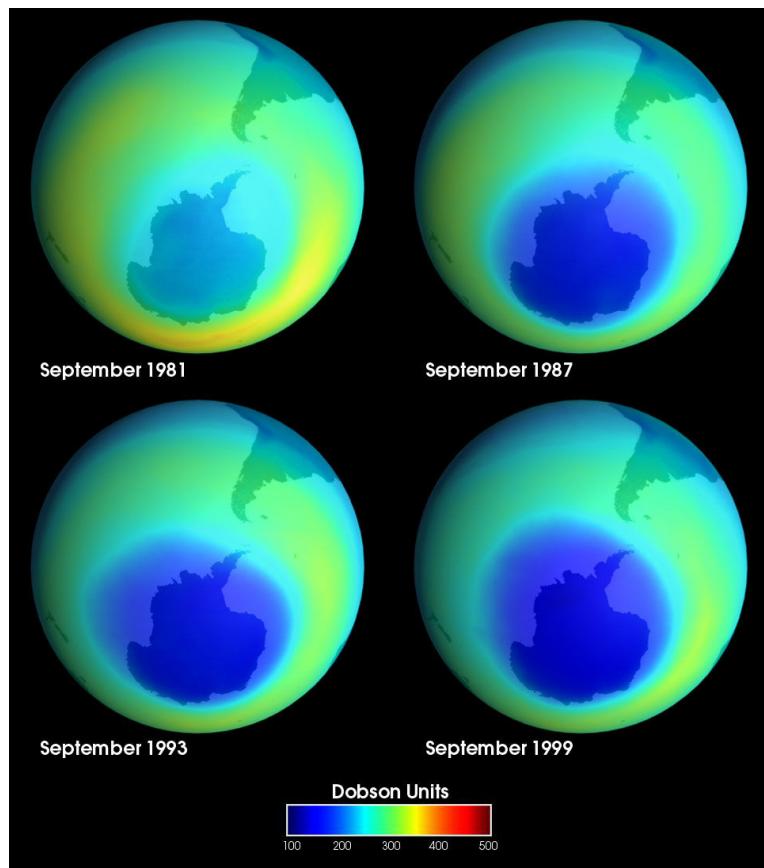


Figure 16 - Evolution du trou d'ozone antarctique depuis le début des années 80 jusqu'à la fin des années 90, à partir des observations obtenues par le spectromètre TOMS. [\[http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/Images/ozone_hole.jpg\]](http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/Images/ozone_hole.jpg)

La colonne totale d'ozone n'est pas uniforme à la surface du globe mais varie fortement avec la latitude et la période de l'année (Figure 17). Ces variations sont dues à la combinaison de la circulation atmosphérique et des processus de production et de destruction de l'ozone (voir plus loin). Les valeurs les plus hautes sont observées aux moyennes et hautes latitudes : cela est une conséquence de la circulation atmosphérique, particulièrement active au début du printemps et en hiver, et qui déplace des masses d'air tropicales riches en ozone vers les pôles. Les valeurs les plus basses sont par conséquent observées au niveau des tropiques, quelle que soit la période de l'année. Les régions polaires voient leur quantité d'ozone

diminuer en hiver et au printemps, lorsque l'ozone est détruit, par voie catalytique, essentiellement par des espèces chlorées et bromées.

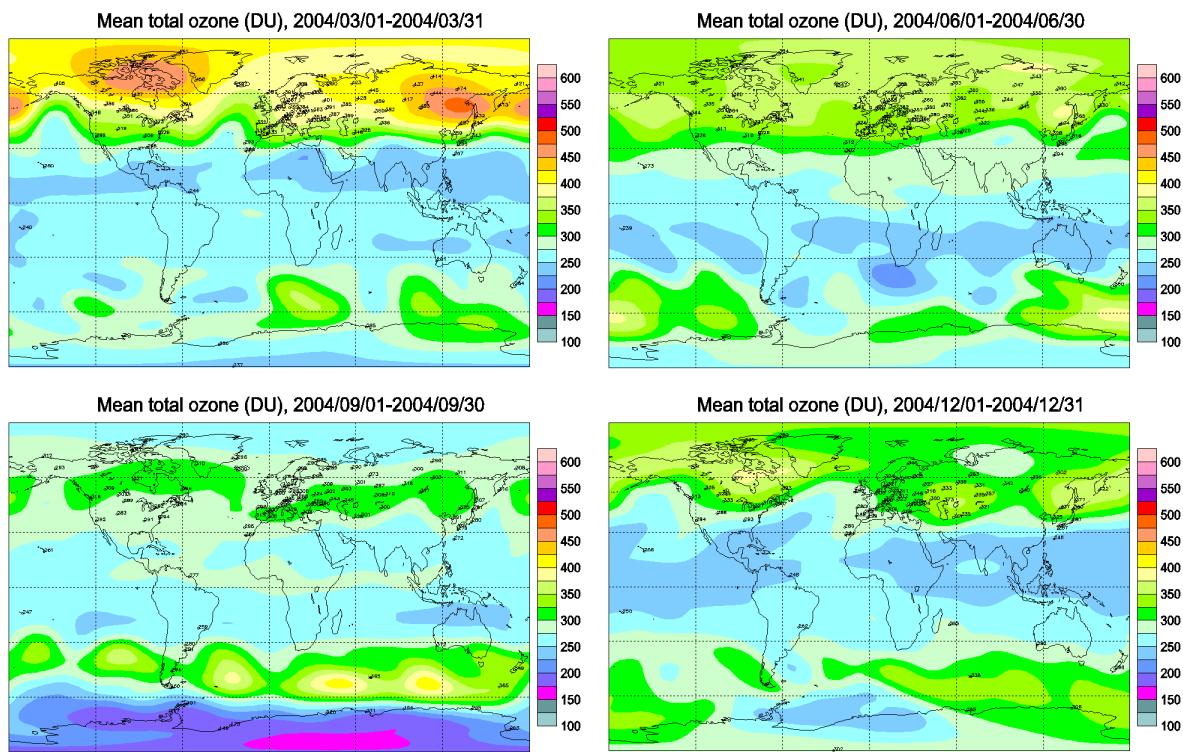


Figure 17 – Colonne totale d'ozone (en DU) en fonction de la latitude. Observations mensuelles moyennes de 2004 obtenues à partir de stations de sondage au sol (sites numérotés sur les cartes) faisant partie du Centre Mondial des données sur l'Ozone et le Rayonnement Ultraviolet (*WOUDC* - <http://www.woudc.org>). Noter l'apparition du trou d'ozone au-dessus du continent Antarctique lors du printemps austral. [<http://es-ee.tor.ec.gc.ca/cgi-bin/selectMap>]

Le premier à proposer une théorie photochimique expliquant la présence d'ozone dans la stratosphère fut le britannique Sydney Chapman en 1930 (Chapman, 1930). D'après son mécanisme, l'ozone est formé par photodissociation de l'oxygène par les radiations UV

solaires ($\lambda < 242\text{nm}$), suivie d'une réaction à trois corps faisant intervenir une molécule M (souvent O_2 ou N_2) (Figure 18). L'ozone stratosphérique est détruit naturellement par photolyse pour former de l'oxygène atomique qui, à son tour, peut réagir avec O_3 pour créer de l' O_2 et continuer d'alimenter le cycle. Bien que très simpliste, cette théorie, conjointement avec les processus de circulation atmosphérique, permet cependant d'expliquer les caractéristiques principales de la distribution latitudinale de l'ozone, comme présentée à la Fig. 17. L'intensité solaire étant maximale aux tropiques, on

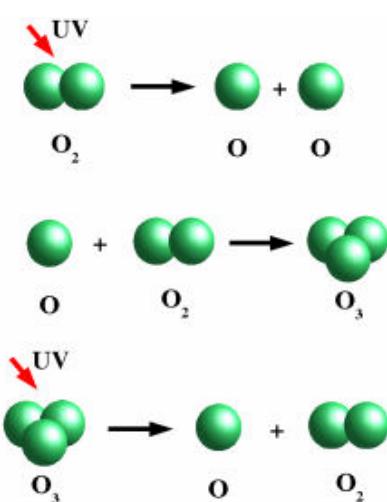
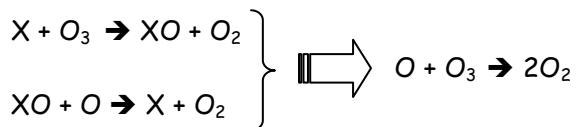


Figure 18 – Réactions de production et de destruction de l'ozone stratosphérique, selon le mécanisme de Chapman.
[<http://www.meteo.be/ozon/ozone/general.php>]

comprend maintenant aisément pourquoi la production maximale d'ozone a lieu dans la stratosphère tropicale. Le mécanisme de Chapman conduit cependant à une surestimation de la colonne totale d'ozone de presque un facteur 2 : la chimie de l'ozone stratosphérique est de fait plus compliquée et fait intervenir en réalité de nombreux autres composants atmosphériques très actifs dans les processus de destruction. Les réactions responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique sont appelées *réactions catalytiques* car elles ont pour effet d'accélérer la destruction de l'ozone selon le mécanisme général :



Ces réactions font intervenir un catalyseur X dont la concentration peut être inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de l'ozone. De telles réactions, qui nécessitent la présence d'oxygène à l'état atomique, ont lieu à des altitudes de l'ordre de 30 kilomètres et plus. En deçà, l'ozone est détruit via d'autres cycles ne faisant pas intervenir l'oxygène atomique et dont le bilan conduit aussi généralement à la conversion de deux molécules d'ozone en trois molécules d'oxygène. La présence du catalyseur X dans la stratosphère résulte de l'émission anthropogénique ou naturelle de composants en trace. Ces composants, ne pouvant réagir que difficilement dans la troposphère, diffusent dans la stratosphère où, après photodissociation, ils réagissent par voie catalytique pour détruire l'ozone.

Les cycles catalytiques détruisant l'ozone en phase gazeuse font intervenir l'hydrogène (Bates et Nicolet, 1950), l'oxyde d'azote (Crutzen, 1970, 1971), le brome ou encore le chlore (Stolarski et Cicerone, 1974). En 1974, Molina et Rowland (Molina et Rowland, 1974) ont mis en évidence l'importance des CFC comme substances potentiellement destructrices d'ozone. Emis par l'homme au niveau de la surface, ils participent activement au processus de destruction de la couche d'ozone selon un schéma qui comprend plusieurs étapes (Figure 19) : leur longue durée de vie que leur confère leur inertie chimique permet d'abord

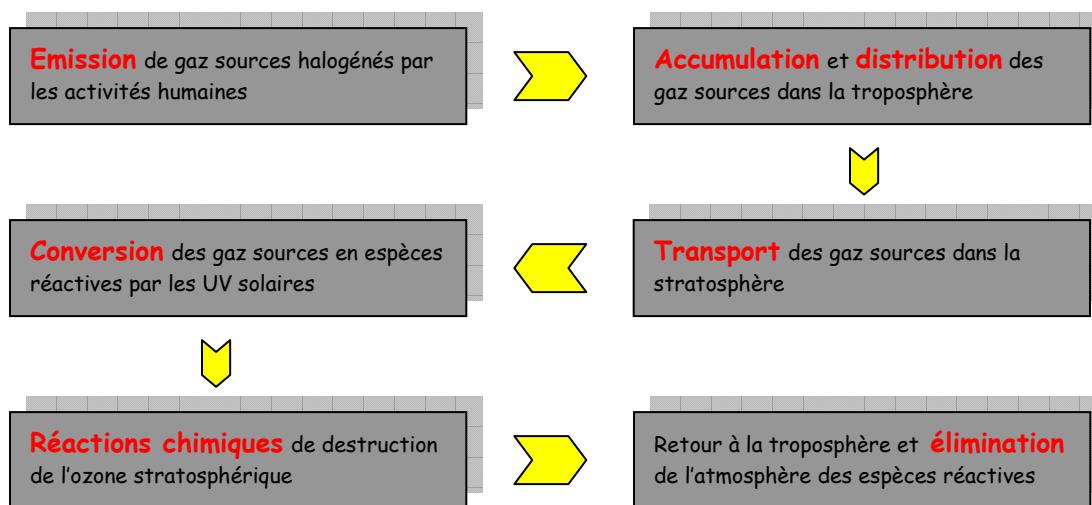


Figure 19 - Résumé des principales étapes intervenant dans la destruction de l'ozone stratosphérique par les CFC.

aux CFC de s'accumuler et de se mélanger de façon homogène aux masses d'air troposphériques. Seule une faible fraction est dissoute dans les eaux océaniques, tandis que la majeure partie passe dans la stratosphère par diffusion. Dans la stratosphère, une partie

des CFC est détruite par le rayonnement solaire ultraviolet et libère des atomes de chlore et de fluor. Les atomes de chlore ainsi libérés sont convertis en HCl et ClONO₂ qui constituent les deux principaux réservoirs chimiquement inactifs du chlore stratosphérique (Mahieu, 2002). Ces molécules peuvent malgré tout être converties par photodissociation en espèces chimiquement actives.

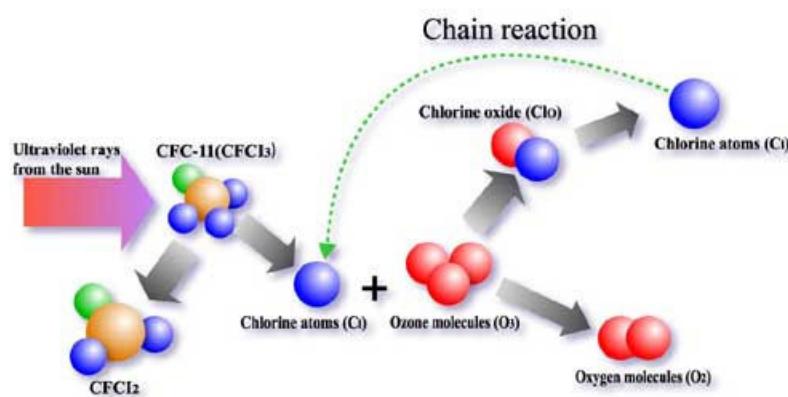


Figure 20 - Réaction catalytique de destruction de l'ozone stratosphérique par le chlore. L'atome de chlore libéré en fin de réaction permet d'entretenir le cycle.

[http://www.ntt.co.jp/kankyo/e/2001report/detail/detail_281.html]

actives et destructrices d'ozone, telles que Cl et ClO (Figure 20). On trouvera un bilan du chlore aux latitudes moyennes établi à partir des observations du spectromètre ATMOS (*Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment*) en novembre 1994 dans Zander et al., 1996. Les processus liés au fluor seront abordés plus en détails au chapitre suivant. Après quelques années, les masses d'air stratosphériques retournent dans la troposphère, emportant avec elles les espèces actives. Ces dernières seront finalement évacuées par la pluie ou d'autres types de précipitations vers la surface, mettant un terme au cycle de destruction d'ozone par les CFC. La durée moyenne d'un tel cycle est de 5 ans.

En plus des CFC, le tétrachlorure de carbone (CCl₄) et le chloroforme de méthyle (CH₃CCl₃) sont les principales sources de chlore d'origine anthropique qui détruisent l'ozone stratosphérique. Tous ces composés sont utilisés dans bon nombre d'applications industrielles telles que les réfrigérants, les systèmes de conditionnement d'air, les propulseurs d'aérosols, le nettoyage de composants métalliques et électroniques. Les HCFC (pour «hydrochlorofluorocarbones») ont été progressivement introduits comme produits de substitution aux principaux CFC, comme le CFC-12 par exemple. Chimiquement parlant, les HCFC contiennent moins de chlore que les CFC et sont par conséquent moins nocifs que ces derniers pour la couche d'ozone. Une autre catégorie de gaz sources halogénés regroupe les composants bromés, dont les plus importants sont les halons et le bromure de méthyle (CH₃Br). Les halons sont des hydrocarbures halogénés qui ont initialement été développés pour les extincteurs d'incendie. Leur champ d'application s'est ensuite étendu à la protection des gros ordinateurs, à l'équipement militaire ou encore à la motorisation des avions de ligne. Les plus utilisés sont le Halon-1211 et le Halon-1301. Le bromure de méthyle est quant à lui surtout utilisé comme fumigène agricole. Tout comme le chlorure de méthyle (CH₃Cl), le bromure de méthyle est également produit naturellement, par les écosystèmes terrestres et océaniques. Ces émissions naturelles représentent respectivement 16 % et de 27 à 42 % de la charge totale de chlore et de brome présente au niveau de la stratosphère

(Fahay, 2003). D'autres espèces bromées à très faible durée de vie (comme le bromoforme CHBr₃ par exemple) sont également libérées dans l'atmosphère par les océans. On estime à environ 15% leur contribution à la quantité totale de brome stratosphérique.

Gaz source	Formule chimique	Durée de vie (années)	Emission totale en 2000 (Giga grammes/an)	Potentiel de destruction d'ozone	Origine ^a
Espèces chlorées					
CFC-12	CCl ₂ F ₂	100	130 - 160	1	A
CFC-113	CCl ₂ FCClF ₂	85	10 - 25	1	A
CFC-11	CCl ₃ F	45	70 - 110	1	A
Thétrachlorure de carbone	CCl ₄	26	70 - 90	0.73	A
HCFC (ex.:HCFC-22)	(CHClF ₂)	1 - 26	340 - 370	0.02 - 0.12	A
Chloroforme de méthyle	CH ₃ CCl ₃	5	~ 20	0.12	A
Chlorure de méthyle	CH ₃ Cl	1.3	3000 - 4000	0.02	N
Espèces bromées					
Halon-1301	CBrF ₃	65	~3	12	A
Halon-1211	CBrClF ₂	16	~10	6	A
Bromure de méthyle	CH ₃ Br	0.7	160 - 200	0.38	A + N
Autres espèces (ex.:bromoforme)	(CHBr ₃)	Moins de 1	b	b	N

^a A = anthropogénique, N = naturelle

^b pas de valeur estimée

Tableau 2 - Durées de vie, émissions, potentiels de destruction d'ozone et origines des principaux gaz sources halogénés destructeurs de l'ozone stratosphérique (Fahay, 2003).

Après émission, les gaz sources sont soit évacués de l'atmosphère (par précipitation), soit subissent une conversion chimique. La durée moyenne passée par une espèce donnée au sein d'un réservoir (atmosphérique en l'occurrence) est appelée sa durée de vie (ou temps de séjour). Si M représente la masse du réservoir et S son taux total d'élimination, la durée de vie atmosphérique est fournie par $T = \frac{M}{S}$. Pour les espèces chlorées et bromées, ces durées

de vie peuvent varier de moins d'une année à 100 ans (Tableau 2). Les gaz avec les plus petites durées de vie sont détruits de manière significative dans la troposphère et seule une faible fraction de ceux-ci atteint la stratosphère et contribue à la destruction de la couche d'ozone. On compare les substances destructrices d'ozone en introduisant la notion de *Potentiel de Destruction d'Ozone* (PDO). Le PDO d'un gaz est calculé relativement à celui du CFC-11, qui est défini à 1. C'est un indicateur qui caractérise la menace virtuelle que représente une substance donnée pour l'ozone stratosphérique : un gaz à PDO élevé aura un important potentiel de destruction d'ozone tout au long de sa durée de vie dans

l'atmosphère. Le Tableau 2 fournit le PDO des principaux gaz sources halogénés. Les halons 1211 et 1301 ont un PDO nettement supérieur à celui des autres gaz ; cela s'explique par le fait qu'un atome de brome impliqué dans un cycle catalytique s'avère être environ 45 fois plus efficace à détruire l'ozone qu'un atome de chlore. Les gaz à faible PDO ont en général une durée de vie assez faible (revoir le Tableau 2). Les HCFC, produits de substitution aux CFC, ont un PDO qui représente environ 1 à 15% de celui des principaux CFC; cela s'explique notamment par le fait que ces substances sont déjà partiellement détruites dans la troposphère, avant d'atteindre la stratosphère.

Le Protocole de Montréal a été le premier traité visant à protéger l'atmosphère contre les effets des activités humaines. Ce protocole et son élaboration se démarquent par plusieurs traits particuliers. Historiquement, c'est en 1977 que le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a mis sur pied le Comité de coordination de la couche d'ozone et que le conseil directeur du PNUE a adopté le Plan d'action mondiale concernant la couche d'ozone. A la fin des années septante et au début des années quatre-vingt, certains gouvernements nationaux, notamment ceux des États-Unis, du Canada et de pays scandinaves, ont interdit l'utilisation des CFC comme propulseurs d'aérosol pour des usages non essentiels, comme par exemple les déodorants, les laques et les désodorisants.

En 1981, le PNUE a donné suite à une proposition présentée lors d'une réunion d'experts juridiques présidée par le Canada et a décidé de créer une convention mondiale. La Suède a été le fer de lance de cet effort et, avec l'aide de la Norvège, de la Finlande et du Danemark, a rédigé une convention qui a été présentée pour la première fois à la communauté internationale en 1981. Les premières négociations ont été très difficiles, car la portée de la menace n'était pas bien comprise. A cela s'ajoutaient la remise en question de la validité de la science et le sentiment, partagé par beaucoup, qu'on ne disposait pas de capacités technologiques convenables pour relever ce défi. Après de longues négociations, était signée toutefois en mars 1985 par 28 pays la « Convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone ». Le Canada a été le premier à ratifier ce traité cadre qui, sans fixer d'échéance, rappelle la gravité du problème de l'ozone stratosphérique. A l'époque, les parties étaient incapables de s'entendre au sujet de mesures de contrôle particulières. Par conséquent, aucune réglementation n'est adoptée. Cependant, une résolution proposée par la Suède a été admise, par laquelle les parties convenaient de se réunir deux fois au cours des deux années suivantes pour commencer l'élaboration d'un protocole sur les mesures de contrôle.

La période entre la signature de la Convention de Vienne (mars 1985) et celle du Protocole de Montréal (septembre 1987) a été marquée par des progrès inouïs. Il est évident que la découverte du trou d'ozone antarctique, largement médiatisée, a pour beaucoup contribué à accélérer les négociations. Les scientifiques du monde entier en sont venus à un consensus sur les questions non réglées et des réunions se sont déroulées à Rome pour clarifier et quantifier les émissions globales courantes de substances menaçant l'ozone ainsi que les tendances futures. On y a également discuté de nouveaux mécanismes de contrôle. En septembre 1987, les mésententes et les malentendus avaient cédé le pas à la confiance, qui offrait la perspective d'un consensus sur des mesures de contrôle.

C'est finalement le 16 septembre 1987 qu'a été signé par 46 pays le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrisse la couche d'ozone. Le Protocole est entré en vigueur le 1er janvier 1989 : toutes les Parties engagées ont ainsi convenu d'atteindre des objectifs à court terme de gel de la consommation des principaux CFC et des halons aux niveaux de 1986 et d'en réduire la consommation de 50 % en 10 ans (Figure 21).

Le Protocole est complexe, mais sa caractéristique la plus importante est sans conteste le processus dynamique prévu pour le contrôle des substances menaçant l'ozone, et non pas seulement des substances initialement désignées dans le Protocole : des évaluations scientifiques doivent avoir lieu tous les quatre ans et servir de fondement aux nouvelles décisions sur les substances appauvrissant l'ozone. L'une des principales étapes a été la modification, en 1992, du Protocole de Montréal à Copenhague, qui a accéléré davantage l'élimination de plusieurs substances menaçant l'ozone. De plus, les hydrofluorocarbures, les hydrocarbures bromofluorés et les monobromométhanes ont été ajoutés à la liste des substances assujetties aux contrôles (revoir la Figure 21). Depuis cette deuxième Réunion des Parties en 1992 à Copenhague, plusieurs rencontres ont produit des modifications importantes, incluant une liste de substances réglementées plus étendue ainsi que l'introduction d'éliminations proprement dites de substances réglementées et l'accélération des éliminations qui en a découlé. Par exemple, lors de la neuvième réunion des Parties qui s'est tenue en 1997 à Montréal, les Parties ont décidé d'accélérer l'élimination progressive du bromure de méthyle. Depuis sa ratification en 1987, le Protocole de Montréal a été amendé lors des réunions de Londres en 1990, de Copenhague en 1992 et ajusté à trois reprises à Vienne en 1995, à Montréal en 1997 et à Pékin en 1999. L'ensemble des textes relatifs au protocole de Montréal ainsi qu'à ses Amendements et Ajustements est consultable sur le site du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (<http://www.unep.ch/ozone>)).

Substance	Phase-out Schedule
CFC-11, 12, 113, 114, 115	Freeze at 1986 level by 1989 75% reduction of 1986 level by 1994 Total phase out by 1996
Halon-1211, 1301, 2402	Freeze at 1986 level by 1992 Total phase out by 1994
CFC-13, 111, 112, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217	20% reduction of 1989 level by 1993 75% reduction of 1989 level by 1994 Total phase out by 1996
Carbon tetrachloride	85% reduction of 1989 level by 1995 Total phase out by 1996
1, 1, 1-trichloroethane (methyl chloroform)	Freeze at 1989 level by 1993 50% reduction of 1989 level by 1994 Total phase out by 1996
HCFC*	Freeze at the standard level by 1996 35% reduction of the standard level by 2004 65% reduction of the standard level by 2010 90% reduction of the standard level by 2015 99.5% reduction of the standard level by 2020
HBFC	Total phase out by 2030
Methyl bromide	Total phase out by 1996 Freeze at 1991 level by 1995 (except the amounts used for quarantine and pre-shipment applications)

* The standard level = 1989 calculated consumption level of HCFC
+ 1989 calculated consumption level of CFC × 0.031

Figure 21 - Echéancier d'élimination des substances destructrices d'ozone adopté lors du Protocole de Montréal et de ses Amendements et Ajustements successifs.

[<http://www.env.go.jp>]

Le Protocole de Montréal est aujourd’hui ratifié par plus de 180 États (Figure 22). Grâce à lui ainsi qu'à ses Amendements et Ajustements, la production des substances qui appauvrisse la couche d'ozone a été éliminée dès 1996 dans la plupart des pays industrialisés (sauf pour quelques applications essentielles) et sera interrompue d'ici 2010 dans les pays en voie de développement.

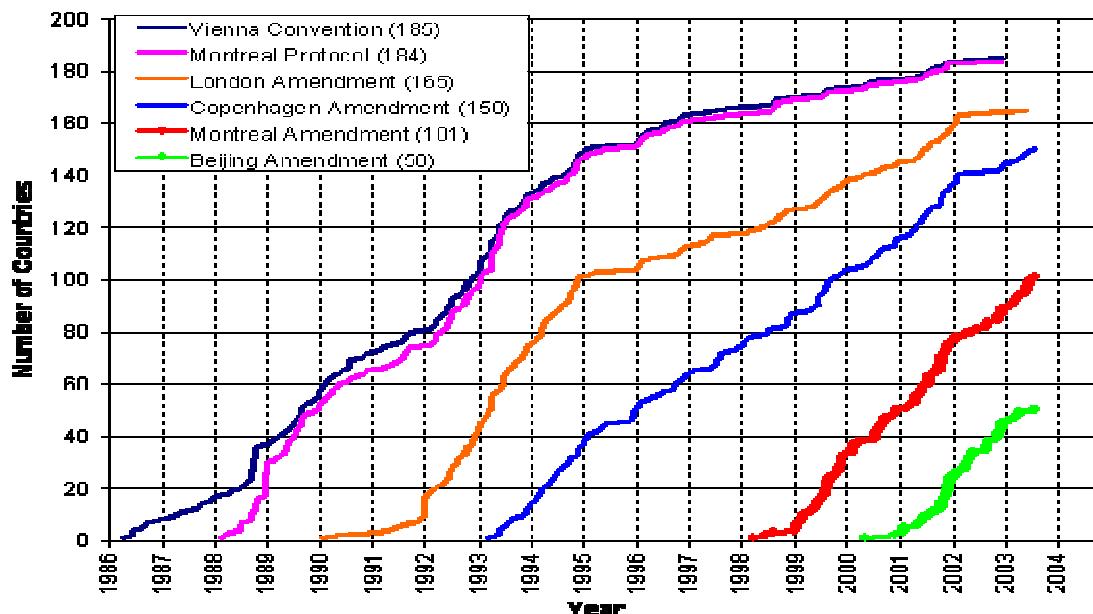


Figure 22 - Statut de ratification du Protocole de Montréal et de ses Amendements, au 1^{er} Juillet 2003. [<http://www.unep.org/ozone/Events/Press-Backgrounder.asp>]

Les abundances futures en espèces chlorées et bromées (souvent regroupées sous l'appellation *EECI* pour Effective Equivalent Chlorine) présentes au niveau de la stratosphère ont été estimées sur base de différents scénarios (Fahay, 2003). Les résultats sont présentés à la Figure 23, pour les cas de figure suivants :

- absence de Protocole et émission continue de CFC à un taux de croissance de 3% par an
- poursuite des émissions de CFC selon les réglementations adoptées au Protocole de Montréal de 1987
- émissions restreintes imposées lors des Amendements et Ajustements de Londres (1990), Copenhague (1992) et Pékin (1999)
- absence complète d'émissions de gaz destructeurs d'ozone à partir de 2003

On constate qu'en absence de tout Protocole, les émissions continues de CFC et autres substances destructrices d'ozone ont pour conséquence de multiplier par dix, d'ici à 2060, la

charge effective de chlore de 1980. De telles teneurs auraient pour effet d'endommager la couche d'ozone à un niveau bien supérieur à celui observé de nos jours. Les réglementations liées au Protocole original de 1987 permettent seulement de retarder de quelques décennies la date d'atteinte de ces hautes valeurs.

Ce n'est qu'avec les Amendements et Ajustements de Copenhague, en 1992, qu'une tendance à la diminution de la charge stratosphérique en chlore est enfin observée. Une parfaite obéissance au Protocole et à ses derniers Amendements et Ajustements permettrait d'éradiquer complètement l'usage des principales substances destructrices d'ozone et de lentement diminuer la charge de chlore stratosphérique qui atteindrait, d'ici la moitié du 21^{ème} siècle, les valeurs antérieures à celles observées lors de la découverte du trou d'ozone. La courbe «émissions zéro» met en évidence que la réduction de la charge effective de chlore stratosphérique liée à l'arrêt brutal des émissions de toutes substances destructrices d'ozone dès 2003 serait légèrement plus rapide que la réduction liée à des changements d'émissions moins draconiens mais plus prématurés.

En soutien au Protocole de Montréal, l'AFEAS (*Alternative Fluocarbons Environmental Acceptability Study*) publie les émissions annuelles globales des principaux composés sources chlorés. Les valeurs publiées tiennent en compte la totalité des émissions pour les années les plus anciennes, 90% jusqu'au milieu des années 80 et plus de 80% pour les dernières années, puisque les

Effect of the Montreal Protocol

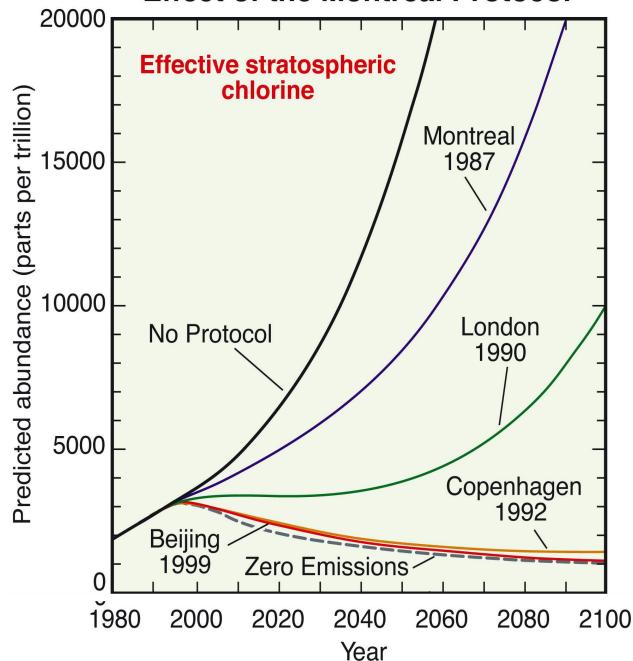


Figure 23 - Prédiction concernant l'évolution de la charge effective de chlore stratosphérique (regroupant ici les effets combinés des composés chlorés et bromés) selon divers scénarios (voir texte). Figure extraite de (Fahay, 2003).

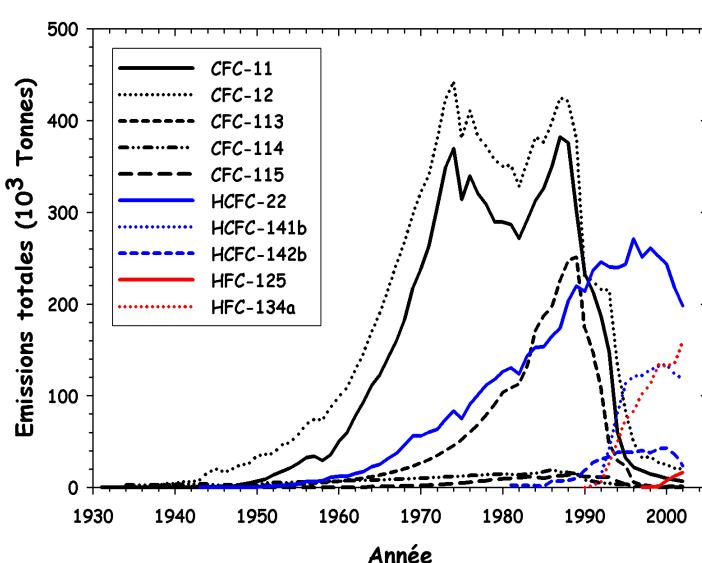


Figure 24 - Emissions annuelles mondiales des principaux composés chlorés (source : AFEAS, http://www.afeas.org/prodsales_download.html).

émissions de l'Inde, de la Chine et de la Russie ne sont pas comptabilisées. Les émissions de HCFC-22 pourraient quant à elles être supérieures d'environ 10% aux valeurs rapportées. La Figure 24 a été construite à partir de ces données (consultables et téléchargeables à l'adresse http://www.afeas.org/prodsales_download.html) et montre l'évolution des émissions totales des principaux CFC (en noir), HCFC (en bleu) et HFC (en rouge). Elle met clairement en évidence la chute spectaculaire des émissions de CFC qui a fait suite aux restrictions imposées par le Protocole de Montréal. En contrepartie, cette diminution est contrebalancée par la croissance rapide des produits de substitutions que sont les HCFC et les HFC. Ces derniers composés ne contribuent pas à l'érosion de la couche d'ozone (ils ne contiennent ni chlore, ni brome) et leurs émissions ne sont pas conséquent pas réglementées par le Protocole de Montréal. Les HFC sont néanmoins des substances radiativement très actives, dont l'accumulation dans l'atmosphère par les activités humaines contribue au réchauffement global de la planète. C'est la raison pour laquelle les HFC sont inclus dans la liste des composés réglementés par le Protocole de Kyoto relatif aux changements climatiques.

Concrètement, le Protocole de Montréal est parvenu à ralentir d'abord, à inverser ensuite l'augmentation dans l'atmosphère des substances destructrices d'ozone. Une preuve de ce succès est le changement de tendance observé dans la charge effective de chlore, dont

l'évolution au cours de la période 1991-2001 est reproduite dans la partie inférieure de la Figure 25. On constate que depuis le milieu des années 90, cette charge est en diminution et même que depuis 1994, qui correspond à sa valeur maximale, elle a diminué d'environ 5%.

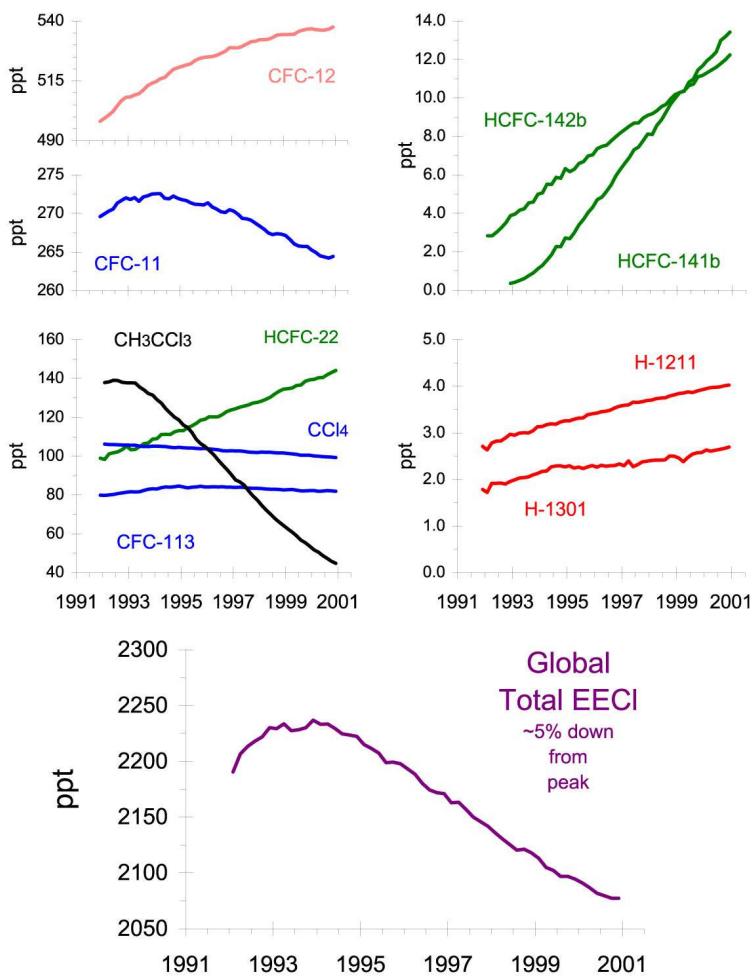


Figure 25 - Evolution globale des taux de mélange troposphériques du CFC-12, CFC-11, CH_3CCl_3 , CCl_4 à partir de mesures in situ d'Environnement Canada (EC-GC - <http://www.ec.gc.ca>) et du CFC-113, HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b, H-1211 et H-1301 à partir d'échantillons collectés par le réseau NOAA/CMDL. La charge effective totale de chlore tient compte à la fois des substances susceptibles de libérer aussi bien du chlore que du brome dans la stratosphère. Figure extraite de (Montzka *et al.*, 1999).

Cette faible et constante décroissance témoigne du succès des mesures prises lors du Protocole de Montréal. Une telle décroissance est principalement attribuable à la baisse sévère des émissions de chloroforme de méthyle CH_3CCl_3 : alors que son taux de mélange était d'environ 140 ppt en 1991 (partie supérieure de la Figure 25), il n'était plus que de 45 ppt en 2002, soit une diminution de 68%. Cette décroissance rapide est la conséquence directe des effets combinés d'une diminution significative des émissions de CH_3CCl_3 dès 1989 et d'une faible durée de vie atmosphérique d'environ 5 ans (Montzka *et al.*, 2000). Les pays en voie de développement sont néanmoins autorisés à produire du chloroforme de méthyle jusque 2015.

La concentration du CFC-12 subit un ralentissement depuis la seconde moitié des années 90, après une rapide croissance au cours des années 80 et du début des années 90. Son taux de croissance était d'ailleurs proche de zéro en 2001. La plus petite durée de vie du CFC-11 lui confère un taux de croissance nul dès 1994. Depuis cette période, la concentration atmosphérique de CFC-11 est en continue diminution. Les concentrations en CFC-12 et CFC-11 prendront entre 50 et 100 ans pour atteindre les niveaux observés dans l'atmosphère avant l'apparition du trou d'ozone antarctique (Waple *et al.*, 2002).

