

THÈSE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITÉ PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physico-chimie de l'atmosphère

Présentée par

Augustin COLETTE*

Pour obtenir le grade de DOCTEUR
de l'UNIVERSITÉ PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Etude expérimentale et numérique de l'influence
des processus de transport depuis la couche-limite
sur la variabilité et le bilan d'ozone troposphérique**

Soutenue publiquement le 15 décembre 2005, devant le jury composé de :

Mme Laurence PICON	Université Paris VI	Présidente
M. Gilles BERGAMETTI	Centre National de la Recherche Scientifique	Rapporteur
M. Jean-Pierre CAMMAS	Observatoire Midi-Pyrénées	Rapporteur
M. Gérard ANCELLET	Centre National de la Recherche Scientifique	Directeur de thèse
Mme Isabelle BEY	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse)	Examinatrice
M. Olivier DUCLAUX	Total	Examineur
M. Laurent MENUT	Centre National de la Recherche Scientifique	Examineur

*Service d'Aéronomie du CNRS, Institut Pierre-Simon Laplace, 4, place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France, augustin.colette@aero.jussieu.fr.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement Gérard Ancellet qui m'a accompagné dans ce travail de thèse, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de recherches et en m'intégrant dans son équipe de physico-chimie de la troposphère du Service d'Aéronomie. Son soutien amical et son optimisme ont conduit à de nombreux échanges scientifiques que je pense fructueux, bien que je laisse le lecteur en juger par ce qui suit.

Mes remerciements vont aussi à A. Hauchecorne et P. Waldteufel qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, ainsi qu'aux membres de mon jury de thèse : G. Bergametti et J.-P. Cammas, mes rapporteurs, et I. Bey, O. Duclaux, L. Menut, et L. Picon.

Mon passage au Service d'Aéronomie a aussi été l'occasion de nombreux échanges avec d'autres chercheurs qui m'ont beaucoup apporté dans le cadre de mon travail de thèse ou dans les activités annexes que j'ai pu conduire. Je voudrais en particulier citer les membres de mon équipe : M. Beekmann, F. Ravetta, C. Granier, et K. Law, mais aussi S. Bekki, F. Borchi, C. Flamant, et P. Keckhut. J'ai aussi bénéficié du soutien d'A. Dufour, F. Gheusi, et R. Vautard. Sans oublier tous mes collègues et amis non-permanents en tous genres du SA.

Nombre de données utilisées dans ce travail ont été obtenues grâce aux équipes scientifiques et techniques des programmes MOZAIC, ESCOMPTE et WOUDC. L'assistance de P. Weill, J. Escobar, A. Stohl, et S. Arnold a aussi été d'un grand secours pour mener à bien mes activités de modélisation.

Ce travail a été financé par le Centre National de la Recherche Scientifique et Total. Je tiens à remercier tout particulièrement C. Puel et O. Duclaux de Total pour leur soutien.

Je voudrais aussi mentionner ceux que j'ai croisés lors de mon parcours avant mon arrivée au Service d'Aéronomie et qui ont guidé mes premiers pas vers la recherche en sciences de l'atmosphère : P. Billant, R. Street, et F.K. Chow.

Pour finir, je voulais saluer particulièrement le soutien quotidien de celles et ceux qui passent la majeure partie de leur temps quelques kilomètres en dessous de la troposphère libre. Je veux parler de mes parents, des amis lyonnais du nord-est parisien et des autres latitudes, des autres amis du nord-est parisien, et des autres amis des autres latitudes, sans oublier ce fameux swing sans concessions qui transparaît certainement à chaque ligne de ce manuscrit.

L'impact du transport à longue distance sur les propriétés oxydantes de la troposphère vu par Plantu.



J'espère que la fumée ne vous dérange pas ?

Table des matières

Résumé	9
Abstract	11
Introduction générale	13
1 Contexte scientifique	17
1.1 Introduction sur l’ozone troposphérique	17
1.1.1 Ozone, santé humaine et végétation	17
1.1.2 Ozone troposphérique et changement climatique global	18
1.1.3 Bilan de l’ozone troposphérique	19
1.2 Production et destruction d’ozone	20
1.2.1 Production photochimique	20
1.2.2 Destruction chimique et photolytique	22
1.2.3 Destruction par déposition au sol	23
1.2.4 Bilan et illustrations	23
1.2.5 Questions scientifiques actuelles	26
1.2.6 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse	27
1.3 Mélange turbulent	27
1.3.1 Processus de mélange	27
1.3.2 Représentation dans les modèles	28
1.3.3 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse	28
1.4 Transport d’ozone dans la troposphère	29
1.4.1 Processus d’échelle sub-synoptique	30
1.4.2 Processus d’échelle synoptique	33
1.4.3 Transport à longue distance de polluants	37
1.4.4 Stratification d’ozone dans la troposphère	38
1.4.5 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse	39
1.5 Conclusion	39
2 Mise en évidence des processus de transport : campagne ESCOMPTE	41
2.1 Introduction	41
2.2 La campagne ESCOMPTE	42
2.2.1 Problématique scientifique	42
2.2.2 Caractéristiques du site et de la période d’observation	42
2.2.3 Mesures effectuées	43
2.3 Mesures d’ozone troposphérique	44
2.3.1 Dispositifs expérimentaux des LIDARs ozone	44
2.3.2 Validation des mesures ALTO	45
2.4 Processus de transport	46

2.4.1	Outils d'analyse	46
2.4.2	Transport synoptique : POI 2a	49
2.4.3	Transport méso-échelle : POI 2b	64
2.5	Transformation photochimique	73
2.5.1	Outils d'analyse	74
2.5.2	Application à la POI 2b	75
2.6	Conclusion sur la campagne ESCOMPTE	81
3	Climatologie de l'impact du transport sur le bilan d'ozone	83
3.1	Introduction	83
3.2	Base de données de profils d'ozone	84
3.3	Développement d'un algorithme de classement	88
3.4	Comparaison approche statistique et rétro-trajectoires	94
3.4.1	Validation des rétro-trajectoires	94
3.4.2	Comparaison avec l'analyse multivariable	95
3.5	Application à l'étude climatologique	102
3.5.1	Stratification de la troposphère	102
3.5.2	Variabilité saisonnière	103
3.5.3	Distribution en altitude	106
3.5.4	Variabilité géographique	106
3.5.5	Tendances à long terme	106
3.6	Persistance des couches troposphériques	109
3.6.1	Méthodologie	110
3.6.2	Résultats	111
3.7	Conclusion	114
	Conclusion et perspectives	117
A	Principe de la mesure LIDAR	121
A.1	Introduction	121
A.2	Application à l'ozone	121
A.3	Inversion du profil d'ozone	122
B	Outils statistiques multivariables	125
B.1	Introduction	125
B.2	Analyse en composantes principales	125
B.2.1	Introduction	125
B.2.2	Représentation géométrique	126
B.2.3	Formalisation du problème	126
B.2.4	Application dans le cadre de l'étude	127
B.3	Méthodes de classification	127
B.3.1	Classification ascendante hiérarchique	128
B.3.2	Classification autour de centres mobiles	129
B.3.3	Application dans le cadre de l'étude	130
B.4	Analyse discriminante	130
B.4.1	Formalisation du problème	131
B.4.2	Décomposition de la variance	132
B.4.3	Calcul des fonctions linéaires discriminantes	132
B.4.4	Règles d'affectation	133
B.4.5	Application dans le cadre de l'étude	134

B.5	Analyse de la variance	134
B.5.1	Analyse de la variance à un facteur	135
B.5.2	Analyse de la variance à deux facteurs	136
C	Campagne ESCOMPTE	139
D	Analyse climatologique - Méthodologie	159
E	Analyse climatologie - Résultats	175
F	Persistance des couches troposphériques	189
	Bibliographie	199

Résumé

Etude expérimentale et numérique de l'influence des processus de transport depuis la couche-limite sur la variabilité et le bilan d'ozone troposphérique

La fermeture du bilan d'ozone troposphérique nécessite de mieux connaître l'importance du transport vertical depuis les principaux réservoirs : la couche limite atmosphérique et la stratosphère. Les études de cas permettent de mettre en évidence les mécanismes entrant en jeu et leur efficacité, mais leur impact sur le bilan ne peut-être évalué qu'à partir d'analyses climatologiques. Le présent manuscrit donc divisé en deux grandes parties.

La première porte sur des études de cas à partir des mesures LIDAR ozone effectuées pendant la campagne ESCOMPTE. La méthodologie repose sur une analyse des données collectées par une approche hybride lagrangienne associant des analyses météorologiques globales, et des modèles de dynamique méso-échelle, de chimie-transport et de photochimie lagrangienne. L'objectif étant d'identifier la part de la variabilité observée imputable aux processus transport et, le cas échéant, à la production photochimique d'ozone dans la troposphère.

Dans une deuxième partie, nous proposons une évaluation de l'importance respective du transport depuis la couche-limite et depuis la région de la tropopause sur le bilan d'ozone troposphérique à travers une analyse climatologique. Un algorithme multivariable de classification des couches d'ozone mesurées par sondage est présenté, et comparé à une approche trajectographique. Cet algorithme est ensuite appliqué aux données collectées depuis une trentaine d'années en Europe afin d'analyser la variabilité saisonnière, géographique et interannuelle des processus de transport vertical ainsi que leur influence sur le bilan d'ozone troposphérique. La variabilité du mélange turbulent dans la troposphère et ses conséquences sur la persistance des couches sera aussi évoquée.

Mots clés

Ozone troposphérique ; couplage couche-limite / troposphère libre ; transport et transformation de polluants ; profils d'ozone ; LIDAR ozone ; modélisation lagrangienne ; analyses multivariable.

Abstract

Experimental and modeling study of the impact of vertical transport processes from the boundary-layer on the variability and the budget of tropospheric ozone

Closing the tropospheric ozone budget requires a better understanding of the role of transport processes from the major reservoirs : the planetary boundary layer and the stratosphere. Case studies lead to the identification of mechanisms involved as well as their efficiency. However, their global impact on the budget must be addressed on a climatological basis. This manuscript is thus divided in two parts.

First, we present case studies based on ozone LIDAR measurements performed during the ESCOMPTE campaign. This work consists in a data analysis investigation by means of a hybrid - lagrangian study involving : global meteorological analyses, lagrangian particle dispersion computation, and mesoscale, chemistry - transport, and lagrangian photochemistry modeling. Our aim is to document the amount of observed ozone variability related to transport processes and, when appropriate, to infer the role of tropospheric photochemical production.

Second, we propose a climatological analysis of the respective impact of transport from the boundary-layer and from the tropopause region on the tropospheric ozone budget. A multivariate analysis is presented and compared to a trajectography approach. Once validated, this algorithm is applied to the whole database of ozone profiles collected above Europe during the past 30 years in order to discuss the seasonal, geographical and temporal variability of transport processes as well as their impact on the tropospheric ozone budget. The variability of turbulent mixing and its impact on the persistence of tropospheric layers will also be discussed.

Keywords

Tropospheric ozone ; boundary-layer / free troposphere coupling ; transport and transformation of pollutants ; ozone profiles ; ozone LIDAR ; Lagrangian modeling ; multivariate analysis.

Introduction générale

L’ozone est un composant minoritaire de l’atmosphère terrestre. Bien que sa concentration n’y dépasse pas quelques parties par millions, il y joue un rôle crucial pour le maintien de la vie à cause, d’une part, de son impact sur la capacité oxydante de l’atmosphère et, d’autre part, de ses propriétés radiatives. Non seulement l’ozone est lui-même un oxydant puissant mais il constitue aussi la principale source de radicaux hydroxyle (OH) dans l’atmosphère. En outre, ce constituant absorbe le rayonnement solaire incident dans le domaine des ultraviolets ainsi que le rayonnement infrarouge émis par la terre vers l’espace. Par conséquent, l’ozone a un rôle protecteur : il empêche les ultraviolets nocifs d’atteindre la surface et nettoie l’atmosphère en contribuant à l’oxydation des composés réduits à travers la production de radicaux hydroxyle. Par contre, son caractère oxydant a une influence néfaste sur le monde vivant près de la surface, et ses propriétés radiatives en font le troisième plus important gaz à effet de serre de l’atmosphère terrestre. Si l’on ajoute enfin le fait que les activités anthropiques modifient l’abondance de l’ozone dans l’atmosphère, on comprend pourquoi ce constituant a fait l’objet d’un intérêt soutenu depuis plusieurs décennies dans le cadre de l’étude de la qualité de l’air et du changement climatique global.

Le bilan local d’ozone dans la troposphère est contraint par la production nette photochimique, le mélange turbulent et le transport advectif. L’ozone est produit principalement dans la stratosphère des suites de la photodissociation de l’oxygène moléculaire par le rayonnement ultraviolet, et dans la troposphère et la couche-limite en présence d’oxydes d’azote et d’hydrocarbures. Sa durée de vie photochimique est de l’ordre de quelques jours à quelques semaines dans la troposphère libre, il peut donc être transporté par des mécanismes de méso-échelle (circulations thermiques, orographiques et convectives) et synoptiques (courants d’advections associés aux systèmes frontaux des moyennes latitudes).

Pour quantifier la contribution des processus de transport au bilan d’ozone troposphérique il faut évaluer les flux de masse associés à chaque type de mécanisme, voir par exemple Bastin et Drobinski (2005) pour une quantification du flux de masse associé aux brises de mer, Dommen et al. (2003) ou Henne et al. (2004) pour les circulations orographiques, Cotton et al. (1995) ou Bechtold et al. (2001) pour les processus nuageux et convectifs, Kowol-Santen et al. (2001) ou Eckhardt et al. (2004) pour les circulations ascendantes depuis la couche-limite dans les systèmes frontaux des moyennes latitudes et Appenzeller et al. (1996), Kowol-Santen et al. (2000), James et al. (2003a) ou Sprenger et Wernli (2003) pour le transport depuis la basse stratosphère. Toutefois, pour conclure sur l’impact de ces processus en termes de transport d’ozone vers la troposphère libre, il faut aussi prendre en compte la variabilité d’ozone dans les régions sources. Dans le cadre de l’étude des échanges stratosphère-troposphère, Brasseur et al. (1999), Cooper et al. (2002a) ou Olsen et al. (2002) montrent que le cycle saisonnier des concentrations d’ozone dans la basse stratosphère influe sur la quantité d’ozone transportée vers la troposphère libre. En ce qui concerne le couplage entre la couche-limite et la troposphère

libre, la variabilité spatio-temporelle des concentrations dans la couche-limite est encore plus prononcée. On peut noter par exemple que les courants d'advection chaude prennent souvent leur origine dans des zones peu polluées (Eckhardt et al., 2004), et que les circulations thermiques et orographiques sont plus efficaces en termes de flux de masse vers la troposphère libre lors du maximum d'insolation, c'est-à-dire lorsque la production de polluants secondaires est maximale. Dès lors, on se rend compte qu'il est nécessaire de bien évaluer l'efficacité des mécanismes de transport et la variabilité des concentrations d'ozone dans les régions sources pour comprendre l'impact des processus de transport vertical depuis la couche-limite sur le bilan d'ozone troposphérique.

Par ailleurs, nous avons mentionné le rôle de la production photochimique et du mélange turbulent sur le bilan d'ozone. En effet, l'ozone n'est pas un constituant inerte dans la troposphère, les mécanismes de transport depuis la couche-limite peuvent aussi exporter des précurseurs d'ozone vers la troposphère libre, ce qui conduira à la production d'ozone in situ (Wild et al., 1996; Evans et al., 2000). Enfin, dans l'atmosphère, les masses d'air ne peuvent pas être considérées comme des parcelles isolées du milieu environnant. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet du mélange turbulent pour comprendre l'évolution de la composition chimique d'une masse d'air.

Les facteurs régissant la variabilité d'ozone troposphérique à prendre en compte sont donc : le flux de masse associé aux processus de transport, la concentration d'ozone et de précurseurs dans les régions sources, la production photochimique dans la troposphère et le mélange turbulent avec les concentrations de fond. Les mesures appropriées pour documenter l'ensemble de ces facteurs sont relativement rares. La campagne ESCOMPTE (Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution Atmosphérique et de Transport d'Emissions Cros et al., 2004) était entre autres destinée à combler ce vide. La densité des mesures d'ozone dans la troposphère libre effectuées dans le cadre de cette campagne est importante et le site d'observation permet à la fois d'étudier l'influence du transport synoptique en régime de flux d'ouest-nord-ouest et celui des circulations locales en régime de flux de sud-sud-ouest.

Cependant, pour conclure à propos du bilan d'ozone troposphérique, il faut évaluer l'influence du transport vertical à l'échelle climatologique. En ce qui concerne le transport depuis la région de la tropopause, l'échelle spatiale des intrusions sèches est telle que leur modélisation par des modèles globaux sur des périodes de temps étendues reste envisageable. Par contre, les échelles caractéristiques des mécanismes de transport depuis la couche-limite et leur caractère non-hydrostatique implique l'utilisation de modèles méso-échelle, ce qui rend très coûteux en termes de temps de calcul les études numériques climatologiques du couplage entre la couche-limite et la troposphère libre.

Cette difficulté peut être contournée en analysant l'état de la troposphère à un instant donné afin de déterminer la proportion de masses d'air associées aux processus de transport depuis la couche-limite. Depuis quelques dizaines d'années, des réseaux de surveillance de l'atmosphère conduisent des radiosondages d'ozone par ballon. Plus récemment, ces mesures ont été complétées par des mesures aéroportées dans le cadre de campagnes de mesures ciblées (par exemple PEM : Pacific Exploratory Missions, Hoell et al., 1996) ainsi qu'à travers le programme de mesure à bord d'avions de ligne MOZAIC (Measurement of Ozone and Water Vapor aboard Airbus in Service Aircrafts, Marengo et al., 1998).

Les processus de transport entrant en jeu dans la variabilité d'ozone troposphérique cités plus haut conduisent à la formation de couches présentant des caractéristiques physico-chimiques distinctes des niveaux de fond troposphériques (Bethan et al., 1998). Les couches présentant une anomalie d'ozone observées dans l'atmosphère peuvent donc

être considérées comme des signatures des processus de transport vertical. Ainsi, Newell et al. (1999) mettent en avant l'importance de ces mécanismes sur le bilan d'ozone troposphérique en montrant le caractère universel et permanent des couches troposphériques observées lors des programmes PEM et MOZAIC. Les profils d'ozone collectés sont parfois accompagnés de mesures complémentaires d'autres gaz traces tels que le monoxyde de carbone (CO) ou le méthane (CH₄) qui peuvent être exploitées pour déterminer l'origine des masses d'air présentant une anomalie d'ozone et conclure sur l'importance respective du transport depuis la région de la tropopause et depuis la couche-limite. Une telle étude a été conduite par exemple par Stoller et al. (1999) pour la région de l'Océan Pacifique. Sur le continent européen, de telles mesures (O₃, CO et CH₄) sont moins abondantes. Toutefois, les profils d'ozone mesurés par radiosondage et lors des vols MOZAIC incluent des observations météorologiques (humidité, température et vent). On peut donc envisager de tirer avantage de ces données pour analyser l'impact relatif des différents processus de transport vertical à l'échelle du continent européen depuis plusieurs dizaines d'années.

La suite du manuscrit présenté ici est organisée comme suit : dans un premier chapitre nous résumerons la phénoménologie des processus régissant la variabilité de l'ozone troposphérique (production photochimique, mélange turbulent et transport). Pour chaque type de mécanisme, nous rappellerons le fonctionnement des processus bien connus, nous insisterons sur les phénomènes encore mal compris et nous prendrons soin de mettre en perspective le travail effectué dans la cadre de cette thèse afin de montrer dans quelle mesure les résultats présentés plus loin contribuent à une meilleure compréhension de ces processus.

Dans le second chapitre, nous procéderons à des études de cas de transport vertical. La variabilité d'ozone dans la basse troposphère a été documentée avec précision à travers des mesures d'ozone par LIDAR lors de la campagne ESCOMPTE (région de Berre-Marseille, été 2001). Plusieurs modèles numériques seront utilisés afin d'interpréter la variabilité observée : trajectographie de masse d'air à l'échelle globale, simulations dynamiques méso-échelle, modélisations de la qualité de l'air dans la couche-limite, et simulations de photochimie lagrangienne. Nous verrons que la plupart des anomalies d'ozone mesurées peuvent être associées à des processus de transport vertical. Nous discuterons tout d'abord l'aspect exclusivement dynamique de ces processus, ce qui nous amènera à identifier des mécanismes de transport d'échelle locale, régionale et synoptique. Par ailleurs, nous analyserons l'importance des processus de mélange turbulent et de production photochimique, afin de conclure sur le rôle relatif du transport et de la transformation sur le bilan d'ozone troposphérique.

Le troisième chapitre sera consacré à l'analyse de l'impact du transport depuis la couche-limite et depuis la stratosphère sur les propriétés oxydantes de troposphère libre à l'échelle climatologique. Cette étude repose sur l'analyse de plus de 27000 profils d'ozone collectés en Europe depuis les années 1970. Nous présenterons une méthode originale de classification des masses d'air reposant sur des outils statistiques multivariés qui sera comparée à une analyse fondée sur des trajectographies de masses d'air. Cette méthode nous permettra d'examiner la variabilité saisonnière, géographique et inter-annuelle des processus de transport vertical et leur impact sur le bilan d'ozone troposphérique.

Chapitre 1

Contexte scientifique

L'objectif de ce chapitre est de resituer le travail effectué dans le cadre général de l'étude du bilan de l'ozone troposphérique. Après avoir présenté les propriétés remarquables de l'ozone qui ont justifié l'intérêt dont ce constituant a fait l'objet depuis sa découverte il y a plus d'un siècle, nous introduirons l'équation régissant son bilan. Nous décrirons ensuite de manière synthétique les mécanismes intervenant dans cette équation de bilan en insistant sur les questions scientifiques d'actualité et en montrant dans quelle mesure les études présentées dans la suite du manuscrit contribuent à une meilleure compréhension de ces processus.

1.1 Introduction sur l'ozone troposphérique

L'étude de l'ozone troposphérique est motivée par sa réactivité photochimique et ses propriétés radiatives : en tant qu'oxydant l'ozone a un impact néfaste sur la santé et les écosystèmes et ses propriétés de gaz à effet de serre en font un facteur important de l'équilibre radiatif terrestre.

1.1.1 Ozone, santé humaine et végétation

L'ozone a un effet nocif sur la santé humaine, quel que soit l'état de santé général des individus. Ce constituant produit une forte irritation des yeux, des muqueuses et du système respiratoire. Une exposition à de fortes concentrations d'ozone conduit à des sensations de souffle coupé et de nausée, de fortes douleurs dans le torse lors d'inspirations profondes et à une aggravation de l'asthme et des bronchites chroniques.

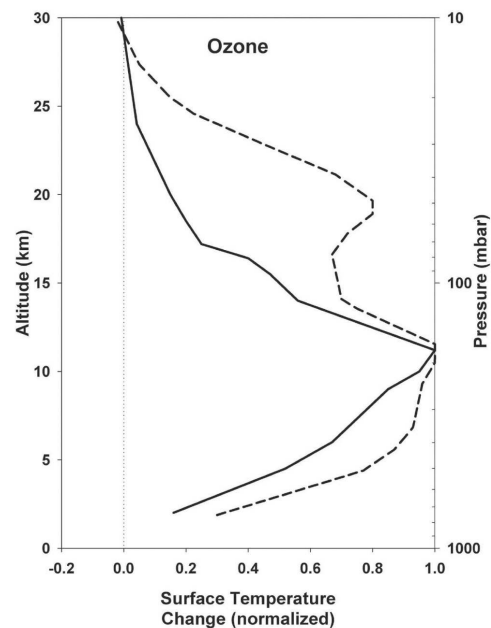
En absorbant le rayonnement de courte longueur d'onde dans la stratosphère, l'ozone joue un rôle protecteur essentiel pour le maintien de la vie sur terre. En dessous de 80 km d'altitude, il s'agit de l'unique constituant susceptible d'absorber le rayonnement incident de longueur d'onde comprise entre 240 nm et 300 nm (UV-B et UV-C). Ce rayonnement est suffisamment énergétique pour endommager les tissus et les noyaux des cellules vivantes s'il atteint la surface. Cependant, l'ozone a aussi un impact négatif sur la végétation (inhibition de la croissance et détérioration des cultures). En réagissant avec l'éthylène émis par les plantes, il produit des radicaux libres (voir section 1.2.1.3) qui oxydent les tissus des végétaux de telle sorte que le taux de photosynthèse décroît. Gregg et al. (2003) ont montré que le taux de croissance de clones de coton était plus important au centre de New York qu'en aval des vents dominants. Cette différence s'explique par le fait que l'ozone est titré en centre-ville alors qu'il est produit dans le panache de l'agglomération. En Amérique du Nord, les dommages causés par l'ozone sur les cultures de haricot blanc et

de luzerne sont chiffrés à 3 milliards de dollar US par an, et les surfaces cultivées exposées à de fortes concentrations d'ozone devraient tripler d'ici à 2025 (Baird, 1998).

La directive européenne 2002/3/EC fixe les objectifs concernant les seuils d'ozone admissibles dans l'air ambiant pour préserver la santé humaine et protéger la végétation. Le seuil d'information des populations est fixé à $180\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (en moyenne sur une heure) et le seuil d'alerte à $240\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Dans tous les cas, la moyenne sur 8 heures ne devrait pas dépasser $120\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ plus de 25 jours par an. D'après cette même directive, le taux d'exposition à l'ozone des cultures ne doit pas être supérieur à $18000\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ entre mai et juillet.

1.1.2 Ozone troposphérique et changement climatique global

FIG. 1.1 – Variation normalisée de la température de surface induite par une perturbation de la concentration d'ozone dépendant de l'altitude. La perturbation imposée correspond soit à une augmentation absolue (trait continu), soit à une augmentation relative (tireté). D'après Hauglustaine (2002).



Nous avons vu que l'ozone joue un rôle protecteur en absorbant le rayonnement solaire ultraviolet. Par contre, dans la troposphère, l'ozone contribue à l'effet de serre en absorbant le rayonnement terrestre infrarouge (Brasseur et al., 1999). Il s'agit en effet d'un des principaux gaz à effet de serre avec le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et le méthane.

Ramanathan et al. (1987) ont montré qu'une augmentation de 15% de l'ozone troposphérique conduirait à une augmentation des températures de surface de l'ordre de 0,1 K. Par rapport à l'ère pré-industrielle, le forçage radiatif induit par les variations d'ozone troposphérique est estimé à $+0,35\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (Bernsten et al., 1997), cependant ce forçage est très hétérogène et peut atteindre $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à 30° de latitude Nord en moyenne annuelle.

De plus, la variation de température de surface induite par une augmentation des concentrations de fond d'ozone atmosphérique dépend de l'altitude à laquelle la perturbation a lieu (de Forster et Shine, 1997). La figure 1.1 montre la réponse en température de surface à une variation absolue ou relative de la concentration d'ozone dépendant de l'altitude. Dans le cas d'une augmentation absolue de +10 unités Dobson, la sensibilité de la température de surface est maximale pour les variations dans la haute troposphère. Un scénario plus réaliste consiste à augmenter de 10% les niveaux d'ozone à différentes altitudes, dans ce cas, la sensibilité devient significative à des altitudes plus basses. Ces résultats sont obtenus avec un modèle radiatif et convectif unidimensionnel. En utilisant

un modèle de circulation générale prenant en compte les rétroactions liées aux nuages, Hansen et al. (1997) ont montré que ce maximum pourrait même être situé dans la moyenne troposphère.

Le niveau de compréhension scientifique du rôle de l'ozone troposphérique sur le forçage radiatif terrestre est considéré comme moyen par le panel intergouvernemental sur le changement climatique global (IPCC, 2001), entre autres à cause de l'inhomogénéité de sa distribution à la surface du globe. De plus, les mesures d'ozone pré-industrielles présentent de fortes incertitudes, de telle sorte que la comparaison de cette époque par rapport à la situation actuelle est délicate. Parmi les autres facteurs d'incertitude, on peut citer les échanges stratosphère-troposphère et les émissions de précurseurs ainsi que leur transport et transformation dans la troposphère.

1.1.3 Bilan de l'ozone troposphérique

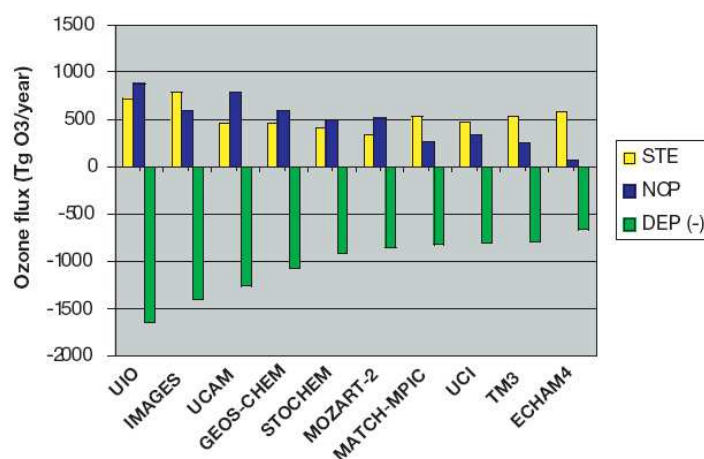


FIG. 1.2 – Bilans d'ozone troposphérique pour l'année 1990 d'après divers modèles de chimie-transport et de chimie-climat. STE : flux net depuis la stratosphère, DEP : - déposition sèche à la surface, NCP : production photochimique nette d'après, Granier et al. (2003).

Dans la littérature, on trouve deux décompositions possibles du bilan d'ozone troposphérique suivant les utilisations. Dans les modèles globaux (modèles de chimie-transport ou de chimie-climat) il est possible de différencier les échanges d'ozone à la frontière supérieure de la troposphère (le flux stratosphère-troposphère), à la frontière inférieure (la déposition sèche), et la production photochimique nette à l'intérieur de la troposphère. Les évaluations de chacun de ces termes du bilan faites par 10 modèles numériques actuels sont données sur la figure 1.2 (Granier et al., 2003).

Dans ces modèles les trois termes du bilan d'ozone troposphérique sont interdépendants car ce bilan doit être numériquement fermé. Le terme le mieux contraint est celui de déposition sèche au sol. Par contre, le flux net à la tropopause et la production photochimique nette (qui inclut le transport de précurseurs depuis la couche-limite) présentent de fortes incertitudes, de telle sorte que les différences entre les modèles peuvent atteindre un ordre de grandeur.

Lorsqu'on s'intéresse à des observations locales et donc représentatives d'un volume élémentaire d'air atmosphérique, il devient nécessaire d'utiliser une autre décomposition du bilan d'ozone. Dans un fluide supposé incompressible, la variation temporelle de la

concentration d'une espèce dans un volume élémentaire donné est déterminée par une équation du type conservation de la masse. La variation temporelle locale de la concentration n de cette espèce s'écrit alors (Ancellet et Ravetta, 2005b) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = [S - P] + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial n}{\partial z} \right) - \left[\bar{u} \frac{\partial n}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial n}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial n}{\partial z} \right] \quad (1.1)$$

La production photochimique nette moyenne d'ozone ($S - P$: sources - puits) est de $+0,1 \text{ ppbv.jour}^{-1}$ dans la troposphère libre des moyennes latitudes. Localement, $S - P$ peut atteindre des valeurs de l'ordre de $+10 \text{ ppbv.jour}^{-1}$.

Les mouvements turbulents sont dominés par le terme vertical $\overline{n'w'} = -K \frac{\partial n}{\partial z}$ (où w' représente la fluctuation de vitesse verticale) avec un coefficient de diffusion turbulente (K) compris entre 1 et $10 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans la troposphère et de l'ordre de $100 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans la couche-limite.

Les mouvements moyens sont pris en compte à travers les vitesses zonale, méridienne et verticale (\bar{u} , \bar{v} et \bar{w}). Suivant les gradients de concentration horizontaux et verticaux, ces processus d'advection peuvent jouer un rôle primordial sur la variabilité locale d'ozone. Par exemple, dans une foliation de tropopause associée à un système frontal, une tranche d'un kilomètre d'air stratosphérique peut être transportée vers la troposphère libre en une journée, c'est-à-dire à une vitesse de $0,01 \text{ m.s}^{-1}$. Etant donné le gradient vertical d'ozone au sommet de la troposphère (environ 50 ppbv.km^{-1}), ce type de transport peut induire une variabilité de $50 \text{ ppbv.jour}^{-1}$.

Les différents termes de cette équation étant du même ordre de grandeur, une bonne connaissance de leur contribution respective est indispensable pour fermer le bilan d'ozone troposphérique. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des processus entrant en jeu. Après avoir discuté les processus agissant à l'échelle locale (équilibre photochimique, section 1.2 et mélange turbulent, section 1.3) nous présenterons les mécanismes de transport advectif susceptibles de jouer un rôle sur la redistribution de l'ozone dans la troposphère (section 1.4).

1.2 Production et destruction d'ozone

Dans cette section, nous présenterons successivement les mécanismes de production photochimique, de destruction chimique et photolytique, et de déposition sèche au sol. Nous montrerons en particulier comment les processus diffèrent entre la stratosphère, la troposphère et la couche-limite. Ces parties théoriques sont basées essentiellement sur les ouvrages de Brasseur et al. (1999), Brasseur et Solomon (1984), Seinfeld et Pandis (1998), Ancellet et Ravetta (2005b), Vautard et Beekmann (2005), Bekki et Lefèvre (2005).

1.2.1 Production photochimique

L'unique réaction conduisant à la production d'ozone dans l'atmosphère est la combinaison d'un atome d'oxygène dans l'état fondamental (O^3P) et d'une molécule de dioxygène en présence d'un troisième corps qui stabilise les produits de réaction. Les cycles conduisant à la production d'ozone dépendent donc des processus régissant la production d'oxygène atomique qui varient en fonction de l'altitude.

Dans la stratosphère, l'oxygène atomique est issu de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement de courte longueur d'onde. Dans la troposphère naturelle,

du fait de l'atténuation du rayonnement incident de courte longueur d'onde, la source d'oxygène moléculaire est la photodissociation du dioxyde d'azote. Enfin, dans la couche-limite et dans la troposphère polluée, les composés organiques volatils jouent un rôle primordial.

1.2.1.1 Stratosphère

Dans la stratosphère, le rayonnement de courte longueur d'onde ($\lambda < 242$ nm) est suffisamment abondant pour produire de l'oxygène atomique par photodissociation de l'oxygène moléculaire. Or ce rayonnement de courte longueur d'onde est absorbé au cours de son entrée dans l'atmosphère, le flux de photons associé est donc croissant avec l'altitude. Au contraire, l'oxygène moléculaire est en équilibre de mélange dans l'atmosphère, donc sa concentration décroît avec l'altitude. On retrouve alors qualitativement le fait que la production d'ozone passe par un maximum en altitude, ce qui explique pourquoi l'ozone n'est pas un constituant en équilibre de mélange. En effet, son profil vertical de rapport de mélange passe par un maximum prononcé dans la stratosphère.

1.2.1.2 Troposphère naturelle

A la différence de la stratosphère, le rayonnement incident de courte longueur d'onde est significativement atténué dans la troposphère. Si la production d'ozone a toujours lieu à travers la réaction à trois corps, l'oxygène moléculaire entrant en jeu est issu de la photodissociation du dioxyde d'azote (NO_2) en NO pour des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Toutefois, ce dernier se recombine très rapidement avec O_3 , ce cycle est donc à bilan nul pour l'ozone. C'est pourquoi, on regroupe généralement les oxydes d'azote NO et NO_2 en une seule famille : $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$.

Pour qu'il y ait production nette d'ozone, le NO produit par photodissociation de NO_2 doit réagir en priorité avec un autre constituant afin d'être reconverti en NO_2 sans perte d'ozone. Cette conversion a lieu principalement grâce aux radicaux hydroperoxyde (HO_2) et méthylperoxyde (CH_3O_2), produits intermédiaires de l'oxydation par le radical hydroxyle (OH) du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4). Cependant, la réaction préférentielle de NO avec les radicaux hydroperoxyde et méthylperoxyde n'aura lieu que si NO est en excès par rapport à O_3 .

1.2.1.3 Troposphère polluée

Dans une atmosphère polluée, la présence d'hydrocarbures complexifie le système chimique atmosphérique. Les hydrocarbures autres que le méthane sont regroupés dans la familles des HCNM (hydrocarbures non-méthaniques) : isoprènes et monoterpènes (émis par la végétation), alcanes, alcènes, alcynes, composés aromatiques et hydrogénés, etc ... On peut aussi ajouter les HCNM oxygénés (alcools, aldéhydes, acides organiques), on parlera alors de la famille des composés organiques volatils (COV).

Contrairement au CO et au CH_4 , l'oxydation par OH des COV est rapide (de l'ordre de quelques heures). Elle conduit à la formation de radicaux RO_2 qui jouent le rôle qu'avait précédemment HO_2 dans la production d'ozone. C'est ce processus qui intervient dans les épisodes de pollution urbaine. L'oxydation par OH a lieu principalement le jour (OH étant produit par photodissociation de O_3). Dans une atmosphère polluée, le temps nécessaire pour former une quantité significative d'ozone est donc contraint par le temps de dégradation des COV. Il faut par conséquent s'attendre à observer des panaches d'ozone l'après-midi et en aval des grandes zones d'émissions de polluants primaires.

1.2.2 Destruction chimique et photolytique

1.2.2.1 Stratosphère

Une fermeture du cycle de production d’ozone à partir de l’oxygène atomique issu de la photodissociation du dioxygène a été proposée par Chapman dès 1929. Il s’agit de prendre en compte la photodissociation de l’ozone pour des longueurs d’onde inférieures à 1140 nm suivie d’une réaction de terminaison. Cependant ce cycle sous-estime la destruction d’ozone de telle sorte que les concentrations mesurées ne peuvent être reproduites qu’en introduisant des cycles catalytiques faisant intervenir des espèces radicalaires hydrogénées (HO_x), azotées (NO_x), et chlorées (ClO_x).

1.2.2.2 Troposphère

Dans la troposphère, la destruction de l’ozone a lieu pour moitié par photodissociation (principalement dans les tropiques) et pour moitié des suites de l’oxydation d’hydrocarbures en l’absence d’oxydes d’azote. De nuit, la titration par les NO_x joue aussi un rôle important.

Photodissociation directe de l’ozone

Dans la troposphère, la photodissociation de l’ozone peut avoir lieu dans deux domaines spectraux. Dans la bande de Huggins ($\lambda > 310$ nm), elle conduit à la formation de $\text{O}^{3\text{P}}$ qui se recombine immédiatement avec O_2 pour former une molécule d’ O_3 , ce cycle est donc à bilan nul. Par contre, dans la bande de Hartley ($\lambda < 310$ nm), la photodissociation de O_3 conduit à la formation de $\text{O}^{1\text{D}}$ qui réagit avec H_2O pour former des radicaux hydroxyles (OH). Le bilan net de cette photodissociation se solde par la destruction d’une molécule d’ O_3 en produisant un radical OH .

Le radical OH joue un rôle primordial dans la chimie atmosphérique, en particulier pour l’équilibre de l’ozone troposphérique. On a vu plus haut qu’en présence d’oxydes d’azote, l’oxydation de CO , CH_4 ou des COV par OH conduit à la production d’ozone. Au contraire, dans le cas d’une atmosphère pauvre en NO_x , le radical OH intervient dans la destruction chimique d’ozone.

Destruction chimique

En l’absence d’oxydes d’azote, l’oxydation de CH_4 conduit à la formation de formaldéhyde (HCHO) puis des radicaux hydroperoxydes (HO_2). Dans les mêmes conditions, l’oxydation de CO conduit directement à la formation de HO_2 . Ces radicaux hydroperoxydes peuvent ensuite attaquer directement l’ozone ou se recombinaient entre eux et donc diminuer la source de radicaux HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) et brider la production d’ozone à partir des produits d’oxydation des COV , du CO , ou du CH_4 . Dans les mêmes conditions (faibles concentrations de NO_x), l’ozone peut aussi être détruit directement par OH (produit de jour par la photodissociation de O_3).

La nuit, NO_2 et NO_3 ne sont pas photodissociés et peuvent titrer l’ozone.

Inhibition de la production d’ozone

Enfin, sans aller jusqu’à sa destruction, la production d’ozone peut être fortement inhibée si les concentrations de NO_x deviennent trop importantes. Dans ce cas, les oxydes d’azote consomment des radicaux OH pour produire de l’acide nitrique (HNO_3). Cette espèce se comporte comme un réservoir d’oxydes d’azote dans la troposphère, son temps de vie est nettement supérieur à celui des NO_x , elle est donc susceptible d’être transportée

sur de longues distances. HNO_3 peut aussi régénérer des oxydes d'azote par photolyse ou par réaction avec OH et donc conduire à la production d'ozone dans des zones reculées. Le nitrate de peroxy-acétyle (PAN) joue un rôle similaire.

1.2.3 Destruction par déposition au sol

L'ozone peut aussi être détruit par déposition sèche au sol. Soit en étant absorbé par la végétation (il a alors un impact néfaste sur celle-ci), soit par décomposition thermodynamique en présence d'une surface comme catalyseur. La vitesse de déposition de l'ozone est très sensible au type de surface, sur l'océan elle est quasi nulle ($0,7 \text{ mm.s}^{-1}$) alors que sur les forêts équatoriales elle peut atteindre 4 mm.s^{-1} . On estime que ce dépôt est à l'origine de 30% des pertes d'ozone. Si l'ozone troposphérique n'était soumis qu'à ce processus, son temps de vie serait de l'ordre de 3 mois (Goody, 1995).

1.2.4 Bilan et illustrations

Nous avons vu dans les sections précédentes que les réactions intervenant dans la production et la destruction d'ozone atmosphérique sont nombreuses, complexes, et présentent des rétroactions. L'objectif de cette partie de notre exposé est de mettre en avant les processus dominants.

1.2.4.1 Notion de régime chimique

Dans une atmosphère polluée, les concentrations de COV et de NO_x sont élevées et la production d'ozone est dominée par l'oxydation des hydrocarbures. Cependant, pour des fortes concentrations de NO_x , le piégeage de OH par la transformation de NO_2 en HNO_3 peut devenir important. En milieu pollué, la production d'ozone dépend donc du rapport $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$. Ce comportement est interprété par Sillman et al. (1990) en termes de régimes chimiques. Ils en proposent une vision synthétique en représentant le pic de concentration modélisé en fonction des concentrations de NO_x et de COV, reprise sur la figure 1.3.

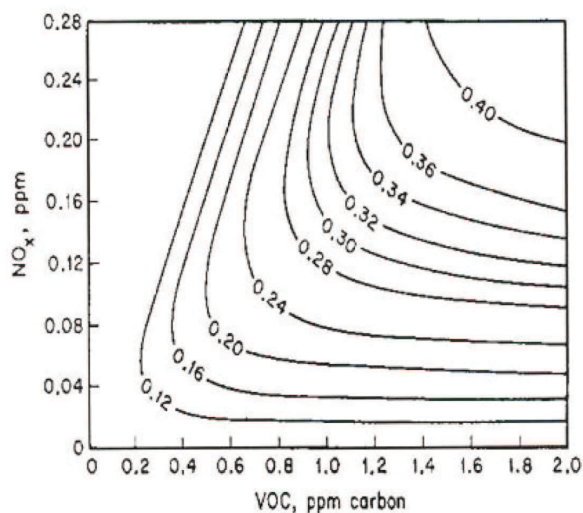


FIG. 1.3 – Pic d'ozone en ppm calculé par le modèle EKMA en fonction des concentrations initiales de NO_x et de COV, d'après Seinfeld (1989).

- Pour un rapport $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$ élevé, les radicaux OH réagissent préférentiellement avec les COV. On a vu que la faible concentration d'oxydes d'azote conduit alors les radicaux HO_x à se recombinaient entre eux. Cela bride l'oxydation des COV et donc la production d'ozone. Une variation de la concentration de COV n'a que peu d'effet

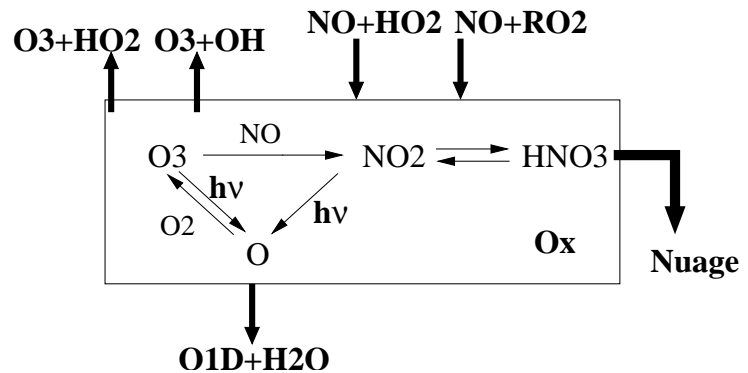
sur la production de O_3 car la dégradation des COV est limitée par la disponibilité de OH. Par contre une augmentation de la concentration de NO_x aura un impact important en libérant les radicaux OH. On parlera donc de régime limité par les NO_x .

- Pour un rapport $\frac{[COV]}{[NO_x]}$ faible, OH réagit préférentiellement avec NO_2 . La production d’ozone est alors limitée par la quantité de RO_2 produits par oxydation des COV à partir des radicaux OH restant disponibles. Dans ce cas, une augmentation des COV permettrait de produire d’avantage d’ozone, c’est pourquoi on parle de régime limité par les COV. Au contraire, une augmentation des NO_x conduirait à une inhibition de la production d’ozone par consommation des radicaux OH.

1.2.4.2 Production nette

Lorsqu’on tentera d’évaluer la production nette d’ozone $S - P$ dans le bilan (1.1), il nous faudra évaluer deux termes qui, en se compensant, induiront des incertitudes importantes. C’est pourquoi, pour étudier le bilan de l’ozone, on s’intéresse en général à la famille $O_x = O_3 + O + NO_2 + HNO_3$ qui regroupe les constituants impliqués dans les réactions d’échange rapides entre l’ozone, l’oxygène moléculaire, les oxydes d’azote et leurs réservoirs. En général, la concentration d’ozone domine parmi les éléments constitutifs de la famille des O_x . Par conséquent, la production nette de O_x sera contrainte au premier ordre par la production nette d’ozone.

FIG. 1.4 – Schéma des sources, puits et interconversions rapides des espèces constituant la famille des O_x , d’après Ancellet et Ravetta (2005b).



Les principales réactions intervenant dans l’équilibre de O_x sont synthétisées sur la figure 1.4. Les sources de O_x sont les réactions lentes produisant NO_2 sans consommation de O_3 , c’est-à-dire à partir des radicaux HO_2 ou RO_2 . Les puits principaux sont : la destruction photochimique de O_3 suivie de la production de OH et la destruction chimique par réaction avec les radicaux HO_x . Le lessivage de HNO_3 joue aussi un rôle important.

1.2.4.3 Production d’ozone dans la couche-limite polluée

Un exemple de production et destruction d’ozone pour une atmosphère polluée est donné sur la figure 1.5 d’après le modèle de qualité de l’air CHIMERE (voir section 2.5.1). Pour cet épisode de pollution de surface sur l’Espagne, on voit que les concentrations matinales de O_3 sont faibles des suites de la titration par les oxydes d’azote qui ne sont pas photodissociés pendant la nuit. Pendant la journée, O_3 est produit dans les régions polluées, i.e. où les concentrations de NO_x étaient fortes le matin. Il faut toutefois relever l’exception sur la Manche où les concentrations de NO_2 restent fortes pendant la journée, à tel point que la formation de O_3 est fortement inhibée à cause de la consommation des radicaux OH.

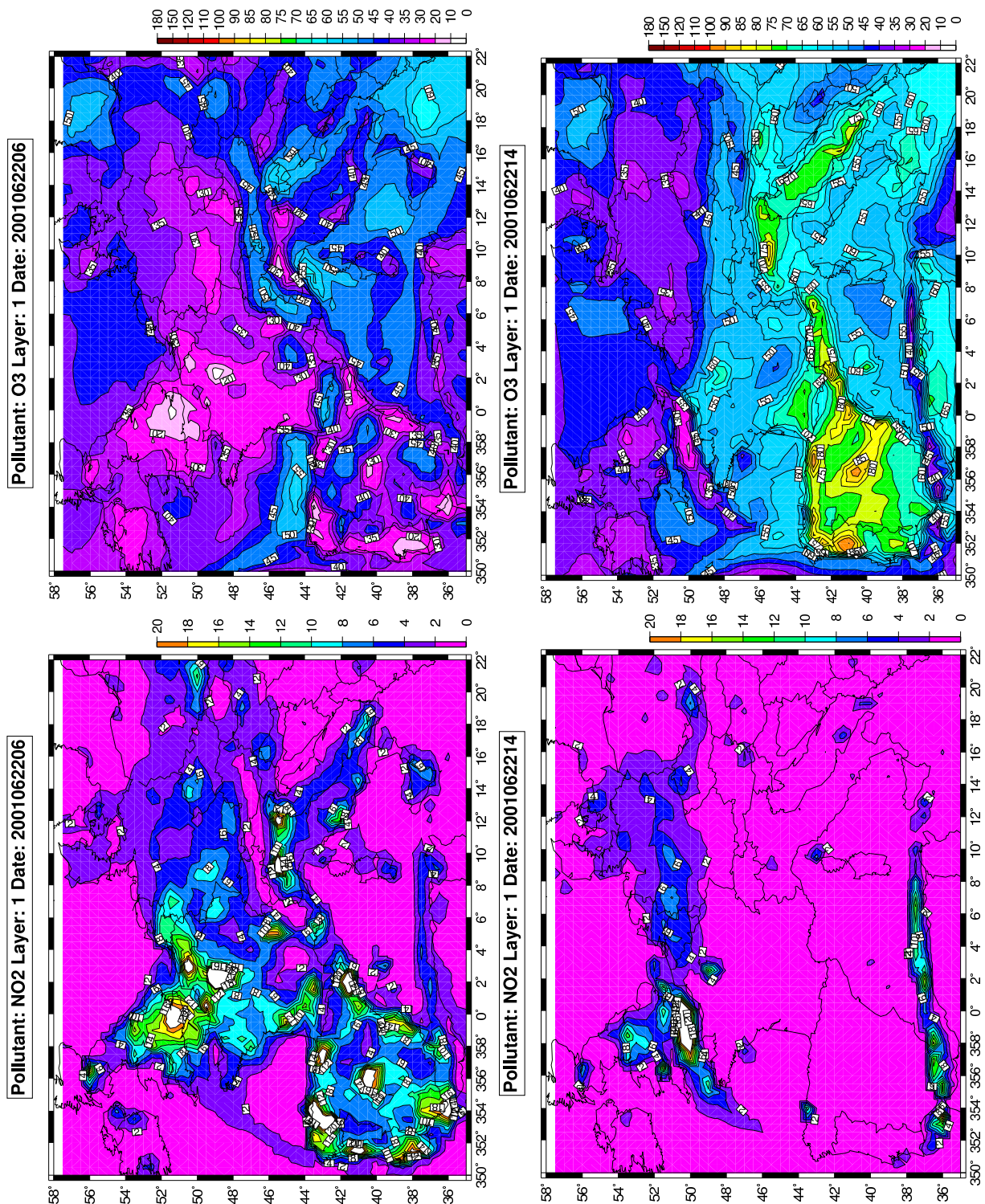


FIG. 1.5 – Concentrations de surface d'ozone et d'oxydes d'azote à 06TU et 14TU simulées par le modèle CHIMERE pour un épisode de pollution sur la péninsule ibérique.

1.2.5 Questions scientifiques actuelles

Un effort important a été mis en oeuvre depuis une vingtaine d'années pour mieux comprendre le bilan photochimique d'ozone troposphérique et en particulier l'impact des activités anthropiques sur ce bilan. En Amérique du Nord et en Europe pendant les années 1990, on compte plus d'une trentaine de campagnes de mesures ayant trait à l'étude de la qualité de l'air dans la couche limite et à la variabilité d'ozone dans la troposphère. Solomon et al. (2000) proposent une revue complète des résultats collectés à travers ces programmes. Parmi les articles de revue couvrant plusieurs des aspects détaillés ici, on peut aussi citer McKendry et Lundgren (2000) et Hidy (2000).

Les processus photochimiques régissant l'équilibre local d'ozone dans la troposphère à travers les réactions présentées plus haut sont relativement bien connus à ce jour. Un certain nombre de modèles numériques sont à présent opérationnels et leur capacité à reproduire les tendances générales des concentrations d'espèces traces suggèrent que les processus représentés sont bien identifiés. Il reste cependant quelques incertitudes conceptuelles et difficultés techniques importantes.

Processus photochimiques

Les principales incertitudes conceptuelles sur les processus photochimiques entrant en jeu concernent la chimie radicalaire, en particulier dans des conditions de faible ensoleillement. Volz-Thomas (2003) et Bey et al. (2001) montrent que celle-ci peut rester importante même si la principale source de radicaux hydroxyles disparaît de nuit avec l'arrêt de la photolyse de l'ozone.

Mesure de la production photochimique d'ozone

La qualité des mesures d'espèces traces s'est considérablement améliorée depuis une dizaine d'années (Solomon et al., 2000), cependant leur utilisation pour évaluer le taux de production nette d'ozone ($P(O_3) = S - P$) reste délicate. Deux méthodes permettent d'évaluer $P(O_3)$ expérimentalement. L'approximation photostationnaire est la plus courante, elle consiste à écrire la variation de $[O_3]$ ayant lieu à travers les réactions impliquant les oxydes d'azote :

$$P(O_3) = J(NO_2)[NO] - k[NO][O_3]$$

k étant le coefficient de la réaction de O_3 avec NO produisant NO_2 , et $J(NO_2)$ le taux de photolyse de NO_2 .

Par ailleurs le taux de production d'ozone est contraint par les réactions permettant de convertir NO en NO_2 sans consommation d' O_3 . On peut donc aussi écrire la production de O_3 à partir des concentrations des radicaux HO_2 et RO_2 (que RO_2 soit produit à partir de l'oxydation du méthane ou des HCNM) :

$$P(O_3) = (k'[HO_2] + k''[RO_2])[NO]$$

La méthode la plus répandue est la première car les mesures de NO et O_3 sont plus courantes et plus fiables. Cependant, il est nécessaire d'évaluer la différence entre deux termes d'importance comparable ce qui induit une forte incertitude sur $P(O_3)$. La deuxième méthode ne présente pas cet inconvénient mais les mesures de radicaux sont plus rares. Lorsqu'on ne dispose pas de mesures de HO_2 , il reste possible d'utiliser cette méthode à partir de l'approximation d'état stationnaire entre OH , HO_2 et RO_2 .

Dans les campagnes de mesure de pollution dans la couche-limite ces deux approches sont utilisées avec des résultats assez contrastés. Dans le cadre du programme LOOP, Corsmeier et al. (2000) et Volz-Thomas (2003) ont trouvé des valeurs de $P(O_3)$ dans

le panache de l'agglomération de Berlin de l'ordre de 90 ppbv.h^{-1} avec la méthode de l'approximation photostationnaire alors que des mesures de radicaux suggèrent que $P(\text{O}_3)$ était de l'ordre de 30 ppbv.h^{-1} . Lors de la campagne PIPAPO autour de Milan, Spirig et al. (2002) ont aussi fait état de difficulté à évaluer $P(\text{O}_3)$. A partir des mesures de radicaux HO_2 et RO_2 , ils rapportent une valeur de $P(\text{O}_3)$ de 50 ppbv.h^{-1} alors qu'en utilisant l'approximation stationnaire pour évaluer HO_2 , on aurait $P(\text{O}_3) = 30 \text{ ppbv.h}^{-1}$.

L'évaluation de la production photochimique d'ozone à partir d'observations est donc limitée par les capacités techniques actuelles. Cela pose cependant un problème important dans le cadre de la compréhension des processus. C'est pourquoi certains auteurs ont recours à une approche couplée entre les mesures et les résultats de modèle (Trainer et al., 2000; Kleinman, 2000; Coll et al., 2005).

1.2.6 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse

Nous reviendrons sur le problème de la production photochimique d'ozone dans la troposphère libre dans le cadre de l'analyse de la variabilité d'ozone troposphérique mesurée lors de la campagne ESCOMPTE (chapitre 2). Nous avons vu que, dans la troposphère libre, la production d'ozone est principalement contrainte par les teneurs en oxydes d'azote. Nous discuterons plus en détail cette sensibilité et nous analyserons son impact sur le transport et la transformation d'ozone dans la troposphère libre à partir de l'étude d'un cas de transport de pollution entre la couche-limite et la troposphère libre.

1.3 Mélange turbulent

La composition en espèces traces d'une masse d'air évoluant dans la troposphère est aussi contrainte par le mélange avec l'air environnant (voir bilan (1.1)).

Plusieurs campagnes de mesures ont permis de montrer que l'interaction entre masses d'air voisines joue un rôle sur leur composition chimique. Dans leur étude d'un cas d'école de transport à longue distance, Stohl et Trickl (1999) discutent l'origine de masses d'air enrichies en ozone observées par LIDAR et suggèrent la possibilité que deux masses d'air voisines aient des origines tout à fait distinctes. Cho et al. (2001) rapportent aussi un cas d'observation simultanée d'une couche polluée et d'une couche d'origine stratosphérique dans le cadre du programme SONEX (Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Experiment) et suggèrent que la couche d'origine stratosphérique puisse agir comme un couvercle, forçant la masse d'air venant de la couche-limite à s'étaler dans le plan horizontal. Dans ce cas, le mélange entre les deux masses d'air resterait donc limité. Par contre, Parrish et al. (2000) (campagne NARE, North Atlantic Regional Experiment) ont clairement identifié un cas de mélange de deux masses d'air : l'une stratosphérique et l'autre polluée. Une quantification de ce type de processus est proposée par Cooper et al. (2004).