Les taux de mélange des Halons H-1211 et H-1301 continuent quant à eux de croître, du fait de leur longues durées de vie (de 11 et 65 ans respectivement) et de l'importante réserve de ces composés stockés dans les systèmes d'extinction d'incendie (Butler *et al.*, 1998). Les pays en voie de développement sont en outre autorisés à continuer de produire des Halons jusque 2010. Les concentrations des HCFC, produits de substitutions aux CFC, continuent également d'augmenter dans l'atmosphère puisque le Protocole de Montréal ne prévoit leur interdiction qu'en 2030 pour les pays développés, en 2040 pour les pays en voie de développement.

A l'heure actuelle, les concentrations maximales de chlore en basse altitude pouvant être transportées dans la stratosphère ont déjà atteint leurs niveaux maximums. Les concentrations dans la stratosphère ont atteint leur niveau maximum vers la fin des années 1990 et commencent à diminuer graduellement à mesure que les procédés naturels éliminent les substances appauvrissant la couche d'ozone (Mahieu, 2002). La couche d'ozone devrait donc se rétablir au cours des 50 prochaines années si les accords internationaux sont respectés dans cette période, à moins que d'autres facteurs tels que les éruptions volcaniques ou le changement climatique global ne viennent différer ce rétablissement.

Chapitre 2

Les composés fluorés dans l'atmosphère

2.1. Introduction

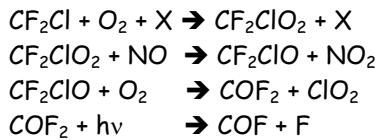
Les durées de vie troposphériques de la plupart des CFC et HCFC sont suffisamment longues pour leur permettre de diffuser jusque dans la stratosphère où ils libèrent des atomes de chlore qui participent aux réactions catalytiques de destruction d'ozone. L'extraction d'atomes de fluor des CFC et HCFC n'est pas aussi aisée et se déroule généralement à plus haute altitude, au cours des dernières étapes de leur décomposition. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les CFC et les HCFC sont de puissants absorbants dans l'infrarouge moyen et sont responsables d'un important forçage radiatif au sein du système surface-troposphère. Combiné au forçage radiatif engendré par d'autres gaz à effet de serre très efficaces, tels que le CO_2 , le CH_4 ou le N_2O , la variation nette d'irradiance au niveau de la troposphère au cours de la décennie 1980-1990 se chiffre à 0.45 W/m², soit environ quatre fois plus que l'effet causé par le refroidissement dû à la diminution de l'ozone stratosphérique au cours de la même période (WMO, 1994). L'évolution future de ce forçage radiatif, et par conséquent des changements climatiques, dépend donc directement de l'évolution des taux de mélange des gaz sources d'origine anthropogénique présents dans la stratosphère.

Les mesures atmosphériques d'espèces chloro-fluorées permettent de quantifier les émissions de tels gaz par l'homme en surface. Ces gaz, transportés jusque dans la moyenne atmosphère, contribuent aussi bien au refroidissement de la basse stratosphère (comme conséquence de la destruction de l'ozone par voie catalytique) qu'au réchauffement de la troposphère. Dans ce chapitre, nous décrirons les réactions qui régissent la chimie du fluor atmosphérique ; nous verrons quels sont les mécanismes qui détruisent les gaz sources pour donner naissance aux réservoirs d'espèces fluorées. Nous quantifierons également l'importance de ces réservoirs et ferons le point sur leur évolution.

2.2. La chimie du fluor atmosphérique

La libération de fluor dans l'atmosphère à partir des CFC s'effectue selon un mécanisme similaire à celui de l'oxydation du méthane. L'oxydation des CFC dans la stratosphère débute par la destruction des liaisons C-Cl. Ce n'est qu'une fois toutes ces liaisons détruites que les liaisons C-F seront brisées à leur tour. Dans le cas des HCFC, ce sont les liaisons C-H qui sont détruites en premier lieu (Kaye *et al.*, 1991).

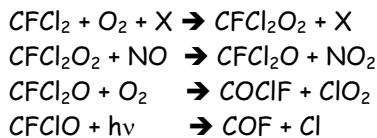
Les CFC et HCFC contenant deux atomes de fluor sont d'abord dissociés en CCl_2 (par exemple, $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ ou encore $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$). S'ensuivent les réactions en chaîne :



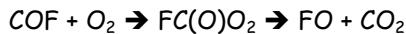
où X représente un troisième corps. L'espèce intermédiaire COF_2 constitue un réservoir relativement stable puisqu'elle n'est photodissociée que très lentement (Sen *et al.*, 1996). Le taux de mélange de COF_2 diminue par conséquent assez lentement au-delà de 30 km d'altitude, ce qui en fait l'un des principaux réservoirs de fluor de la basse stratosphère.

Wofsy *et al.* (1990) ont suggéré en outre que le COF_2 pourrait être converti en HF de façon hétérogène à la surface des PSC et venir ainsi généreusement alimenter le réservoir de HF. Hanson et Ravishankara (1991) ont toutefois mesuré la durée nécessaire à une telle conversion et montrent que celle-ci est de plus de 10 ans. Cette durée monte à plus de 100 ans si l'on considère la conversion de COF_2 à la surface d'aérosols d'acide sulfurique.

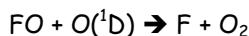
Les CFC porteurs d'un seul atome de fluor sont quant à eux initialement réduits en CFCl_2 (par exemple, $\text{CFCl}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$), avant de donner lieu aux réactions en chaîne :



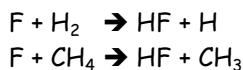
Le COF produit au cours de ces deux réactions en chaîne réagit avec O_2 selon :



pour former du FO. Le fluor sera extrait du FO lorsqu'il réagira avec $\text{O}(\text{^1D})$:



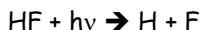
Les atomes de fluor ainsi libérés réagissent avec H_2 et CH_4 pour produire du HF :



Ces réactions sont très rapides, avec des constantes de vitesse de $6.3 \cdot 10^{-11}$ et $7.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec/molécule}$ respectivement (Kompa et Wanner, 1972). La conversion du fluor en HF est donc très efficace.

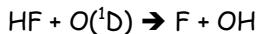
L'acide fluorhydrique est une molécule à liaison chimique solide qui n'est pas facilement détruite, ce qui en fait le réservoir principal de fluor dans la moyenne et haute stratosphère (Zander *et al.*, 1992, 1994; Mahieu, 2002) de même qu'un excellent traceur dynamique pour repérer par exemple les mouvements verticaux s'opérant dans la stratosphère.

Sa photodissociation à environ 213 nm est un processus peu efficace (donc lent) dans la stratosphère :



Romand (1949) a calculé la section efficace de photoabsorption de HF par extrapolation des sections efficaces mesurées pour HCl, HBr et HI; ces mesures mènent à un taux de réaction J variant de $10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ à 50 km jusqu'à $10^{-11} \text{ sec}^{-1}$ à 30 km d'altitude.

La réaction chimique de destruction du HF stratosphérique la plus efficace est son oxydation :

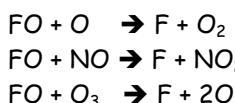


Cette réaction est environ deux fois plus efficace que la photodissociation pour la conversion de HF en fluor atomique (Stolarski et Rundel, 1975). HF sera toutefois principalement éliminé de la stratosphère par diffusion lente vers la troposphère et ensuite par pluies acides.

Les atomes de fluor réagissent avec l'ozone pour former du FO et de l'oxygène moléculaire :



Wagner et Zetzsch (1972) fournit une valeur de $2.8 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{225}{T}} \text{ cm}^3/\text{sec/molécule}$ pour le taux de vitesse de cette réaction. Le FO produit réagit quant à lui selon trois voies différentes :



Stolarski et Rundel (1975) ont quantifié dans quelle mesure les réactions de décomposition de HF et de FO (qui libèrent du fluor à l'état atomique) interviennent dans la destruction catalytique de l'ozone; cette quantification est effectuée en comparant l'efficacité des composés fluorés à celles de composés chlorés à détruire l'ozone. Entre 25 et 50 km d'altitude, le rapport d'efficacités varie entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$, démontrant de façon quantitative la faible efficacité des composés fluorés à détruire la couche d'ozone, la majeure partie du fluor demeurant piégé de manière inactive au sein du réservoir HF. Mahieu (2002) signale d'ailleurs qu'en 1994, HF ne représentait pas loin de 80% de la charge totale de fluor atmosphérique. Cependant, au-delà de la destruction de l'ozone stratosphérique, cette accumulation de HF dans la stratosphère pourrait engendrer à long terme la formation de longues chaînes de molécules (Stolarski et Rundel, 1975), voire d'aérosols, dont les influences sur le climat devront être envisagées de manière sérieuse.

La Figure 1 située en haut de la page suivante reprend de manière schématique l'ensemble des réactions abordées dans cette section.

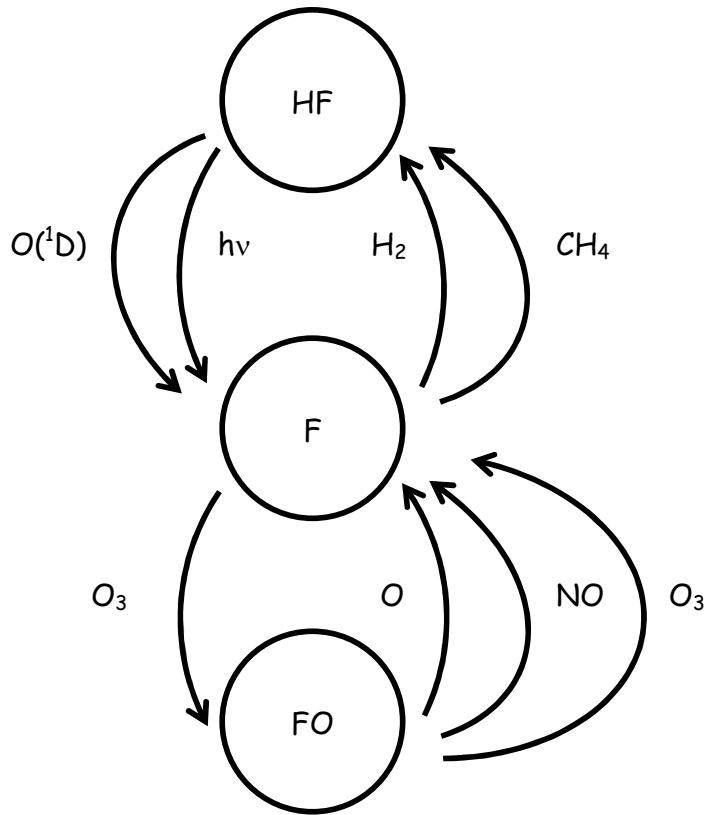


Figure 1 – Représentation schématique de la chimie du fluor atmosphérique.

2.3. Gaz sources et réservoirs

Nous entendons par «gaz sources», les gaz émis en surface dont la distribution verticale de la concentration présente un maximum dans la troposphère. Les «réservoirs» d'espèces fluorées, qui résultent de la conversion des composés sources, principalement dans la stratosphère, ont quant à eux un taux de mélange dont le maximum est situé au-delà de la tropopause.

La Figure 2 de la page suivante reproduit les profils de distribution verticale des sources et réservoirs de fluor atmosphérique. Ces profils ont été déduits à partir d'une série de spectres solaires infrarouges à haute résolution enregistrés par le spectromètre MkIV du JPL (*Jet Propulsion Laboratory*) au cours d'un vol ballon effectué à Fort Sumner, au Nouveau Mexique (34°N, 104°O), en septembre 1993 (Sen *et al.*, 1996).

La principale région d'absorption du COClF étant fortement polluée par des absorptions dues à l'ozone et au CO_2 , sa détection spectroscopique en est rendue difficile. Le profil vertical de COClF illustré à la Figure 2 est dès lors un profil issu d'un modèle à deux dimensions du GSFC (*Goddard Space Flight Center*) incluant les conditions de temps et de latitude des occultations de MkIV (Kaye *et al.*, 1991).

Le Tableau 1 reprend, pour chaque espèce, l'incertitude sur les profils retrouvés ainsi que l'origine de celle-ci.

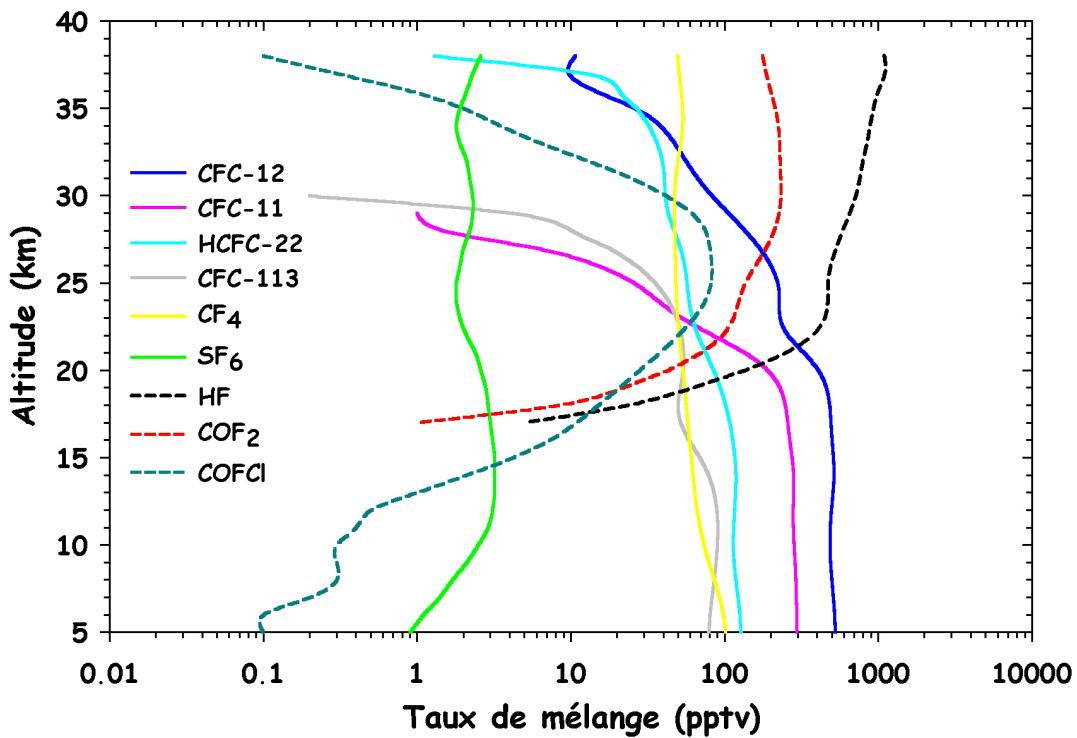


Figure 2 - Profils moyens de distribution verticale des gaz sources (traits continus) et des réservoirs (traits pointillés) du fluor atmosphérique. Tous les profils ont été obtenus à partir d'observations spectrométriques effectuées par vol ballon à une latitude de 35°N en septembre 1993 et publiées dans Sen *et al.* (1996) à l'exception de celui du COFCI, qui est un profil modélisé (voir texte).

Parmi les gaz sources, on retrouve d'abord le CFC-12 (CF_2Cl_2). Avec un taux de mélange à 5 km d'altitude proche des 530 pptv, il constitue le gaz source du fluor atmosphérique d'origine anthropique le plus abondant. Après lui vient le CFC-11 (CFCl_3), dont le taux de mélange troposphérique est de l'ordre de 290 pptv, en bon accord avec des mesures *in situ* telles que Kaye *et al.* (1994). Un autre gaz source d'origine anthropique important est le CFC-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$). Malgré un faible taux de mélange troposphérique de 80-90 pptv, à nouveau en bon accord avec celui mesuré par Kaye *et al.* (1994), le CFC-113 contribue néanmoins pour environ 14% du budget total du fluor troposphérique. Suite au remplacement progressif des CFC par les HCFC, conformément au Protocole de Montréal, le HCFC-22 (CHF_2Cl) est le gaz source fluoré le plus abondant parmi les espèces de substitution, avec un taux de mélange troposphérique d'environ 125 pptv. L'allure du profil de HCFC-22 observé par Sen *et al.* (1996) est en bon accord avec celui mesuré dix ans plus tôt par l'instrument ATMOS (*Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy*) en 1985 (Zander *et al.*, 1992); pour ce qui est de sa partie troposphérique, on note en outre une augmentation de près de 90%, signe évident de l'augmentation croissante des émissions de ce gaz depuis la surface. Par ailleurs, on trouvera dans Gunson *et al.* (1994) une étude détaillée du transport du HCFC-22 jusque dans la stratosphère.

Le CF_4 est un gaz inerte, très utilisé dans les systèmes de réfrigération ou comme isolant électrique, libéré également au cours de la production d'aluminium. Ravishankara *et al.* (1993) fournissent pour CF_4 une durée de vie de plus de 25000 ans, ce qui est bien supérieur aux temps caractéristiques de transport. On s'attend par conséquent à ce que le taux de mélange de CF_4 soit homogène à travers toute l'atmosphère, son puits se trouvant dans la mésosphère voire

au-delà (Cicerone, 1979). La Figure 2 montre effectivement qu'au delà de 20 km d'altitude, le profil vertical de CF_4 est constant, à environ 51 pptv. Ce profil présente par contre une décroissance monotone de près de 50% du milieu au sommet de la troposphère, passant de 102 pptv à 5 km d'altitude à 59 pptv à la tropopause. Sen *et al.* (1996) obtiennent un taux de mélange moyen de 83 ± 13 pptv entre 5 km et 12 km d'altitude, qui se compare raisonnablement bien aux 75 ± 7 pptv obtenus, pour la même gamme d'altitude, à partir des observations ATMOS/AT-3 de novembre 1994 que l'on retrouve dans Mahieu (2002). Cette diminution reste néanmoins inexpliquée. Même si, à l'heure actuelle, les concentrations en CF_4 , seule source naturelle significative de fluor dans l'atmosphère (WMO, 2003), restent faibles, son important pouvoir de réchauffement, combiné à sa très longue durée de vie, doit inciter à en limiter les applications. Les émissions de CF_4 sont à cet effet réglementées par le Protocole de Kyoto.

Gaz	Incertitude (%)		Origine de l'incertitude
CFC-12	8		Spectroscopie
CFC-11	8	5	Spectroscopie - Continuum
	9 ^a		
HCFC-22		15	Spectroscopie
CFC-113	15	15	Section efficace - Continuum
	21 ^a		
CF_4	10		Spectroscopie
SF_6	≥ 10		Spectroscopie, interférences
HF	< 3		Spectroscopie
COF_2	10		Spectroscopie
COFCI	12		Inputs du modèle

^a Incertitude totale

Tableau 1 – Relevé des incertitudes totales affectant les profils verticaux obtenus par Sen *et al.* (1996) et illustrés à la Figure 2.

Pour les mêmes raisons, les émissions de SF_6 , qui est le gaz le plus efficace en terme d'effet de serre, sont également directement visées par le Protocole de Kyoto. Dès 1953, le SF_6 est essentiellement produit de façon industrielle pour la maintenance des équipements électriques et électroniques à haut voltage : sa concentration moyenne globale à la surface est passée de 0.24 pptv au début des années 70 à 3.81 pptv fin 1996 (Maiss and Brennenkmeijer, 1998). Une seule source naturelle de SF_6 est connue à ce jour, issue des minéraux fluorés tels que CaF_2 , mais sa contribution reste très faible, puisque de l'ordre de 0.01 pptv (Harnisch and Eisenhauer, 1998). Sa durée de vie supérieure à 3200 ans en fait un traceur météorologique souvent utilisé. La plupart des observations effectuées en vue de détecter la présence de SF_6 dans l'atmosphère le sont à l'aide de spectromètres infrarouge. Dès 1985, le spectromètre ATMOS embarqué à bord de la navette spatiale au cours de la mission Spacelab 3 détectait du SF_6 dans la basse stratosphère et dans la haute troposphère (Rinsland *et al.*, 1990).

La détection de SF_6 est également possible à partir du sol, que ce soit par voie spectroscopique infrarouge ou par mesures *in situ*, telles que celles produites par exemple par le CMDL (*Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory* - <http://www.cmdl.noaa.gov>). Ainsi, le taux de mélange de 3.2 pptv mesuré par Sen *et al.* (1996) au sommet de la troposphère (Figure 2) se compare très bien avec le taux de mélange à 11.8 km de 3.20 ± 0.54 pptv mesuré par ATMOS au cours de la mission ATLAS-1 de mars-avril 1992 (Rinsland *et al.*, 1993) ou encore au taux de mélange

troposphérique moyen de 3.2 ± 0.3 pptv obtenu par Mahieu (2002) à partir des données ATMOS/AT-3 de novembre 1994. Notons que la détermination du taux de mélange de SF₆ dans la troposphère par voie spectroscopique est toujours délicate et reste entachée d'une importante incertitude en raison de la présence de raies d'absorption parasites. La Figure 3, extraite de Krieg *et al.* (2005), reproduit deux exemples typiques de spectres d'absorption solaire infrarouge enregistrés à la station arctique de Ny-Ålesund (78.9°N, 11.9°E, 20m alt.), située dans l'archipel de Spitsbergen en Norvège, à deux périodes de l'année fort différentes d'un point de vue humidité. Elle montre effectivement qu'au cours des étés chauds et humides régnant à Ny-Ålesund (panneau du bas de la Figure 3), la zone d'absorption due au SF₆ (trait rouge) est davantage perturbée par la présence de la raie de H₂O (trait bleu) qu'en période de printemps beaucoup plus sèche (panneau du haut de la Figure 3). Pour un spectromètre embarqué à bord d'une nacelle ballon, comme c'est le cas de l'instrument MkIV, cette raie de vapeur d'eau est d'autant plus perturbatrice que l'on s'approche de la surface. L'autre raie parasite due au CO₂ (trait vert de la Figure 3) n'est pas aussi variable que la raie de vapeur d'eau; il convient malgré tout de pouvoir la modéliser correctement puisque l'absorption de SF₆ se trouve dans son aile (revoir la Figure 3).

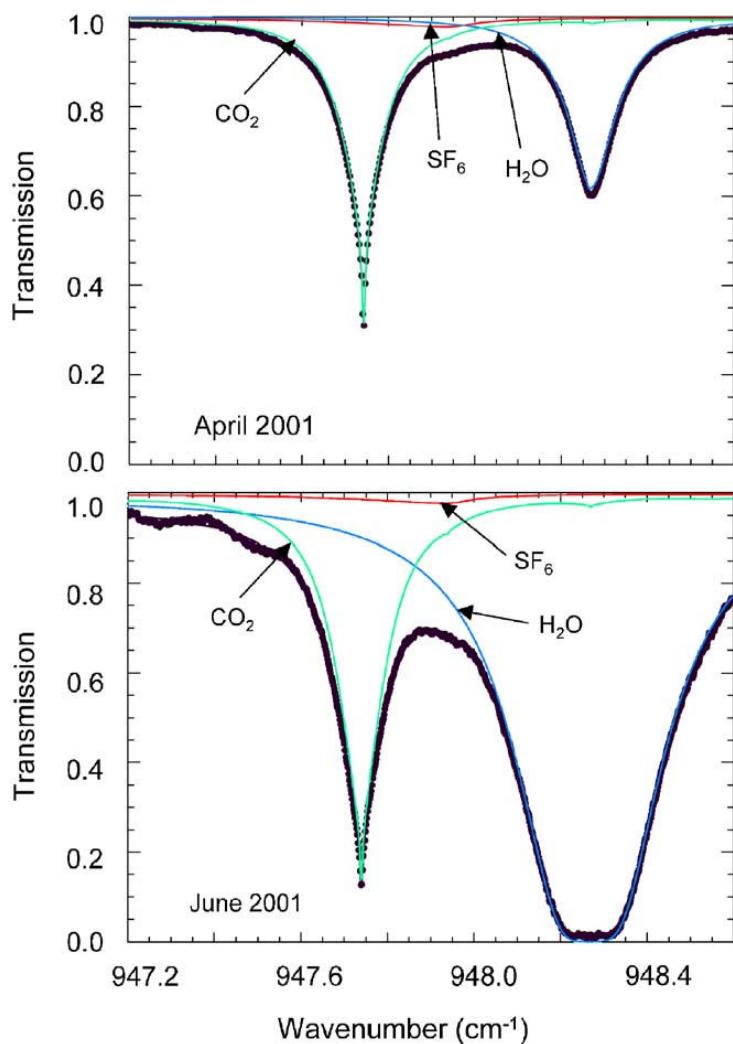


Figure 3 - Perturbation de la zone d'absorption du SF₆ (trait rouge) par les raies voisines de CO₂ (trait vert) et de vapeur d'eau (trait bleu) et influence des conditions d'observation (voir texte). Figure extraite de Krieg *et al.*, 2005.

Fort récemment, Krieg *et al.* (2005) ont comparé l'évolution des colonnes totales de SF₆, sur une période commune allant de mars 1993 à mars 2002, au-dessus de trois des stations de l'hémisphère nord faisant partie du réseau NDSC (*Network for the Detection of Stratospheric Change* - <http://www.ndsc.ws>) : la station arctique de Ny-Ålesund précédemment citée, la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (ISSJ, 46.55°N, 8.98°E), située dans les Alpes suisses à 3580 m d'altitude et l'Observatoire Solaire National de Kitt Peak (KPNSO, 31.9° N, 111.6°O), situé à Tucson, en Arizona, à 2090 mètres d'altitude. Le résultat de cette étude est repris dans le Tableau 2. D'autres résultats issus de mesures effectuées par le CMDL sont également fournis par l'auteur et viennent compléter le Tableau 2.

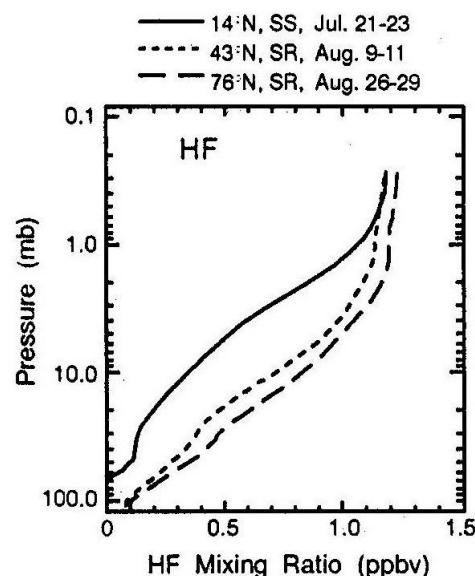
Station de mesure	Mode d'observation	Période d'observation	Taux de croissance moyen en SF ₆ (pptv/an)
Ny Ålesund	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.31±0.08
Kitt Peak	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.28±0.09
Jungfraujoch	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.24±0.01
CMDL	<i>in situ</i>	Déc 94 - Oct 02	0.21±0.0002

Tableau 2 - Taux de croissance moyens en SF₆ déduits à partir des observations solaires infrarouge effectuées aux stations de Ny Ålesund, Kitt Peak et du Jungfraujoch entre mars 1993 et mars 2002. Les observations *in situ* du CMDL, correspondant à une période légèrement différente, viennent compléter la comparaison.

Le partage entre les résultats de ces mesures avec d'un côté Ny Ålesund et Kitt Peak, et de l'autre le Jungfraujoch, s'explique d'une part par les plus larges incertitudes qui marquent les données des deux premières stations, d'autre part par le plus petit nombre de points de mesures disponibles pour celles-ci. En tenant compte de leur intervalle d'erreur respectif, ces mesures s'accordent toutefois bien entre elles. Le taux de croissance obtenu à partir des mesures effectuées par le CMDL sur une période de temps légèrement différente est en bon accord avec les taux de croissance déduits depuis des stations au sol, particulièrement avec celui du Jungfraujoch. Si l'on tient compte d'une croissance linéaire pour le SF₆ au cours des prochaines années, selon un rythme de 0.24±0.01 pptv/an déduit à partir des données du Jungfraujoch, le taux de mélange de SF₆ en 2050 serait de 16.4±0.5 pptv et atteindrait 28.2±0.9 pptv en 2100 (Krieg *et al.*, 2005). Ces projections sont inférieures à celles publiées par le WMO en 2002 (World Meteorological Organization, 2003), qui prévoit des taux de 20 à 25 pptv et 55 à 60 pptv pour 2050 et 2100 respectivement. Une explication à cette différence d'appréciation résulte dans la façon de caractériser la croissance future de SF₆. Alors que dans le cas des données du Jungfraujoch, on a supposé une croissance linéaire, les prédictions du WMO sont basées sur une évolution quadratique de la charge en SF₆. Une interpolation des données du Jungfraujoch sur base d'une croissance quadratique fournit comme valeurs 14.7±0.6 pptv pour 2050 et 22.2±0.8 pptv pour 2100 (Krieg *et al.*, 2005), ce qui n'est pas très différent des valeurs obtenues dans le cas linéaire et ce qui est encore davantage inférieur aux prédictions du WMO.

La Figure 2 met clairement en évidence que le principal réservoir de fluor atmosphérique est l'acide fluorhydrique HF. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2., cela s'explique par le fait que presque la totalité du fluor atmosphérique libéré par les CFC est converti en HF et que celui-ci est relativement inerte dans la stratosphère. Par conséquent, les mesures de concentration stratosphérique de HF constituent un indicateur aussi bien des émissions de CFC à partir de la surface que de leur décomposition dans la stratosphère. L'inflexion que l'on observe sur la Figure 2 entre 23 et 25 km, présente également dans le profil du CFC-12, est une conséquence du

phénomène de transport atmosphérique. Cette inflexion est caractéristique des espèces à longue durée de vie et n'a aucune origine chimique. Le taux de mélange stratosphérique de HF trouvé par Sen *et al.* (1996) est maximum à environ 40 km d'altitude et approche 1 ppbv, en bon accord avec les observations ATMOS de 1992 (Zander *et al.*, 1994). Les observations HALOE de 1992

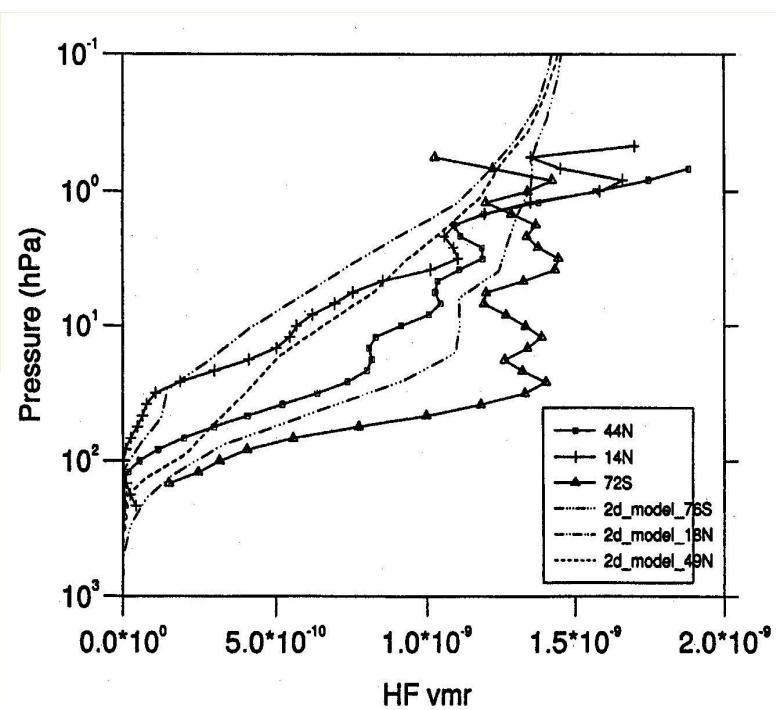


présentent des taux de mélange de HF à 40 km allant de 1 à 1.2 ppbv, selon la latitude (Russell *et al.*, 1996a; Figure 4). D'autres mesures un peu plus récentes de distribution verticale de HF sont illustrées à la Figure 5, extraite de Chipperfield *et al.* (1997). Celle-ci reproduit les profils de HF observés par ATMOS, lors de la mission ATLAS 3 de novembre 1994, à trois latitudes différentes, allant de 72°S à 44°N ; ces profils sont en outre comparés aux distributions verticales issues d'un modèle photochimique, radiatif et dynamique à deux dimensions, pour la même période et pour les latitudes correspondantes.

Figure 4 - Profils zonaux moyens de distribution verticale de HF d'après l'instrument HALOE enregistrés à basse, moyenne et haute latitude au cours de l'été 1992. Figure extraite de Russell *et al.* (1996a).

Une description détaillée du modèle se trouve dans Kinnersley (1996). Les taux de mélange de HF observés par ATMOS en 1994 atteignent environ 1.5 ppbv dans la haute stratosphère, tandis qu'ils augmentent avec la latitude dans la moyenne et basse stratosphère. Les profils issus du modèle 2-D se comparent relativement bien aux profils ATMOS, même si le modèle a tendance à sous-estimer le taux de mélange de HF entre les niveaux de pression de 100 et 10 hPa. La Figure 5 indique effectivement que le modèle calcule systématiquement une pente trop faible dans les profils de HF, particulièrement pour les hautes latitudes. Une explication possible pourrait résider dans une surestimation de CO₂ entre 100 et 10 hPa, conduisant à un déficit de HF dans la gamme de pression correspondante. Par ailleurs, les observations HALOE de 1996 fournissent un taux de mélange de HF d'environ 1.3 ppbv dans la haute stratosphère (Russell *et al.*, 1996b).

Figure 5 - Profils verticaux de HF observés par l'instrument ATMOS/AT-3 (traits continus) à 44°N, 14°N et 72°S de latitude, en novembre 1994. Les profils issus d'un modèle 2-D pour des latitudes similaires sont également représentés (traits pointillés). Figure extraite de Chipperfield *et al.* (1997).



Mahieu *et al.* (2000) ont reporté, à partir des observations FTIR du Jungfraujoch, l'évolution de la colonne totale de HF pour différents intervalles de temps couvrant chacun de 3 à 4 années; leurs résultats sont résumés dans le Tableau 3. La substantielle décroissance que l'on constate au cours des années les plus récentes résulte des baisses d'émission de CFC imposées par le Protocole de Montréal.

Période d'observation	Taux de croissance moyen de la colonne totale de HF (%/an)
1984-1985	7.7±4
1986-1990	6.5±1.8
1991-1995	4.7±1
1996-1998	3±1.4

Tableau 3 - Evolution du taux de croissance de la colonne totale de HF au dessus du Jungfraujoch au cours de quatre périodes appartenant aux deux dernières décennies.

La Figure 2 montre enfin qu'en terme d'importance, le second réservoir de fluor stratosphérique est le COF_2 . A latitude moyenne, son profil vertical est maximum entre 30 et 35 km d'altitude, à environ 230 pptv, en bon accord avec les observations ATMOS de 1992 (Zander *et al.*, 1994). La concentration maximale de COFCl est quant à elle observée vers 25 km d'altitude et vaut environ 85 pptv (revoir la Figure 2). Au-delà de 25 km, sa concentration chute très rapidement. On explique ces deux décroissances par le fait que COF_2 et COFCl sont deux espèces dont les durées de vie dans la basse stratosphère sont courtes, puisque de l'ordre de quelques mois. Elles y sont essentiellement détruites par photolyse ou par réaction avec $\text{O}(\text{'D})$ (voir section 2.2). Le réservoir de COFCl constitue d'ailleurs le réservoir fluoré qui se photolyse le plus facilement. Ces courtes durées de vie permettent à nouveau d'expliquer pourquoi la majorité du fluor atmosphérique se retrouve emprisonné au sein du réservoir HF.

Les mesures concernant l'abondance du COF_2 sont assez clairsemées. Rinsland *et al.* (1986) ont été les premiers à en détecter la présence dans la stratosphère et à publier un profil vertical de COF_2 à partir des observations ATMOS/SPACELAB 3 de 1985 et de paramètres spectroscopiques issus de spectres labos. Ces observations sont malgré tout déjà en bon accord avec les prédictions du modèle théorique de Kaye *et al.* (1991). Plus récemment, la colonne totale de COF_2 a été déduite depuis le sol, essentiellement par technique FTIR, à partir de différents endroits du globe : Rinsland *et al.* (1991), Reisinger *et al.* (1994), Notholt *et al.* (1995), Mélen *et al.* (1998) en constituent quelques exemples.

Zander *et al.* (1994) ont effectué la comparaison des profils verticaux moyens de COF_2 observés au cours des missions ATMOS/SPACELAB 3 de 1985 (traits fins) et ATMOS/ATLAS 1 de 1992 (traits épais) pour différentes latitudes (Figure 6). Les traits continus correspondent aux occultations «subtropicales» comprises entre 26° et 31°N pour 1985 et entre 16° et 31°N ainsi qu'entre 17° et 28°S pour 1992. Les observations «moyenne latitude» de 1982 proches de 48°S et celles de 1992 effectuées entre 47° et 54°S sont représentées en longs traits pointillés. Les barres d'erreur que l'on retrouve sporadiquement pour certaines altitudes fournissent des exemples typiques des incertitudes à 1σ qui affectent les profils moyens de 1992. La Figure 6 reproduit également un profil «tropical» (courts traits pointillés) issu de la moyenne de 4 occultations effectuées entre 1°S et 9°N. La comparaison des profils de 1985 et de ceux de 1992 permet de mettre en évidence une augmentation significative du COF_2 dans la presque totalité de la stratosphère : le facteur multiplicatif du profil de 1985 est supérieur à 2.5 pour les profils subtropicaux et proche de 2 pour les profils des moyennes latitudes. En intégrant ces

profils au-delà de 22 km d'altitude, l'augmentation moyenne de COF_2 , toutes latitudes confondues, est de $67 \pm 12\%$ pour la période 1985-1992, soit encore un accroissement exponentiel de 7.3 %/an. Le Tableau 4 compare l'accroissement déduit par Zander *et al.* (1994) à d'autres études menées antérieurement. Les résultats fournis par les modèles de l'AER (*Atmospheric and Environmental Research -* <http://www.aer.com>) pour la période 1981-1989 viennent également compléter le Tableau 4. Endéans leurs incertitudes respectives, ces taux d'accroissement, observés ou calculés, sont consistants entre eux.

Références	Mode d'observation/de calcul	Période d'observation	Accroissement exponentiel (%/an)
Rinsland <i>et al.</i> (1990)	Observations ballon	1979-1989	10.3
AER Incorporated	Modèle	1981-1989	8.3
Kaye <i>et al.</i> (1991)	Modèle 2-D	1977-1990	7
Zander <i>et al.</i> (1994)	ATMOS	1985-1992	7.3

Tableau 4 - Mesure du taux de croissance de COF_2 pour différentes périodes.

Les distributions verticales de COF_2 enregistrées par ATMOS en 1992 permettent de mettre en évidence certaines caractéristiques latitudinales, d'une façon plus évidente qu'à partir des observations de 1985. On constate ainsi que le taux de mélange maximum de COF_2 est situé à plus haute altitude aux latitudes tropicales et subtropicales qu'aux latitudes moyennes. En dessous de son maximum, le taux de mélange décroît également d'une manière plus douce aux hautes latitudes.

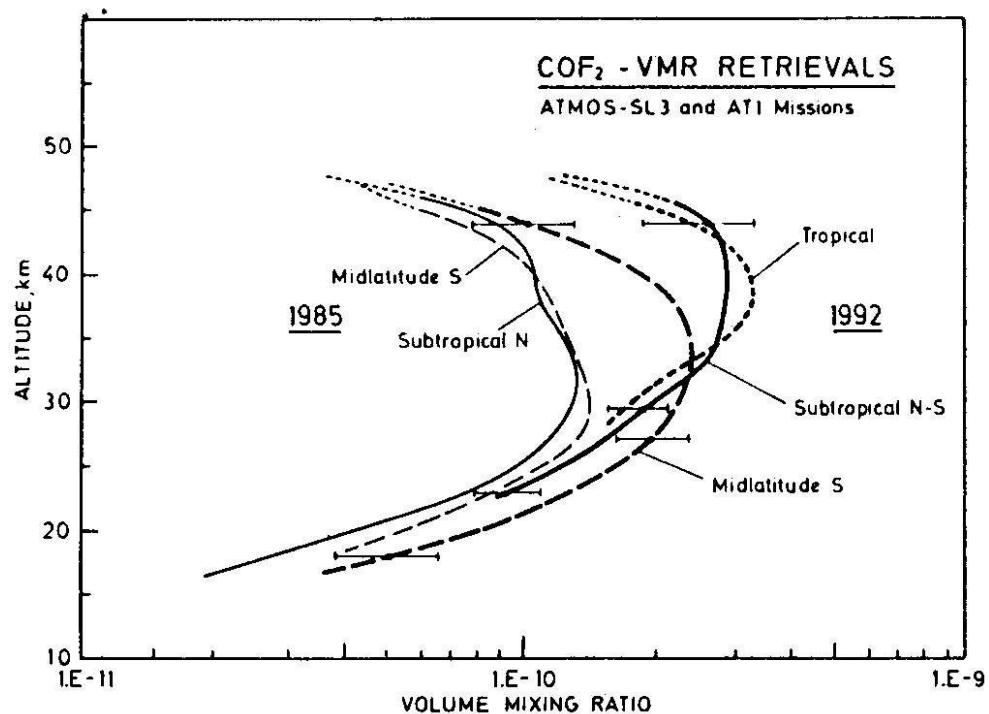


Figure 6 - Comparaison des profils de COF_2 enregistrés par ATMOS au cours des missions de 1985 (traits fins) et de 1992 (traits épais), pour différentes latitudes. Les barres d'erreur présentes pour certaines altitudes sur les profils de 1992 correspondent de façon typique aux incertitudes à 1σ qui les caractérisent. Au-delà de 45 km d'altitude, les profils sont des extensions réalisistes (fin traits pointillés) effectuées sur base des profils moyens enregistrés à plus basse altitude. Figure extraite de Zander *et al.* (1994).

Finalement, le taux de mélange intégré entre la moyenne et la haute stratosphère augmente avec la latitude. D'une manière générale, les pics de concentration maximum sont également plus marqués en 1992 qu'en 1985.

2.4. Le bilan du fluor atmosphérique

Effectuer le bilan d'un gaz atmosphérique signifie sommer, à une latitude donnée et en fonction de l'altitude, les contributions responsables de la présence de ce gaz dans l'atmosphère, chaque espèce étant pondérée par le nombre d'atomes de fluor qu'elle contient. Il est souvent d'usage de distinguer les contributions organiques et inorganiques. Ainsi, si l'on désigne par CF_y le fluor organique (SF_6 exclus) et par F_y le fluor inorganique, le bilan du fluor atmosphérique s'écrit, compte tenu des 9 espèces introduites à la section précédente :

$$\begin{aligned} F_{\text{tot}} &= \{[CF_y]\} + \{[F_y]\} + 6 \times [SF_6] \\ &= \{2 \times [CCl_2F_2] + [CFCI_3] + 3 \times [C_2F_3Cl_2] + 2 \times [CHF_2Cl] + 4 \times [CF_4]\} \\ &\quad + \{[HF] + 2 \times [COF_2] + [COFCl]\} + 6 \times [SF_6] \end{aligned}$$

Nous avons appliqué ce formalisme aux mesures effectuées par Sen *et al.* (1996). Le résultat obtenu est présenté à la Figure 7. Les traits continus bleu et rouge reproduisent respectivement le bilan du fluor organique CF_y et inorganique F_y entre 17 et 38km d'altitude. La contribution du

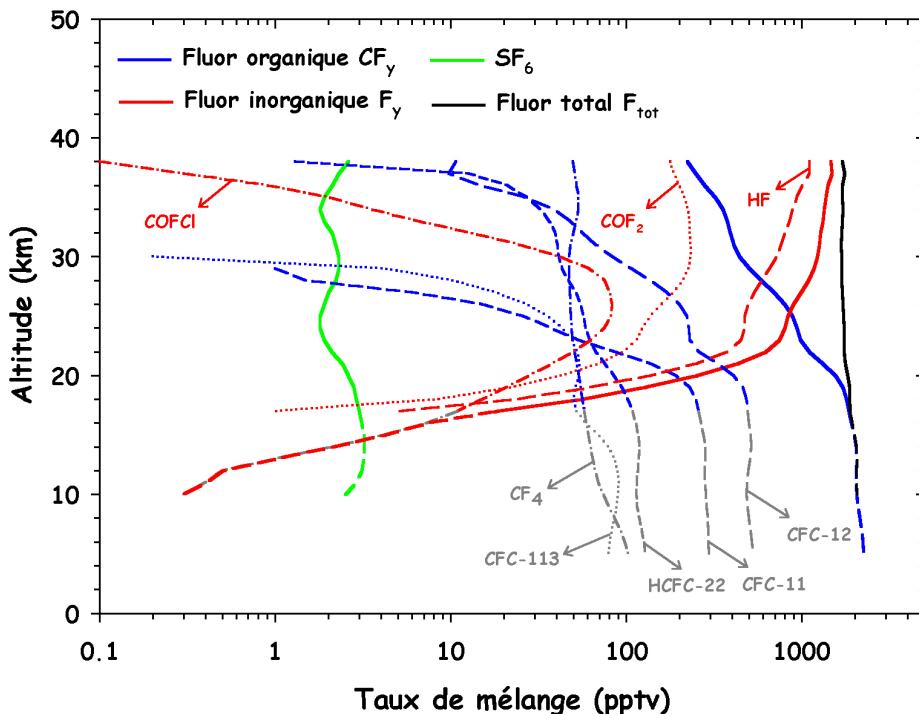


Figure 7 - Bilan du fluor organique (trait continu bleu), inorganique (trait continu rouge) et total (trait continu noir) entre 17 et 38km d'altitude, dressé à partir des observations de Sen *et al.* (1996). La contribution du SF_6 apparaît en trait continu vert, les autres ont été annotées. Le bilan du fluor organique entre 5 et 17km (longs traits pointillés bleus) ainsi qu'une valeur approchée du bilan total entre 10 et 17km d'altitude (longs traits pointillés noirs) viennent compléter la figure.

SF_6 dans la même gamme d'altitude est reprise en trait continu vert. Le trait continu noir correspond à la charge totale de fluor atmosphérique, obtenue en sommant les trois contributions précitées entre 17 et 38km d'altitude. Sur la Figure 7, chacun des profils individuels mesurés par Sen *et al.* (1996) et déjà présentés à la Figure 2 ont été annotés en vue de les identifier et sont illustrés en traits pointillés, bleus pour les espèces organiques, rouges pour les espèces inorganiques. Nous avons jugé bon de tronquer les profils de HF et de COF_2 mesurés par Sen *et al.* (1996) en dessous de 17km d'altitude, compte tenu des oscillations ou des valeurs négatives dénuées de signification physique qu'ils présentaient. Le profil modélisé de COFCI a quant à lui été conservé jusqu'à 10km et intervient donc seul dans le bilan du fluor inorganique entre 10 et 17km d'altitude (longs traits pointillés rouges). Les longs traits pointillés verts viennent prolonger le profil vertical de SF_6 jusqu'à 10km. Nous n'avons pas retenu sa partie troposphérique caractérisée par une large incertitude qui s'explique, comme nous l'avons vu précédemment, par le fait que la vapeur d'eau rend difficile les mesures de SF_6 dans la troposphère par technique FTIR. Seuls les profils verticaux des contributions organiques ont été représentés dans leur entièreté, soit jusqu'à 5km d'altitude (traits pointillés grisés). Cela nous a permis d'une part de dresser le bilan du fluor organique entre 5 et 17km d'altitude (longs traits pointillés bleus) et d'autre part d'obtenir une valeur approchée de la charge totale en fluor entre 10 et 17km (longs traits pointillés noirs).

On trouvera dans le Tableau 5 les bilans, exprimés en pptv, du fluor organique, inorganique et total, ainsi que la contribution du SF_6 , obtenus à partir des données de septembre 1993 de Sen *et al.* (1996) pondérées par le nombre d'atomes de fluor contenu dans chaque espèce. Sur base des valeurs données dans le Tableau 5, le taux de mélange moyen de F_{tot} calculé entre 17 et 37 km s'élève à 1737 ± 65 pptv. Cette valeur est à comparer aux bilans dressés d'une part par Zander *et al.* (1992) à partir des observations ATMOS de 1985 et par Mahieu (2002) d'autre part, à partir des observations ATMOS/AT-3 de novembre 1994. Pour la même gamme d'altitude, ces deux auteurs obtiennent des taux de mélange moyens de F_{tot} valant respectivement 1200 ± 104 pptv et 1908 ± 74 pptv. Cela correspond à un accroissement annuel moyen de 78 pptv, si l'on considère une augmentation linéaire du HF atmosphérique au cours de la période 1985-1994. Par ailleurs, l'analyse des observations ATMOS de 1985 (Zander *et al.*, 1992) et de 1992 (Gunson *et al.*, 1994) fournissent un accroissement stratosphérique de F_y valant 73 ± 5 pptv/an. Ces résultats se comparent donc assez bien en première approximation. L'hypothèse d'un accroissement linéaire de HF pour la période 1985-1994 se justifie à partir de la Figure 8 : celle-ci illustre l'évolution de la colonne totale de HF à partir des observations solaires effectuées à la Station

du Jungfraujoch. Pour la clarté de la figure, seules les moyennes mensuelles ont été reproduites. Les traits rouge et noir illustrent respectivement les ajustements linéaire

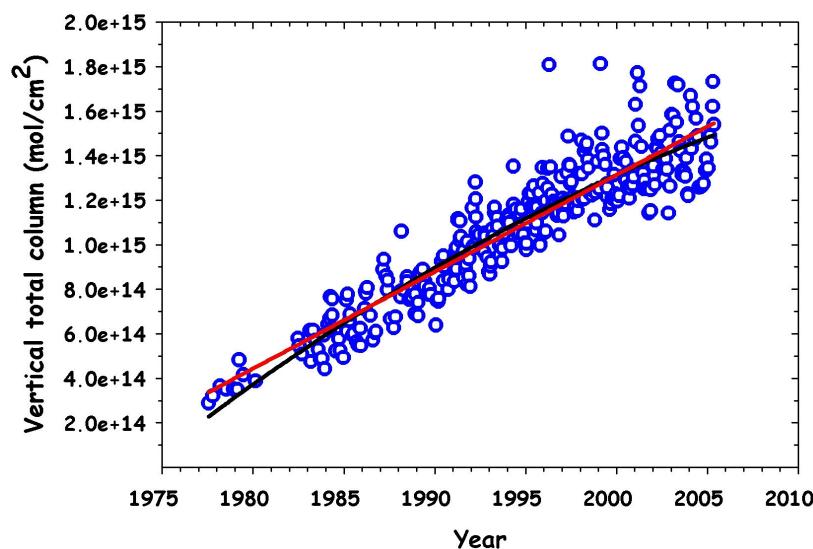


Figure 8 - Evolution de la colonne verticale de HF au-dessus du Jungfraujoch. Les traits rouge et noir illustrent respectivement l'ajustement des moyennes mensuelles (cercles bleus) par un polynôme du premier et du second ordre.

Altitude (km)	CF _y	F _y	6 × SF ₆	F _{tot}
38	222,8	1458,5	15,6	1696,9
37	247,4	1483,5	13,8	1744,7
36	279,4	1406,9	12,6	1698,9
35	320,2	1366,2	11,4	1697,8
34	355,4	1342	10,8	1708,2
33	375,6	1311,4	11,4	1698,4
32	390,4	1273,2	12,6	1676,2
31	407,8	1252,1	13,2	1673,1
30	438,4	1226,6	13,8	1678,8
29	501,8	1169,4	13,8	1685
28	588,9	1085,9	13,2	1688
27	693,1	987,4	12	1692,5
26	799,4	894,1	11,4	1704,9
25	884,1	829,1	10,8	1724
24	934	795,7	10,8	1740,5
23	982,2	744,1	11,4	1737,7
22	1100,2	619,1	12,6	1731,9
21	1318,4	430,4	14,4	1763,2
20	1555,8	250,4	15,6	1821,8
19	1714,4	127,4	16,8	1858,6
18	1795,8	55,9	17,4	1869,1
17	1847,5	18	18	1883,5
16	1908,5	[7,3]	18,6	[1934,4]
15	1983,1	[4,2]	19,2	[2006,5]
14	2036	[2,1]	19,2	[2057,3]
13	2046,3	[1]	19,2	[2066,5]
12	2037,6	[0,5]	18,6	[2056,7]
11	2033,9	[0,4]	17,4	[2051,7]
10	2047,4	[0,3]	15	[2062,7]
9	2080,5	-	-	-
8	2128,1	-	-	-
7	2179,2	-	-	-
6	2222,3	-	-	-
5	2249,2	-	-	-

Tableau 5 - Bilans (en pptv) du fluor organique, inorganique, total et contribution du SF₆, obtenus à partir des observations de 1993 de Sen *et al.* (1996). Les valeurs entre crochets ne sont que des valeurs approchées qui ont été déduites sans tenir compte de l'ensemble des espèces participant réellement aux bilans (voir texte).

et quadratique des données. On constate que ceux-ci diffèrent assez peu pour la période envisagée.

Si l'on considère un accroissement linéaire moyen de 78 pptv/an comme déduit à partir des observations ATMOS de 1985 et ATMOS/AT-3 de 1994, la charge totale de fluor atmosphérique entre 17 et 37 km d'altitude est estimée à environ 1830 pptv pour 1993. Cela correspond à une différence d'à peine 5% de la valeur déduite des observations de Sen *et al.* (1996), venant ainsi souligner l'excellente consistance qui existe entre ces trois séries de mesures (Figure 9).

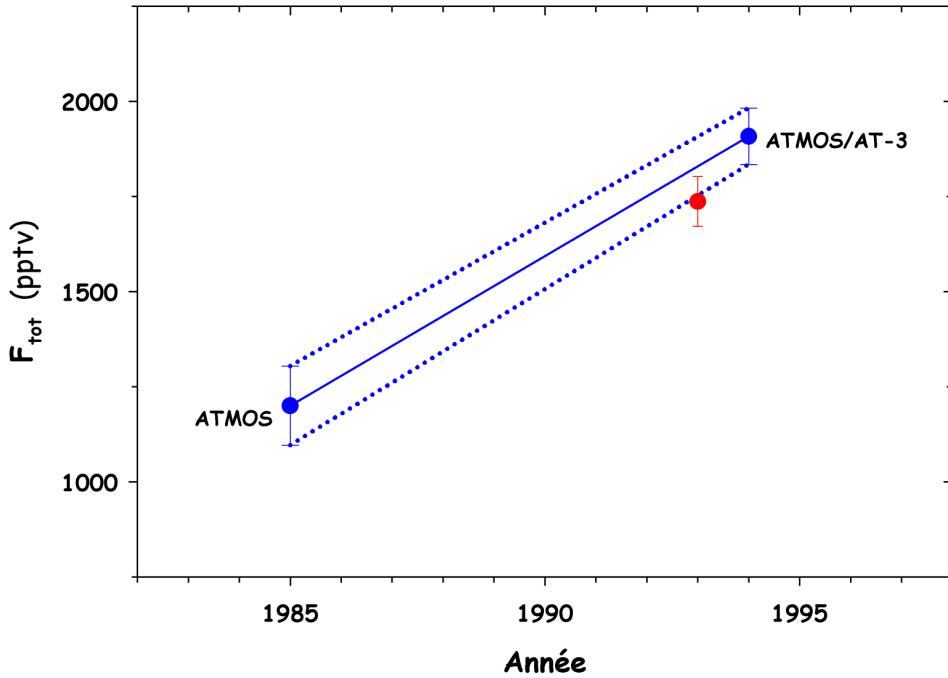


Figure 9 - Charge totale en fluor entre 17 et 37 km d'altitude déduite de trois séries de mesures : en bleu, observations ATMOS de 1985 (d'après Zander *et al.*, 1992) et ATMOS/AT-3 de novembre 1994 (d'après Mahieu, 2002); en rouge, observations du spectromètre MkIV de septembre 1993 (d'après Sen *et al.*, 1996). L'accord entre une charge totale extrapolée linéairement pour l'année 1993 à partir des observations ATMOS (trait bleu) et celle obtenue par Sen *et al.* (1996) est de l'ordre de 5%.

Même si les données récoltées par Sen *et al.* (1996) ne bénéficient pas d'aussi bonnes couvertures verticale et temporelle que celles des observations satellites, le bilan du fluor atmosphérique illustré à la Figure 7 est en bon accord avec celui issu des observations ATMOS/AT-3 présenté par Mahieu (2002) et fournit un bon aperçu des principales caractéristiques associées aux contributions organique, inorganique et totale. En particulier, c'est à une altitude proche de 25 km que la contribution inorganique CF_Y devient prépondérante dans le bilan total. Nous avons également jugé bon d'étudier dans quelle mesure chaque espèce contribue à la charge totale de fluor atmosphérique. Les contributions individuelles à F_{tot} , exprimées en pourcent et cumulées selon une couche atmosphérique d'épaisseur croissante, sont illustrées à la Figure 10. Les composés sources sont représentés en traits pleins tandis que les réservoirs sont reproduits en traits pointillés. Notons d'ores et déjà que ces contributions individuelles évoluent dans le temps puisque les taux de croissance temporels des composés impliqués sont différents.

L'examen de la Figure 10 amène aux commentaires suivants :

- Principal gaz source, le CFC-12 contribue à un peu plus de la moitié de la charge totale en fluor dans la basse stratosphère
- Ce n'est que lorsqu'on considère une couche atmosphérique englobant les deux premiers tiers de la stratosphère que HF devient l'espèce prépondérante (contribution à F_{tot} comprise entre 30 et 40%)
- Parce que son taux de mélange ne décroît que lentement au-delà de 30 km d'altitude, le CO₂ ne devient la seconde principale contribution à F_{tot} (environ 20%) qu'au sein d'une couche atmosphérique allant de 17 à au moins 40 km environ
- De par sa grande stabilité chimique, la contribution de CF₄ à F_{tot} demeure constante à environ 10% dans tout la gamme d'altitude considérée. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle CF₄ ne s'annule jamais et contribue toujours de façon non négligeable à F_{tot}
- Dans une moindre mesure, la contribution de SF₆ demeure elle aussi relativement constante mais ne dépasse jamais le pourcent

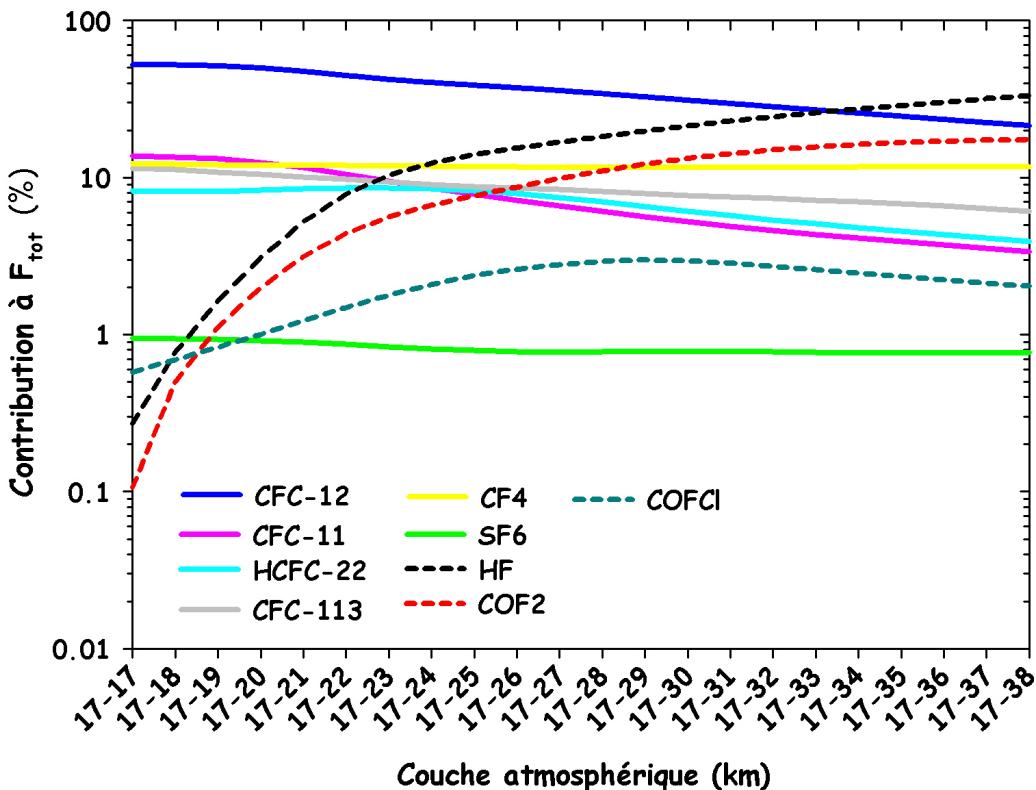


Figure 10 - Contribution, au sein d'une couche atmosphérique d'épaisseur croissante, de chaque espèce fluorée à la charge totale de fluor atmosphérique. Les composés sources sont repris en traits pleins tandis que les réservoirs sont illustrés en traits pointillés.

A titre comparatif, Mahieu (2002) signale qu'en 1994, HF représentait au maximum 82% de la charge totale de fluor dans la haute stratosphère à latitude moyenne. Ces chiffres sont compatibles avec ceux publiés par Anderson *et al.* (2000) qui signalent que HF représente environ 88% du fluor inorganique aux hautes latitudes et environ 81% à l'équateur. Des modèles 2D et 3D ont également montré que COF_2 contribuait à plus de 50% de la charge totale de fluor au niveau des tropiques et à plus de 30% aux hautes latitudes (Chipperfield *et al.*, 1997). Enfin, si l'on évoque uniquement les contributions individuelles au sein du réservoir inorganique, Mellqvist *et al.* (2002) dresse le constat suivant : tandis que 50 à 70% de la colonne totale de fluor inorganique est due à HF, 20 à 40% se retrouve sous forme de COF_2 et 5 à 10% sous forme de COFCI , ces ordres de grandeur variant selon la latitude.

2.5. Perspectives d'évolution future

Depuis la découverte de la présence de HF dans l'atmosphère (Zander, 1975), les observations relatives à la détermination de la colonne totale ou au profil de distribution verticale des composés fluorés se sont multipliées, que ce soit à partir de ballons-sondes, d'avions, d'instruments au sol ou de satellites (Zander, 1981; Mankin and Coffey, 1983; Park *et al.*, 1984; Zander *et al.*, 1987; Carli and Park, 1988; Toon *et al.*, 1989; Mankin *et al.*, 1990; Wallace and Livingston, 1991; Luo *et al.*, 1994; Considine *et al.*, 1999; Anderson *et al.*, 2000; Mellqvist *et al.*, 2002; Krieg *et al.*, 2005). Cette somme de données a en outre permis de caractériser les dépendances latitudinales et saisonnières de ces composés ainsi que leur évolution temporelle. L'usage répandu des satellites a également ouvert la gamme des observations à une couverture géographique quasi globale (Russell *et al.*, 1996a).

Le premier instrument à avoir fourni des informations relatives aux distributions spatiale et temporelle de HF à une échelle quasi globale fut le spectromètre à occultation HALOE embarqué à bord de la plate-forme UARS (*Upper Atmospheric Research Satellite*). Lancé par la navette spatiale Discovery en septembre 1991, les paramètres de son orbite sont tels qu'il couvre des latitudes comprises entre 80°N et 80°S. Les presque 10 années d'observations quasi ininterrompues de l'instrument HALOE (il a été placé en «stand-by» fin 2001) ont ainsi notamment permis d'enregistrer les modifications à long terme engendrées par les CFC au niveau de la stratosphère et de déterminer dans quelle mesure le Protocole de Montréal et ses Amendements et Ajustements successifs y ont remédié. La Figure 11 reproduit l'évolution temporelle du taux de mélange de HF à 55 km d'altitude. Cette Figure, extraite de Considine *et al.* (1999), a été construite à partir des observations moyennes journalières récoltées par HALOE depuis sa mise en service fin 1991 jusqu'à la fin de l'année 1997 et pour des latitudes comprises entre 50°N et 50°S.

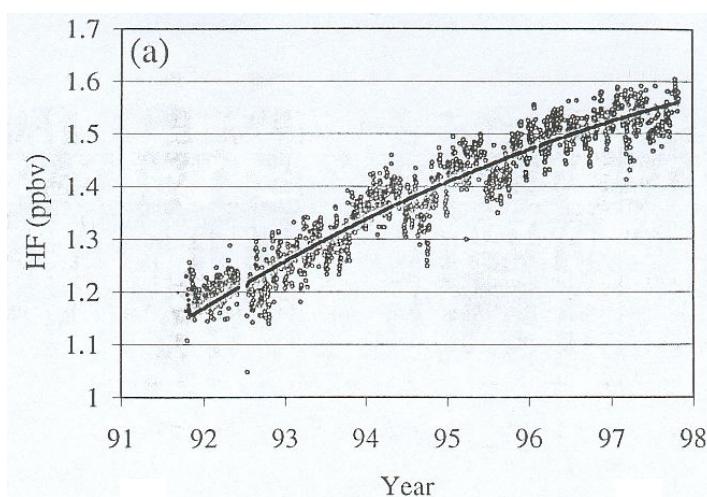


Figure 11 - Evolution du taux de mélange stratosphérique de HF à partir des observations HALOE moyennées entre 50°N et 50°S. Le trait noir représente l'ajustement quadratique des données. Figure extraite de Considine *et al.* (1999).

Ces 6 années d'observations ne représentent pas moins de 1564 points de mesure. Le trait noir de la Figure 11 représente l'ajustement quadratique des données HALOE et permet de conclure à un ralentissement du taux d'accumulation de HF stratosphérique. L'analyse statistique plus poussée effectuée par l'auteur permet en outre de souligner que le ralentissement observé est très significatif. Pour comprendre les raisons d'un tel ralentissement, il convient de considérer comment les mesures adoptées vis-à-vis des émissions de substances fluorées depuis la surface se sont répercutées au niveau de la stratosphère.

Anderson *et al.* (2000) ont estimé le temps de transport nécessaire aux gaz sources fluorés troposphériques pour atteindre la stratosphère par comparaison directe de la charge en fluor issue des observations HALOE effectuées à 55km d'altitude avec celle déduite indépendamment d'un inventaire d'émissions issu de l'UNEP (*United Nations Environment Programme*), des mesures provenant du réseau ALE (*Atmospheric Lifetime Experiment*), GAGE (*Global Atmospheric Gases Experiment*) et AGAGE (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) ainsi que des données collectées par Montzka *et al.* (1999). Démarré en 1978, le but du programme ALE/GAGE/AGAGE est de mesurer de façon continue, grâce à un réseau de stations maillant la planète, les émissions de 6 gaz sources d'origine anthropique et de 2 gaz sources d'origine biologique (Prinn *et al.*, 1998). Le calcul des charges totales de fluor déduites des observations ALE/GAGE/AGAGE et de Montzka *et al.* (1999) a néanmoins nécessité les estimations de l'UNEP pour certaines espèces. L'inventaire d'émissions de l'UNEP est basé sur les rapports annuels de production et d'émissions de gaz sources des nations participantes et tient compte de toutes les réglementations du protocole de Montréal et de ses Amendements de 1997. Dans l'étude menée par Anderson *et al.* (2000), les taux de mélange du CFC-114, du CFC-115, du CF₄ et du SF₆ ont par ailleurs été

négligés puisque ces gaz se dissocient au-delà de la stratopause et contribuent donc peu au budget du fluor stratosphérique. La charge totale de fluor déduite des observations HALOE a été obtenue en moyennant, en altitude et par bandes de latitude, les moyennes mensuelles zonales d'octobre 1991 à août 1999 de façon à obtenir une série temporelle quasi globale. La Figure 12, extraite de Anderson *et al.* (2000), montre la comparaison des séries temporelles de fluor troposphérique déduites des trois bases de données précitées (UNEP, ALE/GAGE/AGAGE et Montzka *et al.*, 1999) avec la série temporelle de fluor stratosphérique issue des observations HALOE. Les données issues du réseau ALE/GAGE/AGAGE consistent en des moyennes annuelles. Au vu de la Figure 12, il apparaît nettement

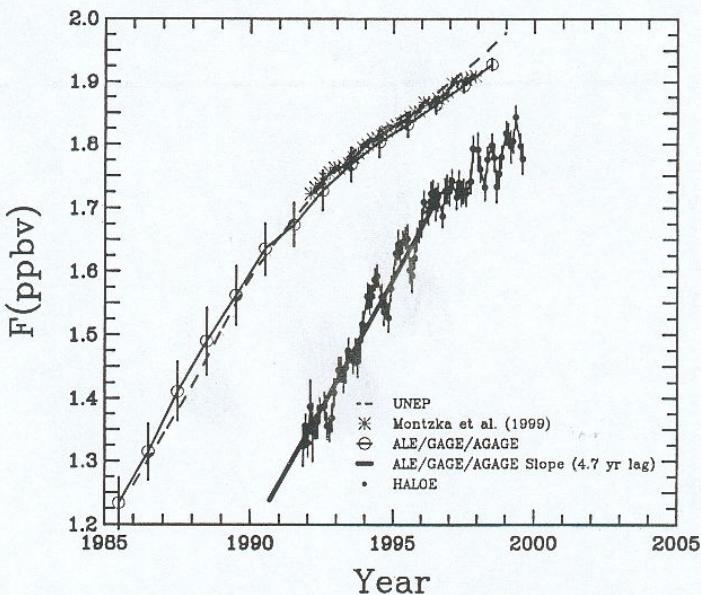


Figure 12 - Evolution temporelle de la charge de fluor troposphérique d'après un inventaire d'émissions UNEP (traits pointillés), d'après les mesures effectuées au sein du réseau ALE/GAGE/AGAGE (cercles), d'après les mesures de Montzka *et al.* (1999; étoiles) et de la charge de fluor à 55 km d'après les observations HALOE (points noirs). Figure extraite de Anderson *et al.* (2000).

que les trois courbes relatives à la charge de fluor troposphérique sont en excellent accord. Le temps de transport nécessaire au fluor pour passer de la troposphère à 55 km d'altitude a été calculé en identifiant les points des séries temporelles ALE/GAGE/AGAGE et HALOE possédant une valeur très proche et en soustrayant ensuite les dates correspondantes. En procédant de la sorte, Anderson *et al.* (2000) déduisent un temps de transport de 4.7 ± 1.5 ans, ce qui est compatible avec les 5.3 ± 2.7 ans trouvés par le même auteur dans le cas du chlore. Les incertitudes tiennent ici en compte des précisions respectives des séries temporelles impliquées, de la justesses des régressions opérées sur les données ainsi que des incertitudes relatives au partitionnement chimique des espèces. Endéans son incertitude, signalons que le temps de transport pour le fluor trouvé par Anderson *et al.* (2000) est en très bon accord avec d'autres études, telles que celles menées par Strunk (1999) et Schmidt and Khedim (1991) qui obtiennent des temps de transport respectifs de 5.4 et 5.6 ± 1.1 ans. D'autre part, les régressions opérées sur les données ALE/GAGE/AGAGE allant de 1985 à 1991 et sur les observations HALOE couvrant la période octobre 1991 - décembre 1996 sont elles aussi en excellent accord : les taux de croissance déduits valent respectivement 81 ± 20 pptv/an et 84 ± 4 pptv/an. L'ajustement linéaire des données ALE/GAGE/AGAGE décalé en abscisse de 4.7 ans a été reproduit par un trait noir sur la Figure 12 afin de souligner la très bonne consistance qui existe entre ces deux séries temporelles.

En considérant l'évolution temporelle des émissions troposphériques actuelles et à venir des principaux composés sources fluorés et en tenant compte du temps de transport vertical ainsi

que d'observations stratosphériques, on peut estimer l'évolution temporelle de la charge en fluor stratosphérique (Figure 13). Les courbes en traits pleins de la Figure 13, générées par l'UNEP, reproduisent cette évolution temporelle en tenant successivement compte des émissions des principaux gaz sources fluorés (de bas en haut, le passage d'une courbe à l'autre ajoutant la contribution de l'espèce citée aux précédentes) : CFC-11 (A), CFC-113 (B), HCFC-22 (C), contributions mineures (D), CFC-12 (E), HCFC-134a (F). Afin de se placer dans des «conditions stratosphériques», ces courbes ont toutes été décalées de 4.7 ans selon l'axe des abscisses. On voit que la charge en fluor au niveau de la stratosphère est principalement influencée par les émissions de CFC-12. L'augmentation continue, quoique ralentie, de la charge en fluor

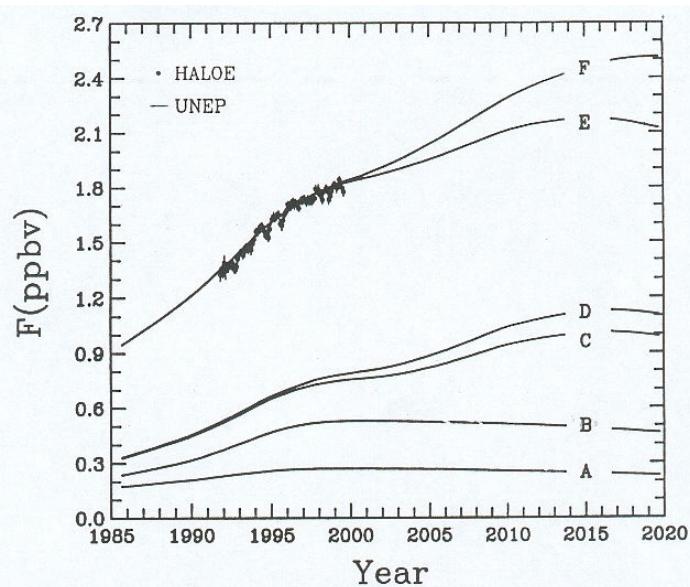


Figure 13 - Evolution temporelle de la charge en fluor stratosphérique d'après un scénario d'émissions généré par l'UNEP et en fonction des gaz sources fluorés considérés (voir le texte pour les correspondances). Afin de tenir compte du temps de transport vertical du fluor, toutes les courbes ont été décalées de 4.7 ans selon l'axe des abscisses. Les points noirs correspondent à la charge en fluor à 55 km d'altitude d'après les observations HALOE. Figure extraite de Anderson *et al.* (2000).

stratosphérique mise en évidence par l'excellent accord entre les observations HALOE à 55 km et la courbe E, possède dès lors une double explication : elle résulte des effets combinés de la lente décroissance de la teneur troposphérique en CFC-11 amorcée depuis 1994 (courbe A) et surtout de la continue augmentation en CFC-12, même si celle-ci s'est ralentie depuis 1998 (courbe E). Les mesures de la colonne totale du CFC-12 à partir de la Station du Jungfraujoch montrent par ailleurs que la teneur en CFC-12 tend à une stabilisation depuis ces 2 ou 3 dernières années (Figure 14). Nous avons vu que les produits de substitution aux CFC, inoffensifs vis-à-vis de l'ozone stratosphérique, s'accumulent dans l'atmosphère. La courbe supérieure (F) de la Figure 13 montre ce que serait le bilan du fluor stratosphérique au cours de la vingtaine d'années à venir si l'on continue à utiliser de tels produits de substitution, en particulier le HCFC-134a dont les émissions ont considérablement augmenté au cours des dernières années (Figure 24, Chapitre 1).

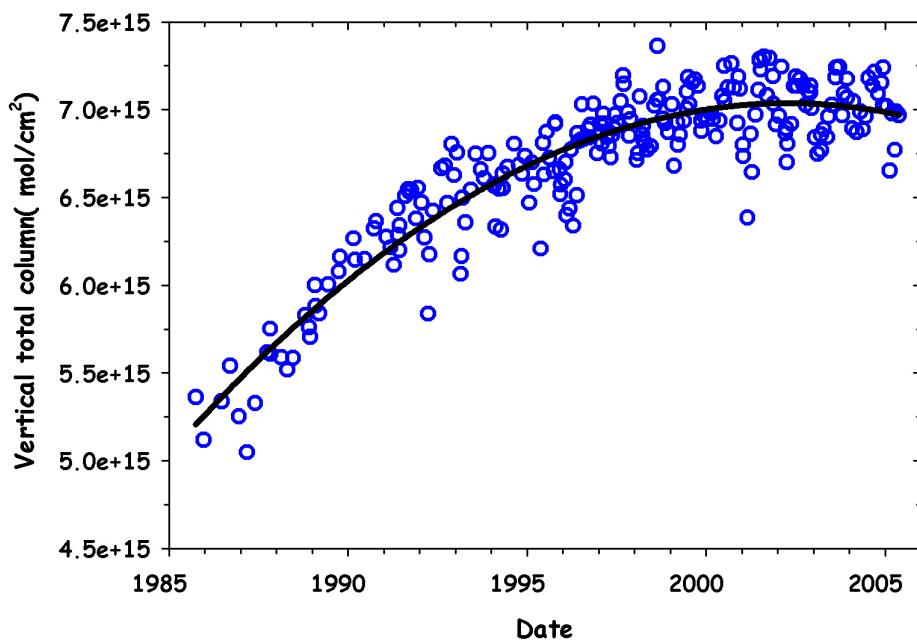


Figure 14 - Evolution de la colonne totale de CFC-12 au-dessus de la Station du Jungfraujoch. Chaque point de mesure (cercle bleu) est associé à une moyenne mensuelle. Le trait noir illustre l'ajustement des données par un polynôme du deuxième ordre et indique une stabilisation de la teneur atmosphérique de ce composé au cours des dernières années.

La durée d'exploitation moyenne d'une industrie étant de quelques dizaines d'années, ces prédictions devraient s'avérer exactes au moins jusqu'à 2010, voire 2020 : après une période au cours de laquelle le taux de croissance en fluor stratosphérique aura ralenti, son augmentation devrait reprendre de plus belle jusqu'à atteindre des taux dantesques d'ici à 2020. A moins que le développement de nouveaux produits de substitution n'appartenant pas à la famille des halocarbures ne vienne modifier la donne.