1.3.1 Processus de mélange

Outre les cas patents d'interaction entre deux masses d'air distinctes, une couche troposphérique peut être soumise à divers processus la déformant (filamentation, étirement, cisaillement, Methven et Hoskins, 1998), jusqu'à ce qu'elle atteigne des échelles spatiales suffisamment petites pour que le mélange turbulent et la diffusion moléculaire jouent un rôle significatif. Les espèces traces initialement présentes dans une couche cohérente

participeront alors aux concentrations de fond troposphériques et leur transport vers la troposphère libre sera devenu irréversible (Stohl, 2001; Methven et al., 2001).

D'après Methven et al. (2003) le délitement d'une masse d'air cohérente sous l'effet du mélange troposphérique devient significatif en moyenne à partir de $3,3 \pm 0.6$ jours pour des masses d'air arrivant en Europe Occidentale. En utilisant un autre modèle, Bithell et al. (2000) rapportent un cas de transport d'une masse d'air d'origine stratosphérique pendant 10 jours dans la troposphère, sans modification importante de sa composition en espèces traces.

Sur le plan conceptuel, les processus régissant le mélange turbulent dans l'atmosphère sont encore mal compris. Plusieurs auteurs proposent des modèles d'évolution de panaches de particules soumises à la dispersion turbulente dans la troposphère (Pierrehumbert et Yang, 1993; Maryon et Buckland, 1995; Cohen et Kreitzberg, 1997; Pudykiewicz et Koziol, 1998). Cette évolution peut suivre une loi exponentielle (ce qui conduit à la définition d'exposants de Lyapunov) ou une loi puissance (suivant l'exposant de ce deuxième type de loi, on parlera de régime sub-diffusif ou super-diffusif). Toutefois, Huber et al. (2001) soulignent le fait que les résultats obtenus diffèrent fréquemment et que les régimes de dispersion peuvent être observés successivement. De plus, ces études sont très sensibles au type de situation météorologique et aux modèles numériques utilisés. Par ailleurs, Stohl et al. (2004) mettent en garde contre l'utilisation d'analyses météorologiques (comme c'est le cas pour Methven et al., 2003; Bithell et al., 2000) du fait de l'utilisation de jeux de données différents à chaque étape de l'analyse, qui induit une surestimation du mélange par rapport aux résultats obtenus à partir des champs correspondants aux prévisions météorologiques.

1.3.2 Représentation dans les modèles

Etant donnée la complexité des phénomènes mis en jeu, on se rend compte de la difficulté de leur représentation dans les modèles numériques. Dans les modèles eulériens de chimie troposphérique, le mélange turbulent est un processus sous-maille qui doit être paramétré. Il faut par ailleurs prendre en compte le bruit induit par la diffusion numérique inhérente à ce type de modèles. Par conséquent, les approches les plus utilisées pour quantifier l'impact du mélange turbulent sur la composition chimique des masses d'air sont de type lagrangiennes. Wild et al. (1996) proposent une analyse lagrangienne de l'évolution photochimique d'une masse d'air à partir des données de la campagne NARE et insistent sur le rôle du mélange turbulent dans la composition des masses d'air. En analysant les mesures collectées pendant les programmes NARE et ITOP (Intercontinental Transport of Ozone and Precursors), Real et al. (2006) proposent une quantification du rôle respectif de la transformation photochimique et du mélange turbulent lors du transport. Leur approche consiste à évaluer au mieux la composition de l'air environnant avant de calibrer la vitesse de mélange. Enfin, le mélange turbulent peut être évalué à partir de reconstructions inverses de la variabilité observée, voir Good et al. (2003) ou Legras et al. (2005).

1.3.3 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse

Les processus de mélange turbulent dans la troposphère et leur impact sur les concentrations en espèces traces sont encore mal compris à cause, d'une part, de difficultés conceptuelles dans l'identification des processus entrant en jeu et, d'autre part, de leur forte variabilité dans la troposphère libre. Dans ce travail, nous reviendrons sur ces pro-

blèmes dans le cadre de l'analyse de la campagne ESCOMPTE (section 2.5.2.3) où nous proposerons une quantification du temps de mélange permettant de reproduire les concentrations en ozone observées par LIDAR avec un modèle hybride-lagrangien. Nous évoquerons aussi l'impact du mélange sur les distributions climatologiques de couches enrichies en ozone (section 3.5). Enfin nous proposerons une étude de la variabilité saisonnière du mélange dans la troposphère libre des moyennes latitudes et son impact sur la persistance des couches troposphériques (section 3.6).

1.4 Transport d'ozone dans la troposphère

Les mécanismes de transport susceptibles d'avoir un impact sur la variabilité d'un constituant dans l'atmosphère peuvent être identifiés à travers une analyse d'échelle. Les temps de vie caractéristiques des constituants atmosphériques principaux sont donnés sur la figure 1.6. Aux extrêmes, on trouve le radical hydroxyle (OH, très réactifs) et les carbo-fluoro-carbones (CFC, très stables). L'ozone fait partie des espèces à durée de vie modérée (d'un jour à un mois). Sur la même figure sont aussi représentées les échelles spatiales caractéristiques des circulations atmosphériques. Dès lors, on se rend donc compte que l'ozone pourra être transporté sur des distances de l'ordre de quelques kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres. En ce qui concerne les moyennes latitudes, les processus de transport pouvant intervenir seront donc : les circulations locales, les systèmes convectifs et les systèmes frontaux.

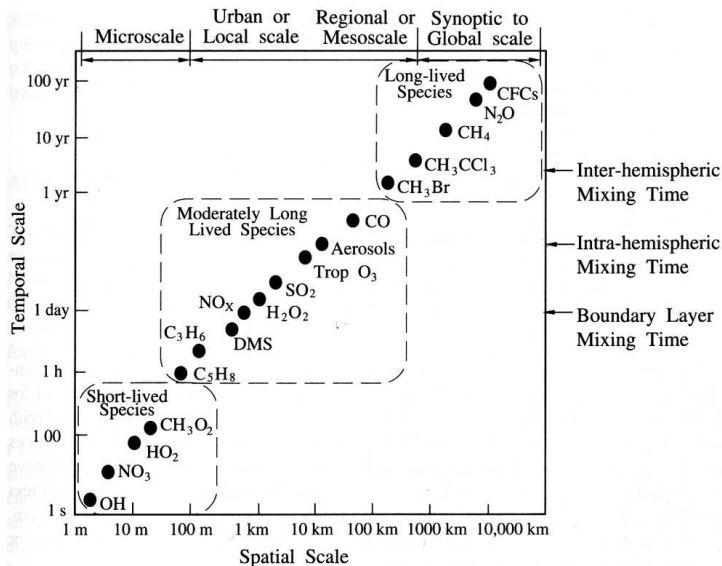


FIG. 1.6 – Comparaison des temps de vie des espèces traces dans l'atmosphère et des échelles spatiales caractéristiques des processus de transport. D'après Seinfeld et Pandis (1998).

Dans cette partie, nous présenterons brièvement le fonctionnement de ces circulations sur un plan purement météorologique. Nous mettrons ensuite l'accent sur le potentiel de ces mécanismes en termes de transport de masses d'air et nous détaillerons leur impact sur la redistribution des espèces traces dans la troposphère. Dans deux dernières sections, nous introduirons la problématique du transport à longue distance de polluants et montrerons comment l'analyse de la stratification de la troposphère peut contribuer à l'évaluation de l'impact du transport vertical sur le bilan d'ozone troposphérique. Pour de plus amples détails sur les mécanismes présentés plus loin, on peut se référer à Stull (1988), Carlson (1994), Brasseur et al. (1999) ou Holton (1992).

1.4.1 Processus d'échelle sub-synoptique

A travers une quantification du flux de masse depuis la couche-limite vers la troposphère libre dans les systèmes nuageux, Cotton et al. (1995) ont montré que la couche-limite est ventilée 90 fois par an en moyenne globale. Or cette ventilation peut avoir lieu au dessus de zones polluées et donc jouer un rôle important sur les concentrations d'ozone troposphérique (Parrish et al., 1993). En utilisant un modèle de qualité de l'air dans la couche-limite américaine, Liang et al. (1998) ont ainsi montré que les émissions anthropiques nord-américaines représentent 10% de l'ozone troposphérique dans l'hémisphère nord en moyenne annuelle.

1.4.1.1 Ventilation non-advective au sommet de la couche-limite

Sur un terrain plat et homogène, en l'absence de forçage synoptique, l'extension verticale de la couche-limite atmosphérique (CL) suit un cycle diurne. L'érosion turbulente ayant lieu au sommet de la CL le jour et de la couche résiduelle la nuit est susceptible d'exporter des masses d'air vers la troposphère libre (TL) (e.g. Hasel et al., 2005). Lehning et al. (1998) suggèrent que l'effet de couvercle couramment attribué à la couche d'inversion surplombant la CL soit en réalité relativement modéré, ce qui minimiserait son rôle de barrière dynamique entre la CL et la TL. Ces résultats ont été confirmés par Kossmann et al. (1999) dans la vallée du Rhin et Bischoff-Gauß et al. (1998) dans la région de São Paulo.

Les circulations internes à la CL peuvent redistribuer les polluants vers sa partie supérieure, où ils seront plus facilement ventilés vers la TL. Ce type de transport peut avoir lieu à travers les îlots de chaleur urbaine (Oke, 1982), ainsi que par les brises de mer ou orographiques. Sur l'effet des circulations compensatoires associées, on peut se référer à Lu et Turco (1995) (sur la région de Los Angeles) ou Millán et al. (1997) (en Espagne). Des «débris convectifs» peuvent aussi être créés par ces circulations thermiques comme l'ont montré McElroy et Smith (1993) dans le cadre du programme SCAQS (Southern California Air Quality Study, dans la région de Los Angeles), ainsi que Dayan et Koch (1996) en Israël.

1.4.1.2 Circulations thermiques

Nous avons vu que les circulations thermiques redistribuent les espèces traces dans la couche-limite. Par ailleurs, lorsqu'elles deviennent suffisamment intenses, ces circulations peuvent exporter directement des masses d'air depuis la couche-limite vers la troposphère libre.

Brises orographiques

En région montagneuse, le chauffage différentiel de la surface conduit à la formation de circulations thermiques : les vents anabatiques (dirigés vers le sommet) et catabatiques (dirigés vers la plaine), voir Whiteman (1990). Suivant l'importance respective de vallées voisines, on observera au niveau des crêtes une circulation d'une vallée vers l'autre ou une convergence susceptible de donner lieu à un export depuis la CL vers la TL.

Le programme VTMX (Vertical Transport and Mixing, Doran et al. (2002) était spécialement dédié à l'étude de l'impact des circulations orographiques sur le mélange vertical. Dans le massif des Alpes, on peut citer les programmes VOTALP (Vertical Ozone Transport over the Alps) et CHAPOP (Characterization of High Alpine Pollution Plumes) où des mesures d'ozone par LIDAR aéroporté associées aux données de la station d'altitude

du Jungfraujoch ont permis de mettre en évidence des couches polluées dans la troposphère libre en aval des Alpes (Dommen et al., 2003). Ces derniers ont aussi montré que des volumes d'air équivalents à 3 à 6 fois celui de la vallée peuvent être ventilés vers la TL en une journée. De tels mécanismes ont été identifiés dans plusieurs autres régions montagneuses telles que la péninsule ibérique (Millán et al., 1997), l'agglomération de Mexico (Fast et Zhong, 1998), ou en Bulgarie (Savov et al., 2002).

Brises de mer et lacustres

De manière similaire, le chauffage différentiel de la surface dans les régions côtières induit pendant la journée un flux dirigé de la mer vers la terre en surface associé à un écoulement compensatoire en altitude. On parlera alors de cellules de brises.

La théorie linéaire (Rotunno, 1983) permet de modéliser le cycle diurne et la structure des cellules de brise. Toutefois, le front de brise décrit dans cette approche est stationnaire sur la ligne de côte, alors qu'il peut se propager, parfois jusqu'à 100 km dans les terres (Bastin et al., 2005b). La compréhension de la dynamique du front de brise est cruciale dans l'étude du couplage entre la CL et la TL car l'export de masses d'air vers la TL a lieu principalement dans cette zone de convergence.

Simpson (1994) propose une revue exhaustive sur les brises de mer et leur impact sur le transport de masse vers la troposphère libre. Parmi les récentes campagnes ayant eu pour objectif de documenter des circulations de brise de mer, on peut citer MEDCAPHOT-TRACE (Mediterranean Campaign of Photochemical Tracers - Transport and Chemical Evolution), voir Klemm et al. (1998) et Svensson et Klemm (1998), ou, pour les brises lacustres : SONTOS (Southern Ontario Oxidant Study), voir Reid et al. (1996).

Association des brises de mer et orographiques

Dans le cas de zones montagneuses côtières les brises de mer et orographiques interagissent.

De tels processus ont été mis en évidence sur la péninsule ibérique à travers l'analyse des campagnes MECAPIP (Meso-Meteorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula), RECAMAP (Regional Cycles of Air Pollution in the West Central Mediterranean Sea) et SECAP (South European Cycles of Air Pollution), voir Millán et al. (1997), Los Angeles (Ulrickson et Mass, 1990; Lu et Turco, 1995), et Vancouver (campagne Lower Fraser Valley Oxidant Study, LRVOS, Steyn et Mckendry, 1988).

Enfin, ces circulations ont largement été étudiées dans le cadre de la campagne ESCOMPTE (Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution Atmosphérique et de Transport d'Emissions, Cros et al., 2004), par exemple par Bastin et Drobiniski (2005) ou Puygrenier et al. (2005). Nous reviendrons largement sur cette campagne dans la suite du manuscrit.

1.4.1.3 Activité convective

Fonctionnement d'une cellule convective

D'importants mouvements verticaux peuvent être observés au sein de systèmes convectifs (convection nuageuse, systèmes convectifs ou complexes convectifs de méso-échelle). Ceux-ci apparaissent lorsque l'atmosphère est conditionnellement instable. Une parcelle d'air sèche est dite stable si la dérivée de sa température potentielle par rapport à l'altitude est positive. Dans le cas d'une parcelle d'air humide, il faut prendre en compte l'énergie de chaleur latente libérée par la condensation lors de l'ascension de la parcelle pour connaître la stabilité de l'atmosphère.

La structure dynamique des nuages convectifs est d'une grande complexité, un schéma simplifié est représenté sur la figure 1.7. Les cellules convectives sont en général constituées d'un certain nombre de tours où sont observés des ascensions («updrafts») et descentes («downdrafts») hautement turbulentes, non-hydrostatiques et instationnaires. Ces phénomènes entraînent l'air depuis les basses couches («entrainment») et l'expulsent, principalement dans l'enclume du nuage («anvil»). Autour de la structure convective, une circulation compensatoire de subsidence se met en place.

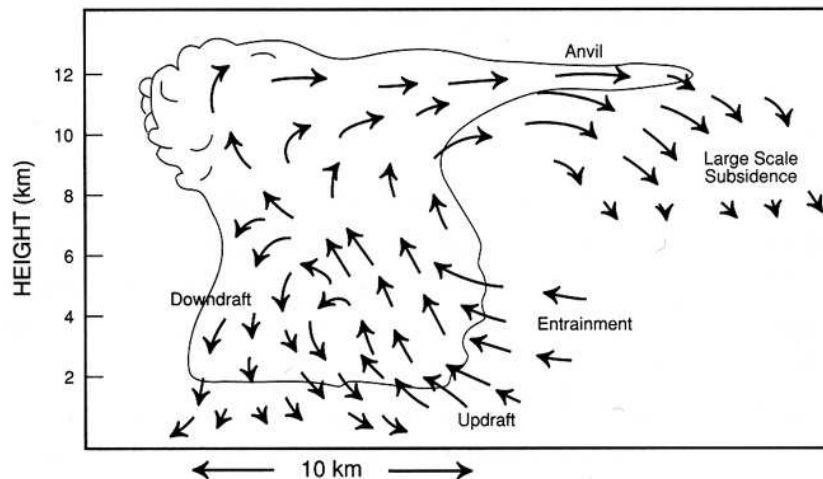


FIG. 1.7 – Principaux flux de masses au sein d'un système convectif, d'après Brasseur et al. (1999).

Études de cas

Suivant leur extension verticale, les phénomènes convectifs sont susceptibles de redistribuer les espèces traces entre la couche-limite, la stratosphère et la troposphère. Oltmans et al. (1996) discutent l'homogénéisation verticale induite par le mélange intense ayant lieu dans les systèmes convectifs des moyennes latitudes. Ching et al. (1988) présentent des mesures d'ozone et d'aérosols par LIDAR au voisinage de nuages convectifs non-précipitants dans la basse troposphère. Le transport d'espèces traces anthropogéniques vers la basse stratosphère est documenté, par exemple, par Fischer et al. (2003) (campagne MINOS, Mediterranean Intensive Oxidant Study) alors qu'un cas de transport depuis la stratosphère vers la couche-limite a été identifié par Tulet et al. (2002). Concernant la variabilité saisonnière de la redistribution de l'ozone et des oxydes d'azote vers la troposphère libre par les circulations convectives aux moyennes latitudes, on peut se référer à Hov et Flatøy (1997), Eckhardt et al. (2003) ou Stohl et al. (2002a). Ces derniers montrent par ailleurs que, sur le continent européen, la convection est responsable du soulèvement de pollution qui, suivi d'un transport méridien vers le pôle, contribue à la formation de brume Arctique.

1.4.1.4 Interaction avec le transport à grande échelle

L'impact des processus d'échelle locale présentés ici s'étend au-delà de leur zone d'activité. Une fois exportés vers la troposphère libre, les gaz traces sont susceptibles d'être transportés sur de plus grandes distances. C'était ainsi l'hypothèse principale émise par Fishman et al. (1990) qui, à partir de l'analyse de mesures satellitaires de colonnes d'ozone troposphérique, observaient des panaches en aval des grandes zones d'émission de surface.

L'étude de l'impact respectif de la pollution locale et du transport à grande échelle a fait l'objet de la campagne North American Research Strategy for Tropospheric Ozone (NARSTO). L'interaction entre les processus de transport convectifs et la grande échelle a été mise en évidence dans le cadre des programmes TROPOZ I et II (Jonquières et al., 1998). Un des objectifs du programme AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine, 2006) est de poursuivre cette analyse.

Cependant, lorsqu'on s'intéresse aux mécanismes de transport à grande échelle aux moyennes latitudes, il apparaît que les processus principaux sont liés à l'activité frontale, comme nous le verrons dans la section 1.4.2.

1.4.1.5 Questions scientifiques actuelles

Des incertitudes importantes demeurent à propos de l'impact des circulations thermiques au sujet du transport d'espèces traces vers la troposphère libre. La qualité de leur modélisation sur un plan exclusivement météorologique est principalement contrainte par la résolution des processus non-hydrostatiques de petite échelle, la paramétrisation des phénomènes turbulent sous-maille et les modèles radiatifs de surface (Chow et al., 2005). Par ailleurs la connaissance de leur impact sur le bilan d'ozone troposphérique est contrainte par la prise en compte de manière couplée du flux de masse dynamique, des émissions de précurseurs d'ozone, et de l'efficacité de la production d'ozone dans la couche-limite et dans la troposphère libre.

En ce qui concerne l'aspect purement dynamique, la modélisation de la redistribution d'espèces traces par les systèmes convectifs pose aussi ces problèmes de représentation de circulations hautement non-hydrostatiques. De plus, les processus mis en jeu dans de tels systèmes sont susceptibles d'influer sur le mélange turbulent et la photochimie à l'intérieur des cellules convectives. A travers le programme STERAO (Stratospheric Tropospheric Experiment : Radiation, Aerosols, and Ozone), Skamarock et al. (2000) proposent une analyse de l'entraînement, du déentraînement et de la dilution à partir de la modélisation de traceurs passifs dans des simulations numériques. Lawrence et al. (2003) insistent sur la nécessité de prendre en compte la redistribution de l'ensemble des espèces traces pour évaluer l'impact du transport convectif sur le bilan d'ozone. Cet impact étant négatif lorsqu'ils ne considèrent que l'ozone, mais positif lorsqu'ils incluent les oxydes d'azote dans leur modèle. Wang et Chang (1993) et Pickering et al. (2001) (campagne PEM tropics B) notent un effet important du lessivage. Enfin, Wang et Prinn (2000) montrent qu'il est nécessaire de coupler le transport de plusieurs espèces, leur dilution, le lessivage, ainsi que la production in situ de NO_x par les éclairs et la variabilité du rayonnement au sein des systèmes convectifs.

1.4.2 Processus d'échelle synoptique

Dans la troposphère des moyennes latitudes, d'importants échanges verticaux se déroulent au sein des systèmes frontaux. Leur structure a été documentée dès les années 1930 par Bjerknes et Palmen (1937). Une revue complète de la théorie agéostrophique permettant de décrire précisément le fonctionnement des systèmes frontaux des moyennes latitudes est au delà de l'ambition de ce chapitre. Cependant, nous introduirons ici les principaux mouvements verticaux susceptibles d'importer des gaz traces vers la troposphère libre que ce soit depuis la basse stratosphère ou depuis la couche-limite.

1.4.2.1 Courant jet et instabilité barocline

Le gradient latitudinal du chauffage radiatif à la surface du globe conduit à la mise en place du vent thermique sous la forme d'un flux zonal dont le maximum (le courant jet) est situé sous la tropopause. Dans l'hémisphère nord, on distingue trois courants jets : le jet arctique, le jet polaire et le jet subtropical. La coupe méridionale conceptuelle de la forme de la tropopause et de la position des courants jets proposée par Shapiro et al. (1987) est donnée sur la figure 1.8.

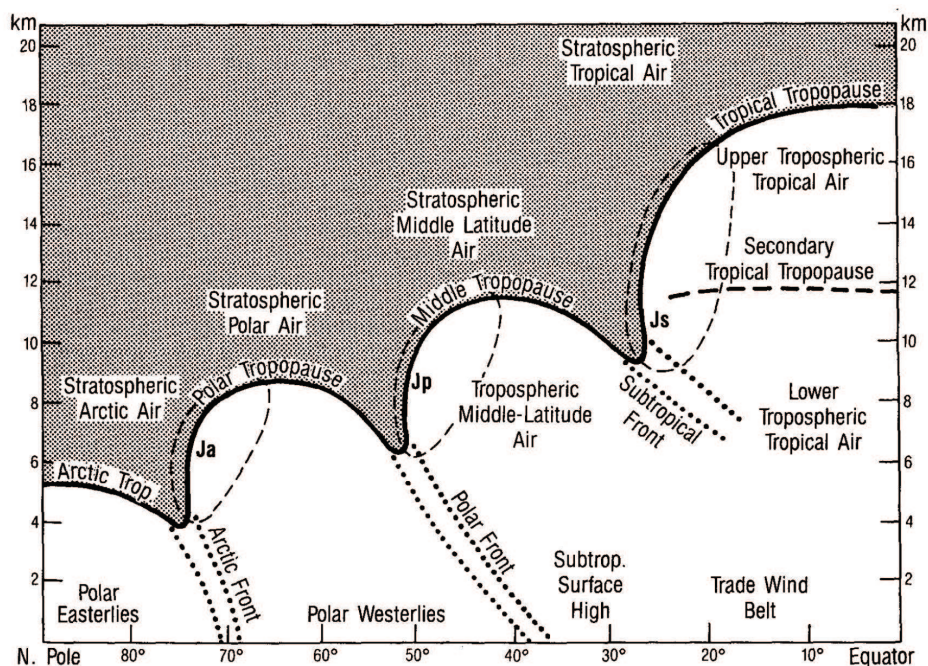


FIG. 1.8 – Coupe méridionale conceptuelle de la forme de la tropopause du pôle Nord à l'équateur et des courants jet associés (Ja : jet arctique, Jp : jet polaire, et Js jet sub-tropical). D'après Shapiro et al. (1987).

L'instabilité barocline est induite par le fort cisaillement du vent zonal au voisinage du jet. Elle se manifeste par des oscillations de grande longueur d'onde qui s'amplifient en interagissant avec les couches inférieures, donnant lieu à la frontogénèse. Dans les systèmes frontaux des moyennes latitudes, on observe des circulations agéostrophiques de grande échelle conduisant à un transfert de masse important entre la stratosphère, la couche limite et la troposphère libre à travers les courants d'advection (Carlson, 1980).

1.4.2.2 Le modèle des courants d'advection

On distingue trois principales circulations agéostrophiques dans les systèmes frontaux des moyennes latitudes (figure 1.9) : le courant sec («Dry Intrusion», DI), le courant d'advection chaude («Warm Conveyor Belt», WCB) et le courant d'advection froide («Cold Conveyor Belt», CCB).

Le DI prend son origine en altitude, en amont du thalweg. Une partie de la circulation d'altitude suit les lignes de courant présentées sur la figure 1.9 («upper air flow»), alors qu'une autre partie descend vers les basses couches.

Le WCB et le CCB sont liés aux mouvements ascendants sous la zone de divergence en sortie de l'étranglement du thalweg. L'air situé au sud-est de la dépression de surface est chaud. Lorsqu'il converge vers le centre de la dépression, il est dévié vers le nord sous

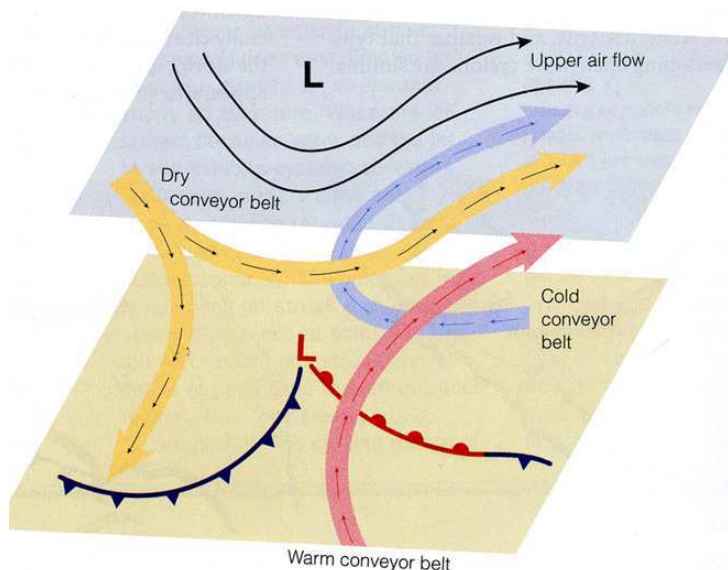


FIG. 1.9 – Représentation schématique des courants d'advection associés à une perturbation barocline de moyenne latitude, d'après Ahrens (1999).

l'effet de la force de Coriolis, cet air chaud se dirige alors vers le secteur froid, et il subit une ascension rapide en passant au-dessus du front froid. Cette circulation correspond au WCB. Au contraire, le CCB prend son origine dans le secteur froid, par conséquent le déplacement ascendant ne peut être attribué qu'à la convergence ayant lieu au centre de la dépression de surface. L'ascendance du CCB est donc modérée comparée à celle du WCB. Cooper et al. (2001) introduisent un quatrième courant d'importance moindre en termes de flux de masse : le courant post-frontal (PCF pour «Post Cold Front») situé au nord-ouest de la dépression, dirigé vers le centre de celle-ci et confiné dans la basse troposphère.

1.4.2.3 Signature photochimique des courants d'advection

Une des revues les plus complètes sur les WCB, CCB et DI est proposée par Holton (1992). Le contenu en vapeur d'eau des WCB a conduit Newell et al. (1992) à introduire le concept de «rivières troposphériques». Cependant, dans le cadre de cette thèse, c'est leur signature chimique qui retiendra notre attention. Ces couches sont constituées d'air venant de la couche-limite ou de la stratosphère, leur contenu en espèces traces (O_3 et CO , entre autres) est donc a priori distinct, voir l'analyse de Bethan et al. (1998) de la campagne OCTA (Oxidizing Capacity of the Tropospheric Atmosphere).

Lors de la campagne NARE (North Atlantic Regional Experiment) des mesures de O_3 , CO et NO_y (c'est-à-dire NO , NO_2 , HNO_3 et PAN) ont été effectuées dans des systèmes dépressionnaires des moyennes latitudes. Elles ont conduit Cooper et al. (2002b) à proposer un modèle conceptuel des caractéristiques et évolutions photochimiques des courants d'advection. Le DI est invariablement associé à de fortes concentrations en ozone. Le CCB est en général saturé en humidité et la baisse du rayonnement liée à la formation de nuages inhibe l'activité photochimique. Le lessivage est important dans le WCB et le CCB ce qui limite l'export de NO_y depuis la basse troposphère. Le PCF se situe dans la partie sèche du système, aucun lessivage ne peut donc y avoir lieu et, du fait des conditions d'ensoleillement, il est possible que la transformation photochimique y joue un rôle important bien que celle-ci reste mal connue. Enfin, il apparaît que le courant d'advection où l'on observe les transformations photochimiques les plus importantes est le WCB.

1.4.2.4 Echanges entre la stratosphère et la troposphère

Etant donné le contenu en ozone de la basse stratosphère, les intrusions sèches jouent un rôle primordial sur le bilan d'ozone troposphérique. A travers une analyse trajectographique reposant sur 15 années de réanalyses ERA15 du Centre Européen de Prévisions Météorologiques à Moyen Terme, James et al. (2003b) ont montré que 95% des masses d'air présentes dans la troposphère à un instant donné sont passées dans la stratosphère dans l'année précédente. Dès lors on se rend compte qu'il n'est pas envisageable de fermer le bilan d'ozone troposphérique sans inclure un terme de transport depuis la stratosphère.

Etudes de cas

Le transport d'ozone stratosphérique vers la troposphère a été extensivement étudié depuis les premières études de Danielsen et Mohnen (1977). Plusieurs campagnes de mesure ont eu pour objectif de documenter les processus intervenant dans le transport depuis la basse stratosphère et leur efficacité en termes d'échange de masse entre la stratosphère et la troposphère. En utilisant des mesures LIDAR, Browell (1987), Ravetta et al. (1999), ou Kowol-Santen et Ancellet (2000) ont analysé le contenu en ozone des foliations de tropopause. Wirth et Egger (1999) ou Kowol-Santen et al. (2000) proposent des quantifications du flux de masse associé aux foliations de tropopause. Les gouttes froides conduisent aussi à la formation de DI, voir Langford et al. (1996), Ravetta et Ancellet (2000) ou Cooper et al. (2005).

Variabilité saisonnière

La connaissance de la variabilité saisonnière du flux d'ozone à travers la tropopause des moyennes latitudes nécessite de prendre en compte la variation des mécanismes de transport ainsi que le cycle saisonnier du contenu en ozone de la basse stratosphère.

D'après Chen (1995), le flux de masse à travers l'isentrope 330 K (où se situe la majorité de l'activité barocline des moyennes latitudes) est, à peu de chose près, constant toute l'année. Cependant, un certain nombre d'auteurs ont mis en évidence un cycle saisonnier. Appenzeller et al. (1996) montrent que le flux de masse à travers la tropopause est maximum à la fin du printemps et minimum en automne pour l'hémisphère Nord. Price et Vaughan (1992) ont montré que les gouttes froides se développent plus fréquemment en été dans l'hémisphère nord et que l'Europe occidentale était particulièrement exposée. A partir de l'étude de couches enrichies en ozone détectées lors de sondages par ballon, van Haver et al. (1996) suggèrent que la fréquence de foliations de tropopause (fronts et gouttes froides confondus) est maximale au printemps en Europe occidentale. A partir d'analyses lagrangiennes sur une année ou plusieurs années, Stohl (2001), James et al. (2003a) et Sprenger et Wernli (2003) insistent sur le rôle des intrusions profondes dans le transport irréversible d'ozone vers la troposphère car, d'après James et al. (2003a), 90% des masses d'air traversant la tropopause retournent vers la stratosphère dans les 6 h. Si Stohl (2001), James et al. (2003a) et Sprenger et Wernli (2003) s'accordent sur le fait que la fréquence d'intrusions profondes est maximale en hiver, Sprenger et Wernli (2003) montrent que, tout type d'intrusion stratosphérique confondus, le flux de masse descendant à la tropopause est maximal en été sur les continents, pendant les autres saisons sur l'Atlantique Nord et en hiver et au printemps sur la Méditerranée.

Toutefois, les travaux mentionnés ci-dessus n'incluent pas de quantification du flux d'ozone associé et ne permettent donc pas de conclure sur le bilan d'ozone troposphérique. Or le contenu en ozone de la basse stratosphère des moyennes latitudes présente un maximum au printemps. Ce qui a conduit Cooper et al. (2002a) à constater que le

transport d'ozone vers la troposphère est maximum à la fin du printemps et minimum en automne pour l'hémisphère Nord à travers une comparaison de mesures effectuées durant des saisons différentes lors du programme NARE. Olsen et al. (2002) vont dans le même sens en utilisant les mesures de colonne totale d'ozone.

Variabilité inter-annuelle

Jusqu'à présent, peu d'études se sont attachées à l'analyse des variations interannuelles du flux d'ozone à travers la tropopause. A partir des données ERA15, James et al. (2003a) n'ont pas identifié de tendance nette. Ils rapportent toutefois une corrélation avec l'indice de l'Oscillation Nord-Atlantique (NAO), représentatif de l'activité barocline sur l'Atlantique Nord (Hurrell et al., 2003).

1.4.2.5 Echanges entre la couche-limite et la troposphère

A l'échelle synoptique, la plus grande partie de l'export de masse d'air depuis la couche-limite a lieu à travers les WCB. Eckhardt et al. (2004) ont mené une analyse climatologique de ce type de circulations à partir de modélisations lagrangiennes dans le cadre du programme CARLOTTA (Climatology of Ascending Airstreams and their Relation to the Long Range Transport of Trace Substances in the Atmosphere). Ils montrent que les WCB sont beaucoup plus fréquents en hiver qu'en été et que, en ce qui concerne l'Atlantique Nord, ces courants prennent en général leur origine au large de la côte est américaine. Par ailleurs, les mêmes auteurs montrent que la fréquence de WCB est bien corrélée avec l'indice de NAO, ce qui est analysé plus en détail par Eckhardt et al. (2003) et Creilson et al. (2003).

Cependant, les signatures photochimiques des WCB et CCB dépendent de la zone géographique où ils prennent leur origine, voir Berkowitz et al. (1996), Kowol-Santen et al. (2001), Trickl et al. (2003), ou Stohl et al. (2003) et Huntrieser et al. (2005) qui proposent des analyses des mesures aéroportées de la campagne CONTRACE (Convective Transport of Trace Gases into the Middle and Upper Troposphere over Europe). En prenant en compte les émissions de surface, Stohl et al. (2002a), montrent que ce type de circulation est en partie responsable du fait que près de la moitié des polluants détectés au dessus de l'Europe provient de l'Amérique du Nord.

1.4.2.6 Questions scientifiques actuelles

Le modèle conceptuel des signatures physico-chimiques des circulations associées aux systèmes dépressionnaires des moyennes latitudes présenté ici est à présent bien admis. Les principales incertitudes persistantes concernent l'évolution future des masses d'air détectées dans les systèmes dépressionnaires, c'est-à-dire leur transformation photochimique et leur mélange avec l'air environnant.

1.4.3 Transport à longue distance de polluants

L'ensemble des processus de couplage entre la couche-limite et la troposphère libre décrits dans les sections 1.4.1 et 1.4.2 contribuent au transport à longue distance de polluants. Qu'il s'agisse de processus synoptiques ou sub-synoptiques, ces mécanismes exportent des gaz traces vers la troposphère libre, où ils pourront être transportés sur de grandes distances : d'un continent à l'autre, vers les pôles, etc . . .

Mis à part les études de processus déjà citées, le transport à longue distance de polluants peut être documenté avec des modèles de chimie-transport (CTM). Les processus

mis en jeu ne peuvent pas être identifiés avec ce type de modèle mais il reste possible d'analyser les relations source-récepteur en étiquetant les masses d'air.

Ainsi, Duncan et Bey (2004) confirment les résultats de Stohl et al. (2002a) mentionnés plus haut (section 1.4.1.3) au sujet de l'export de pollution européenne vers l'Arctique.

Wild et Akimoto (2001) montrent que l'Europe est une des zones les plus exposées aux émissions distantes du fait de la relative proximité du continent américain et des fortes émissions de polluants qui y ont lieu. Li et al. (2002) vont dans le même sens et affirment que 20% des dépassements des maxima d'ozone de surface fixés par la Communauté Européenne n'auraient pas eu lieu sans émissions américaines. Le fait que le continent européen soit particulièrement exposé est confirmé par Stohl et al. (2002a). A travers une analyse lagrangienne, ceux-ci montrent qu'à l'échelle du globe on trouve le bassin méditerranéen parmi les zones les plus sensibles aux émissions distantes de polluants. Ceci a aussi été confirmé par Traub et al. (2003) et Lelieveld et al. (2002) dans le cadre du programme MINOS (Mediterranean Intensive Oxydant Study).

Enfin, la variabilité saisonnière de l'influence des émissions américaines sur l'Europe est analysée par Auvray et Bey (2005) qui trouvent un maximum au printemps et en été à cause d'une production photochimique renforcée. La faible fréquence des WCB pendant ces saisons (Eckhardt et al., 2004) suggère que ces masses d'air ont été exportées de la couche-limite par des circulations locales puis transportées par les vents dominants.

1.4.4 Stratification d'ozone dans la troposphère

L'impact des processus de transport sur le bilan d'ozone troposphérique peut être évalué par une approche alternative aux modèles numériques (lagrangiens ou eulériens). Nous avons vu que les mécanismes de transport présentés ici conduisent en général à la formation de couches dont la signature physico-chimique diffère des niveaux de fond troposphériques. Celles-ci peuvent donc être considérées comme des estimateurs des processus de transport afin d'évaluer leur impact sur le bilan d'ozone.

L'existence de couches dans la troposphère a été rapporté initialement par Danielsen (1959), des programmes de mesures récents ont conduit Newell et al. (1999) à parler du caractère universel et permanent de ces couches. Le premier de ces programmes est Pacific Exploratory Mission (PEM, Hoell et al., 1996), conduit en plusieurs phases entre 1991 et 1999 sur l'Océan Pacifique. L'expérience consistait à effectuer des mesures aéroportées de O_3 , CO , CH_4 et H_2O et, dans quelques cas, des mesures LIDAR d'ozone et d'aérosol pour documenter la variabilité géographique et saisonnière de la stratification troposphérique. L'extension des conclusions climatologiques au continent européen qui sera étudiée dans la suite de ce manuscrit n'est pas envisageable. Cependant une partie des résultats collectés corroborent ceux cités précédemment (mesures de fortes concentrations d'ozone associées aux intrusions stratosphériques et autour de systèmes convectifs actifs sur des zones polluées, etc ...). Parmi les études les plus proches de notre problématique dans le cadre du programme PEM, on peut citer Newell et al. (1996), Browell et al. (1996), Wu et al. (1997), Stoller et al. (1999), Browell et al. (2001) et Thouret et al. (2001).

Le second programme de mesure est MOZAIC (Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus in Service Aircraft, Marengo et al., 1998). Contrairement à PEM, ce programme a une couverture mondiale, ce qui permet d'établir une climatologie plus complète. Cependant, entre 1994 et 2001 seuls O_3 et H_2O étaient mesurés. Depuis lors, des capteurs de CO et NO_y ont été installés mais à ce jour l'exploitation de cette base de données pour des analyses climatologiques reste limitée. Le fait que seuls O_3 et H_2O soient disponibles interdit de conduire des analyses de provenance des masses d'air telles

que celles du programme PEM, où les mesures de CO et CH₄ permettaient de déduire l'origine stratosphérique ou «couche-limite». Toutefois, Thouret et al. (2000) proposent une analyse climatologique des distributions de couches en fonction de la zone géographique, de la saison et de l'altitude et discutent leurs propriétés physico-chimiques. Nous verrons dans le chapitre 3 comment l'analyse des propriétés géophysiques de ces couches troposphériques peut nous permettre de conclure sur la variabilité saisonnière, géographique et inter-annuelle des processus de transport et leur impact sur le bilan d'ozone troposphérique.

1.4.5 Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse

Nous reviendrons à maintes reprises sur l'impact des processus de transport sur le bilan d'ozone troposphérique au cours de ce manuscrit. Le spectre des mécanismes entrant en jeu dans le transport d'ozone vers la troposphère libre est très large, depuis l'érosion non advective au sommet de la couche-limite jusqu'au déferlement d'ondes baroclines. Nous avons vu ici qu'un certain nombre de questions restent ouvertes.

Dans le cadre de l'analyse de l'efficacité des processus de transport depuis la couche-limite en termes de transport d'ozone, nous conduirons une étude de cas de transport trans-frontières à partir des données collectées lors de la campagne ESCOMPTE (section 2.4.3). Une autre étude de cas sera dévolue à l'étude de l'impact des circulations frontales sur la variabilité d'ozone mesurée (section 2.4.2).

Cependant, pour effectuer une fermeture du bilan d'ozone troposphérique, il est nécessaire de ne plus considérer les mécanismes de manière isolée mais de tenter d'évaluer leur contribution à l'échelle climatologique. Cet aspect sera traité dans le troisième chapitre où, comme dans les travaux cités dans la section 1.4.4, nous conduirons une analyse des couches enrichies en ozone pour évaluer l'impact respectif du transport depuis la couche-limite et depuis la stratosphère. L'approche développée nous permettra de conclure directement sur la variabilité des processus de transport à partir des profils d'ozone collectés depuis une trentaine d'années.

1.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les processus de production photochimique, de mélange et de transport à prendre en compte pour tenter une fermeture du bilan local d'ozone troposphérique.

Comme nous l'avons souligné dans les sections «Mise en perspective dans le cadre du travail de thèse» (1.2.6, 1.3.3, et 1.4.5), nous serons amenés à revenir sur chacun de ces trois types de mécanismes dans la suite du manuscrit. Cependant, nous insisterons particulièrement sur l'impact des processus de transport depuis la couche-limite.

L'influence des circulations associées aux systèmes frontaux des moyennes latitudes sera discutée dans le chapitre 2. Nous verrons alors que l'ensemble des anomalies d'ozone observées dans la basse troposphère pendant une période de 48h dans le cadre de la campagne ESCOMPTE (période d'observation intensive 2a) sont induites par ce type de circulations.

Nous avons vu que les circulations locales (brises de mer, orographiques, et systèmes convectifs) ventilent efficacement la couche-limite et sont donc susceptibles d'exporter des masses d'air polluées vers la troposphère libre. Nous reviendrons sur l'importance de ces circulations de méso-échelle dans ce même chapitre 2 où nous montrerons comment

celles-ci régissent la variabilité d’ozone troposphérique pendant la période d’observation intensive 2b de la campagne ESCOMPTE.

Enfin, nous avons insisté plus haut sur la nécessité d’étudier l’impact respectif de ces processus à l’échelle climatologique pour conclure sur le bilan d’ozone troposphérique. En effet, ces processus présentent des échelles spatiales et temporelles très diverses. De plus, leur impact sur le bilan d’ozone est modulé par les concentrations d’ozone associées à chaque type de mécanisme de transport (très élevées pour les intrusions stratosphérique et variables pour les masses d’air venant de la couche-limite). Enfin, la variabilité du mélange turbulent et de la production photochimique dans la troposphère libre affecte l’efficacité des processus de transport. L’analyse de l’impact de chaque type de mécanisme de transport sur le bilan d’ozone troposphérique sera donc évaluée à travers une étude climatologique des distributions de couches enrichies en ozone observées dans l’atmosphère. Nous présenterons ainsi dans le chapitre 3 un algorithme reposant sur des outils statistiques multivariées permettant d’évaluer l’impact des processus de transport vertical sur le bilan d’ozone troposphérique.

Chapitre 2

Mise en évidence des processus de transport : campagne ESCOMPTE

2.1 Introduction

Ce chapitre synthétise le travail effectué sur l'étude des processus de transport vertical jouant un rôle sur la variabilité d'ozone troposphérique mesurée pendant la campagne ESCOMPTE (Berre-Marseille, juin-juillet 2001). Nous avons en particulier tiré avantage des nombreuses mesures LIDAR disponibles. Le potentiel de ce type d'outils pour documenter la variabilité d'ozone troposphérique est apparu dans les années 1980. Alors que les mesures étaient limitées à l'échantillonnage in situ (sondages par ballon ou avions instrumentés), les LIDARs ont permis d'accéder à des observations présentant une continuité spatio-temporelle bien supérieure. Les premières études avaient trait à l'influence du transport depuis la région de la tropopause en suivant le travail de Pelon et Mégie (1982) et Browell et al. (1983) qui démontrèrent la faisabilité de l'observation d'intrusions d'ozone stratosphérique dans la troposphère à partir de mesures LIDAR DIAL (voir Browell, 1987; Ancellet et al., 1994; Langford et al., 1996; Ravetta et al., 1999). Nous verrons ici que ce type d'outils peut aussi contribuer à l'étude du transport vertical depuis la couche limite, comme l'ont fait Browell et al. (1996) ou Stohl et Trickl (1999).

La campagne ESCOMPTE avait pour objectif de construire une base de données destinée à contraindre les modèles de qualité de l'air dans la couche-limite. Mais du fait de l'interaction entre la couche-limite et la troposphère libre (Zhang et Rao, 1999; Cousin et al., 2005), il est nécessaire de prendre en compte le transport troposphérique pour comprendre la variabilité dans la couche-limite. C'est pourquoi un réseau d'observations d'ozone troposphérique a été mis en place lors de la campagne. La qualité et la densité spatio-temporelle des mesures d'ozone effectuées lors de cette campagne ainsi que les propriétés du site de mesure rendent ce jeu de données particulièrement approprié pour étudier l'impact des processus de transport sur la variabilité d'ozone troposphérique.

L'objectif que nous nous sommes fixé consiste à évaluer la contribution des processus de transport à la variabilité d'ozone troposphérique mesurée par LIDAR pendant cette campagne. Il s'agira donc dans un premier temps d'identifier les mécanismes de transport et, le cas échéant, de proposer une quantification de l'impact respectif du transport et de la transformation photochimique si celle-ci devient importante.

Les caractéristiques générales de la campagne ESCOMPTE sont résumées dans la section 2.2. Les mesures utilisées dans cette étude sont présentées dans la section 2.3. L'analyse dynamique des processus de transport vertical entrant en jeu est discutée dans la section 2.4 et une évaluation de la part respective du transport et de la transformation

photochimique est proposée dans la section 2.5.

2.2 La campagne ESCOMPTE

2.2.1 Problématique scientifique

La campagne ESCOMPTE (Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution Atmosphérique et de Transport d'Emissions, Cros et al., 2004) a été conçue dans le but d'établir une base de données détaillée des émissions de polluants primaires et de la composition et de la dynamique de l'atmosphère lors d'épisodes de pollution. Les données collectées lors de cette campagne devaient permettre de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Comment prendre en compte les émissions urbaines dans les modèles numériques régionaux et globaux ?
- Quelles stratégies faut-il mettre en place pour lutter efficacement contre les épisodes de pollution particulaire et photo-oxydante ?
- Peut-on envisager une prévision opérationnelle des épisodes de pollution ?
- Quel est le rôle respectif du transport et de la transformation photochimique sur la formation d'épisodes de pollution ?
- Quelle est la contribution de la pollution locale et du transport à longue distance sur les concentrations mesurées sur site ?

Notre travail s'insère donc pleinement dans les deux derniers points.

2.2.2 Caractéristiques du site et de la période d'observation

Parmi les sites potentiels, Berre-Marseille (voir figure 2.1) est apparu comme le plus satisfaisant à cause de la fréquence des épisodes de pollution et de la variabilité des forçages dynamiques. La période juin-juillet a été choisie pour des raisons similaires (occurrence des épisodes de pollution et des circulations thermiques locales).

Emissions de polluants primaires

Ce site est particulièrement riche en termes d'émissions de polluants primaires. Il est ainsi constitué de deux principaux bassins d'émissions anthropiques :

- celui de Marseille, agglomération de plus d'un million d'habitants entourée de chaînons montagneux : la chaîne de l'Etoile (670 m) et la montagne Sainte Victoire (1000 m) au nord, le massif de la Sainte Baume (1000 m) à l'est et les monts Carpiagne (647 m) et Puget (564 m) au sud.
- celui de Fos-Berre, région industrielle avec un environnement naturel et rural important. Il est situé autour de l'étang de Berre à 15 km au nord-ouest de Marseille dont il est séparé par les collines de l'Estaque (300 m). Ce bassin s'ouvre sur la mer au sud-ouest et sur la plaine du Crau au nord-ouest.

Dans l'arrière-pays, la végétation contribue fortement aux émissions de composés organiques volatils biogéniques.

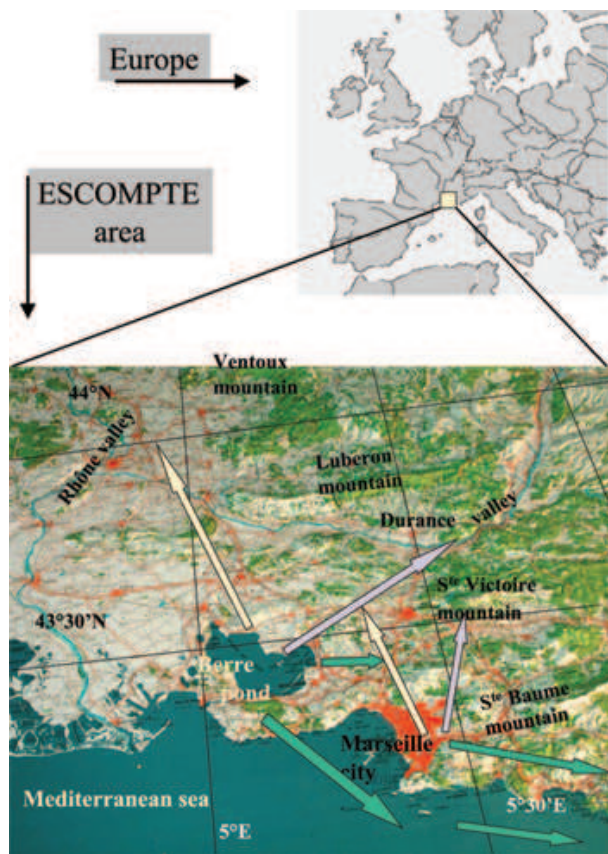


FIG. 2.1 – Carte de la zone ESCOMPTE avec les principaux forçages dynamiques locaux. Flèches vertes : brises de mer associées à un mistral faible ; flèches bleues : brise de mer seules ; flèche jaune : flux de sud. D'après Cros et al. (2004).

Forçages dynamiques

Les bassins d'émissions mentionnés ci-dessus sont entourés de reliefs modérés et voisins de zone côtières (mer Méditerranée et étang de Berre). Compte tenu de l'ensoleillement important en été, on pourra donc y observer des circulations thermiques. Les brises de mer et lacustres sont dirigées vers le nord et le nord-est respectivement (flèches mauves sur la figure 2.1), ou vers l'est en cas de conflit avec le Mistral (flèches vertes). Des circulations orographiques peuvent aussi s'installer dans les massifs des Alpilles et du Lubéron ou dans les vallées de la Durance et du Rhône.

Concernant les forçages dynamiques de moyenne échelle, le plus important est le Mistral, flux de nord descendant la vallée du Rhône lorsqu'un thalweg ou une goutte froide est actif sur les Balkans.

Un important travail d'analyse a été effectué pour comprendre les circulations observées lors de la campagne. Parmi les études sur la brise de mer, on peut citer Puygrenier et al. (2005) qui discutent la complexité de leur structure spatio-temporelle. Celle-ci est aussi analysée par Bastin et al. (2005b) qui présentent un cas d'interaction de la brise avec le Mistral et Bastin et al. (2005a) qui discutent l'impact du couplage avec les circulations orographiques.

2.2.3 Mesures effectuées

Un important dispositif d'observation a été déployé lors de cette campagne pour documenter les processus cités ci-dessus. Certains instruments étaient opérés en continu alors que d'autres n'étaient activés que pendant les périodes d'observations intensives (POI). Six avions de recherche instrumentés ont effectué 125 vols pour un total de 300 h. Tous étaient équipés de moyens de mesure physico-chimiques in situ et l'un d'entre eux emportait un LIDAR doppler pour la mesure du vent. Des ballons captifs, ascendants et à

volume constant ont aussi contribué aux mesures in situ en altitude.

Parmi les instruments de télédétection mis en oeuvre, on trouve :

- Vent : plusieurs RADARs (Ultra High Frequency , UHF et Very High Frequency, VHF), des SODARs, et deux LIDARs (l'un basé au sol et l'autre aéroporté).
- Température virtuelle : un RASS (Radio Acoustic Sounding System).
- Ozone et aérosols : deux mini-LIDARs (pour les basses couches) et deux LIDARs troposphériques, tous étant basés au sol.

Le réseau opérationnel de surveillance de la pollution en surface (55 stations) a été étoffé lors de la campagne par 20 stations supplémentaires dont 2 étaient placées sur des bateaux commerciaux.

2.3 Mesures d'ozone troposphérique

Dans le cadre de l'étude de la variabilité spatio-temporelle d'ozone troposphérique les outils les plus appropriés sont les LIDARs et les mesures aéroportées in situ. Le second type d'approche permet d'avoir une bonne couverture spatiale pendant une période de temps limitée. A partir des mesures aéroportées, il est possible (par exemple par krigeage) de reproduire un champ d'ozone, comme le font Kalthoff et al. (2005) dans la partie supérieure de la couche-limite. Notre optique étant de documenter un panel de processus de transport le plus vaste possible, nous avons privilégié les profileurs fixes qui permettent, à travers une couverture temporelle plus complète, d'échantillonner des masses d'air diverses.

A cause de leur portée, nettement supérieure à celle des mini-LIDARs destinés aux mesures dans la couche-limite, les profileurs que nous avons retenus dans le cadre de cette thèse sont : le LIDAR ALTO du Service d'Aéronomie et celui de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

2.3.1 Dispositifs expérimentaux des LIDARs ozone

Le principe de fonctionnement d'un LIDAR DIAL est présenté dans l'annexe A. Le LIDAR ALTO (Airborne Lidar for Tropospheric Ozone) était basé à Aix-les-Milles (5.48 E, 43.58 N, 110 m asl), le dispositif expérimental est décrit en détail par Ancellet et Ravetta (1998). Brièvement, on peut dire que ce LIDAR fonctionne à partir d'une source laser unique Nd :YAG à 1064 nm doublée deux fois en fréquence par des cristaux thermostatés (Papayannis et al., 1993). Le rayonnement à 266 nm est ensuite diffusé dans une cuve à effet Raman contenant du deutérium, ce qui permet d'obtenir trois longueurs d'onde : 266 nm, 289 nm et 316 nm (les deux dernières correspondant aux premières raies Stokes). Ces trois longueurs d'onde sont ensuite émises vers l'atmosphère simultanément et de manière impulsionnelle à une fréquence de 20 Hz. Un télescope colocalisé avec le faisceau émis permet de mesurer le signal rétrodiffusé qui est ensuite converti en signal électrique par six photomultiplicateurs (deux par longueur d'onde : l'un à fort gain et l'autre à faible gain). L'analyse comparée du signal rétrodiffusé à chaque longueur d'onde permet enfin de reconstruire le profil d'ozone. La paire 266-289 nm est particulièrement adaptée pour des mesures à courte distance (entre 500 m et 1500 m) et la paire 289-316 nm permet d'effectuer des mesures jusqu'à 4 à 5 km. Le signal est filtré sur 300 m dans les basses couches et sur 1 km en altitude; il est aussi moyenné sur 10 minutes pour optimiser le rapport signal sur bruit. La précision de la mesure d'ozone est de l'ordre de 10 %.

La mesure du signal rétrodiffusé à 316 nm permet d'évaluer la rétrodiffusion induite par les aérosols. Les concentrations d'ozone mesurées par la technique DIAL sont biaisées en présence d'un contenu important en aérosols. C'est pourquoi une correction additionnelle est effectuée. Au dessus d'un certain seuil, l'incertitude est telle que les mesures d'ozone sont écartées. Cette correction est présentée par Ancellet et Ravetta (2005a).

L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a aussi opéré un LIDAR troposphérique basé à Saint Chamas (35 km à l'ouest d'Aix-les-Milles, 5.04 E, 43.32 N, 210 m asl), voir Simeonov et al. (2004). Il s'agit aussi d'un LIDAR DIAL basé sur une source laser Nd :YAG. Par contre l'émission Raman est effectuée dans une cuve de diazote, de telle sorte que les deux premières Stokes obtenues par émission Raman à partir du signal à 266 nm sont 284 nm et 303 nm. Ici, les mesures d'ozone ne sont pas corrigées en présence d'aérosols.

2.3.2 Validation des mesures ALTO

Le LIDAR ALTO a été opéré pendant les POI de la campagne ESCOMPTE : entre le 4 et le 7 juin, le 14 et le 15 juin, entre le 19 et le 26 juin et les 6, 8, 10 et 12 juillet. Les jeux de données les plus complets sont analysés et validés par rapport à d'autres instruments par Ancellet et Ravetta (2005a). A proximité d'Aix-les-Milles, des profils d'ozone ont été mesurés par un appareil Ultra Léger Motorisé (ULM, voir Junkermann, 2005) et des sondes ECC (Electrochemical Concentration Cell, Komhyr, 1969). Un problème de collocalisation des instruments se pose lors de la comparaison avec les mesures LIDAR lorsqu'on s'intéresse à de petites structures. L'ULM a effectué des vols à proximité du LIDAR mais les ballons ont tendance à dériver lors de leur ascension. Ce problème est encore plus marqué pour la comparaison avec les avions.

La cohérence avec 13 profils mesurés par l'ULM est très bonne, les interférences avec des couches chargées en aérosols induisent des différences qui restent de l'ordre des incertitudes connues des instruments. Dans certains cas, les différences sont liées à l'éloignement de l'ULM. Dans un cas (le 7 juin), un écart important est rapporté alors que l'ULM est à proximité du LIDAR, cette différence est attribuée à la présence d'une couche d'ozone de très faible extension spatiale comme le suggère la variabilité temporelle mesurée par LIDAR.

Les données collectées par 5 ballons ascendants équipés de sondes ECC vont dans le même sens, les différences restent dans le domaine de validité des instruments et ne sont observées qu'en présence d'aérosols où lorsque la sonde s'éloigne du LIDAR. Comme pour l'ULM, on observe aussi un écart entre les deux instruments dans le cas de couches de faible extension spatiale.

Ce problème de l'intercomparaison d'instruments quasi-colocalisés pour l'échantillonnage de petites couches d'ozone est analysé plus en détail à l'aide des mesures aéroportées dans un plan horizontal. Les données collectées à bord de 3 avions permettent de confirmer le fait que les différences mentionnées ci-dessus sont imputables à la présence de forts gradients horizontaux d'ozone.

Pour résumer, la comparaison des mesures du LIDAR ALTO par rapport à celles des sondes ECC et de l'ULM discutée par Ancellet et Ravetta (2005a) suggère que les différences observées ne sont pas liées à des problèmes instrumentaux mais plutôt à la forte variabilité spatio-temporelle de l'ozone dans la troposphère libre.

2.4 Processus de transport

Nous allons voir à présent comment les processus de transport régissent la variabilité d’ozone observée par LIDAR dans la basse troposphère pendant la campagne ESCOMPTE. Dans cette partie, nous présentons tout d’abord les modèles dynamiques utilisés en insistant sur leurs forces et leurs faiblesses respectives. Dans un deuxième temps nous procéderons à des études de cas à partir des données collectées pendant la campagne ESCOMPTE qui nous conduiront à discuter l’influence des processus de transport d’échelle synoptique (section 2.4.2) et régionale (2.4.3) sur la variabilité d’ozone mesurée lors des POI 2a et 2b.

2.4.1 Outils d’analyse

On distingue deux familles d’outils numériques permettant de modéliser la dynamique des écoulements atmosphériques : eulériens ou lagrangiens. La distinction tient au fait que pour les premiers l’espace est discrétisé alors que dans les approches lagrangiennes on suit des parcelles où qu’elles se trouvent. On privilégiera donc un modèle eulérien pour étudier la structure tridimensionnelle d’un écoulement et un modèle lagrangien pour suivre le déplacement de parcelles d’air. Par ailleurs, les outils lagrangiens ont l’avantage par rapport aux modèles eulériens de s’affranchir des problèmes de diffusion numérique. Les parcelles d’air advectées dans un modèle eulérien, sont transportées dans un espace discrétisé, elles sont donc instantanément mélangées au sein des mailles de la grille, ce qui induit une perte significative d’information. Au contraire, en suivant la position exacte de chaque parcelle d’air, un modèle lagrangien a, en théorie, une résolution infinitésimale. Ces deux types d’approches ont été utilisées conjointement dans ce travail, nous présentons ici les principales caractéristiques de Meso-NH (modèle eulérien) et de FLEXPART (lagrangien).

2.4.1.1 Trajectographie de masse d’air : FLEXPART

Introduction sur les modèles trajectographiques

La trajectographie de masse d’air est couramment utilisée dans les études de transport de gaz traces dans l’atmosphère. Jaffe et al. (2003) proposent une analyse du transport au dessus de l’Océan Pacifique à partir de rétro-trajectoires cinématiques. Cependant, la représentativité de trajectoires isolées pour documenter un volume fini d’air soumis à des phénomènes de mélange est limitée. Pour analyser la dynamique d’une dépression de moyenne latitude, Wernli et Davies (1997) proposent de simuler la dispersion d’un grand nombre de trajectoires puis de les regrouper par similarité, on parlera alors d’ensembles de trajectoires cohérentes. Pour une revue complète des approches trajectographiques existantes et leur fiabilité, on peut se référer à Stohl (1998).

Le modèle FLEXPART propose une alternative aux trajectoires cinématiques en modélisant la dispersion d’une grande quantité de parcelles d’air indépendantes ; en ce sens il s’agit d’un modèle lagrangien de dispersion de parcelles d’air. Le développement de FLEXPART est coordonné par Andreas Stohl (NILU, Norvège). Une description extensive du modèle et des paramétrisations utilisées est donnée dans Stohl et al. (1998), et Stohl et al. (2005).

Forçage dynamique

Dans l’utilisation qui est faite ici de FLEXPART, le modèle est contraint par les champs météorologiques du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme

(CEPMMT, voir ECMWF, 1995). Dans ce chapitre, les champs utilisés correspondent aux analyses opérationnelles (T511L60). Les champs analysés fournis par le CEPMMT sont disponibles pour les échéances synoptiques 00, 06, 12 et 18TU. Afin d'obtenir une bonne résolution temporelle, les champs de vent sont entrelacés avec les prévisions effectuées aux échéances 03, 09, 15 et 21TU. En effet, Legras et al. (2005) montrent que la qualité des résultats est nettement améliorée en utilisant des champs de vents toutes les 3h. Cependant, si le vent est mieux résolu, la qualité des caractéristiques conservatives de l'écoulement est dégradée car les variables telles que la vorticité potentielle ou le contenu en eau risquent de présenter des discontinuités. Enfin, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introductif (section 1.3), l'utilisation d'analyses - où le jeu de données assimilées varie en fonction de l'échéance - induit une surestimation du mélange turbulent le long des trajectoires (voir Stohl et al., 2004).

Paramétrisations

A partir de ces champs de vent, FLEXPART modélise la dispersion d'un grand nombre de parcelles d'air (plusieurs milliers). A l'initialisation, ces parcelles sontensemencées dans un volume spatio-temporel. Elles sont ensuite advectées par l'écoulement moyen en subissant l'effet du mélange turbulent sous-maille. Dans la couche-limite, la paramétrisation de Hanna (1982) est utilisée, dans la stratosphère la diffusivité verticale est constante en suivant la formulation de Legras et al. (2003), et dans la troposphère la diffusivité horizontale est fixée à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les processus convectifs sont aussi paramétrés en suivant le schéma d'Emanuel et Zivkovic-Rothman (1999).

Diagnostiques

Plusieurs produits diagnostiques sont utilisés pour interpréter les simulations FLEXPART. Afin d'identifier la provenance d'une masse d'air, on peut suivre la proportion de parcelles d'air situées dans la stratosphère ou dans la couche-limite. Pour ce faire, un seuil de vorticité à 2 PVU est fixé pour définir l'altitude de la tropopause aux moyennes et hautes latitudes (en dessous de 20° de latitude on utilise la définition thermique de la tropopause). La hauteur de la couche-limite est calculée à partir d'un nombre de Richardson critique (Vogelezang et Holrslag, 1996).

Après avoir calculé la dispersion d'un grand nombre de parcelles d'air, un diagnostic plus synthétique est proposé en reconstruisant une trajectoire correspondant à la moyenne des positions des parcelles d'air. La cohérence du panache dépend de la distance quadratique moyenne entre les parcelles. Cependant une grande partie de l'information est perdue quand le panache est moyenné. Une alternative consiste à regrouper les parcelles voisines en plusieurs classes. Une classification par la méthode des centres mobiles (voir annexe B.3) est donc effectuée à chaque pas de temps pour connaître les principaux modes de variabilité du panache modélisé (Stohl et al., 2002b). Dans la suite du manuscrit, on désignera par pseudo-trajectoire l'ensemble de ces diagnostics.

Des illustrations de l'interprétation de ces pseudo-trajectoires sont proposées dans les sections 2.4.2.4 et 3.4.1.

Inconvénient des approches lagrangiennes

On distingue deux grands types d'approches numériques lagrangiennes suivant que le suivi des particules soit fait en-ligne (lors de la simulation météorologique) ou post-mortem (à partir des sorties du modèle). Dans l'analyse des mécanismes de transport responsable d'une variabilité observée dans l'atmosphère, on s'intéresse souvent à des rétro-trajectoires qui ne peuvent être calculées que post-mortem. Se pose alors le problème de l'utilisation

des champs de sortie du modèle et de leur interpolation spatiale et temporelle (Walmsley et Mailhot, 1983). Cette caractéristique (valable pour FLEXPART comme pour l'ensemble des modèles lagrangiens) peut poser problème dans le cas d'écoulements fortement instationnaires. Nous allons à présent voir comment la simulation eulérienne peut palier à cette difficulté.

2.4.1.2 Simulation méso-échelle : Meso-NH

Introduction

Les modèles eulériens méso-échelle permettent de reproduire, afin de les analyser, les mécanismes de transport d'échelle régionale à locale. L'analyse des processus méso-échelle régissant la variabilité de l'ozone troposphérique discutée dans ce chapitre repose en partie sur des simulations numériques à l'aide du modèle Meso-NH. Le choix de ce modèle est justifié entre autres par le fait qu'il intègre un module de transport semi-lagrangien de masses d'air qui permet un diagnostic fin des mécanismes de transport. L'objectif de cette section est de présenter les caractéristiques principales du modèle Meso-NH et d'apporter quelques précisions sur le module de transport semi-lagrangien.

Le modèle Meso-NH

Meso-NH est un modèle méso-échelle tridimensionnel non-hydrostatique développé conjointement par le Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse) et le Centre National de Recherche Météorologiques (CNRM, Météo-France, Toulouse). Une description complète du modèle est donnée dans Lafore et al. (1998), les informations les plus à jour sont disponibles sur le site internet de Meso-NH : <http://www.aero.obs-mip.fr/mesonh/doc.html>.

Le système d'équations est anélastique, ce qui permet une discrétisation temporelle explicite tout en filtrant la propagation des ondes acoustiques. Le modèle dynamique pour le calcul de la pression de manière non-hydrostatique repose sur la méthode du gradient conjugué résiduel avec 8 itérations et un pas de temps de 30 s. L'advection des quantités scalaires (particulièrement sensible pour l'analyse semi-lagrangienne) est faite au deuxième ordre avec un schéma centré spatialement et temporellement. Les processus turbulents sous-maille sont paramétrés par un modèle d'ordre 1.5 avec une équation prognostique pour l'énergie cinétique turbulente et une fermeture monodimensionnelle reposant sur la détermination d'une longueur caractéristique de mélange vertical d'après Bougeault et Lacarrère (1989).

Le schéma microphysique correspond à celui de Kessler (1969) avec 3 phases de l'eau : vapeur, vapeur nuageuse et précipitante. La convection sous-maille suit la paramétrisation basée sur les tendances des profils de température potentielle et de contenu en vapeur d'eau de Kain-Fritsch-Bechtold (Kain et Fritsch, 1993; Bechtold et al., 2001). Le modèle d'interaction sol-atmosphère est ISBA (Interactions between the Soil, Biosphere and Atmosphere Noilhan et Planton, 1989). Enfin le code radiatif est celui du CEPMMT qui tient compte du transfert radiatif dans les domaines infrarouge et visible en atmosphère claire et nuageuse (Morcrette, 1991).

Pour les simulations présentées ici, le domaine est centré sur le sud de la France avec 72x72 mailles horizontales de 30 km de large en projection Lambert-conforme (voir figure 2.2). La grille verticale suit la topographie d'après la formulation de Gal-Chen et Sommerville (1975) avec 48 niveaux entre 60 m et 19000 m asl, dont 10 en dessous d'un kilomètre d'altitude.

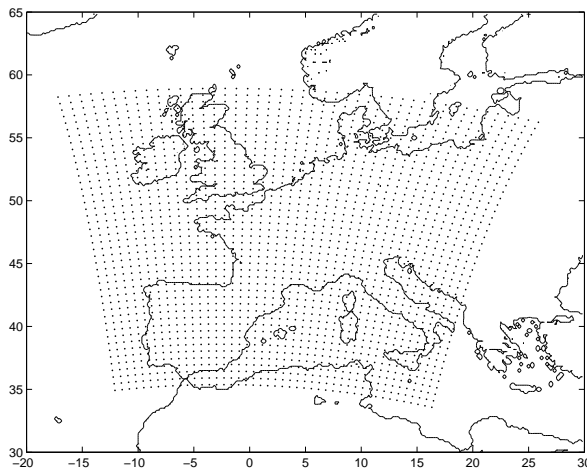


FIG. 2.2 – Domaine et résolution horizontale des simulations Meso-NH.

L'analyse semi-lagrangienne

Les inconvénients des approches lagrangiennes évoqués plus haut sont soulignés par Gheusi et Stein (2002) qui proposent une alternative développée pour le modèle Meso-NH. L'idée consiste à simuler le transport de parcelles d'air en ligne dans un modèle méso-échelle. En plus d'être advectées au pas de temps du modèle, les parcelles seront ainsi redistribuées par les processus sous-maille. La difficulté du choix de la zone d'ensemencement a priori (avant d'effectuer la simulation) est surmontée en initialisant les traceurs en chaque point de grille du domaine. Par ailleurs, ces traceurs doivent permettre la reconstruction post-mortem de rétro-trajectoires en tout point du domaine. Or, l'advection purement lagrangienne de parcelles d'air dans la simulation ne garanti pas l'existence de parcelles en tout point du domaine à la fin de la simulation (ce qui permettrait de reconstruire son trajet depuis l'initialisation). C'est pourquoi Gheusi et Stein (2002) se sont inspirés d'une méthode suggérée par Schär et Wernli (1993). Au lieu de calculer à chaque pas de temps la position des parcelles, il s'agit d'ajouter un champ modélisé dans la simulation eulérienne : les coordonnées initiales des parcelles d'air (c'est pourquoi on parle d'approche semi-lagrangienne). C'est-à-dire qu'à chaque pas de temps, et en tout point du domaine, on connaît la position initiale des parcelles d'air. Cette méthode permet donc de reconstruire post-mortem des rétro-trajectoires en un point quelconque du domaine modélisé.

Lors de la simulation, il est possible que deux particules d'origines différentes arrivent au même point, ce qui conduira au mélange des masses d'air. Lors de la reconstruction des rétro-trajectoires, le modèle en déduira que la parcelle vient d'un endroit situé à mi-distance des origines des deux parcelles d'air, ce qui pose problème si l'erreur associée n'est pas quantifiée. Toutefois, cette approximation a un impact limité sur l'utilisation qui est faite ici des traceurs semi-lagrangiens. En effet, la situation météorologique considérée est très anticyclonique et ne présente pas de processus de mélange de masse d'air d'origine très distinctes qui ne seraient pas bien résolus à l'échelle de la simulation (comme cela pourrait être le cas pour des processus frontaux ou fortement convectifs).

Le détail de la méthode et quelques illustrations sont présentées dans Gheusi et Stein (2002), et son implémentation spécifique dans le modèle Meso-NH est donnée dans le manuel de Gheusi et Stein (2005).

2.4.2 Transport synoptique : POI 2a

Nous avons vu dans le chapitre introductif (section 1.4.2) que les processus de transport d'échelle synoptique peuvent modifier la variabilité d'ozone dans la troposphère libre. Les

circulations subsidentes depuis la région de la tropopause importent de l’ozone d’origine stratosphérique, et les mouvements ascendants (courant d’advection chaude, ou WCB, et courant d’advection froide, ou CCB) créent des anomalies positives ou négatives d’ozone suivant la zone géographique où ils prennent leur origine.

Nous allons montrer dans cette section que ces processus sont à l’origine de la forte variabilité mesurée par LIDAR pendant la POI 2a de la campagne ESCOMPTE. Les données collectées sont présentées dans la section 2.4.2.1. Après avoir introduit la situation synoptique (section 2.4.2.2), nous montrerons comment l’utilisation conjointe d’outils numériques complémentaires peut nous aider à identifier les processus de transport responsables de la variabilité observée (sections 2.4.2.3 et 2.4.2.4).

2.4.2.1 Observations

Profileurs

Le rapport de rétrodiffusion par les aérosols (BR pour backscattering ratio) mesuré par le LIDAR ALTO est donné sur la figure 2.3. La concentration en aérosols est minimale pour un rapport de 1, ce qui est le cas au dessus de 1,5 km à 2,5 km. Notre objectif étant d’analyser la variabilité d’ozone dans la troposphère libre (moins chargée en aérosols que la couche-limite) nous nous intéresserons donc aux anomalies d’ozone mesurées au dessus de cette limite, les autres étant attribuées à des panaches de pollution locaux.

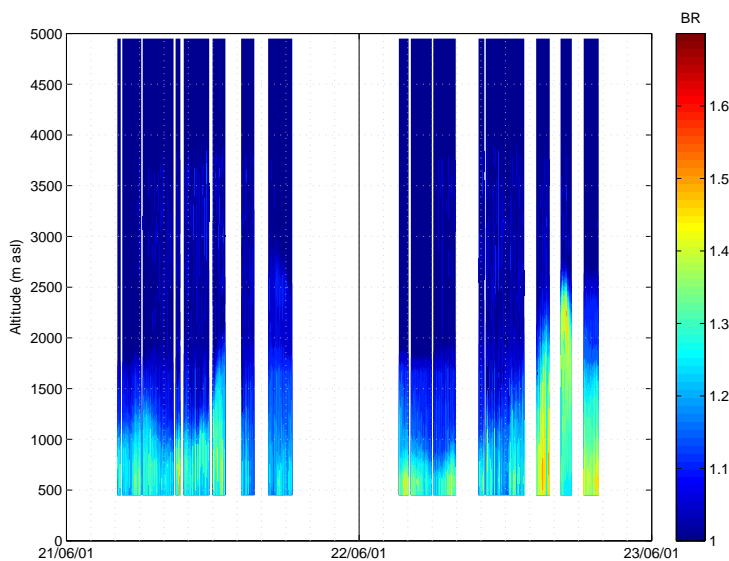
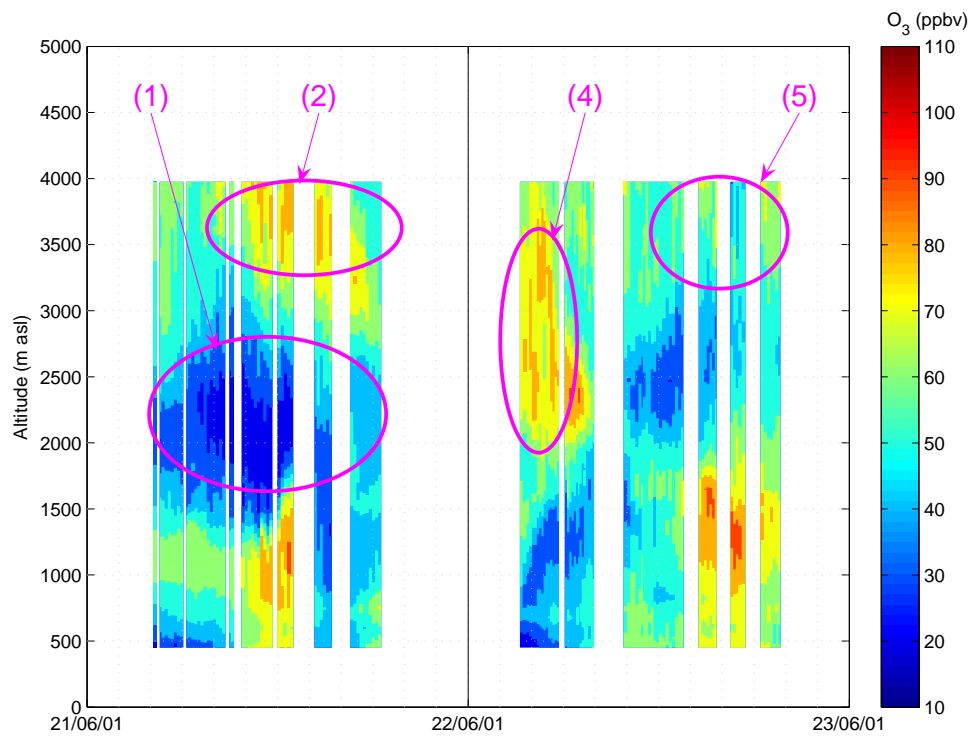


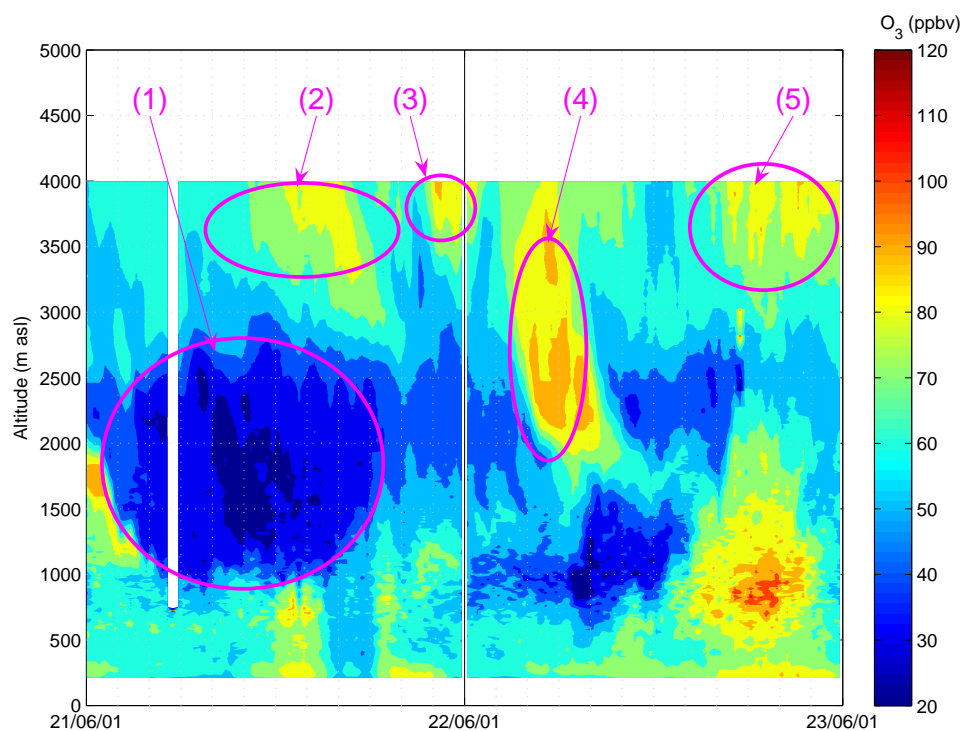
FIG. 2.3 – Mesures du rapport de rétrodiffusion (BR) par les aérosols par le LIDAR ALTO. La valeur BR=1 correspond aux faibles concentrations.

Les mesures collectées par les profileurs d’ozone troposphérique (ALTO et EPFL) les 21 et 22 juin 2001 sont présentées sur la figure 2.4. Dans la troposphère libre, certaines anomalies d’ozone présentent une extension spatio-temporelle suffisante pour être échantillonnée par les deux LIDARs, distants de 35 km. Dans cette section, nous nous intéressons uniquement à ces anomalies principales d’ozone.

Une couche nettement appauvrie en ozone a été mesurée le 21 entre 03TU et 16TU centrée sur 2000 m (couche (1) sur la figure 2.4). Trois couches présentant une anomalie positive d’ozone ont été détectées par les deux LIDARs. Une quatrième couche est observée dans la nuit du 21 au 22 juin par le LIDAR de l’EPFL alors que le LIDAR ALTO n’était pas en opération. Les structures enrichies en ozone que nous analyserons dans cette partie sont donc :



(a) LIDAR ALTO, basé à Aix-les-Milles.



(b) LIDAR EPFL, basé à Saint-Chamas.

FIG. 2.4 – Mesures d’ozone par LIDAR pendant la POI 2a de la campagne ESCOMPTE. L’échelle de couleur tient compte du décalage de +10 ppbv du LIDAR EPFL par rapport au LIDAR ALTO.

- (2) le 21 entre 10TU et 18TU centrée sur 3500 m (ALTO et EPFL)
- (3) entre le 21 à 22TU et le 22 à 02TU centrée sur 4000 m (EPFL)
- (4) le 22 entre 03TU et 09TU centrée sur 2500 m (ALTO et EPFL)
- (5) le 22 après 10TU centrée sur 4500 m (ALTO et EPFL)

D'un point de vue plus quantitatif, les deux instruments sont en décalage, la moyenne des concentrations d'ozone mesurées pendant la POI 2 par le LIDAR EPFL est supérieure de 10 ppbv à celle de l'instrument ALTO. Dans la partie 2.3, nous avons évoqué le problème de la sensibilité des mesures LIDAR DIAL aux aérosols. Contrairement à ALTO, l'algorithme de traitement des données EPFL ne tient pas compte de ces interférences. Ce qui explique la différence observée entre les deux instruments. Par la suite, nous privilégierons donc les données du LIDAR ALTO quand il s'agira de quantifier précisément les concentrations d'ozone (cf. section 2.5). Par ailleurs, nous avons choisi de tenir compte de ce décalage dans les échelles de couleur des figures 2.4 et 2.14.

Données complémentaires

Les seules mesures additionnelles effectuées dans la troposphère libre pendant la POI 2a au voisinage des profileurs d'ozone sont des radiosondages météorologiques (pression, température, humidité) effectués par le CNRM depuis la base d'Aix-les-Milles. Ces quantités peuvent donner une indication sur l'origine des masses d'air, les couches issues de la région de la tropopause étant en général plus sèches et plus stables que celles venant de la couche-limite. Dans le chapitre 3, nous reviendrons largement sur l'analyse des corrélations entre la provenance des couches enrichies en ozone et leur signature météorologique. L'humidité relative (RH) et la température potentielle (θ) ainsi que les profils d'ozone (ALTO et EPFL) et le rapport de rétrodiffusion par les aérosols sont présentés sur la figure 2.5.

Le sondage du 21 juin à 12TU est donné sur la figure 2.5a. La couche enrichie en ozone (2) correspond à une masse d'air stable et sèche (RH \approx 10%) alors que la couche (1) est plus humide. D'après les sondages des figures 2.5b, 2.5c et 2.5d, les couches (3), (4) et (5) sont associées à un faible contenu en vapeur d'eau et une zone de stabilité verticale renforcée. Ces caractéristiques physico-chimiques sont résumées sur la table 2.1.

	O ₃	RH	Stabilité	Mécanisme de transport
1	-	+	-	WCB (DS1)
2	+	-	+	Filament de PV (DA2)
3	+	-	+	WCB (DS3) puis subsidence depuis la tropopause
4	+	-	+	Filament de PV (DA2)
5	+	-	+	Subsidence depuis la tropopause (DA2)
6	+	-	+	Intrusion sèche (DA1)

TAB. 2.1 – Anomalies d'ozone mesurées par LIDAR pendant la POI 2a, leurs principales caractéristiques physico-chimiques, et les processus de transport associés discutés dans la section 2.4.2.3.

2.4.2.2 Situation Synoptique

Avant de procéder à une analyse trajectographique de la provenance des masses d'air échantillonnées par LIDAR durant la POI 2a, nous présentons ici les circulations synoptiques qui jouent un rôle sur la stratification en ozone observée.

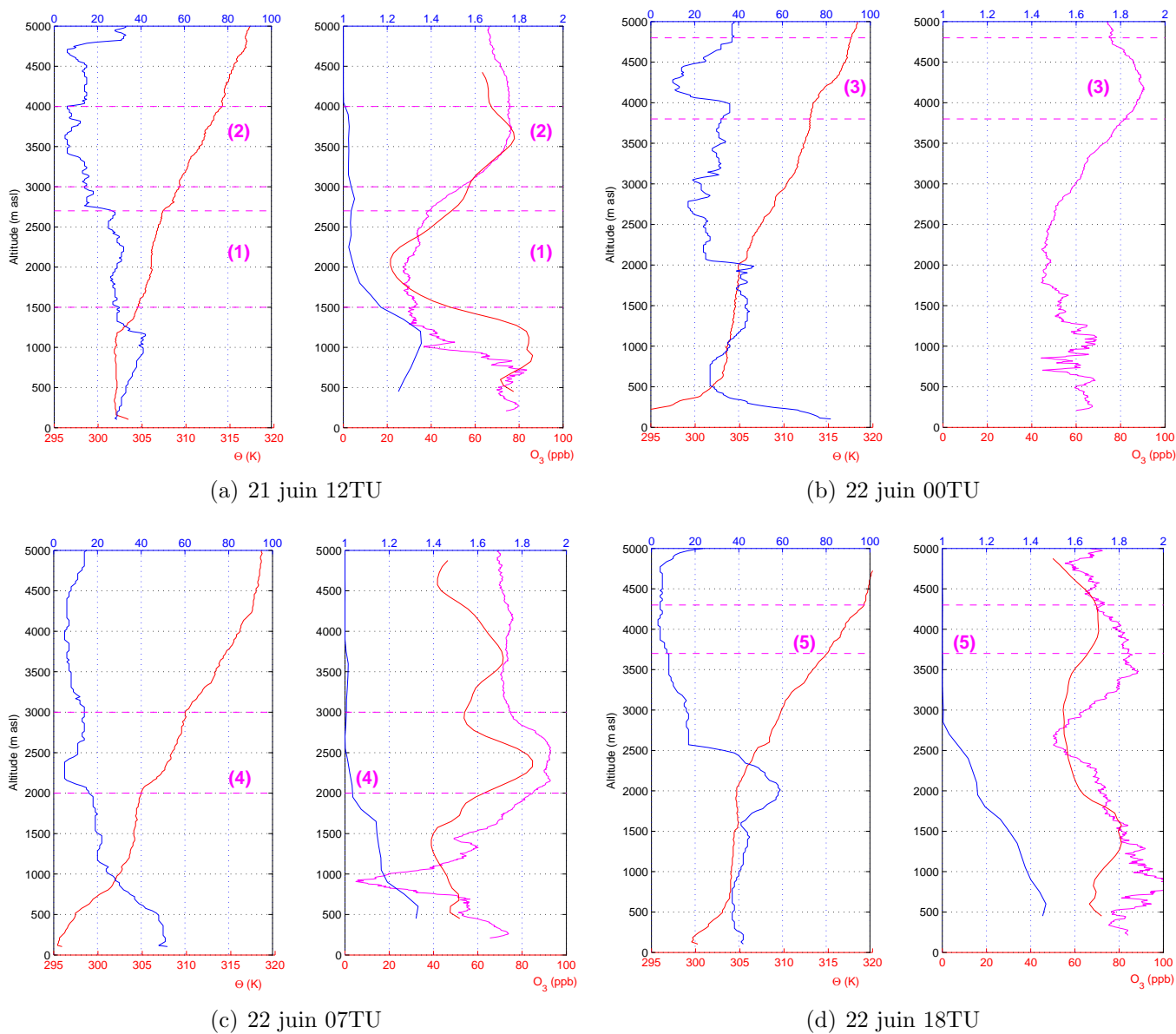


FIG. 2.5 – Profils verticaux mesurés pendant la POI 2a. Pour chaque sondage, on donne à gauche : l’humidité relative (bleu) et la température potentielle (rouge), et à droite : les profils d’ozone EPFL (magenta), ALTO (rouge), et le rapport de rétrodiffusion des aérosols d’après ALTO (bleu).

Les courants ascendants (WCB, CCB) ventilent des masses d'air depuis la couche-limite vers la TL. Trois WCB ont joué un rôle sur la stratification en ozone observée sur le site d'ESCOMPTE. Ces WCB prennent leur origine dans le secteur chaud de trois dépressions de surface (DS) actives sur l'Océan Atlantique Nord. La pression au niveau de la mer d'après les analyses du Deutsche Wetterdienst entre le 16 et le 20 juin 2001 est présentée sur la figure 2.6. La première dépression (DS1) est centrée sur (40 W, 50 N) le 16 juin à 00TU et se déplace vers le nord-est pour arriver à (10 W, 60 N) le 19 à 00TU. Dans le sillage de DS1, une seconde dépression (DS2) se creuse très rapidement à partir du 19 sur les Açores (25 W, 42 N) en interagissant avec la dépression d'altitude DA2 (voir paragraphe suivant). Enfin un troisième système entre en jeu (DS3), il apparaît sur ces cartes à partir du 18 à 00TU centré sur (60 W, 50 N).

La vorticité potentielle (PV) sur la surface isentrope 320 K pour les échéances des 19, 20 et 21 juin à 12TU est pr sent e sur la figure 2.7. Le 19, un profond thalweg est présent le long d'un axe Suisse-Norvège (not e DA1 par la suite pour dépression d'altitude 1). Les jours suivants, cette dépression d'altitude se déplace vers l'est en se comblant alors que sa partie la plus méridionale s'isole et se transforme en goutte froide sur la Sicile. L'intrusion sèche sur le flan ouest de cette dépression d'altitude est bien visible sur l'image Meteosat du 18 juin 2001 à 1130TU (figure 2.8). Une seconde dépression d'altitude (DA2) intervient, il s'agit de la goutte froide centr e sur (35 W, 40 N) le 19 juin à 12TU qui se déplace lentement vers l'ouest. Initialement cette goutte froide est associ e au thalweg situé sur le méridien 15 W le 19   12TU. Toutefois, du fait de son déplacement relativement lent, cette goutte froide fini par interagir avec un troisième thalweg (DA3) le 21   12TU (voir figure 2.7c).

2.4.2.3 Analyses trajectographique

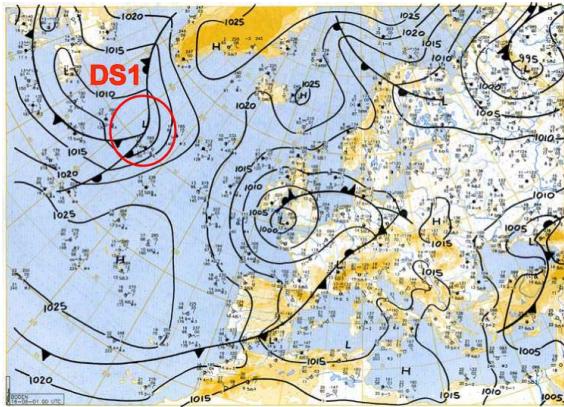
Trajectographie à grande échelle : modèle FLEXPART

Pour identifier les processus de transport vertical impliqués dans la stratification en ozone observ e pendant la POI 2a, nous avons conduit une analyse lagrangienne à l'aide du modèle FLEXPART (cf. section 2.4.1). Des pseudo-trajectoires sont reconstruites à partir de la dispersion de 250 parcelles ensemenc es toutes les heures et tous les 250 m entre la surface et 5000 m asl dans des boîtes de 250 m de haut, d'un degré de coté en latitude et en longitude centr es sur Aix-les-Milles. Le site de mesure LIDAR ALTO est préféré à celui de l'EPFL à cause de l'écart de concentrations d'ozone discuté plus haut (section 2.4.2.1). La dispersion des parcelles est calcul e en arrière pendant 7 jours.

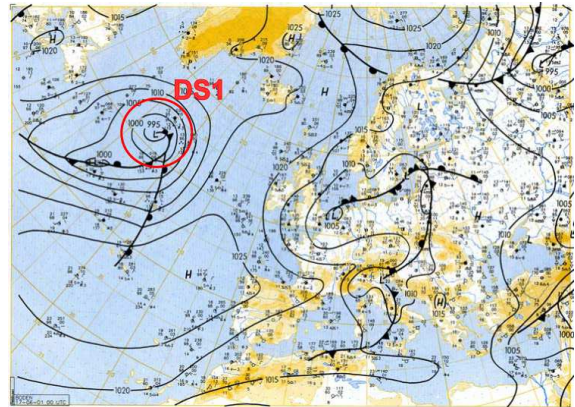
L'analyse des trajectoires individuelles permet d'identifier les processus de transport subis par les masses d'air avant d'arriver sur le site d'ESCOMPTE. Pour des raisons de clarté, nous ne reprenons pas ici cette analyse. Une vision plus synthétique est propos e sur les figures 2.9 et 2.10 où nous représentons les principaux mouvements verticaux suivis par chaque masse d'air arrivant à différents niveaux d'altitude le 21 et le 22 juin à Aix-les-Milles. On reconstruit ainsi une visualisation temps/altitude comparable aux observations LIDAR.

Circulations ascendantes

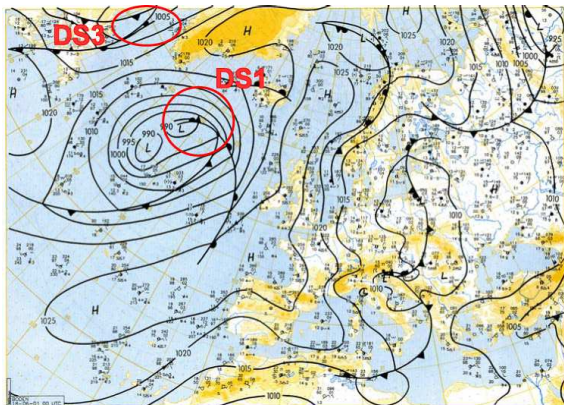
Pour identifier les masses d'air ayant subi de fortes ascendances, on détecte l'altitude maximale atteinte par le panache moyen (après s'être assuré de la représentativité de cette moyenne) et le dernier minimum précédant ce maximum. Sur la figure 2.9a, on représente la différence d'altitude entre ces extremas divis e par le temps qui les sépare. Cette quantité permet donc de voir à quelle vitesse (en $\text{m}\cdot\text{jour}^{-1}$) la masse d'air a été transport e



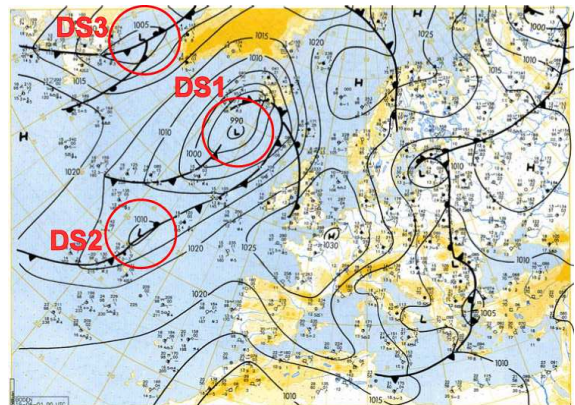
(a) 16 juin 00TU



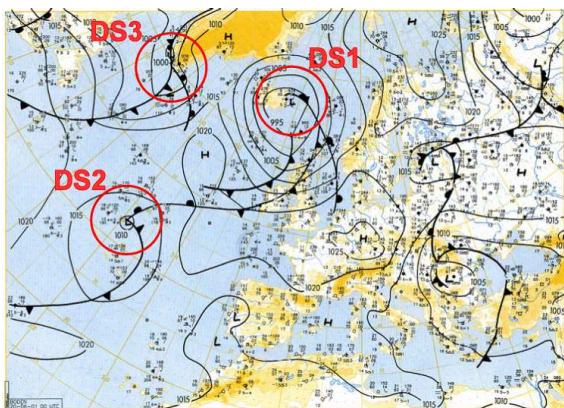
(b) 17 juin 00TU



(c) 18 juin 00TU



(d) 19 juin 00TU



(e) 20 juin 00TU

FIG. 2.6 – Pression ramenée au niveau de la mer d'après les analyses du Deutsche Wetterdienst.

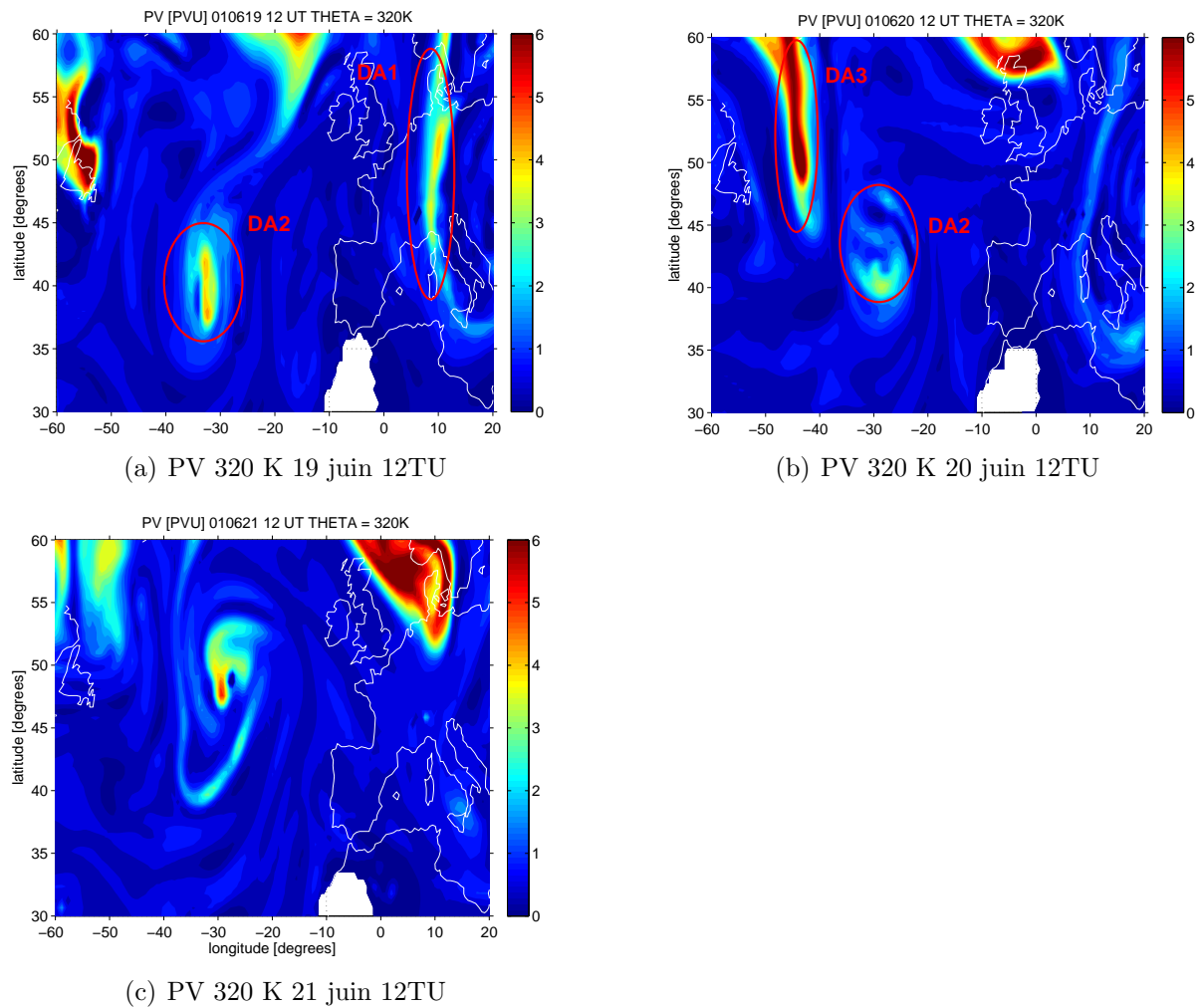


FIG. 2.7 – Vorticité potentielle sur l’isentrope 320 K. D’après les analyses opérationnelles du CEPMMT.

vers le haut avant d’atteindre son maximum d’altitude. En analysant chaque trajectoire individuelle, on se rend compte que ces mouvements ascendants prennent leur origine dans le secteur chaud des dépressions de surface présentées plus haut, ils sont donc associés aux circulations d’advection chaude. Afin d’identifier les systèmes dépressionnaires entrant en jeu, on représente sur la figure 2.9b la longitude moyenne des masses d’air pendant leur ascension. On trouve ainsi les signatures de quatre événements principaux :

- (a) le 21 juin entre 02TU et 10TU entre 2000 m et 3000 m. Les trajectoires correspondant à ces masses d’air présentent une ascension marquée le 17 juin dans le secteur chaud de la dépression de surface DS1 alors qu’elle était centrée sur (32 W, 50 N) (figure 2.6b).
- (b) l’après-midi du 21 entre 5000 m à 10TU, et 3500m à 20TU et le matin du 22 entre 02TU et 08TU centré sur 3000 m. Ces masses d’air ont subi une ascension rapide liée au système DS2 le 19 quand il était centré sur (25 W, 42 N) (figure 2.6d et 2.6e).
- (c) dans la nuit du 21 au 22 centré sur 4500 m. Ici l’ascension est moins rapide que pour les autres événements, elle est associée au système DS3 actif au large du Canada (centré sur (60 W, 50 N) le 18 juin, figure 2.6c).
- (d) l’après-midi du 22, au dessus de 3000m. Comme pour (a), les trajectoires correspondant à ces masses d’air ont subi une ascension marquée dans le secteur chaud de

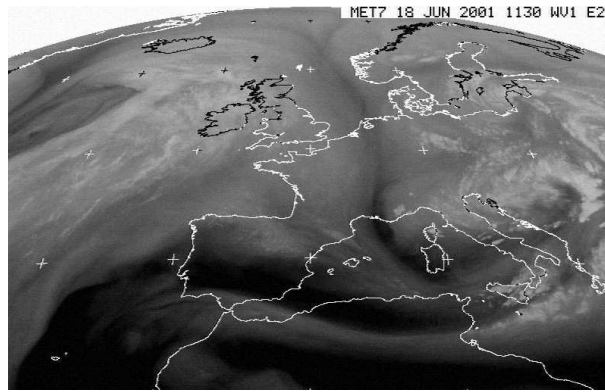


FIG. 2.8 – Image METEOSAT du contenu intégré en vapeur d'eau pour le 18 juin 2001 à 1130TU.

DS1 mais ici l'ascension a eu lieu le 16, quand DS1 était centrée sur (37 W, 50 N), voir figure 2.6a.

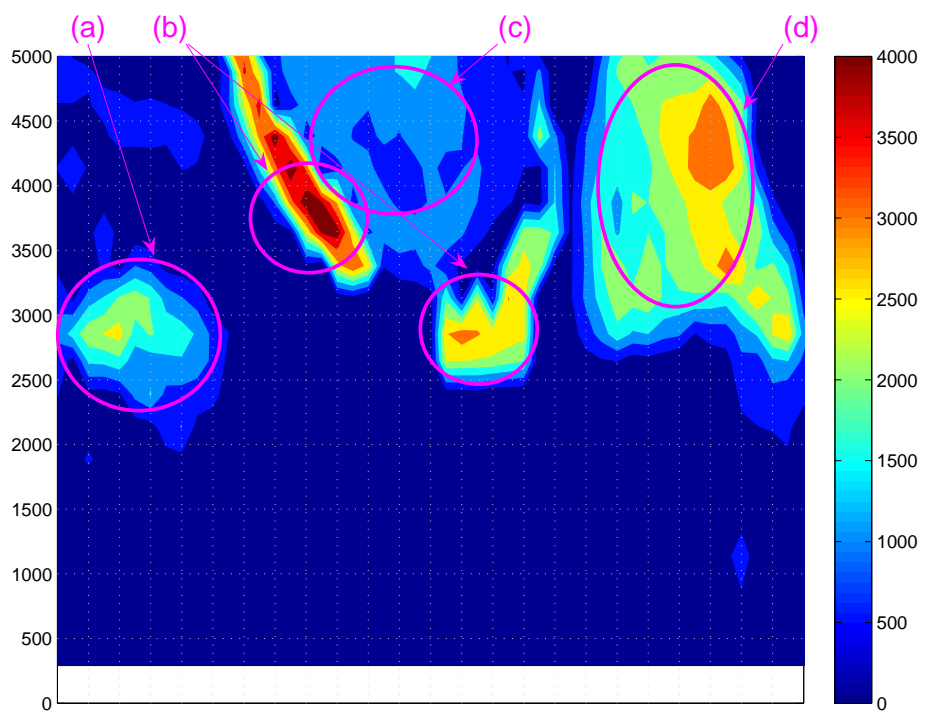
Si de tels WCB prennent leur origine au dessus de la couche-limite polluée, ils sont susceptibles d'importer de l'ozone vers la troposphère libre. Or, parmi les WCB actifs pendant cette période, un seul prend son origine au voisinage d'une zone d'émission de polluants anthropiques : (c). Les autres WCB ayant pris leur origine au dessus la couche-limite marine, ils devraient être au contraire associés à de faibles concentrations d'ozone. Toutefois, les couches ayant été transportées vers le haut de la troposphère à travers un WCB peuvent ensuite être en contact avec la région de la tropopause. Ces masses d'air sont donc susceptibles de se mélanger avec de l'air d'origine stratosphérique présentant un fort contenu en ozone. Avant de conclure sur les signatures chimiques des couches identifiées, il nous faut donc prendre en compte les éventuelles subsidences depuis la haute troposphère.

Circulations subsidentes

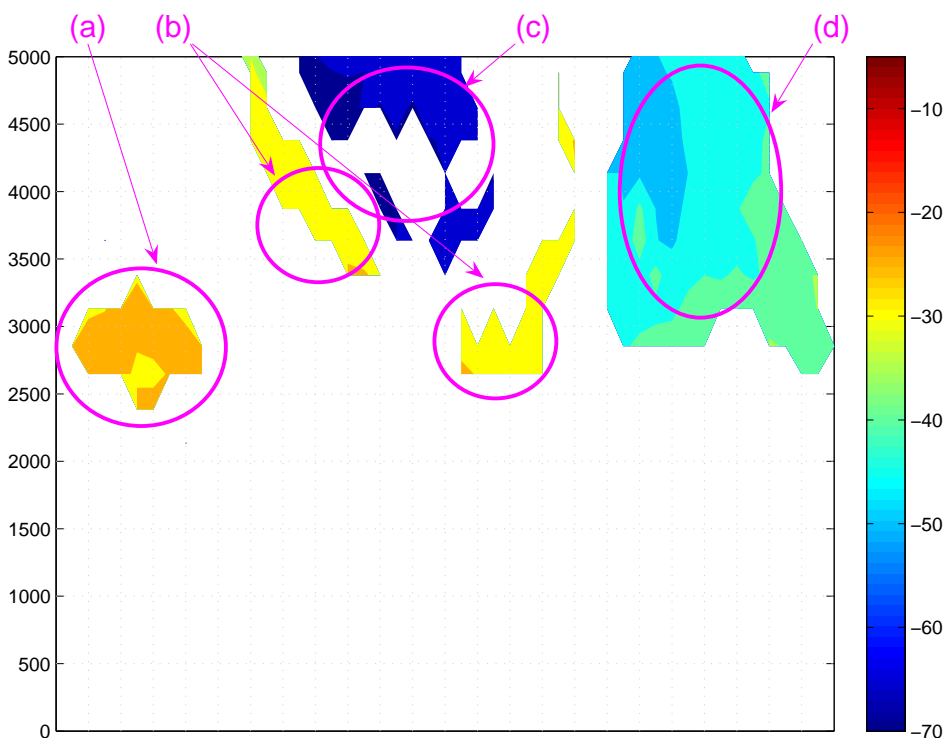
Nous n'avons pas identifié d'intrusion sèche bien marquée pendant la POI 2a, par conséquent les valeurs de vorticité potentielle interpolées à partir des analyses globales du CEPMMT le long des pseudo-trajectoires restent modérées. Il apparaît alors que la subsidence est le meilleur estimateur des processus de transport depuis la région de la tropopause. Pour chaque trajectoire moyenne, on représente donc sur la figure 2.10 la différence entre son altitude maximale et son altitude d'arrivée.

On distingue quatre couches ayant subi une subsidence importante avant d'arriver sur le site d'ESCOMPTE :

- (e) le 21 entre 00TU et 10TU, en dessous de 2000 m. Ces masses d'air correspondent à l'intrusion sèche associée au thalweg DA1 visible sur l'image satellite discutée plus haut. Les trajectoires associées à cette masse d'air entrent dans la troposphère libre le 18 juin. Cependant les masses d'air arrivant au dessus d'Aix-les-Milles ne correspondent qu'à une petite partie de l'intrusion sèche (nous reviendrons sur ce point par la suite). De plus elles sont observées au voisinage de la couche-limite, les incertitudes liées à l'utilisation d'analyses météorologiques de grande échelle pour connaître leur provenance sont donc importantes.
- (f) le 21 entre 00TU et 14TU centrée sur 4000 m. La subsidence de ces masses d'air est très lente et a lieu dans un système anticyclonique centré sur (45 W, 30 N) le 15 juin. Ces masses d'air sont donc relativement âgées, en ce sens qu'elles ne sont pas associées à un système actif récent.



(a)



(b)

FIG. 2.9 – Ascendances (a) et longitudes correspondantes (b) subies par les masses d’air arrivant à Aix-les-Milles, représentées à leurs date et altitude d’arrivée (d’après le modèle FLEXPART).

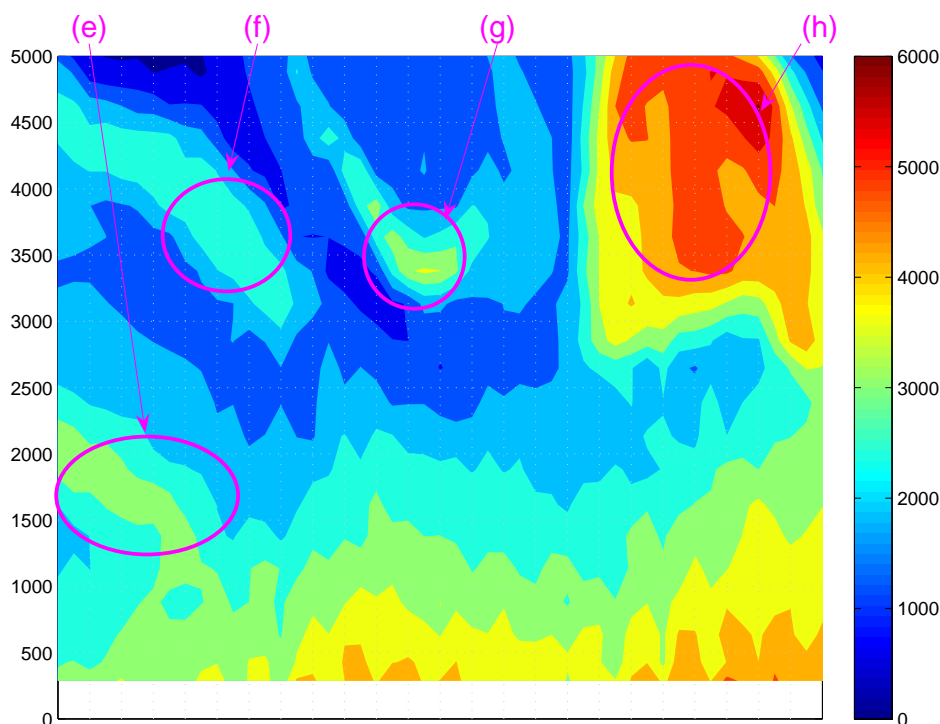


FIG. 2.10 – Subsidence subies par les masses d’air arrivant à Aix-les-Milles, représentées à leurs date et altitude d’arrivée (d’après le modèle FLEXPART) .

- (g) dans la nuit du 21 au 22 centrée sur 3500 m. D’après FLEXPART, certaines de ces trajectoires proviennent d’altitudes de l’ordre de 7000 m asl. Cette subsidence a lieu en aval du WCB (c).
- (h) l’après-midi du 22, centré sur 4500 m. Il s’agit de l’événement subsident le plus marqué de toute la période. Il n’est toutefois pas directement lié à une intrusion sèche mais plutôt à la subsidence ayant lieu dans la dorsale stagnante au large du Portugal les 19 et 20 juin.

Trajectographie à méso-échelle : modèle Meso-NH

Les rétro-trajectoires calculées à l’aide du modèle FLEXPART permettent de documenter les circulations d’échelle synoptique, cependant les petites structures de vorticité potentielle (inférieures à 1 PVU) ne sont pas significatives dans les analyses globales du CEPMMT. Pour modéliser l’advection de ce type de structure, nous avons donc effectué des simulations à l’aide du modèle Meso-NH (voir section 2.4.1) entre le 19 et le 22 juin. L’advection de traceurs semi-lagrangiens dans les simulations Meso-NH permet de reconstruire des rétro-trajectoires méso-échelle sur 48 h. La plupart des systèmes synoptiques décrits ci-dessus étant actifs sur l’Atlantique Nord, l’analyse de leur impact sur la variabilité des masses d’air arrivant sur la zone ESCOMPTE à partir de ces simulations reste toutefois limitée. Malgré cela, le modèle étant initialisé et couplé à ses frontières par les analyses globales, il est possible de détecter les processus de transport présentant des caractéristiques conservatives telles que les anomalies de PV, en estimant que l’advection par Meso-NH de structures de PV de faible intensité sera plus réaliste que dans les analyses globales, comme l’ont montré Ravetta et al. (2002).