Chapitre 3

Bases de données FTIR

3.1. Introduction

Lorsqu'elle traverse l'atmosphère terrestre, la lumière du soleil subit de nombreuses transformations. La majeure partie du rayonnement ultraviolet est absorbée dès les plus hautes couches atmosphériques (thermosphère, mésosphère et stratosphère) par l'oxygène ($\lambda < 242.4 \text{ nm}$) et par l'ozone ($242 < \lambda < 310 \text{ nm}$). La composante UV-visible qui atteint les couches les plus denses de l'atmosphère est également en partie absorbée par l'ozone mais elle est essentiellement diffusée par les molécules et les aérosols atmosphériques. Le rayonnement solaire infrarouge subit peu de diffusion. Il est essentiellement absorbé par les constituants minoritaires qui composent l'atmosphère, en particulier par les GES (voir Chapitre 1) tels que CO_2 , H_2O , CH_4 , O_3 ou encore N_2O . Lorsque les raies d'absorption de ces gaz ne sont pas masquées par les larges bandes d'absorption liées à des composés très absorbants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, il est possible de les exploiter afin d'en déduire leur teneur atmosphérique. La technique permettant d'effectuer une telle inversion et implémentée dans le code SFIT-2 sera abordée au chapitre suivant. L'objet de ce chapitre est dans un premier temps d'évoquer succinctement les principes de la spectrométrie infrarouge et en particulier, de la spectrométrie par transformée de Fourier (FTIR). Dans un second temps, nous décrirons les bases de données observationnelles, constituées pour la plupart par technique FTIR, qui nous ont permis d'obtenir les résultats géophysiques qui seront exposés ultérieurement.

3.2. La spectrométrie IR

Le domaine de l'infrarouge moyen (compris entre 2 et $15\mu\text{m}$ ou encore entre 5000 et 650 cm^{-1}) contient les signatures spectrales d'un grand nombre de composés atmosphériques. Afin d'obtenir des rapports signal/bruit élevés à haute résolution spectrale, la plupart des observations atmosphériques modernes sont effectuées à l'aide de spectromètres par transformée de Fourier (FTS - *Fourier Transform Spectrometer*). Ces spectromètres permettent en outre d'enregistrer simultanément de larges domaines spectraux, donnant ainsi accès à l'étude conjointe de maints constituants atmosphériques. Contrairement à un spectromètre à réseau, un FTS n'enregistre pas directement le spectre mais sa transformée de Fourier, appelée *interférogramme*. Avant d'introduire les bases mathématiques relatives à la transformée de Fourier, nous allons décrire le principe de fonctionnement d'un spectromètre par transformée de Fourier, qui est celui d'un interféromètre de Michelson. Nous évoquerons également quelles sont les limitations physiques fondamentales d'un tel instrument.

3.2.1. Principe du spectromètre par transformée de Fourier

Dans un interféromètre de Michelson (Figure 1), un faisceau lumineux incident est séparé en deux par une lame séparatrice semi-réfléchissante. Ces deux parties vont se réfléchir sur des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile, pour se recombiner ensuite au niveau de la lame séparatrice. Quand elles se recombinent, les deux parties du faisceau lumineux interfèrent puisqu'elles n'ont pas parcouru le même chemin optique. Cette différence de chemin optique (OPD - Optical Path Difference) vaut x si $\frac{x}{2}$ est le déplacement du miroir mobile par rapport à sa

position initiale correspondant à une différence de marche nulle (ZPD - Zero Path Difference). La différence de marche maximale vaut $2L$ si L est le déplacement maximal du miroir. Lorsqu'il quitte l'interféromètre, le faisceau est alors focalisé sur le détecteur.

Pour un faisceau lumineux monochromatique et d'intensité I , l'intensité observée au niveau du détecteur (l'interférogramme) s'écrit, en fonction de la différence de marche x :

$$I(x) = \frac{I}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right) \quad (1)$$

L'interférence sera donc constructive et maximum lorsque la différence de marche x est un multiple entier de la longueur d'onde λ . Par contre, si cette différence de marche est un multiple impair de la demi-longueur d'onde, les faisceaux lumineux vont interférer destructivement et donner lieu à une intensité à la sortie nulle. Afin de contrôler la position du miroir mobile, le spectromètre utilise les franges d'interférence produites par un laser; par ailleurs, les positions d'échantillonnage de l'interférogramme infrarouge peuvent être déterminées à partir des passages par zéro de l'interférogramme produit par le laser.

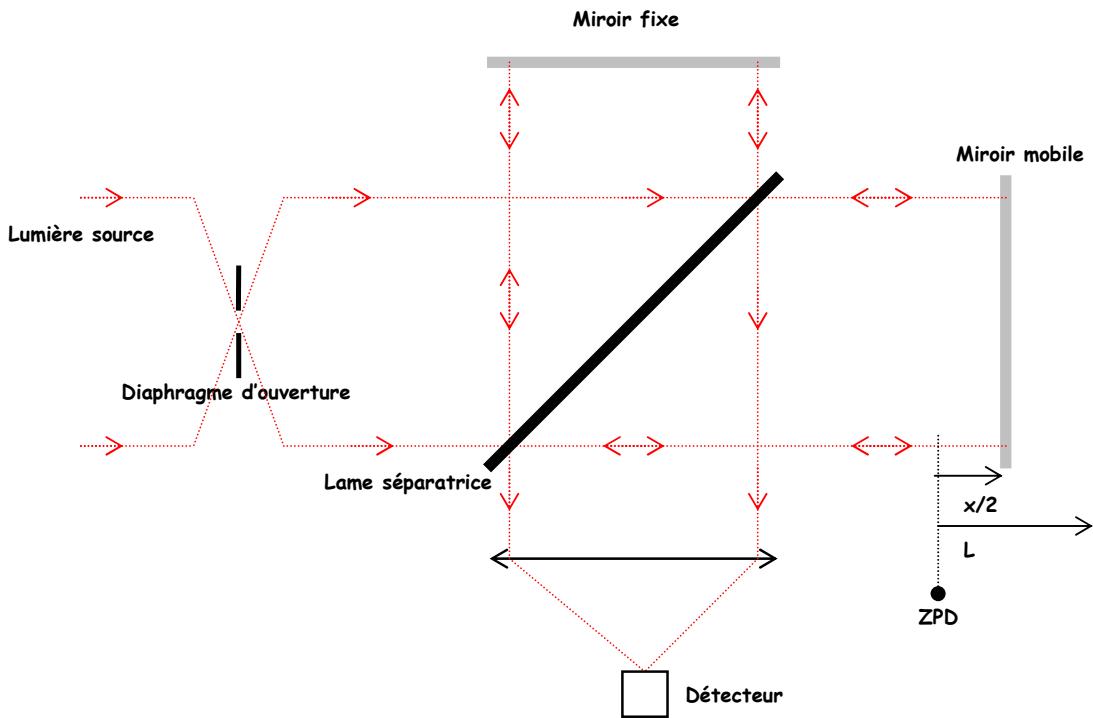


Figure 1 - Schéma optique typique d'un interféromètre de Michelson.

Dans le cas d'une source de lumière polychromatique, caractérisée par une distribution spectrale $S(\sigma)$, l'interférogramme à la différence de marche x est égal à la somme des contributions de chaque élément spectral $d\sigma$, soit l'intégrale :

$$I(x) = \int_0^{\infty} S(\sigma) \cos(2\pi\sigma x) d\sigma \quad (2)$$

avec $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ le nombre d'onde associé à chaque composante de la radiation. En notations complexes, cette dernière relation peut encore s'écrire, à condition d'introduire la fonction physique (réelle et paire) $S_e(\sigma) = \frac{S(\sigma) + S(-\sigma)}{2}$ définie uniquement pour $x > 0$:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S_e(\sigma) e^{2i\pi\sigma x} d\sigma \quad (3)$$

et l'interférogramme constitue dès lors la transformée de Fourier de la source. La limite de résolution $\delta\sigma$ d'un FTS vaut $\frac{1}{2L}$ et le pouvoir de résolution $R = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = 2\sigma L$ correspond au nombre de franges N enregistrées dans l'interférogramme.

3.2.2. La transformée de Fourier

Nous venons de voir qu'un FTS n'enregistrait pas directement le spectre de la source dans le domaine spectral (σ) mais un interférogramme dans l'espace interférométrique (x). Afin de passer de l'espace interférométrique à l'espace fréquentiel, nous allons exploiter les propriétés de la transformée de Fourier dont les plus générales sont reprises ci-dessous.

Si on définit la transformée de Fourier (continue) $F(\sigma)$ d'une fonction $f(x)$ par :

$$F(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2i\pi\sigma x} dx \quad (4)$$

sa transformée de Fourier inverse vaut :

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\sigma) e^{2i\pi\sigma x} d\sigma \quad (5)$$

et les fonctions $F(\sigma)$ et $f(x)$ constituent ce qui est appelé une *paire de transformées de Fourier*. Dans la suite, les fonctions seront représentées en lettres minuscules, leurs transformées de Fourier en majuscules. En désignant les produits de convolution, les implications et les conditions bidirectionnelles («si et seulement si») respectivement par $*$, par \Rightarrow et par \Leftrightarrow , citons parmi les propriétés essentielles de la transformée de Fourier :

- Linéarité : la transformée de Fourier d'une combinaison linéaire de fonctions est la combinaison linéaire correspondante des transformées de Fourier de ces fonctions

- Dilatation : $f(\alpha x) \Rightarrow \frac{1}{|\alpha|} F\left(\frac{\sigma}{\alpha}\right)$ (6)

- Translation : $f(x-a) \Leftrightarrow e^{-2i\pi\sigma a} F(\sigma)$ (7)

- $(f * g)(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(y-x) dx \Leftrightarrow (F.G)(\sigma)$ (8)

- $|f|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) f^*(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} F(\sigma) F^*(\sigma) d\sigma = |F|^2$ (9)

Cette dernière propriété constitue le *Théorème de Parseval*. La propriété (8), qui porte le nom de *Théorème de convolution*, est l'une des plus importantes de la théorie de la transformée de Fourier. En d'autres termes, ce théorème signifie que le produit de convolution dans le domaine interférométrique équivaut à effectuer une simple multiplication dans le domaine spectral (et inversément). Grâce aux algorithmes de calcul de transformées de Fourier rapides (FFT - *Fast Fourier Transform*), cette propriété est très souvent exploitée pour gain de temps.

En se servant de (5), le spectre de la source dans le domaine fréquentiel s'obtient à partir de l'interférogramme (3) :

$$S_e(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-2i\pi\sigma x} dx \quad (10)$$

En spectroscopie par transformée de Fourier, nous sommes toujours amenés en pratique à choisir une certaine longueur finie L d'intervalle de mesure sur lequel le spectre sera étudié. Par conséquent, nous allons échantillonner ce dernier, puisque la théorie de l'information enseigne

qu'une fonction limitée peut être parfaitement définie à partir de N valeurs discrètes. Le choix de la longueur L détermine ce qui est appelé «la fenêtre» et qui, en général, est rectangulaire : nous limitons en effet la période d'observation à une longueur L et nous troquons la fonction abruptement de part et d'autre de cet intervalle. Si l'on se souvient que multiplier dans le domaine interférométrique par la fenêtre choisie est

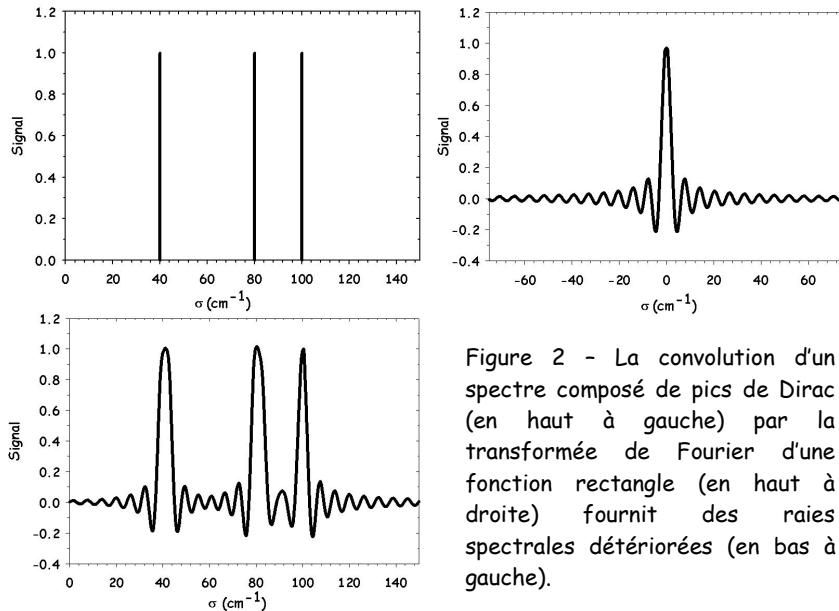


Figure 2 - La convolution d'un spectre composé de pics de Dirac (en haut à gauche) par la transformée de Fourier d'une fonction rectangle (en haut à droite) fournit des raies spectrales détériorées (en bas à gauche).

équivalent à effectuer un produit de convolution dans le domaine fréquentiel, le spectre réel peut donc être endommagé. La Figure 2 illustre l'effet de la convolution d'un spectre constitué de pics de Dirac par la transformée de Fourier d'une fenêtre rectangulaire. Puisque la transformée de Fourier d'une fonction rectangle est un $\frac{\sin(x)}{x}$, les raies spectrales présentent une succession de

lobes alternativement positifs et négatifs et dont les intensités décroissent à mesure que l'on s'éloigne du centre de la raie. Nous verrons ultérieurement qu'il est possible en pratique d'adoucir cette déformation en ayant recours à la fonction d'apodisation. La longueur L de l'enregistrement limite également la résolution en fréquence : la plus petite fréquence observable est donnée par $\frac{1}{2L}$. De plus, deux fréquences σ_1 et σ_2 ne pourront être séparées que si $2L > \frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1}$.

Echantillonner périodiquement une fonction en N points est équivalent à multiplier cette fonction par un « peigne » de Dirac, laquelle consiste en une infinité de pics de Dirac périodiquement espacés. Si l'espace entre chaque pic vaut δx , dans le domaine fréquentiel le spectre résulte alors de la convolution du spectre de la fonction par une fonction peigne d'intervalle $\frac{1}{\delta x}$. Le choix de l'intervalle δx doit se faire en tenant compte du *Théorème d'échantillonnage de Shannon* :

$$\sigma_{\max} < \frac{1}{2 \delta x} = \sigma_N \quad (11)$$

où σ_{\max} correspond à la plus grande fréquence présente dans le spectre de la fonction. La plus haute fréquence σ_N qui fixe l'échantillonnage est appelée *fréquence de Nyquist*. En d'autres termes, la relation (11) stipule que l'échantillonnage doit être tel qu'il y ait au moins deux points d'échantillonnage par cycle correspondant à la fréquence σ_{\max} . Si l'on prend plus de deux points par cycle, il y aura de l'information redondante. Par contre, si l'on prend moins de deux points

d'échantillonnage par cycle, se produit le phénomène d'*aliasing* qui se traduit par la présence dans le spectre de pics à des fréquences inférieures aux fréquences réelles, donnant l'illusion de se trouver en présence d'un phénomène de plus longue période que la réalité (Figure 3). En pratique, afin d'éviter ce phénomène, la fonction est filtrée de toutes ses fréquences supérieures à la fréquence de Nyquist (déterminée par le taux d'échantillonnage) avant d'être échantillonnée.

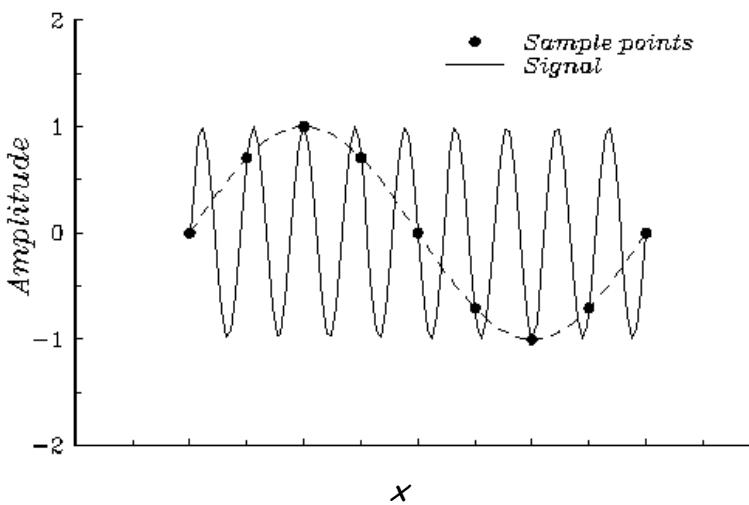


Figure 3 – Si le nombre minimum de points d'échantillonnage (points noirs) ne satisfait pas au Théorème de Shannon, le phénomène d'aliasing apparaît, donnant l'illusion d'être en présence d'un phénomène de plus longue période (traits discontinus) que la réalité (trait continu).

[\[http://galileo.phys.virginia.edu/classes/551.fall01/aliasing.gif\]](http://galileo.phys.virginia.edu/classes/551.fall01/aliasing.gif)

Signalons que pour des grandeurs échantillonnées, il n'est évidemment plus possible d'utiliser la transformée de Fourier continue : on introduit la notion de transformée de Fourier discrète (DFT - *Discrete Fourier Transform*). Les propriétés de la transformée de Fourier discrète sont analogues à celles de la transformée de Fourier continue, où les intégrales sont remplacées par des sommes finies.

3.2.3. Limitations physiques

Dans cette section, nous allons envisager successivement deux des principales limitations physiques liées au fonctionnement d'un spectromètre par transformée de Fourier.

Différence de chemin optique finie

Comme nous l'avons évoqué précédemment, dans l'hypothèse d'un interféromètre mesurant une source de lumière parfaitement monochromatique, l'interférogramme prend la forme d'un cosinus d'amplitude constante s'étendant depuis la différence de marche zéro jusqu'à la différence de marche maximale $2L$ (relation (1)). Puisque l'interférogramme n'est pas mesuré en dehors de ces limites et puisque l'amplitude des franges d'interférence est constante, l'enveloppe de l'interférogramme aura l'allure d'une fonction rectangle. C'est la transformation de cette fonction rectangle lors du passage à l'espace fréquentiel qui sera responsable du profil instrumental puisque par définition, le profil instrumental d'un instrument est sa réponse à une radiation monochromatique; dans ce cas-ci, le profil instrumental aura donc l'allure d'une fonction $\frac{\sin(x)}{x}$. Notons d'ores et déjà que nous n'envisagerons dans ce paragraphe que la seule influence de la différence de marche maximum sur l'allure du profil instrumental; les effets d'une ouverture d'entrée finie seront envisagés au point suivant.

Mathématiquement, l'interférogramme observé par un instrument caractérisé par une ouverture d'entrée d'extension nulle s'obtient en multipliant l'interférogramme dont l'OPD serait infini par une fonction rectangle de largeur $2L$:

$$I_{obs}(x) = I(x) \times \text{rect}\left(\frac{x}{2L}\right) \quad (12)$$

$$\text{avec } \text{rect}\left(\frac{x}{2L}\right) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \frac{x}{2L} < 0 \text{ et } \frac{x}{2L} > 1 \\ \frac{1}{2} & \text{pour } \frac{x}{2L} = 0 \text{ et } 1 \\ 1 & \text{pour } 0 < \frac{x}{2L} < 1 \end{cases}$$

Compte tenu de la relation (8), le spectre résultant de l'interférogramme observé tronqué s'écrit :

$$S_{obs}(\sigma) = S_e(\sigma) * 2L \frac{\sin(2\pi\sigma L)}{2\pi\sigma L} \quad (13)$$

Dès lors, si le spectre réel consiste en une raie de fréquence σ , le spectre observé sera la convolution du spectre réel par une fonction instrumentale de type $\frac{\sin(x)}{x}$ centrée en σ et dont la largeur des lobes (donnée par $\frac{1}{2L}$) dépend de la différence de marche maximum $2L$. Cette convolution est l'inévitable conséquence de la troncature de l'interférogramme.

Si la largeur des lobes de la fonction instrumentale est grande vis-à-vis de la largeur de la raie

observée, son effet sera visible et pourrait être gênant. Afin d'en réduire la portée, il est possible d'appliquer une fonction d'apodisation à l'interférogramme. Une telle fonction décroît de manière continue jusqu'à une valeur nulle afin d'éviter la chute brutale du signal à zéro lorsque le miroir mobile de l'interféromètre arrive en bout de course. La Figure 4 reproduit quelques exemples courants de fonctions d'apodisation ainsi que leurs équivalents fréquentiels. Quelle que soit la fonction d'apodisation utilisée, l'apodisation conduit toujours à un élargissement des raies spectrales, dégradant ainsi leur résolution. Il conviendra dès lors d'enregistrer les spectres à une résolution suffisante pour que l'effet de la fonction instrumentale ne soit pas gênant.

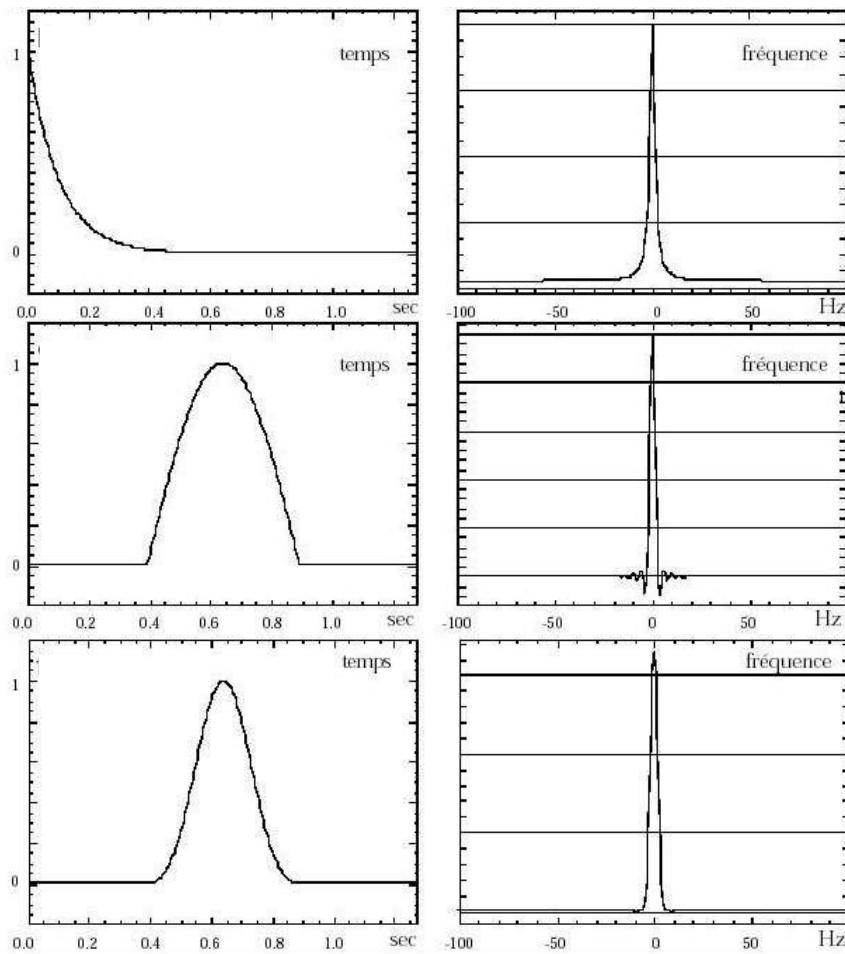


Figure 4 - Quelques exemples de fenêtre d'apodisation et leurs équivalents fréquentiels. De haut en bas, fenêtres : exponentielle, cosinus et de Blackman.

La fonction instrumentale peut être sujette à des distorsions si, par exemple, l'instrument n'est pas parfaitement aligné. Certaines de ces distorsions peuvent toutefois être tenues en compte dans la plupart des codes d'inversion. Le code SFIT-2 que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés au Chapitre 4 permet de modéliser les distorsions de la fonction rectangle qui multiplie l'interférogramme grâce à une fonction dite d'apodisation. L'utilisateur a le choix de la définir comme un polynôme de degré N, comme une série de Fourier ou comme toute autre fonction tabulée définie point par point. Dans tous les cas, la valeur de la fonction utilisée à ZPD est fixée à 1. Le paramètre d'apodisation effective (EAP) représente la valeur de cette fonction d'apodisation à la différence de marche maximum; une valeur de EAP proche de 1 témoigne d'un instrument bien aligné, dans le cas où la fonction d'apodisation est définie par une droite.

Ouverture d'entrée finie

A ce stade, nous avons supposé que la seule limite portant sur la résolution spectrale est liée à la longueur d'enregistrement de l'interférogramme; cela suggère par conséquent que la résolution peut être améliorée indéfiniment en allongeant simplement la différence maximum de trajet optique. Toutefois en pratique, cela n'est pas le cas : l'utilisation (nécessaire) d'une ouverture d'entrée de taille non nulle permet aux rayons inclinés par rapport à l'axe optique de pénétrer dans l'interféromètre ce qui engendre une diminution du signal aux grandes différences de chemin optique.

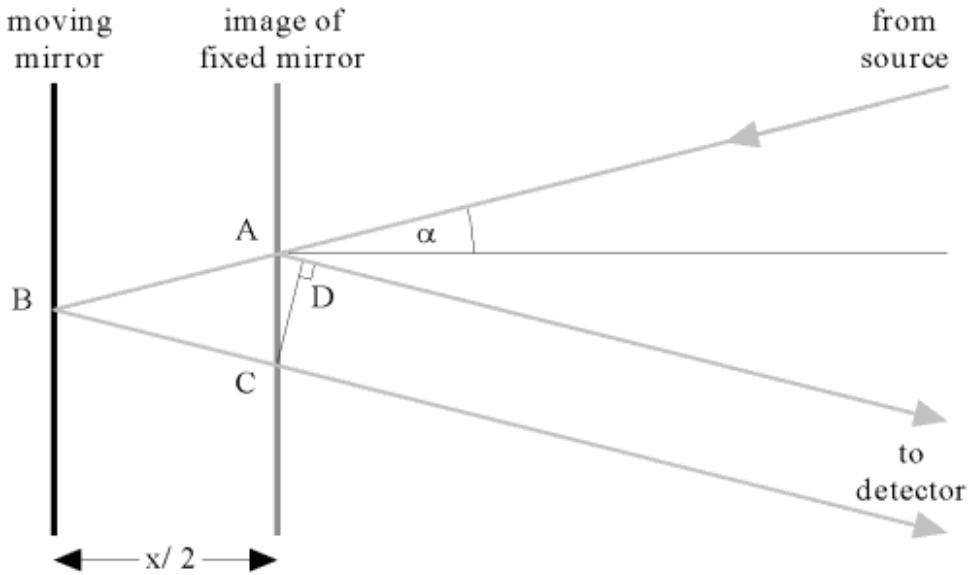


Figure 5 - Différence de trajet optique au sein d'un interféromètre disposant d'une ouverture d'entrée non nulle.

La Figure 5 illustre la progression d'un rayon lumineux incliné par rapport à l'axe optique à l'intérieur de l'interféromètre. Lorsqu'il atteint le point A, une partie du faisceau est réfléchie vers le détecteur tandis que le reste continue à se propager vers le miroir mobile où il sera ensuite également réfléchi vers le détecteur. Si α désigne l'angle d'inclinaison du rayon lumineux par rapport à l'axe optique, la différence de chemin optique associée sera notée x_α ; celle-ci est telle que $x_\alpha = x$ lorsque $\alpha = 0$. Lorsque $\alpha > 0$, la différence de chemin optique est donnée par (Figure 5) :

$$x_\alpha = (AB + BC) - AD = x \cos(\alpha) \quad (14)$$

Il existe ainsi une différence de phase entre les rayons lumineux obliques et ceux parallèles à l'axe optique. La phase d'un rayon lumineux peut s'exprimer selon :

$$\varphi_\alpha = 2\pi\sigma x \cos(\alpha) \quad (15)$$

Par conséquent, la différence de phase entre les rayons axiaux et inclinés sera :

$$\varphi - \varphi_\alpha = 2\pi\sigma x (1 - \cos(\alpha)) \quad (16)$$

Il est évident que lorsque cette différence de phase est égale à π , les deux rayons vont interférer de manière destructive et le signal vaudra zéro. Dans l'approximation des petits angles, $\cos(\alpha) \approx 1 - \frac{\alpha^2}{2}$ et en introduisant l'angle solide $\Omega = \pi\alpha^2$ pour une entrée supposée circulaire, nous obtenons dans ce cas précis :

$$\varphi - \varphi_\alpha = \pi = 2\pi\sigma x \left(1 - 1 + \frac{\alpha^2}{2}\right) \Rightarrow x_e = \frac{\pi}{\sigma\Omega} \quad (17)$$

où x_e représente la différence de chemin optique pour laquelle le signal chute à zéro pour la première fois (différence de marche d'extinction) et Ω l'ouverture d'entrée correspondante. La relation (17) indique donc que lorsque l'ouverture d'entrée augmente, la différence de marche d'extinction diminue. Puisque nous avons vu à la section précédente qu'une diminution de la différence de marche engendre une diminution de la résolution, nous pouvons en conclure qu'une augmentation de l'ouverture d'entrée Ω entraînera elle aussi une diminution de la résolution. Le choix le plus communément utilisé du diamètre d de l'ouverture d'entrée se fait selon :

$$d = f_c \sqrt{\frac{8}{R}} \quad (18)$$

avec f_c la longueur focale de la lentille de collimation et R la résolution. On peut montrer (Chamberlain, 1979) que l'effet total de la présence de rayons inclinés par rapport à l'axe optique au sein de l'interféromètre due à une ouverture d'entrée de taille finie conduit en outre à la convolution du spectre par une fonction rectangle de largeur $\frac{\sigma\Omega}{2\pi}$. Chaque raie du spectre subit également un décalage vers les basses fréquences donné par :

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\Omega}{4\pi}\right) \quad (19)$$

où σ_0 correspond à la fréquence originale (non décalée) de la raie.

3.2.4. Conclusions

On peut se demander pourquoi un instrument relativement délicat du point de vue des réglages et exigeant de tels calculs est utilisé. Un avantage spécifique aux spectromètres par transformée de Fourier réside dans le fait que l'interférogramme est enregistré pendant tout le temps de la mesure en superposant sur le détecteur les signaux provenant de tous les éléments spectraux : c'est ce qu'on appelle l'avantage *multiplex*. Cet avantage conduit à une amélioration du rapport signal/bruit par rapport à un spectromètre classique (à prisme ou à réseau) à balayage qui doit partager le temps de mesure entre les éléments spectraux étudiés successivement. En effet, si l'on considère que la principale source de bruit est le bruit associé au détecteur, ce qui est en général le cas lorsque l'on travaille dans l'infrarouge avec un détecteur InSb, le temps de mesure supplémentaire alloué à chaque longueur d'onde augmente le rapport signal/bruit d'un facteur \sqrt{N} , où N est le nombre de points dans l'interférogramme. Un autre avantage des spectromètres par transformée de Fourier provient de l'utilisation d'un diaphragme d'entrée circulaire, ce qui les rend plus lumineux que les spectromètres à réseau où le diaphragme d'entrée est constitué d'une fente étroite. Le développement des ordinateurs et en particulier d'algorithmes de transformées de Fourier rapides (FFT - *Fast Fourier Transform*) a permis de rendre aisés le calcul de spectres à haute résolution à partir des interférogrammes. Au cours des vingt dernières années, la spectroscopie FTIR s'est par conséquent imposée comme la méthode standard de spectroscopie à haute résolution pour l'étude de l'atmosphère dans le domaine infrarouge.

3.3. Bases de données observationnelles

Les premiers travaux visant à étudier la composition chimique de l'atmosphère ont été effectués à partir de stations scientifiques situées au sol. A partir de ces stations, installées parfois en haute montagne pour des raisons observationnelles, il n'était cependant pas possible d'obtenir toutes les informations indispensables à l'étude de la haute atmosphère, les absorptions moléculaires dans les basses couches masquant très souvent celles produites à des altitudes plus élevées. C'est pour pallier cette difficulté que, parallèlement au développement de nouvelles techniques instrumentales, s'est développé l'emploi de nouvelles «plates-formes» de mesure, permettant une étude plus détaillée des couches supérieures de l'atmosphère terrestre. Les satellites en constituent un exemple de plus en plus commun à notre époque.

Dans cette section, nous nous intéresserons aux trois plates-formes de mesure dont nous avons directement exploité les bases de données observationnelles afin de produire les résultats présentés dans le dernier chapitre de ce travail.

3.3.1. La Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch

L'ensemble des spectres dont ont été déduits les résultats présentés au Chapitre 4 a été enregistré à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (*International Scientific Station of the Jungfraujoch - ISSJ*; Figure 6). Située dans les Alpes bernoises (46.55°N, 8.98°E) à 3580 m d'altitude, cette station offre d'excellentes conditions d'observations qui ont amené l'Université de Liège à y développer une instrumentation spécifique à l'enregistrement de spectres solaires, permettant l'étude d'un grand nombre de composants atmosphériques.

C'est en 1950 que M. Migeotte débute les premières observations solaires infrarouges au Jungfraujoch. La sécheresse de l'air (la quantité d'eau présente sous forme de vapeur y est généralement au moins vingt fois plus faible qu'au niveau de la mer) et la quasi absence de pollution locale (pas d'industries importantes dans un rayon de 20 km) expliquent principalement le choix d'un site situé en haute altitude. Le premier spectromètre installé au Jungfraujoch par l'Université de Liège est un spectromètre à réseau dont la longueur focale de 1 m lui permet d'atteindre des résolutions allant de 0.12 à 0.40 cm⁻¹.

Ces résolutions étaient déjà suffisantes pour enregistrer les bandes d'absorption caractéristiques de composés tels que CO et CH₄, découvertes par Migeotte (Migeotte and Neven, 1950; Nielsen and Migeotte, 1952). Huit ans plus tard, L. Delbouille et G. Roland y installent un spectromètre à réseau plus performant, d'une longueur focale de 7.3 m. Cet instrument, recevant la lumière solaire par l'intermédiaire d'un coelostat installé à l'extérieur, sera essentiellement utilisé pour la publication de deux atlas du spectre solaire dans l'infrarouge proche, le visible et l'UV proche (Delbouille et Roland, 1963; Delbouille *et al.*, 1973). La plupart des abondances des éléments dans le soleil actuellement retenues proviennent de ces observations. Ce n'est que suite à la détection de la présence de HF dans l'atmosphère terrestre par R. Zander en 1975 (Zander, 1975) et aux multiples observations liées à la destruction de l'ozone stratosphérique (Crutzen, 1970; Johnston, 1971; Farman *et al.*, 1985) que les observations menées au Jungfraujoch se focaliseront à nouveau vers l'étude de la composition chimique de l'atmosphère terrestre. Les abondances de composés tels que HCl, HF, CH₄ ou C₂H₆ sont ainsi déterminées de manière routinière à l'aide du spectromètre à réseau adapté à l'exploration du domaine infrarouge moyen.



Figure 6 - La Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (46.55°N, 8.98°E, 3580 m d'altitude). L'Université de Liège y possède un laboratoire de physique solaire et atmosphérique depuis 1950.

Le premier spectromètre par transformée de Fourier est installé au Jungfraujoch en 1974. Conçu et réalisé à Liège, ce spectromètre mènera, dans les années qui suivront, des observations dans l'infrarouge conjointement avec le grand spectromètre à réseau. En 1979, il est rendu plus rapide (passage à un mode d'observation continu plutôt que pas à pas) de sorte à pouvoir enregistrer des spectres atmosphériques au lever et au coucher du soleil, lorsque les conditions d'observations changent rapidement. Alimenté par un télescope de 76 cm de diamètre, sa résolution optimale est de 2.5 mK ($1\text{mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). A ce jour, cet instrument est toujours en fonctionnement.

En 1990, la spectroscopie par transformée de Fourier atteint le stade de technique commercialement disponible et le spectromètre à réseau est remplacé par un spectromètre par transformée de Fourier de type IFS-120HR fourni par la firme Bruker (Figure 7). Alimenté par un coelostat (Figure 7), cet instrument fonctionne de façon routinière depuis 1992 et est disponible pour des mesures de jour. Comme il a déjà été mentionné à la section 3.2.1., les positions d'échantillonnage de l'interférogramme sont déterminées par les passages par zéro du signal d'interférence produit par un laser. Le laser de l'instrument Bruker 120HR est un laser HeNe d'une longueur d'onde de 632.8 nm. L'espacement minimum entre deux points échantillonnés est ainsi de 1/31600 cm. L'instrument Bruker IFS-120HR peut en outre enregistrer des spectres solaires avec une différence de chemin optique maximale de 500 cm (résolution optimale de 1 mK). Les différences de marche utilisées en pratique sont toutefois optimisées par rapport aux largeurs des raies d'absorption des gaz cibles et sont par conséquent plus petites : à haute résolution, la différence de marche optique est proche de 175 cm, ce qui correspond à une résolution de 2.85 mK. Chaque spectre résulte de la moyenne de 3 à 5 spectres qui eux-mêmes sont les moyennes de 3 à 5 enregistrements. Les rapports signal/bruit sont très élevés (de

l'ordre de plusieurs milliers). En pratique, afin de diminuer le temps d'observation lorsque le soleil est bas sur l'horizon (c'est à dire lorsque les conditions d'observation changent rapidement), on utilise des différences de marche plus petites.

Les deux spectromètres par transformée de Fourier présents au Jungfraujoch disposent chacun de deux détecteurs : l'un est un élément photorésistif au HgCdTe utilisé pour l'étude de la région allant de 5.6 à 14 μm (infrarouge moyen); l'autre est une cellule photovoltaïque en InSb sensible dans la région s'étendant de 2 à 5.6 μm (infrarouge proche). Ces détecteurs sont refroidis à l'azote liquide afin d'en augmenter la sensibilité. Une procédure de modernisation est actuellement en cours afin d'augmenter encore les performances des deux spectromètres : l'enregistrement de spectres en modes aller et retour (pour la Bruker), l'emploi simultané de deux détecteurs ainsi qu'une augmentation de la précision relative aux points d'échantillonnage en constituent des exemples. L'ensemble des observations recueillies par ces deux instruments depuis leurs mises en service respectives constitue d'ors et déjà une base de données unique au monde de son étendue dans le temps, sa densité de mesure et sa qualité.