Comme pour les trajectoires FLEXPART, nous avons calculé des rétro-trajectoires méso-échelle arrivant sur le site d’Aix-les-Milles toutes les heures et tous les 250 m entre la surface et 5000 m. Sur la figure 2.11 on représente la valeur maximale de vorticité

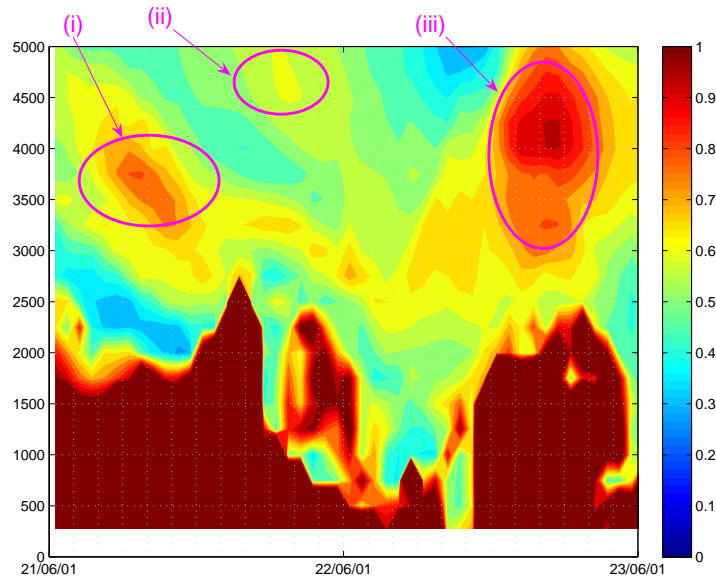


FIG. 2.11 – Maximum de vorticité potentielle d’après le modèle Meso-NH le long des trajectoires semi-lagrangiennes pour des masses d’air arrivant à Aix-les-Milles, représentées à leurs date et altitude d’arrivée.

potentielle simulée le long des trajectoires pour chaque masse d’air arrivant le 21 et le 22 juin 2001 à leurs date et altitude d’arrivée.

Dans la couche-limite les fortes valeurs de PV modélisées n’ont aucun rapport avec une éventuelle origine stratosphérique. Au dessus de 2000 m, on distingue trois principales anomalies de vorticité potentielle :

- (i) dans la matinée du 21 centrée sur 3500 m. Ces trajectoires correspondent à des filaments de vorticité potentielle simulés au large du Golfe de Gascogne le 19 juin.
- (ii) dans la soirée du 21 centrée sur 5000 m. Ce maximum de vorticité potentielle correspond à l’advection d’une zone de PV élevée depuis le nord-ouest du domaine.
- (iii) dans l’après-midi du 22 entre 3000 m et 5000 m. Comme pour (i) ces valeurs de PV sont associées à des filaments advectés depuis le Golfe de Gascogne.

A ces trois événements principaux il faut ajouter plusieurs filaments de moindre importance en termes de PV, centrés sur 3000 m le 21 et le 22 juin. Comme pour (i) et (iii), ces filaments de vorticité potentielle sont advectés depuis le Golfe de Gascogne. D’après les analyses globales présentées sur les figure 2.7b et 2.7c, il semble que la goutte froide située sur les Açores le 20 puisse être responsable de la formation de tels filaments qui seraient ensuite advectés vers le domaine méso-échelle. Cependant, le fait que cette goutte froide soit située à l’extrémité occidentale du domaine Meso-NH ne permet pas de l’affirmer avec certitude.

Comparaison FLEXPART/Meso-NH

Nous avons vu que, d’après Meso-NH, la couche (ii) est liée à l’advection d’une zone de vorticité potentielle élevée depuis le nord-ouest du domaine. Cette légère augmentation de PV peut être expliquée par l’advection des masses d’air correspondantes au voisinage de la tropopause après avoir subi la forte ascension dans le WCB (c) simulée par le modèle FLEXPART.

D’après FLEXPART, la couche (f) (associée à une légère subsidence ayant lieu le 15 juin) correspond à des masses d’air transportées au voisinage de la goutte froide associée

à DA2 active sur les Açores le 19. La signature en terme de vorticité potentielle mod lis e par FLEXPART pour ces trajectoires n'est pas significative. Par contre, elle apparaît bien sur la figure 2.11 (couche (i)). On se rend donc compte que la modélisation méso-échelle permet de reproduire cet événement de manière plus fiable.

Enfin, la couche (iii) identifi e par Meso-NH correspond bien à la subsidence marqu e (h) d tect e par FLEXPART.

Le seul désaccord entre les deux modèles concerne donc le léger signal de PV modélisé d'après Meso-NH dans l'après-midi du 21 et la matinée du 22 autour de 3000 m qui ne peut être rapproché d'aucune des subsidences modélisées par FLEXPART.

2.4.2.4 Comparaison avec les observations

Grâce à cette analyse trajectographique nous avons identifié 8 circulations de grande échelle et trois faibles anomalies de vorticité potentielle régissant la variabilité des masses d'air arrivant dans la troposphère libre les 21 et 22 juin 2001 sur la zone ESCOMPTE. On trouve donc dans la troposphère libre des couches d'origine diverses susceptibles de présenter des caractéristiques photochimiques distinctes. Nous allons à présent voir quel est le lien entre ces mécanismes de transport et la stratification en ozone observ e par LIDAR (cette discussion est synth tis e sur la table 2.1).

La couche appauvrie en ozone (1) est bien colocalisé avec la circulation d'advection chaude (a) li e au système DS1. Par ailleurs le radiosondage présenté sur la figure 2.5a confirme que cette masse d'air est relativement humide et peu stable. Son faible contenu en ozone peut donc être attribué à son origine dans la couche-limite océanique.

La couche enrichie en ozone (2) peut être rapproch e de la subsidence (f). D'après Meso-NH, les masses d'air correspondantes présentent des niveaux de PV de l'ordre de 1 ce que l'on attribue à leur passage au voisinage de la goutte froide situ e sur les Açores (DA2). Le radiosondage de la figure 2.5a montre bien que cette masse d'air est sèche et stable ce qui est cohérent avec une origine stratosphérique.

La masse d'air (3) est bien synchronis e avec la subsidence (g) et l'anomalie de PV (ii). Par ailleurs, le profil vertical d'humidité relative de la figure 2.5b montre bien la faible extension verticale de cette anomalie comme elle est vue par le modèle FLEXPART pour la couche (g). Cette masse d'air a aussi subi une ascension significative au large des côtes canadiennes (WCB associé à DS3). Par conséquent sa signature en ozone peut-être li e à son passage au voisinage de la tropopause ou aux émissions de polluants anthropiques.

La couche (4) ne correspond à aucune des circulations de grande échelle analys es à l'aide du modèle FLEXPART. Toutefois elle correspond bien aux filaments de PV centrés sur 3000 m vus par le modèle Meso-NH. Ce qui suggère que l'ozone observé dans cette couche provient de la région de la tropopause. De même que pour (2), les caractéristiques physiques de cette couche corroborent cette analyse (figure 2.5c).

Cependant d'après le modèle méso-échelle, l'anomalie de PV est observ e quasi continûment autour de 3000 m, alors que, d'après les LIDARs, les couches (2) et (4) sont nettement s par es. Les masses d'air associ es au WCB (b) (système dépressionnaire DS2) peuvent expliquer la différenciation ente (2) et (4). En effet, celles-ci proviennent de la couche-limite marine - et sont donc probablement appauvries en ozone.

Enfin la couche (5) correspond nettement à la subsidence (h) et la simulation Meso-NH confirme le fait que des filaments de vorticité potentielle associés à la goutte froide active sur les Açores (DA2) ont été advectés vers la zone ESCOMPTE. Par conséquent, l'ozone présent dans cette couche est attribué à un transport depuis la région de la tropopause.

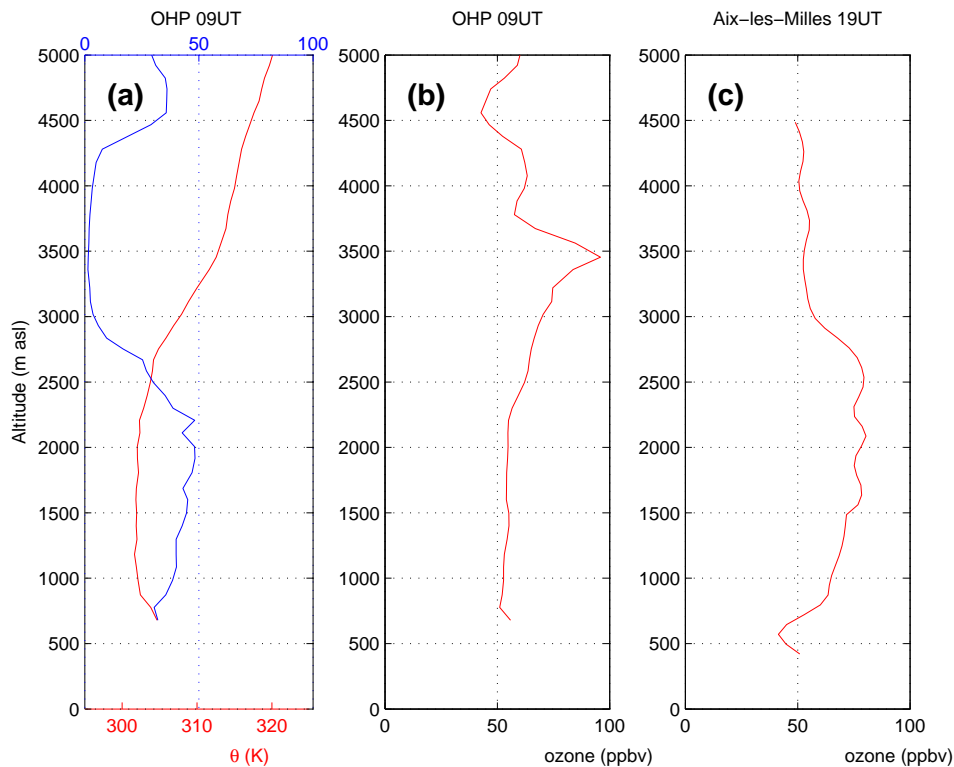


FIG. 2.12 – (a) Humidité (bleu) et température (rouge) d’après le sondage par ballon depuis l’Observatoire de Haute Provence, le 20 juin 2001 à 09TU. (b) ozone d’après le même sondage. (c) Profil d’ozone d’après le LIDAR ALTO depuis Aix-les-Milles le 20 juin 2001 à 19TU.

Impact de l’intrusion sèche DA1

Nous avons mentionné un impact pendant la POI 2a d’une partie de l’intrusion sèche liée à DA1 visible sur l’image satellite de la figure 2.8 (circulation (e)). Or, celle-ci n’est pas associée à une anomalie significative d’ozone. Avant le déclenchement de la POI, un sondage d’ozone avait été effectué le 20 juin 2001 à 09TU depuis la station de l’Observatoire de Haute Provence (80km au nord-est d’Aix-les-Milles). Ce sondage est donné sur les figures 2.12a et 2.12b où l’on observe une couche enrichie en ozone, sèche et stable (6 sur la table 2.1).

La pseudo-trajectoire de la figure 2.13 correspondant à cette couche montre clairement qu’elle est liée à cette intrusion sèche. Le parcours géographique des parcelles d’air suit bien la masse d’air sèche visible par satellite. Les centres mobiles montrent qu’en allant en arrière dans le temps, quelques parcelles d’air restent autour de 4000 m mais la plupart proviennent d’altitudes plus élevées. 4, 5 jours avant d’arriver sur la zone ESCOMPTE, la vorticité potentielle interpolée à la position des centres mobiles atteint des valeurs supérieures à 4 PVU. Enfin, il apparaît que 4 jours avant leur arrivée, 10 % des parcelles se trouve au dessus du niveau PV=2. Nous verrons dans la partie 3.4.1 qu’un pourcentage de parcelles d’air de l’ordre de 10% est suffisant pour considérer qu’une masse d’air provient de la stratosphère.

Cette journée ne faisant pas partie des périodes d’observation intensive de la campagne ESCOMPTE les mesures LIDAR sont moins nombreuses que pour les 21 et 22 juin. Toutefois le LIDAR ALTO a effectué des mesures pendant environ une heure dans la soirée du 20 juin, voir le profil vertical moyen donné sur la figure 2.12c. Celui-ci suggère que la couche observée à 3500 m au dessus de l’OHP à 09TU le 20 juin est en train d’être

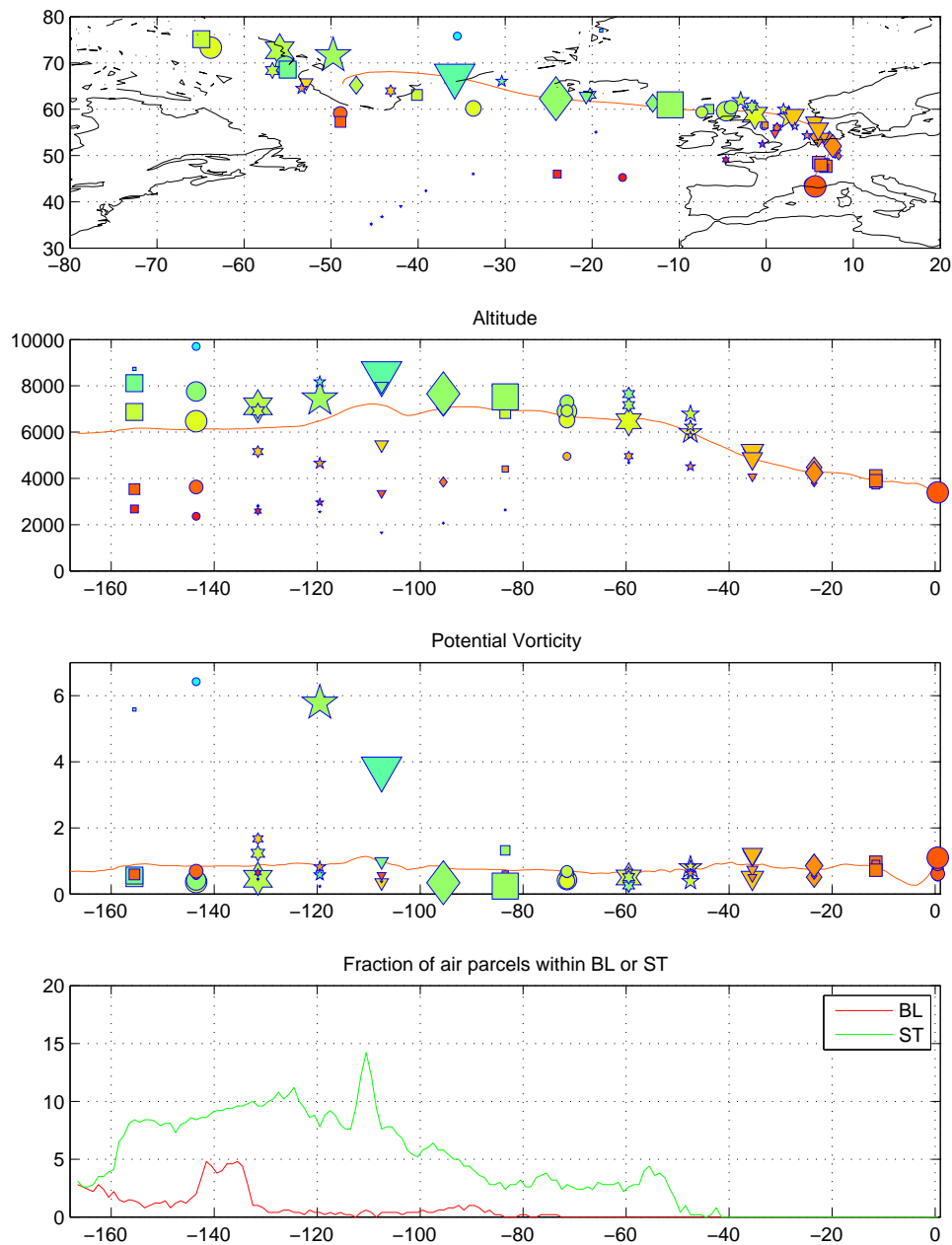


FIG. 2.13 – Pseudo-trajectoire FLEXPART correspondant à la couche observée le 20 juin 2001 à 09TU à l'OHP. De haut en bas : position géographique du barycentre du panache (trait continu) et des centres mobiles (un symbole différent toutes les 12h dont la taille dépend du nombre de point appartenant au groupe et la couleur dépend de l'altitude : rouge et bleu : basse et haute troposphère respectivement) ; évolution temporelle en arrière de l'altitude du point moyen et des centres mobiles ; vorticité potentielle du point moyen et des centres mobiles ; fraction de parcelles d'air dans la couche-limite (BL, rouge) et au dessus du niveau $PV=2$ PVU (ST, vert).

advection au dessus de la zone ESCOMPTE, où elle est détectée autour de 2700 m à 19TU. Or, le matin du 21 juin, cette couche enrichie en ozone n'apparaît plus sur les observations. On est donc probablement en présence d'une intrusion sèche très profonde, atteignant la basse troposphère et se dissipant en arrivant au voisinage de la couche limite.

2.4.2.5 Conclusion

Les mesures LIDAR collectées pendant la POI 2a de la campagne ESCOMPTE présentent une très forte variabilité. On distingue 5 anomalies principales d'ozone en 48h, une sixième étant observée la veille du déclenchement de la POI. L'utilisation couplée d'outils numériques d'analyse lagrangienne complémentaires (FLEXPART pour les circulations de grande échelle et Meso-NH pour les petites structures) permet d'identifier la contribution de plusieurs systèmes synoptiques. Nous avons ainsi montré l'implication de deux systèmes dépressionnaires de surface, d'un thalweg et d'une goutte froide (voir table 2.1). De nombreuses études sur l'analyse de processus jouant un rôle sur la variabilité d'ozone mesurée par LIDAR ont permis de mettre en évidence le rôle de tels processus par le passé, voir Browell (1987), Ancellet et al. (1994), Langford et al. (1996), Browell et al. (1996), Ravetta et al. (1999), ou Stohl et Trickl (1999). Cependant, dans la plupart de ces travaux, il s'agissait de documenter une masse d'air particulière au sein d'un système actif. Seuls Stohl et Trickl (1999) s'attachent à étudier les signatures conjointes de deux circulations distinctes (une foliation de tropopause et une masse d'air transportée depuis la couche-limite polluée à travers un WCB) à partir de l'analyse de mesures LIDAR pendant 36h. Le travail présenté ici se situe dans la continuité de cette dernière étude en mettant en évidence la contribution d'un grand nombre de circulations synoptiques sur une période de temps relativement limitée.

La campagne ESCOMPTE n'était pas conçue pour étudier la dynamique de processus synoptiques jouant un rôle sur la variabilité d'ozone troposphérique. Nous n'analyserons donc pas plus en profondeur ces circulations qui ont déjà fait l'objet de plusieurs études à partir de campagnes de mesures dédiées. Par contre, on se rend compte que, comme le suggéraient Lelieveld et al. (2002), cette région est bien appropriée pour documenter l'état de la troposphère en aval des systèmes dépressionnaires de moyennes latitudes. Enfin, cette analyse nous amène à souligner l'importance des mouvements verticaux sur la variabilité d'ozone troposphérique même en aval des systèmes actifs.

2.4.3 Transport méso-échelle : POI 2b

Au contraire de la POI 2a où nous avons montré que la variabilité d'ozone troposphérique était contrainte par des mécanismes de transport d'échelle synoptique, nous allons à présent voir comment le transport intra-européen influence la stratification en ozone mesurée entre le 23 et le 26 juin 2001 (POI 2b).

Ce travail sera soumis pour publication en novembre 2005. Cette partie consiste principalement en une synthèse des résultats présentés dans l'article donné dans l'annexe C*.

2.4.3.1 Observations

Les profils d'ozone mesurés par LIDAR pendant la POI 2b sont donnés sur la figure 2.14 pour les deux profileurs présentés dans la section 2.3 (ALTO et EPFL).

*Colette, A., G. Ancellet, et L. Menut. A Lagrangian analysis of the ozone stratification observed in the free troposphere during the ESCOMPTE campaign. en préparation.

Dans la troposphère libre, les deux jeux de données présentent une bonne cohérence malgré la distance séparant les instruments. L'anomalie principale d'ozone consiste en une couche enrichie centrée sur 3000 m visible entre l'après-midi du 23 et le matin du 25 juin. Les concentrations d'ozone mesurées dans l'après-midi du 25 sont aussi importantes. Enfin deux couches enrichies sont observées au dessus de 2000 m dans la journée du 26. Une anomalie négative d'ozone est détectée autour de 4000 m et dans les basses couches le 23 toute la journée et le matin du 24 juin. La situation sur la zone ESCOMPTE étant très anticyclonique, la production locale d'ozone est favorisée ainsi que la mise en place de brises de mer susceptibles d'adveciter des panaches de pollution depuis les sites industriels et les agglomérations. Dans la couche-limite, de tels panaches sont donc observés les après-midis du 24 et du 25 par les deux instruments. Par contre, le 26, le panache de pollution détecté par ALTO est beaucoup plus important que celui qu'a vu le LIDAR EPFL, à cause de l'importance du régime de brise (fortement inhomogène) ce jour là.

2.4.3.2 Situation synoptique

Une exploration préliminaire des processus de transport responsables de la variabilité d'ozone mesurée a été effectuée avec le modèle FLEXPART. Comme pour la POI 2a, des pseudo-trajectoires ont été calculées toutes les heures et tous les 250 entre la surface et 5000 m. Celles-ci montrent qu'entre le 23 et le 26 juin, un tiers des masses d'air arrivant dans la troposphère libre en dessous de 5000 m asl proviennent de la couche-limite espagnole.

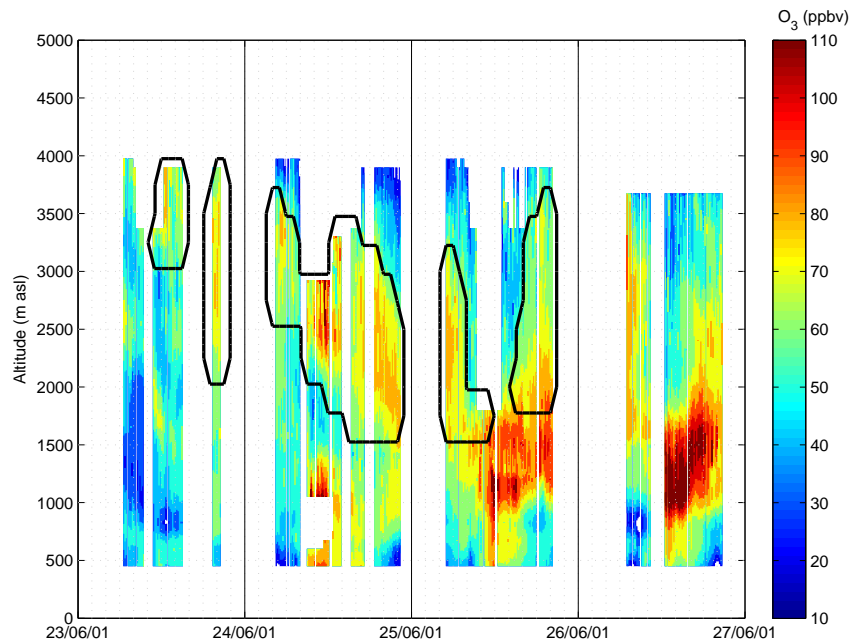
La dorsale s'étendant du Maroc au Danemark pendant cette période induit un flux troposphérique pouvant conduire au transport de masses d'air depuis l'Espagne vers la zone ESCOMPTE. Cette dorsale est bien visible sur la figure 2.15c présentant le géopotentiel à 500 hPa de l'analyse du Deutsche Wetterdienst pour le 24 juin 2001 à 12TU.

Ce marais barométrique sur le sud-ouest de l'Europe conduit à la formation quotidienne d'une dépression thermique de surface peu intense (de l'ordre de 1010 hPa) sur la péninsule ibérique (figure 2.15a). D'après Millán et al. (1997), ces conditions favorisent l'activité convective. Les images METEOSAT montrent en effet de la convection nuageuse sur l'Espagne pendant cette période. Ces auteurs montrent aussi que les circulations orographiques et les brises de mer sont renforcées sur l'Espagne par ce type de dépression, ces deux types de circulations pouvant même s'associer le long de zones montagneuses côtières.

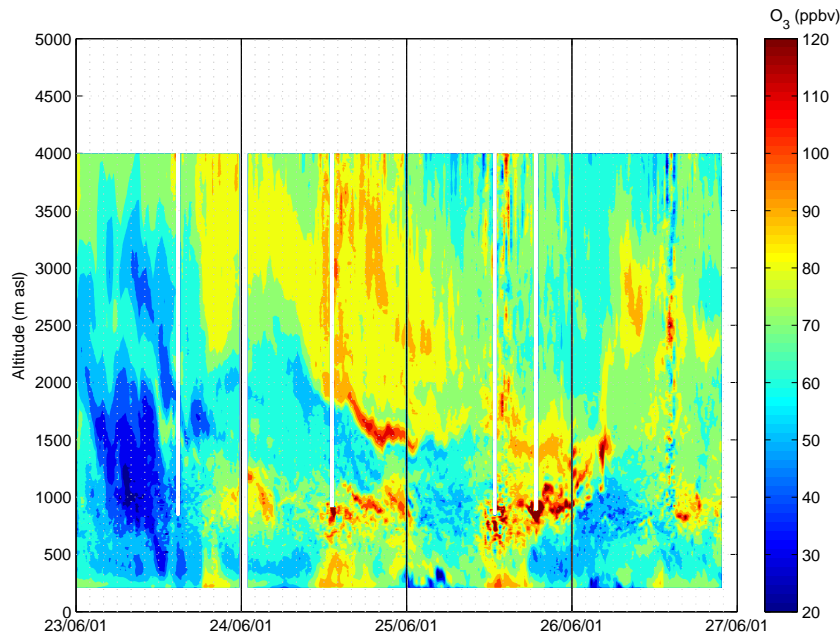
Cette situation synoptique favorise donc l'export de masses d'air depuis la couche-limite espagnole vers la troposphère libre où elles sont soumises à un flux d'ouest les advectant lentement vers la zone ESCOMPTE.

A partir du 26 juin le thalweg se déplace vers l'est et une dépression de surface peu profonde se forme au sud de l'Irlande (figure 2.15b). Celle-ci conduit à l'apparition d'un flux de sud sur la zone ESCOMPTE.

Contrairement à la variabilité observée lors de la POI 2a où les circulations de grande échelle dominent, il est donc possible que la stratification observée lors de la POI 2b soit influencée par des processus de transport verticaux thermiques et orographiques sur la péninsule ibérique. C'est pourquoi l'étude dynamique reposera sur des simulations méso-échelle effectuées à l'aide du modèle Meso-NH. Dans la configuration utilisée, la résolution de Meso-NH (30 km) ne diffère pas significativement de celle des analyses opérationnelles du CEPMMT (T511, soit une maille de 0,35 degrés ou environ 38,5 km). Toutefois, la prise en compte de processus non-hydrostatiques, une meilleure résolution verticale, la paramétrisation plus fine des processus sous-maille et la reconstruction de trajectoires à



(a) LIDAR ALTO, basé à Aix-les-Milles.



(b) LIDAR EPFL, basé à Saint-Chamas.

FIG. 2.14 – Mesures d’ozone par LIDAR pendant la POI 2b de la campagne ESCOMPTE. L’échelle de couleur tient compte du décalage de +10 ppbv du LIDAR EPFL par rapport au LIDAR ALTO. Sur la figure (a), on représente les couches enrichies en ozone utilisées dans la comparaison avec un modèle hybride-lagrangien présentée dans la section 2.5.2.2.

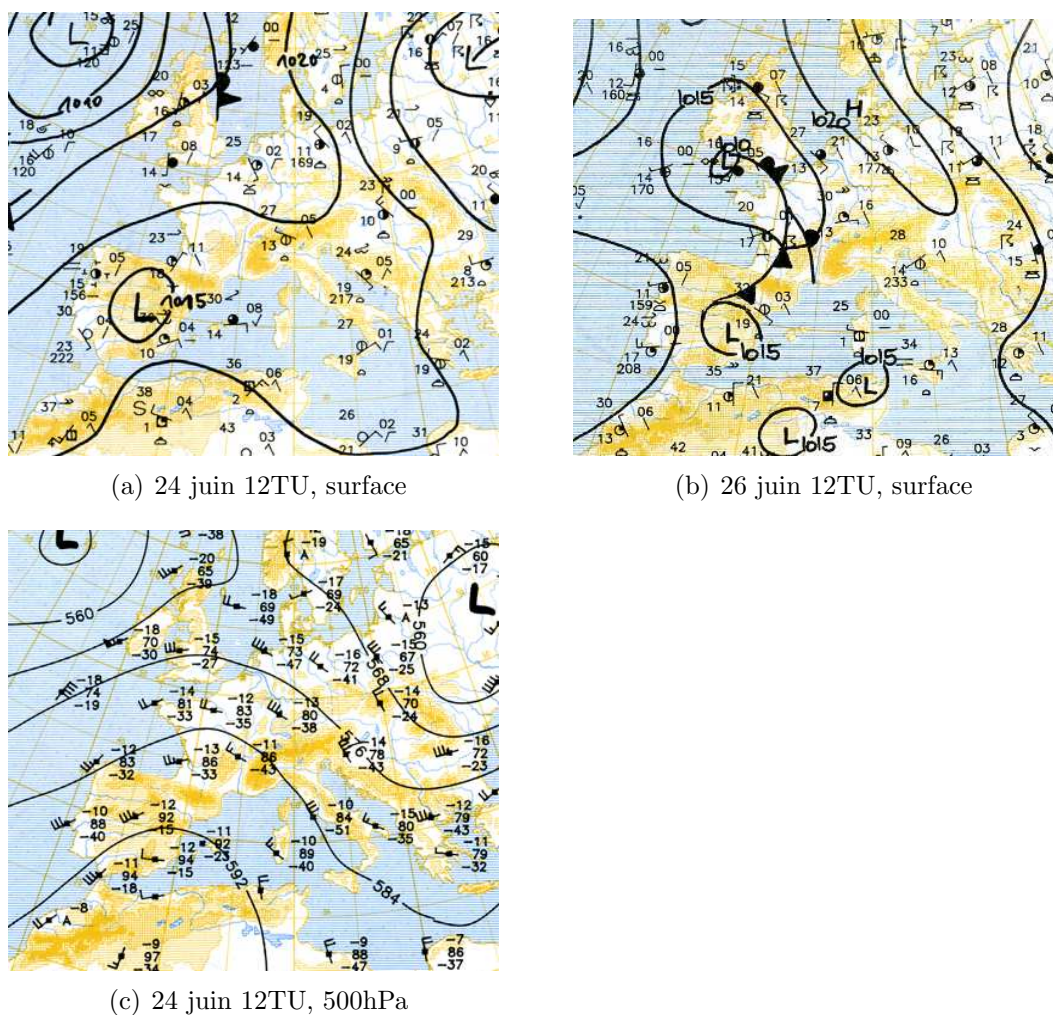


FIG. 2.15 – Analyses du Deutsche Wetterdienst. (a) et (b) pression de surface les 24 et 26 juin à 12TU. (c) Géopotential à 500 hPa le 24 juin à 12TU.

partir de traceurs semi-lagrangiens confèrent aux simulations Meso-NH une plus grande fiabilité.

2.4.3.3 Validation des simulations

Les simulations Meso-NH présentées ici ont été validées en regard des mesures de vent par RADAR UHF effectuées par le Laboratoire de Sondages Electromagnétiques de l'Environnement Terrestre (LSEET, Toulon, Caccia et al., 2004). La direction du vent horizontal simulée et observée est donnée sur les figures 2.16a et 2.16c, son module est représenté sur les figures 2.16b et 2.16d.

Dans la couche-limite, on observe quelques différences dues au fait que la résolution de nos simulations n'est pas appropriée pour documenter les circulations locales se développant dans la zone ESCOMPTE. En particulier le 26 juin avant 06TU et dans l'après-midi, l'extension verticale du flux de sud induit par l'interaction de la bascule synoptique et de la brise de mer (voir Bastin et al., 2005a), n'est pas bien reproduit. Toutefois, dans la troposphère libre, la correspondance est bonne, la bascule observée le 26 avec un régime de vent devenant SW induit par la dépression centrée sur le sud de l'Irlande (figure 2.15b) étant bien modélisée.

Il nous faut cependant insister sur le fait que la comparaison d'une simulation méso-

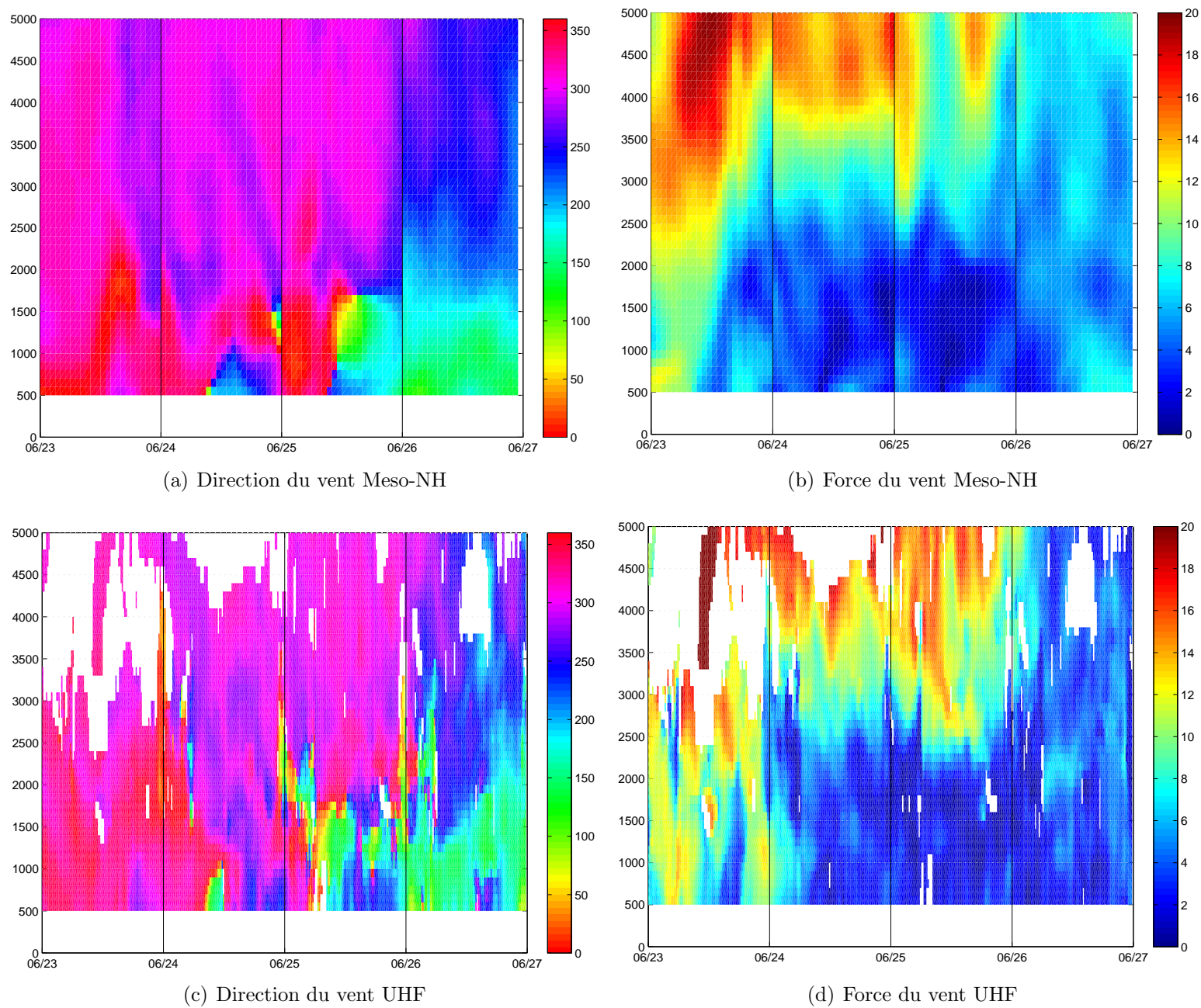


FIG. 2.16 – Direction (gauche, en degrés) et force (droite, en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) du vent à Aix-les-Milles entre le 23 et le 25 juin 2001. D'après Meso-NH (haut) et le RADAR UHF du LSEET (bas).

échelle tridimensionnelle et d'un profil vertical ponctuel ne permet pas de conclure de manière définitive à la validité de la simulation. Nous reviendrons sur ce point dans les sections 2.4.3.4 et 2.5.2.2 à travers une validation plus complète faisant intervenir les signatures chimiques des masses d'air.

2.4.3.4 Analyse trajectographique

Des rétro-trajectoires ont été calculées à partir de la dispersion de traceurs semi-lagrangiens toutes les heures et tous les 250 m entre la surface et 5000 m pour Aix-les-Milles (site d'observation du LIDAR ALTO). La longueur de ces trajectoires est de trois jours, considérant qu'étant donné la taille du domaine, une parcelle d'air quitte le domaine en moins de trois jours si elle reste dans la troposphère libre.

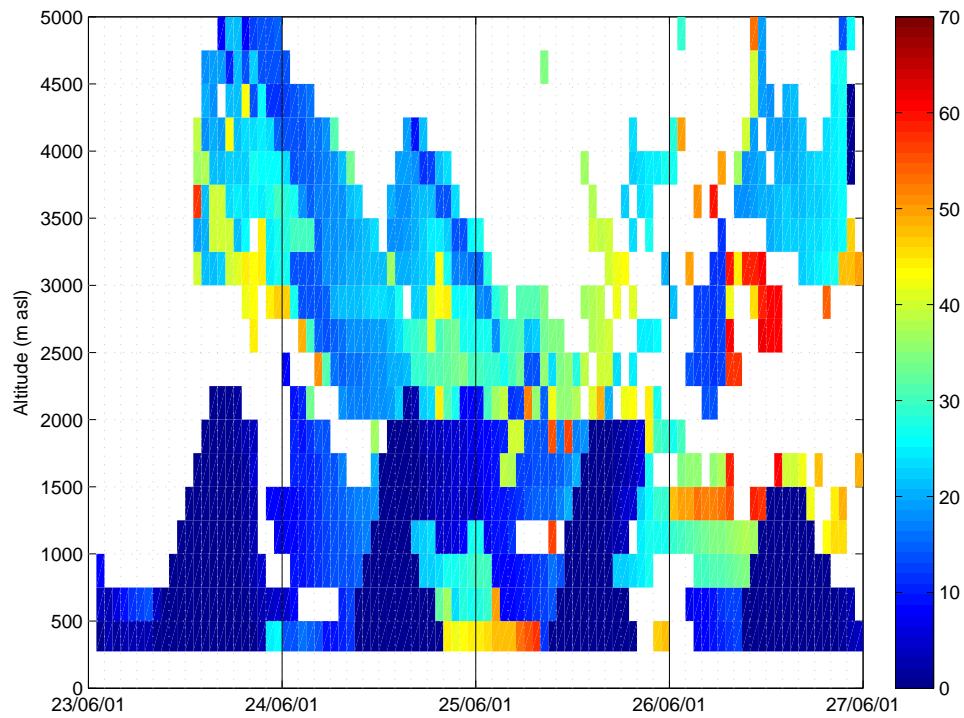
En utilisant l'énergie cinétique turbulente interpolée le long des trajectoires, il est possible d'identifier les masses d'air provenant de la couche-limite, en prenant garde que soient écartées les zones de turbulence en ciel clair au voisinage du courant jet ou liées au déferlement d'ondes de gravité en aval des massifs montagneux. L'empreinte des masses d'air d'origine «couche-limite» sur la variabilité troposphérique est donnée sur la figure 2.17a. On trace un point à l'heure et à l'altitude d'arrivée de chaque trajectoire si la masse d'air provient de la couche-limite. Les zones blanches correspondent donc aux masses d'air qui sont restées dans la troposphère libre pendant les 3 jours précédant leur arrivée sur le site d'ESCOMPTE. L'analyse individuelle de chacune de ces trajectoires troposphériques montre qu'elles proviennent de l'Atlantique Nord. Parmi les masses d'air prenant leur origine dans la couche-limite européenne, celles qui sont influencées par la couche-limite locale sur le site d'ESCOMPTE correspondent aux trajectoires ayant eu un contact avec la couche-limite peu de temps avant d'être observées au dessus du LIDAR ALTO. Les autres masses d'air ont quitté la couche-limite jusqu'à 60 heures avant d'arriver dans la région ESCOMPTE. Sur la figure 2.17b, on représente le point géographique où les masses d'air concernées ont quitté la couche-limite. On distingue nettement deux principales régions sources : la zone ESCOMPTE et la péninsule ibérique.

Comparaison avec les observations d'ozone

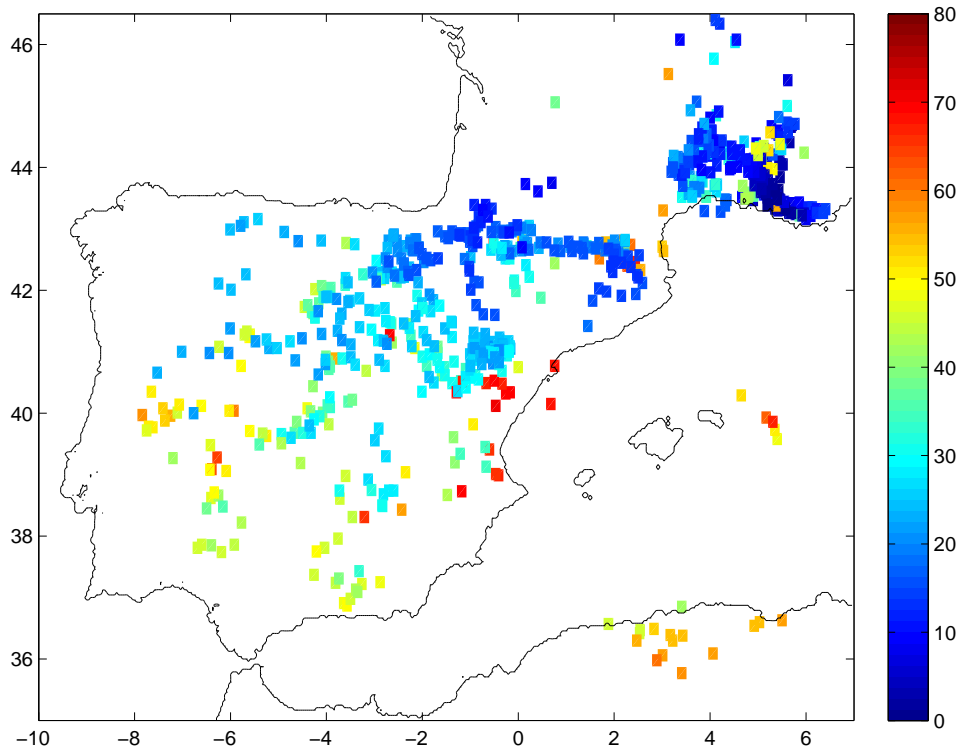
Dans une certaine mesure, l'empreinte des masses d'air venant de la couche-limite modélisée par Meso-NH (figure 2.17a) peut être comparée aux concentrations d'ozone mesurées par LIDAR. Les 24, 25 et 26 juin, les panaches de pollution locale correspondent bien aux trajectoires associées à un transport depuis la couche-limite locale (en bleu foncé sur la figure 2.17a). Le 23, un développement similaire de la couche-limite est simulé bien que les LIDARs n'aient pas mesuré de panache d'ozone important, ce qui n'est pas a priori incohérent, les masses d'air venant de la couche-limite n'étant pas nécessairement chargées en ozone.

Dans la troposphère libre, l'importante anomalie positive d'ozone mesurée entre l'après-midi du 23 et la matinée du 25 autour de 3000 m correspond bien aux masses d'air associées à un transport depuis la couche-limite espagnole. Bien que le champ d'ozone mesuré soit relativement homogène, les origines de ces masses d'air au sein de l'Espagne sont très diverses. La baisse relative des concentrations d'ozone observées au dessus de 2000 m l'après-midi du 25 pourrait être liée au fait que les trajectoires venant de la couche-limite soient plus dispersées, indiquant un mélange de panaches inhomogènes en termes d'ozone.

Enfin, il apparaît que les trajectoires exemptes de tout contact avec la couche-limite correspondent à des concentrations d'ozone inférieures à 50 ppbv, voir le matin du 23 et le 24 (autour de 1500 m) et au dessus de 3500 m les 24 et 25 juin.



(a) Empreinte représentée aux date et altitude d'arrivée à Aix-les-Milles.



(b) Zone d'extraction de la couche-limite.

FIG. 2.17 – Empreinte des masses d'air provenant de la couche-limite. Les couleurs correspondent au temps que les parcelles d'air venant de la couche-limite ont passé dans la troposphère.

Validation des simulations Meso-NH

D'après Meso-NH, le développement de la couche-limite est moins important le 26 que les autres jours. Au contraire, les mesures de direction du vent d'après le RADAR UHF (figure 2.16), suggèrent que la circulation de brise associée au flux de sud s'est développée jusqu'à 2500 m. Cette bascule de vent est très bien corrélée avec les masses d'air enrichies en ozone d'après le LIDAR ALTO qui détecte une première couche avant 06TU (jusqu'à 3000 m) et une deuxième s'étendant jusqu'à 2500 m dans l'après-midi. Les structures associées à ces circulations locales ne sont pas reproduites par l'approche semi-lagrangienne fondée sur une simulation méso-échelle d'une résolution inappropriée pour ces processus. De plus, d'après les trajectoires, une importante masse d'air provenant de la région de Valencia arrive sur le site d'Aix-les-Milles le 26 au dessus de 3000 m, alors qu'aucune anomalie d'ozone n'est observée. Toutefois, à ce stade, l'absence de prise en compte des signatures chimiques des masses d'air dans le modèle trajectographique interdit de conclure sur la validité des trajectoires. La validation définitive des simulations ne pourra donc être conduite que dans la section 2.5.2.2. Toutefois, il apparaît que les anomalies d'ozone correspondent bien à des masses d'air provenant de la couche-limite (Espagne ou zone ESCOMPTE) pour les journées des 23, 24 et 25 juin mais que le modèle trajectographique semble donner de moins bons résultats pour la journée du 26 à cause du changement de régime synoptique et de l'importance des circulations locales.

Processus de Transport

D'après la figure 2.17a, on se rend compte de la variabilité des masses d'air arrivant au dessus d'Aix-les-Milles. Pour synthétiser ces informations, les trajectoires sont regroupées à l'aide d'une analyse de classification multivariable. Seules les masses d'air provenant de la couche-limite espagnole sont concernées par cette classification. Nous écartons de cette analyse les trajectoires arrivant le 26 juin en anticipant la discussion de la section 2.5.2.2 au sujet de la validation des trajectoires méso-échelle. La méthode des centres mobiles (MacQueen, 1967), permet de regrouper les masses d'air similaires en termes de date, latitude et longitude d'extraction de la couche-limite et de date et d'altitude d'arrivée sur la zone ESCOMPTE. Pour minimiser la variance des groupes de trajectoires, on recherche une vingtaine de classes. Le résultat de cette analyse est fourni sur la table 2.2 où l'on donne la date et la location approximative d'extraction de la couche-limite, la cohérence du groupe de trajectoires (distance quadratique moyenne entre les points d'extraction de la couche-limite) et sa représentativité (nombre de trajectoires appartenant au groupe). La production d'ozone au sein de ces groupes donnée sur la table 2.2 sera discutée dans la section 2.5.

L'énergie potentielle d'activité convective (CAPE) modélisée par Meso-NH permet de savoir si les masses d'air ont été exportées de la couche-limite à travers un nuage convectif. Il apparaît que les trajectoires de sept groupes ont été soumises à ce type de processus. Cependant, comme nous l'avons mentionné plus haut, les images satellitaires METEOSAT suggèrent que la convection est restée limitée à de l'activité nuageuse et ne s'est pas organisée en systèmes convectifs pendant cette période. Les groupes de trajectoires non concernés par l'activité convective ont probablement été exportés vers la troposphère libre à travers des circulations thermiques et/ou orographiques (Millán et al., 1997).

Discussion

Dans le cadre de l'étude de la POI 2 de la campagne ESCOMPTE, Cousin et al. (2005) proposent une analyse des données du LIDAR ALTO et suggèrent qu'une des masses d'air enrichies en ozone puisse venir de la région de Barcelone. Le fait qu'ils n'aient

Extr.le : (JJ HH)	Extraction à (ville)	Extraction à (lat ; lon)	RMS (km)	Nombre de traj.	CAPE	P(O3) REF (ppbv.h ⁻¹)	P(O3) 3NOx (ppbv.h ⁻¹)
22 18	Salamanca – Coimbra	(−6,8E ; 40,4N)	90	18		0,01	0,12
22 18	Cordoba – Badajoz	(−5,3E ; 38,4N)	124	11		0,00	0,11
23 08	Burgos–Pamplona	(−1,8E ; 42,6N)	61	24		0,31	0,40
23 08	Valadolid	(−3,6E ; 41,9N)	63	21		0,36	0,44
23 09	Burgos	(−2,4E ; 42,5N)	39	23		0,27	0,35
23 12	Zaragoza	(−1,5E ; 41,2N)	78	5	oui	0,18	0,13
23 14	Galician coast	(−4,5E ; 42,7N)	94	12		0,05	0,13
23 16	Zaragoza – Valencia	(−1,4E ; 40,8N)	99	15	oui	0,02	0,08
23 16	Nord de Zaragoza	(0,0E ; 42,4N)	58	5	oui	0,03	0,11
23 17	Salamanca	(−6,3E ; 41,1N)	76	10		−0,05	0,05
23 17	Nord de Zaragoza	(−0,2E ; 42,4N)	28	9	oui	0,04	0,12
23 18	Badajoz – Sevilla	(−6,1E ; 39,0N)	72	14		−0,01	0,09
23 18	Madrid	(−3,0E ; 41,1N)	78	8		0,07	0,18
24 08	Burgos–Pamplona	(−1,4E ; 42,8N)	76	21		0,24	0,41
24 11	Sud-est des Pyrénées	(0,8E ; 42,8N)	64	45	oui	0,10	0,22
24 15	Valadolid	(−3,4E ; 41,5N)	59	27	oui	0,09	0,21
24 15	Madrid – Valencia	(−2,4E ; 39,8N)	142	12		0,14	0,21
24 16	Zaragoza	(−1,6E ; 40,8N)	29	15	oui	0,03	0,21
24 17	Sud de Madrid	(−4,2E ; 40,1N)	55	18		0,07	0,16
24 17	Ouest de Madrid	(−4,5E ; 40,4N)	76	12		0,05	0,23
24 18	Granada	(−3,8E ; 37,3N)	76	12		0,04	0,18
25 12	Zaragoza	(−2,1E ; 41,4N)	72	9		0,02	0,14
25 17	Nord de Granada	(−3,0E ; 38,8N)	64	13		−0,03	0,07
						0,09±0,12	0,19±0,11

TAB. 2.2 – Groupes de trajectoires de masses d'air provenant de la couche-limite ibérique. Date et localisation géographique d'extraction de la CL ; dispersion et cardinal du groupe de trajectoires ; niveau significatif de CAPE ; production d'ozone pour la simulation de référence et le scénario 3NOX discutée dans la section 2.5.2.4.

pas identifié de processus de transport plus lointain est probablement lié à l'extension géographique limitée de leur simulation, (Barcelone se trouvant à l'extrémité occidentale de leur domaine).

En utilisant le modèle de circulation générale MOCAGE, Dufour et al. (2005) montrent que la baisse des concentrations en ozone l'après-midi du 25 est liée au mélange vertical avec une masse d'air d'origine tropicale, ce qui n'est pas incohérent avec notre analyse (voir la dispersion des masses d'air provenant de la couche-limite ce jour là). Par contre, en isolant les différents domaines imbriqués de leur simulation ils affirment que certaines des couches enrichies en ozone discutées ici ont une origine stratosphérique. Leur argument repose sur le fait que ces couches ne sont pas simulées s'ils utilisent des conditions aux limites climatologiques au dessus de 5000 m. Toutefois un export de la couche limite suivi d'un transport au dessus de 5000 m dans la troposphère puis d'une subsidence sur la zone ESCOMPTE aurait les mêmes conséquences. Or, d'après le modèle FLEXPART (reposant aussi sur des analyses globales) ce transport a eu lieu au voisinage de 5000 m d'altitude. Les simulations effectuées par Dufour et al. (2005) restent donc compatibles avec un transport depuis la couche-limite espagnole.

2.4.3.5 Conclusion

Grâce aux rétro-trajectoires méso-échelles calculées avec le modèle Meso-NH, nous avons mis en évidence un lien entre les masses d'air venant de la couche-limite espagnole et les couches enrichies en ozone observées par LIDAR entre le 23 et le 26 juin 2001 sur la zone ESCOMPTE.

La présence d'une dépression thermique sur l'Espagne favorise le développement de circulations thermiques et la formation de cellules convectives peu profondes qui ventilent la couche-limite vers la troposphère libre entre le 23 et le 25 juin. Ces masses d'air sont ensuite advectées vers la région ESCOMPTE à travers le flux anticyclonique associé à une dorsale stagnante. Le 26, le régime synoptique change et les circulations locales jouent un rôle important jusqu'à 2500 m d'altitude.

Les trajectoires méso-échelle permettent d'identifier précisément l'origine des masses d'air observées par LIDAR. Au premier ordre on trouve une correspondance entre les concentrations d'ozone mesurées et l'origine des masses d'air pour les 23, 24 et 25 juin (troposphère libre ou couche-limite locale et distante). Le 26, les anomalies d'ozone ne peuvent pas être rapprochées de processus de transport depuis la couche-limite résolus par le modèle. Cependant, la comparaison avec les observations reste limitée à ce stade du fait de l'hétérogénéité des émissions de surface. Cette étude permet d'affirmer que la stratification observée pendant la POI 2b est induite par des processus de transport vertical entre la couche-limite et la troposphère libre. Mais il n'est pas possible d'aller plus loin dans la comparaison avec les mesures LIDAR sans prendre en compte la variabilité spatiale et temporelle de l'ozone et de ses précurseurs dans la couche-limite au moment de l'export des masses d'air vers la troposphère libre, ni la transformation photochimique lors du transport sur une période de 2 à 3 jours.

2.5 Transformation photochimique

L'analyse dynamique présentée dans la section 2.4 nous a permis d'identifier les processus de transport régissant la variabilité d'ozone troposphérique observée par LIDAR lors des POI 2a et 2b de la campagne ESCOMPTE. Nous avons montré que pendant la POI 2b elle est contrainte par la ventilation de la couche-limite espagnole. Les masses

d'air concernées sont donc susceptibles de présenter de fortes concentrations d'ozone ou de précurseurs qui peuvent jouer un rôle important sur la transformation photochimique lors du transport. Dans ces conditions, l'ozone ne peut donc pas être considéré comme un constituant inerte dans la troposphère libre.

Afin de quantifier l'évolution photochimique des masses d'air provenant de la couche-limite, nous utiliserons un modèle de chimie lagrangien (CiTTYCAT). Les concentrations initiales des masses d'air provenant de la couche-limite (avant leur export vers la troposphère libre) seront prescrites par un modèle eulérien de qualité de l'air (CHIMERE). Cette étude nous conduira à discuter l'impact du mélange turbulent et à évaluer la contribution respective du transport et de la production photochimique dans la troposphère.

Dans cette partie, après avoir décrit les outils numériques utilisés, nous présenterons l'utilisation qui en est faite dans le cadre de l'analyse des données collectées pendant la campagne ESCOMPTE.

2.5.1 Outils d'analyse

Les modèles de chimie atmosphérique de type lagrangien sont particulièrement appropriés pour suivre la transformation photochimique d'une masse d'air lors de son transport. Cependant, il est nécessaire de contraindre ces modèles en leur fournissant d'une part les trajectoires des parcelles d'air (qui seront ici imposées par Meso-NH), et d'autre part des conditions initiales.

Dans l'approche développée par Real et al. (2006), les simulations CiTTYCAT sont contraintes au départ et à l'arrivée des trajectoires par des mesures in situ (campagnes NARE, North Atlantic Regional Experiment, et ITOP, Intercontinental Transport of Ozone and Precursors). Par contre, la procédure d'initialisation utilisée par Evans et al. (2000) avec le même modèle lagrangien repose sur des inventaires d'émissions de surface.

La campagne ESCOMPTE était destinée à documenter la pollution à l'échelle de la région de Berre-Marseille. Nous ne disposons donc pas de mesures appropriées pour initialiser le modèle lagrangien pour des masses d'air provenant de la couche-limite espagnole. Par conséquent, nous avons opté pour une procédure plus proche de celle d'Evans et al. (2000) en initialisant les concentrations des masses d'air lors de leur export de la couche-limite avec un modèle eulérien de qualité de l'air.

2.5.1.1 Modèle de chimie lagrangienne : CiTTYCAT

Le modèle de chimie lagrangienne que nous avons utilisé est CiTTYCAT (Cambridge Tropospheric Trajectory Model of Chemistry and Transport). Il a été développé à partir du modèle présenté par Wild (1995) et Wild et al. (1996) par Steve Arnold et Mathew Evans à l'Université de Cambridge (Grande Bretagne) (Evans et al., 2000).

Le module de chimie atmosphérique en phase gazeuse tient compte des réactions importantes de O_x , HO_x et NO_x et inclut un schéma complet de la dégradation du méthane. L'oxydation des autres hydrocarbures est paramétrée pour 12 d'entre eux (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_6H_6 , C_7H_8 , C_5H_8), voir Hough (1991). Au total 88 espèces sont modélisées.

Les taux de photolyse sont calculés de manière isotropique, incluant la réflexion au niveau du sol avec un albedo variable en fonction de la surface (Wild, 1995) et tiennent compte de la couverture nuageuse d'une manière climatologique. La déposition sèche est modélisée mais n'intervient que dans la couche-limite, alors que les masses d'air considérées ici sont transportées dans la troposphère libre. Dans ce cas particulier de transport entre l'Espagne et la région ESCOMPTE, la déposition humide peut être négligée.

L'impact du mélange turbulent avec des masses d'air avoisinantes est paramétré par une loi de relaxation exponentielle. Le mélange est ainsi contraint par le temps caractéristique nécessaire pour que les concentrations de gaz traces dans la parcelle atteignent celles de l'arrière-plan en l'absence de transformation photochimique. Contrairement à Evans et al. (2000) qui ne prenaient en compte ce mélange que dans la couche-limite, ici il sera aussi activé dans la troposphère libre. La composition de l'arrière-plan peut être fixée, par exemple lorsque des mesures in situ montrent que la parcelle se trouve au voisinage d'une masse d'air bien indentifiée. Il est aussi possible d'utiliser les concentrations prescrites par un modèle eulérien. Ici, nous privilégierons le mélange avec une climatologie tridimensionnelle calculée avec le modèle CHIMERE pour la période considérée. En effet, notre objectif est de documenter l'impact du mélange avec les concentrations de fond. L'hypothèse d'un mélange avec une masse d'air polluée européenne lors du transport dans la troposphère libre est écartée car, étant donné la résolution des trajectoires utilisées, un tel événement aurait été identifié lors de l'analyse dynamique.

2.5.1.2 Modèle de chimie-transport : CHIMERE

Le modèle eulérien de chimie-transport CHIMERE est utilisé pour initialiser les simulations de chimie lagrangienne. Ce modèle est développé conjointement par l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) et le Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques. Il est décrit en détail par Vautard et al. (2001) et sa validation pour des simulations d'échelle continentale est donnée par Schmidt et al. (2001). Le module de chimie en phase gazeuse met en jeu 82 espèces à travers 333 réactions (MELCHIOR, Lattuati, 1997). La modélisation des aérosols n'est pas prise en compte dans la présente étude.

La version que nous avons utilisé est V200501G. En tant que modèle de chimie-transport, CHIMERE utilise des champs météorologiques externes. Ici, ces champs ont été fournis par Robert Vautard (Laboratoire de Météorologie Dynamique / IPSL) il s'agit de simulations MM5 (version v3.6.2, Dudhia, 1993), avec une grille de 36 km de résolution forcée par le modèle AVN du National Center for Environmental Prediction (NCEP), voir Vautard et al. (2005).

Les émissions de surface sont données par l'inventaire annuel de l'EMEP (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe) converties en flux horaires d'après la base de données GENEMIS (GENEMIS, 1993). Les conditions aux limites sont prescrites par les moyennes mensuelles du modèle de circulation générale LMDz-INCA (Hauglustaine et al., 2004).

Le domaine simulé couvre l'ensemble de l'Europe occidentale (10 W à 22 E de longitude et 35 N à 57 N de latitude) avec une résolution d'un demi degré. La grille verticale est hybride sigma-pression pour tenir compte de l'orographie avec 30 niveaux, de la surface à 350 hPa, dont 12 en dessous de 1 km d'altitude. Le pas de temps est 2.5 minute. La période entre le 15 et le 29 juin a été simulée en continu.

2.5.2 Application à la POI 2b

2.5.2.1 Initialisation des trajectoires

La composition des masses d'air au moment de leur export de la couche-limite est évaluée d'après le modèle CHIMERE. Seule la partie troposphérique des trajectoires est utilisée ici afin d'écartier les problèmes liés au mélange lorsque les parcelles traversent la barrière dynamique constituée par le sommet de la PBL. De plus, les trajectoires

sont moins fiables dans la couche-limite que dans la troposphère libre. L'estimateur du contenu en espèces traces des masses d'air au moment de leur export est la moyenne de leur composition dans la couche-limite. En effet, les mouvements ascendants des parcelles d'air ayant conduit à leur export vers la troposphère libre n'ont pas nécessairement été initiés au sommet de la couche-limite.

Nous interpolons donc les concentrations de 19 espèces à partir des sorties du modèle CHIMERE : O₃ (ozone), H₂O₂ (péroxyde d'hydrogène), NO (oxyde d'azote), NO₂ (dioxyde d'azote), HONO (acide nitreux), HNO₃ (acide nitrique), PAN (nitrate de peroxyacétyle), CO (monoxyde de carbone), SO₂ (dioxyde de soufre), CH₄ (méthane), C₂H₆ (éthane), C₄H₁₀ (butane), C₂H₄ (éthène), C₃H₆ (propène), C₅H₈ (isoprène), HCHO (formaldéhyde), CH₃CHO (acétaldéhyde), HCOCHO (glyoxal), CH₃COCHO (méthylglyoxal).

Le contenu initial en ozone et NO_x obtenu grâce à cette méthode est représenté sur la figure 2.18 aux date et altitude d'arrivée des masses d'air provenant de la couche-limite espagnole. Cette représentation peut être assimilée à une méthode de reconstitution des champs de concentration par advection vers la zone d'arrivée sans modification de la composition des parcelles d'air. D'après la figure 2.18, on se rend compte que certaines parcelles présentent un contenu en ozone important par rapport aux niveaux de fond troposphériques qui sont de l'ordre de 60 ppbv en Europe en été. D'autres masses d'air sont relativement pauvres en ozone, par contre ces dernières présentent en général de fortes concentrations de NO_x. Cette analyse montre donc que les parcelles restent réactives après leur export et qu'il est indispensable de prendre en compte leur transformation photochimique dans la troposphère libre sur des périodes de temps supérieures à une journée.

2.5.2.2 Résultats de la simulation lagrangienne

La transformation photochimique dans la troposphère libre est modélisée à l'aide du modèle CiTTyCAT, le contenu en ozone des masses d'air provenant de la couche-limite à leur arrivée sur la zone ESCOMPTE est donné sur la figure 2.19. Il s'agit de la reconstruction la plus réaliste présentée jusqu'ici. Celle-ci va nous permettre de procéder à la comparaison directe avec les observations LIDAR.

Structures d'ozone modélisées

Nous avons mentionné plus haut à plusieurs reprises les difficultés relatives à la validation des simulations Meso-NH. La comparaison des concentrations en ozone mesurées par LIDAR et simulées par le modèle hybride-lagrangien (Meso-NH, CHIMERE et CiTTyCAT) va nous permettre de conclure enfin sur la qualité des rétro-trajectoires. Les propriétés physico-chimiques des masses d'air représentent en effet l'indication la plus fiable de la validité des codes trajectographiques car elles permettent de tester la qualité des champs de vent utilisés tout au long des trajectoires, voir Stohl et al. (1998) ou Methven et al. (2003).

La comparaison des figures 2.17a et 2.19 nous amène à constater que les masses d'air exportées de la couche-limite espagnole correspondent à des couches enrichies en ozone. L'anomalie observée par LIDAR entre le 23 et le 25 juin autour de 3000 m (figure 2.14) est bien reproduite ainsi que les concentrations plus modérées dans l'après-midi du 25. La couche fortement enrichie en ozone mesurée le 24 à midi vers 2500 m n'est pas simulée, toutefois la présence d'un nuage juste au dessus de cette couche augmente l'incertitude sur les valeurs mesurées. Il apparaît donc que le modèle hybride-lagrangien permet de prendre en compte l'ensemble des facteurs jouant un rôle sur la variabilité d'ozone troposphérique

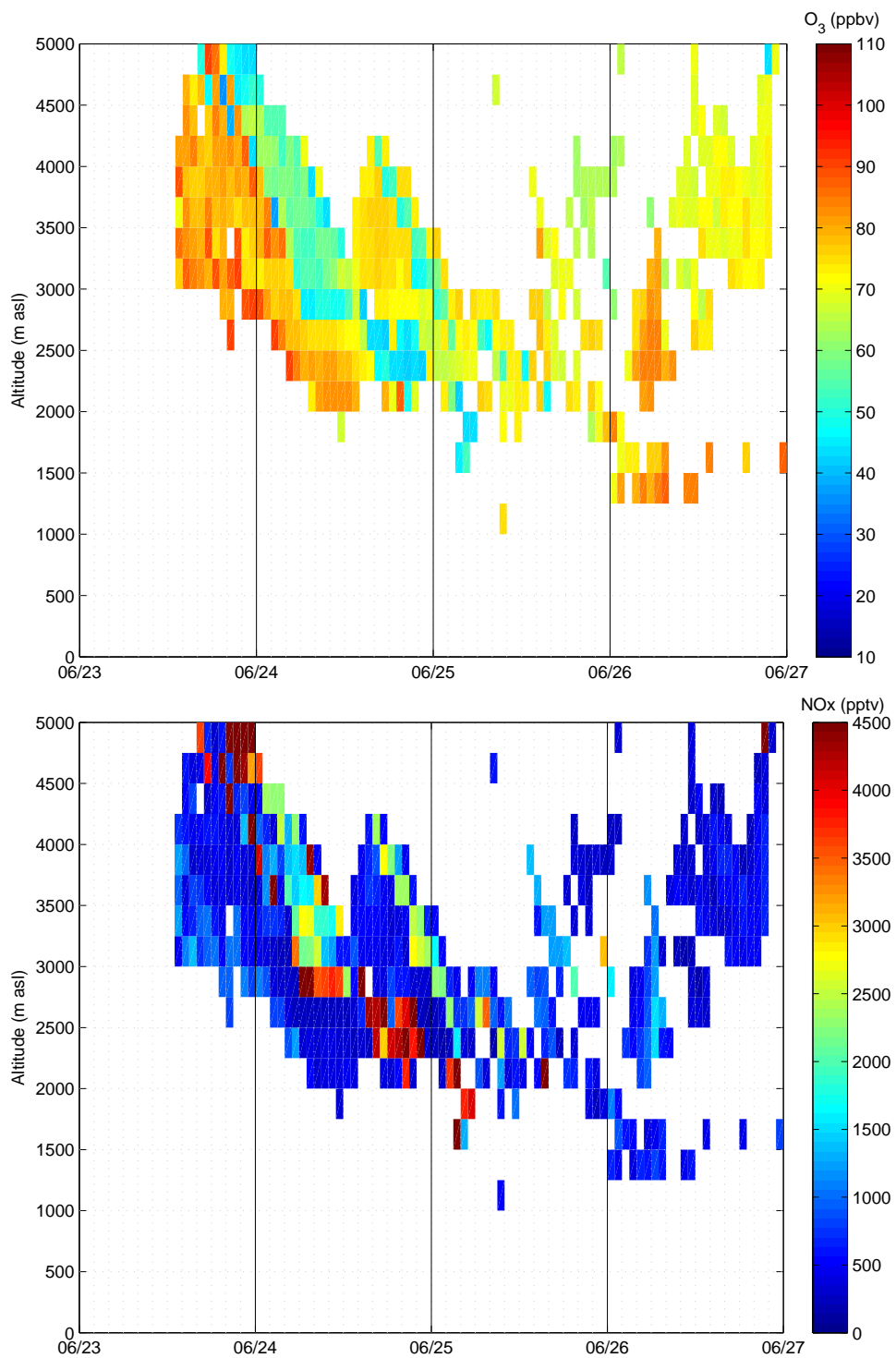


FIG. 2.18 – Concentrations d’ozone et d’oxydes d’azote lors de l’extraction des masses d’air de la couche-limite d’après le modèle CHIMERE représentées aux date et altitude d’arrivée des trajectoires.

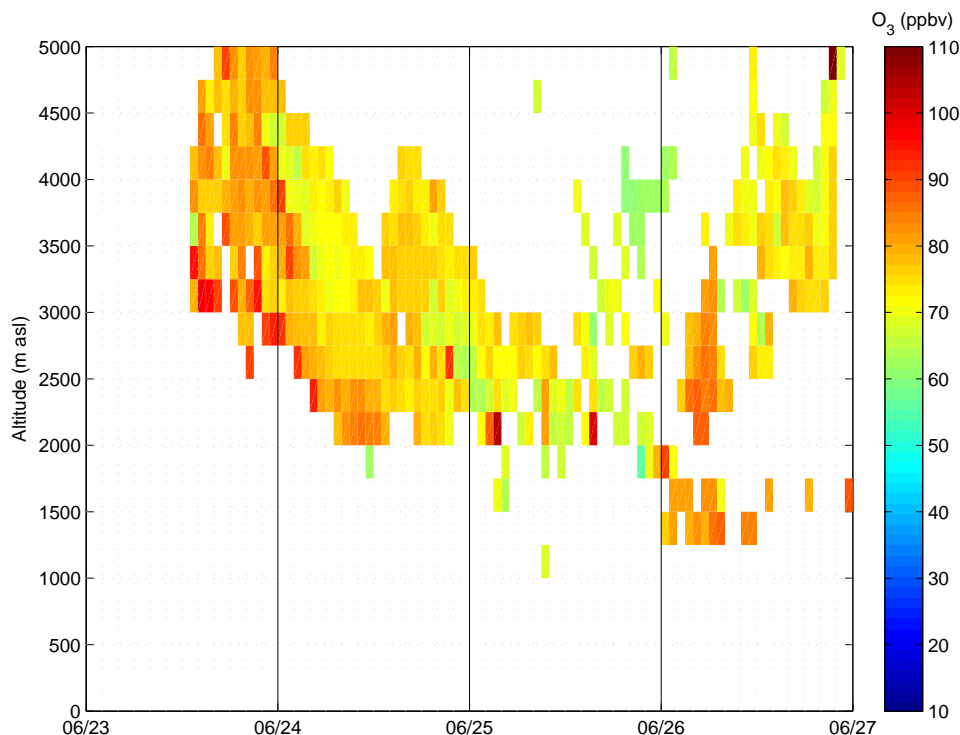


FIG. 2.19 – Concentration d’ozone d’après le modèle CiTTyCAT lors de l’arrivée des masses d’air sur la zone ESCOMPTE.

pendant cette période. Par contre, le 26 le modèle ne parvient pas à reproduire les couches enrichies en ozone observées et identifie une couche (au dessus de 3000 m) que les LIDARs n’ont pas détecté. A priori, ces différences peuvent être imputées à l’un des trois modèles (Meso-NH, CHIMERE ou CiTTyCAT). Cependant, nous avons déjà mis en évidence des faiblesses du modèle méso-échelle le 26 à cause du changement de régime synoptique et du développement de circulations de brise intenses. Nous pouvons donc à présent conclure que si la variabilité d’ozone est bien modélisée les 23, 24 et 25 juin, le 26 juin doit être écarté dans la suite de l’étude si l’on veut accéder à un niveau de détail supérieur.

Afin de procéder à une comparaison quantitative avec les mesures ALTO, il est nécessaire de délimiter les masses d’air échantillonnées par LIDAR provenant de la couche-limite. D’éventuels écarts de synchronisation temporelle et spatiale interdisent de procéder à une comparaison point à point entre le modèle et les mesures. Toutefois, nous avons montré la correspondance entre couches enrichies en ozone observées et simulées. De plus, l’étude préliminaire à l’aide du modèle FLEXPART a montré que ni le transport à longue distance ni le transport depuis la région de la tropopause n’ont joué un rôle pendant cette période. On peut donc conclure qu’entre le 23 et le 25 juin, l’ensemble des couches enrichies détectées dans la troposphère libre prennent leur origine dans la couche-limite espagnole. Les masses d’air échantillonnées que nous avons sélectionnées sont représentées par des contours sur la figure 2.14. Elles correspondent aux anomalies positives d’ozone d’extension spatio-temporelle proche de l’empreinte modélisée des trajectoires venant de la couche-limite.

Comparaison quantitative des concentrations d’ozone

D’un point de vue plus quantitatif le modèle CiTTyCAT montre que les concentrations d’ozone dans les masses d’air exportées depuis la couche limite espagnole augmentent, en particulier quand les taux de NO_x étaient significatifs, voir figures 2.18 et 2.19. Alors que

la concentration initiale moyenne d'ozone était 68,6 ppbv ($\sigma = 12,8$ ppbv), à l'arrivée des trajectoires on obtient 75,6 ppbv ($\sigma = 7,2$ ppbv).

La concentration moyenne d'ozone mesurée par LIDAR pour les masses d'air sélectionnées comme provenant de la couche limite est 71,9 ppbv ($\sigma = 7,7$ ppbv), le résultat obtenu à l'aide du modèle CiTTyCAT est donc légèrement surestimé, voir le test de Student présenté sur la figure 2.20 et discuté dans la section 2.5.2.3. Nous verrons dans cette dernière section que l'absence de mélange avec l'arrière-plan troposphérique dans cette simulation joue un rôle important dans cette surestimation.

Comparaison des concentrations d'oxydes d'azote

Relativement peu de mesures de NO_x ont été conduites dans la troposphère libre lors de la campagne ESCOMPTE. Le seul instrument approprié pour mesurer des concentrations de NO_x inférieures à 1 ppbv est l'analyseur à chimiluminescence MONA à bord de l'avion ARAT (Marion et al., 2001). La moyenne des concentrations mesurées au dessus de 1500 m les 23, 24 et 25 juin dans la région ESCOMPTE est 597 pptv ($\sigma = 119$ pptv).

La moyenne simulée par le modèle CiTTyCAT pour les masses d'air provenant de la couche-limite espagnole est largement en dessous de ce niveau : 160 pptv ($\sigma = 84$ pptv). Nous avons donc effectué une série de simulations additionnelles où les concentrations initiales de NO_x évaluées par le modèle CHIMERE étaient multipliées par un facteur 3 (simulations notées 3NOX dans la suite).

Même si la comparaison de sorties de modèle et de stations de surface est délicate (en particulier pour des espèces à courte durée de vie), le modèle sous-estime d'un facteur 2 les concentrations mesurées aux stations espagnoles de surveillance de la pollution du réseau EMEP. De plus, le même biais est signalé sur l'Espagne par Konovalov et al. (2005) à partir d'une comparaison des mesures de NO_2 de l'instrument spatial GOME et de simulations CHIMERE sur l'Europe pour l'été 2001. Cette sous-estimation peut être liée à un biais dans l'inventaire d'émissions espagnol ou à la difficulté de représenter les concentrations d'espèces à courte durée de vie dans les régions montagneuses (4 de ces 7 stations étant situées à une altitude supérieure à 800 m).

2.5.2.3 Influence du mélange turbulent

Pour la simulation de référence (REF) et 3NOX, les concentrations d'ozone sont surestimées par rapport aux mesures ALTO. Nous avons donc effectué plusieurs simulations en prenant en compte le mélange avec les concentrations de fond troposphérique d'un champ climatologique issu des simulations CHIMERE. Le mélange est quantifié par un temps caractéristique (τ_{mix}), correspondant au coefficient de relaxation exponentielle vers l'arrière-plan.

Les caractéristiques des distributions d'ozone et de NO_x obtenues pour différents τ_{mix} sont données sur la figure 2.20 ainsi que les tests statistiques permettant de vérifier la similarité de ces distributions avec les mesures du LIDAR ALTO (Bevington et Robinson, 1992). La moyenne et la variance d'ozone décroissent avec le temps de mélange car le champ de relaxation correspond à une climatologique de la troposphère libre. Elles deviennent statistiquement similaires aux observations pour un temps caractéristique de mélange de 6 jours pour la simulation de référence et de 2.5 jours pour le scénario 3NOX.

Ces valeurs permettent d'approcher au mieux les concentrations d'ozone mesurées. Cependant, quelque soit le scénario choisi, les niveaux de NO_x simulés restent largement en dessous des mesures de l'instrument MONA, bien que cette sous estimation soit moindre pour 3NOX. L'optimum est donc atteint pour la simulation 3NOX avec $\tau_{mix} = 2,5$ jours.

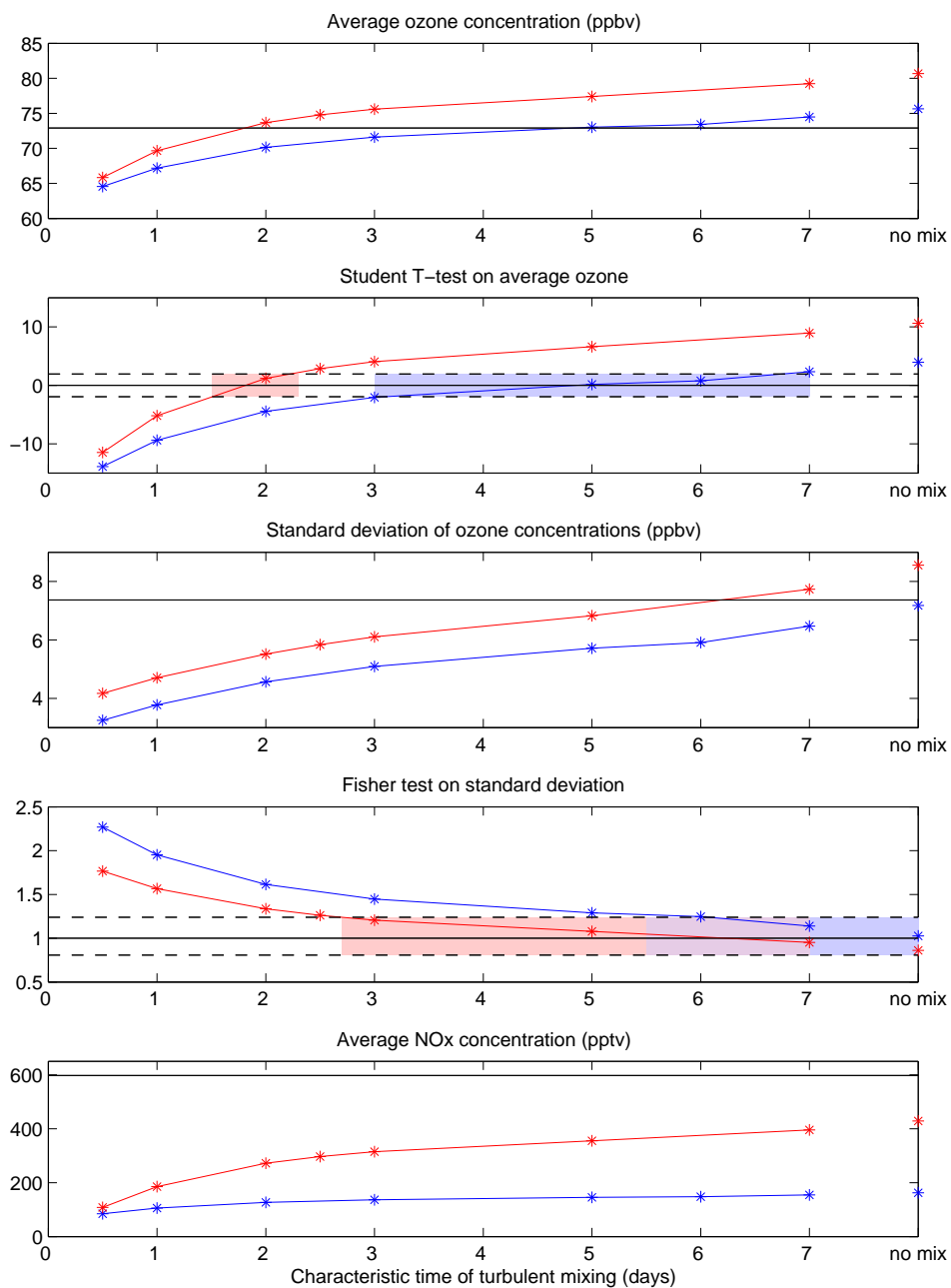


FIG. 2.20 – Estimateurs statistiques et tests d’hypothèses des distributions d’ozone et de NO_x simulées avec le modèle hybride-lagrangien pour différents scénarios (REF, bleu et 3NOX, rouge) et différents temps de mélange caractéristiques. Les résultats des simulations sans mélange (no mix) sont aussi donnés ainsi que les mesures d’ozone (ALTO) et de NO_x (MONA), en noir. Les zones colorées correspondent aux domaines de validité au niveau 95% de l’hypothèse de similarité entre les distributions modélisées et observées pour les simulations REF (bleu), 3NOX (rouge) ou les deux simultanément (violet).

L'incertitude sur les temps de mélange est estimée à un jour. Celle-ci tient compte d'un éventuel biais dans l'évaluation des concentrations de fond troposphérique qui risque de modifier l'importance du mélange lors du transport. De plus, dans la simulation 3NOX, nous avons gardé les concentrations des autres constituants inchangées, alors qu'une augmentation des NO_x joue un rôle sur la production de polluants secondaires dans la couche-limite.

2.5.2.4 Conclusion sur la transformation photochimique

L'analyse discutée plus haut nous a permis d'identifier la simulation CiTTYCAT qui conduit à une comparaison optimale avec les observations LIDAR. Nous pouvons donc à présent utiliser cette simulation pour quantifier l'importance de la production photochimique lors du transport.

Les valeurs de production nette d'ozone ($P(\text{O}_3)$) dans chacun des groupes de trajectoires définis dans la section 2.4.3.4 sont données sur la table 2.2. La valeur moyenne de $P(\text{O}_3)$ est 0.19 ppbv.h^{-1} ($\sigma = 0.11 \text{ ppbv.h}^{-1}$) pour la simulation 3NOX (avec $\tau_{mix} = 2, 5$ jours). Les taux de production les plus bas sont obtenus pour les masses d'air issues de régions où les émissions de surface sont faibles. Les valeurs maximales correspondent aux masses d'air extraites de la couche-limite le matin, c'est-à-dire quand la conversion de NO_x en ozone n'a pas été initiée dans la couche-limite, on trouve alors $P(\text{O}_3) \approx 0.4 \text{ ppbv.h}^{-1}$, ce qui est de l'ordre de grandeur des estimations proposées par Evans et al. (2000) et Methven et al. (2003).

La valeur moyenne d'ozone simulée dans les masses d'air à leur arrivée sur la zone ESCOMPTE est $74,7 \text{ ppbv}$ alors que, lors de leur extraction de la couche-limite, elles contenaient $68,6 \text{ ppbv}$ d'ozone. Si on estime le niveau de fond troposphérique avec les mesures ALTO au dessus de 2000 m pour l'ensemble de la période, on trouve $61,4 \text{ ppbv}$. Le transport depuis la couche-limite est donc responsable d'une augmentation de $13,3 \text{ ppbv}$ par rapport aux niveaux de fond, dont $6,1 \text{ ppbv}$ produits dans la troposphère libre. En prenant en compte l'incertitude sur les temps de mélange, on trouve donc que l'ozone produit dans la troposphère libre contribue à hauteur de 30 à 50% (38% à 45% pour la simulation de référence avec $\tau_{mix} = 6$ jours) à l'excès d'ozone associé au transport depuis la couche limite. Pour cet événement précis, il apparaît donc que l'importance de la production d'ozone est inférieure à l'estimation de Liang et al. (1998) qui avançaient un impact deux fois plus important de la production d'ozone dans la troposphère libre par rapport à l'export direct depuis la couche-limite.

2.6 Conclusion sur la campagne ESCOMPTE

Les études de cas analysées dans ce chapitre nous ont permis d'identifier un vaste panel de processus de transport vertical jouant un rôle sur la variabilité d'ozone troposphérique mesurée par LIDAR lors de la campagne ESCOMPTE.

Les circulations synoptiques (intrusions sèches et courants d'advection chaude) associées à l'activité frontale sur l'Océan Atlantique Nord conduisent à la formation de couches enrichies et appauvries en ozone advectées jusqu'au site de mesure pendant les premiers jours de la POI 2. Pendant la deuxième partie de cette POI, la variabilité troposphérique sur la zone ESCOMPTE est contrainte par le transport à l'échelle intra-européenne depuis la couche-limite espagnole. Enfin, il semble que les circulations de brises (associées à un changement de régime synoptique) aient conduit à l'export de masses d'air

polluées sur le site ESCOMPTE le 26 juin, bien que nous n'ayons pas étudié plus en détail cet événement.

Du fait de l'absence de précurseurs et de réducteurs d'ozone, l'évolution des concentrations d'ozone dans les masses d'air provenant de la stratosphère est contrainte au premier ordre par le mélange turbulent. Au contraire, les masses d'air provenant de la couche-limite peuvent présenter de forts taux d'oxydes d'azote. L'importance respective de la transformation photochimique et du transport d'ozone depuis la couche-limite sur le bilan d'ozone troposphérique a été évaluée grâce à une analyse hybride-lagrangienne (couplage de modèles dynamique, et chimiques lagrangiens et eulériens permettant de suivre le parcours et l'évolution photochimique des masses d'air). Nous avons ainsi montré que le transport depuis la couche-limite est responsable d'une augmentation de 13,3 ppbv d'ozone par rapport aux niveaux de fond troposphérique dont environ 40 % sont produits lors du transport, ce qui souligne le rôle de la transformation photochimique dans la troposphère libre.

A partir de climatologies de profils isolés Newell et al. (1999) ont montré qu'une grande partie de la troposphère était occupée par des couches horizontales formées lors de processus de transport vertical qui pouvaient être identifiées à partir de leur signature en termes d'ozone (voir aussi Newell et al., 1996; Wu et al., 1997; Stoller et al., 1999; Thouret et al., 2000). L'analyse détaillée de données collectées dans la basse troposphère pendant 5 jours nous amène à la même conclusion. En effet, il apparaît que la majeure partie de l'atmosphère échantillonnée est occupée par des couches présentant une anomalie d'ozone. A travers plusieurs études de cas, nous avons montré que ces anomalies sont associées à des processus de transport vertical. Toutefois, il n'est pas possible de conclure sur l'impact de ces processus de transport sur le bilan d'ozone troposphérique à partir de cas isolés, c'est pourquoi nous avons effectué une analyse climatologique qui sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Climatologie de l'impact du transport sur le bilan d'ozone

3.1 Introduction

Les processus de transport vertical depuis la couche-limite ou depuis la région de la tropopause sont susceptibles d'importer de l'ozone vers la troposphère libre. La phénoménologie des mécanismes dynamiques impliqués et leur efficacité en terme de transport d'ozone ont été résumés dans le chapitre 1. Dans le chapitre 2 nous avons présenté des études de processus de transport vertical d'ozone à partir des mesures effectuées lors de la campagne ESCOMPTE. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, il est nécessaire d'évaluer l'impact du transport à l'échelle climatologique pour déterminer le rôle de ces mécanismes dans le bilan d'ozone troposphérique.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que ces processus créent des couches horizontales dans la troposphère que l'on peut détecter par LIDAR, lors de vols instrumentés ou par radiosondage. Or de tels radiosondages ont été conduits de manière régulière depuis une trentaine d'années dans le cadre de réseaux d'observation de l'atmosphère. On peut donc envisager d'effectuer une étude climatologique de l'impact du transport vertical sur le bilan d'ozone troposphérique à partir ces données. Cependant, un obstacle majeur se pose pour identifier les processus responsables de la formation des anomalies d'ozone observées. Les approches trajectographiques telles que celles présentées dans le chapitre 2 deviennent très coûteuses en termes de temps de calcul quand on cherche à étudier plusieurs milliers d'événements répartis sur de longues périodes de temps. De plus, la qualité des champs météorologiques disponibles se dégrade quand on remonte dans le temps. Sans oublier le fait que l'utilisation de simulations méso-échelle (comme il est parfois nécessaire, voir section 2.4.3) est inenvisageable à l'échelle climatologique.

Nous avons par conséquent utilisé une approche alternative consistant à tirer parti des informations disponibles dans les radiosondages de routine. Les analyses multi-paramètres ont déjà été utilisées par le passé pour déterminer l'origine des masses d'air. Lors de campagnes de mesures telles que le programme PEM (Pacific Exploratory Missions, Hoell et al., 1996), des mesures complémentaires de CH₄ et de CO sont effectuées en parallèle de celles d'ozone. Celles-ci permettent de connaître la provenance des masses d'air avec un bon degré de confiance. Par ailleurs, depuis 2001, les avions MOZAIC (Measurement of Ozone and Water Vapor aboard Airbus in Service Aircrafts, Marengo et al., 1998) sont équipés d'un capteur de CO (Nédélec et al., 2003). L'utilisation de ces données pour une étude climatologique reste toutefois limitée à ce jour.

Cependant, dans les radiosondages de routine, les seules quantités mesurées sont :

l'ozone (O_3), la pression (P), la température (T), le vent (W) et l'humidité (RH). En l'absence de mesure de CH_4 et CO, l'idée consiste à s'appuyer sur les propriétés physico-chimiques des couches pour identifier la provenance des masses d'air. En effet, les couches provenant de la couche-limite sont en général moins sèches et moins stables que celles d'origine stratosphérique. Les études de cas présentées dans la section 2.4.2 illustrent bien ces propriétés, tout en montrant les limites d'une telle approche (voir le cas de la masse d'air (3) observée lors de la POI 2a ayant subi une ascendance suivie d'une forte subsidence). A cause de l'écart entre les temps de perte d'identité physique et chimique des masses d'air, ce type d'approche ne nous autorisera donc à documenter que les processus de transport récents (c'est-à-dire ayant eu lieu 3 à 4 jours avant l'observation). En étant conscients de ces limitations, nous avons cherché à déterminer des critères de classification des masses d'air reposant sur l'ensemble des mesures disponibles (O_3 , P, T, W, et RH). Pour ce faire, il est nécessaire de bien choisir les paramètres utilisés, définir des seuils, etc ... Nous avons donc mis en place plusieurs outils d'analyse statistique multivariable conduisant à la définition objective de fonctions de classement sur une base de données d'apprentissage. Ces fonctions seront ensuite appliquées à l'ensemble des couches enrichies en ozone détectées par radiosondage depuis une trentaine d'années au dessus du continent européen.

Dans la section 3.2, nous présentons les données utilisées dans cette climatologie. La définition de critères de classement à partir d'outils d'analyse statistique multivariable est présentée dans une troisième section (les fondements mathématiques de ces méthodes étant données dans l'annexe B). Le classement obtenu de manière statistique est comparé aux résultats d'une approche trajectographique pour une période test de 2 ans dans la section 3.4. Enfin, l'algorithme de classement est appliqué à l'ensemble de la base de données de profils d'ozone dans une cinquième section afin de conclure sur l'impact des processus de transport vertical sur le bilan d'ozone troposphérique à l'échelle climatologique depuis 30 ans sur le continent européen.

Ce travail a fait l'objet de deux articles publiés par la revue *Atmospheric Environment* en septembre 2005, voir annexes D* et E†.

Au cours de ce chapitre nous mentionnerons plusieurs fois le problème de la persistance des couches troposphériques. En effet, afin de proposer un lien entre la fréquence des processus de transport vertical et les distributions de couches provenant de l'un ou l'autre réservoir (stratosphère ou couche-limite), il est nécessaire de connaître les principaux modes de variabilité de la dissipation des couches dans la troposphère libre. Nous proposerons donc dans la section 3.6 une analyse de la dépendance de ce processus par rapport à la saisonnalité et au type de masse d'air.

3.2 Base de données de profils d'ozone

Les instruments les plus appropriés pour documenter la variabilité verticale d'ozone dans la troposphère sont les sondages par ballons ascendants, les mesures aéroportées in-situ et les LIDARS. Ces derniers ne sont en général opérés que dans le cadre de campagnes de mesures intensives, ce qui limite leur intérêt pour une étude climatologique. Il en est de

*Colette, A., G. Ancellet et F. Borchi, (2005). Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I : Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories. *Atmos. Env.*, Vol. 39, Issue 29, 5409-5422.

†Colette, A. et G. Ancellet, (2005). Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part II : Climatological analysis of the past 30 years. *Atmos. Env.*, Vol. 39, Issue 29, 5423-5435.

même pour la plupart des mesures aéroportées, cependant l’embarquement systématique de capteurs d’ozone, pression, température et humidité à bord d’avions de ligne à travers le programme MOZAIC a permis de construire une base de données extensive de mesures d’ozone dans la haute troposphère depuis 1994. Des profils verticaux au dessus des aéroports peuvent par ailleurs être reconstruits à partir des vols MOZAIC en sélectionnant les phases de décollage et d’atterrissage. Thouret et al. (1998) proposent une validation de ces profils en regard des données des radiosondages.

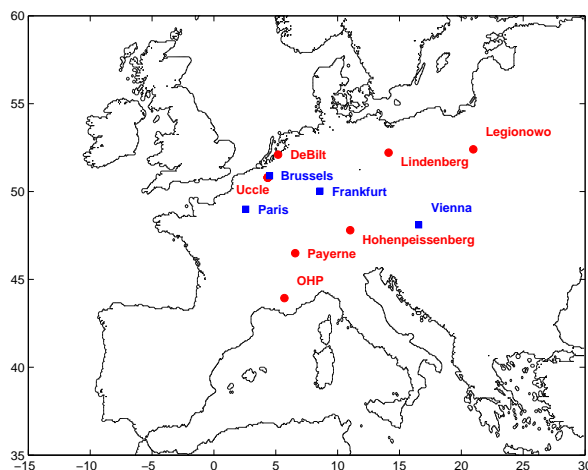


FIG. 3.1 – Stations de sondage d’ozone (rouge) et aéroports MOZAIC (bleu) sélectionnés.

Avant la mise en place du programme MOZAIC, les seules mesures de routine de la variabilité verticale d’ozone troposphérique étaient effectuées par radiosondages (au mieux hebdomadaires) à partir de quelques stations de mesures (une dizaine en Europe). Les sondes les plus couramment utilisées sont de type Electrochemical Concentration Cell (ECC, Komhyr, 1969) et Brewer-Mast (BM, Brewer et Milford, 1960). Ces mesures sont centralisées par les réseaux WOUDC (World Ozone and Ultraviolet Data Center, <http://www.woudc.org>) et NDSC (Network for Detection of Stratospheric Changes, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov>).

L’étude a volontairement été limitée au continent européen. Parmi les stations existantes, nous avons retenu celles ayant effectué des mesures au minimum mensuelles pendant 10 ans. Les stations sélectionnées sont De Bilt (DEB, Pays-Bas), Hohenpeißenberg (HOH, Allemagne), Legionowo (LEG, Pologne), Lindenberg (LIN, Allemagne), Observatoire de Haute-Provence (OHP, France), Payerne (PAY, Suisse) et Uccle (UCL, Belgique). Les données MOZAIC au dessus des aéroports suivants sont aussi retenues : Bruxelles (BRU, Belgique), Francfort (FRA, Allemagne), Paris (PAR, France) et Vienne (VIE, Autriche). Ces stations sont représentées sur la carte de la figure 3.1 et leurs caractéristiques sont résumées sur la table 3.1.

Quand on s’intéresse à des mesures collectées sur de longues périodes de temps, avec des instruments et des méthodes d’échantillonnage différents, il est nécessaire de valider l’auto-cohérence des données. Le fait que nous nous intéressons ici exclusivement aux couches présentant une anomalie d’ozone minimise les éventuels biais entre les capteurs BM et ECC discutés par Beekmann et al. (1994) ou WMO (1998) (World Meteorological Organization).

Par contre, il n’est pas possible de s’affranchir des problèmes rencontrés par le passé dans les mesures de l’humidité troposphérique en particulier à basse température et après un éventuel passage de la sonde à travers un nuage. Les instruments ont été considérablement améliorés depuis une dizaine d’années mais les séries temporelles d’humidité à certaines stations présentent parfois de fortes discontinuités ce qui nous a conduit à

Station	Lat.(N)	Lon.(E)	Alt.(m)	Variables	BdD	Capteur O ₃	Période d'opération	Nbre de profils
HOH (Ger.)	47.8	11.0	975	O ₃ ,P,T,W,RH	S	BM	196611-199712	3054
UCL (Bel.)	50.8	4.3	100	O ₃ ,P,T,W,RH	W	BM	196901-199703	3764
				O ₃ ,P,T,W,RH	W	ECC	199704-200311	
PAY (CH.)	46.5	6.6	491	O ₃ ,P,T,W,RH	W	BM	199010-200208	1959
				O ₃ ,P,T,W,RH	W	ECC	200209-200311	
OHP (Fra.)	43.9	5.7	684	O ₃ ,P,T,RH	S	ECC	199110-200212	501
Nîmes (Fra.)	43.5	4.2	62	W	S		199110-200212	
LIN (Ger.)	52.2	14.1	112	O ₃ ,P,T,W	W	ECC	199207-200212	425
				RH	S		199207-200212	
DEB (NL.)	52.1	5.2	4	O ₃ ,P,T,W,RH	N	ECC	199211-199410	568
					W	ECC	199411-200311	
LEG (Pol.)	52.4	21.0	96	O ₃ ,P,T,W,RH	S	ECC	199306-200212	540
				O ₃ P,T,W,RH	W	ECC	200301-200311	
BRU (Bel.)	50.9	4.3	64	O ₃ ,P,T,W,RH	M	Dual UV	199409-200110	2373
FRA (Ger.)	50.0	9.0	120	O ₃ ,P,T,W,RH	M	Dual UV	199408-200312	7122
PAR (Fra.)	49.0	2.6	124	O ₃ ,P,T,W,RH	M	Dual UV	199408-200312	3489
VIE (Aus.)	48.2	16.4	144	O ₃ ,P,T,W,RH	M	Dual UV	199503-200312	2986

TAB. 3.1 – Caractéristiques des stations sélectionnées. Position géographique, variables mesurées, base de donnée d'extraction (BdD) (W : WOUDC, M : MOZAIC, N : NDSC, S : fourni directement par le personnel de la station), capteur d'ozone, période d'opération et nombre total de profils disponibles.

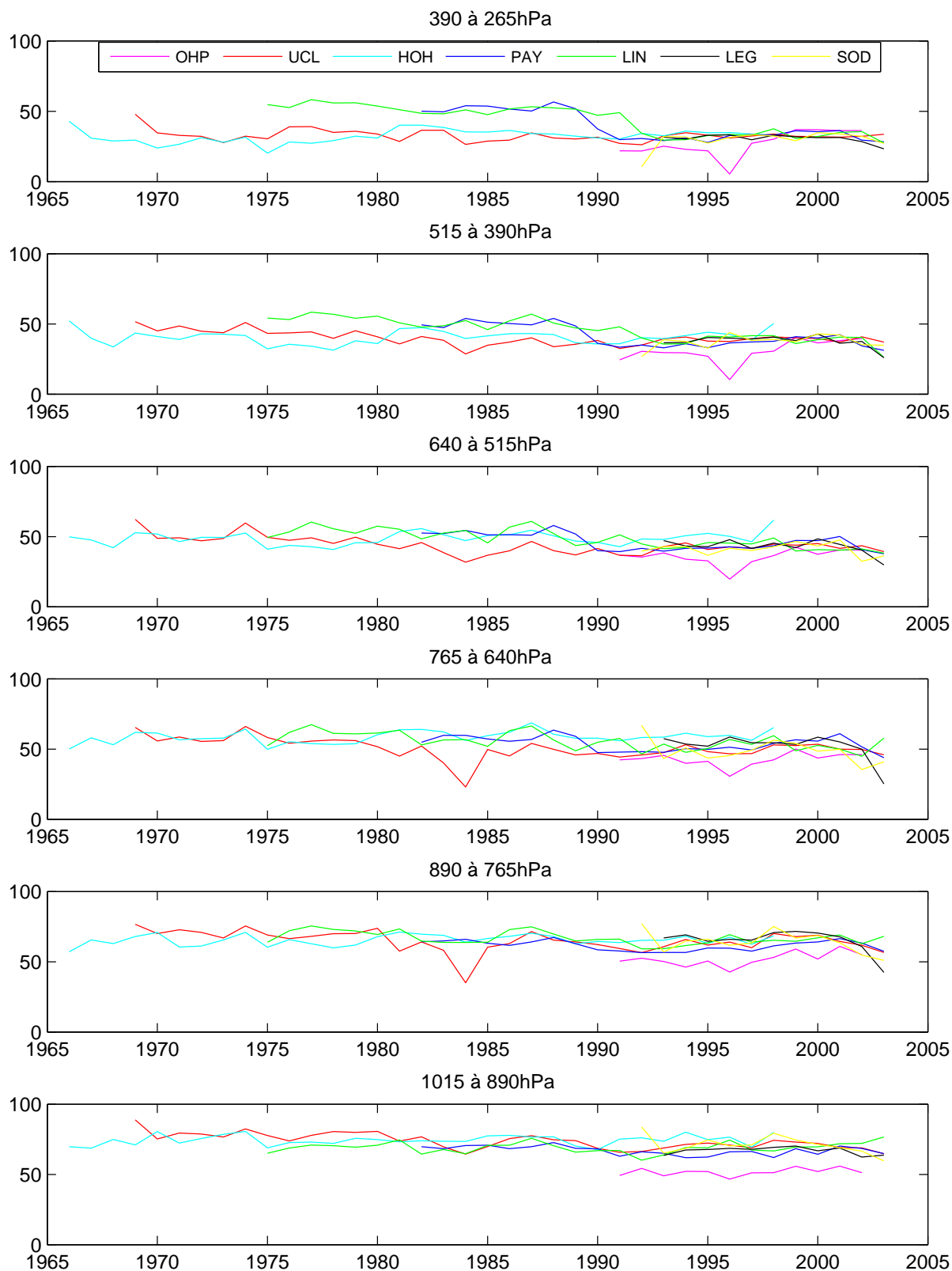
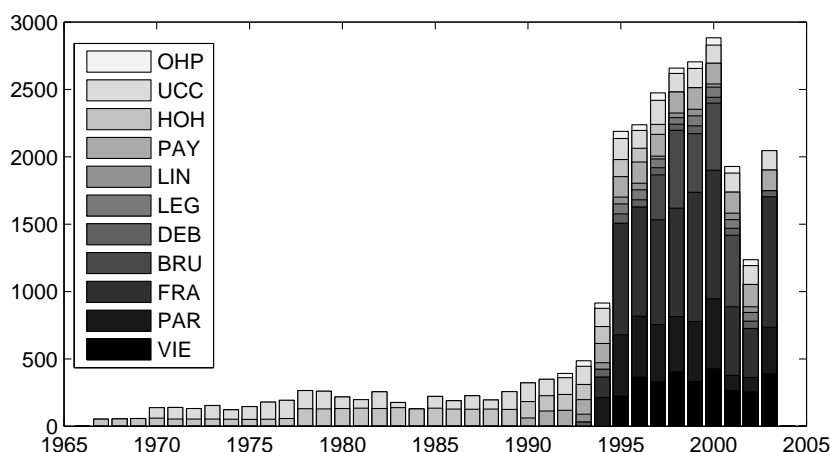


FIG. 3.2 – Séries temporelles des moyennes d'humidité relative par gamme d'altitude pour les 7 stations européennes de sondage par ballon.

disqualifier une partie de la base de données. Les séries temporelles d'humidité relative moyenne par gamme d'altitude mesurées aux stations de sondage par ballon sont données sur la figure 3.2. Bien entendu, il ne s'agit pas d'ignorer la variabilité atmosphérique à chaque station ni entre les stations. Il n'est pas étonnant que la basse troposphère soit plus sèche à la station la plus méridionale (OHP), ni qu'il existe des années particulières, comme en 1996 à l'OHP ou en 1984 à Uccle. Cependant, nous cherchons à éviter les biais systématiques et persistants. D'après ces séries temporelles, on se rend compte que les mesures d'humidité relative présentent un biais dans la haute troposphère avant les années 1990 aux stations de Payerne et Lindenberg. En effet, à Payerne le capteur d'humidité à baudruche a été remplacé en avril 1990 par l'hygristor résistif VIZ/Sippican. Depuis lors, les données ne présentent plus de biais mais les données collectées avant cette date ne sont pas fiables (René Stübi, communication personnelle). Pour la station de Lindenberg, la discontinuité est observée en juillet 1992 lors de la transition entre les sondes ozone Brewer-Mast et ECC, aussi accompagnée d'un changement de capteur d'humidité. Par conséquent, nous avons écarté une partie des données collectées à Payerne et à Lindenberg, bien que les mesures d'ozone faites aux mêmes stations soient fiables et remontent jusqu'à 1966 dans le cas de Payerne.

FIG. 3.3 – Nombre de profils d'ozone annuels pour les 11 stations européennes sélectionnées.



Pour résumer, nous disposons d'une base de données de près de 27000 profils d'ozone troposphérique accompagnés de mesures de pression, de température, de vent et d'humidité cohérentes collectés au dessus du continent européen. Les données des stations d'Uccle et Hohenpeißenberg remontent aux années 1970 alors que les 10 dernières années sont bien documentées par une dizaine de stations. Le nombre de profils annuels utilisés ici est présenté sur la figure 3.3.

3.3 Développement d'un algorithme de classement

La procédure suivie pour définir un algorithme multivariable de classement des couches enrichies en ozone en fonction de leur provenance est donnée sur le diagramme de la figure 3.4. Dans cette partie de l'étude, nous ne prendrons en compte que les mesures collectées entre décembre 1996 et février 1999 afin de pouvoir procéder à une comparaison avec des rétro-trajectoires (voir section 3.4). Les outils statistiques multivariés (MVA pour multivariate analysis) utilisés ici sont présentés dans l'annexe B. Dans cette section, nous présenterons de manière synthétique l'utilisation qui en est faite pour construire un algorithme de classement des masses d'air. De plus amples détails sont donnés dans la section 3 de l'article donné dans l'annexe D.

Cette analyse est conduite séparément pour chaque saison. En effet, les processus susceptibles de conduire à l'export d'ozone depuis la couche-limite ou depuis la stratosphère vers la troposphère libre présentent une variabilité saisonnière, les classes à considérer peuvent donc varier suivant la saison.

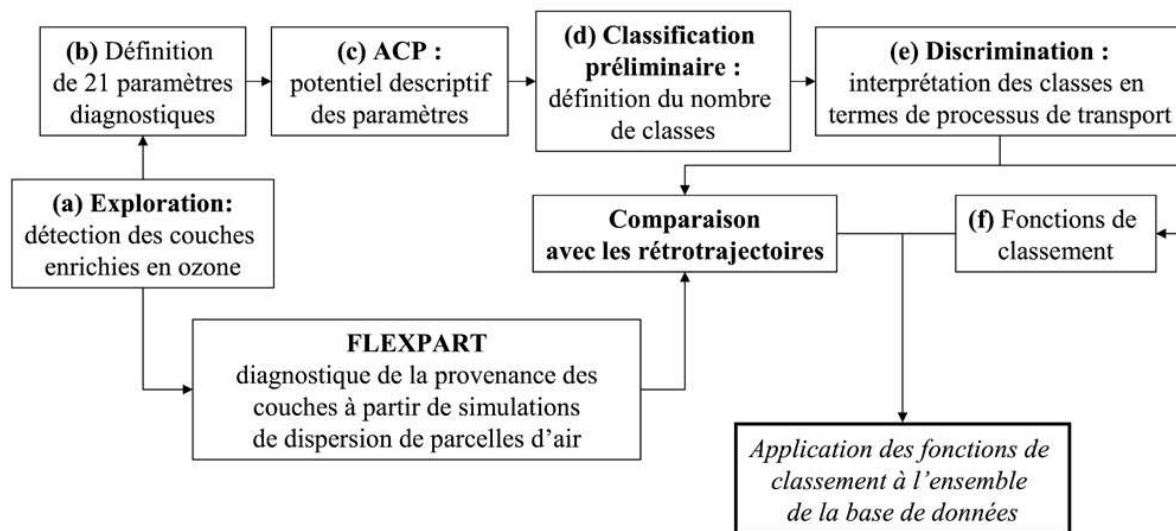


FIG. 3.4 – Procédure de définition d'un algorithme de classement des masses d'air à partir d'outils d'analyse statistique multivariable et comparaison avec un modèle numérique lagrangien de dispersion de masses d'air.

(a) Détection des couches enrichies en ozone

Pour chaque profil d'ozone, on cherche tout d'abord à détecter les masses d'air présentant une anomalie d'ozone. Celles-ci sont définies comme les couches d'une épaisseur au moins égale à 500 m (pour faciliter leur modélisation par le code trajectographique, voir section 3.4) où la concentration d'ozone dépasse d'au moins 7.5 ppbv le niveau de fond. Ce dernier correspond à une régression linéaire par moindres carrés soit du profil lui-même soit d'un profil climatologique si le profil courant est fortement accidenté. Le contenu en vapeur d'eau de la couche doit par ailleurs présenter une certaine homogénéité afin d'éviter de considérer comme une couche unique des masses d'air voisines présentant des caractéristiques physiques distinctes.

(b) Paramètres diagnostiques

Pour chaque couche, on calcule 21 paramètres diagnostiques à partir des mesures d'ozone, de pression, de température, de vent et d'humidité. Ces paramètres sont regroupés en 9 familles :

- taille de l'anomalie d'ozone (épaisseur, contenu en ozone, ...)
- forme de l'anomalie d'ozone (rapport d'aspect, ...)
- altitude
- cisaillement vertical du vent horizontal
- module maximal du vent horizontal dans la troposphère
- contenu moyen en vapeur d'eau de l'anomalie d'ozone (humidité relative (RH), spécifique (q), ...)

- température potentielle moyenne de l'anomalie d'ozone (température potentielle (θ), température potentielle humide (θ_w), ...)
- stabilité de la masse d'air (gradient de θ , θ_w , ...)
- déviation des paramètres thermodynamiques par rapport à la moyenne troposphérique (anomalie de θ , RH, q , ...)

(c) Potentiel descriptif des paramètres géophysiques

Les paramètres utilisés pour caractériser les masses d'air varient suivant les auteurs. Sturman et McGowan (1995) suggèrent d'utiliser la température potentielle humide alors que Methven et al. (2003) préfèrent l'humidité spécifique ou la température potentielle équivalente. Pour déterminer de manière objective les paramètres à utiliser nous avons procédé à une analyse en composantes principales (ACP), voir l'annexe B.2 ou Jolliffe (1986).

L'ACP consiste à proposer un changement de repère depuis l'espace d'origine (les 21 paramètres géophysiques) vers un espace de plus petite dimension. Il est alors possible, à partir de la projection des variables initiales dans le nouvel espace, de déterminer leur contribution respective dans la définition des axes principaux de variabilité. Nous pourrions donc pour chaque famille de paramètres identifier celui qui contient le plus d'information sur la variabilité des masses d'air. Grâce à cette ACP, la liste des paramètres géophysiques à considérer pour décrire la variabilité des masses d'air enrichies en ozone est réduite de 21 à 9. Un dernier paramètre est écarté après une analyse des corrélations. La liste finale de variables pertinentes est donc : le contenu en ozone de l'anomalie (Int_O3), le rapport d'aspect de l'anomalie (O3_ar), le gradient vertical de température potentielle humide ($\delta_p\theta_w$), l'altitude moyenne (moy(P)), le maximum et le cisaillement vertical du vent horizontal (max(Wh) et δ_zWh), la médiane de l'humidité spécifique (med(q)) et l'écart d'humidité spécifique par rapport à l'arrière-plan troposphérique ($\Delta(q)$).

(d) Classification préliminaire

Les couches enrichies en ozone sont ensuite partitionnées, tout d'abord avec une classification ascendante hiérarchique (CAH), voir l'annexe B.3.1 ou Gordon (1987), afin de déterminer le nombre de classes existant dans la population. On trouve ainsi que 4 classes permettent de décrire la population de couches de manière optimale. Une seconde classification est alors conduite pour construire 4 groupes de masses d'air décrites par 8 paramètres géophysiques avec une classification autour de centre mobiles (KMC pour k-means clustering), voir l'annexe B.3.2 ou MacQueen (1967). La robustesse des classes ainsi définies est validée par une comparaison entre la CAH et la KMC : moins de 10% des masses d'air ne sont pas affectées aux mêmes classes suivant l'algorithme utilisé.

(e) Discrimination et interprétation géophysique des masses d'air

On dispose à présent d'une liste de paramètres géophysiques significatifs définis avec l'ACP et d'une classification préliminaire en 4 classes construite par KMC. Nous pouvons alors procéder à l'analyse discriminante (AD), voir l'annexe B.4 ou Cacoullos (1973), afin de définir des frontières multidimensionnelles quadratiques entre ces groupes de masses d'air. Ça n'est donc qu'à cette étape que l'on obtiendra des critères de classement permettant de distinguer les groupes de couches enrichies en ozone qui sont interprétés ici en termes de processus de transport.

Avant de procéder à la définition des frontières entre les classes, on détermine le pouvoir discriminant de chaque variable, de manière analogue à la vérification de leur pouvoir

descriptif dans l'ACP. Cette analyse nous conduit à restreindre encore la liste de paramètres géophysiques (voir sections 3.4.1 et 3.4.4 de l'article donné dans l'annexe D). On scinde ensuite la population de couches enrichies en deux parties, l'une étant utilisée comme population d'apprentissage et l'autre pour tester l'efficacité du classement. L'AD est alors itérée entre 2 et 3 fois suivant la saison pour obtenir un taux de reclassement inférieur à 5% dans la population de test.

On obtient ainsi des fonctions de discrimination quadratiques permettant de classer les masses d'air en quatre groupes dont les caractéristiques physiques sont données sur la table 3.2. Certaines classes de masses d'air sont nettement plus sèches et présentent un contenu en ozone de l'ordre des concentrations mesurées dans la région de la tropopause, ces masses d'air sont donc considérées comme venant de la stratosphère (classe ST). D'autres sont beaucoup plus chargées en humidité, on les étiquette alors comme venant de la couche-limite (classe CL). Reste cependant entre 79 et 91% de couches ne présentant pas de caractéristiques distinctes. On itère alors toute la procédure de classification (CAH et KMC) et de discrimination pour obtenir un deuxième ensemble de 4 classes contenant les individus indéterminés lors de la précédente AD, voir table 3.3. De même, on trouve des groupes de masses d'air plus humides (étiquetées CL); d'autres sont plus sèches et plus stables et sont donc considérées comme ST. On peut par ailleurs noter que le module et le gradient vertical du vent horizontal correspondant à ces dernières sont plus élevés, ce qui suggère qu'elles sont observées au voisinage d'une zone frontale (van Haver et al., 1996), elles sont donc potentiellement associées à une foliation de tropopause active.

Après ces deux étapes, il reste deux classes contenant, suivant la saison, entre 50 et 71% de couches ne présentant pas de signature d'un processus récent de transport depuis la couche-limite ou depuis la région de la tropopause. Il s'agit donc de masses d'air troposphériques «agées» (notées TR), c'est-à-dire ayant été advectées dans la troposphère libre suffisamment longtemps pour perdre toute signature du mécanisme de transport ayant conduit à leur formation.