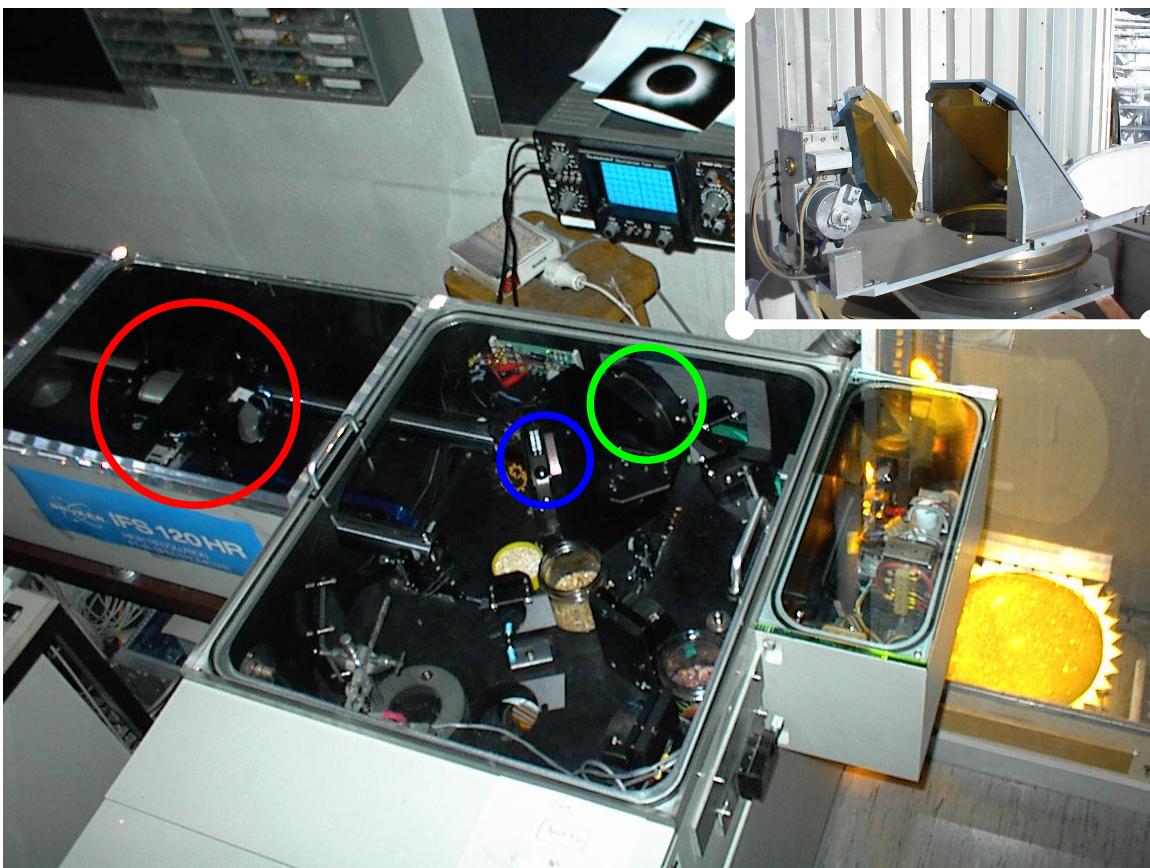


Figure 7 - Le spectromètre par transformée de Fourier IFS-120HR de Bruker installé à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch avec lequel l'Université de Liège collecte à l'heure actuelle l'essentiel de ses données. Le miroir monté sur chariot mobile, la lame séparatrice et le miroir fixe ont respectivement été entourés en rouge, bleu et vert. En haut à droite, le coelostat extérieur qui collecte la lumière solaire en vue d'alimenter le spectromètre.

Les domaines spectraux couverts permettent ainsi l'étude de l'évolution de l'abondance à court, moyen et long terme de plus d'une vingtaine de composants atmosphériques (Tableau 1), ce qui s'avère primordial dans le contexte des Protocoles de Montréal et de Kyoto.

Catégorie	Gaz
Constituant majoritaire	N ₂
Constituant minoritaire	H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, CO, O ₃
Constituant en traces	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , NO, NO ₂ , HNO ₃ , HCl, ClONO ₂ , CCl ₃ F, CCl ₂ F ₂ , CHClF ₂ , HF, COF ₂ , SF ₆ , HCN, OCS, HDO, H ₂ CO, CCl ₄ , H ₂ CO ₂

Tableau 1 - Principaux gaz dont l'abondance est déduite de façon routinière à partir des observations FTIR effectuées au Jungfraujoch.

La possibilité de comparer les données issues de deux instruments FTIR présents sur le même site est rare. La complémentarité des mesures atmosphériques menées en parallèle au Jungfraujoch constitue d'ailleurs l'une des caractéristiques les plus considérables de cette station puisque, en plus des deux spectromètres FTIR, se trouvent, entre autres et en permanence, les instruments suivants : un spectromètre UV-visible, un système LIDAR, un spectromètre micro-ondes, un spectromètre de masse, divers instruments de mesure *in situ* de gaz et d'aérosols ainsi qu'une station météo. L'ensemble des données fournies par tous ces instruments procure une vision aussi précise que possible de l'état de notre atmosphère de même que le contrôle de la qualité des résultats issus des différents instruments. Fort de cela, le site du Jungfraujoch constitue d'ailleurs l'une des stations primaires alpines du réseau NDSC (*Network for the Detection of Stratospheric Change* - <http://www.ndsc.ws>) dès sa création en 1991. L'ensemble des stations primaires et complémentaires de ce réseau maillant la planète est illustré à la Figure 8.

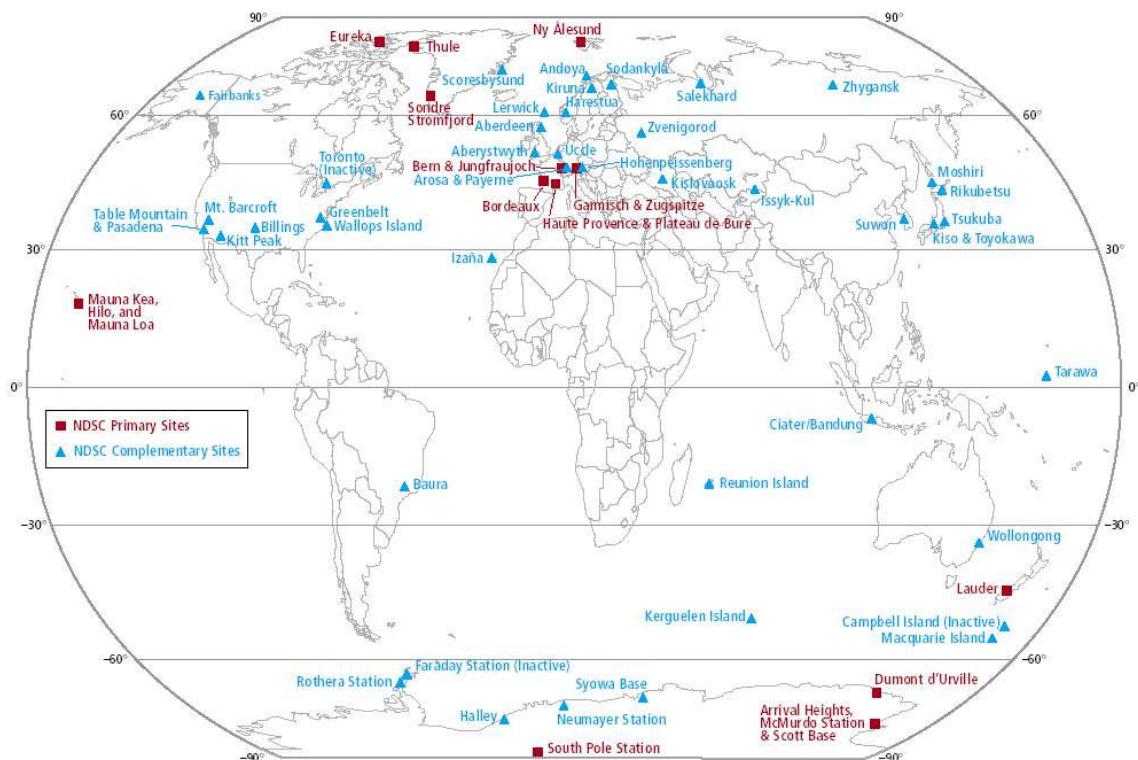


Figure 8 - Stations primaires (carré rouges) et complémentaires (triangles bleus) du réseau NDSC.

3.3.2. La mission ACE

C'est le 12 août 2003 que le satellite canadien SCISAT-1, à bord duquel est embarquée l'expérience ACE (*Atmospheric Chemistry Experiment*), a été lancé avec succès en vue de sonder l'atmosphère terrestre pour une mission d'une durée prévue de deux ans (Bernath *et al.*, 2005; Figure 9). Le lancement en orbite basse quasi circulaire (650 km d'altitude, inclinaison de 74°) a été effectué par la NASA, depuis la base militaire de Vandenburg, à partir d'un lanceur de type Pégase XL (Figure 9). Les principaux objectifs scientifiques de la mission ACE, directement calqués sur le succès rencontré au cours des quatre missions ATMOS de 1985, 1992, 1993 et 1994, peuvent se résumer ainsi :

- obtenir une meilleure compréhension des processus chimiques et dynamiques contrôlant la distribution d'ozone dans la stratosphère et la haute troposphère, en particulier aux latitudes polaires
- investiguer le lien étroit existant entre la chimie atmosphérique et les changements climatiques
- étudier l'impact de la combustion de la biomasse sur la troposphère libre
- quantifier le rôle joué par les aérosols et les nuages dans la balance énergétique de la Terre

Opérant principalement en occultation solaire (aux levers comme aux couchers, soit 30 occultations/jour en moyenne), ACE fournit des informations concernant les distributions verticales de température, de pression et de taux de mélange de plusieurs dizaines de molécules dans une gamme d'altitude comprise typiquement entre 10 et 100 km. Les paramètres d'orbite de ACE rendent possible les observations à des latitudes variant de 85°N à 85°S.

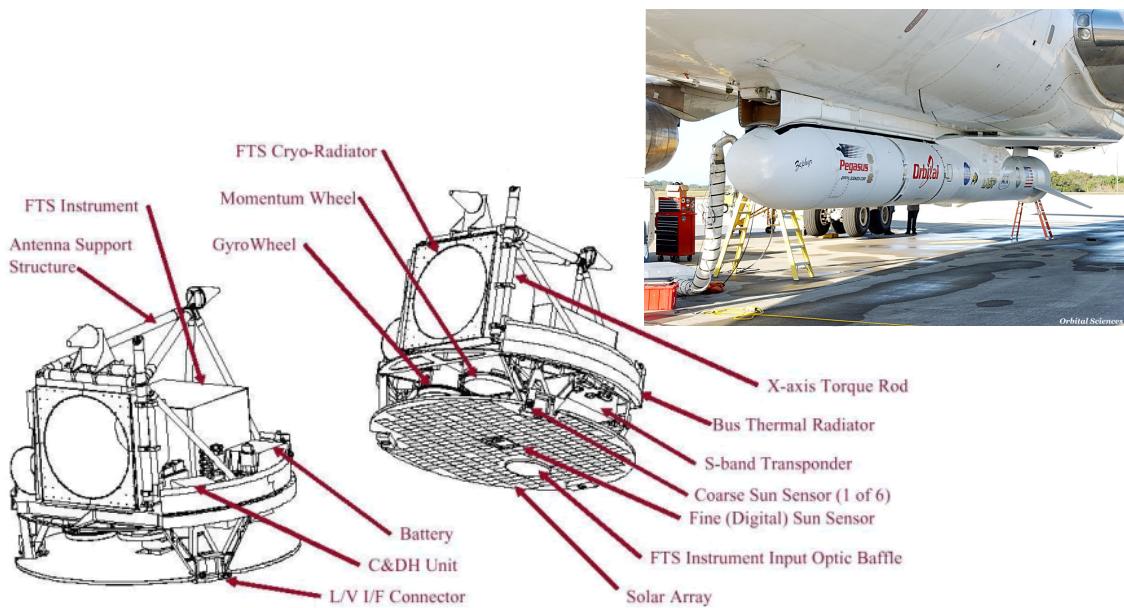


Figure 9 - Charge utile du satellite canadien ACE. En haut à droite, le lanceur Pégase XL arrimé sous son avion porteur.

Le principal instrument embarqué à bord du satellite ACE est un spectromètre par transformée de Fourier (ACE-FTS) observant dans l'infrarouge et qui mesure les profils de concentrations de plus d'une vingtaine de constituants atmosphériques en traces ainsi que des profils de température. La différence de chemin optique dans chaque bras de l'interféromètre est générée par l'utilisation de deux miroirs en coin de cube (Figure 10). Un miroir additionnel placé dans le trajet optique est utilisé afin de dédoubler les réflexions lumineuses et augmenter ainsi la différence de chemin optique. La résolution atteinte est de 0.02 cm^{-1} . Le spectromètre couvre un domaine spectral allant de 2.2 à $13.3 \mu\text{m}$ (750 à 4400 cm^{-1}) grâce à l'usage de deux détecteurs photovoltaïques au HgCdTe (750 à 1810 cm^{-1}) et à l'InSb (1810 à 4400 cm^{-1}). Les détecteurs sont refroidis à 80 - 100 K grâce à des éléments passifs pointant vers l'espace froid. Comparativement à l'instrumentation ATMOS, le spectromètre ACE a été miniaturisé d'environ un facteur 10 en masse, en puissance ainsi qu'en volume.

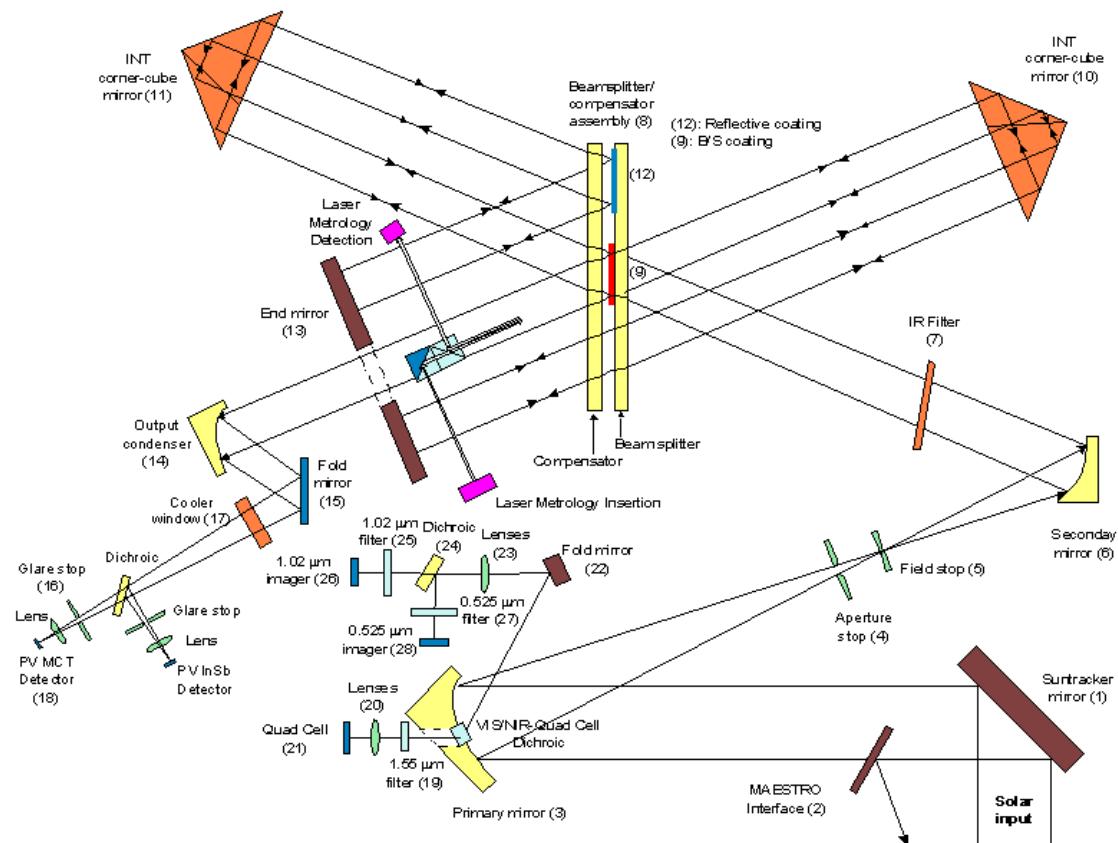


Figure 10 - Schéma optique de l'instrument ACE-FTS.

Chaque séquence d'acquisition du spectromètre ACE-FTS débute par l'enregistrement d'une série de spectres d'émission propres à l'instrument, son coelostat étant pointé vers l'espace froid. Une série de spectres solaires purs à haute résolution est ensuite enregistrée pour référence avant d'entamer finalement les observations atmosphériques. Celles-ci débutent à une hauteur tangentielle de 150 km et sont réalisées, pour les spectres à haute résolution, au rythme d'un enregistrement toutes les 2 secondes à mesure que le soleil se lève ou se couche. Les premiers spectres enregistrés par ACE datent ainsi du début de mois de décembre 2003. D'une manière

tout à fait générale, les spectres sont d'excellente qualité avec des rapports signal/bruit supérieurs à 300 dans la plupart des bandes spectrales (Figure 11). C'est uniquement aux limites extrêmes du domaine spectral couvert (en deçà de 900 cm^{-1} et au-delà de 3700 cm^{-1}) que le rapport signal/bruit descend en dessous de 100 : pour les petits nombres d'onde, cela est lié aux performances du détecteur HgCdTe tandis que pour les nombres d'onde plus élevés, cela s'explique par des problèmes de transmission affectant la lame séparatrice. Le rapport signal/bruit diminue également fortement dans la zone de recouvrement des deux détecteurs. Le creux centré à environ 3250 cm^{-1} est causé par la contamination par la glace de la fenêtre du détecteur InSb. Malgré des décontaminations périodiques régulières qui permettent d'améliorer le rapport signal/bruit dans ce domaine, la glace réapparaît sitôt le processus de réchauffement achevé. Le taux de contamination par la glace tend malgré tout à ralentir à mesure que la mission ACE se poursuit. Plusieurs fois par an, une décontamination complète des détecteurs est également effectuée.

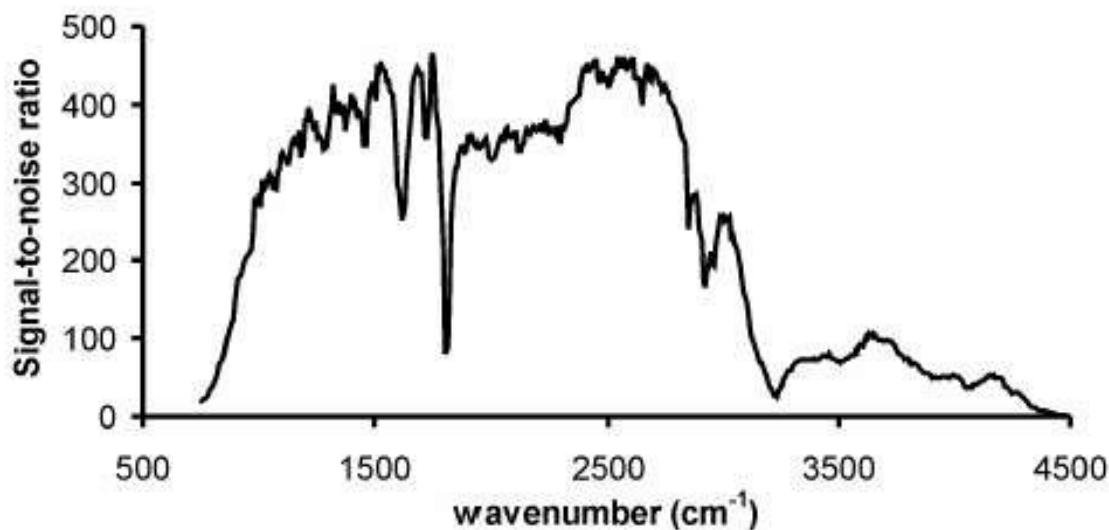


Figure 11 - Variation du rapport signal/bruit du spectromètre ACE-FTS avec le nombre d'onde. La diminution sensible observée vers 1810 cm^{-1} correspond à la zone de recouvrement des deux détecteurs. Celle observée aux environs de 3250 cm^{-1} est due à la contamination par la glace du détecteur à l'InSb.

Les données brutes du spectromètre ACE-FTS sont envoyées vers deux stations canadiennes situées au sol en vue d'être traitées et distribuées. La capacité de téléchargement a récemment été augmentée à plus de 2 Gbytes/jour en incluant d'autres stations de collecte au sol, afin de pouvoir rapatrier toutes les occultations. Les interférogrammes y sont d'abord convertis en spectres atmosphériques corrigés des émissions propres à l'instrument grâce aux spectres enregistrés en début de chaque séquence d'acquisition. Chaque spectre atmosphérique ainsi corrigé est alors divisé par la moyenne des spectres d'absorption solaire purs enregistrés à haute résolution afin de se débarrasser de la contribution des raies d'origine solaire. Il est à noter que des résidus de raies purement solaires peuvent malgré tout subsister suite à la variation de la vitesse du satellite par rapport au soleil au cours d'une occultation. La Figure 12 illustre un exemple de spectre ainsi obtenu pour différentes hauteurs tangentialles. Les spectres sont finalement interpolés en nombres d'onde selon une grille standard et une sélection de micro-fenêtres permettra d'en déduire les profils verticaux de concentrations. Signalons qu'avant d'être inversés, les spectres ne sont pas apodisés.

La procédure complète d'inversion des observations ACE en profils verticaux est détaillée dans Boone *et al.* (2005). Nous nous contenterons cependant ici d'en exposer le principe. Le processus de calcul débute avec la détermination des profils verticaux de pression et de température.

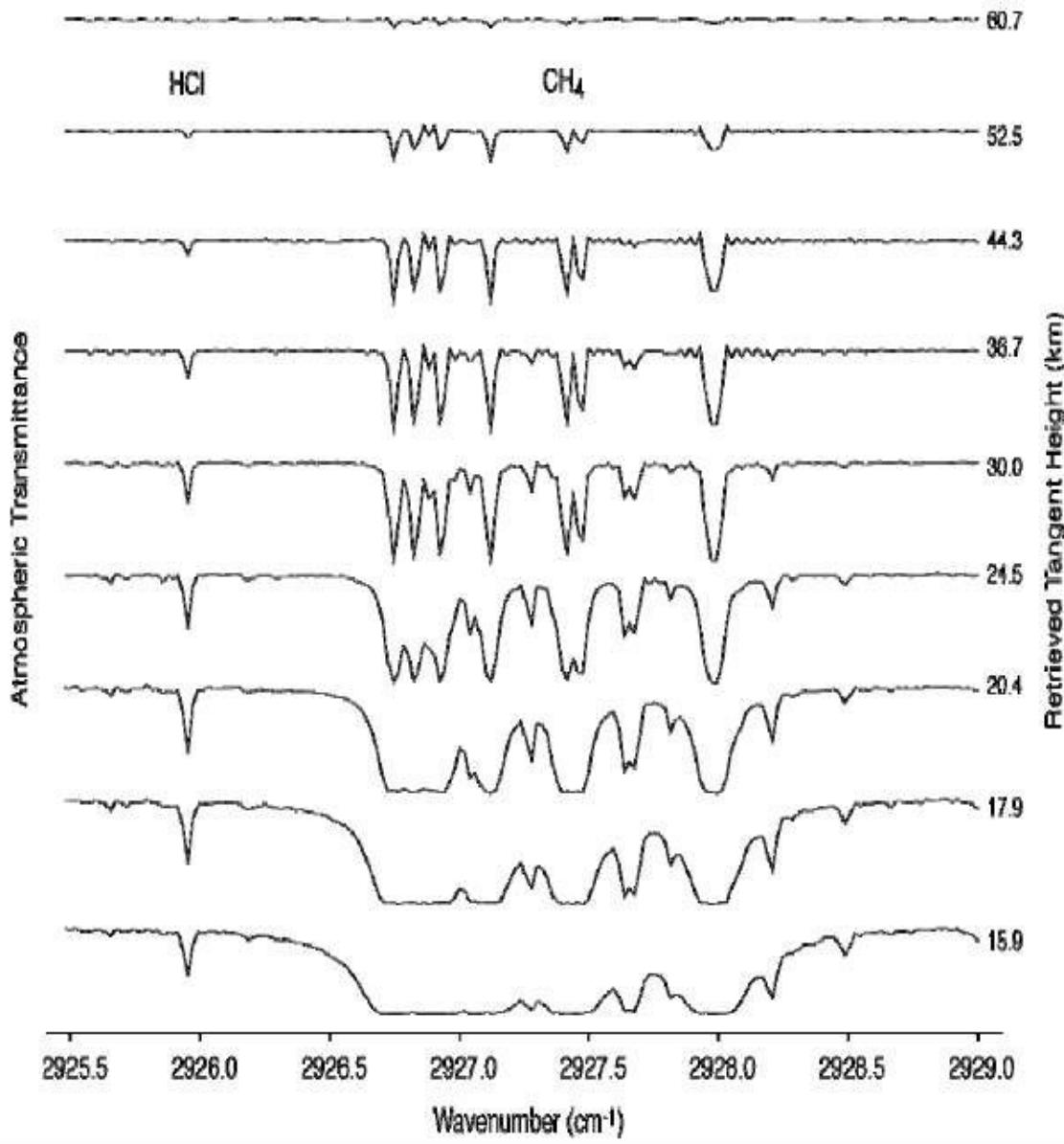


Figure 12 - Représentation d'une portion de spectre enregistré par le spectromètre par transformée de Fourier ACE-FTS pour différentes hauteurs tangentielle. La raie d'absorption située sur la gauche correspond à la raie R(0) de la bande fondamentale de HCl. Le doublet R(9) de méthane situé dans la bande d'absorption ν_3 a également été repéré.

Le profil de température est déduit à partir du fitting simultané d'un ensemble de 176 raies d'absorption dues au CO_2 . Chacune de ces raies d'absorption a été choisie de sorte à minimiser les interférences dues à d'autres espèces. Notons qu'en dessous de 70 km d'altitude, le profil vertical de CO_2 est déduit en même temps que le profil de température. Le profil vertical de pression est ensuite déterminé à partir de la température, en se plaçant sous l'hypothèse de l'équilibre hydrostatique. Finalement, pour chaque espèce atmosphérique, une sélection de micro-fenêtres (de largeur typique de l'ordre de 0.3 cm^{-1}) contenant une ou plusieurs raies d'absorption propres au gaz cible est effectuée en vue de déterminer son profil vertical de concentration. La sélection détaillée des raies d'absorption fittées pour chaque espèce est consultable à l'adresse <https://databace.uwaterloo.ca/microwindows>. L'inversion des observations fournit des profils de concentration dont la résolution verticale typique est située entre 3 et 4 km, depuis le sommet de la couche nuageuse jusqu'à 150 km d'altitude. Cette résolution verticale dépend aussi bien du rythme d'enregistrement de l'instrument que de la vitesse de déplacement du satellite sur son orbite. Le rythme d'enregistrement est adapté selon la valeur de l'angle β , qui est l'angle formé par le vecteur vitesse du satellite et le vecteur Terre-soleil. Un angle β proche de zéro correspond aux conditions d'observation les plus variables. La résolution verticale varie ainsi entre 2 km pour les longues observations effectuées selon un angle β élevé (de l'ordre de 55°) et 6 km pour les occultations rapides effectuées à angle β nul. L'ensemble des profils verticaux sera *in fine* interpolé sur une grille d'altitude de 1 km avant d'être distribué. La Figure 13 reproduit à titre d'exemple deux profils moyens de HCl et de HF mesurés par ACE en juin 2004.

Les profils p/T *a priori* utilisés pour le calcul des distributions verticales de pression et de température sont issus du modèle MSIS de l'US Naval Research Laboratory pour la gamme d'altitude 30-150 km (Picone *et al.*, 2002); pour les altitudes situées en dessous de 30 km, les valeurs *a priori* proviennent des données météorologiques issues du CMC (*Canadian Meteorological Centre*). Pour chaque gaz cible, les taux de mélange *a priori* sont issus des observations ATMOS. Les paramètres spectroscopiques proviennent de la version 2004 de la base de données HITRAN (<http://www.hitran.com>). Signalons enfin que la procédure d'inversion des profils de température, de pression et de concentration *a priori* connaît plusieurs évolutions. La dernière version 2.2 de 2005 est le fruit d'améliorations successives (élimination d'oscillations dans les profils, scaling des profils *a priori* de pression et de température aux hautes altitudes plutôt que simple reproduction, etc..) et constitue actuellement la version officielle des observations ACE.

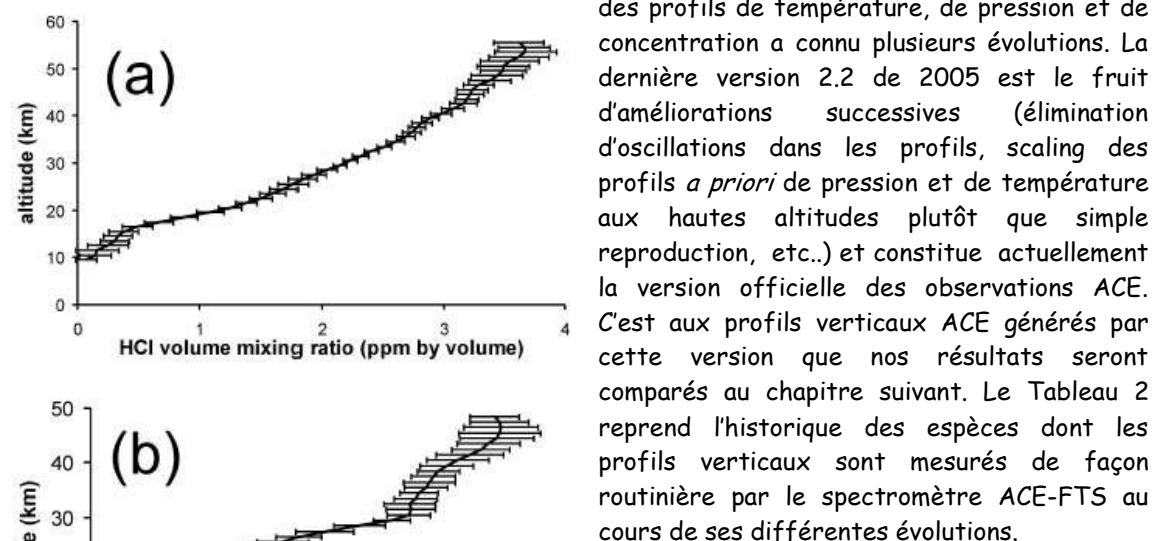


Figure 13 - Profils verticaux de concentration résultant de la moyenne de 20 occultations mesurées entre le 27 et le 30 juin 2004 par l'instrument ACE-FTS à des latitudes comprises entre 44 et 54°N. (a) : Profil moyen de HCl. (b) : Profil moyen de HF.

Version	Année	Gaz mesurés
1.0	Janvier 2004	H ₂ O, O ₃ , N ₂ O, CO, CH ₄ , NO, NO ₂ , HNO ₃ , HF, HCl, N ₂ O ₅ , ClONO ₂ , CFC-11, CFC-12, COF ₂ , HCFC-22, HDO, SF ₆
2.0	Novembre 2004	v.1.0 + OCS, HCN, CH ₃ Cl, CF ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆ , N ₂
2.1	Mars 2005	v.2.0 + ClO
2.2	Mai 2005	v.2.1 + HOCl, H ₂ O ₂ , HO ₂ NO ₂ + quelques isotopes

Tableau 2 - Relevé des espèces atmosphériques dont les profils verticaux sont mesurés de manière routinière au cours des différentes évolutions de la mission ACE.

Parmi les futurs candidats susceptibles de venir allonger cette liste figurent H₂CO, HCOOH, CFC-113 et HCFC-142b, ces deux dernières espèces ayant été détectées pour la première fois depuis l'espace par le satellite ACE.

3.3.3. L'instrument HALOE

L'un des tout premiers exemples d'application d'utilisation de satellite en vue d'étudier la chimie atmosphérique est le satellite UARS (*Upper Atmosphere Research Satellite*; Reber *et al.*, 1993 ; Figure 14). Ce satellite ne compte pas moins de 9 instruments destinés à une étude et une compréhension plus approfondies de la chimie et de la dynamique de la haute atmosphère (principalement la stratosphère) mais aussi de la mésosphère et de la basse thermosphère. Lancé par la navette Discovery le 12 septembre 1991, UARS a permis de constituer à ce jour l'une des bases de données les plus complètes en ce qui concerne le bilan énergétique, la composition chimique, les vents et la température caractérisant notre atmosphère. Placé sur une orbite inclinée à 57° à une altitude de 600 km, les 9 instruments embarqués couvrent les latitudes comprises entre 80°N et 80°S. Parmi ces instruments, 3 sont destinés à la mesure de l'énergie solaire pénétrant la haute atmosphère, 2 mesurent les vents et 4 permettent d'obtenir les profils verticaux de température et de constituants atmosphériques (Tableau 3). L'ensemble des instruments conçus pour l'étude de la composition chimique de notre atmosphère procède par visée au limbe. Ils fonctionnent également dans des domaines spectraux différents et observent soit en absorption, soit en émission. Parmi ceux-ci, l'instrument HALOE (*HALogen Occultation Experiment*) utilise le soleil comme source de rayonnement afin de mesurer son absorption dans l'infrarouge par notre atmosphère (Russell *et al.*, 1993).



Figure 14 - Le satellite UARS à bord duquel se trouve notamment l'instrument HALOE.

Il peut ainsi en déduire par occultation les profils verticaux de température et des constituants suivants : HCl, HF, CH₄, NO, NO₂, H₂O et O₃. La gamme d'altitude couverte varie de 15 km à 60-130 km selon l'espèce et le canal de mesure. Les paramètres de son orbite lui permettent de bénéficier en moyenne de 15 lever et de 15 couchers de soleil par jour. L'instrument HALOE permet également d'obtenir les profils d'extinction des aérosols à 4 longueurs d'onde infrarouges

différentes de même que la composition et la distribution de la taille de ceux-ci. La résolution typique des profils verticaux obtenus est de 1.6 km.

Instrument	Signification de l'acronyme	Type de mesure
ISAMS	Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder	Composition atmosphérique
MLS	Microwave Limb Sounder	Composition atmosphérique
HALOE	Halogen Occultation Experiment	Composition atmosphérique
CLAES	Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer	Composition atmosphérique
HRDI	High Resolution Doppler Imager	Etude des vents
WIND II	Wind Imaging Interferometer	Etude des vents
SOLSTICE	Solar-stellar Irradiance Comparison Experiment	Energie solaire incidente
SUSIM	Solar Ultraviolet Spectral Irradiance Monitor	Energie solaire incidente
PEM	Particle Environment Monitor	Energie solaire incidente

Tableau 3 - Usage scientifique des instruments embarqués à bord du satellite UARS.

Après une période de dégazage, l'instrument HALOE a été mis en service dès octobre 1991. Prévu initialement pour une durée de vie de 3 ans, l'instrument a été mis en «stand by» à la fin de l'année 2001 après presque 10 ans de fonctionnement quasi ininterrompu.

Chapitre 4

Traitement et exploitation des données

4.1. Introduction

Le chapitre précédent a décrit comment obtenir un spectre d'absorption solaire par technique FTIR lorsque l'on suppose connus les caractéristiques de son instrument ainsi que l'état de l'atmosphère. En pratique toutefois, c'est le problème inverse qu'il est intéressant d'envisager : comment obtenir la meilleure estimation possible de la distribution verticale d'un constituant atmosphérique à partir d'un spectre FTIR contenant des raies d'absorption de ce gaz. Le programme d'inversion SFIT-2 que nous avons utilisé en vue d'exploiter les spectres solaires FTIR enregistrés à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch exploite la dépendance en pression et température des raies d'absorption et est basé sur une version semi empirique de la méthode d'estimation optimale (EOM - *Optimal Estimation Method*) développée par Rodgers (1976). Cette méthode est une méthode statistique dont la solution correspond à la moyenne pondérée de deux termes. Le premier terme représente la contribution de la mesure au profil inversé tandis que le second terme correspond à la contribution de l'état *a priori*, celui-ci consistant en la meilleure connaissance que l'on possède du profil du gaz cible avant la mesure. Les profils *a priori* sont en général construits à partir d'observations obtenues par d'autres instruments et permettent de contraindre les composantes du profil qui ne contribuent pas à la mesure. D'autres formalismes développés par Rodgers (1990, 2003) permettent en outre de caractériser les inversions et de procéder à une comparaison optimale des profils issus d'instruments différents. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des outils qui vont être utilisés pour l'inversion et la caractérisation des données inversées. La seconde partie présente les résultats des inversions que nous avons obtenus pour HF et CO₂ ainsi qu'une comparaison avec les mesures effectuées par le satellite ACE.

4.2. Inversion et caractérisation des mesures FTIR

4.2.1. Définitions

Le vecteur d'état x est un vecteur de paramètres inconnus décrivant l'état de l'atmosphère et devant être déterminés lors de l'inversion. En général, x représente le profil de distribution verticale du gaz cible dont le taux de mélange est donné en un nombre fini n d'altitudes, avec n suffisamment grand pour pouvoir reproduire les possibles variations atmosphériques. Le cas échéant, le vecteur d'état x contient également les profils verticaux des gaz interférant ainsi que d'autres paramètres liés à l'instrument et à l'état de l'atmosphère.

Le vecteur de mesure y est composé de m quantités mesurées. Dans le cas de la spectroscopie FTIR, les éléments de y ne sont rien d'autre que le spectre c'est à dire les valeurs des intensités mesurées dans une ou plusieurs microfenêtres spectrales à l'intérieur desquelles le gaz cible possède des raies d'absorption. Parce que les mesures sont effectuées avec une précision finie, elles sont affectées d'une erreur (représentée par le vecteur d'erreur sur la mesure ε_y) que l'on supposera distribuée selon un loi normale de moyenne nulle et de covariance S_ε .

Le modèle direct $F(x)$ décrit comment le vecteur mesure y (le spectre) dépend du vecteur d'état x (profils de taux de mélange); il correspond à une approximation de la physique qui relie x et y dans la réalité. Nous pouvons ainsi écrire :

$$y = F(x, b) + \varepsilon_y \quad (1)$$

où b représente un vecteur dont les n_b éléments (tels que les paramètres spectroscopiques ou encore les paramètres caractérisant l'instrument) ne sont pas parfaitement connus.

Afin d'introduire des matrices qui nous seront utiles par la suite, linéarisons le modèle direct autour de l'état de référence (x_a, b_a) :

$$\begin{aligned} y - F(x_a, b_a) &= \frac{\partial F}{\partial x}(x - x_a) + \frac{\partial F}{\partial b}(b - b_a) + \varepsilon_y \\ &= K(x - x_a) + K_b(b - b_a) + \varepsilon_y \end{aligned} \quad (2)$$

Chaque élément du vecteur $y - F(x_a, b_a)$ constitue donc une moyenne pondérée des éléments du vecteur $x - x_a$ dont les poids sont fournis par les lignes de la matrice K . La matrice K , de dimension $n \times m$, est appelée *matrice des fonctions de poids*. La matrice K_b , de dimension $m \times n_b$, marque quant à elle la sensibilité de la mesure aux paramètres du modèle. Les fonctions de poids permettent d'obtenir une idée du contenu en information d'un ensemble de mesures dans ce sens qu'elles indiquent quelle partie du profil inversé est associée à chaque mesure. Dans le cas de la spectroscopie FTIR, le tracé des isocontours de la matrice K permet de mettre en évidence dans quelle gamme d'altitude une raie d'absorption est sensible à une variation de la distribution verticale du gaz qui lui est associé.

Le modèle inverse I décrit comment le profil inversé \hat{x} est obtenu à partir de la mesure :

$$\hat{x} = I(y, b) \quad (3)$$

En linéarisant ce modèle, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \hat{x} - I(y_0, b_a) &= \frac{\partial I}{\partial y}(y - y_0) + \frac{\partial I}{\partial b}(b - b_a) \\ &= D(y - y_0) + D_b(b - b_a) \end{aligned} \quad (4)$$

ce qui nous permet de définir la matrice D , de dimension $n \times m$, comme la *matrice des fonctions de contribution*. Son nom provient du fait que chaque colonne de D représente la contribution au

profil inversé provenant d'un changement unité dans l'élément de y correspondant. La matrice D_b représente quant à elle la sensibilité du modèle inverse aux paramètres du modèle direct. Dans le cas de la spectroscopie FTIR, le tracé des isocontours de la matrice D permet de mettre en évidence dans quelle gamme d'altitude chaque partie d'une raie d'absorption contribue à la modification du profil vertical du gaz qui lui est associé.