(f) Fonctions de classement

Nous avons utilisé une analyse discriminante car celle-ci conduit à la définition de fonctions de classement qui permettront dans la section 3.5 d'affecter de nouvelles observations aux groupes construits ci-dessus. Les fonctions de classement que nous utiliserons sont quadratiques, l'appartenance d'une couche enrichie en ozone à un groupe donné sera donc déterminé de manière Bayésienne d'après la distance de Mahalanobis locale généralisée (voir annexe B.4.4).

Synthèse

Pour résumer, nous avons mis en place une série d'outils d'analyse multivariable afin de construire une classification des couches enrichies en ozone observées par radiosondage ou lors de vols MOZAIC en 1997 et 1998 pour 11 stations européennes. Après avoir identifié de manière objective les paramètres géophysiques les plus pertinents, nous avons construit des classes et des fonctions quadratiques multidimensionnelles pouvant par la suite être utilisées pour classer de nouvelles observations dans les groupes de masses d'air constitués.

Les caractéristiques des groupes de couches enrichies en ozones ont été utilisées pour interpréter ces classes en termes de processus de transport. Les couches présentant une forte anti-corrélation ozone / humidité, les plus stables, etc ... étant considérées comme provenant de la région de la tropopause, alors que les masses d'air les plus humides sont étiquetées comme ayant été en contact avec la couche-limite peu de temps avant leur

	Int_O3 (ppbv.km)	O3_ar (ppbv.km ⁻¹)	$\delta_p\theta_w$ (K.100hPa ⁻¹)	moy(P) (hPa)	max(Wh) (m.s ⁻¹)	δ_zWh (m.s ⁻¹ .km ⁻¹)	med(q) (mg.kg ⁻¹)	$\Delta(q)$ (mg.kg ⁻¹)
Hiver								
1 - CL	51,5	0,06	0,017	625,1	24,4	2,3	1082,8	-119,5
2 - ??	52,1	0,14	0,024	482,4	28,4	3,8	310,6	3,1
3 - ??	65,4	0,37	0,053	463,6	49,6	15,0	106,1	-10,4
4 - ST	241,4	0,27	0,034	377,9	30,7	4,0	62,6	-45,2
Printemps								
1 - CL	40,3	0,06	0,001	736,8	29,0	3,5	3586,5	98,6
2 - ??	58,8	0,15	0,020	519,2	25,3	2,8	534,5	-57,1
3 - ??	67,4	0,34	0,049	517,4	46,7	13,0	226,9	-32,5
4 - ST	269,0	0,19	0,021	420,5	25,7	3,8	284,8	-106,2
Eté								
1 - CL	41,4	0,07	-0,004	718,1	21,5	2,2	5086,3	34,6
2 - ??	65,3	0,17	0,016	500,2	20,0	2,1	799,2	-100,3
3 - ??	70,7	0,30	0,027	492,1	38,0	8,3	719,9	-128,0
4 - ST	239,6	0,29	0,017	433,1	22,8	2,3	351,9	-138,0
Automne								
1 - CL	41,6	0,07	0,009	718,8	29,3	3,3	5111,5	-54,4
2 - ??	58,8	0,13	0,018	527,8	26,4	2,8	839,4	-109,6
3 - ??	62,1	0,35	0,041	456,4	41,8	11,3	313,9	-66,2
4 - ST	326,4	0,22	0,032	419,5	29,6	3,3	241,2	-155,9

TAB. 3.2 – Caractéristiques géophysiques saisonnières moyennes des 4 groupes de couches enrichies en ozone obtenus avec une première analyse discriminante. Les caractéristiques utilisées dans l'interprétation des groupes en termes de processus de transport sont mis en valeur en gras.

	Int_O3 (ppbv.km)	O3_ar (ppbv.km ⁻¹)	$\delta_p\theta_w$ (K.100hPa ⁻¹)	moy(P) (hPa)	max(Wh) (m.s ⁻¹)	δ_zWh (m.s ⁻¹ .km ⁻¹)	med(q) (mg.kg ⁻¹)	$\Delta(q)$ (mg.kg ⁻¹)
Hiver								
1 - CL	56,5	0,08	0,016	505,2	28,0	2,9	851,9	83,8
2 - TR	56,1	0,21	0,026	407,8	26,1	4,1	101,4	-10,2
3 - TR	48,5	0,10	0,027	572,4	30,3	3,7	258,7	-34,2
4 - ST	63,0	0,36	0,053	463,4	50,0	15,0	110,6	-9,4
Printemps								
1 - CL	47,2	0,09	0,024	649,4	24,3	2,5	949,7	-109,8
2 - TR	52,4	0,19	0,020	459,1	27,0	3,2	345,4	-31,5
3 - TR	126,8	0,13	0,017	517,3	25,5	3,2	477,0	-69,9
4 - ST	62,2	0,35	0,054	540,3	46,0	14,2	230,0	-40,9
Eté								
1 - CL	52,0	0,15	0,008	586,9	23,6	3,3	2081,0	-104,9
2 - TR	57,1	0,19	0,018	493,3	20,5	2,3	623,5	-98,9
3 - TR	120,9	0,15	0,016	485,3	24,4	3,1	598,6	-130,9
4 - ST	69,5	0,41	0,034	414,7	37,4	10,5	306,2	-85,1
Automne								
1 - CL	48,0	0,10	0,014	608,9	25,4	2,9	1912,7	-7,5
2 - TR	61,5	0,14	0,021	486,4	27,1	3,0	478,5	-83,9
3 - TR	58,4	0,17	0,007	647,8	29,2	2,5	944,1	-697,4
4 - ST	67,7	0,38	0,044	465,5	41,2	11,9	338,1	-51,3

TAB. 3.3 – Même légende que pour la table 3.2, pour la seconde itération de l'AD.

observation. Cette interprétation est comparée dans la section suivante à une approche trajectographique.

3.4 Comparaison approche statistique et rétro-trajectoires

Les performances de la classification construite par analyse statistique multivariable sont comparées aux résultats d'un modèle de transport lagrangien. La dispersion de parcelles d'air ensemencées dans les couches enrichies en ozone est calculée en remontant dans le temps pendant 5 jours avec le modèle FLEXPART (voir section 2.4.1) contraint par les réanalyses ERA40 (T106L60) du CEPMMT. La fraction de parcelles d'air ayant «vu» la couche-limite ou la stratosphère est calculée afin de détecter les masses d'air associées à un mécanisme de transport de grande échelle récent depuis l'un des deux réservoirs (les processus méso-échelle étant mal résolus dans les réanalyses T106).

Le modèle FLEXPART a été largement validé par le passé pour des situations très diverses. Stohl et al. (1998) proposent une comparaison avec des mesures de dispersion de traceurs, Stohl et Trickl (1999) ont montré qu'il pouvait permettre d'interpréter la variabilité d'ozone mesurée par LIDAR, Eckhardt et al. (2004) l'ont utilisé pour construire des climatologies de courants d'advection chaude (WCB pour «warm conveyor belt») et Forster et al. (2004) précisent comment il peut aider à la prévision opérationnelle dans le cadre de campagnes de mesures. Par ailleurs, nous avons vu dans la section 2.4.2 que le modèle FLEXPART permet d'identifier les processus de transport synoptique régissant la variabilité d'ozone mesurée par LIDAR pendant la POI 2a de la campagne ESCOMPTE. Dans ce chapitre, il ne s'agit plus d'analyser une période de temps limitée de manière continue, mais de déduire la provenance d'un grand nombre de masses d'air isolées observées pendant 2 ans de manière systématique. C'est pourquoi, nous revenons ici sur la validation des pseudo-trajectoires FLEXPART (section 3.4.1) avant de procéder à une comparaison avec l'analyse multivariable (section 3.4.2).

3.4.1 Validation des rétro-trajectoires

Nous avons conduit plusieurs études de cas afin de s'assurer des performances du modèle FLEXPART pour l'utilisation qui en est faite ici. Cette analyse repose sur une trentaine de profils MOZAIC récents incluant des mesures de CO afin de pouvoir comparer la provenance des masses d'air déduites des simulations FLEXPART au diagnostic fondé sur les propriétés physico-chimiques des masses d'air (e.g. Stoller et al., 1999).

Nous discutons ici deux exemples. Sur les figures 3.5a et 3.6a, on représente deux profils d'ozone et de CO (en haut) et d'humidité relative et de température potentielle (en bas). La régression linéaire du profil d'ozone est aussi donnée (O_3 bg) pour mettre en évidence l'anomalie d'ozone. Les pseudo-trajectoires correspondantes sont données sur les figures 3.5b et 3.6b.

Sur le profil correspondant au vol MOZAIC au dessus de l'aéroport de Paris le 23 février 2002 (figure 3.5a), nous avons identifié une couche enrichie en ozone présentant une forte concentration de CO (180 ppbv), ce qui suggère que cette masse d'air provient de la couche-limite polluée. De plus, son contenu en vapeur d'eau n'est pas faible ($RH \approx 40\%$), ce qui corrobore cette analyse. La pseudo-trajectoire correspondante est représentée sur la figure 3.5b de la même manière que dans la section 2.4.2.4 (figure 2.13). Sur les deux premiers panneaux, le trait continu correspond à la position moyenne du centre du panache et les symboles donnent la position géographique et temps/altitude des centres mobiles des 5 classes construites à partir de la position instantanée des parcelles (voir section

2.4.1). Ces centres mobiles montrent que le panache reste relativement compact pendant les 5 jours précédant son arrivée en Europe et que la masse d'air correspondante a subi une ascendance importante alors qu'elle se situait au large de New-York, 48 h avant d'arriver au dessus de l'aéroport de Paris. La vorticité potentielle (troisième panneau) est inférieure à 1 PVU ce qui est cohérent avec le fait que cette masse d'air reste dans la troposphère libre. La proportion de parcelles d'air se trouvant dans la couche-limite ou dans la stratosphère est donnée sur le dernier graphe. Trois jours avant l'arrivée de la masse d'air en Europe, jusqu'à 60 % du panache était situé dans la couche-limite américaine. Pour cet événement, la pseudo-trajectoire est donc cohérente avec l'analyse des propriétés physico-chimiques qui suggèrerait que cette masse d'air ait une origine «couche-limite».

Sur la figure 3.6a, on donne un second profil correspondant à une couche enrichie en ozone d'origine stratosphérique. Celle-ci est appauvrie en CO par rapport à l'arrière-plan, très sèche, et plus stable que le reste de la troposphère. Bien que la concentration d'ozone ne soit pas exceptionnelle, ses propriétés physico-chimiques suggèrent que cette masse d'air provient de la stratosphère. La pseudo-trajectoire correspondante est donnée sur la figure 3.6b. Ici la dispersion du panache est plus importante, comme on le voit sur la position des centres mobiles. Un des points suggère qu'une partie des parcelles d'air provient d'altitudes aussi basses que 2000 m. Mais la plupart des parcelles d'air prennent leur origine dans la haute troposphère (la taille des points sur les panneaux supérieurs est proportionnelle à la fraction de parcelles dans chacun des groupes). Ici, la vorticité potentielle à la localisation des centres mobiles est légèrement plus élevée (entre 1 et 2 PVU pour certains d'entre eux). Toutefois la proportion de parcelles situées au dessus d'un seuil de PV égal à 2 reste modérée (10%), bien que l'on trouve plus de parcelles d'origine stratosphérique que «couche-limite» (dernier panneau). Au regard de la dispersion du panache au bout de 5 jours, nous n'avons pas considéré qu'un calcul sur une période plus longue donnerait des résultats fiables. Pour résumer, la signature physico-chimique de la masse d'air montre sans ambiguïté qu'elle provient de la région de la tropopause, alors que le diagnostique fondé sur les pseudo-trajectoires est moins clair, même s'il va dans le même sens.

On se rend donc compte des incertitudes inhérentes aux approches lagrangiennes pour analyser la provenance des masses d'air dans le cas de situations météorologiques réelles. Jusqu'ici, nous avons analysé des simulations FLEXPART individuelles, cependant, afin de pouvoir comparer l'efficacité de l'algorithme MVA aux pseudo-trajectoires, nous devons nous munir d'un critère permettant d'identifier les processus de transport ayant conduit à la formation des couches troposphériques mesurées. La fraction de parcelles d'air provenant de la couche-limite ou de la stratosphère est un bon estimateur de l'influence de chaque réservoir. Toutefois, il nous faut définir un seuil à partir duquel cette influence devient significative. Par exemple, d'après les exemples présentés ici et celui de la section 2.4.2.4, il semble qu'un seuil de 10% soit approprié pour identifier les masses d'air provenant de la stratosphère. Toutefois, un seuil défini à partir d'études de cas ponctuelles risque de ne pas être représentatif, c'est pourquoi celui-ci sera déterminé à partir d'une analyse d'ensemble dans la section 3.4.2.

3.4.2 Comparaison avec l'analyse multivariable

Différents seuils sur la proportion de parcelles d'air modélisées par FLEXPART comme provenant de la couche-limite ou de la stratosphère ont été testés pour attribuer une masse d'air à l'un ou l'autre réservoir d'après la dispersion en arrière de panaches de parcelles d'air initialisées dans les couches observées. Les pourcentages de couches ST, CL et TR obtenus avec les critères MVA sont comparés à ceux déduits des simulations FLEXPART

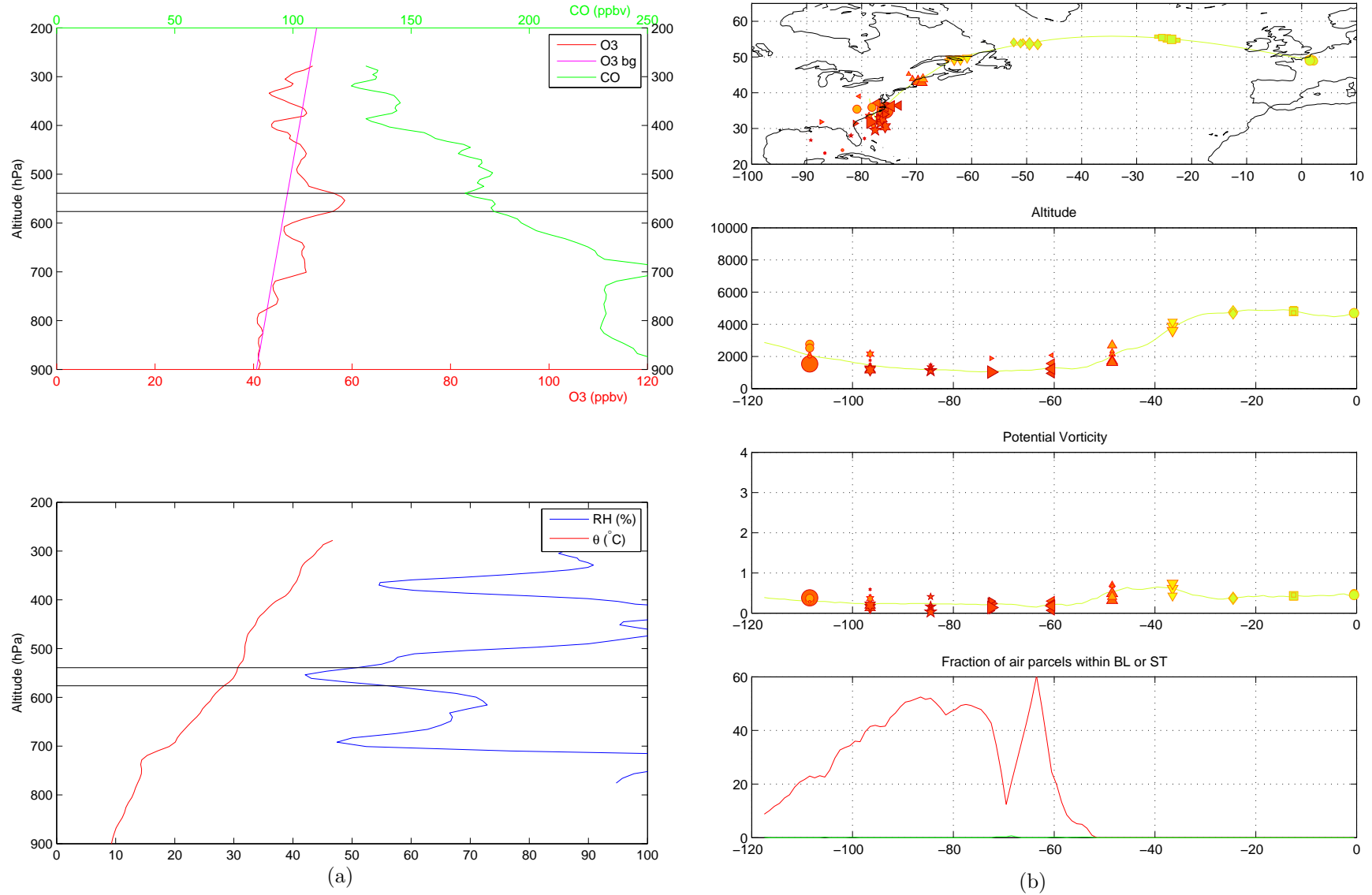


FIG. 3.5 – (a) Profil MOZAIC au dessus de l'aéroport de Paris, le 23 février 2002. Haut : ozone (rouge), CO (vert), et arrière-plan troposphérique d'ozone (O3 bg, magenta) ; bas : humidité relative (bleu) et température potentielle (rouge). (b) Pseudo-trajectoire FLEXPART correspondante. De haut en bas : position géographique du centre du panache (trait continu), et des centres mobiles (un symbole différent toutes les 12h, coloré en fonction de son altitude et dont la taille dépend du nombre de parcelles appartenant au groupe) ; évolution temps/altitude du centre du panache et des centres mobiles ; vorticité potentielle du centre du panache et des centres mobiles ; pourcentage de parcelles d'air situées dans la couche-limite (rouge) ou au dessus d'un seuil PV=2.

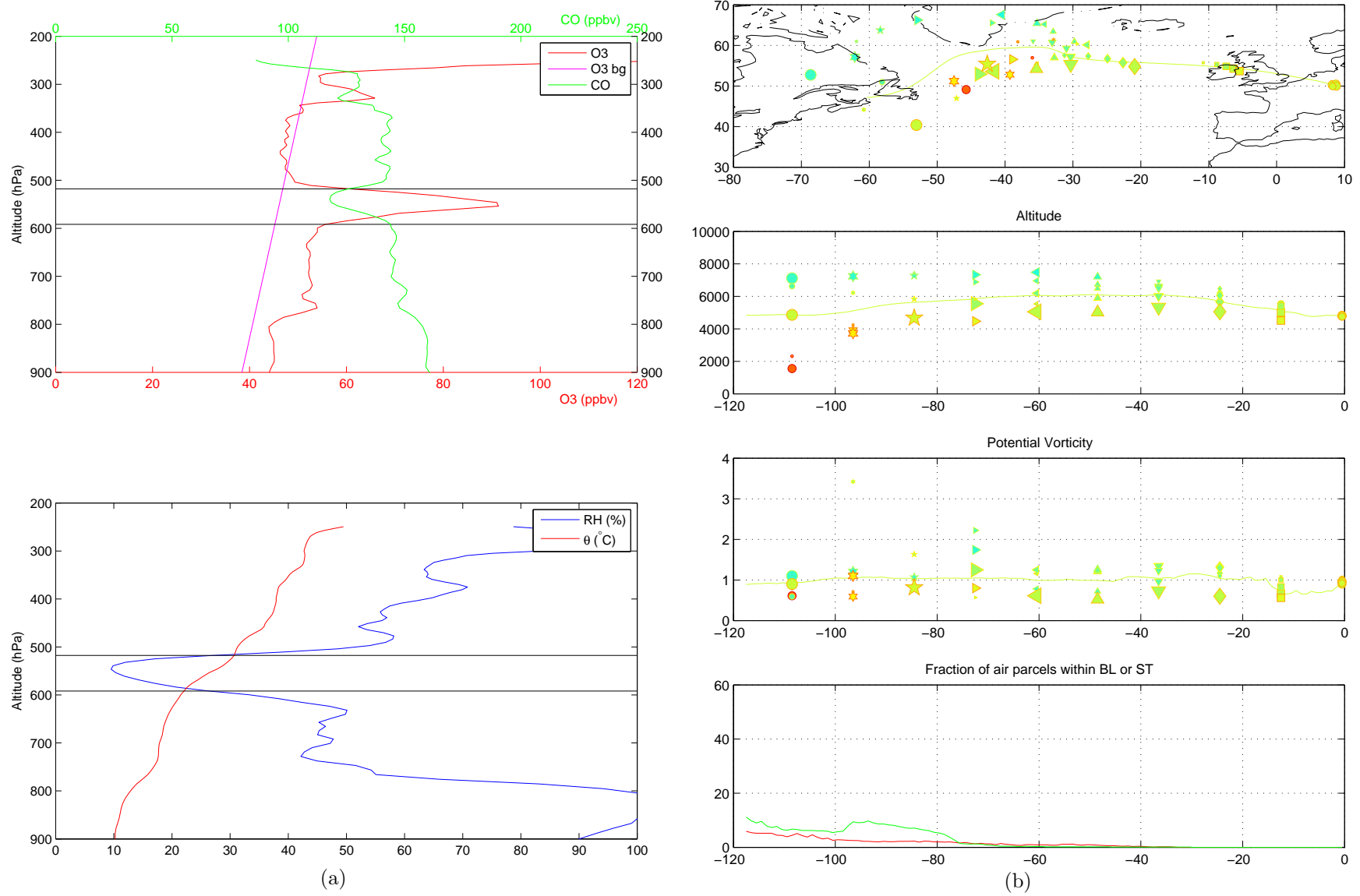


FIG. 3.6 – Même légende que sur la figure 3.5 pour le profil MOZAIC au dessus de l'aéroport de Francfort, le 10 février 2002.

avec des seuils de 5, 10, 20, 30 et 50% sur la table 3.4.

Les critères MVA nous ont conduit à associer 30 à 50% des masses d'air à un processus de transport récent, considérant que les couches restantes (50 à 70%) sont des masses d'air troposphériques «agées» (TR). En effet, Cotton et al. (1995) montrent que la couche-limite atmosphérique est ventilée 90 fois par an et James et al. (2003a) rapportent que 95% des masses d'air troposphérique sont passées dans la stratosphère dans l'année précédente. On peut donc considérer comme irréaliste une proportion de couches TR de 90% comme on l'obtient à la première itération de l'analyse MVA ou avec un seuil de 50% pour les simulations FLEXPART (table 3.4).

Il apparaît que les seuils de 10, 15 et 20% pour les pseudo-trajectoires donnent le meilleur accord entre l'analyse lagrangienne et les critères MVA en termes de pourcentage de couches TR. Par ailleurs, l'optimum pour les couches ST et CL est obtenu pour un seuil de 15% pour les simulations FLEXPART. L'ordre de grandeur de ce seuil correspond à l'estimation qui avait été évoquée à partir des études de cas présentées plus haut (sections 3.4.1 et 2.4.2.4).

	CL	ST	TR
Analyse multivariable	24.2	14.3	61.5
FLEXPART 5 %	34.5	19.2	46.3
FLEXPART 10 %	27.8	15.9	56.3
FLEXPART 15 %	24.7	13.4	61.9
FLEXPART 20 %	20.1	11.4	68.5
FLEXPART 30 %	14.9	8.4	76.7
FLEXPART 50 %	7.2	4.3	88.5

TAB. 3.4 – Proportion de couches provenant de chaque réservoir (CL, ST et TR) d'après les critères MVA et les pseudo-trajectoires pour plusieurs seuils en termes de fraction de parcelles d'air provenant de la couche-limite ou de la stratosphère.

Certaines pseudo-trajectoires présentent des signatures CL et ST simultanées (classe STCL), c'est-à-dire que lors de la dispersion en arrière du panache, on trouve plus de 15% de parcelles dans la couche-limite et plus de 15% de parcelles dans la stratosphère. Nous ne nous intéresserons pas plus en détail à ces événements qui représentent moins de 10% des couches observées (voir section 4.1 de l'article présenté dans l'annexe E).

Nous proposons trois diagnostics permettant de comparer les distributions de masses d'air CL, ST et TR obtenues par MVA et d'après le modèle FLEXPART en utilisant le seuil de 15%.

Distribution en altitude

Sur la figure 3.7, nous avons représenté pour chaque saison le nombre de couches détectées par tranche d'altitude de 20 hPa. Les répartitions en altitude des couches ST et TR sont très similaires suivant les deux approches. Par contre, les critères MVA détectent plus de couches CL dans la basse troposphère que FLEXPART, ce qui est dû au fait que les processus de transport locaux susceptibles d'importer de l'ozone depuis la couche-limite vers 3 à 4 km d'altitude sont sous-résolus par les réanalyses ERA40. Au contraire, FLEXPART détecte plus de couches provenant de la CL dans la haute troposphère, celles-ci correspondent à des WCB ayant eu lieu au dessus de l'Atlantique nord-ouest comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant. Ces circulations sont en général suivies de

fortes subsidence propices à l'assèchement des masses d'air, ce qui rend plus délicate leur détection à partir des paramètres observés, voir section 2.4.2 ou Eckhardt et al. (2004).

Zones d'export depuis la couche-limite

A partir des simulations trajectographiques, il est possible de s'intéresser aux zones d'export depuis la CL. Sur la figure 3.9, nous avons représenté le point d'extraction de la couche-limite pour les masses d'air étiquetées comme CL d'après FLEXPART. Sur la colonne de gauche, le même diagnostic est représenté pour les couches identifiées comme venant de la CL d'après les critères MVA et FLEXPART (celles-ci étant moins nombreuses que les couches CL d'après les critères MVA seuls). Les couches associées à un transport local, c'est-à-dire extraites de la CL au voisinage direct du continent européen sont bien vues par l'algorithme MVA. Par contre, celles qui proviennent de l'Atlantique nord-ouest (région d'activité maximale des WCB d'après Eckhardt et al., 2004) sont sous-estimées par l'approche MVA. Comme nous l'avons mentionné plus haut, ces couches arrivent au dessus du continent européen à des altitudes élevées. Cette sous-estimation est constante toute l'année, excepté en automne où elle devient plus importante.

Distribution en fonction du contenu en ozone

Enfin, si l'on a vu que le nombre de couches provenant de chaque réservoir d'après les deux approches est cohérent, il est nécessaire de valider leurs distributions en termes de contenu en ozone afin de pouvoir étendre cette analyse au bilan d'ozone troposphérique. Sur la figure 3.8, nous représentons le nombre de couches CL, ST et TR en fonction de leur contenu en ozone, c'est-à-dire de l'intégrale de l'écart d'ozone entre le profil local et le profil d'arrière-plan. Ces distributions sont très similaires pour les couches CL et TR suivant les deux approches. Par contre, les couches ST dominent dans le domaine des forts contenus en ozone, car le critère MVA tient compte de l'anti-corrélation ozone/humidité pour identifier les couches ST.

D'après FLEXPART, la fraction d'ozone mesurée dans les couches ST et CL est 17,4 % et 24,7 %, respectivement. Au contraire, d'après le critère MVA, on trouve des proportions de 27,6 % et 18,8 % pour les couches ST et CL. Toutefois, si l'on ne considère que les couches contenant entre 30 ppbv et 150 ppbv d'ozone (c'est-à-dire en excluant les événements extrêmes), la comparaison est bien meilleure : 22,3 % et 11,5 % pour les couches ST et CL d'après les critères MVA et 25,5 % et 14,7 % d'après FLEXPART. L'écart observé pour les événements extrêmes est dû au fait, d'une part que le modèle trajectographique résout moins bien les couches d'extension limitée et, d'autre part, que les 1000 parcelles utilisées pour chaque couche risquent de ne pas être représentatives pour les couches contenant plus d'ozone (en général plus épaisses).

Synthèse

Cette comparaison entre les critères de classement à partir d'une analyse statistique multivariée et des rétro-panaches de particules montre que le nombre de couches attribuées à chaque réservoir est cohérent entre les deux approches. Le contenu total d'ozone observé dans des couches troposphériques en provenance de la stratosphère ou de la couche-limite est aussi en bon accord quand on limite la comparaison aux événements présentant un contenu en ozone modéré. Les distributions en altitude des couches et l'analyse des bassins d'extraction depuis la couche limite montrent que les critères MVA identifient bien les masses d'air associées aux processus d'extraction récents. Par contre, les WCB sur l'Océan Atlantique nord-ouest sont sous-estimés par l'analyse MVA, à cause, entre autres, de la perte d'identité plus rapide pour les signatures météorologiques que pour les signatures

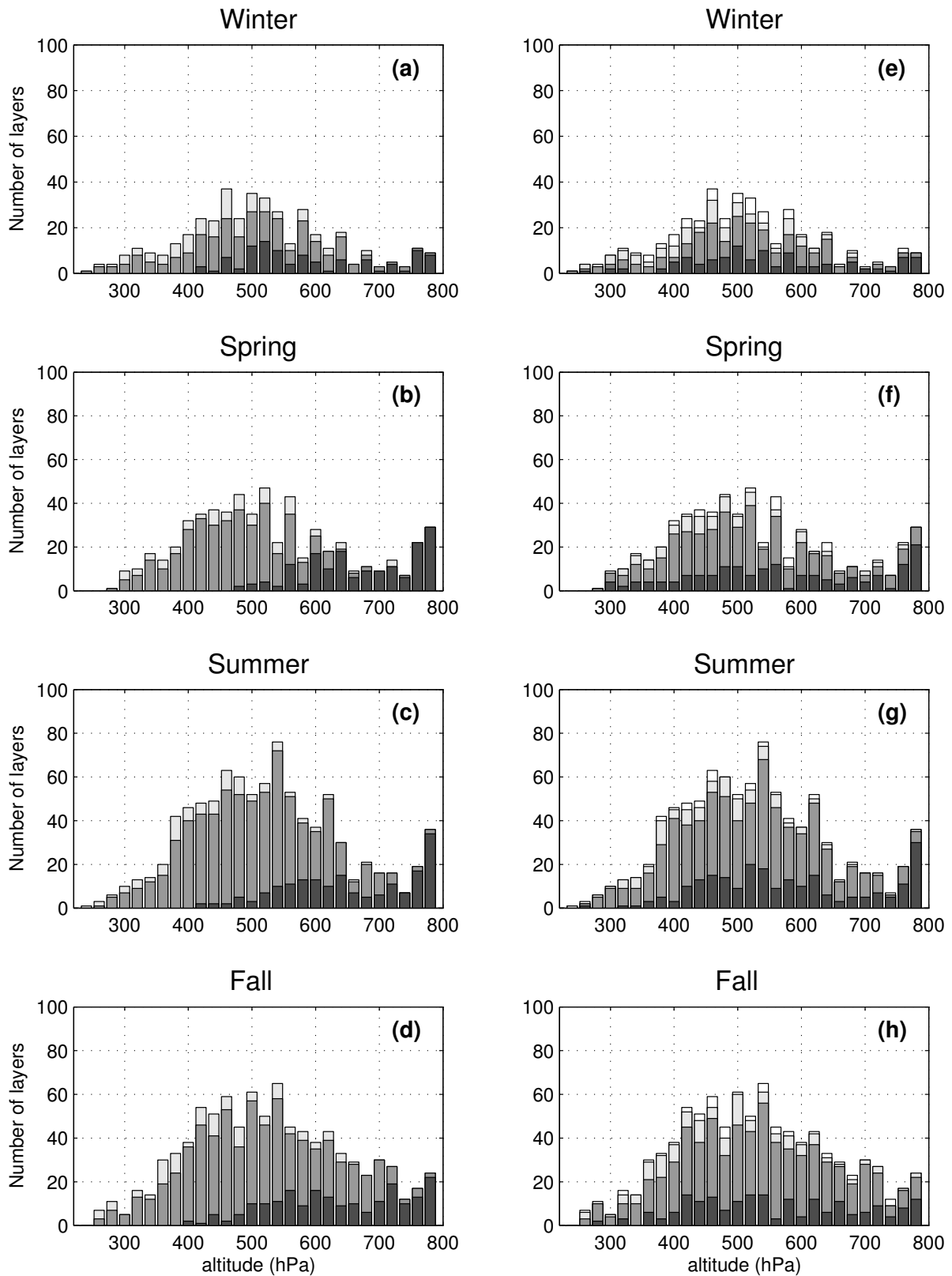


FIG. 3.7 – Distributions en altitude des couches enrichies en ozone pour chaque saison et classification en fonction de leur origine (du plus foncé au plus clair : CL, TR, ST et STCL), pour les critères MVA (gauche) et les pseudo-trajectoires (droite).

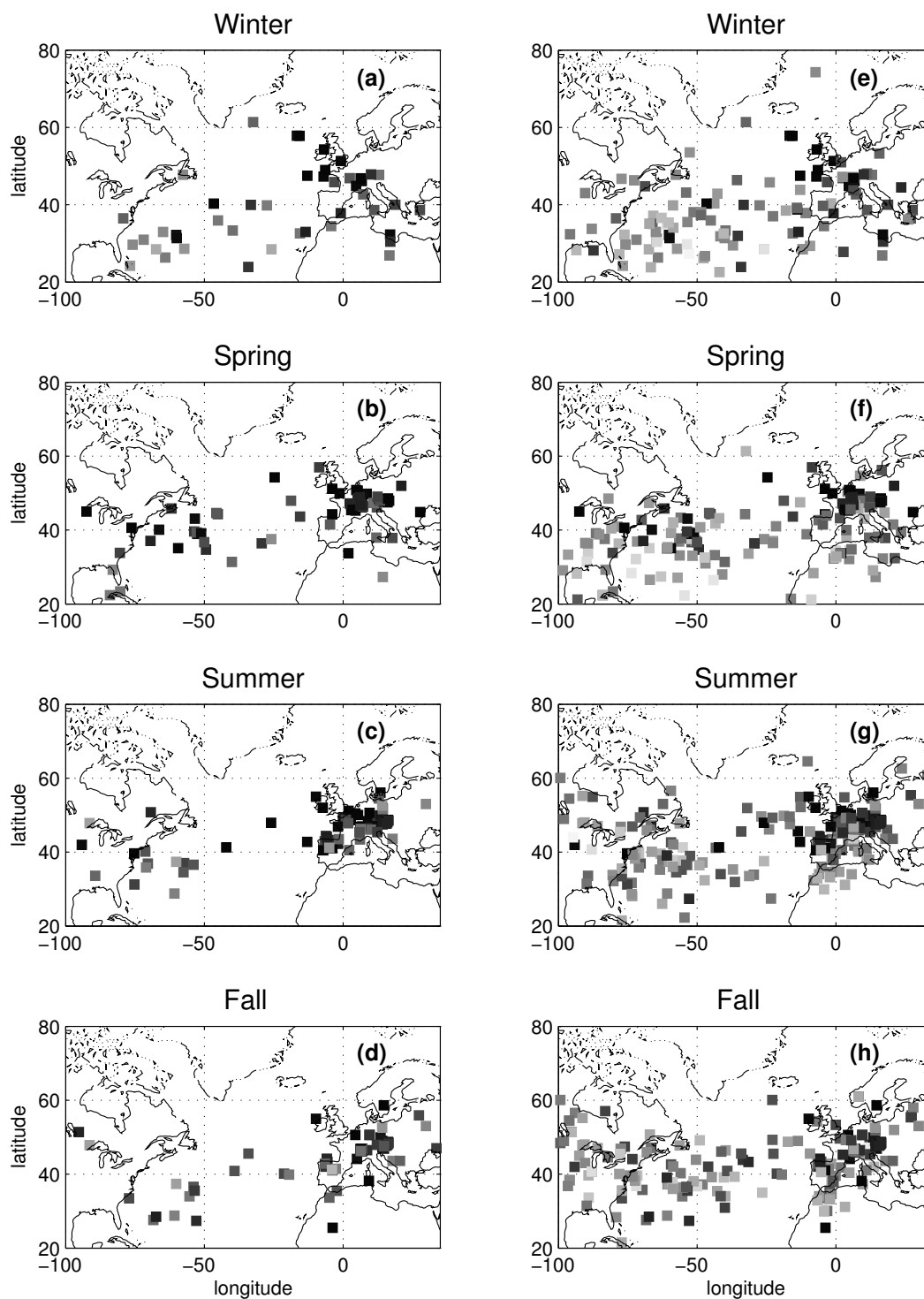


FIG. 3.8 – Zones d'extraction depuis la couche-limite d'après le modèle trajectographique pour les couches identifiées comme CL d'après les pseudo-trajectoires (droite) et d'après les critères MVA et les rétro-trajectoires (gauche). La couleur des points correspond à l'altitude d'arrivée des couches (clair et foncé : haute et basse troposphère respectivement).

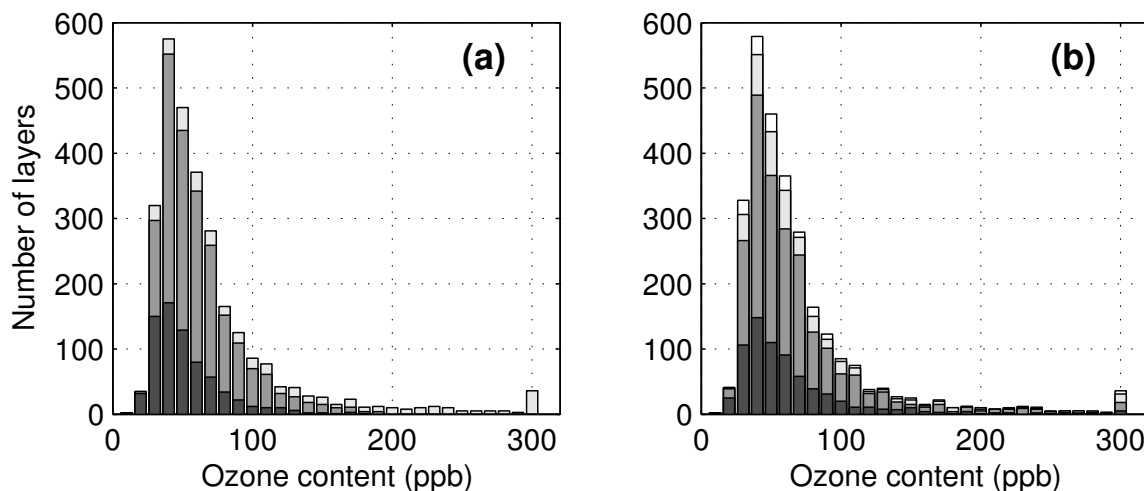


FIG. 3.9 – Distributions en fonction du contenu en ozone des couches enrichies et classification en fonction de leur origine (du plus foncé au plus clair : CL, TR, ST et STCL), pour les critères MVA (gauche) et les pseudo-trajectoires (droite).

chimiques. On peut donc conclure que cette méthodologie nous a permis de définir une classification et des fonctions de classement de masses d'air interprétables en termes de processus de transport qui pourront être utilisées dans la section 3.5.

3.5 Application à l'étude climatologique

Les critères de classement multivariable des couches enrichies en ozone dont le développement et la validation ont été présentés dans les sections précédentes peuvent à présent être appliqués à l'ensemble de la base de données de profils d'ozone collectés depuis 1970 dans 11 stations européennes (environ 27000 profils). Newell et al. (1999) et Thouret et al. (2000) insistent sur l'importance des couches fines sur le bilan d'ozone troposphérique, par conséquent, contrairement aux sections 3.3 et 3.4, nous prendrons ici en compte les couches d'épaisseur comprise entre 200 m et 500 m. Pour des raisons d'homogénéité de la base de données, la résolution moindre des profils mesurés par radiosondage nous interdit cependant de considérer des couches d'une trentaine de mètres d'épaisseur comme le font ces auteurs.

Nous résumons ici les principales conclusions discutées dans l'article donné dans l'annexe E sur la variabilité saisonnière, géographique et inter-annuelle des processus de transport vertical et leur impact respectif sur le bilan d'ozone troposphérique.

3.5.1 Stratification de la troposphère

Le nombre moyen de couches par profil d'origine ST, CL et TR est donné sur la figure 3.10 ainsi que l'ozone moyen observé dans ces anomalies, ce qui permet de connaître la fréquence d'événements et leur magnitude en termes d'ozone. La contribution respective de chaque réservoir est aussi donnée sur les panneaux inférieurs. En moyenne, les couches présentant un excès significatif d'ozone par rapport à l'arrière-plan occupent 5% de la troposphère alors que Thouret et al. (2000) estiment cette proportion à 12%. Leur algorithme de détection des couches enrichies diffère du nôtre en ce sens qu'ils incluent des couches beaucoup plus fines. De plus leur définition de la limite supérieure de la tropo-

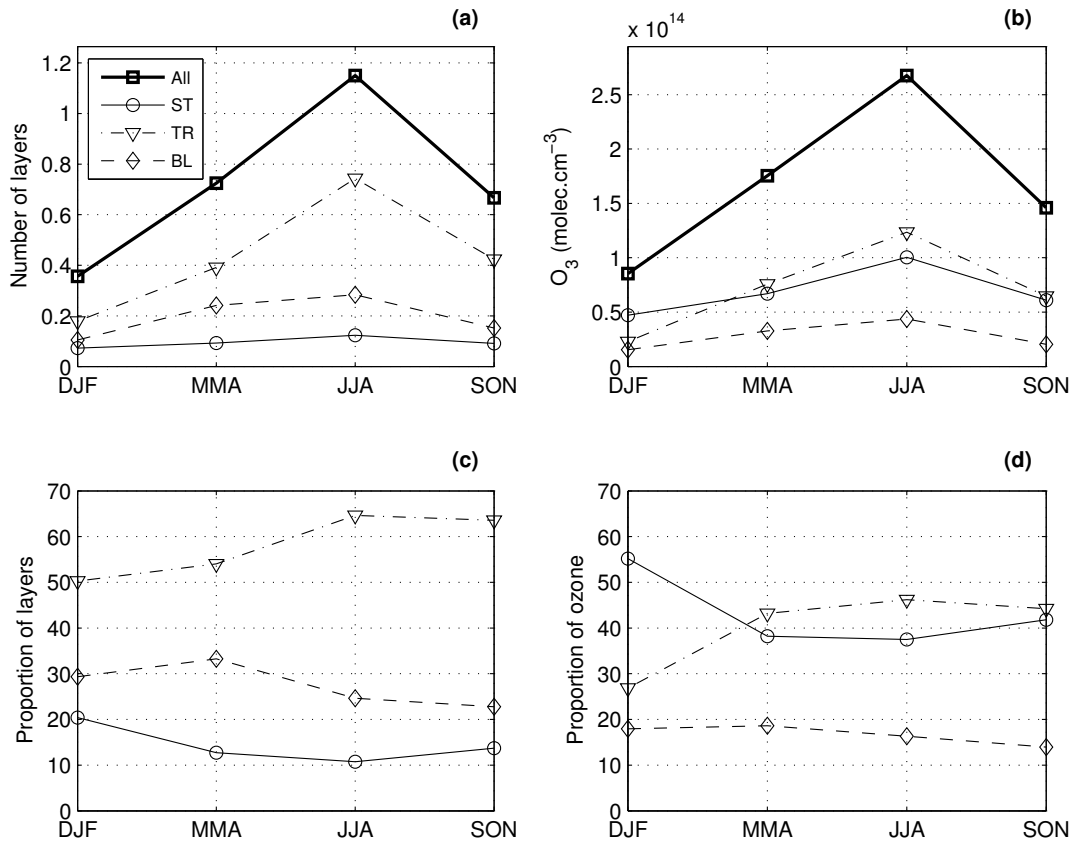


FIG. 3.10 – (a) Nombre moyen de couches par profil en fonction de la saison et du type de couche. (b) Contenu moyen en ozone de ces couches. (c) et (d) proportion du nombre de couche et du contenu en ozone provenant de chaque réservoir.

sphère suit un critère thermique alors que nous excluons toutes les couches détectées à moins de 50 hPa de l'ozonopause (elle même plus basse que la tropopause thermique, Bethan et al., 1996). En effet, d'après James et al. (2003a), 90% des masses d'air traversant la tropopause retournent vers la stratosphère dans les 6 h, on peut donc exclure leur contribution au bilan d'ozone troposphérique. En tenant compte de ces différences, leur estimation de 12 % de la troposphère occupée par des couches enrichies en ozone se ramène à 6%, ce qui est proche de notre résultat. Même si les couches venant de la couche limite sont plus fréquentes toute l'année que celles venant de la région de la tropopause, le contenu en ozone de ces dernières est trois fois plus important. Par conséquent, leur contribution au bilan d'ozone est comparable.

3.5.2 Variabilité saisonnière

La stratification suit un cycle saisonnier prononcé, ce qui semble être une propriété générale de la troposphère car ce type de cycle a aussi été reporté à partir de mesures au dessus de l'Océan Pacifique par Browell et al. (2001) et Thouret et al. (2001). On observe un net maximum en été, attribué principalement aux couches âgées (TR) ce qui suggère une augmentation de la durée de vie des couches pendant cette saison plutôt qu'une fréquence renforcée des processus de formation de couches comme l'avaient mentionné van Haver et al. (1996) et Thouret et al. (2000). Nous reviendrons sur ce point dans la section 3.6.

Comme pour l'ensemble des couches, c'est en été que l'on détecte le plus de masses

d'air d'origine stratosphérique. Toutefois, leur contribution relative par rapport aux autres réservoirs reste maximale en hiver, ce qui est cohérent avec les études récentes sur les échanges stratosphère-troposphère (Stohl, 2001; James et al., 2003a; Sprenger et Wernli, 2003). Par ailleurs, le cycle saisonnier de la concentration d'ozone de la basse stratosphère (Brasseur et al., 1999) est aussi visible sur la variabilité du contenu moyen en ozone des couches ST.

Enfin, le nombre de couches venant de la couche-limite varie peu, ce qui suggère qu'en été l'activité convective prend le relais des soulèvements frontaux ayant lieu préférentiellement en hiver (Eckhardt et al., 2004). Le contenu en ozone de ces couches est aussi relativement constant au cours de l'année. Or, dans la couche-limite, l'ozone est produit préférentiellement en été. Cette absence de cycle saisonnier est donc attribuée à un renforcement de l'efficacité de la production d'ozone dans la troposphère libre en hiver (Liang et al., 1998).

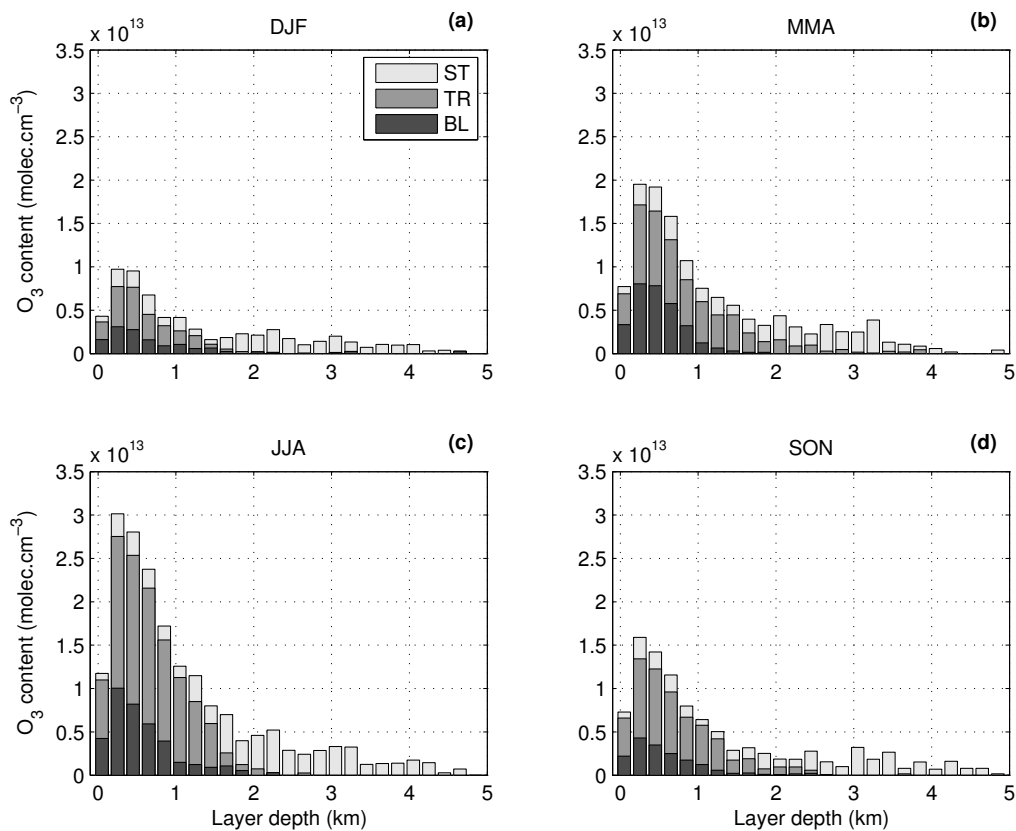


FIG. 3.11 – Distribution du contenu en ozone des couches enrichies en fonction de leur épaisseur pour chaque saison et chaque origine (gris clair : ST, gris : TR, gris foncé : CL).

A partir des distributions du contenu en ozone des couches en fonction de leur épaisseur données sur la figure 3.11, on se rend compte que l'augmentation de la stratification en été est, en particulier, due aux couches relativement fines. De manière générale, on trouve plus de 88% de couches d'épaisseur inférieure à 1 km, contenant près de 55% de l'ozone total. Ce qui souligne l'importance des couches fines sur le bilan d'ozone, voir Newell et al. (1999) et Thouret et al. (2000). Les couches les plus épaisses viennent de la région de la tropopause, cette caractéristique a aussi été rapportée par Stoller et al. (1999) bien qu'elle soit sans doute surestimée ici par la prise en compte de l'anti-corrélation ozone/humidité dans notre algorithme.

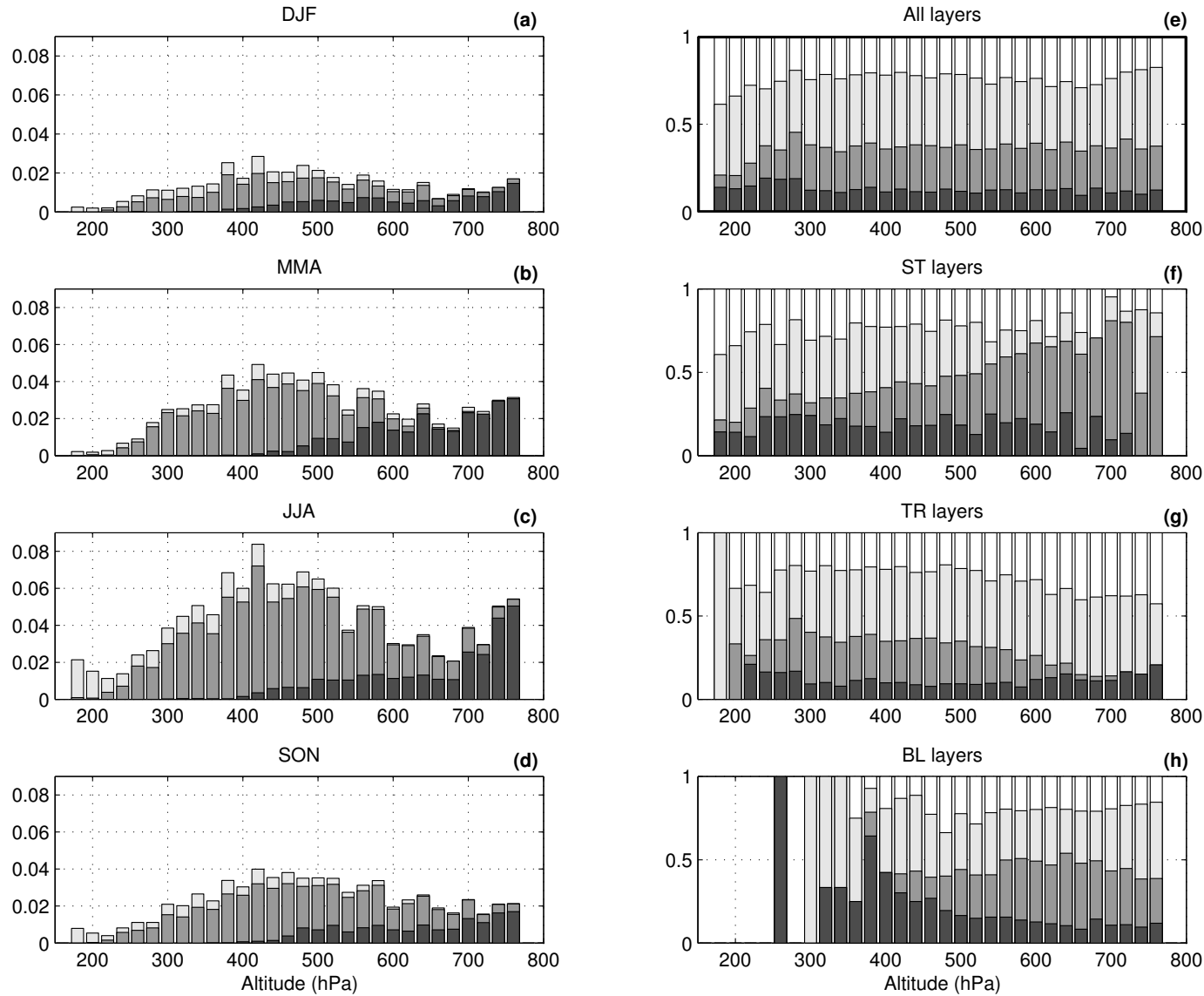


FIG. 3.12 – (a-d) Distributions en altitude du nombre de couches par profil et par incrément de 20 hPa pour chaque saison et chaque réservoir (gris clair : ST, gris : TR, gris foncé : CL). Sur la colonne de droite, on donne la proportion relative de couches détectées durant chaque saison (du plus foncé au plus clair : hiver, printemps, été, automne) pour l'ensemble des couches (e) et les événements ST (f), TR (g) et CL (h).

3.5.3 Distribution en altitude

Le nombre de couches par profil détectées entre 200 hPa et 800 hPa par tranches d'altitude de 20 hPa est donné sur les figures 3.12a à 3.12d. Comme pour le nombre total de couches discuté dans la section précédente, la variabilité de la durée de vie des couches a un impact sur ces distributions. Ainsi, le renforcement du cisaillement du vent horizontal au voisinage de la tropopause, accélère la filamentation aux hautes altitudes (Stohl, 2001).

Sur la figure 3.12e, on donne la contribution respective des quatre saisons au nombre total de couches détectées à chaque altitude. L'homogénéité de cette distribution argue en faveur de l'universalité de la stratification troposphérique mentionnée par Stoller et al. (1999).

D'après les figures 3.12a à 3.12d, on se rend compte que la plupart des couches ST sont observées dans la moyenne et la haute troposphère. Toutefois, comme l'ont montré James et al. (2003a) et Sprenger et Wernli (2003), on trouve que les intrusions stratosphériques profondes sont plus fréquentes au printemps (figure 3.12f).

La fréquence plus élevée de détection de couches CL dans la basse troposphère au printemps et en été (figures 3.12b et 3.12c) est attribuée au renforcement des gradients thermiques et donc des circulations locales durant ces saisons. Nous avons vu que le nombre de couches CL atteignant des altitudes élevées est légèrement sous-estimé par notre algorithme. On en détecte cependant plus en été (à cause de la convection) et en hiver (période d'activité renforcée des WCB, Eckhardt et al., 2004) que pendant les autres saisons.

3.5.4 Variabilité géographique

Les 11 stations européennes que nous avons retenues sont regroupées par proximité afin d'analyser la variabilité de la stratification en ozone en fonction de la localisation géographique, voir figure 3.13.

Le contenu en ozone des couches ST est plus élevé pour les stations nordiques, à cause du gradient latitudinal d'ozone dans la basse stratosphère. Le minimum au printemps du cycle saisonnier de l'ozone d'origine stratosphérique pour ces mêmes stations suggère que le processus responsable des échanges stratosphère - troposphère varie pendant l'année avec le déplacement du jet arctique et du jet polaire (Shapiro et al., 1987). Pour les stations les plus méridionales, le rôle des intrusions stratosphérique est particulièrement important au printemps et en été, à cause de la fréquence des gouttes froides à ces latitudes pendant cette période de l'année (Price et Vaughan, 1992).

Les couches CL présentent une faible variabilité géographique, excepté une légère diminution en été aux stations nordiques à cause de l'efficacité renforcée de la convection, suivie d'un transport vers l'est pendant cette saison (Eckhardt et al., 2003).

3.5.5 Tendances à long terme

Deux des stations européennes sélectionnées ont effectuées des mesures en continu depuis une trentaine d'années (Uccle et Hohenpeißenberg). Celles-ci sont assez proches pour permettre une concaténation de leurs données. Le nombre de profils collectés avant 1980 limite cependant la représentativité des tendances antérieures. Celles-ci sont toutefois présentées, à titre indicatif.

Les données étant relativement bruitées, nous n'avons pas pu mettre en évidence de corrélation avec l'indice de l'oscillation nord atlantique. Nous ne discuterons ici que les

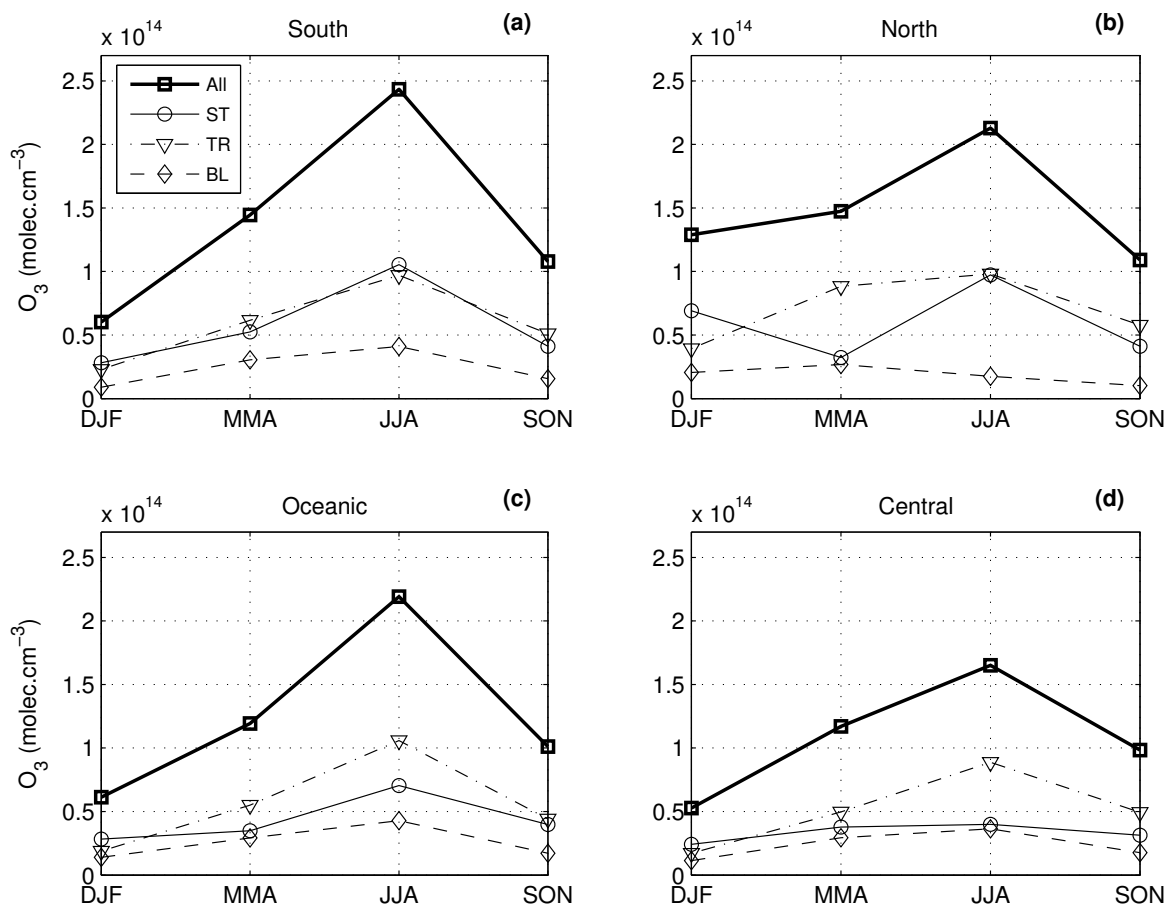


FIG. 3.13 – Variation saisonnière du contenu moyen en ozone des couches associé à chaque type de processus de transport pour les 4 groupes géographiques de stations voisines.

tendances les plus marquées, c'est-à-dire significativement différentes de zéro d'après le test de Student avec un intervalle de confiance de 95%.

Fréquence de détection des couches

Le nombre total de couches par profil est donné sur la première ligne de la figure 3.14. Celui-ci augmente depuis le milieu des années 1980, principalement à cause des couches TR et ST. Ceci n'est pas confirmé par les tendances à long terme des échanges stratosphère-troposphère reposant sur les analyses météorologiques ERA15 de Sprenger et Wernli (2003). Après 1980, aucune tendance significative n'est observée pour la fréquence de détection des couches CL.

Contenu moyen en ozone

Sur la deuxième ligne de la figure 3.14, on donne le contenu moyen en ozone des couches observées. Malgré la variabilité de l'ozone total mesuré dans les couches ST, on note un maximum autour de 1985 suivi d'une diminution significative. Cette décroissance peut-être mise en perspective avec la baisse des concentrations d'ozone dans la basse stratosphère (WMO, 2003). Le contenu en ozone des couches CL baisse aussi légèrement depuis 1980, ce qui peut-être lié à la diminution des émissions d'oxydes d'azote sur le continent européen (Auvray et Bey, 2005).

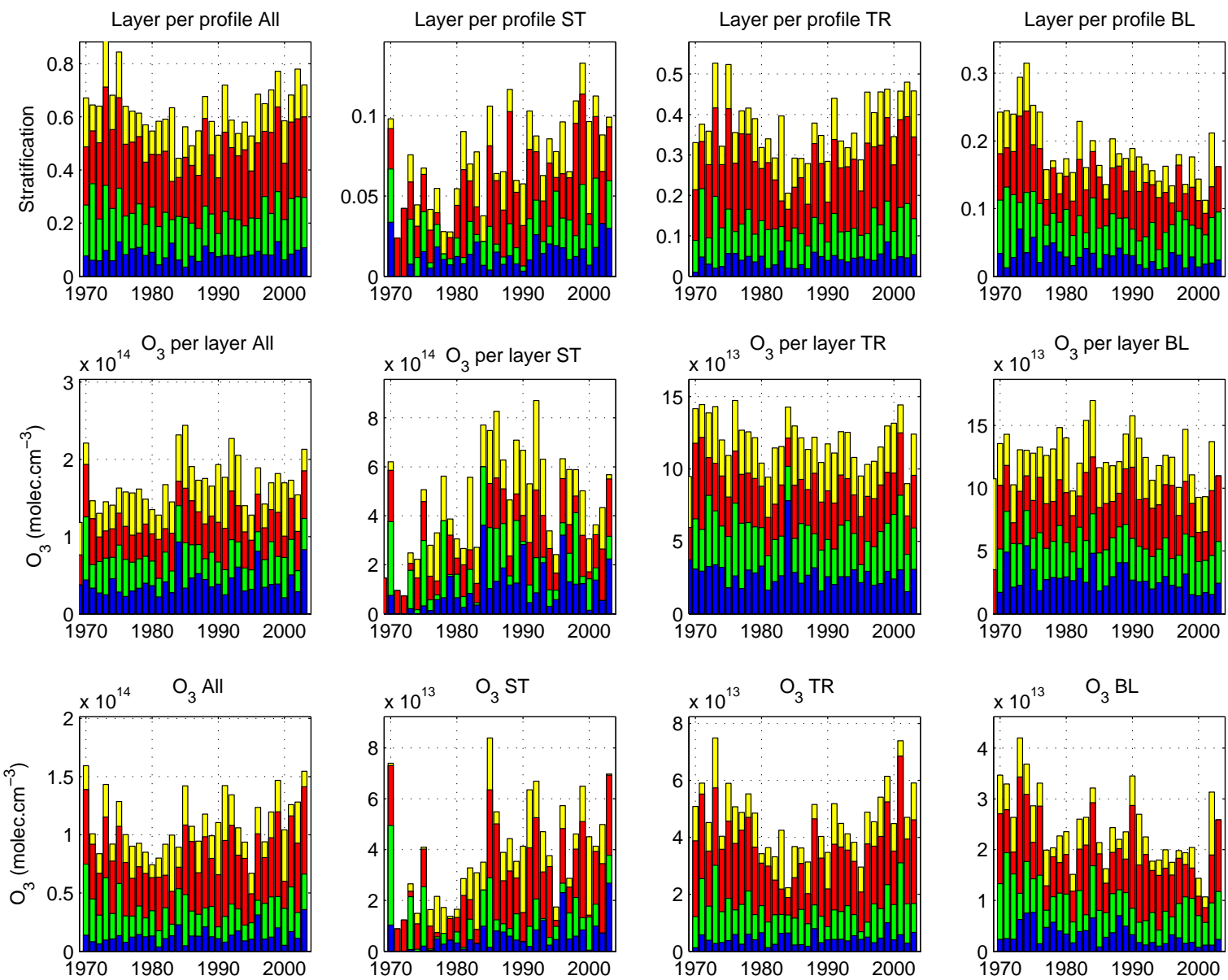


FIG. 3.14 – Tendances à long terme de la stratification en ozone à Uccle et Hohenpeißenberg. 1^{ère} colonne : ensemble des couches, colonnes suivantes : couches ST, TR et CL (BL pour boundary layer). 1^{ère} ligne : nombre de couches par profil ; 2^{ème} ligne : contenu moyen en ozone des couches ; 3^{ème} ligne : ozone total mesuré dans les couches troposphérique Les couleurs indiquent la saison (bleu : DJF, vert : MMA, rouge : JJA, jaune : SON).

Ozone total mesuré dans les couches enrichies

Enfin, l’ozone total mesuré dans les couches (correspondant au nombre de couches multiplié par leur contenu moyen en ozone) est représenté sur la dernière ligne de la figure 3.14. La principale tendance pour l’ensemble des couches est une augmentation dans les années 1980 suivie d’une stabilisation dans les années 1990. La variabilité des niveaux de fond d’ozone troposphérique est en bon accord avec cette tendance (Logan et al., 1999), car l’ozone mesuré dans ces couches a vocation à contribuer à l’arrière-plan sous l’effet du mélange. La contribution de la couche-limite décroît légèrement, bien qu’aucune tendance statistiquement significative ne puisse être identifiée entre 1980 et 2003. La baisse du contenu en ozone des couches ST, associé à une fréquence renforcée des intrusions stratosphériques a un bilan nul sur l’ozone total provenant de la région de la tropopause. L’augmentation totale de l’ozone dans les couches troposphériques est donc attribuée principalement à la fréquence des événements âgés (couches TR). Ce comportement peut être dû à une production photochimique renforcée. En effet, la production d’ozone n’intervient pas que sur le contenu en ozone, car, si l’ozone est produit de manière moins efficace les couches ne seront plus identifiées comme des anomalies, ce qui minimise aussi le nombre d’événements détectés. Cette tendance sur les couches TR peut aussi être attribuée à un changement dynamique favorisant la persistance des couches troposphériques ou à un renforcement du transport à longue distance de polluants dans des masses d’air ayant perdu leur signature météorologique.

Synthèse

Pour résumer, les trois effets majeurs que l’on observe sur ces tendances sont :

- Une forte variabilité à la fois sur la fréquence et sur le contenu en ozone des couches stratosphériques.
- Une diminution du contenu en ozone des couches provenant de la couche limite après 1980.
- Une augmentation des couches troposphériques âgées après 1985 jouant un rôle important sur le bilan global.

3.6 Persistence des couches troposphériques

Nous avons mentionné à plusieurs reprises dans ce chapitre le rôle du mélange dans la troposphère sur la persistance des couches présentant une anomalie d’ozone. En effet l’analyse de la distribution des couches mesurées à un instant donné ne permet de conclure sur la fréquence des mécanismes de transport que si l’on connaît la variabilité du mélange dans la troposphère. Ainsi, dans la section 3.5.2, on trouve que le nombre de couches enrichies en ozone est maximal en été, ce qui en soi ne signifie pas que les processus conduisant à la formation de couches soient plus fréquents. On trouve d’ailleurs un certain nombre de couches provenant de la stratosphère, alors que plusieurs auteurs s’accordent sur un maximum de l’efficacité du transport à travers la tropopause vers la fin de l’hiver et le début du printemps (Stohl, 2001; James et al., 2003a; Sprenger et Wernli, 2003; Appenzeller et al., 1996; Olsen et al., 2002).

Cette section est consacrée à l’étude de la variabilité du mélange ayant lieu dans la troposphère. Maryon et Buckland (1995), Cohen et Kreitzberg (1997), Pudykiewicz et Koziol (1998) ou Huber et al. (2001) proposent des analyses de l’importance du mélange dans l’atmosphère. L’existence d’une variabilité saisonnière du mélange troposphérique a été démontrée par Pierrehumbert et Yang (1993), Huber et al. (2001) et Stohl (2001). Ce

dernier suggère par ailleurs que l'efficacité du mélange turbulent pourrait varier suivant le type de masse d'air. La spécificité de l'approche développée ici consiste à s'intéresser directement à des couches troposphériques observées présentant une anomalie d'ozone. Les résultats obtenus permettront de clarifier l'interprétation de l'analyse climatologique discutée dans la section 3.5.

La méthodologie repose sur une analyse lagrangienne fondée sur les réanalyses du CEPMMT. Or Stohl et al. (2004) ont montré que les modèles lagrangiens reposant sur ce type de champs météorologiques surestimaient le mélange troposphérique à cause de l'utilisation de jeux de données différents à chaque échéance de l'analyse. Nous ne tenterons donc pas de quantifier de manière absolue le mélange. Par contre, il reste possible d'analyser sa variabilité en fonction de la saison et de l'origine des masses d'air.

Ce travail sera soumis pour publication en novembre 2005, nous résumons ici les résultats discutés dans l'article donné dans l'annexe F[‡].

3.6.1 Méthodologie

Cette étude repose sur la même base de données de profils d'ozone que dans la section 3.3, c'est-à-dire les sondages par ballon et les vols MOZAIC collectés entre décembre 1996 et février 1999 au dessus de 11 stations européennes. La procédure de détection des couches enrichies est la même mais les couches appauvries en ozone sont à présent prises en compte. Au total on dénombre plus de 4600 anomalies d'ozone de l'ordre de 10 ppbv par rapport à l'arrière-plan et d'une épaisseur supérieure à 500 m.

Le devenir des couches initialement cohérentes en termes d'ozone et de vapeur d'eau est quantifié à partir de simulations FLEXPART «en avant». Pour chaque couche, on calcule la dispersion de 1000 parcelles d'airensemencées au sein de l'anomalie d'ozone pendant 10 jours. Les distances quadratiques moyennes σ_h et σ_v (pour les directions horizontale et verticale, respectivement) entre chaque parcelle et le centre du panache nous permettront de suivre la persistance des couches.

Dans leur revue des études existantes sur le mélange atmosphérique, Huber et al. (2001) rapportent l'existence de plusieurs régimes de dispersion. Le premier est exponentiel, c'est-à-dire que σ suit l'évolution suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(\gamma(t)t) \quad (3.1)$$

Le régime de dispersion peut aussi suivre une loi puissance :

$$\sigma(t) = \sigma_0 t^{\gamma(t)} \quad (3.2)$$

L'origine des couches est aussi calculée à l'aide du modèle FLEXPART à partir de simulations en arrière, avec la même procédure que dans la section 3.4.2 en utilisant le seuil de 15% pour la fraction de parcelles d'air provenant de la couche-limite ou de la stratosphère. Afin de s'assurer du fait que nous considérerons par la suite des couches cohérentes, seules les trajectoires présentant une faible dispersion en arrière sur 5 jours sont sélectionnées. C'est-à-dire que nous écartons les panaches dont la dispersion excède la dispersion moyenne pour l'ensemble des couches plus une déviation-standard.

Les distributions des couches enrichies et appauvries en ozone en fonction de leur origine et de la saison sont données sur les tables 3.5 et 3.6. Comme dans la section 3.4, nous écarterons les couches de type STCL (présentant des signatures stratosphérique et

[‡]Colette, A. et G. Ancellet. Variability of the tropospheric mixing and its impact on the lifetime of observed ozone layers. en préparation.

	CL	ST	TR	STCL
DJF	85	64	148	20
MMA	132	46	288	3
JJA	143	36	513	6
SON	66	45	266	9
Total	426	191	1215	38

TAB. 3.5 – Nombre d’anomalies positives d’ozone détectées à partir des profils verticaux conduits entre décembre 1996 et février 1999 en Europe classées en fonction de la saison et de la provenance des couches d’après le modèle FLEXPART

	CL	ST	TR	STCL
DJF	78	22	113	113
MMA	118	26	283	3
JJA	154	28	485	2
SON	83	23	190	6
Total	433	99	1071	24

TAB. 3.6 – Même légende que table 3.5 pour les anomalies négatives d’ozone.

couche-limite simultanées). De plus, FLEXPART identifie un certain nombre de couches appauvries en ozone comme provenant de la stratosphère. Une analyse individuelle des profils montre que celles-ci sont systématiquement observées dans des zones de gradient vertical d’ozone. Il s’agit de processus de filamentation de petite échelle qui ne sont pas résolus par les analyses globales. Ce type de couche est toutefois beaucoup moins fréquent que les anomalies positives d’ozone provenant de la région de la tropopause. Ces couches seront donc aussi écartées de l’analyse suivante. Au final, environ 3300 couches seront prises en compte dans l’analyse décrite ici.

3.6.2 Résultats

L’évolution temporelle de la dispersion des masses d’air ($\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}$) est représentée sur la figure 3.15 en moyenne par saison et par type de masse d’air. Bien que les simulations FLEXPART durent 10 jours nous ne présentons que les 3 premiers jours en considérant que les couches ont perdu toute cohérence quand leur étendue a été multipliée par un facteur 10 dans l’horizontale et un facteur 3 dans la verticale.

Variabilité saisonnière

D’après la figure 3.15, on se rend compte que le mélange vertical suit le cycle saisonnier de l’activité convective en étant maximal en été et minimal en hiver. En été, le cycle diurne de l’activité convective est visible sur l’évolution temporelle de $\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}$, car la grande majorité des profils sont mesuré autour de 12TU.

Le mélange horizontal est plus efficace en hiver à cause du gradient latitudinal de température qui induit des courants dominants d’ouest plus rapides.

Variabilité en fonction de l’origine des couches

Les couches provenant de la couche-limite sont plus sensibles au mélange vertical que les autres. D’une part, car elles sont transportées vers la troposphère libre au sein de circulations elles-mêmes verticalement instables. D’autre part, car ces couches sont en général

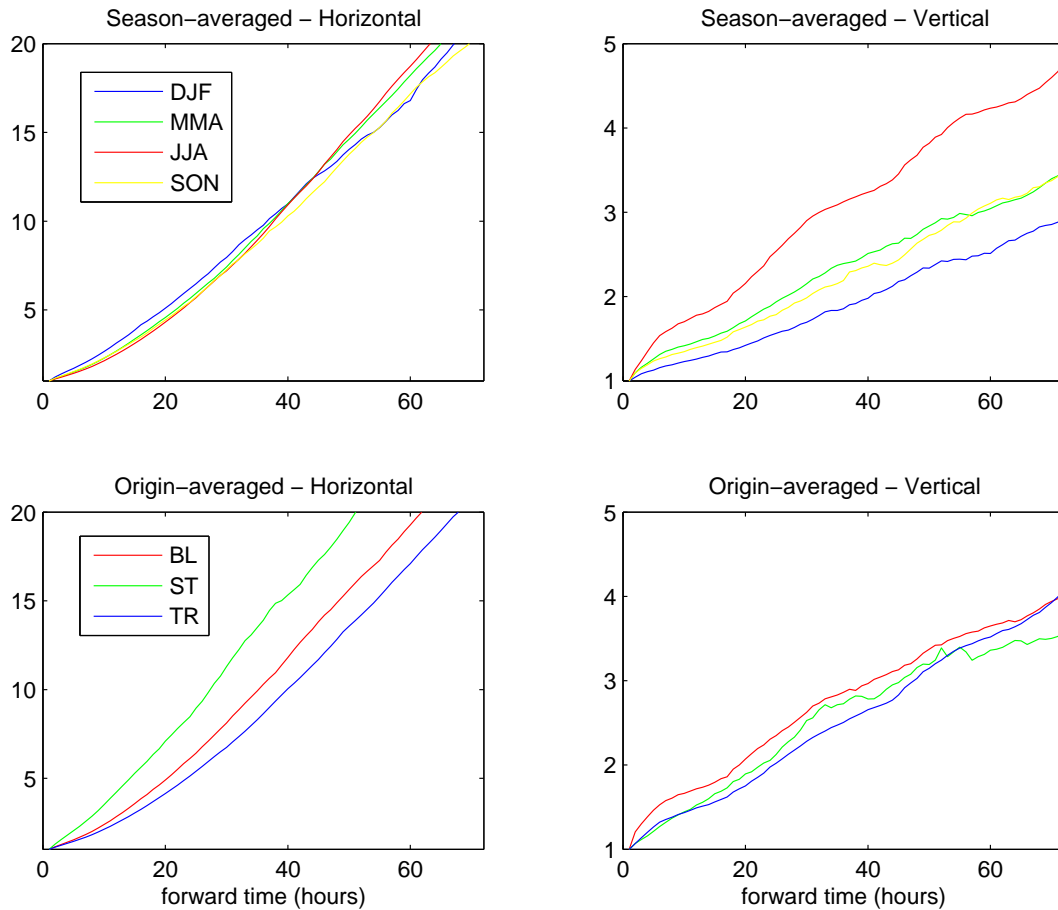


FIG. 3.15 – Evolution temporelle de $\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}$ selon l'horizontale (gauche) et la verticale (droite) moyenné par saison (haut) ou par type de masse d'air (bas) : ST, TR et BL (pour boundary layer).

plus humides et moins stables que les couches stratosphériques, et donc conditionnellement instables.

Les masses d'air provenant de la région de la tropopause sont plus exposées au mélange horizontal, car elles sont associées à des zones frontales où le cisaillement du vent horizontal est important.

Enfin, les masses d'air troposphériques âgées (ne présentant pas de lien clair et récent ni avec la stratosphère ni avec la couche-limite) sont moins affectées par le mélange que les autres types de couches.

Impact respectif de la saisonnalité et de l'origine des couches

On a vu que la variabilité du taux de dispersion des masses d'air est contrainte par la saison et par l'origine des couches. On peut alors se demander lequel de ces deux facteurs prédomine. Pour répondre à cette question nous avons conduit une analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (la saison et l'origine), voir Kleinbaum et al. (1988). Des détails mathématiques concernant l'ANOVA sont donnés dans l'annexe B.5.

Pour conduire cette analyse il nous faut définir un estimateur de la dispersion des masses d'air. L'évolution temporelle de la dispersion horizontale suit une loi exponentielle (relation (3.1)) on choisira donc les exposants de Lyapunov :

$$\Gamma_l(t) = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] \quad (3.3)$$

Par contre la dispersion verticale est mieux approchée par une loi puissance, on utilisera donc l'estimateur suivant, fondé sur la relation (3.2) :

$$\Gamma_p(t) = \frac{1}{\ln(t)} \ln \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] \quad (3.4)$$

Toutefois, dans la pratique $\sigma(t)$ ne suit pas rigoureusement ni une loi exponentielle ni une loi puissance, nous serons donc amené à utiliser les moyennes de $\Gamma_l(t)$ et de $\Gamma_p(t)$ sur les 24 premières heures de la dispersion, où un maximum de variabilité est observé.

Les valeurs moyennes de Γ_l et Γ_p sont données sur les tables 3.7 et 3.8 respectivement. En ce qui concerne la dispersion horizontale, la somme des carrés de l'ANOVA est de 170 pour le facteur «origine» et 22 pour le facteur «saison». La probabilité, d'après la loi de Fischer-Snedecor, que ces facteurs soient significatifs au seuil 95% est validée. Il apparaît toutefois que le facteur «origine» prédomine. Les interactions peuvent être négligées, la probabilité de dépasser un nombre de Fischer critique étant inférieure à 0,03.

En revanche, pour la dispersion verticale ces interactions ne peuvent plus être négligées (probabilité de dépasser le nombre de Fischer critique de l'ordre de 0,3). En effet la variabilité saisonnière des caractéristiques des couches (par exemple leur contenu en vapeur d'eau pour les couches CL) aura un impact plus important sur leur mélange vertical que sur leur dispersion horizontale. Il faut donc considérer les sommes de carrés de type III dans l'ANOVA. On obtient alors un poids respectif de 1100 pour le facteur «origine» et 981 pour le facteur «saison». Le fait que la contribution de la saison soit plus importante pour la dispersion verticale qu'horizontale est attribué au cycle saisonnier très prononcé de l'activité convective et à la variabilité des caractéristiques intrinsèques des couches.

	CL	ST	TR
DJF	1,95	2,86	1,78
MMA	1,7	2,41	1,62
JJA	1,82	2,26	1,51
SON	1,78	2,47	1,58

TAB. 3.7 – Taux moyen de dispersion horizontale des couches d'ozone troposphériques d'après le modèle FLEXPART pendant les 24 premières heures de la simulation.

	CL	ST	TR
DJF	3,65	3,8	2,59
MMA	5,06	5,28	3,66
JJA	7,41	5,29	5,49
SON	5,32	4,48	3,46

TAB. 3.8 – Taux moyen de dispersion verticale des couches d'ozone troposphériques pendant les 24 premières heures de la simulation.

Processus de filamentation

A partir des simulations FLEXPART il est aussi possible d'examiner la variabilité des processus de filamentation. Jusqu'ici, nous avons utilisé la dispersion globale des panaches de particules donnée par la distance quadratique moyenne (DQM) de l'ensemble des parcelles d'air. Or ces dernières peuvent être regroupées par similarité autour de centres

mobiles (voir Stohl et al. (2002b) ou section 2.4.1). L'analyse de la DQM autour des centres mobiles permet un degré supplémentaire d'interprétation. En effet, il est possible de déduire des valeurs respectives de la DQM globale et de la DQM autour des centres mobiles si une masse d'air s'est filamentée. Dans ce cas, sa DQM globale augmentera mais la DQM autour des centres mobiles restera limitée.

Il apparaît que la DQM autour des centres mobiles est de 10% inférieure à la DQM globale pour les couches CL et TR alors que pour les couches ST cette différence est de 16%. On peut donc conclure que si les couches ST sont fortement exposées au mélange horizontal, elles garderont un certain degré de cohérence à travers ce processus de filamentation.

A ce stade, l'interprétation de l'influence de la filamentation sur les distributions de couches discutées dans la section 3.5 reste toutefois limitée. En effet, les parcelles d'air étant regroupées par similarité en termes de position géographique, on ne peut pas étendre ce raisonnement à la formation de filaments observés dans la verticale.

3.7 Conclusion

L'utilisation conjointe de plusieurs outils d'analyse statistique multivariable nous a permis de définir des fonctions de classement des couches enrichies en ozone observées par radiosondage ou lors de vols MOZAIC. Les classes ainsi construites correspondent à des groupes de masses d'air associés à différents processus de transport vertical, ce qui nous permet d'identifier les couches extraites récemment de la couche-limite, de la région de la tropopause, ou encore transportées depuis longtemps dans la troposphère libre.

Cette classification a été comparée sur une période de deux ans à des simulations numériques de dispersion de parcelles d'air à l'aide du modèle FLEXPART. Un bon accord est trouvé entre ces approches. Notre approche est plus efficace que l'outil trajectographique pour identifier les circulations locales mais elle sous-estime les masses d'air ayant été extraites de la couche-limite à travers des WCB sur la partie occidentale de l'Océan Atlantique et arrivant dans la moyenne et haute troposphère en Europe.

Notre algorithme de classement a été appliqué à l'ensemble de la base de données de profils d'ozone (environ 27000 profils collectés dans 11 stations européennes parfois depuis les années 1970). La stratification d'ozone dans la troposphère libre présente un net maximum en été, probablement lié à une durée de vie renforcée des couches durant cette saison. Bien que moins fréquentes que celles venant de la couche-limite, les couches stratosphériques ont un impact important sur le bilan d'ozone car leur contenu en ozone est plus élevé. L'analyse des distributions en fonction de l'épaisseur des couches souligne l'importance des couches peu épaisses (difficiles à prendre en compte dans les modèles de circulation générale atmosphérique), 55% de l'ozone mesuré étant trouvé dans des couches d'épaisseur inférieure à 1 km. Les distributions de couches en fonction de l'altitude ainsi que leur variabilité géographique sont en bon accord avec les connaissances actuelles des processus de transport menant à la formation de couches dans la troposphère, ce qui constitue une validation a posteriori des critères de classement. Enfin, cet algorithme permet d'étudier les tendances temporelles sur une période de 20 ans des distributions de couches troposphériques à l'aide d'une méthode alternative aux outils numériques généralement utilisés. L'impact sur le bilan d'ozone du transport depuis la couche-limite ne varie pas significativement bien que le contenu moyen des couches individuelles ait baissé légèrement. Les échanges stratosphère-troposphère sont devenus plus fréquents depuis les années 1980, mais leur contenu décroît après 1985 avec la concentration d'ozone dans la basse stratosphère des hautes latitudes. Par conséquent, leur impact sur le bi-

lan troposphérique ne varie pas significativement depuis les 20 dernières années. Enfin, l'augmentation d'ozone cumulé dans les couches troposphériques dans les années 1990 est due aux couches troposphériques âgées, c'est-à-dire soit à une production photochimique d'ozone plus efficace, soit à un renforcement de leur persistance dans la troposphère. Ce qui suggère que le rôle du transport à longue distance a augmenté depuis une vingtaine d'années.

Dans une dernière partie, nous avons présenté une étude numérique lagrangienne de la variabilité du mélange troposphérique en fonction de la saison et de l'origine des masses d'air. Il apparaît que les couches d'origine stratosphérique sont plus exposées au mélange horizontal et que celles provenant de la couche-limite sont plus rapidement mélangées dans la verticale. La saison est le facteur dominant dans la variabilité simulée de la dispersion horizontale alors que pour la dispersion verticale, la saisonnalité et l'origine des masses d'air jouent des rôles similaires. Enfin nous avons montré que si les couches stratosphériques sont fortement sujettes au cisaillement du vent horizontal, celui-ci a tendance à conduire à la formation de filaments plutôt que de faire perdre toute cohérence aux masses d'air venant de la région de la tropopause. Cependant, la descente d'échelle induite par la filamentation conduira tout de même au mélange turbulent puis moléculaire des masses d'air, il est donc délicat de conclure sur l'effet de la filamentation sur l'incorporation de l'ozone d'origine stratosphérique aux niveaux de fond troposphériques. Cette étude met en lumière les précautions à prendre dans l'interprétation des distributions de couches troposphérique en termes de fréquence de processus de transport. En effet, le fait que dans la section 3.5 on détecte plus de couches d'origine stratosphérique en été que ce que montrent les études de processus existantes peut être dû à l'importance moindre du cisaillement horizontal durant cette saison. De plus, la fréquence des mécanismes de transport depuis la couche-limite est probablement sous-estimée en été du fait de l'activité renforcée du mélange vertical.

Toutefois, nous avons choisi de ne pas étendre les résultats sur la variabilité du mélange à l'analyse climatologique des distributions de couches troposphérique. La principale raison est qu'il s'agit de deux approches différentes, l'une étant basée uniquement sur des observations et l'autre reposant sur des simulations à partir de réanalyses. Or l'originalité de notre climatologie de couches troposphérique à partir d'observations est entre autres liée au fait que cette étude ne fait pas intervenir de modèle numérique. D'autre part, une difficulté subsiste pour évaluer le rôle du mélange calculé par le modèle FLEXPART. En effet, celui-ci est décomposé sur l'horizontale et la verticale, alors qu'il nous faudrait évaluer la dispersion d'un volume fini pour quantifier la dispersion générale d'une masse d'air.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était de contribuer à la compréhension de l'importance du transport vertical depuis la couche-limite dans le bilan d'ozone troposphérique. L'influence des autres processus entrant en jeu, tels que le transport depuis la région de la tropopause, la production photochimique et le mélange turbulent ont aussi été évoqués à plusieurs reprises. L'étude est décomposée en deux grandes parties, la première étant consacrée à des analyses de processus à partir de données collectées lors de la campagne ESCOMPTE (Berre-Marseille, 2001) et la deuxième proposant une analyse climatologique de la variabilité du transport vertical d'ozone dans la troposphère.

Conclusion sur les études de processus

La variabilité d'ozone dans la basse troposphère a été mesurée de manière quasi-continue par deux LIDARs pendant les périodes d'observations intensives (POI) de la campagne ESCOMPTE. Du fait de la diversité des situations échantillonnées, nous avons privilégié l'analyse de la POI2 (du 21 au 26 juin 2001) de cette campagne. De nombreuses anomalies d'ozone ont été observées pendant ces 6 jours. L'utilisation conjointe et couplée de plusieurs types de modèles numériques complémentaires nous a permis de montrer dans quelle mesure la variabilité d'ozone est contrainte par les mécanismes de transport vertical. Le modèle FLEXPART permet de simuler la dispersion de panaches de parcelles d'air à partir d'analyses météorologiques globales et donc d'identifier le rôle des circulations d'échelle synoptique. Pour les processus de plus petite échelle (advection d'anomalies de vorticité potentielle, convection et ventilation thermique de la couche-limite) nous avons opté pour des simulations non-hydrostatiques à l'aide du modèle Meso-NH. Dans le cas de masses d'air provenant de la couche-limite polluée et donc potentiellement charg es en précurseurs d'ozone, la transformation photochimique des masses d'air a été mod lis e à l'aide du modèle de boîte CiTTyCAT initialisé par le modèle de chimie-transport CHIMERE.

D'un point de vue exclusivement météorologique, nous avons montré que la variabilité d'ozone mesur e dans la troposphère libre pendant la POI 2a (21 et 22 juin 2001)  tait contrainte par des processus d'échelle synoptique, alors que le transport à l'échelle régionale et locale domine entre le 23 et le 26 juin 2001 (POI 2b) :

- Deux couches enrichies en ozone observ es pendant la POI 2a sont associ es à des masses d'air provenant de la région de la tropopause.
- Pendant la même période, on observe deux autres anomalies positives d'ozone qui correspondent à des filaments de vorticité potentielle.
- Une couche présentant un appauvrissement en ozone est associ e à un courant d'advection chaude provenant de la couche-limite océanique.
- Le 20 juin (et dans une moindre mesure dans la matinée du 21 juin), une intrusion sèche est responsable de la formation d'une couche enrichie en ozone observ e dans la basse troposphère.

- Pendant la POI 2b, la plupart des couches enrichies en ozone détectées dans la troposphère libre proviennent de la couche-limite espagnole d'où elles sont extraites par des circulations thermiques et convectives.
- Le 26 juin, l'export de masses d'air sur la zone ESCOMPTE à travers la circulation de brise de mer joue un rôle important.

Pour les masses d'air provenant de la couche-limite polluée, la prise en compte de la transformation photochimique lors du transport permet d'améliorer la comparaison avec les observations LIDAR. Différents scénarios ont été explorés pour tester la sensibilité au mélange turbulent et aux conditions initiales imposées par le modèle de qualité de l'air CHIMERE. Les résultats les plus saillants sont les suivants :

- Les scénarios explorés soulignent la difficulté de simuler correctement les concentrations d'oxydes d'azote troposphériques au dessus de reliefs accidentés pour la résolution utilisée ici. Il apparaît que la multiplication par un facteur 3 des concentrations initiales de NO_x fournies par le modèle Eulérien de chimie-transport pour contraindre la simulation lagrangienne, donne un meilleur accord entre le modèle et les mesures.
- La calibration du temps de mélange turbulent dans la troposphère libre montre que celui-ci est de l'ordre de 2 jours pour la situation météorologique considérée ici.
- Pour le scénario optimal, nous pouvons alors évaluer la contribution respective du transport et de la transformation à la variabilité troposphérique d'ozone mesurée entre les 23 et 25 juin 2001. Nous avons ainsi montré que 30 à 50% de l'excès d'ozone dans la troposphère libre lié au transport depuis la couche-limite était dû à la production troposphérique lors du transport.

Perspectives

Cette analyse nous a permis de documenter des processus de transport vertical d'échelles diverses et de discuter leur impact sur la variabilité d'ozone troposphérique. Parmi les événements n'ayant pas été approfondis dans le cadre de cette thèse, mais pouvant faire l'objet de perspectives intéressantes, nous pouvons citer les anomalies d'ozone dans la troposphère libre observées le 26 juin. Celles-ci ne sont pas associées à des processus de transport à l'échelle synoptique ou régionale mais plutôt aux circulations locales de brise sur la zone ESCOMPTE. Par ailleurs, l'intrusion sèche identifiée le 20 juin, s'incorporant à la couche-limite dans la nuit du 20 au 21 juin constitue un bon exemple de transport d'air stratosphérique jusqu'à la surface. L'analyse de tels processus nécessite la mise en oeuvre de simulations à petite échelle, comme le font Bastin et Drobinski (2005) ou Cousin et al. (2005), ce qui dépassait les objectifs de cette thèse. Cependant l'analyse conduite ici nous a permis de cibler les périodes appropriées pour documenter ces processus, lesquels pourraient être étudiés plus en détail en collaboration avec ces équipes.

Par ailleurs, nous avons montré que la méthodologie consistant à utiliser plusieurs modèles numériques complémentaires (éventuellement en les couplant), afin d'effectuer une reconstruction lagrangienne de la variabilité mesurée, permet d'interpréter les observations à haute résolution spatio-temporelle. On peut dès lors envisager d'étendre cette démarche à d'autres campagnes de mesures. En 2004 et 2005, j'ai participé à deux campagnes de terrain. J'ai pris part aux mesures LIDAR effectuées depuis l'Observatoire de Haute Provence dans le cadre de la campagne Intercontinental Transport of Ozone and Precursors. Ancellet et al. (2005) proposent une analyse des données collectées pendant cette campagne à partir d'une méthode proche de celle présentée plus haut. J'ai aussi participé à la campagne Pic 2005 (juin 2005 à Lannemezan, Hautes Pyrénées) qui avait

pour but d'analyser l'impact du transport vertical sur les concentrations d'ozone mesurées à la station quasi-troposphérique de référence du Pic du Midi. Le travail présenté ici sur l'impact de la ventilation de la couche-limite espagnole, suivi du transport au dessus des Pyrénées jusqu'à la zone ESCOMPTE, peut aussi contribuer à une meilleure compréhension de la variabilité mesurée à la station du Pic du Midi.

Conclusion sur l'analyse climatologique

Une analyse de plus de 27000 profils d'ozone collectés dans 11 stations européennes depuis les années 1970 nous a conduit à comparer l'importance relative du transport depuis la couche-limite et depuis la région de la tropopause sur le bilan d'ozone troposphérique. La plupart des profils d'ozone utilisés ici ne sont pas associés à des mesures complémentaires d'autres gaz traces, tels que le monoxyde de carbone ou le méthane, qui permettraient d'établir la provenance des masses d'air observées. Toutefois, l'utilisation d'un ensemble d'outils statistiques multivariés nous a permis d'extraire un maximum d'information à partir des profils d'ozone, de température, d'humidité et de vent, et donc de nous affranchir dans une certaine mesure des difficultés liées à la perte d'identité météorologique des masses d'air (plus rapide que la perte d'identité chimique). Cette analyse a été comparée à des rétro-trajectoires sur une période de deux ans, ce qui nous a amené à mettre en lumière les avantages et les inconvénients de chaque approche. Il apparaît que les résultats obtenus par ces deux approches sur la variabilité des masses d'air provenant de chaque réservoir, leurs distributions en altitude et géographique, et leur contenu en ozone sont cohérents.

Une fois l'algorithme de classification des masses d'air validé, nous pouvons procéder à l'exploration de l'ensemble de la base de données de profils d'ozone pour analyser les propriétés des couches troposphériques observées :

- Le cycle saisonnier de la stratification en ozone de la troposphère présente un maximum en été, imputable à une efficacité moindre du mélange pendant cette saison.
- Bien que moins fréquentes que les couches provenant de la couche-limite, les masses d'air d'origine stratosphérique sont beaucoup plus riches en ozone, et de ce fait l'impact respectif de chaque réservoir sur le bilan d'ozone est comparable.
- 55% de l'ozone mesuré dans les couches enrichies correspond à des couches d'une épaisseur comprise entre 200 m et 1000 m, la majorité de ces masses d'air provenant de la couche-limite ou ayant été advectées depuis longtemps dans la troposphère libre. Cette caractéristique souligne l'importance des anomalies de petite échelle sur le bilan d'ozone troposphérique, alors que celles-ci restent difficiles à prendre en compte dans les modèles globaux actuels.

En ce qui concerne les variations inter-annuelles depuis les années 1970 mesurées aux stations de Uccle et Hohenpeißenberg, nous avons identifié les principales tendances suivantes :

- Le contenu moyen des couches provenant de la couche-limite baisse légèrement grâce à la diminution des émissions européennes d'oxydes d'azote. Toutefois cette tendance n'est pas suffisamment prononcée pour que la contribution totale de l'ozone d'origine anthropique présente une décroissance statistiquement significative.
- Depuis les années 1980, les couches provenant de la région de la tropopause sont devenues plus fréquentes mais leur contenu baisse, du fait de la diminution des concentrations d'ozone dans la basse stratosphère des hautes et moyennes latitudes.
- L'augmentation totale de l'ozone mesuré dans des couches troposphériques est attribuée aux couches âgées troposphériques. C'est-à-dire à des masses d'air ayant

été transportées longtemps dans la troposphère. Ce renforcement de l'importance du transport à longue distance peut-être dû à une baisse de l'efficacité du mélange turbulent (favorisant la persistance des couches troposphériques) où à un impact renforcé des émissions distantes (américaines ou asiatiques).

Enfin, nous avons présenté une analyse de la variabilité des processus de mélange dans la troposphère libre. Nous nous sommes intéressé à ce problème car la fréquence de détection des couches enrichies en ozone provenant d'un réservoir donné correspond à la fréquence des processus de transport modulée par l'efficacité du mélange turbulent. Or nous avons montré que, dans la troposphère, le mélange présente une forte variabilité saisonnière et dépend du type de masse d'air considéré (provenant de la couche-limite ou de la stratosphère). On trouve, entre autres, que les masses d'air stratosphériques sont particulièrement exposées au cisaillement horizontal qui est moins important en été qu'en hiver. Cette caractéristique explique le fait que d'après l'analyse climatologique, on observe un certain nombre de masses d'air provenant de la région de la tropopause en été, alors que les processus de transport associés sont moins fréquents pendant cette saison.

Perspectives

Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi de nous intéresser aux données collectées en Europe. La méthode de classification des masses d'air étant à présent validée, on peut envisager de l'étendre à d'autres zones géographiques, et en particulier aux stations nord-américaines et japonaises où des mesures sont aussi disponibles depuis les années 1970.

Par ailleurs, cet algorithme peut-être utilisé dans la validation de modèles de circulation générale. Si la résolution verticale de tels modèles interdit d'utiliser directement les profils extraits des simulations, l'algorithme multivariable présenté ici peut être utilisé comme un outil de comparaison qualitatif entre le modèle et les profils mesurés.

Enfin, depuis 2001 des mesures de CO sont effectuées à bord de certains avions MOZAIK. Ces données n'ont pas été prises en compte ici, car un de nos objectifs était d'analyser les tendances temporelles à long terme. Toutefois, le monoxyde de carbone est un excellent traceur des mouvements verticaux. La base de donnée devenant à présent suffisamment dense pour être statistiquement significative, la prise en compte de ce paramètre dans un algorithme de classification multivariable devrait permettre d'obtenir des résultats encore plus robustes.

Annexe A

Principe de la mesure LIDAR

A.1 Introduction

Les propriétés optiques de l'atmosphère permettent de mieux connaître sa composition. Ainsi, dès le début du XXème siècle, les spectroscopistes avaient pu démontrer l'existence d'une couche d'ozone présentant un maximum de concentration dans la haute atmosphère, et d'établir que son épaisseur réduite avoisinait 3 mm. De telles mesures passives des propriétés radiatives de l'atmosphère sont encore celles que l'on retrouve actuellement sur les plateformes spatiales.

Les instruments du type LIDAR (LIght Detection And Ranging) font partie des mesures actives, le principe consiste à émettre un rayonnement dans les longueurs d'onde optiques vers l'atmosphère. Au fur et à mesure de sa progression dans le milieu atmosphérique, ce rayonnement sera atténué par la diffusion élastique et par l'absorption moléculaire. On peut alors mesurer la fraction du rayonnement rétrodiffusée en plaçant un récepteur au voisinage direct du faisceau émetteur.

A.2 Application à l'ozone

Dans le cas particulier de la mesure d'ozone par LIDAR, il faut tenir compte du fait que la rétrodiffusion par les molécules d'ozone est négligeable devant celle des constituants majoritaires de l'atmosphère. Le principe de la mesure DIAL (Differential Absorption LIDAR) consiste à exploiter le fait que la section efficace de la molécule d'ozone dépend de la longueur d'onde. La concentration d'ozone peut donc être déduite de l'absorption différentielle du rayonnement lors de sa propagation dans l'atmosphère.

Se pose alors le problème du choix des longueurs d'onde utilisées. L'ozone absorbe le rayonnement ultraviolet dans la bande de Hartley (242 – 310 nm). La bande de longueur d'onde 300 – 310 nm, sera particulièrement appropriée pour échantillonner les fortes concentrations observées dans la stratosphère, du fait de sa faible absorption par l'ozone. Dans la bande 290 – 300 nm, la transmission atmosphérique est bonne jusqu'à la tropopause. Par contre, dans le domaine 280 – 285 nm, si la transmission est moins bonne, la sensibilité de la mesure différentielle aux concentrations d'ozone est meilleure. Par ailleurs, les longueurs d'ondes doivent être choisies de manière à éviter l'absorption différentielle par un autre constituant atmosphérique, tel que le dioxyde de soufre ou les aérosols.

L'utilisation du laser en mode impulsif permet de reconstruire un profil d'ozone. La résolution de ce profil étant contrainte par la durée des impulsions.

Les principales sources d'erreur dans la mesure d'ozone par LIDAR DIAL sont liées au recouvrement imparfait de la région de l'espace éclairée par le laser et le champ de

vue du télescope (qui induit une zone aveugle sur les premières centaines de mètres), les interférences avec les aérosols, et le bruit électronique du système de détection (qui contraint la portée et la résolution temporelle).

A.3 Inversion du profil d'ozone

On cherche à déterminer $nO_3(z)$, la concentration d'ozone à une distance z du LIDAR. On note $\Phi(\lambda, 0)$ le flux lumineux de longueur d'onde λ émis par le laser et $\Phi(\lambda, t)$ le flux lumineux reçu par le télescope à l'instant t . Un télescope de surface A échantillonne un volume d'atmosphère $\Delta z = c\frac{tL}{2}$ pour une impulsion laser de durée $\frac{tL}{2}$, c étant la célérité de la lumière. L'équation LIDAR peut donc s'écrire :

$$\Phi(\lambda, t) = \Phi(\lambda, 0) \frac{A\Delta z}{z^2} \gamma_e(\lambda, z) \exp \left[-2 \int_0^z \beta_e(\lambda, z') dz' \right] \quad (\text{A.1})$$

$\frac{A}{z^2}$ correspond à l'angle solide sous lequel le télescope est observé depuis le volume diffusant situé à une distance $z = \frac{ct}{2}$ du LIDAR. Dans l'exponentielle, le facteur 2 traduit le fait que le rayonnement est atténué lors des trajets aller et retour.

Le coefficient d'extinction équivalent (β_e) correspond à l'action conjuguée de la diffusion Rayleigh par l'ensemble des molécules du milieu atmosphérique (β_R), de la diffusion de Mie par les aérosols (β_M) et de l'absorption par l'ozone (β_{O_3}). On a ainsi :

$$\beta_e = \beta_R + \beta_M + \beta_{O_3} \times nO_3$$

De même, si on note γ_{Ram} la diffusion Ramman de O_2 , N_2 et H_2O et γ_{Na} la diffusion résonnante de Na, et que l'on néglige la rétrodiffusion par l'ozone, on peut écrire :

$$\gamma_e = \gamma_R + \gamma_M + \gamma_{Ram} + \gamma_{Na} \approx \gamma_R + \gamma_M$$

En utilisant la relation $z = \frac{ct}{2}$, on se ramène à $\Phi(\lambda, z)$. On peut alors calculer la dérivée du logarithme de $\Phi(\lambda, z)z^2$ pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , ce qui conduit après soustraction à :

$$\frac{\partial}{\partial z} \ln \frac{\Phi(\lambda_2, z)}{\Phi(\lambda_1, z)} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \ln \frac{\gamma_e(\lambda_2, z)}{\gamma_e(\lambda_1, z)}}^I - 2 \left[(\beta_R(\lambda_2, z) - \beta_R(\lambda_1, z)) + \underbrace{(\beta_M(\lambda_2, z) - \beta_M(\lambda_1, z))}_{II} + (\sigma_{O_3}(\lambda_2) - \sigma_{O_3}(\lambda_1))nO_3(z) \right]$$

Si on néglige les dépendances en longueur d'onde de β_R , β_M et γ_e on trouve en première approximation une expression simple pour $nO_3(z)$:

$$nO_3(z) = - \frac{\frac{\partial}{\partial z} \ln \frac{\Phi(\lambda_2, z)}{\Phi(\lambda_1, z)}}{2(\sigma_{O_3}(\lambda_2) - \sigma_{O_3}(\lambda_1))}$$

En pratique, avant de traiter le signal, on lui retranche sa composante continue correspondant à la diffusion Rayleigh du rayonnement solaire (le fond de ciel). De plus le signal est filtré avec un filtre passe-bas afin de réduire le niveau de bruit. Enfin, les interférences liées aux aérosols doivent être prises en compte en estimant les termes (I) et (II) avant

d'accéder au profil d'ozone. Pour cela, on inverse le signal LIDAR donné par la relation (A.1) pour déterminer γ_M et β_M . Si ces coefficients sont importants, les termes (I) et (II) sont estimés en fixant une dépendance spectrale a priori.

Annexe B

Outils statistiques multivariables

B.1 Introduction

On distingue deux grandes catégories d'approches statistiques : descriptives et exploratoires d'une part, inférentielles et confirmatoires d'autre part. A travers le premier type de méthodes, on cherchera une représentation optimale de l'information disponible, soit en effectuant un changement de repère (méthodes factorielles) soit en regroupant les individus (méthodes de classification). Les démarches inférentielles et confirmatoires consistent à tester une hypothèse formulée a priori.

Dans le troisième chapitre cette thèse, l'étude de la variabilité climatologique du couplage entre la couche limite, la stratosphère et la troposphère libre nous amène à utiliser plusieurs méthodes statistiques multivariables. Les variables géophysiques les plus représentatives sont identifiées à travers une analyse en composantes principales (méthode de type descriptive factorielle). Les classes de couches enrichies en ozone sont construites grâce aux classifications par la méthode des centres mobiles et par ascendance hiérarchique (approches exploratoire de classification). Enfin, l'analyse discriminante nous conduit à construire un algorithme de classement destiné à affecter de nouvelles observations à une classification prédéfinie, cette dernière méthode est du type inférentielle et confirmatoire.

Les bases théoriques reprises dans cette annexe sont issues des ouvrages de Cacoullos (1973), Tomassone et al. (1988), Kleinbaum et al. (1988), Saporta (1990), Bevington et Robinson (1992), Morineau et Aluja-Banet (1988) et Lebart et al. (2000).

B.2 Analyse en composantes principales

B.2.1 Introduction

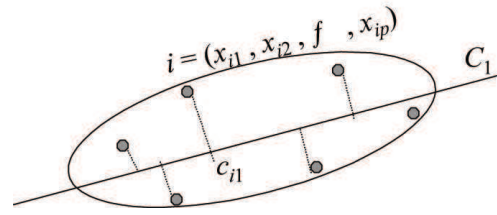
L'analyse en composantes principales (ACP) vise à réduire la dimension d'un tableau de données, pour en proposer une visualisation synthétique, tout en maîtrisant les approximations effectuées. A partir de la description de n individus par p variables, l'ACP conduira à la représentation d'un maximum d'information dans un espace de dimension inférieur à p , en prenant en compte les éventuelles interactions entre les p variables. Cette approche permet, entre autres, de connaître les liens entre les variables descriptives, comme nous le faisons dans la section 3.3.

B.2.2 Représentation géométrique

La méthode suivie en ACP pour réduire la dimension du problème considéré consiste à projeter l'information sur un espace de plus petite dimension. Les axes de ce nouvel espace sont des combinaisons linéaires des variables d'origine, ils doivent être orthogonaux et représenter un maximum de variance.

La seule contrainte sur la première composante principale, (notée C_1 sur la figure B.1) concerne donc la maximalisation de la variance. C'est-à-dire que la variance des projections des individus d'origine sur l'axe C_1 doit être maximale, il s'agit donc de l'axe d'étirement maximal du nuage de points (voir figure B.1). Une infinité de droites vérifient cette propriété, on impose donc une contrainte supplémentaire en faisant passer C_1 par le centre de gravité du nuage de points. Le second axe principal devra être orthogonal au premier tout en maximisant la variance de la projection du nuage de points, etc....

FIG. B.1 – Projection des $\mathbf{x}_{j=1,p}^{i=1,n}$ individus décrits par p variables sur le premier axe de l'ACP (C_1), d'après Lebart et al. (2000).



B.2.3 Formalisation du problème

Afin de proposer une formalisation générale du problème on exprime la variance totale σ^2 (que l'on prend biaisée pour simplifier les notations) des n individus décrits par p variables notés $\mathbf{x}_{j=1,p}^{i \in I}$, I étant l'ensemble des individus, de cardinal n :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})^T (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})$$

où $\bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I} \in \mathbb{R}^p$ représente le barycentre des individus :

$$\bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I} = \frac{1}{n} \sum_{i \in I} \mathbf{x}_{j=1,p}^i$$

Grâce à un changement de repère, la variance des observations projetées sur un axe de vecteur unitaire \mathbf{v} , s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{v}}^2 &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (\mathbf{v}^T (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I}))^T (\mathbf{v}^T (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})^T \mathbf{v} \mathbf{v}^T \mathbf{v} (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I}) \end{aligned}$$

En utilisant la propriété $\mathbf{v}^T \mathbf{v} = 1$, on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{v}}^2 &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (\mathbf{v}^T (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})) ((\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})^T \mathbf{v}) \\ &= \mathbf{v}^T \left[\frac{1}{n} \sum_{i \in I} (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I}) (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I})^T \right] \mathbf{v} \\ &= \mathbf{v}^T \mathcal{S} \mathbf{v} \end{aligned}$$

Où l'on a fait apparaître \mathcal{S} , la matrice de covariance des observations de terme général :

$$s_{jj'} = \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I})(x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I}) = COV_{i \in I}(x_j; x_{j'}) \quad (\text{B.1})$$

Dans le cas de variables descriptives de nature différentes (comme dans le chapitre 3), on préférera la matrice de corrélation à la matrice de covariance afin de considérer un problème sans dimensions physiques.

Le problème revenant à maximiser la variance des observations projetées, consiste donc à trouver le maximum de $\mathbf{v}^T \mathcal{S} \mathbf{v}$ tel que $\mathbf{v}^T \mathbf{v} = 1$. Ce problème d'optimisation sous contrainte peut s'écrire avec la fonction de Lagrange :

$$L = \mathbf{v}^T \mathcal{S} \mathbf{v} + \lambda(1 - \mathbf{v}^T \mathbf{v}) \quad (\text{B.2})$$

dont les conditions d'optimalité seront données par :

$$\partial_{\mathbf{v}} L = 0$$

Ce qui nous amène à l'équation aux valeurs propres de la matrice de covariance \mathcal{S} :

$$\mathcal{S} \mathbf{v} = \lambda \mathbf{v}$$

\mathcal{S} étant symétrique définie positive, ses valeurs propres sont réelles et positives. Les vecteurs propres peuvent par ailleurs être choisis orthonormés. Pour résumer, les axes principaux seront les vecteurs propres de la matrice de covariance (orthogonaux par nature). Ces axes seront ordonnés en prenant les valeurs propres de manière décroissante. En effet, la variance totale est égale à la trace de la matrice de covariance, c'est-à-dire à la somme de ses valeurs propres. La contribution de chaque axe sera alors donnée par le rapport entre la valeur propre correspondante et la variance totale.

B.2.4 Application dans le cadre de l'étude

Dans l'utilisation qui est faite ici de l'ACP, à partir d'un ensemble d'individus (les couches enrichies en ozone) décrits par un grand nombre de variables physiques (contenu en vapeur eau, stabilité, etc...), on cherche à définir les variables les plus représentatives, donc à limiter la liste de variables physiques initialement retenues.

Pour ce faire, on conduit une ACP afin de déterminer les axes principaux de variabilité (ceux dont les valeurs propres sont les plus grandes). Pour identifier les variables dont la contribution à la définition de ces axes domine, on s'intéresse à leur projection sur les facteurs de l'ACP. En d'autres termes, il s'agit de représenter les anciens axes (i.e. les variables physiques) dans le nouveau référentiel défini par les facteurs de l'ACP. Parmi ces anciens axes, seront retenus ceux dont le module de la projection sur les axes de l'ACP est maximal.

B.3 Méthodes de classification

Les méthodes factorielles telles que l'ACP permettent de proposer une visualisation optimale de l'ensemble des observations. On peut aussi chercher à synthétiser l'information en groupant les individus par classes. Nous présentons ici deux méthodes de classification. La première permet de construire une hiérarchie de partitions des observations étudiées (classification par ascendance hiérarchique, CAH), la deuxième consiste à agréger les observations autour de centres mobiles (k-means).

B.3.1 Classification ascendante hiérarchique

L'objectif de la CAH n'est pas directement de construire des classes mais de fournir une hiérarchie de $n - 1$ partitions à partir de n observations. Ces partitions sont en général représentées sous la forme d'arbres hiérarchiques (ou dendrogrammes), qui permettent de définir le nombre de classes existant dans la population considérée. Dans cette partie, nous présentons l'algorithme d'agrégation et une méthode permettant de déterminer le nombre de classes à considérer.

B.3.1.1 Algorithme de la classification hiérarchique

L'algorithme suivi dans ce procédé de classification se déroule de la façon suivante (voir figure B.2) :

1. Au stade initial, considérons n individus à classer. On calcule alors les $n \times (n - 1)$ distances (euclidiennes) entre ces individus.
2. On cherche le plus petit élément de la matrice de distance calculée à l'étape précédente. La première partition contient $n - 1$ classes : les $n - 2$ observations individuelles non classées et une classe constituée des deux éléments les plus proches (le minimum de la matrice de distance calculée à l'étape précédente).