En ne tenant pas compte de l'erreur affectant les mesures et les paramètres du modèle, il est possible de relier le profil inversé \hat{x} au profil réel par l'intermédiaire d'une *fonction de transfert* T :

$$\hat{x} = I(F(x, b), b) = T(x, b) \quad (5)$$

Par linéarisation de la fonction T autour de l'état x_a nous obtenons :

$$\hat{x} - T(x_a, b) = \frac{\partial T}{\partial x}(x - x_a) = DK(x - x_a) \quad (6)$$

Nous pouvons ainsi définir la *matrice des fonctions de moyennage A* (Averaging Kernel matrix), de dimension $n \times n$:

$$A = \frac{\partial T}{\partial x} = DK \quad (7)$$

Si la fonction de transfert n'introduit pas de biais, $T(x_a, b) = x_a$ et la relation (6) peut se réécrire plus simplement :

$$\hat{x} - x_a = A(x - x_a) \quad (8)$$

Pour un système d'observation idéal, la matrice A est égale à la matrice identité et par conséquent le profil inversé \hat{x} est égal au profil réel x . Chaque ligne de la matrice A correspond à une fonction de moyennage pour l'altitude correspondante. Chaque élément d'une ligne de A représente le facteur de pondération appliquée au taux de mélange réel pour l'altitude correspondante en vue de fournir le profil inversé. Porter en graphique les lignes de la matrice A en fonction de l'altitude permet d'obtenir de l'information relative à la résolution verticale : chaque ligne se présente sous la forme d'une cloche dont la largeur décrit de manière qualitative la résolution en altitude. Ainsi, la gamme d'altitude pour laquelle le système d'observation est sensible correspond à la gamme d'altitude pour laquelle l'aire comprise sous les fonctions de moyennage (soit la somme des éléments des lignes correspondantes de A) est proche de l'unité. En dehors de la zone de sensibilité, les fonctions de moyennage tendent vers zéro et le profil inversé tend vers l'état x_a . En outre, les éléments de la matrice A dépendent de bon nombre de paramètres tels que l'angle solaire zénithal de la mesure ou les profils verticaux de l'état x_a .

En pratique, l'état x_a est supposé être une bonne estimation initiale du profil réel et est souvent obtenu au travers d'observations effectuées par d'autres instruments, telles que des bases de données climatologiques. Cet état *a priori* peut ainsi être vu comme une mesure virtuelle représentant la connaissance que nous avons de l'état avant la mesure. La précision sur l'état x_a est donnée par la *matrice de covariance a priori* $S_a = E[(x - x_a) - (x - x_a)^T]$ où E est l'espérance mathématique (moyenne) et T représente l'opérateur transposition.

4.2.2. La méthode d'inversion

La méthode d'estimation optimale développée par Rodgers (1976) est basée sur une approche statistique du problème d'inversion. Le théorème de Bayes permet d'inverser le modèle direct afin d'obtenir une connaissance *a posteriori* de l'état tout en tenant compte de l'information contenue dans la mesure et dans l'état *a priori*. Pour rappel, le théorème de Bayes s'écrit :

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} \quad (9)$$

avec $P(x)$ la densité de probabilité de x avant la mesure, $P(y)$ la densité de probabilité de la mesure y avant qu'elle ne soit réalisée, $P(y|x)$ la densité de probabilité conditionnelle de y étant donné x et $P(x|y)$ la densité de probabilité conditionnelle de x étant donné y . C'est cette dernière densité de probabilité que nous recherchons dans le cadre du problème d'inversion.

Le modèle direct permet le calcul de la mesure y correspondant à chaque état x via la relation (1). En supposant une distribution des variables selon une loi normale et en remplaçant les densités de probabilité *a priori* $P(x)$ et conditionnelle $P(y|x)$ par leurs expressions détaillées (Rodgers, 1976), nous obtenons :

$$-2\ln P(x|y) = (y - F(x))^T S_\varepsilon^{-1} (y - F(x)) + (x - x_a)^T S_a^{-1} (x - x_a) + C^{ste} \quad (10)$$

où S_ε représente la matrice de covariance de la mesure dont les éléments sont donnés par $S_\varepsilon(i,j) = E[(y_i - \bar{y})(y_j - \bar{y})]$ avec $\bar{y} = \int y P(y) dy$ la valeur moyenne de y .

Dans le cas d'un problème linéaire, nous avons simplement :

$$y = Kx + \varepsilon_y \quad (11)$$

et la relation (10) conduit à l'équation d'inversion qui fournit la meilleure estimation de x :

$$\hat{x} = x_a + (K^T S_\varepsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_\varepsilon^{-1} (y - Kx_a) \quad (12)$$

L'expression de la matrice des fonctions de contribution s'en déduit aisément, tenant compte des relations (7), (8) et (11) :

$$D = (K^T S_\varepsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_\varepsilon^{-1} \quad (13)$$

En pratique toutefois, la convolution du spectre mesuré par le profil instrumental entraîne des non-linéarités entre le vecteur d'état et la mesure. Il n'existe pas dans ce cas d'expression générale pour l'état inversé. Celui-ci est obtenu de manière numérique et itérative par une relation fort semblable à celle du cas linéaire :

$$x_{i+1} = x_a + (K_i^T S_\varepsilon^{-1} K_i + S_a^{-1})^{-1} K_i^T S_\varepsilon^{-1} (y - F(x_i) + K_i(x_i - x_a)) \quad (14)$$

où K_i représente la matrice K évaluée en x_i .

4.2.3. Contenu en information

Nous avons vu au cours des deux sections précédentes que la meilleure approximation du profil inversé est une combinaison de quantités mesurées et d'une connaissance *a priori* de l'état recherché. Cette connaissance *a priori* s'avère nécessaire afin de compléter l'information limitée contenue dans la mesure. La mesure consiste aussi bien en un vecteur reprenant les grandeurs mesurées qu'en une matrice de covariance reprenant l'erreur sur ces mesures. L'état *a priori* consiste quant à lui en un vecteur d'état qui est sensé représenter la connaissance que l'on possède de l'état avant la mesure et en une matrice de covariance *a priori* reprenant idéalement la variabilité réelle de l'état mesuré. Ce sont les inverses de ces deux matrices de covariance (dont les éléments diagonaux représentent les variances des erreurs) qui pondèrent la mesure et l'état *a priori* dans l'équation d'inversion (12).

Afin de déterminer quelles composantes de l'état inversé proviennent effectivement de la mesure, il convient de procéder à une analyse du contenu en information. Cette analyse peut s'effectuer par comparaison des matrices de covariance de l'état *a priori* S_a et de la mesure S_e (Barret, 2003). L'analyse du contenu en information peut également s'effectuer à partir de la décomposition en vecteurs et valeurs propres de la matrice des fonctions de moyennage A définie par la relation (7). Il est ainsi possible de démontrer (Rodgers, 1990) que les vecteurs propres de A dont les valeurs propres sont proches de l'unité sont les composantes de l'espace d'état découlant de l'inversion de la mesure. Par contre, les composantes dont les valeurs propres sont proches de zéro reproduisent essentiellement l'état *a priori*.

Le calcul du nombre de degrés de liberté d_s du signal permet en outre d'obtenir le nombre d'éléments d'information présents dans la mesure. Rodgers (1990) montre que le nombre de degré de liberté du signal se calcule en prenant la trace (somme des éléments diagonaux) de la matrice A :

$$d_s = \text{Tr}(A) \quad (15)$$

ce qui revient également à effectuer la somme des valeurs propres de A .

4.2.4. Analyse d'erreur du profil inversé

L'analyse d'erreur du profil inversé s'effectue en incluant l'erreur sur la mesure dans la relation (5) :

$$\hat{x} = I(F(x, b) + \varepsilon, \hat{b}) \quad (16)$$

Dans cette dernière relation, \hat{b} constitue la meilleure estimation possible de b dans le modèle inverse tandis que le modèle direct utilise les valeurs exactes de b . La linéarisation de la relation (16) permet d'obtenir l'erreur totale sur le profil inversé :

$$\hat{x} - x = [T(x_a, \hat{b}) - x_a] + (A - U)(x - x_a) + D_y(\varepsilon + K_b(b - \hat{b})) \quad (17)$$

où U désigne la matrice identité.

On distingue quatre composantes au sein de l'erreur totale :

- L'erreur systématique $|T(x_a, \hat{b}) - x_a|$ présente dans le modèle direct et dans le modèle inverse. Cette erreur pourra être éliminée par la suite par soustraction.
- L'erreur de lissage $(A - U)(x - x_a)$ due à l'incertitude sur *l'a priori* est l'erreur la plus importante affectant les profils inversés. Sa covariance vaut :

$$S_L = (A - U) S_a (A - U)^T \quad (18)$$

- L'erreur due au bruit $D_y \varepsilon$ dont la covariance vaut $S_B = D_y S_\varepsilon D_y^T$
- L'erreur sur les paramètres du modèle $D_y K_b (b - \hat{b})$; les composantes de cette erreur peuvent être soit aléatoires, soit systématiques. La covariance de cette erreur vaut $S_P = D_y K_b S_b (D_y K_b)^T$

Les erreurs dues au bruit et portant sur les paramètres du modèle sont souvent regroupées pour former l'erreur de mesure. La matrice de covariance de l'erreur de mesure s'écrit dès lors :

$$S_M = D_y (K_b S_b K_b^T + S_\varepsilon) D_y^T = D_y S_e D_y^T \quad (19)$$

en posant $S_e = K_b S_b K_b^T + S_\varepsilon$ la matrice de covariance effective de la mesure.

Chaque composante de l'erreur totale sur le profil inversé est ainsi caractérisée par une matrice de covariance dont les éléments diagonaux représentent les variances des erreurs correspondantes. La présence d'éléments extra diagonaux au sein de ces matrices témoigne de l'existence d'une corrélation entre les éléments du vecteur d'état.

D'autre part, le choix des matrices de covariance de l'état *a priori* S_a et de la mesure S_e s'avère important puisqu'il caractérise aussi bien le contenu en information (section 4.2.3.) que l'erreur totale sur le profil inversé. En pratique, le choix de ces matrices afin d'optimiser l'inversion est basé sur la démarche de Steck (2002) : tandis que l'une des deux matrices est fixée, l'autre est optimisée au travers d'un facteur multiplicatif. Dans notre cas, c'est la matrice de covariance de *l'a priori* S_a qui sera fixée et le facteur multiplicatif est le rapport signal/bruit d'inversion SNR_{inv} . La matrice de covariance de la mesure S_e est alors définie selon :

$$S_e = \frac{U}{SNR_{inv}} \quad (20)$$

Lorsque le paramètre SNR_{inv} augmente, la contrainte sur la mesure augmente également et l'algorithme d'inversion reproduira la mesure de mieux en mieux. Le profil inversé sera dès lors proche de la réalité compte tenu de l'effet de lissage des fonctions de moyennage. Par contre, lorsque SNR_{inv} augmente au-delà d'une certaine valeur critique qui est à déterminer, l'algorithme est poussé à chercher de l'information dans des composantes du signal correspondant à l'erreur

sur la mesure : le profil inversé s'éloigne de la réalité et des oscillations apparaissent. Une matrice de covariance S_e trop contrainte, synonyme d'une erreur de mesure petite (relation (19)), se traduit par conséquent par une augmentation de l'erreur de lissage. A contrario, une matrice de covariance S_a trop contrainte se traduirait par une augmentation de l'erreur sur la mesure. Un bon dosage entre les pondérations de l'état *a priori* et de la mesure est donc de mise afin de minimiser l'erreur d'inversion.

4.2.5. Comparaison de profils mesurés

La relation (8) peut être utilisée comme point de départ afin de confronter les profils verticaux mesurés par un instrument (station au sol par exemple) à ceux issus d'un autre instrument (un satellite par exemple) ou d'un modèle (Rodgers et Connor, 2003). Si les profils à comparer sont caractérisés par des résolutions verticales différentes, il convient d'en tenir compte si l'on veut procéder à une comparaison correcte. Comme mentionné par Connor *et al.* (1994), une manière de procéder est de considérer le profil x_h présentant la meilleure résolution verticale comme le profil optimal et de le substituer au vecteur d'état x de résolution moindre dans la relation (8). Nous pouvons ainsi écrire :

$$x_s = x_a + A(x_h - x_a) \quad (21)$$

où x_s désigne une version lissée du profil x_h . De manière plus explicite, le profil lissé x_s n'est rien d'autre que le profil qui serait observé par l'instrument offrant la meilleure résolution si celui-ci était placé dans les conditions d'observation de l'instrument mesurant le profil x . Les profils x_s et x étant désormais affectés de la même erreur de lissage, il n'est plus nécessaire d'en tenir compte : elle peut donc être soustraite de l'erreur totale sur les profils inversés. Signalons que pour pouvoir appliquer la relation (21), le profil x_h doit couvrir la même gamme d'altitude que les fonctions de lissage. Si ce n'est pas le cas, il conviendra de le compléter au préalable.

De la même manière, la comparaison de colonnes totale ou partielle mesurées indépendamment par deux instruments s'effectue selon le même formalisme. La version lissée c_s de la colonne totale/partielle c_h déduite du profil à plus haute résolution s'obtient par la relation :

$$c_s = c_a + \alpha(c_h - c_a) \quad (22)$$

dans laquelle c_a désigne la colonne totale/partielle obtenue à partir du profil *a priori* x_a . La matrice α est la matrice des fonctions de moyennage pour la colonne totale/partielle. Elle vaut :

$$\alpha = P^T A \quad (23)$$

si P désigne l'opérateur permettant d'extraire la colonne totale/partielle du profil x selon $c = P^T x$.

4.2.6. L'algorithme d'inversion SFIT-2

L'algorithme d'inversion SFIT-2, qui a conjointement été développé au LaRC (*NASA-Langley Research Center - VA, USA*) et au NIWA (*National Institute of Water and Atmospheric Research - Lauder, New Zealand*), a spécialement été développé en vue d'inverser les spectres d'absorption solaire enregistrés à l'aide d'un instrument de type FTS basé au sol. Dès la fin des années 1990, SFIT-2 a largement été distribué au sein des membres du réseau NDSC. C'est par conséquent à l'aide de la version 3.81 de cet algorithme que nous avons analysé les spectres d'absorption solaire enregistrés à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch en vue d'obtenir les profils de distribution verticale présentés dans la dernière partie de ce chapitre. D'autres illustrations d'inversion de spectres infrarouges solaires par le code SFIT-2 pourront être trouvés par exemple dans Pougatchev *et al.* (1995, 1996) et Connor *et al.* (1996).

L'algorithme d'inversion SFIT-2 repose sur une version semi-empirique de la méthode d'estimation optimale de Rodgers (1976) présentée au cours des sections précédentes. Cette version semi-empirique tient compte du fait qu'une connaissance parfaite de l'état *a priori* n'est jamais disponible et que le modèle direct contient toujours des imperfections. Par conséquent, le programme SFIT-2 utilise des matrices de covariance simplifiées. En particulier, il utilise le plus souvent des matrices de covariance diagonales. Cependant, l'algorithme d'inversion SFIT-2 a été conçu pour pouvoir tenir compte d'une éventuelle corrélation entre les concentrations du gaz cible à différentes altitudes. Ces corrélations entre couches atmosphériques, qui se traduisent par la présence d'éléments extra diagonaux au sein des matrices de covariance (section 4.2.4.), sont modélisées par l'utilisation de fonctions gaussiennes dont la longueur de corrélation est laissée au choix de l'utilisateur. Celle-ci est en général déduite de données climatologiques.

Au cours de chacune de ses itérations, l'algorithme SFIT-2 ajuste un spectre calculé (ou synthétique) à un spectre obtenu par technique FTIR, en modifiant les profils de concentrations *a priori* faisant partie d'un modèle en couches qui simule l'atmosphère au-dessus du site d'observation. La séquence d'ajustement prend fin lorsque les résidus entre le spectre calculé et le spectre observé sont minimums. L'algorithme est prévu pour simuler un maximum de 15 espèces atmosphériques avec inversion du profil vertical d'un maximum de deux espèces. Il fournit également la colonne totale du gaz cible ainsi que celle des espèces interférant. Une ou plusieurs micro-fenêtres spectrales contenant une ou plusieurs raies d'absorption du composant cible peuvent en outre être ajustées simultanément. Des modifications apportées au code par P. Demoulin, chercheur au GIRPAS (*Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire*) de l'Université de Liège, ont entre autres permis d'étendre l'intervalle de calcul à 20000 points, ce qui correspond à un intervalle spectral de quelques dizaines de cm^{-1} .

Afin qu'il puisse générer le spectre synthétique et qu'il puisse fonctionner correctement, il convient de fournir au code SFIT-2 les éléments d'entrée suivants :

- Un spectre d'absorption solaire enregistré par technique FTIR
- Les profils de taux de mélange *a priori* les plus réalistes possible pour le gaz cible et pour les gaz interférant
- La matrice de covariance *a priori* S_a pour chaque gaz dont le profil doit être inversé

- Les paramètres spectroscopiques caractérisant les absorptions présentes dans la région spectrale qui sera exploitée
- Les paramètres spectroscopiques caractérisant les raies solaires éventuellement présentes dans l'intervalle spectral exploité
- Les profils de pression et de température en fonction de l'altitude qui constituent le modèle physique
- Un fichier reprenant le trajet optique des rayons solaires, calculé couche par couche à partir de la géométrie d'observation et du modèle physique utilisé
- Les paramètres instrumentaux décrivant les observations (différence de marche maximale et diamètre de champ de vue)
- La valeur du rapport signal/bruit d'inversion SNR_{inv} (voir section 4.2.4.)

Afin de minimiser les résidus, il est en outre possible d'ajuster ou non ou d'éventuellement définir les paramètres suivants au cours du processus itératif :

- Décalage des raies d'absorption suite au «pressure shift»
- Pente et courbure du spectre en cas de présence d'une forte absorption dans le voisinage de l'intervalle spectral exploité
- Raies d'absorption solaires
- Décalage (individuel ou commun à toutes les micro-fenêtres et molécules) en nombre d'onde entre spectres observé et calculé
- Fonctions d'apodisation effective et de phase caractérisant le profil de l'instrument (section 3.2.3. du Chapitre 3)
- Niveau de transmission zéro en cas de présence d'une raie d'absorption saturée dans l'intervalle spectral sélectionné

Signalons qu'afin d'exploiter au mieux les possibilités offertes par l'algorithme SFIT-2, nous utilisons parallèlement deux autres algorithmes de manière régulière. Le premier, LINEFIT (v.8), développé par F. Hase et T. Blumenstock de l'IMK (*Institut für Meteorologie und Klimaforschung - Forschungszentrum und Universität Karlsruhe*) permet d'obtenir le profil instrumental de spectromètres FTIR à haute résolution (Hase *et al.*, 1999). Le code LINEFIT déduit son information en exploitant les spectres d'absorption enregistrés à partir d'une cellule gazeuse placée dans le trajet optique de l'interféromètre. Le NDSC a récemment distribué de telles cellules contenant du HBr afin d'améliorer l'instrumentation de ses stations primaires; le profil instrumental du spectromètre Bruker IFS-120HR en station au Jungfraujoch est ainsi mesuré régulièrement depuis près de cinq ans et est, le cas échéant, pris en considération lors des ajustements réalisés avec le code SFIT-2.

Un ensemble de routines développées sous MatLab développées à l'IASB (*Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique*) par B. Barret permettent la caractérisation des mesures FTIR : calcul des fonctions de moyennage, du contenu en information, du nombre de degré de liberté du signal ainsi que des contributions des différentes composantes de l'erreur totale sur le profil inversé (sections 4.2.1. à 4.2.4.). Cet outil a été distribué au sein de la communauté scientifique notamment dans le cadre du projet de recherche européen UFTIR (*Times series of Upper Free Troposphere observations from an European ground-based FTIR network* - <http://www.nilu.no/uftir/>) dans lequel notre groupe de recherche est impliqué.

4.3. Profils de HF et de COF₂ mesurés par FTIR

De nombreuses études portent sur la détermination des colonnes totales de HF et de COF₂ à partir de mesures FTIR (Rinsland *et al.* (1991), Reisinger *et al.* (1994), Notholt *et al.* (1995)). En particulier, les spectres enregistrés à la Station du Jungfraujoch ont été utilisés par Zander *et al.* (1987) et Mélen *et al.* (1998) en vue d'établir des tendances dans l'évolution de la colonne totale de HF et de COF₂ respectivement. Dans ces études, les inversions de HF se basaient sur la raie R1 à 4038.96 cm⁻¹ (seule raie de HF exploitable à l'époque à partir de spectres enregistrés depuis le sol) tandis que la détermination de la colonne totale de COF₂ exploitait 2 micro-fenêtres contenues dans la bande d'absorption ν₁, l'une aux environs de 1952 cm⁻¹, l'autre aux alentours de 1936 cm⁻¹. Mélen *et al.* (1999) ont en outre montré qu'il est possible d'exploiter les absorptions de COF₂ présentes dans la bande ν₄, aux environs de 1234.5 cm⁻¹, en vue d'en extraire sa colonne totale. Les abondances déduites par Mélen *et al.* (1999) à partir de cette nouvelle micro-fenêtre présentent cependant un biais significatif d'environ 6% par rapport à celles obtenues à partir des deux micro-fenêtres originales.

D'autre part, peu d'études portent sur l'inversion de profils verticaux de HF et de COF₂ à partir de mesures FTIR effectuées depuis le sol. Pour HF, les études menées par Hase (2000) et Barret (2003) à partir des observations FTIR menées respectivement depuis les sites NDSC de Kiruna et du Jungfraujoch en constituent deux exemples. A notre connaissance, aucune étude détaillée relative à l'inversion de profils de COF₂ à partir de spectres FTIR enregistrés depuis le sol n'a été publiée à ce jour.

4.3.1. Paramètres d'inversion

Nous avons basé nos inversions de HF sur l'utilisation de deux micro-fenêtres (Figure 1) : la première inclut la raie R1 utilisée par Zander *et al.* (1987); la seconde contient la raie R3 déjà utilisée conjointement à la raie R1 dans l'étude menée par Rinsland *et al.* (2002). Les limites de ces micro-fenêtres ainsi que les gaz interférant dont les colonnes totales sont calculées simultanément sont repris dans le Tableau 1.

Gaz	Micro-fenêtre spectrale	Gaz interférant
HF	4038.8 - 4039.105 cm ⁻¹ 4109.76 - 4110.14 cm ⁻¹	CH ₄ , H ₂ O CH ₄ , H ₂ O, HDO
COF ₂	1951.8 - 1952.15 cm ⁻¹	H ₂ O, O ₃ , CO solaire

Tableau 1 - Micro-fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion des profils de HF et de COF₂ à partir des spectres FTIR enregistrés au Jungfraujoch.

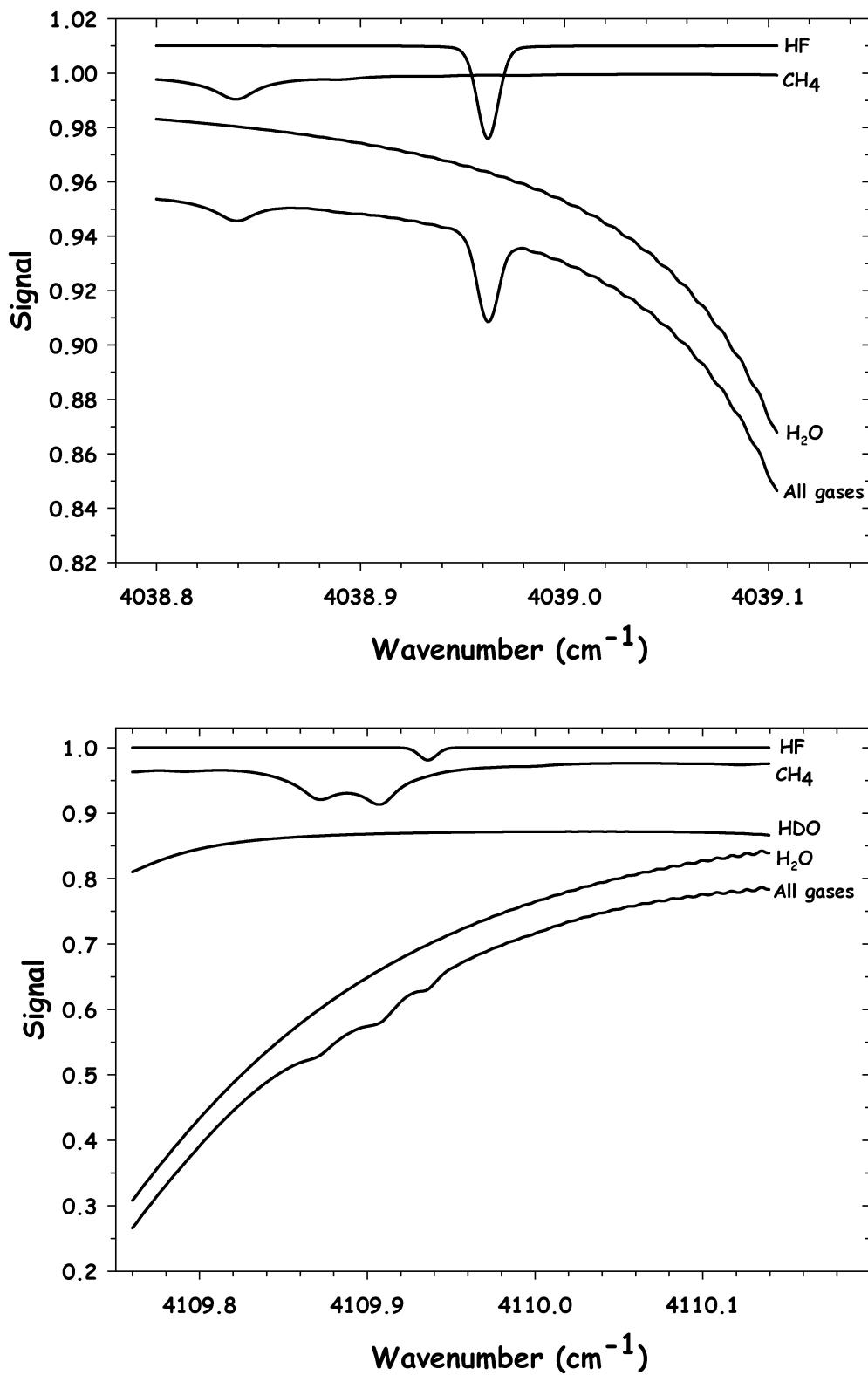


Figure 1 - Les deux micro-fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion des profils de HF. Chaque trace est issue d'une simulation effectuée pour l'altitude du Jungfraujoch, dans les conditions d'observations typiques suivantes : angle zénithal de 70°, résolution de 4.4 mK, ouverture de diaphragme de 1.1 mm. Les traces ont été décalées en ordonnée pour la clarté de la figure.

L'ajustement simultané par SFIT-2 de plusieurs micro-fenêtres spectrales apportant de l'instabilité dans le cas du COF_2 , nous avons préféré conserver uniquement l'une des deux micro-fenêtres proposées par Mélen *et al.* (1998) pour l'inversion des profils de COF_2 (Tableau 1). Ce choix se justifie d'autant plus que l'ajout de micro-fenêtres supplémentaires se traduit par un apport de contenu en information et de sensibilité négligeable (-5%). Par ailleurs, des tests préliminaires menés en utilisant indépendamment la micro-fenêtre à 1234.5 cm^{-1} proposée par Mélen *et al.* (1999) semblent confirmer la différence systématique rapportée par ces auteurs. La Figure 2 reproduit les absorptions simulées, pour un angle zénithal typique d'observation du COF_2 , de chacune des espèces présentes dans la micro-fenêtre spectrale que nous avons retenue.

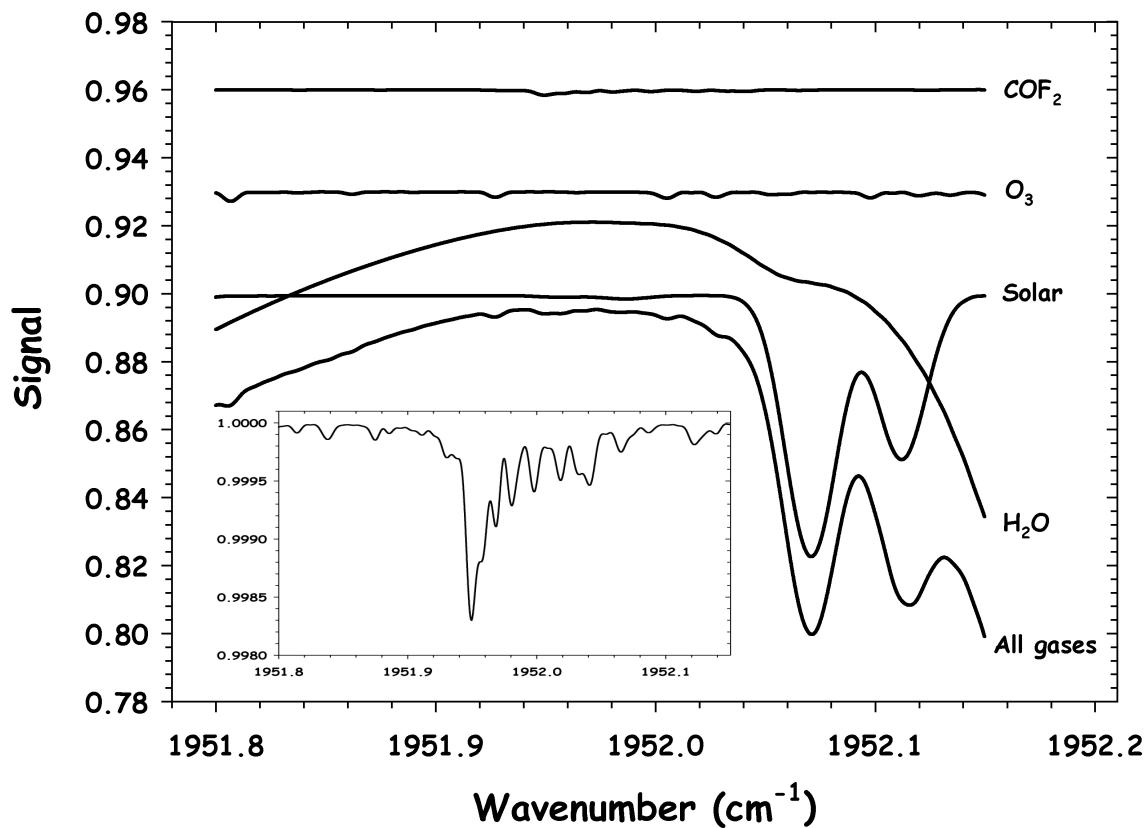


Figure 2 - Micro-fenêtre spectrale utilisée pour l'inversion des profils de COF_2 . Chaque trace est issue d'une simulation effectuée dans les conditions d'observations typiques suivantes : angle zénithal de 85° , résolution de 4.4 mK , ouverture de diaphragme de 1.45 mm . Les traces ont été décalées en ordonnée pour la clarté de la figure. Le cadre en bas à gauche agrandit de manière détaillée la structure des faibles absorptions dues au COF_2 .

Lors des inversions de profils de HF et de COF_2 , le décalage en nombre d'onde, l'apodisation effective et la pente du spectre ont été ajustés, cela en plus des colonnes totales des gaz cibles et de chaque gaz interférant. La colonne de CO solaire a également été ajustée dans le cas du COF_2 . Nous avons également tenu compte du décalage lié au «pressure shift» aussi bien pour HF que pour COF_2 . Les bases de données spectroscopiques que nous avons utilisées sont extraites de la compilation HITRAN (*High resolution TRANsmision molecular absorption database* - <http://www.hitran.com>). Tandis que pour HF, nous avons opté pour la dernière version disponible datant de 2004, nous avons conservé la version HITRAN de 2000 pour traiter le COF_2 . En effet,

la nouvelle compilation de 2004 permet d'améliorer sensiblement les résidus dans la micro-fenêtre à 4038 cm^{-1} (Figure 3). Les légères oscillations présentes dans la partie droite des résidus de la Figure 3 sont d'origine numérique : lors du processus de symétrisation de l'interférogramme du spectre synthétique créé par SFIT-2, le code suppose un fond continu situé au même niveau d'absorption aux bornes de la micro-fenêtre sélectionnée. Or, dans notre cas, la présence d'une raie d'absorption de vapeur d'eau située vers 4039.25 cm^{-1} vient «abaisser» le fond continu à droite de la raie R1 de HF, particulièrement les jours humides, ce qui se traduit par des oscillations dans la partie droite des résidus. En confrontant les résidus moyennés sur un échantillon de spectres enregistrés au cours de journées sèches et au cours de journées humides, nous constatons une forte atténuation de ces oscillations en présence d'une masse d'air asséchée (Figure 4).

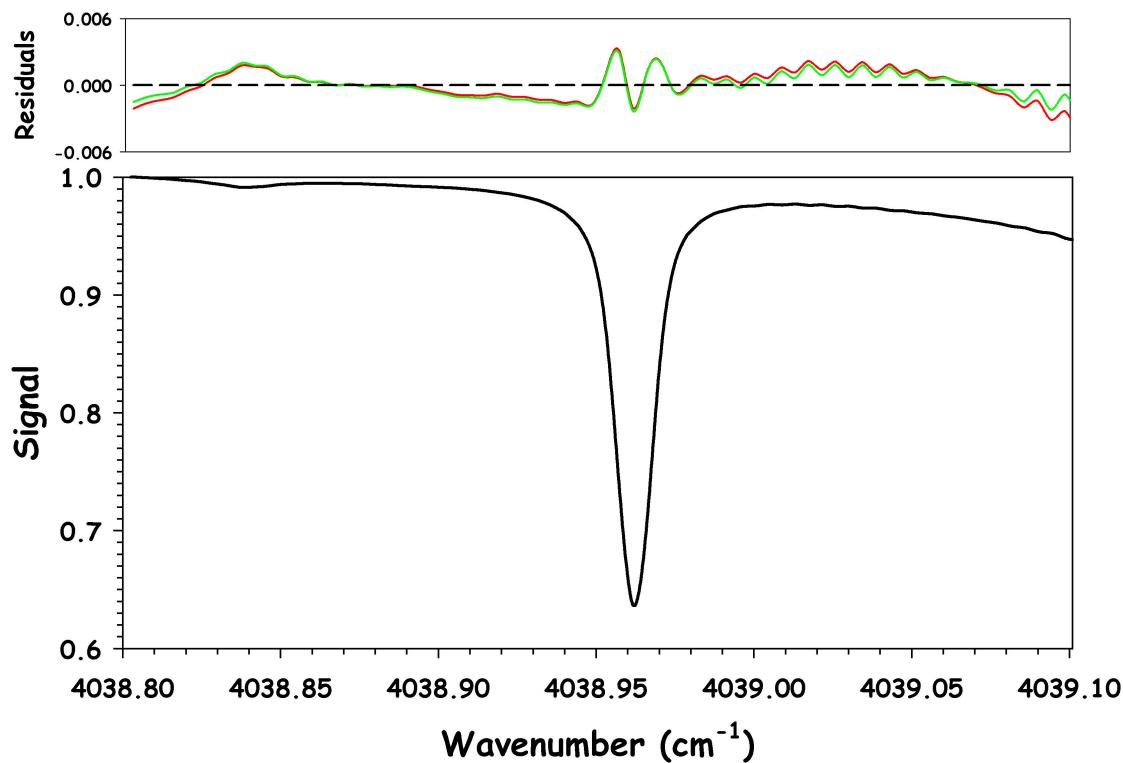


Figure 3 - Résidus moyens (cadre supérieur) au voisinage de la raie R1 de HF (cadre inférieur) selon la compilation HITRAN utilisée : en rouge, utilisation de la version HITRAN 2000; en vert, utilisation de la version HITRAN 2004. Les résidus ont été moyennés sur un échantillon de 84 spectres correspondant à l'ensemble des observations FTIR du Jungfraujoch de l'année 2004 pour ce domaine spectral. Les faibles oscillations présentes dans la partie droite des résidus sont d'origine numérique et sont l'indicateur d'une atmosphère humide (voir texte). Noter la différence d'échelle verticale entre les deux graphiques.

Cette nouvelle version HITRAN n'introduit par contre aucun changement vis à vis de la précédente version de 2000 en ce qui concerne les paramètres spectroscopiques des absorptions liées à l'ajustement de COF_2 . Par ailleurs, compte tenu de la faible absorption liée au COF_2 , nous n'avons retenu que les observations enregistrées à un angle solaire zénithal supérieur à 75° . Pour HF, les spectres retenus sont par contre ceux dont l'angle zénithal est inférieur à 75° , les espèces interférantes (en particulier la vapeur d'eau) devenant trop gênantes pour des angles zénithaux plus grands. Les fortes absorptions d'origine purement solaire ont quant à elles été

incluses dans la micro-fenêtre sélectionnée pour l'inversion de CO_2 de façon à pouvoir définir au mieux le fond continu.

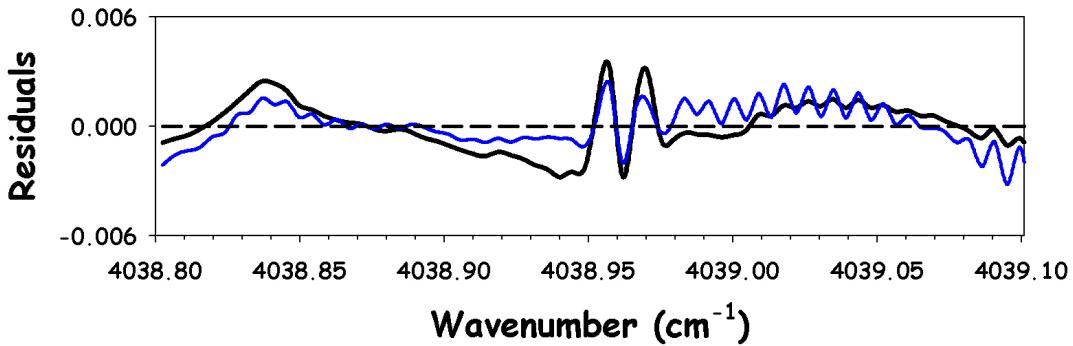


Figure 4 - Structure des résidus au voisinage de la raie R1 de HF en période d'observation sèche (trait noir) et humide (trait bleu).

Les profils *a priori* que nous avons utilisés pour les inversions de HF sont issus de la climatologie des observations HALOE. Les mesures de HF effectuées par HALOE ont été validées par Russell *et al.* (1996a). En effectuant les moyennes des profils mensuels moyens enregistrés par HALOE dans la bande de latitude $46.5 \pm 5^\circ\text{N}$ entre 1991 et 2004, nous avons obtenu l'ensemble des 12 profils climatologiques illustrés à la Figure 5.

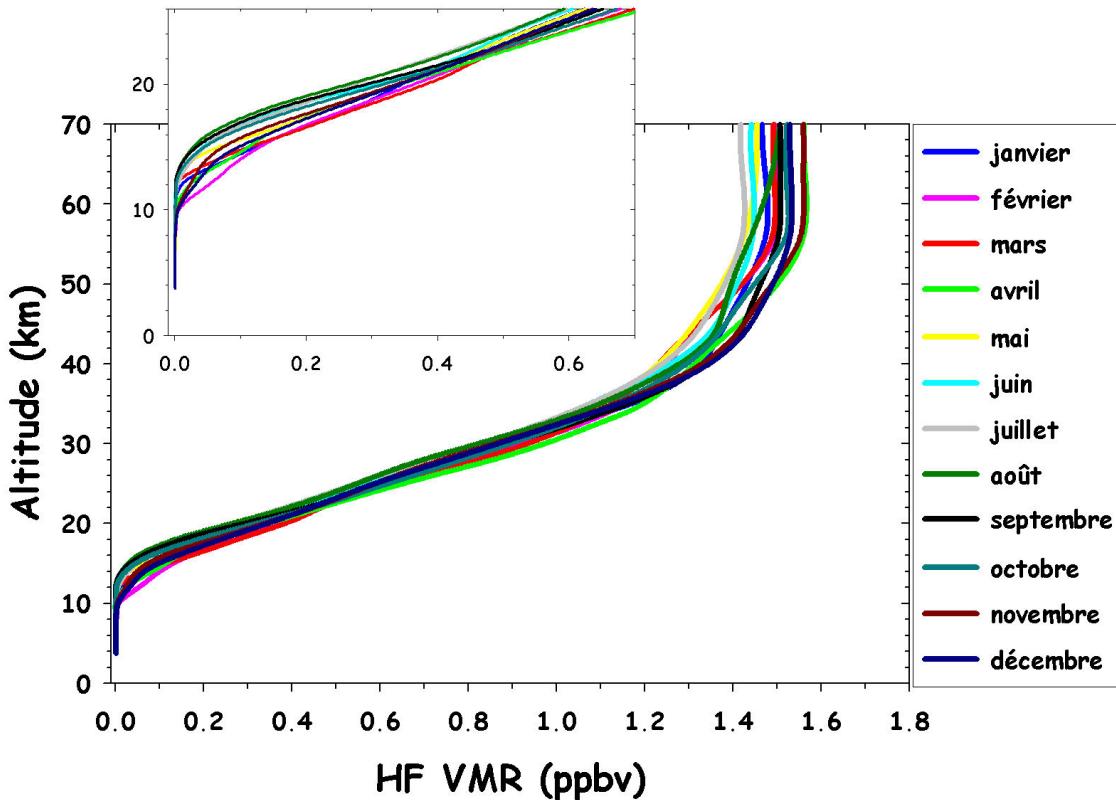


Figure 5 - Profils climatologiques déduits des observations HALOE et utilisés comme profils *a priori* pour les inversions de HF. Le cadre supérieur met en évidence la variation saisonnière de ces profils dans la haute troposphère et la basse stratosphère.

On constate une bonne homogénéité pour l'ensemble des 12 profils climatologiques obtenus. Les écarts les plus importants sont observés au niveau de la haute troposphère et basse stratosphère (cadre supérieur de la Figure 5) ainsi qu'au niveau de la haute stratosphère et basse mésosphère. Partout ailleurs, les écarts de taux de mélange entre profils mensuels moyens ne dépassent pas 20%. A défaut de disposer d'une série temporelle de profils verticaux aussi complète que celle de HF, les inversions de COF_2 ont quant à elles été effectuées en utilisant un profil *a priori* unique, employé quelle que soit la période de l'année. Le profil *a priori* de COF_2 correspond à la moyenne zonale basée sur les occultations ATMOS/ATLAS-3 obtenues en novembre 1994 entre 35° et $49^{\circ}N$. Puisque ce profil moyen ne s'étend que de 9 à 40 km environ, il nous a fallu l'extrapoler vers le bas et vers le haut à des valeurs plausibles. Le profil complet a finalement été légèrement translaté afin d'ajuster la valeur de sa colonne totale à une valeur proche de celle observée de nos jours.

Les profils de pression et de température définissant le modèle physique sont issus des calculs journaliers effectués spécifiquement pour le Jungfraujoch par le NCEP (*National Centers for Environmental Prediction* - <http://www.ncep.noaa.gov/>) à partir des observations ballons-sondes et satellites du NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration* - <http://www.noaa.gov/>). On trouvera dans le Tableau 2 le layering sur lequel tous nos profils de pression, de température et de taux de mélange *a priori* ont été définis. Celui-ci a été élaboré en collaboration avec les stations FTIR impliquées dans le projet UFTIR, de sorte à faciliter les comparaisons entre les profils mesurés; ainsi, le layering utilisé par chaque station vient se greffer de manière douce à un tronc commun qui démarre vers le milieu de la troposphère.

Numéro de couche	Altitude de milieu de couche (km)	Epaisseur de couche (km)
41	93.4	13.2
40	82.6	8.4
...
5	7.6	1.2
4	6.4	1.2
3	5.2	1.2
2	4.25	0.7
1	3.74	0.32

Tableau 2 - Layering à 41 couches utilisé pour l'interpolation des profils de pression, de température et de taux de mélange *a priori* intervenant dans les inversions de HF et de COF_2 .

Que ce soit pour HF ou pour COF_2 , nous avons opté pour l'utilisation de matrices de covariance *a priori* S_a diagonales, dont les éléments correspondent à des variabilités respectives de 20 et 50%. Barret (2003) a procédé à l'étude de la variabilité de HF à partir de plus de 3000 profils verticaux de HF enregistrés par l'instrument HALOE dans la bande de latitude $41.5\text{--}51.5^{\circ}N$ entre janvier 1997 et décembre 2000. Le profil vertical moyen de variabilité qu'il en déduit varie entre 40% et un peu moins de 10%, de 15 km à 50 km d'altitude environ (Figure 6). En essayant d'adopter ce profil de variabilité au travers de la matrice de covariance *a priori* adéquate, nous avons été confronté à de nombreux problèmes d'instabilité du code SFIT-2. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de nous en écarter quelque peu et avons opté pour un profil de variabilité constant à 20% au travers de toute la gamme d'altitude, profil assez représentatif en moyenne du profil de variabilité réel et pour lequel l'algorithme SFIT-2 se comporte mieux. De plus, nous avons signalé plus haut, sur base de la Figure 5, que les 12 profils *a priori* que nous

utilisons pour les inversions de HF diffèrent entre eux de moins de 20% dans une gamme d'altitude comprise entre 20 et 50 km environ. C'est donc uniquement en dehors de cette gamme d'altitude que nous commettons l'approximation la plus importante pour ce qui est des éléments de la matrice S_a . L'impact de cette approximation se trouve cependant limité par le fait que,

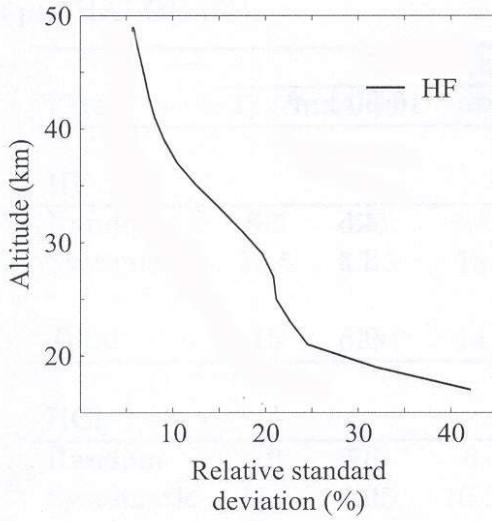
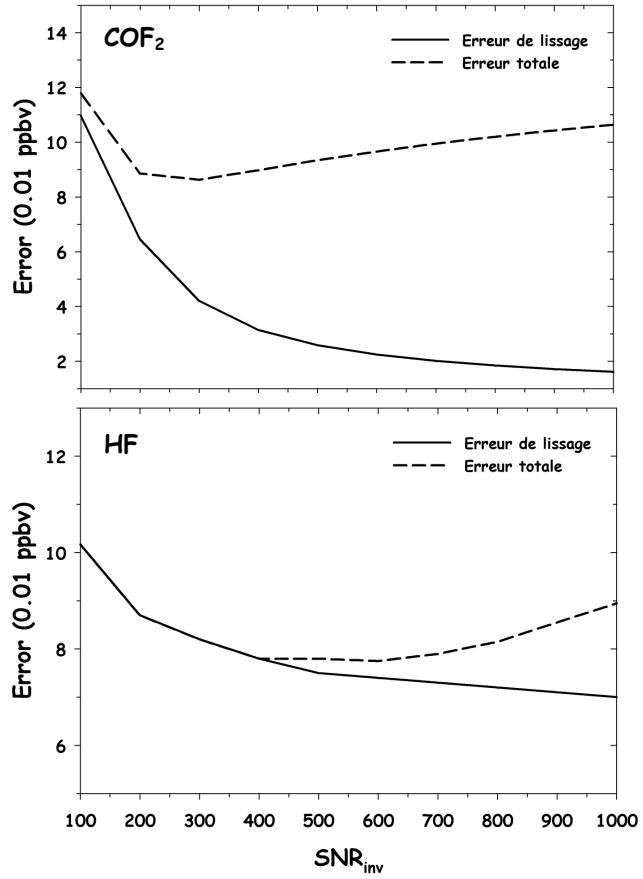


Figure 6 - Profil de variabilité de HF déduit des observations HALOE. Figure extraite de Barret (2003).

de covariance *a priori* celles adoptées précédemment. Pour les deux molécules, les courbes relatives à l'erreur totale sont assez semblables : elles présentent toutes deux une forme de L. Comme prévu, l'augmentation du rapport signal/bruit d'inversion permet de diminuer l'erreur de lissage; toute augmentation supplémentaire du paramètre SNR_{inv} au-delà du coude du L ne permet cependant pas de réduire l'erreur totale mais apportera au contraire des oscillations dans les profils inversés (section 4.2.4). La valeur optimale du rapport SNR_{inv} se trouve par conséquent au sein du pallier du L correspondant au minimum de l'erreur totale, soit 500 pour HF et 250 pour COF_2 .

Figure 7 - Erreurs totale et de lissage en fonction du rapport signal/bruit d'inversion pour HF (cadre inférieur) et pour COF_2 (cadre supérieur). Ces erreurs ont été obtenues dans le cas de matrices de covariance *a priori* diagonales traduisant une variabilité de 20% (HF) et de 50% (COF_2).

comme nous le verrons à la section suivante, c'est aussi précisément en dehors de cette gamme d'altitude que la sensibilité à la mesure est la plus réduite. Pour ce qui est du COF_2 , la démarche est plus délicate dans le sens où aucune campagne de mesure à long terme ne permet d'en étudier la variabilité. Après divers tests de sensibilité, il nous a semblé raisonnable d'adopter, par mesure de sécurité et malgré une légère augmentation de l'erreur de lissage, une matrice de covariance S_a diagonale dont les éléments correspondent à une variabilité de 50%, matrice de covariance pour laquelle le code SFIT-2 réagit également assez bien. Le choix du rapport signal/bruit d'inversion SNR_{inv} s'est effectué selon la démarche abordée à la section 4.2.4. La Figure 7 reproduit, pour HF et pour COF_2 , l'évolution des erreurs de lissage et totales sur les profils inversés en fonction du paramètre SNR_{inv} , avec comme matrices



4.3.2. Caractérisation des profils de HF et de COF_2 inversés à partir des mesures FTIR du Jungfraujoch

Les fonctions de moyennage pour l'inversion des colonnes partielles de HF et de COF_2 sont illustrées à la Figure 8 pour certaines gammes d'altitude. Elles ont été simulées pour des angles solaires zénithaux d'observation valant respectivement 70° pour HF et 80° pour COF_2 .

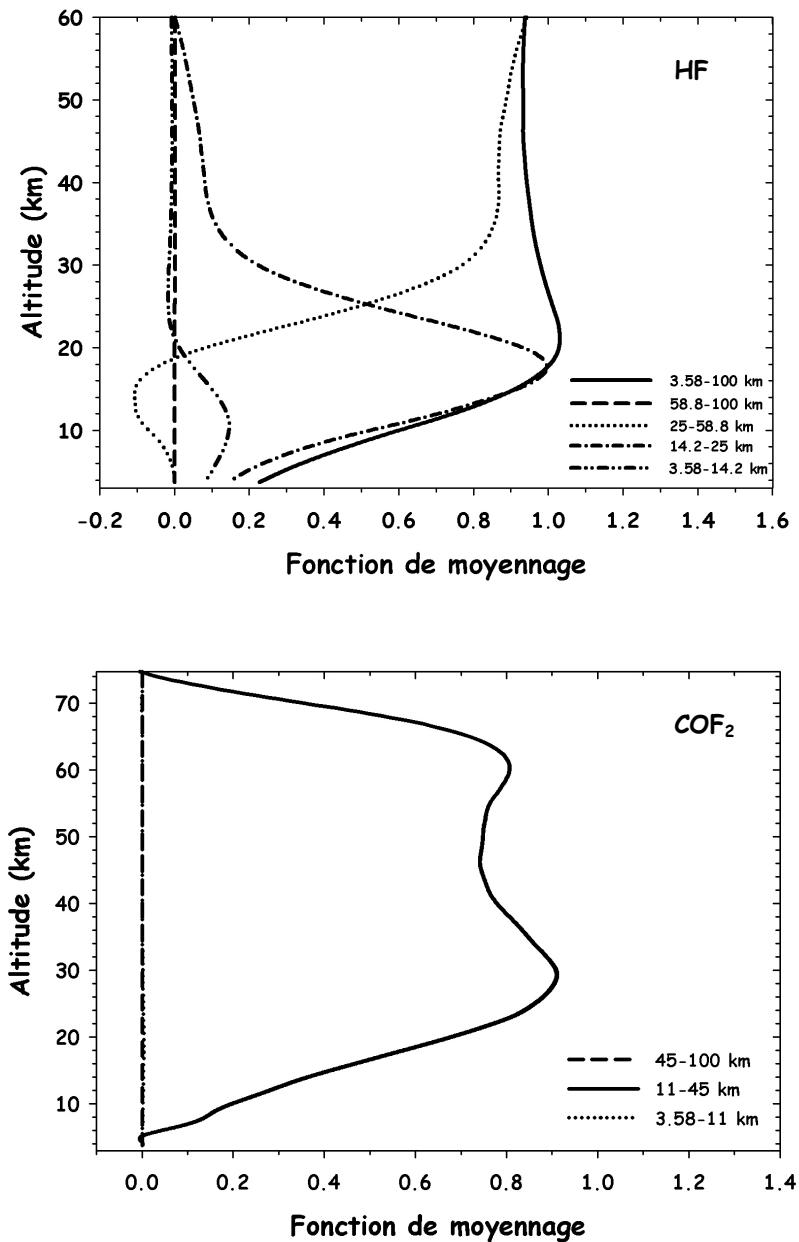


Figure 8 - Fonctions de moyennage pour l'inversion des colonnes partielles de HF (cadre supérieur) et de COF_2 (cadre inférieur) pour les couches atmosphériques reprises dans la légende.

Les courbes relatives au HF indiquent une très faible sensibilité au contenu en gaz dans la troposphère et la basse stratosphère (entre 3.58 et 14km) ainsi que pour des altitudes supérieures à 60 km environ. Il semble par contre possible de pouvoir extraire de l'information

depuis 14 km jusqu'à 60 km d'altitude environ, avec une sensibilité optimale entre 14 et 25 km. Dans cette gamme d'altitude, la résolution verticale, donnée par la largeur à mi-hauteur de la fonction de moyennage correspondante, est de 15 km environ. Dans le cas du COF_2 , la situation est moins favorable avec l'existence d'une zone de sensibilité, entre 11 et 45 km, dans laquelle il n'est pas possible de décomposer davantage les fonctions de moyennage en vue d'extraire des colonnes partielles couvrant une gamme d'altitude plus étroite.

L'analyse des fonctions de moyennage reste très qualitative. Toutefois, nous avons vu à la section 4.2.3 qu'il est possible de procéder à une analyse du contenu en information plus précise en étudiant les vecteurs et valeurs propres de la matrice des fonctions de moyennage A . Les vecteurs propres les plus significatifs de cette matrice de même que les valeurs propres correspondantes sont repris à la Figure 9 pour le cas du HF et du COF_2 . Le Tableau 3 reprend quant à lui les 6 premières valeurs propres de la matrice A pour les inversions de HF et de COF_2 .

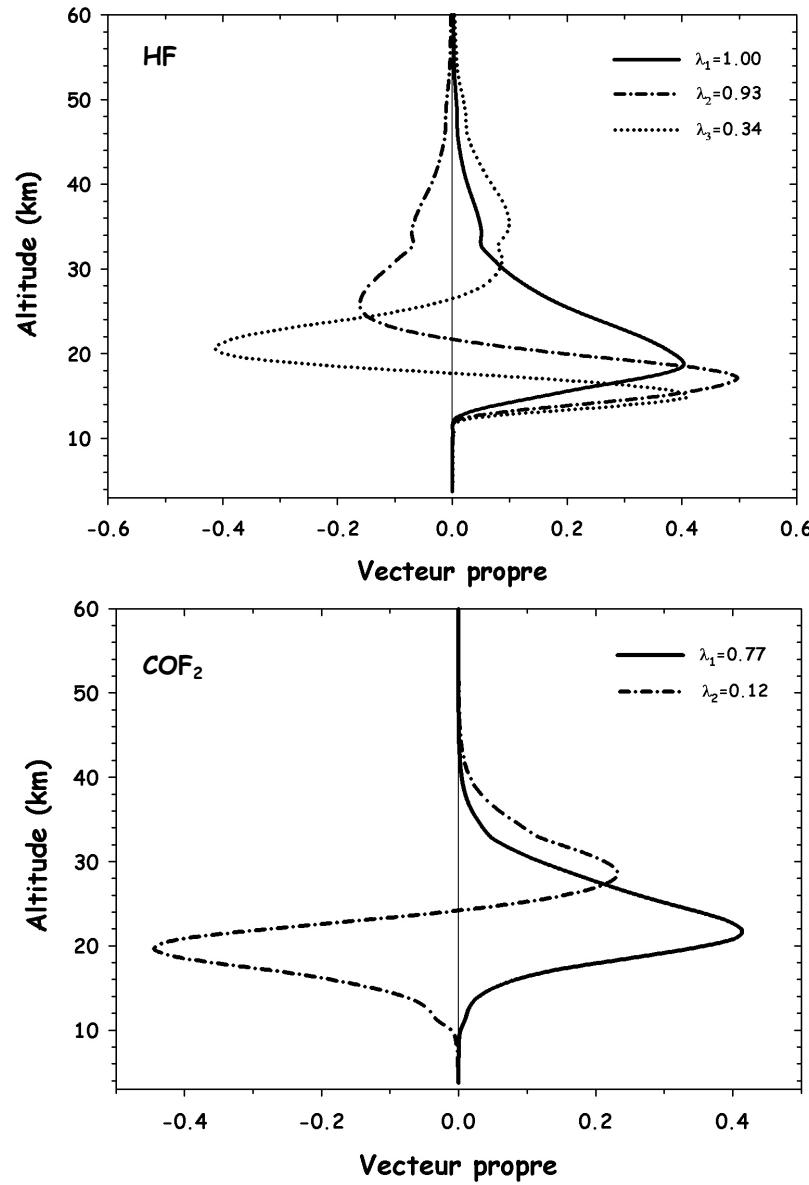


Figure 9 - Vecteurs propres les plus significatifs de la matrice A pour les inversions de HF et de COF_2 .

Pour rappel, les vecteurs propres de la matrice des fonctions de moyennage représentent les composantes indépendantes du profil vertical du gaz cible considéré. Ces composantes proviennent de la mesure lorsque les valeurs propres correspondantes sont proches de 1 et de l'état *a priori* lorsqu'elles sont proches de zéro (section 4.2.3). Chaque valeur propre fournit donc la fraction de la composante qui provient de la mesure. La visualisation des vecteurs propres relatifs au HF (partie supérieure de la Figure 9) permet ainsi de constater que la mesure contient de l'information entre 12 et 55 km d'altitude environ, avec une sensibilité maximale entre 15 et 25 km. Il apparaît également que, pour HF, deux composantes du profil peuvent être inversées : la première de ces composantes présente un pic situé entre 14 et 25 km (limites à mi-hauteur) tandis que la seconde composante présente deux pics dont le premier pointe entre 14 et 20 km et le second, plus large, entre 25 et 40 km. Ces deux premières composantes, qui proviennent respectivement à 100 et 93% de la mesure (Tableau 3), permettent donc d'inverser indépendamment les variations de HF entre 14 et 25 km et les variations de HF entre 25 et 40 km. La troisième composante, dont seulement 34 % provient de la mesure, permet d'améliorer sensiblement la résolution et la sensibilité dans la gamme d'altitude 12-55 km.

Gaz	Λ_i (i=1 à 6)	Total
HF	1.00 0.93 0.34 0.08 0.01 0.00	2.35
COF ₂	0.77 0.12 0.01 0.00 0.00 0.00	0.89

Tableau 3 - Les 6 premières valeurs propres de la matrice des fonctions de moyennage A pour les inversions de HF et de COF₂.

Pour ce qui est du COF₂, la situation est plus simple. Une seule composante est effectivement issue de la mesure (à 77%) puisque la seconde composante provient déjà pour la quasi totalité de l'état *a priori* utilisé (contribution de la mesure de 12% seulement; Tableau 3). La partie inférieure de la Figure 9 montre en outre que toute l'information est concentrée entre 10 et 45 km d'altitude environ. Les caractéristiques du pic de la première composante amènent à conclure qu'il est possible d'inverser COF₂ dans une gamme d'altitude allant de 15 à 30 km environ.

Le contenu en information des mesures, qui correspond à la trace de la matrice A (ou à la somme de ses valeurs propres; relation (15), section 4.2.3), vaut 2.35 pour HF et 0.89 pour COF₂ (Tableau 3). Cela signifie qu'il est possible de définir et d'extraire respectivement 2 et une colonne partielle des mesures relatives au HF et au COF₂. Les limites en altitude de ces colonnes partielles pourraient être, par exemple, celles que nous avons choisies pour représenter les fonctions de moyennage non nulles de la Figure 8.

4.3.3. Erreurs sur les profils inversés

Nous avons procédé à une estimation des erreurs de lissage et de mesure à partir de la théorie abordée à la section 4.2.4. Le calcul de l'erreur de lissage a été effectué à partir de l'équation (18) en utilisant les mêmes matrices de covariance *a priori* S_a que celles que nous avons utilisées pour les inversions de HF et de COF₂. L'erreur de mesure a été calculée à partir de la relation (19), en utilisant pour la matrice S_e des rapports signal sur bruit d'inversion valant respectivement 500 et 250 pour HF et pour COF₂.

Les profils des erreurs de lissage et de mesure pour HF et COF₂ sont reproduits à la Figure 10.

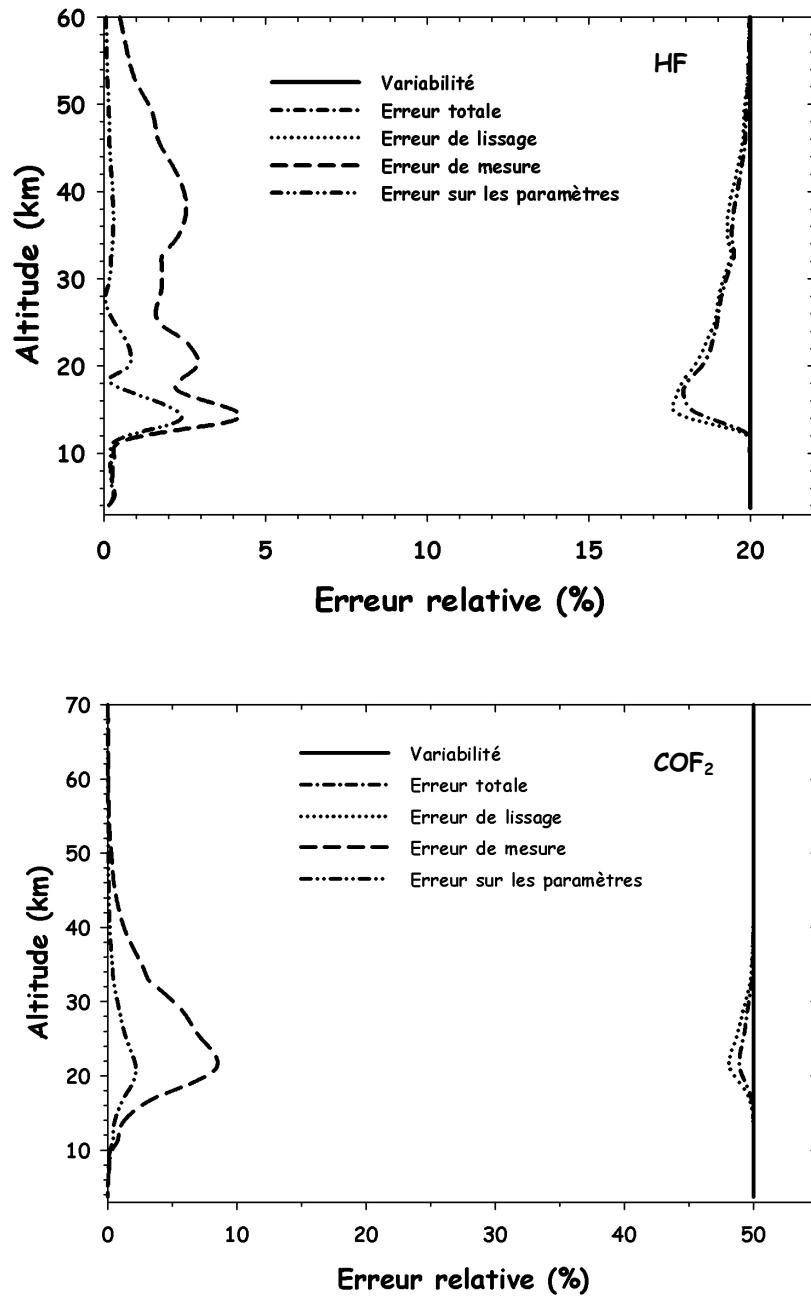


Figure 10 - Comparaison des profils des erreurs de lissage et de mesure pour les inversions de HF (cadre supérieur) et de COF₂ (cadre inférieur) par rapport à leurs variabilités respectives. L'erreur totale correspond à la somme des erreurs de lissage et de mesure. La contribution de l'erreur sur les paramètres du modèle à l'erreur de mesure a également été tracée.

Dans les deux cas, l'erreur de mesure est négligeable vis à vis de l'erreur de lissage qui est de loin la plus importante sur toute la gamme d'altitude. Pour HF, l'erreur totale est inférieure à la variabilité *a priori* entre 15 et 40 km : l'inversion permet par conséquent d'améliorer l'information sur les profils de HF dans toute cette gamme d'altitude. Nous pouvons tirer les mêmes

conclusions pour COF_2 pour une gamme d'altitude beaucoup plus restreinte, s'étendant de 20 à un peu moins de 30 km.

Les incertitudes liées à ces différentes erreurs sur la colonne totale et sur les colonnes partielles que l'on pourrait obtenir à partir des inversions de HF et de COF_2 sont reprises dans le Tableau 4. Les colonnes partielles choisies sont celles correspondant aux fonctions de moyennage non nulles de la Figure 8. Pour HF, ces erreurs ne dépassent jamais 3%, quelle que soit la couche atmosphérique considérée. Les plus fortes incertitudes observées pour COF_2 reflètent la plus petite quantité d'information contenue dans la mesure que dans le cas des inversions de HF.

Couche Molécule	14.2-25 km HF	25-58.8 km HF	11.8-44.8 km COF_2	Colonne totale HF	Colonne totale COF_2
Erreur de mesure	1.2	1.4	12.7	0.3	12.2
Erreur de lissage	1.9	2.6	8.6	0.2	8.5
Erreur sur les paramètres	0.1	0.1	3.2	0.2	3.1
Erreur totale	2.2	2.9	15.6	0.4	15.2

Tableau 4 - Impact (%) des différentes composantes de l'erreur totale sur la valeur des colonnes partielles et totales de HF et de COF_2 . La colonne totale correspond à la gamme d'altitude 3.58-100 km.

D'autre part, des tests de sensibilité nous ont permis de quantifier les erreurs liées à l'incertitude sur les profils de température, sur le profil instrumental et sur l'angle solaire zénithal d'observation. Ces tests ont été effectués de manière indépendante en procédant aux inversions de HF et de COF_2 en utilisant respectivement :

- des profils de température auxquels ont été ajouté les profils d'incertitude sur la température (ceux-ci étant fournis dans les fichiers sources du NCEP)
- un paramètre d'apodisation effective EAP modifié de 20% par rapport à la valeur EAP=1 qui témoigne d'un instrument bien réglé
- un angle solaire zénithal modifié de 1% par rapport à la valeur associée à chaque spectre du Jungfraujoch

Les inversions ont été réalisées sur un échantillon de 4 spectres pour HF, de 7 spectres pour COF_2 , enregistrés au cours d'une même journée choisie sur base de la qualité des conditions d'observations. Les profils verticaux des incertitudes liées aux profils de température, à la fonction instrumentale et à l'angle solaire zénithal, obtenus par cette technique de perturbation, sont représentés à la Figure 11.

Pour les deux molécules, la contribution totale des trois incertitudes combinées est maximale à environ 30 km d'altitude et n'excède pas les 10%. Pour HF, la principale contribution provient de l'incertitude liée à l'angle solaire zénithal. L'erreur liée aux profils de température est aussi plus importante pour HF que pour COF_2 car les raies d'absorption sélectionnées pour les inversions de HF présentent une dépendance en température en général plus importante que celle des raies de COF_2 contenues dans la micro-fenêtre à 1952 cm^{-1} .

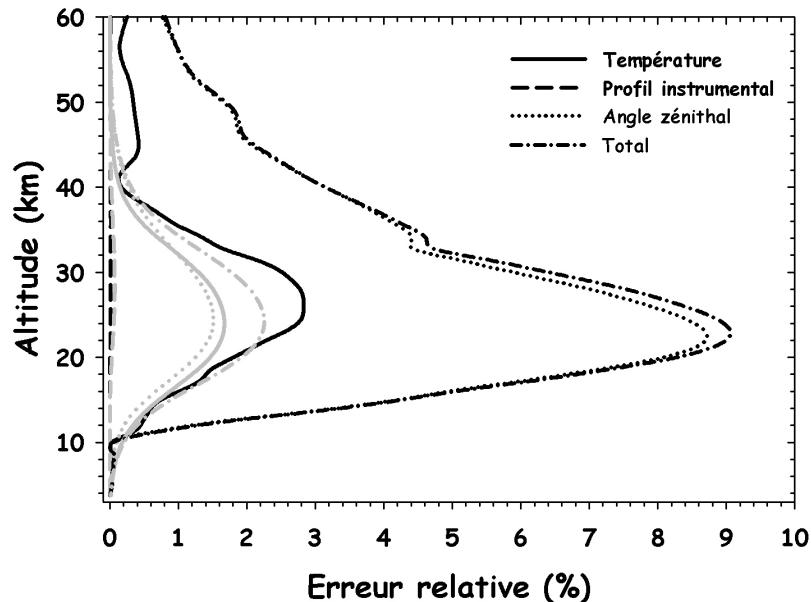


Figure 11 - Profils d'erreurs liées à l'incertitude sur les profils de température, sur la fonction instrumentale et sur l'angle solaire zénithal pour les inversions de HF (courbes noires) et de COF_2 (courbes grises). Ces profils ont été obtenus à partir de tests de sensibilité (voir texte).

Enfin, pour les deux molécules, l'erreur liée à la fonction instrumentale est négligeable. Cela s'explique par le fait que le paramètre EAP, qui permet de modéliser le profil instrumental avec le code SFIT-2, a également été inversé en plus des déductions de profils de HF et de COF_2 . Le choix de cette évaluation supplémentaire se justifie ici simplement de manière empirique puisque nous avons constaté que l'inversion de ce paramètre améliorait de façon significative les inversions des profils verticaux des gaz cibles. Barret (2002) arrivait déjà aux mêmes conclusions pour ses estimations de profils d'ozone, bien que la situation soit différente car

beaucoup plus favorable. L'évaluation du paramètre EAP simultanément avec le profil vertical de HF permet en outre de reproduire passablement les variations réelles de la fonction d'appareil. Les cercles noirs de la Figure 12 reproduisent l'évolution, depuis février 2004, du facteur d'apodisation effective déduit à partir des spectres cellule et du logiciel LINEFIT pour l'instrument Bruker IFS-120HR du Jungfraujoch (section 4.2.6). Les cercles gris reprennent les valeurs du paramètre EAP que nous retrouvons lorsque nous l'inversons en même temps que le profil de HF.

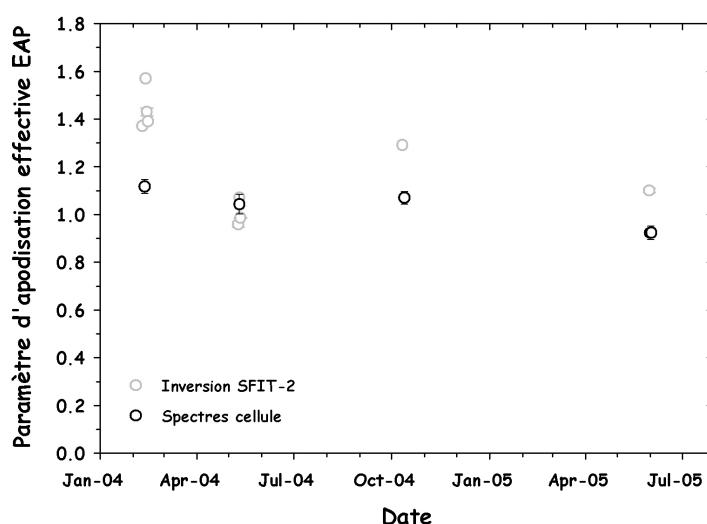


Figure 12 - Evolution du paramètre d'apodisation effective déduit indépendamment à partir du logiciel LINEFIT (cercles noirs) et lors des inversions SFIT-2 (cercles gris). Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard des moyennes journalières.

Bien que la dispersion de ces derniers points soit beaucoup plus importante, ils reproduisent tout de même moyennement les variations réelles de la fonction instrumentale reproduites par les cercles noirs. Les deux séries de mesures sont également consistantes entre elles si l'on compare les valeurs moyennes du paramètre EAP calculée sur toute la période envisagée (février 2004 à juin 2005) : les inversions SFIT-2 fournissent en effet une valeur moyenne de 1.20 ± 0.22 , contre une valeur de 1.02 ± 0.09 déduite à partir des spectres cellule.

4.3.4. Comparaison des mesures de HF et de COF₂ du satellite ACE avec les données FTIR

Des comparaisons préliminaires entre les profils enregistrés par le satellite canadien ACE (section 3.3.2 du Chapitre 3) et d'autres instruments ont déjà fait l'objet de quelques publications. Ainsi, Walker *et al.* (2005) procèdent à une première validation des profils d'ozone enregistrés par l'instrument ACE-FTS à partir des mesures effectuées par les satellites SAGE III (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*) et POAM III (*Polar Ozone and Aerosol Measurement*) ainsi qu'à partir des profils d'ozone issus de ballons sondes. McHugh *et al.* (2005) ont pour leur part confronté les profils ACE (version 1.0) à ceux enregistrés par l'instrument HALOE (section 3.3.3 du Chapitre 3). Cette comparaison préliminaire, qui porte aussi bien sur les profils de température que sur ceux de 7 composés atmosphériques, dont HF, a été effectuée sur base d'une sélection de 32 paires de profils verticaux enregistrés entre janvier 2004 et juillet 2004 et couvrant des latitudes comprises entre 64°N et 60°S. La Figure 13 reproduit les résultats obtenus pour HF. La partie gauche de la figure reprend les profils moyens enregistrés par chacun de deux instruments (en trait continu pour ACE, en traits pointillés pour HALOE). Les barres d'erreur figurant sur le profil ACE correspondent aux incertitudes à 1σ qui le caractérisent, sans tenir compte des erreurs systématiques, tandis que celles figurant sur le profil HALOE rendent compte aussi bien des erreurs aléatoires que systématiques. La partie droite de la Figure 13 reproduit en trait continu la différence relative moyenne entre les deux instruments, calculée selon :

$$\Delta = \frac{\text{HALOE} - \text{ACE}}{\text{HALOE}} \times 100(\%) \quad (24)$$

Les traits pointillés reprennent quant à eux les résidus moyens. Il apparaît ainsi de la Figure 13 que les profils de HF enregistrés par ACE s'avèrent être supérieurs de 10 et 20% à ceux enregistrés par HALOE, et ce pour toute la gamme d'altitude envisagée. McHugh *et al.* (2005) signalent en outre que cette différence ACE-HALOE est très proche de la différence ATMOS-HALOE obtenue lors de la validation des profils HF de HALOE par l'instrumentation ATMOS (Russell *et al.*, 1996a). Cela n'est toutefois pas vraiment surprenant dans la mesure où les instruments ATMOS et ACE sont très similaires.

Pour procéder à une comparaison robuste de mesures satellites avec celles réalisées à partir d'une station de recherche basée au sol, il convient d'instaurer, dans la mesure du possible, des critères de coïncidences spatio-temporels sélectifs. Les effets dynamiques en dessous de 25 km d'altitude peuvent en effet engendrer, en quelques jours et à une échelle géographique moyenne, de fortes variations dans les profils verticaux des composés atmosphériques.

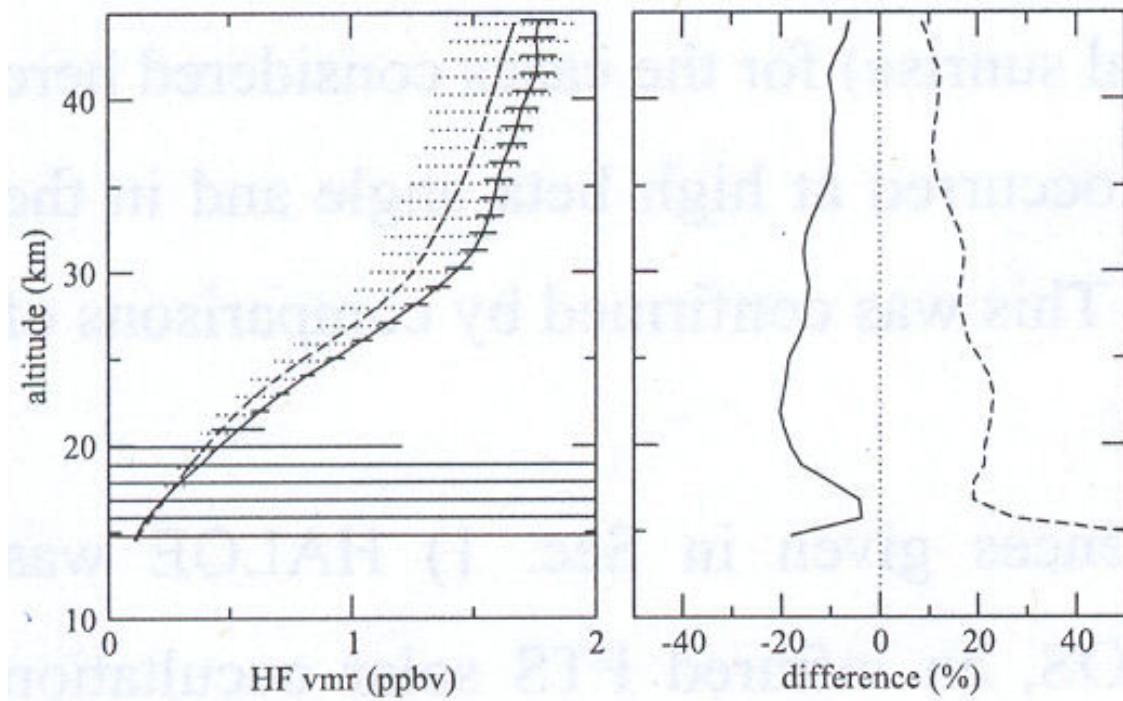


Figure 13 - Comparaison des profils moyens de HF obtenus par les instruments ACE-FTS (trait continu) et HALOE (traits pointillés; cadre de gauche). Les barres d'erreurs reprennent l'incertitude moyenne associée à un profil. Cadre de droite : différence relative moyenne (trait continu) et rms (traits pointillés) entre les profils moyens en fonction de l'altitude. Figure extraite de McHugh *et al.* (2005).

C'est la raison pour laquelle les critères de sélection que nous avons retenus en vue de confronter les occultations ACE (v 2.2) avec les profils inversés à partir des données FTIR du Jungfraujoch (46.5°N , 8°E) sont les suivants :

- l'intervalle de temps maximum entre les données issues des deux instruments est fixé à 5 jours
- les occultations ACE doivent impérativement avoir lieu dans la bande de latitude $40^{\circ}\text{-}50^{\circ}\text{N}$ et être écartées au maximum de 5° de longitude de la station du Jungfraujoch

Sous ces conditions, la confrontation des bases de données ACE et du Jungfraujoch fournit un total de 4 occultations potentiellement exploitables pour la période janvier 2004 - avril 2005 (Tableau 5). Toutes ces occultations ont été enregistrées en coucher de soleil (SS=SunSet).

Occultation ACE	Date	Latitude	Longitude	Spectres FTIR à ± 5 jours
SS3385	29 mars 2004	44.39	10.28	0/0
SS3400	30 mars 2004	40.76	3.45	0/0
SS7083	5 décembre 2004	40.21	11.87	8/28
SS8794	31 mars 2005	40.95	6.63	6/7

Tableau 5 - Caractéristiques des occultations ACE potentiellement exploitables pour une confrontation avec les observations FTIR du Jungfraujoch. La dernière colonne fournit le nombre de spectres FTIR enregistrés à ± 5 jours de la date de l'occultation correspondante de HF/ CO_2 .

Cependant, malgré la présence d'un observateur sur place, nous ne disposons d'aucune observation FTIR pour la fin du mois de mars 2004, suite aux mauvaises conditions météorologiques régnant au Jungfraujoch à ce moment. En dépit d'un nombre important de données FTIR pour cette période-là, l'occultation du 5 décembre 2004 n'est malheureusement pas non plus exploitable puisque aucun profil vertical ne sera enregistré par ACE pour des raisons qui nous sont inconnues. Par conséquent, il ne nous reste finalement que l'occultation de 31 mars 2005 pour laquelle nous disposons de données FTIR réparties sur 3 jours d'observations (1^{er}, 3 et 4 avril 2005). Nous ne procèderons dans la suite à la confrontation directe des profils ACE de HF et de CO₂ qu'avec ceux déduits à partir des observations FTIR du 1^{er} avril. Les deux autres journées d'observation FTIR (3 et 4 avril 2005) seront considérées uniquement pour le calcul des différences relatives moyennes entre profils, afin d'améliorer la statistique. La Figure 14 reprend les coordonnées géographiques des deux points d'observation, distants de 630 km environ.



Figure 14 - Localisation géographique de la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch et de l'occultation SS8794 du 31 mars 2005 du satellite canadien ACE.

Afin de tenir compte de la différence de résolution verticale entre les profils inversés à partir des données FTIR qui possèdent, pour CO₂ et HF, respectivement 1 et 2 éléments d'information indépendants (section 4.3.2) et ceux enregistrés par l'instrument ACE-FTS, caractérisés par une résolution verticale typique de 3 à 4 km (section 3.3.2 du Chapitre 3), il convient de lisser les données ACE par les fonctions de moyennage FTIR (section 4.2.5, relation (21)). La Figure 15 présente les résultats des comparaisons entre l'occultation ACE SS8794 et les données FTIR du 1^{er} avril 2005 pour les profils de HF et de CO₂. Les barres d'erreur sur les profils FTIR tiennent compte de l'erreur de mesure sur l'inversion des profils ainsi que des incertitudes liées au profil de température du modèle physique, au profil instrumental et à l'angle zénithal

d'observation. L'erreur de lissage a été enlevée aux barres d'erreur puisqu'elle affecte de la même manière les profils FTIR et ACE lissés.

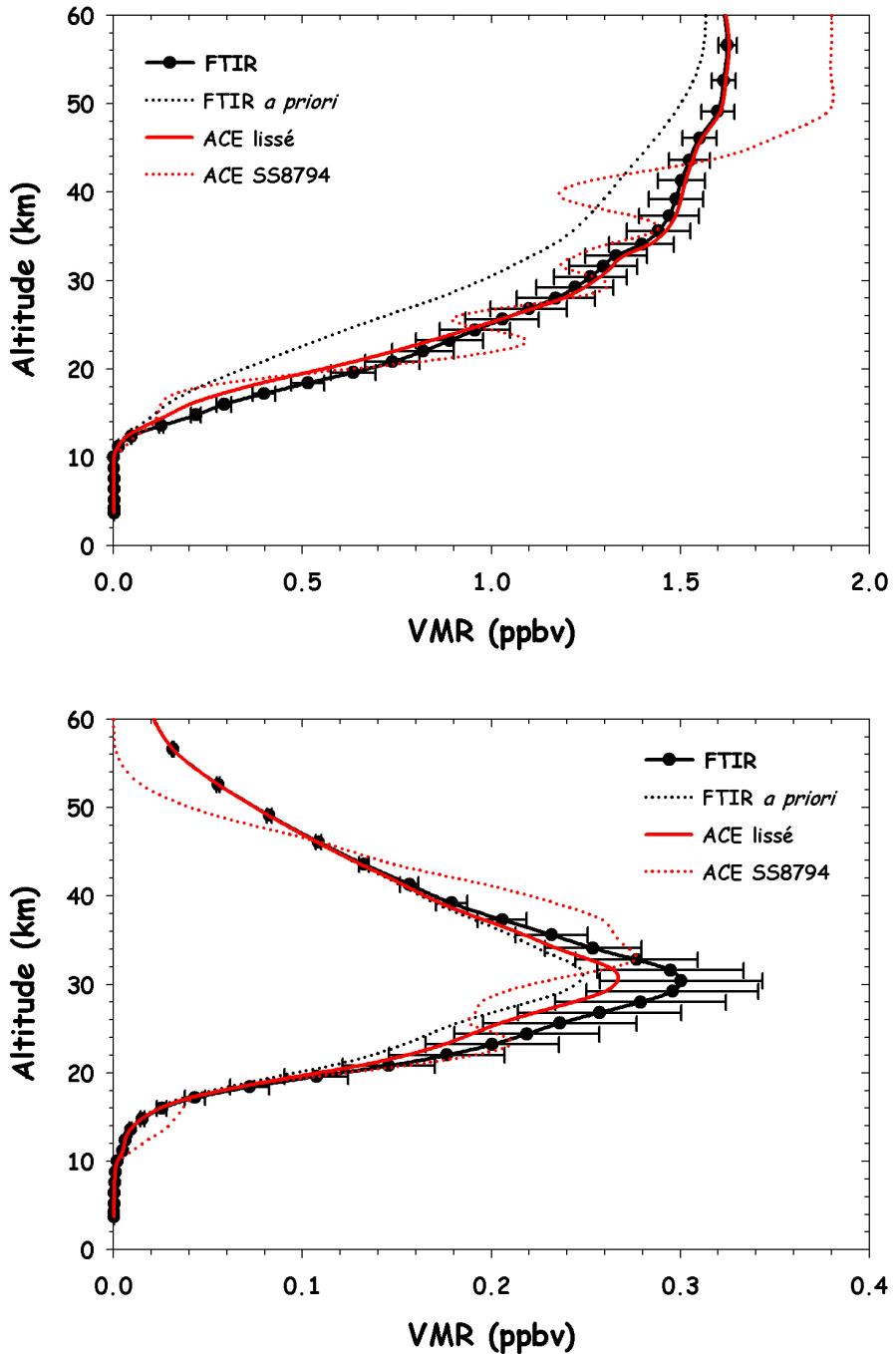


Figure 15 - Comparaison entre les profils FTIR et ACE de HF (en haut) et de COF_2 (en bas) : profil FTIR déduit des observations du 1^{er} avril 2005 (trait continu noir et cercles noirs), profil *a priori* utilisé pour les inversions FTIR (traits pointillés noirs), profil ACE mesuré lors de l'occultation SS8794 du 31 mars 2005 (traits pointillés rouges) et profil ACE lissé par les fonctions de moyennage FTIR (trait continu rouge). Les barres d'erreur du profil FTIR incluent l'erreur de mesure ainsi que les incertitudes sur le profil de température du modèle physique, sur le profil instrumental et sur l'angle zénithal d'observation.

La Figure 16 présente les profils des différences relatives entre les profils FTIR et les profils ACE lissés, obtenus conformément à la relation (24). Étant donné les conditions atmosphériques stables qui régnent au-dessus du Jungfraujoch au début du mois d'avril, ces différences relatives ont été calculées en tenant également compte des observations FTIR du 3 et 4 avril 2005 en vue d'améliorer la statistique. Les différences relatives pour les profils de HF et de COF_2 sont ainsi respectivement calculées sur des échantillons de 6 et 7 comparaisons (Tableau 5).

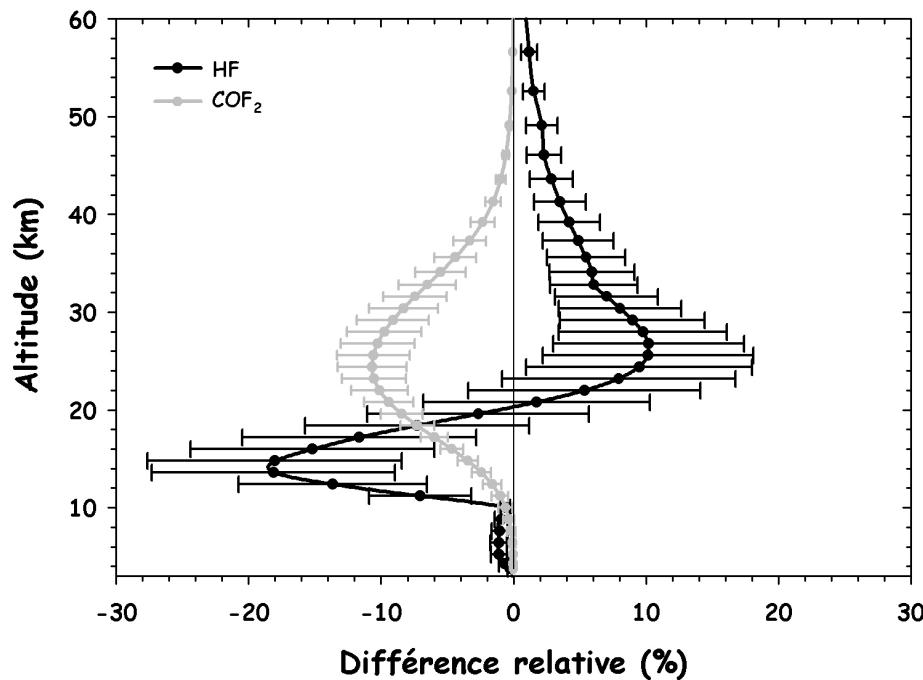


Figure 16 – Profils des différences relatives entre les profils FTIR et les profils ACE lissés par les fonctions de moyennage FTIR : profils des différences relatives pour HF (trait continu noir et cercles noirs) et pour COF_2 (trait continu gris et cercles gris). Les différences relatives sont calculées selon $100 \times (\text{ACE} - \text{FTIR}) / \text{FTIR}$. Les barres d'erreur correspondent aux déviations standard des différences entre profils FTIR et profils ACE.

Les barres d'erreur reprennent les déviations standard des différences entre les profils FTIR et les profils ACE lissés par les fonctions de moyennage FTIR. Pour HF, elles diminuent progressivement entre 12 et 60 km d'altitude. Entre 12 et 55 km, les mesures FTIR de HF contiennent de l'information avec une sensibilité maximale entre 15 et 25 km (Figure 9) et la diminution des déviations standard est due notamment à la diminution de l'erreur de mesure affectant les profils FTIR (Figure 10). De plus, au-delà de 55 km, les mesures FTIR ne contiennent presque plus d'information et les profils FTIR et ACE se rapprochent du profil *a priori*. Le même constat peut être fait pour COF_2 sur base des zones de sensibilité correspondant à cette molécule (Figure 9).

Endéans leurs barres d'erreurs respectives et dans les zones de sensibilité correspondant à chaque molécule, les différences relatives observées entre les profils FTIR et ACE de HF et de COF_2 sont comprises (en valeur absolue) entre 5 et 25%. Alors que les spectres FTIR ont systématiquement tendance à légèrement surestimer les profils inversés de COF_2 par rapport à

ceux mesurés par ACE, la tendance est tantôt à la surestimation, tantôt à une faible sous-estimation dans le cas de HF. Comme dit précédemment, alors que l'inversion des mesures de ACE-FTS a tendance à surestimer de 10 à 20% les profils de HF par rapport à ceux enregistrés par HALOE dans une gamme d'altitude allant de 15 à 45 km (McHugh *et al.*, 2005; Figure 13), notre comparaison semble indiquer une tendance assez similaire entre 20 et 45 km, bien que moins marquée. Vu la faiblesse de la taille de l'échantillon sur lequel nous avons basé nos comparaisons, et ce, malgré que l'instrument ACE-FTS observe depuis plus d'une année et demi maintenant, il est néanmoins difficile de procéder à une analyse des résultats plus approfondie. Pour une première comparaison, cela n'en demeure pas moins très encourageant. L'obtention de conclusions plus tranchées passe impérativement par un accroissement du nombre de coïncidences directement exploitables. Tandis que la nouvelle d'une augmentation importante des capacités de téléchargement des occultations par l'équipe ACE fut accueillie avec beaucoup de contentement au début du mois de juin 2005 (section 3.3.2 du Chapitre 3), le groupe d'observateurs du GIRPAS multiplie de son côté les efforts afin d'avoir une présence au Jungfraujoch prête à mesurer à chaque passage du satellite canadien au-dessus de la station d'observation FTIR.

Conclusions générales et perspectives

Le présent travail a porté sur l'inversion et la caractérisation de profils de distribution verticale de constituants atmosphériques à partir des observations spectrales infrarouges effectuées à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch par technique FTIR.

Ces inversions reposent sur l'utilisation de l'algorithme SFIT-2 (v3.81) qui exploite la dépendance en pression et température des raies d'absorption. La méthode d'inversion utilisée par SFIT-2 constitue une version semi empirique de la méthode d'estimation optimale dont la solution mêle la contribution de la mesure à une connaissance *a priori* du système étudié. L'état *a priori* permet d'apporter de l'information là où la mesure n'en contient pas et est en général obtenu à partir des observations effectuées par d'autres instruments.

L'utilisation de l'algorithme d'inversion SFIT-2 requiert la définition et l'utilisation conjointe de bon nombre d'éléments d'entrée tels que les profils de distribution verticale *a priori*, les paramètres spectroscopiques caractérisant les absorptions mises en jeu, les paramètres liés à l'instrumentation ou encore les matrices de covariance (matrice de covariance *a priori* et matrice de covariance de la mesure), véritables paramètres de régularisation du code SFIT-2. De tous ces éléments d'entrée dépendront la qualité des distributions verticales ainsi déduites.

D'autres formalismes ont en outre été développés en vue de pouvoir procéder à une caractérisation détaillée des profils inversés. Il est ainsi possible de déterminer la sensibilité de la mesure à la distribution verticale des composés atmosphériques, l'ensemble des éléments d'information indépendants sur cette distribution contenus dans la mesure ainsi que les profils d'erreur liés à l'inversion (erreur de lissage et erreur de mesure). Les erreurs liées aux incertitudes sur des paramètres du modèle physique utilisé ou caractérisant l'instrument ont aussi été estimées en utilisant une méthode de perturbation.

Des formalismes additionnels ont également été développés afin de pouvoir comparer de manière optimale les profils de distribution issus d'instruments différents et caractérisés en particulier par des résolutions verticales différentes. Dans tous les cas, ces formalismes devront être utilisés si l'on souhaite produire des résultats corrects.

La plupart des constituants de notre atmosphère absorbent le rayonnement infrarouge. Les raies spectrales contenues dans les spectres FTIR enregistrés depuis la surface permettent ainsi d'étudier un grand nombre de molécules atmosphériques. Ce travail s'est cependant focalisé sur l'étude de deux des principales espèces fluorées, HF et COF₂, dont le contrôle de l'évolution est important dans le contexte du processus de fluorisation de l'atmosphère.

L'acide fluorhydrique HF et le COF₂ sont des constituants atmosphériques issus essentiellement de la dissociation des CFC libérés dans l'atmosphère par l'activité humaine. De par leur faible réactivité chimique, ils constituent les deux principaux réservoirs de fluor stratosphérique dont l'importance permet de quantifier l'impact de l'activité humaine sur l'érosion de la couche d'ozone. Une accumulation de ces polluants conduit à une atmosphère davantage fluorée, avec tous les effets nocifs sur l'homme et sur l'environnement que cela peut engendrer. C'est la raison pour laquelle ces deux molécules font partie de celles mesurées de manière routinière au Jungfraujoch depuis 1985 et par la plupart des satellites mis sur orbite au cours des dernières années.

En particulier, nous avons pu comparer les profils de distribution verticale de HF et de COF₂ déduits des données FTIR du Jungfraujoch avec les profils verticaux mesurés par le satellite canadien ACE lors de ses passages au-dessus de la station alpine. Endéans leurs barres d'erreur respectives et dans la gamme de sensibilité propre à chaque molécule, les profils FTIR de HF et de COF₂ s'accordent très bien avec les profils mesurés par ACE, avec des différences relatives généralement inférieures à 20%. Entre 20 et 45 km d'altitude, nos observations semblent indiquer la même tendance que celle obtenue en comparant les profils de HF mesurés par les satellites HALOE et ACE, à savoir une surestimation de 10 à 20% de la part du deuxième satellite. La confirmation ou l'infirmation de cette tendance à partir des mesures FTIR passe impérativement par une étude effectuée sur un échantillon de coïncidences plus représentatif que celui utilisé dans ce travail.

La caractérisation des inversions FTIR nous a en outre permis de conclure qu'il est possible de déterminer la quantité de HF avec une erreur inférieure à 3% dans deux couches atmosphériques indépendantes couvrant une gamme d'altitude s'étendant de 14 à 40 km. Pour COF₂, il est possible d'inverser de façon indépendante une colonne partielle unique entre 15 et 35 km avec une erreur proche de 15%. En tenant compte des principales sources d'erreurs aléatoires affectant directement les colonnes totales de HF et de COF₂, celles-ci peuvent en outre être déterminées avec des erreurs totales n'excédant pas respectivement 3 et 16 %.

Ce travail qui, rappelons le, constitue une introduction à la thèse de doctorat qui publiera un ensemble bien plus étoffé de données expérimentales relatives aux composants fluorés de l'atmosphère et à leur évolution, nous a en finalité permis de démontrer toutes les possibilités associées à l'inversion et à l'analyse de données FTIR grâce à l'algorithme SFIT-2 et ses outils de caractérisation. De telles études sont monnaie courante au sein du GIRPAS qui s'efforce constamment à développer et exploiter au mieux les outils dont il dispose ainsi qu'à agrandir la liste des molécules dont il souhaite déduire les profils. Ce travail passe notamment par la recherche de nouvelles micro-fenêtres susceptibles d'augmenter le contenu en information de la mesure et d'améliorer ainsi les inversions. Nous pensons en particulier à une exploration plus détaillée du domaine proche de 1230 cm⁻¹ pour les inversions de COF₂. Dans le cas des composants fluorés, l'objectif serait bien entendu de pouvoir analyser un maximum de gaz sources et de réservoirs de manière robuste afin de pouvoir dresser, à partir de mesures FTIR, un bilan du fluor atmosphérique le plus exhaustif possible.

Dans ce contexte, la poursuite de la collaboration menée par le GIRPAS avec l'équipe canadienne du spectromètre ACE-FTS trouve toute sa place et s'avère même nécessaire. Les distributions verticales mesurées par le satellite ACE tout au long de ses années de service permettront en effet d'obtenir de précieuses indications concernant la variabilité des espèces pour lesquelles nous ne disposons pas encore de ces informations. Les coïncidences entre les mesures ACE et

celles menées au Jungfraujoch pourront également être utilisées afin de valider nos propres observations FTIR. Ces dernières, une fois caractérisées, pourront alors servir de manière plus sûre au sein de modèles géophysiques, indispensables car utilisés pour les prédictions à long terme des changements globaux de l'atmosphère terrestre.

Bibliographie

- Anderson, J., J. M. Russell III, S. Solomon and L. E. Deaver, Halogen Occultation Experiment confirmation of stratospheric chlorine decreases in accordance with the Montreal Protocol, *J. Geophys. Res.* 105, 4483-4490, 2000.
- Barret, B., Inversion et caractérisation de profils de constituants atmosphériques à partir de mesures FTIR sol, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2003.
- Bates, D. R. and M. Nicolet, Atmospheric hydrogen, *Publ. Astron. Pacific* 62, 106, 1950.
- Bernath, P. F. *et al.*, Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) : mission overview, *Geophys. Res. Lett.* 32, doi: 10.1029//2005GL022386, 2005.
- Blake, D. R. and F. S. Rowland, Continuing worldwide increase in tropospheric methane, *Science* 239, 1129, 1978-1987, 1988.
- Boone, C. D., R. Nassar, K. A. Walker, Y. Rochon, S. D. McLeod, C. P. Rinsland and P. F. Bernath, Retrievals for the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer, *Appl. Opt.*, in press, 2005.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando and G. S. Tyndall, Atmospheric chemistry and global change, Oxford University Press, 1999.
- Butler, J. H., S. A. Montzka, A. D. Clarke, J. M. Lobert and J. W. Elkins, Growth and distribution of Halons in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* 103, 1503-1511, 1998.
- Carli, B. and J. H. Park, Simultaneous measurements of minor stratospheric with emission far-spectroscopy, *J. Geophys. Res.* 93, 3851-3865, 1988.
- Chamberlain, J. E., The principle of interferometric spectroscopy, edited Chantry G. W., Stone N. W. B., John Wiley & Sons, 1979.
- Chapman, S., On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *Phil. Mag.* 10, 369, 1930.
- Chipperfield, M. P., M. Burton, W. Bell, C. Paton Walsh, T. Blumenstock, M.T. Coffey, J. W. Hannigan, W. G. Mankin, B. Galle, J. Mellqvist, E. Mahieu, R. Zander, J. Notholt, B. Sen and G. C. Toon, On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models, *J. Geophys. Res.* 102, 12901-12919, 1997.

Cicerone, R. J., Atmospheric carbon tetrafluoride : a nearly inert gas, *Science* 206, 59-61, 1979.

Connor, B. J., D. E. Siskind, J. J. Tsou, A. Parrish and E. E. Remsberg, Ground-based microwave observations of ozone in the upper stratosphere and mesosphere, *J. Geophys. Res.* 99, 16757-16770, 1994.

Connor, B. J., N. B. Jones, S. W. Wood, J. G. Keys, C. P. Rinsland and F. J. Mucray, Retrieval of HCl and HNO₃ profiles from ground-based FTIR data using SFIT2, paper presented at XVIII Quadrienal O₃ Symposium, Int. Ozone Comm., Univ. L'Aquila, L'Aquila, Italy, 1996.

Considine, G. D., L. E. Daver, E. E. Remsberg and J. M. Russell III, Analysis of near-global trends and variability in Halogen Occultation Experiment HF and HCl data in the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.* 104, 24297-24308, 1999.

Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Met. Soc.* 96, 320, 1970.

Crutzen, P. J., Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.* 76, 7311, 1971.

Davies, S. P., M. C. Abrams and J. W. Brault, Fourier Transform Spectrometry, Academic Press, San Diego, California, 2001.

Delbouille, L. and G. Roland, Photometric atlas of the solar spectrum from λ 7498 to λ 12016, Inst. d'Astrophysique et de Géophysique, Univ. de Liège, 1963.

Delbouille, L., L. Neven and G. Roland, Photometric atlas of the solar spectrum from λ 3000 to λ 10000, Inst. d'Astrophysique et de Géophysique, Univ. de Liège, 1973.

Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang and K. A. Masarie, The growth rate and distribution of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.* 99, 17021, 1994.

Duchatelet, P., Etude de l'enrichissement atmosphérique en ozone isotopique à partir de spectres infrarouges enregistrés au Jungfraujoch, Mémoire de Licence, Université de Liège, 2000.

Fahay, D. W., Twenty questions and answers about the ozone layer, in *Scientific assessment of ozone depletion : 2002*, World Meteorological Organization, Report No 47, Geneva, Switzerland, 2003.

Farman, J. C., B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctic reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature* 315, 207, 1985.

Gunson, M. R., M. C. Abrams, L. L. Lowes, E. Mahieu, R. Zander, C. P. Rinsland, M. K. W. Ko and D. K. Weisenstein, Increase in levels of stratospheric chlorine and fluorine loading between 1985 and 1992, *Geophys. Res. Lett.* 21, 2223-2226, 1994.

Hanson, D. R. and A. R. Ravishankara, The loss of COF₂ on ice, NAT and sulphuric acid solutions, *Geophys. Res. Lett.* 18, 1699-1701, 1991.

Harnisch, J. and A. Eisenhauer, Natural CF₄ and SF₆ on earth, *Geophys. Res. Lett.* 25, 2401-2404, 1998.

Hase, F., T. Blumenstock and C. Paton-Walsh, Analysis of instrumental line shape of high-resolution FTIR-spectrometers using gas cell measurements and a new retrieval software, *Appl. Opt.*, 3417-3422, 1999.

Hase, F., Inversion von Spurengas-profilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in absorption, Ph.D. Thesis, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, 2000.

Johnston, H. S., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen ozone catalysts from supersonic transport exhaust, *Science* 173, 517, 1971.

Kaye, J. A., A. R. Douglas, C. H. Jackman, R. S. Stolarski, R. Zander and G. Roland, Two-dimensional model calculation of fluorine-containing reservoirs species, *J. Geophys. Res.* 96, 12865-12881, 1991.

Kaye, J. A., S. A. Penkett and F. M. Ormond, Reports on concentrations, lifetimes and trends of CFC's, Halons and related species, *NASA Ref. Pub.* 1339, 1994.

Kinnersley, J.S., The climatology of the stratospheric THIN AIR model, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 122, 219-252, 1996.

Kompa, K. L. and J. Wanner, Study of some fluorine atom reactions using a chemical laser method, *Chem. Phys. Lett.* 12, 560, 1972.

Krieg, J., J. Notholt, E. Mahieu, C.P. Rinsland and R. Zander, Sulphur hexafluoride (SF₆) : comparison of FTIR-measurements at three sites and determination of its trend in the northern hemisphere, *J. Quant. Spec. and Rad. Transf.* 92, 383-392, 2005.

Luo, M., R. J. Cicerone, J. M. Russell and T. Y. W. Huang, Observations of stratospheric hydrogen fluoride by the Halogen Occultation Experiment (HALOE), *J. Geophys. Res.* 99, 16691-16705, 1994.

Mahieu, E., R. Zander, P. Demoulin, M. De Mazière, F. Mélen, C. Servais, G. Roland, L. Delbouille, J. Poels and R. Blomme, Fifteen year-trend characteristics of key stratospheric constituents measured by FTIR above the Jungfraujoch, in *Proceedings of the 5th European Symposium*, Saint Jean de Luz, France, 27 september - 1 october 1999, European Commission, Air pollution research report 73, 99-102, 2000.

Mahieu, E., L'évolution du chlore inorganique au dessus du Jungfraujoch et le Protocole de Montréal, Thèse de Doctorat, Université de Liège, 2002.

Maiss, M. and A. M. Brennenkmeijer, Atmospheric SF₆ : trends, sources and prospects, *Environ. Sci. Technol.* 32, 3077-3086, 1998.

Mankin, W. G. and M. T. Coffey, Latitudinal distributions and temporal changes of stratospheric HCl and HF, *J. Geophys. Res.* 88, 10776-10784, 1983.

Mankin, W. G. et al., Intercomparison of measurements of stratospheric hydrogen fluoride, *J. Atmos. Chem.* 10, 219-236, 1990.

McHugh, M., B. McGill, K. A. Walker, C. D. Boone, P. F. Bernath and J. M. Russell III, Comparison of atmospheric retrievals from ACE and HALOE, *Geophys. Res. Lett.* 32, doi: 10.1029/2005GL022396, 2005.

Mélen, F., E. Mahieu, R. Zander, C. P. Rinsland, P. Demoulin, G. Roland, L. Delbouille and C. Servais, Vertical column abundances of COF₂ above the Jungfraujoch Station, derived from ground-based infrared solar observations, *J. Atmos. Chem.* 29, 119-134, 1998.

Mélen, F., E. Mahieu, P. Demoulin, C. Servais and R. Zander, Vertical column abundances of COF₂ above the Jungfraujoch Station : update and consolidation of the database with measurements in the v₄ band region, in *Proceedings of Atmospheric Spectroscopy Applications 1999*, Reims, France, September 1-3 1999, 1999.

Mellqvist, J., B. Galle, T. Blumenstock, F. Hase, D. Yashcov, J. Notholt, B. Sen, J.-F. Blavier, G. C. Toon and M. P. Chipperfield, Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000, *J. Geophys. Res.* 107, 2002.

Migeotte, M. and L. Neven, Détection du monoxide de carbone dans l'atmosphère terrestre à 3580 mètres d'altitude, *Physica* 16, 423-424, 1950.

Montzka, S. A., J. H. Butler, J. W. Elkins, T. M. Thompson, A. D. Clarke and L. T. Lock, Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens, *Nature* 398, 690-694, 1999.

Montzka, S. A., C. M. Spivakovskiy, J. H. Butler, J. W. Elkins, L. T. Lock and D. J. Mondeel, New observational constraints for atmospheric hydroxyl on global and hemispheric scales, *Science* 288, 500-503, 2000.

Nielsen, A. H. and M. Migeotte, Abundance and vertical distribution of telluric methane from measurements at 3580 meters elevation, *Ann. Astrophys.* 15, 134-141, 1952.

Notholt, J., A. Meier and S. Peil, Total column densities of tropospheric and stratospheric trace gases in the undisturbed arctic summer atmosphere, *J. Atmos. Chem.* 20, 311-332, 1995.

Park, J. H., D. J. W. Kendall and H. L. Buys, Stratospheric HF mixing ratio profiles in the northern and southern hemisphere, *J. Geophys. Res.* 89, 11645-11653, 1984.

Picone, J. M., A. E. Hedin, D. P. Drob and A. C. Aikin, NRLMSISE-00 empirical model of the atmosphere : statistical comparisons and scientific issues, *J. Geophys. Res.* 107, 1468-1483, 2002.

Pougatchev, N. S. and C. P. Rinsland, Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.* 100, 1409-1416, 1995.

Pougatchev, N. S., B. J. Connor and C. P. Rinsland, Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.* 100, 16689-16697, 1995.

Pougatchev, N. S., B. J. Connor, N. B. Jones and C. P. Rinsland, Validation of ozone profile retrievals from infrared ground-based solar spectra, *Geophys. Res. Lett.* 23, 1637-1640, 1996.

Prinn, R. G., R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea and D. M. Cunnold, The ALE/GAGE/AGAGE database, *DOE-CDIAC World Data Center*, Dataset DB-1001, Dep. of Energy-Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge, Tenn., 1998.

Ravinshankara, A. R., S. Solomon, A. A. Turnispeed and R. F. Warren, Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species, *Science* 259, 194-199, 1993.

Reber, C. A., C. E. Trevathan, R. J. McNeal and M. R. Luther, The Upper Atmosphere Research Satellite (UARS) mission, *J. Geophys. Res.* 98, 1993.

Reisinger, A. R., N. B. Jones, W. A. Matthews and C. P. Rinsland, Southern hemisphere ground based measurements of carbonyl fluoride (COF_2) and hydrogen fluoride (HF) : partitioning between fluoride reservoir species, *Geophys. Res. Lett.* 21, 797-800, 1994.

Rinsland, C. P., R. Zander, L. R. Brown, C. B. Farmer, J. H. Park, R. H. Norton, J. M. Russell III and O. F. Raper, Detection of carbonyl fluoride in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* 13, 769-772, 1986.

Rinsland, C. P., L. R. Brown and C. B. Farmer, Infrared spectroscopy detection of sulfur hexafluoride (SF_6) in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.* 95, 5577-5585, 1990.

Rinsland, C. P., J. S. Levine, A. Goldman, N. D. Sze, M. K. W. Ko and D. W. Johnson, Infrared measurements of HF and HCl total column abundances above Kitt Peak, 1997-1990 : seasonal cycles, long-term increases and comparisons with model calculations, *J. Geophys. Res.* 96, 15523-15540, 1991.

Rinsland, C. P., M. R. Gunson, M. C. Abrams, L. L. Lowes, R. Zander and E. Mahieu, ATMOS/ATLAS-1 measurements of sulfur hexafluoride (SF_6) in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.* 98, 20491-20494, 1993.

Rinsland, C. P., R. Zander, E. Mahieu, L. S. Chiou, A. Goldman and N. B. Jones, Stratospheric HF column abundances above Kitt Peak (31.9°N latitude) : trends from 1977 to 2001 and correlations with stratospheric HCl columns, *J. Quant. Spec. and Rad. Transf.* 74, 205-216, 2002.

Rodgers, C. D., Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation, *Review of Geophysics and Space Physics* 14, 609-624, 1976.
Rodgers, C. D., Characterisation and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.* 95, 5587-5595, 1990.

Rodgers, C. D. and B. J. Connor, Intercomparison of remote sounding instruments, *J. Geophys. Res.* 108, doi : 10.1029/2002JD002299, 2003.

Romand, J., Absorption ultraviolette dans la région de Schuman étude de : ClH, BrH et IH gazeux, *Ann. Phys.* 4, 35, 1949.

Russell, J. M. III, L. L. Gordley, J. H. Parks, S. R. Drayson, W.D. Hesketh, R. J. Cicerone, A. F. Tuck, J. E. Frederick, J. E. Harries and P. J. Crutzen, The halogen occultation experiment, *J. Geophys. Res.* 98, 1993.

Russell, J. M. III, L. E. Deaver, M. Luo, R. J. Cicerone, J. H. Park, L. L. Gordley, G. C. Toon, M. R. Gunson, W. A. Traub, D. G. Johnson, K. W. Jucks, R. Zander and I. G. Nolt, Validation of hydrogen fluoride measurements made by the Halogen Occultation Experiment from the UARS platform, *J. Geophys. Res.* 101, 10163-10174, 1996a.

Russell, J. M. III, M. Luo, R. J. Cicerone and L. E. Deaver, Satellite confirmation of the dominance of chlorofluorocarbons in the global stratospheric chlorine budget, *Nature* 379, 526-529, 1996b.

Schmidt, U. and A. Khedim, In situ measurements of carbon dioxide in the winter Arctic vortex and at midlatitudes : an indicator of the «age» of stratospheric air, *Geophys. Res. Lett.* 18, 763-766, 1991.

Sen, B., G. C. Toon, J. -F. Blavier, E. L. Fleming and C. H. Jackman, Balloon-borne observations of midlatitude fluorine abundance, *J. Geophys. Res.* 101, 9045-9054, 1996.

Solomon, S., Stratospheric ozone depletion : a review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, 37, 275-316, 1999.

Steck, T., Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *Appl. Opt.* 41, 1788-1797, 2002.

Stolarski, R. S. and R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine : a possible sink for ozone, *Canadian Journal of Chemistry* 52, 1610, 1974.

Stolarski, R. S. and R. D. Rundel, Fluorine photochemistry in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* 2, 433-434, 1975.

Strunk, M., An experimental study on the mean age of stratospheric air, Frankfurt am Main, Univ., Diss., Cuvillier Verlag, Göttingen, 1999.

Toon, G. C., C. B. Farmer, L. L. Lowes, P. W. Schaper, J.-F. Blavier and R. H. Norton, Infrared aircraft measurements of stratospheric composition over the Antarctic during September 1987, *J. Geophys. Res.* 94, 16571-16596, 1989.

Wagner, H. G. and C. Zetzsch, *Berichte der Bunsen-Gesellschafts* 76, 526, 1972.

Walker, K. A., C. E. Randall, C. R. Trepte, C. D. Boone and P. F. Bernath, Initial validation comparisons for the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS), *Geophys. Res. Lett.* 32, doi: 10.1029/2005GL022388, 2005.

Wallace, S. and W. Livingstone, Spectroscopic observations of atmospheric trace gases over Kitt Peak : long-term trends of hydrogen chloride and hydrogen fluoride from 1978 to 1990, *J. Geophys. Res.* 96, 15513-15521, 1991.

Waple, A.M., J. H. Lawrimore, M. S. Halpert, G. D. Bell, W. Higgins, B. Lyon, M. J. Menne, K. L. Gleason, R. C. Schnell, J. R. Christy, W. Thiaw, W. J. Wright, M. J. Salinger, L. Alexander, R. S. Stone and S. J. Camargo, Climate Assessment for 2001, *Bulletin of the American Meteorological Society* 83, 2002.

Wofsy, S. C., J. H. Yatneau, R. J. Salawitch, M. B. McElroy, G. C. Toon, W. G. Mankin and M. T. Coffey, Heterogeneous conversion of COF_2 to HF in polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.* 17, 461-464, 1990.

World Meteorological Organization, *Scientific assessment of ozone depletion : 1994*, Report No 37, Geneva, Switzerland, 1994.

World Meteorological Organization, *Scientific assessment of ozone depletion : 2002*, Report No 47, Geneva, Switzerland, 2003.

Zander, R., Présence de HF dans la stratosphère supérieure, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B* 281, 213-214, 1975.

Zander, R., Recent observations of HF and HCl in the upper stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* 8, 413-416, 1981.

Zander, R., G. Roland, L. Delbouille, A. Sauval, C. B. Farmer and R. H. Norton, Monitoring of the integrated column of hydrogen fluoride above the Jungfraujoch Station since 1977 : the HF/HCl column ratio, *J. Atmos. Chem.* 5, 385-394, 1987.

Zander, R., M. R. Gunson, C. B. Farmer, C. P. Rinsland, F. W. Irion and E. Mahieu, The 1985 chlorine and fluorine inventories in the stratosphere based on ATMOS observations at 30° north latitude, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 171-186, 1992.

Zander, R., C. P. Rinsland, E. Mahieu, M. R. Gunson, C. B. Farmer, M. C. Abrams and M. K. W. Ko, Increase of carbonyl fluoride (COF_2) in the stratosphere and its contribution to the 1992 budget of inorganic fluorine in the upper stratosphere, *J. Geophys. Res.* 99, 16737-16743, 1994.