Une nouvelle matrice de distances est calculée, la plupart des éléments sont inchangés par rapport à l'étape 1. Il faut cependant calculer la distance entre les $n - 2$ individus restant et la première classe constituée. Celle-ci peut être la moyenne (méthode de la distance moyenne), le minimum (saut minimal), le maximum (saut maximal) des distances à chaque élément de la classe ou encore la distance au barycentre des éléments de la classe (méthode du centre de gravité).

3. On cherche à nouveau le minimum de la matrice de distance, afin de construire une partition à $n - 2$ classes. Puis, on calcule une nouvelle matrice de distances.

...

- n. A ce stade, le processus a été itéré au point que tous les individus sont regroupés dans une seule classe, voir l'étape 5 de la figure B.2.

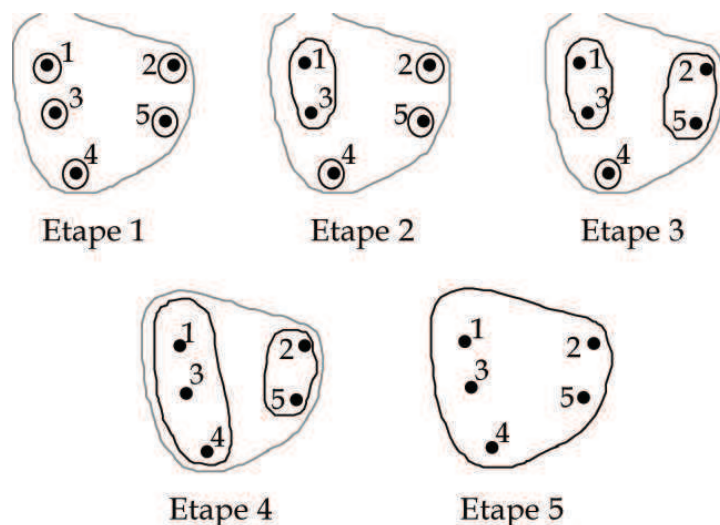


FIG. B.2 – Algorithme de la classification hiérarchique pour 5 individus, d'après Lebart et al. (2000).

B.3.1.2 Choix du nombre de classes

Les partitions obtenues successivement sont représentées schématiquement sur la figure B.3. En coupant l'arbre de cette figure par un plan horizontal, on obtient une partition. Celle-ci est d'autant plus fine que la section est proche des individus initiaux.

En partant du sommet du dendrogramme, où la variance intra-classe (i.e. de l'unique classe) est la variance de l'ensemble des observations, la variance intra-classe décroît quand on augmente le nombre de classes jusqu'à s'annuler quand on considère un nombre de classes égal au nombre d'observations.

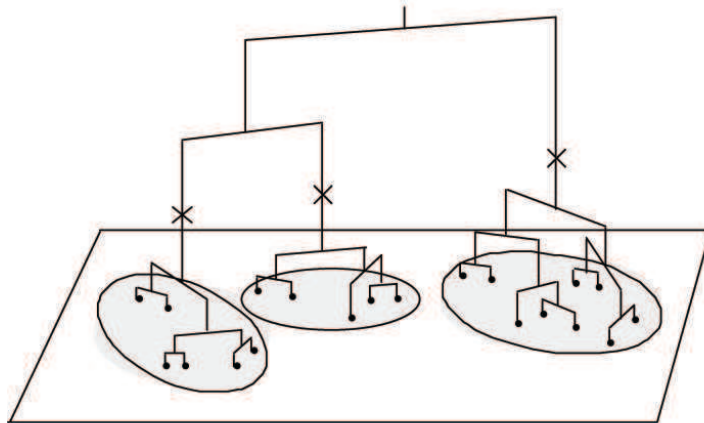


FIG. B.3 – Dendrogramme de classification ascendante hiérarchique, d'après Lebart et al. (2000).

En suivant cette décroissance, on peut donc définir un nombre optimal de classes, qui correspond au seuil à partir duquel la variance intra-classe ne décroît plus significativement.

B.3.2 Classification autour de centres mobiles

Ici le principe consiste à créer directement des groupes d'individus par recherche d'une partition. Pour ce faire, on affecte les éléments à des centres provisoires de classes puis on recentre ces classes de manière itérative en y affectant les éléments les plus proches.

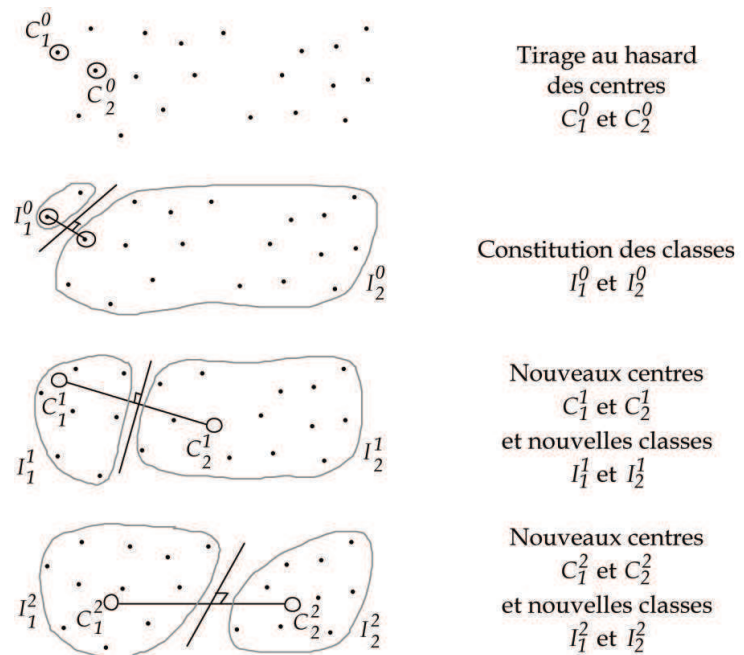
Le processus de classification autour de centres mobiles est aussi appelé méthode des k-means, il est résumé sur la figure B.4.

On considère un ensemble I d'individus caractérisés par p variables. On munit l'espace \mathbb{R}^p d'une métrique d (euclidienne dans cette section). La procédure pour définir q classes est comme suit :

1. On détermine q centres provisoires (par exemple au hasard). Ces centres $\{C_1^0, \dots, C_k^0, \dots, C_q^0\}$, fournissent une première partition de q classes $P^0 = \{I_1^0, \dots, I_k^0, \dots, I_q^0\}$ en affectant chaque individu de I à la classe I_k^0 dont le C_k^0 est le plus proche.
2. Les q nouveaux centres de classes (C_k^1) sont les barycentres des I_k^0 définis à l'étape précédente. Ils nous conduisent à définir la partition $P^1 = \{I_1^1, \dots, I_k^1, \dots, I_q^1\}$
- ...
- k. La procédure est itérée un certain nombre de fois. On peut démontrer qu'elle se stabilise nécessairement. L'algorithme peut être arrêté quand deux itérations successives

fournissent les mêmes classes. On peut aussi interrompre les itérations quand la variance intra-classe ne décroît plus de façon sensible. Enfin, il est possible de fixer le nombre d'itérations a priori.

FIG. B.4 – Algorithme de la classification autour de centres mobiles, d'après Lebart et al. (2000).



Cette approche comporte deux inconvénients majeurs. D'une part, la partition obtenue peut dépendre de la classification aléatoire initiale. D'autre part, le nombre de classes doit être fixé a priori. Il est toutefois possible de limiter l'aspect arbitraire de ce dernier choix en utilisant le nombre de classes obtenu par classification ascendante hiérarchique. Reste que cette méthode est fréquemment utilisée, à cause de son faible coût en terme de calcul, mais aussi parce que l'algorithme utilisé repose sur le concept de minimisation de la variance intra-classe, il est donc proche de celui de l'analyse discriminante comme nous allons le voir dans la section suivante.

B.3.3 Application dans le cadre de l'étude

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé ces deux méthodes de classification. La classification ascendante hiérarchique nous a permis de déterminer le nombre de classes de couches enrichies en ozone à considérer et de définir une première partition. La méthode des centres mobiles fournit une deuxième classification (en utilisant le nombre de classes donné par la CAH). Afin d'estimer la robustesse des classes considérées, nous avons effectué une comparaison des deux approches. La classification initiale qui sera ensuite utilisée dans le cadre de l'analyse discriminante est celle de la méthode des centres mobiles.

B.4 Analyse discriminante

On a vu dans les sections B.2 et B.3 des méthodes statistiques multivariées descriptives. Le troisième type de méthode statistique utilisé dans le cadre de cette thèse est l'analyse discriminante (AD), qui peut être considérée comme une méthode à la fois descriptive (en ce sens qu'ici aussi, nous serons amenés à proposer une nouvelle représentation du problème) et inférentielle. Dans l'utilisation qui en est faite dans le chapitre 3,

l'AD est principalement utilisée pour classer (i.e. affecter à des classes pré-existantes) des individus caractérisés par un certain nombre de variables.

A partir d'une classification imposée, l'AD se propose dans un premier temps de séparer au mieux les classes, après avoir défini les variables explicatives les plus discriminantes. Dans un deuxième temps, l'AD permettra de procéder à l'affectation des nouveaux individus (caractérisés par les mêmes variables) aux classes déjà identifiées. On distingue donc deux étapes, l'une descriptive, l'autre décisionnelle.

B.4.1 Formalisation du problème

On considère les n individus de l'ensemble I décrit par p variables : $\mathbf{x}_{j=1,p}^{i \in I}$ répartis dans q classes $I_{k=1,q}$ de cardinal n_k tel que $\sum_{k=1}^q n_k = n$.

Les moyennes des p variables pour l'ensemble des individus appartenant à la classe I_k sont :

$$\bar{x}_j^{i \in I_k} = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in I_k} x_j^i \quad , \quad \forall j \in [1, \dots, p]$$

Les mêmes moyennes pour l'ensemble des individus de I s'écrivent donc :

$$\bar{x}_j^{i \in I} = \frac{1}{n} \sum_{i \in I} x_j^i = \sum_{k=1}^q \frac{n_k}{n} \bar{x}_j^{i \in I_k} \quad , \quad \forall j \in [1, \dots, p]$$

L'AD consiste donc à chercher une combinaison linéaire des p variables explicatives permettant au mieux de séparer les classes. Celles-ci sont appelées fonctions linéaires discriminantes. Si on note $a(i)$ la valeur que prend une de ces fonctions pour l'individu i , après avoir centré les variables, on a :

$$a(i) = \sum_{j=1}^p a_j (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) \quad , \quad \forall i \in I$$

Puisqu'ils sont centrés, la variance des $a(i)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} VAR(\mathbf{a}) &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} a^2(i) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} \left[\sum_{j=1}^p a_j (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) \right]^2 \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i \in I} \sum_{j=1}^p \sum_{j'=1}^p a_j a_{j'} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) (x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I}) \end{aligned}$$

Si on introduit alors \mathcal{T} , la matrice de covariance des p variables (qui n'est autre que la matrice \mathcal{S} de la section B.2) de terme général $t_{jj'}$:

$$t_{jj'} = \frac{1}{n} \sum_{i \in I} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) (x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I}) = COV_{i \in I}(x_j; x_{j'}) \quad , \quad (\text{B.3})$$

on fait apparaître la covariance des variables j et j' ($COV_{i \in I}(x_j; x_{j'})$) dans l'expression de la variance de la fonction linéaire discriminante \mathbf{a} :

$$VAR(\mathbf{a}) = \sum_{j=1}^p \sum_{j'=1}^p a_j a_{j'} COV_{i \in I}(x_j; x_{j'}) = \mathbf{a}^T \mathcal{T} \mathbf{a}$$

B.4.2 Décomposition de la variance

Comme en analyse de la variance (ANOVA, voir section B.5), on va chercher à décomposer la variance totale en variance intra-classe et inter-classe.

La covariance totale entre deux variables (i.e. les termes $t_{jj'}$ de la matrice de covariance) est donnée par la relation (B.3), qui peut se ré-écrire, en décomposant la sommation suivant les q classes :

$$t_{jj'} = COV(x_j; x_{j'}) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^q \left[\sum_{i \in I_k} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) (x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I}) \right] \quad (\text{B.4})$$

Pour décomposer cette relation on fait intervenir l'identité suivante :

$$(x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I}) = (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I_k}) + (\bar{x}_j^{i \in I_k} - \bar{x}_j^{i \in I})$$

Or, par définition de $\bar{x}_j^{i \in I_k}$:

$$\begin{aligned} \sum_{i \in I_k} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I_k}) (\bar{x}_j^{i \in I_k} - \bar{x}_j^{i \in I}) &= 0 \\ \text{et} \quad \sum_{i \in I_k} (\bar{x}_j^{i \in I_k} - \bar{x}_j^{i \in I}) (x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I_k}) &= 0 \end{aligned}$$

Donc parmi les termes de la somme entre crochets de la relation (B.4), deux s'annulent. C'est pourquoi on arrive à la décomposition d'analyse de la variance, dite de Huyghens :

$$\begin{aligned} t_{jj'} &= d_{jj'} + e_{jj'} \\ \text{ou} \quad \mathcal{T} &= \mathcal{D} + \mathcal{E} \end{aligned}$$

Avec $d_{jj'}$ et $e_{jj'}$ les termes généraux des matrices de variance intra-classe (\mathcal{D}) et inter-classe (\mathcal{E}) respectivement :

$$\begin{aligned} d_{jj'} &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^q \sum_{i \in I_k} (x_j^i - \bar{x}_j^{i \in I_k}) (x_{j'}^i - \bar{x}_{j'}^{i \in I_k}) \\ e_{jj'} &= \sum_{k=1}^q \frac{n_k}{n} (\bar{x}_j^{i \in I_k} - \bar{x}_j^{i \in I}) (\bar{x}_{j'}^{i \in I_k} - \bar{x}_{j'}^{i \in I}) \end{aligned}$$

On peut enfin exprimer la variance de la fonction linéaire discriminante décomposée :

$$VAR(\mathbf{a}) = \mathbf{a}^T \mathcal{T} \mathbf{a} = \mathbf{a}^T \mathcal{D} \mathbf{a} + \mathbf{a}^T \mathcal{E} \mathbf{a} \quad (\text{B.5})$$

B.4.3 Calcul des fonctions linéaires discriminantes

En introduction de cette section, nous avons résumé le principe de l'AD. Il s'agit de trouver parmi toutes les combinaisons linéaires de variables, celle qui minimise la variance intra-classe et maximise la variance inter-classe. Ainsi, la séparation des classes sera facilitée par le fait que chaque classe sera compacte et bien distincte des autres classes. Pour reprendre le formalisme développé plus haut, nous allons donc chercher à maximiser le rapport $\mathbf{a}' \mathcal{E} \mathbf{a} / \mathbf{a}' \mathcal{D} \mathbf{a}$. D'après la relation (B.5), cela revient à maximiser $f(\mathbf{a})$ définie par :

$$f(\mathbf{a}) = \frac{\mathbf{a}^T \mathcal{E} \mathbf{a}}{\mathbf{a}^T \mathcal{T} \mathbf{a}}$$

Chercher le maximum de $f(\mathbf{a})$ revient à maximiser la forme quadratique $\mathbf{a}'\mathcal{E}\mathbf{a}$ sous la contrainte $\mathbf{a}'\mathcal{T}\mathbf{a} = 1$. De manière similaire à l'ACP, on utilise alors le polynôme de Lagrange (voir relation (B.2)) pour obtenir :

$$\mathcal{E}\mathbf{a} = \lambda\mathcal{T}\mathbf{a} \quad (\text{B.6})$$

Si \mathcal{T} est inversible, \mathbf{a} est le vecteur propre relatif à la plus grande valeur propre de $\mathcal{T}^{-1}\mathcal{E}$. λ correspond au pouvoir discriminant de la fonction linéaire de composante \mathbf{a} .

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, à partir de la diagonalisation de la matrice non-symétrique $\mathcal{T}^{-1}\mathcal{E}$ de rang (p, p) il est possible de se ramener à la diagonalisation d'une matrice de rang (q, q) symétrique.

La matrice \mathcal{E} est le produit d'une matrice \mathcal{C} à p lignes et q colonnes par sa transposée. Le terme général de \mathcal{C} étant :

$$c_{jk} = \sqrt{\frac{n_k}{n}}(\bar{x}_j^{i \in I_k} - \bar{x}_j^{i \in I}) \quad , \quad \forall (j; k) \in [1, \dots, p] \times [1, \dots, q]$$

La relation B.6 devient donc :

$$\mathcal{C}\mathcal{C}^T\mathbf{a} = \lambda\mathcal{T}\mathbf{a}$$

et après avoir posé $\mathbf{a} = \mathcal{T}^{-1}\mathcal{C}\mathbf{w}$, on a :

$$\mathcal{C}\mathcal{C}^T\mathcal{T}^{-1}\mathcal{C}\mathbf{w} = \lambda\mathcal{C}\mathbf{w} \quad (\text{B.7})$$

Le vecteur propre \mathbf{w} relatif à la valeur propre λ de la matrice symétrique $\mathcal{C}^T\mathcal{T}^{-1}\mathcal{C}$ d'ordre (q, q) vérifie (B.7). Il suffit donc de diagonaliser cette matrice symétrique, puis d'en déduire \mathbf{a} (à partir de la transformation $\mathbf{a} = \mathcal{T}^{-1}\mathcal{C}\mathbf{w}$) qui vérifiera la relation (B.6) pour obtenir les fonctions de discrimination.

B.4.4 Règles d'affectation

Après avoir déterminé les fonctions linéaires discriminantes, il est possible d'affecter un nouvel individu (décrit par les mêmes variables) à une des q classes. Il s'agit alors de se munir d'une distance permettant de définir de quel barycentre de classe cet individu est le plus proche.

La métrique la plus souvent utilisée est celle de Mahalanobis globale $d_{k=1,q}^2$. Elle est définie grâce à la matrice de covariance interne commune aux classes (\mathcal{D}), quand celles-ci sont semblables.

$$d_k^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I_k})\mathcal{D}^{-1}(\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I_k}) \quad , \quad \forall k \in [1, \dots, q]$$

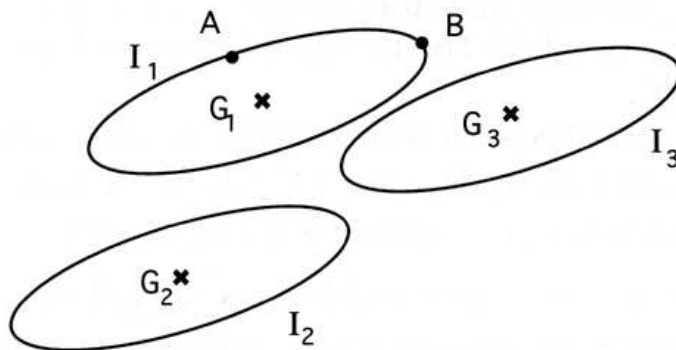
En utilisant la métrique $d_{k=1,q}^2$, on considère comme équidistantes d'un barycentre de classe k , des zones équiprobables au sens des ellipsoïdes de densité de probabilité d'après la fonction de probabilité :

$$f_k(\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = (2\pi)^{-\frac{p}{2}} |\mathcal{D}^{-1}|^{-\frac{1}{2}} \exp(-0.5 \times d_k^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i))$$

D'après le théorème de Bayes, en connaissant les probabilités a priori $Q_{k=1,q}$ d'appartenance à chaque groupe $I_{k=1,q}$, on calcule alors les probabilités a posteriori d'appartenance à un groupe $I_{k=1,q}$:

$$P(k|\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = \frac{Q_k f_k(\mathbf{x}_{j=1,p}^i)}{\sum_{k'=1}^q Q_{k'} f_{k'}(\mathbf{x}_{j=1,p}^i)}$$

FIG. B.5 – Illustration de la métrique de Mahalanobis globale, d'après Lebart et al. (2000).



Dans l'exemple de la figure B.5 cette métrique permet d'affecter le point B à la classe 1 centrée sur G1 alors qu'une métrique Euclidienne l'aurait affectée à la classe 3.

Dans le travail présenté dans le chapitre 3, il est apparu que les matrices de covariance interne des classes étaient significativement différentes. C'est pourquoi nous avons utilisé la métrique de Mahalanobis locale généralisée $D_{k=1,q}^2$ correspondant aux matrices de covariance internes de chaque classes (\mathcal{D}_k^{-1}). Cette distance est définie $\forall k \in [1, \dots, q]$, par :

$$D_k^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = d_k^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i) + \ln(|\mathcal{D}_k|) - 2\ln(Q_k)$$

$$d_k^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I_k}) \mathcal{D}_k^{-1} (\mathbf{x}_{j=1,p}^i - \bar{\mathbf{x}}_{j=1,p}^{i \in I_k})$$

Et la probabilité a posteriori dans l'approche Bayésienne d'appartenance de l'individu $\mathbf{x}_{j=1,p}^i$ au groupe $k = 1, q$ d'après la distance de Mahalanobis locale généralisée s'écrit :

$$P(k|\mathbf{x}_{j=1,p}^i) = \frac{\exp(-0.5D_{k=1,q}^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i))}{\sum_{k'=1}^q \exp(-0.5D_{k'=1,q}^2(\mathbf{x}_{j=1,p}^i))} \quad (\text{B.8})$$

B.4.5 Application dans le cadre de l'étude

Dans l'utilisation qui en est faite ici, l'AD est initialisée à partir d'une classification proposée par la méthode des centres mobiles. Le pouvoir discriminant des variables (donné par les vecteurs propres de $\mathcal{T}^{-1}\mathcal{E}$ de manière analogue à l'ACP, voir relation (B.6)) est analysé afin d'écarter les variables peu efficaces. L'AD est ensuite itérée un certain nombre de fois pour optimiser le calcul des fonctions discriminantes. A la première itération, la classification d'entrée est celle des centres mobiles. Ensuite, on utilise en entrée la classification de la précédente AD. En utilisant un ensemble d'individus d'apprentissage et un ensemble de validation, on peut ainsi tester la convergence de l'AD et optimiser le calcul des fonctions discriminantes.

Dans un deuxième temps les fonctions discriminantes sont utilisées pour affecter de nouvelles observations aux classes prédéfinies. La méthode d'affectation est Bayésienne fondée sur la distance de Mahalanobis locale généralisée (relation (B.8)).

B.5 Analyse de la variance

Dans la partie 3.6, nous avons recours à une analyse de la variance (ANOVA) pour comparer la moyenne de plusieurs populations. Cette technique est une généralisation du test de Student pour un nombre de populations supérieur à 2. Avant de présenter la méthode d'ANOVA utilisée dans le cadre de cette thèse, nous rappelons dans cette section les principes de l'ANOVA à un facteur.

B.5.1 Analyse de la variance à un facteur

L'étude de la distribution de n individus décrits par un facteur comprenant q modalités revient à considérer les individus $y_{i,k}$, au nombre de n , répartis en q classes de cardinal $n_{i=1,q}$, telles que $\sum_{i=1}^q n_i = n$. Le principe de l'ANOVA consiste à écrire la régression suivante :

$$y_{i,k} = y_{..} + y_i + \epsilon_{i,k} \quad (\text{B.9})$$

Où un point représente la moyenne des individus, suivant la direction correspondante i.e. :

$$y_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} y_{i,k} \quad , \quad \forall i \in [1, \dots, q]$$

$$y_{..} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^q \sum_{k=1}^{n_i} y_{i,k}$$

et l'écart d'un individu par rapport à la moyenne de sa classe est donné par $\epsilon_{i,k}$.

Comme nous l'avons mentionné dans la section B.4, il est possible de décomposer la variance totale (S) en variance interne aux classes (S_E) et variance entre classes (S_M). Grâce à l'identité :

$$(y_{ik} - y_{..}) = (y_{ik} - y_i + y_i - y_{..}),$$

on obtient pour les sommes des carrés (SS pour sum of squares, préférées ici aux variances pour alléger les notations) :

$$\begin{aligned} SS &= \sum_{i=1}^q \sum_{k=1}^{n_i} (y_{ik} - y_{..})^2 \\ &= \sum_{i=1}^q \sum_{k=1}^{n_i} (y_{ik} - y_i)^2 + \sum_{i=1}^q n_i (y_i - y_{..})^2 \\ &= SS_E + SS_M \end{aligned}$$

Sous l'hypothèse que les $\epsilon_{i,k}$ suivent une distribution gaussienne centrée, il est alors possible de montrer que SS_E suit une loi χ_{n-q}^2 .

L'hypothèse à tester sur la différenciation des classes peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_0 : \forall i \in [1, \dots, q] \quad y_i &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{i=1}^q y_i^2 &= 0 \end{aligned}$$

Si H_0 est vérifiée, on peut aussi montrer que SS_M suit une loi χ_{q-1}^2 . On définit alors la variable de Fischer :

$$F = \frac{\frac{SS_M}{q-1}}{\frac{SS_E}{n-q}} \sim \frac{\frac{\chi_{q-1}^2}{q-1}}{\frac{\chi_{n-q}^2}{n-q}} \equiv \mathcal{F}_{q-1, n-q} \quad (\text{B.10})$$

Il devient enfin possible de définir une valeur de F critique en utilisant la loi de Fischer-Snedecor (\mathcal{F}) afin de tester H_0 .

B.5.2 Analyse de la variance à deux facteurs

Dans le cadre de l'ANOVA à un facteur, nous nous intéressons à n variables $y_{i,k}$ décrites par un facteur contenant $k = 1, q$ modalités, ce qui revenait à considérer que les individus étaient classés en q classes. L'ANOVA à deux facteurs va nous permettre d'étudier la distributions de n individus $y_{i,j,k}$ répartis en $c \times r$ classes, autrement dit, nous allons analyser leur dépendance aux deux facteurs qualitatifs ($i = 1, r$ et $j = 1, c$) Le nombre d'observations pour un traitement (c'est-à-dire une réalisation i, j particulière) est $n_{i,j}$.

Le cas général de la régression utilisée en ANOVA à deux facteurs est directement inspiré de (B.9). Il s'écrit :

$$y_{ijk} = y_{...} + a_i + b_j + c_{ij} + \epsilon_{ijk}$$

On testera alors l'effet du premier et du second facteur ainsi que les éventuelles interactions à partir des hypothèses :

$$H_a : \forall i \in [1, \dots, r], a_i = 0.$$

$$H_b : \forall j \in [1, \dots, c], b_j = 0.$$

$$H_c : \forall i, j \in [1, \dots, r] \times [1, \dots, c], c_{ij} = 0.$$

Avec une démarche similaire à l'ANOVA à un facteur, on cherche alors à décomposer la somme des carrés totale TSS suivant les SS des facteurs R et C (SSR et SSC), des interactions (SSRC) et des résidus (SSE).

$$TSS = SSR + SSC + SSRC + SSE$$

Où :

$$SSR = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{i..} - y_{...})^2$$

$$SSC = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{.j.} - y_{...})^2$$

$$SSRC = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ij.} - y_{i..} - y_{.j.} + y_{...})^2$$

$$SSE = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - y_{ij.})^2$$

$$TSS = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - y_{...})^2$$

Avec :

$$y_{...} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

$$y_{i..} = \frac{1}{n_{i.}} \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

$$y_{.j.} = \frac{1}{n_{.j}} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

$$y_{ij.} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

Avec le même raisonnement que pour l'ANOVA à un facteur on exprime alors des variables de Fischer pour chaque modalité. La validité des hypothèses H_A , H_B , et H_C sera donc testée à partir des nombres de Fisher critiques :

$$F_A = \frac{\frac{SSR}{r-1}}{\frac{SSE}{cr(n-1)}} \sim \mathcal{F}_{r-1, cr(n-1)}$$

$$F_B = \frac{\frac{SSC}{c-1}}{\frac{SSE}{cr(n-1)}} \sim \mathcal{F}_{c-1, cr(n-1)}$$

$$F_C = \frac{\frac{SSRC}{(r-1)(c-1)}}{\frac{SSE}{cr(n-1)}} \sim \mathcal{F}_{(r-1)(c-1), cr(n-1)}$$

Cependant si l'hypothèse H_C est infirmée, on ne peut pas négliger les interactions entre les modalités R et C . Il faudra donc prendre en compte l'ordre d'entrée des variables dans le modèle de régression. C'est-à-dire que le calcul de la somme des carrés suivant un des facteurs suppose que l'on détient des informations sur le deuxième. Au lieu de calculer SSR et SSC il faut donc faire intervenir $SS(R | C)$ et $SS(C | R)$. On aura aussi $SSRC \neq SS(RC | R, C)$. Par contre en écrivant :

$$TSS = SSR + SS(C | R) + SS(RC | R, C) + SSE$$

$$TSS = SS(R | C) + SSC + SS(RC | R, C) + SSE$$

il sera possible de revenir à des variables suivant une loi de Fischer-Snedecor par différenciation. Cette méthode (dite SS de type III) permet de s'affranchir de l'ordre dans lequel on prend en compte les facteurs.

Annexe C

Campagne **ESCOMPTE**

Atmos. Chem. Phys. Discuss., 6, 1–38, 2006
www.atmos-chem-phys.org/acpd/6/1/
SRef-ID: 1680-7375/acpd/2006-6-1
European Geosciences Union



A Lagrangian analysis of the impact of transport and transformation on the ozone stratification observed in the free troposphere during the ESCOMPTE campaign

A. Colette¹, G. Ancellet¹, L. Menut², and S. R. Arnold³

¹Service d'Aéronomie/Institut Pierre-Simon Laplace, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, P.O. Box 102, 75 252 Paris Cedex 05, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique/Institut Pierre-Simon Laplace, Centre National de la Recherche Scientifique, Ecole Polytechnique, 91 128 Palaiseau Cedex, France

³Institute for Atmospheric Science, School of Earth and Environment, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

Received: 11 November 2005 – Accepted: 29 November 2005 – Published:

Correspondence to: A. Colette (augustin.colette@aero.jussieu.fr)

© 2006 Author(s). This work is licensed under a Creative Commons License.

1

Abstract

The ozone variability observed by tropospheric ozone lidars during the ESCOMPTE campaign is analyzed by means of a hybrid-Lagrangian modeling study. Transport processes responsible for the formation of ozone-rich layers are identified using a semi-Lagrangian analysis of mesoscale simulations to identify the planetary boundary layer (PBL) footprint in the free troposphere. High ozone concentrations are related to polluted air masses exported from the Iberian PBL. The chemical composition of air masses coming from the PBL and transported in the free troposphere is evaluated using a Lagrangian chemistry model. The initial concentrations are provided by a model of chemistry and transport. Different scenarios are tested for the initial conditions and for the impact of mixing with background air in order to perform a quantitative comparison with the lidar observations. For this meteorological situation, the characteristic mixing time is of the order of 2 to 5 days depending on the initial conditions. Ozone is produced in the free troposphere within most air masses exported from the Iberian PBL at an average rate of 0.2 ppbv h^{-1} , with a maximum ozone production of 0.4 ppbv h^{-1} . Transport processes from the PBL are responsible for an increase of 13.3 ppbv of ozone concentrations in the free troposphere compared to background levels; about 45% of this increase is attributed to in situ production during the transport rather than direct export of ozone.

20 1. Introduction

Transport and transformation of photochemically reactive species in the troposphere are topics of sustained attention. Ozone is one of the main oxidants in the atmosphere; it is either produced in the stratosphere, the planetary boundary layer (PBL) or the free troposphere (FT). In the PBL, ozone precursors include biogenic and anthropogenic emissions (from both transports and industrial activities). Once in the troposphere, ozone can be transported over long distances enhancing local pollution

2

in remote places (Zhang and Trivikrama Rao, 1999) or perturbing fragile equilibrium in pristine areas (e.g. when transported to the poles, Eckhardt et al., 2003). In addition, increased background ozone concentrations in the troposphere play an important role in global climate change because of its radiative properties (Bernsten et al., 1997).

5 In this paper, we focus on transport processes from the PBL and their impact on free tropospheric ozone variability. Cotton et al. (1995) suggest that the PBL is vented toward the FT 90 times per year on a global scale. This coupling occurs through a wide spectrum of transport mechanisms: local circulations – either orographic (Henne et al., 2004) or sea breezes (Bastin and Drobinski, 2006), convective systems (Hauf et al., 1995) or frontal systems (Cooper et al., 2002). If such transport processes occur
10 above polluted areas, they export ozone or its precursors to the FT.

The European ESCOMPTE program (Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution Atmosphérique et de Transport d'Emissions, Cros et al., 2004) was designed to gather measurements in order to better assess atmospheric chem-
15 istry transport models (CTM). Many publications related to the ESCOMPTE campaign are included in Cros and Durand (2005). During this campaign, several tropospheric ozone profilers were operated, so that the ozone stratification above the PBL and its temporal evolution are well documented (Ancellet and Ravetta, 2005).

The goal of the present study is first to identify the transport mechanisms responsible
20 for the observed ozone variability in the FT, and second to assess the photochemical transformation occurring during the transport. Three models are coupled to achieve a hybrid-Lagrangian reconstruction of the observed ozone variability. A mesoscale non-hydrostatic model is used to compute high-resolution backtrajectories in order to identify air masses coming from the polluted PBL. A CTM designed for PBL simulations al-
25 lows the evaluation of the chemical composition of selected air masses at the time and place of export from the PBL. Then, photochemical transformation during the transport is computed using a 1-D-chemistry model. This approach leads to a reconstruction of the ozone variability that matches observations and allows the discussion of the impact of mixing with background air as well as the quantification of ozone production rates

3

for different transport pathways. The advantages of such a Lagrangian approach compared to Eulerian simulations are twofold. First, at similar computational cost, scales resolved with a Lagrangian model are smaller (Norton, 1994), which is of crucial importance considering the large ozone variability observed during ESCOMPTE. Second, by
5 tracking air masses, it allows a better understanding of their temporal evolution during the transport.

The field campaign, ozone lidar measurements and the general synoptic context are presented in Sect. 2. Section 3 addresses the results of the hybrid-Lagrangian analysis of the observed tropospheric ozone variability. A mesoscale modeling study leads
10 to the identification of transport processes discussed in Sect. 3.1. The influence of photochemical transformation is investigated in Sects. 3.2 and 3.3. First, we describe a purely advective reconstruction of the ozone variability with a reverse domain filling method. Second, a 1-D chemistry model is used to simulate the transformation occurring during the transport in the free troposphere; so that a quantitative comparison with
15 lidar observations can eventually be conducted.

2. The ESCOMPTE campaign

2.1. General description

The ESCOMPTE campaign (Cros et al., 2004) took place in June and July 2001 in the Aix-Marseille area (South-Eastern France). The region is densely inhabited; iron,
20 steel, petrochemistry factories and oil refineries are located around the Berre pond. The area is thus highly exposed to anthropogenic emissions of pollutants both from transports and industrial activities. The local vegetation is also an important source of volatile organic compounds.

In the ESCOMPTE region, a wide range of dynamic forcing plays a role in trace
25 gases circulation. Within the PBL, valley breezes develop in the Alpilles and Lubéron massifs and in the Durance and Rhône valleys. Strong sea breezes that can pene-

trate as far as 100 km inland are frequently observed (Bastin et al., 2005; Puygrenier et al., 2005). At night, land breezes can store polluted air masses above the maritime boundary layer and thus build reservoirs of aged polluted air that may return onshore on the following day (Gangoiti et al., 2001; Ancellet and Ravetta, 2005). Above the PBL, local circulations have a limited impact and synoptic and mesoscale processes predominate. When a trough is located over the Balkan countries, the Alps and Massif Central channel a strong northerly flow (the Mistral) that shall carry anthropogenic trace gases from the Lyons and Paris agglomerations (Corsmeier et al., 2005). In the following, we will discuss in details how intra-European transport can import polluted air masses to the ESCOMPTE domain. Last, this area is exposed to the long-range transport of polluted air masses; Lelieveld et al. (2002) suggest that air masses transported through the Westerlies above the Northern Atlantic Ocean during summer often veer to South-Eastern France when reaching the European continent.

During the campaign, measurements included an enhanced network of ground based stations, balloon soundings, constant volume balloon flights, sodars, radars, wind and ozone lidars and 6 instrumented aircrafts. In the present paper, we will primarily use measurements performed by the Service d'Aéronomie (CNRS, France) with the tropospheric lidar ALTO (Ancellet and Ravetta, 1998).

2.2. Selection of the time frame

Four intensive observation periods (IOP) were conducted during the ESCOMPTE campaign. We performed a preliminary analysis to define the most interesting case studies in the framework of the coupling between the PBL and the FT. IOP2 (between 21 and 26 June) was recognized as an appropriate period because of its long duration, the variability of meteorological conditions monitored and the quality of the dataset available. A first trajectory analysis was performed using large-scale wind fields for the whole IOP2 to target the time frame when mesoscale transport influenced the tropospheric ozone variability in the ESCOMPTE area. For this purpose, we used the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART 5.1 (Stohl et al., 1998). The model was driven by

5

6-hourly ECMWF operational analyses (T511L60) interleaved with forecasts every 3 h (ECMWF, 1995). The selected domain extended from 100 W to 40 E of longitude and 20 N to 80 N of latitude.

Ozone measurements performed on 21 and 22 June are presented in Ancellet and Ravetta (2005). The FLEXPART analysis shows that positive and negative ozone anomalies observed these days are associated to synoptic transport processes active above the Northern Atlantic Ocean.

According to the FLEXPART simulations, the highest proportion of free tropospheric air observed above the ESCOMPTE area coming from the European PBL (and thus possibly influenced by continental emissions) is found between 23 and 26 June. During this period, 33% of the free troposphere below 5 km a.s.l. correspond to air masses recently extracted from the PBL, mostly above the Iberian Peninsula. Consequently, the 23 to 26 June period is well suited for an analysis of the impact of mesoscale coupling between the PBL and the FT on the ozone variability.

2.3. Synoptic situation

On 23 June a Mistral regime ends. During the following days, the axis of a strong ridge extending from Morocco to Norway moves slowly eastward over France and is associated with weak northwesterly to westerly winds in the free troposphere (see the meteorological analyses of the Deutscher Wetterdienst for 24 June at 500 hPa on Fig. 1a). In the PBL, sea breezes develop daily. On 26 June, the wind regime turns southwesterly as the ridge moves eastward and a surface low pressure system develops South of Ireland. Consequently, this day is discarded from the following analysis.

At the surface, the analyses (e.g. Fig. 1b) show that a thermal low develops daily above Spain between 20 and 25 June. Millán et al. (1997) explain in details how such a situation favors the export of PBL air to the lower FT; orographic circulations and sea breezes playing an important role inland and along the coast, respectively. These two types of local circulations can also be observed in conjunction along mountainous coastlines. Millán et al. (1997) also mention the importance of the convective activity.

6

METEOSAT infrared images suggest that shallow convection occurred between 21 and 25 June above Spain. However, it did not organize in large Mesoscale Convective Systems (MCS); one of the strongest events is shown on Fig. 1c.

To sum up, the thermal low above Spain exports PBL air to the FT where it is advected to the ESCOMPTE domain by the weak westerly flow. The paths followed by air masses arriving above the ALTO measurement site below 5 km between 23 and 25 June are presented on Fig. 1d. Exclusively air parcels coming from the PBL are displayed; their trajectories illustrate well the synoptic situation summarized above.

2.4. Ozone profiling

The most complete coverage of free tropospheric ozone was performed by ground-based lidars. Two instruments were operated during the campaign. The Service d'Aéronomie (CNRS, France) operated the ALTO lidar at Aix-les-Milles (5.48 E, 43.58 N, 110 m a.s.l.). This instrument is based on the DIAL technique (Differential Absorption Lidar) using two wavelength pairs: 266–289 nm and 289–316 nm. The first pair is very well suited for measurements at short distances (below 1.5 km) although no reliable measurement can be performed below 0.5 km. The second pair allows measurements up to 4–5 km. The 316 nm signal is used for retrieving the aerosol backscattering ratio. Ozone is biased when estimated by the DIAL technique in the presence of high aerosol load. Consequently an additional correction is performed using the backscatter estimate at 316 nm. When aerosols concentration is too high, uncertainty is so important that ozone measurements are discarded. Details on the instrument are given in Ancellet and Ravetta (1998). Aerosol measurements, ozone correction and validation of the measurements performed during ESCOMPTE can be found in Ancellet and Ravetta (2005).

The ALTO record is sparse, that is why lidar measurements by the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Switzerland) are also presented here (Simeonov et al., 2004). The instrument was based at Saint-Chamas (35 km west of Aix-les-Milles, 5.04 E, 43.32 N, 210 m a.s.l.). The EPFL record presents a good temporal continuity.

7

The instrumental setup is very similar to the ALTO lidar however no correction of ozone in the presence of aerosols is performed. For both instruments, ozone measured above 4000 m a.g.l. is discarded because of the low signal to noise ratio.

Ozone records are presented on Figs. 2a and b. At first order, even if the instruments are not co-localized, these two datasets present some similar patterns. For both records, below 1500 m a.s.l. important local pollution plumes are observed on 24 and 25 June. The synoptic situation is anticyclonic on these two days, which favors the development of sea breezes that can transport ozone produced in the lee of urban or industrial areas to the measurement sites. Regarding free tropospheric ozone variability, the most striking pattern is a large enhanced ozone structure observed between the afternoon of 23 June and the morning of 25 June centered at 2500 m a.s.l. Other interesting patterns include the low ozone concentrations measured in the morning of 23 June and an ozone depleted layer centered at 1500 m a.s.l. on 24 June.

More quantitatively, we found a +10 ppbv difference on average between EPFL and ALTO data for the 23 to 25 June period. To our understanding, the lack of aerosol correction in the EPFL algorithm should explain this offset. Consequently, EPFL data will be used for the qualitative comparison with modeled ozone variability, while ALTO measurements are preferred for the quantitative comparison of ozone concentrations (note that for a more appropriate reading of Fig. 2, we chose to account for this offset in the corresponding color scales).

3. Modeling analyses

The modeling analysis includes three steps: the identification of transport pathways with a 3-D mesoscale model (MesoNH); the estimation of trace gases concentrations in the PBL when the air mass is exported to the FT using a CTM (CHIMERE); the analysis of the photochemical transformation during the transport using a 1-D Lagrangian chemistry model (CiTTYCAT).

3.1. Transport pathways

3.1.1. Description of the MesoNH model

MesoNH is a non-hydrostatic mesoscale model developed jointly at Laboratoire d'Aérodynamique (CNRS, France) and at the French Centre National de Recherche
 5 Météorologiques (Météo-France). Complete description of the model is given in Lafore et al. (1998); the version used here is 4.5.1. The domain is centered on Southern France with 72×72 30 km-wide grid cells. The vertical grid is terrain following with 48 levels ranging from 60 m to 19 km a.s.l., including 10 levels below 1 km. The simulation is initialized and relaxed at the boundaries toward T511L60 ECMWF operational
 10 analyses (ECMWF, 1995). 7 simulations lasting 30 h each with 6 h of spin up were performed between 19 and 25 June 2001.

In these simulations semi-Lagrangian tracking of air parcels is activated (Gheusi and Stein, 2002). This method consists basically in modeling an additional variable in the Eulerian simulation: the 3-D field of the initial coordinates of the grid cells at the initial-
 15 ization of the run. Consequently, at each timestep, the initial position of every grid cell is known throughout the domain. In addition to advection, these air parcels undergo sub-grid scale processes such as turbulent mixing. In this study, the semi-Lagrangian analysis is used to compute backtrajectories that are more reliable for documenting mesoscale processes than classical Lagrangian trajectories, where wind fields are inter-
 20 polated in the advection process.

3.1.2. Mesoscale trajectories

We mentioned in Sect. 2.2 that, according to the FLEXPART model most air masses arriving above the ALTO measurement site are coming from the Iberian PBL. However this trajectory analysis can be significantly improved using the mesoscale simulation.
 25 Mesoscale backtrajectories were computed every hour between 23 and 25 June. Their ending points correspond to the ALTO measurement site every 250 m between the sur-

9

face and 5000 m a.s.l. Trajectories are run for 3 days back in time. Indeed, considering the extension of the domain and free tropospheric wind velocities, the parcels leave the domain within 3 days if they remains in the FT.

Turbulent kinetic energy (TKE) is interpolated from the mesoscale simulation along
 5 the trajectories to diagnose if air masses are coming from the PBL. If the TKE exceeds $0.2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ for more than 3 contiguous hours of time, the air mass is considered as being inside the PBL. However, an additional test is required to discard TKE generated by clean air turbulence, i.e. when high TKE levels are modeled above 3000 m in the vicinity of mountain ranges in relation with lee waves breaking. At the altitudes considered
 10 (below 5000 m a.s.l.), turbulence related to shearing in the jet streak does not occur. With this TKE criterion we found that 48% of the trajectories are coming from the PBL among a total of about 1350 trajectories.

The results of the trajectory analysis are synthesized on Fig. 3. If during the 72 h before arriving in the ESCOMPTE area, the trajectory has been in the PBL, a square is plotted on the top panel at the time and altitude of arrival of the trajectory. On the
 15 second panel, the square is plotted at the location of export from the PBL. The color of the squares correspond to the time the air parcels spent in the FT. When this time is shorter than 2 h, we can conclude that the corresponding air mass is influenced by the local PBL. Every afternoon, such air masses are detected above the observation site,
 20 in relation with the diurnal cycle of the PBL. This evolution of the local PBL is correlated with the enhanced ozone concentrations measured by the lidar at mid-day in the 1000–1500 m altitude range which suggest a connection with local pollution plumes. Among the trajectories arriving above 750 m a.s.l., 17% were extracted from the PBL in the ESCOMPTE region and 31% are associated to an export from the Iberian PBL one to
 25 two days before the end of the trajectory.

The main free tropospheric ozone-rich layer centered around 2500 m on 24 June (Fig. 2) matches well with the footprint of air masses exported from the distant PBL on Fig. 3a. The trajectory analysis shows that this layer is constituted of air masses coming from widespread locations above Spain; nevertheless it is not contradictory with

the homogeneous ozone concentrations measured. Compared to this event, observed ozone concentrations are slightly lower after 14:00 UT on 25 June in the altitude range 2500–3000 m. This feature can be related to the heterogeneity of the origins of the air masses according to the mesoscale model. Using global GCM simulations, Dufour et al. (2005), attributed the decrease of ozone concentrations observed on this day to vertical mixing with a tropical air mass in the upper layers. This hypothesis on the vertical mixing is somewhat supported by the heterogeneity revealed by our analysis. Low ozone concentrations measured by lidar on 23 June and in the morning of 24th at moderate altitudes (around 1500 m), correspond to air masses exempt from any PBL signature. These trajectories are coming from the troposphere above the Northern Atlantic Ocean which is consistent with their relatively low ozone content (Reeves et al., 2002). The same conclusion holds for high altitude air masses (above 3000 m) observed in the afternoon of 24 June and 25 June. To sum up, this analysis shows that positive ozone anomalies observed by lidar above 1500 m a.s.l. between 23 June 12:00 UT and 25 June 23:00 UT are synchronized with air masses having undergone export from the PBL, while ozone depleted layers are associated to aged free tropospheric air masses.

In the following, we will attempt to quantify the ozone content of air masses exported from the PBL according to the trajectory analysis. Prior to this step, the precise fraction of lidar data corresponding to air masses transported from the Iberian PBL must be selected. Possible mismatches in the timing between the model and the observations prohibit a straightforward comparison (Methven et al., 2001). Methven et al. (2003) propose a correction procedure using complementary in situ measurements such as the specific humidity and the equivalent potential temperature; but in our case the only available quantities above the lidar are the ozone concentrations and the aerosol backscattering ratio. Using large scale FLEXPART simulations we ensured that neither long range transport of pollutants nor stratospheric intrusions did play any role. So ozone-rich layers whose temporal and spatial extension is similar to the PBL footprint given on Fig. 3 are selected as coming from the PBL (see the black contours on

11

Fig. 2a). The only exception is found on 23 June when we discarded two layers (centered at 2500 m and 1500 m) because we did not find any matching evidence of PBL export with the mesoscale model.

3.1.3. Transport processes analysis

Local processes play an important role in trace gases distribution in the ESCOMPTE area. In the framework of the campaign, Bastin et al. (2005), Kahlhoff et al. (2005) or Puygrenier et al. (2005) propose analyses of PBL processes that may lead to an export to the FT. In this paper, we decided to focus on free tropospheric air masses extracted from the distant PBL, i.e. air masses that have undergone transport and transformation in the free troposphere.

Figure 3b shows the very large variability of geographical origins of air masses arriving in the FT above the ALTO lidar. To synthesize the information and identify the main transport pathways, the trajectories were clustered using the k-means multivariate clustering technique (Mac Queen, 1967). Each trajectory is characterized by its date, latitude and longitude of extraction from the PBL, and its date and altitude of arrival. To maximize the consistency of the clusters of trajectories we imposed a high number of clusters (about 20).

The clusters are displayed on Fig. 4 in a similar way as on Fig. 3a. Here, colors and labels correspond to the clusters of trajectories and exclusively air masses extracted from the distant PBL are presented. This way, one can infer the relation between air masses arriving above the ALTO measurement site and clusters of air masses listed on Table 1. Table 1 summarizes the characteristics of each cluster of trajectories, including the date and approximate location of extraction. We find that export from the Iberian PBL occurred daily during this period and that these processes took place at very widespread locations above Spain. The consistency of the clusters can be inferred from the root mean square distance between the locations of uptake from the PBL for the trajectories belonging to each cluster. The number of trajectories belonging to each cluster is also given to assess the significance of the clusters.

12

Modeled convective available potential energy (CAPE) is used to diagnose if convection could be responsible for the export to the FT. METEOSAT images suggest that convection did not organized in large MCS. Consequently in areas where modeled CAPE is high, export from the PBL remains limited to shallow convection. When CAPE levels are negligible, the most likely processes playing a role in the export to the free troposphere are thermal circulations. As mentioned in Sect. 2.3, depending on the location of export, these thermal circulations can be purely orographic, sea breezes, or a combination of both.

For most clusters, the export occurred in the afternoon – when convection and thermal circulations reach their peak efficiency in terms of PBL venting. The only trajectories that left the PBL in the morning belong to clusters 3 to 6. They correspond to air masses where ozone production is maximum as will be discussed in Sect. 3.5.

Using Eulerian chemistry simulations, Cousin et al. (2005) suggest that free tropospheric ozone variability measured by the ALTO lidar is influenced by air masses coming from the Barcelona area. The fact that they did not detect any transport processes from more distant places above Spain is probably related to the limited extent of their simulation domain. Dufour et al. (2005) propose another explanation for the free tropospheric ozone variability. They focus on CTM simulations and, by shutting down the two-way coupling between four nested domains, they discuss the origin of ozone-rich layers observed by the ALTO lidar on 24 and 25 June. They suggest stratospheric intrusions played an important role because some ozone-rich layers are not simulated when climatological boundary conditions are used above 5000 m. In fact, an export from the PBL followed by tropospheric transport above 5000 m would give the same results. At the continental scale, the resolution of their CTM is similar to that of ECMWF analyses used in the FLEXPART simulation presented above. According to the FLEXPART model, many air masses coming from the Iberian PBL were indeed transported at about 5000 m of altitude.

13

3.2. Trace gases concentrations in the Iberian PBL

At this stage, we have shown a relationship between free tropospheric ozone-rich air masses observed in the ESCOMPTE area and modeled air masses exported from the Iberian PBL. The chemical composition of these air masses when they left the PBL can be evaluated using CTM simulations. In this study we used the model CHIMERE (version V200501G).

3.2.1. Description of the CHIMERE model

The model is described in Vautard et al. (2001) and the validation of continental scale simulations is given by Schmidt et al. (2001). The most update information regarding the model can be found at <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/>.

The CTM is driven by MM5 meteorological fields (Vautard et al., 2005). Surface emissions are those of the annual EMEP inventory (<http://www.emep.int>) converted to hourly fluxes using the GENEMIS database (GENEMIS, 1994). The general circulation model LMDz (Hauglustaine et al., 2004) provides monthly means for the boundary conditions. The chemical mechanism is MELCHIOR (Lattuat, 1997) which includes 333 reactions of 82 gaseous species.

In the present simulation, the domain covers Western Europe with 67×46 0.5-degree wide horizontal grid cells. The vertical grid is hybrid sigma-pressure up to 350 hPa with 30 levels (12 below 1 km) and the timestep is 2.5 min. The simulation runs continuously between 15 June and 29 June. In the following, CHIMERE outputs will be used to initialize the Lagrangian simulation. Good et al. (2003) warned that using CTM simulations with a T42 horizontal resolution to initialize a Lagrangian model induces spurious mixing of trace gases. However, this effect is minimized here, considering the 0.5 degree horizontal resolution of CHIMERE.

3.2.2. Reverse domain filling of trace gases

For each trajectory, at the latitude and longitude of extraction from the PBL we interpolate the concentration of 19 species: O₃ (ozone), H₂O₂ (hydrogen peroxide), NO (nitric oxide), NO₂ (nitrogen dioxide), HONO (nitrous acid), HNO₃ (nitric acid), PAN (peroxyacetyl nitrate), CO (carbon monoxide), SO₂ (sulfur dioxide), CH₄ (methane), C₂H₆ (ethane), C₄H₁₀ (butane), C₂H₄ (ethene), C₃H₆ (propene), C₅H₈ (isoprene), HCHO (formaldehyde), CH₃CHO (acetaldehyde), HCOCHO (glyoxal), CH₃COCHO (methylglyoxal). For our purpose, we must quantify the composition of air masses when they left the PBL. The mesoscale backtrajectories are used exclusively in the free troposphere, i.e. trajectories are considered to start at the top of the PBL. This way, we avoid accounting for mixing processes occurring when the air mass crosses the dynamical barrier constituted by the PBL top. However, since the updrafts did not necessarily started at the top of the PBL, the proxy we used for the composition of air masses exported to the free troposphere is the average of trace gases concentrations in the PBL at the location of export (here the depth of the PBL is given by the MM5 model).

Reverse domain filling (RDF) of ozone and NO_x concentrations are displayed on Figs. 5a and b for each trajectory at the time and altitude of arrival in the ESCOMPTE area. On this figure we represent the composition air masses had when they left the PBL. Using this RDF technique we find that some air masses have low ozone content, which do not match lidar observations. Most of these air masses are associated to high NO_x levels. According to Fig. 4 and Table 1, these air masses left the PBL in the morning, i.e. when ozone production was not yet initiated, which explain their ozone and NO_x load. After having left the PBL with high NO_x concentrations, these air masses are advected for a couple of days in the free troposphere and ozone production is very likely to occur during the transport. Similar results are discussed by Lawrence et al. (2003). By redistributing exclusively ozone in convective systems, they find that convection has a negative effect on the total tropospheric ozone burden whereas if they include precursors, the convective transport induces an increase of background ozone.

15

To sum up, this purely advective RDF approach does not yield a satisfactory comparison with the measurements and underlines the need to account for the photochemical transformation.

3.3. Transport and transformation

A more realistic comparison between observed and modeled ozone in air masses coming from the distant PBL will be achieved by accounting for the photochemical transformation along Lagrangian trajectories.

3.3.1. Description of the CiTTYCAT model

The Cambridge Tropospheric Trajectory model of Chemistry and Transport (CiTTYCAT) is a 1-D chemistry model designed to evaluate trace species transformation along prescribed trajectories. The model is described in Wild et al. (1996) and Evans et al. (2000). Reactions of O_x, HO_x and NO_x are included as well as methane oxidation and a parameterized hydrocarbon degradation scheme. The total number of species considered is 88. Photolysis rates are computed using a two-stream method accounting for the effect of cloudiness on a climatological basis. Dry deposition is included but plays a limited role in the present simulations where air parcels are transported in the free troposphere.

In this study, air masses follow MesoNH trajectories. Pressure, water content and temperature along the trajectories are interpolated from the mesoscale model. Initial chemical compositions of air masses are provided by CHIMERE simulations using the methodology presented in Sect. 3.2.2.

3.3.2. Analysis of the Lagrangian simulation

Modeled ozone concentrations at the ending point of the trajectories are presented on Fig. 6 and can be compared with lidar measurements of Fig. 2a. At this stage, mixing is not included, so that the chemical box is isolated from the surrounding environment.

16

Compared to the RDF approach discussed in Sect. 3.2.2, ozone concentration has increased in the main layer centered on 2500 m between 23 June and the morning of 25 June. Consequently the match between observed and modeled ozone is better. The high-ozone layer measured by the ALTO lidar on 24 June at 12:00 UT and centered around 2500 m is not reproduced, but the presence of a small cloud leads to an important uncertainty regarding this layer (Ancellet and Ravetta, 2005). For trajectories arriving during the afternoons of 23 and 25 June, ozone concentrations are similar to those presented on Fig. 5, suggesting that the net ozone production is very limited during the transport.

At the initialization of the hybrid Lagrangian simulation, average ozone and NO_x concentrations prescribed by the CTM are 68.6 ppbv ($\sigma=12.8$ ppbv) and 1350 pptv ($\sigma=1650$ pptv), respectively. Accounting for the photochemical transformation along the trajectories leads to ozone and NO_x concentrations of 75.6 ppbv ($\sigma=7.2$ ppbv) and 160 pptv ($\sigma=84$ pptv). Ozone is thus produced in most air masses, although it is degraded in the free troposphere for 31% of the trajectories. We performed an additional simulation to assess the sensitivity of our results to prescribed initial NO_x concentrations. In the additional run, initial NO_x levels are multiplied by a factor 3, the concentrations of the other species being kept constant. Then, ozone is produced along 96% of the trajectories; average ozone and NO_x concentrations at the ending point of the trajectories are 80.7 ppbv ($\sigma=8.5$ ppbv) and 430 pptv ($\sigma=1120$ pptv), respectively. According to the ALTO lidar, the average ozone content of air masses coming from the PBL (as defined in Sect. 3.1.2) is 71.9 ppbv ($\sigma=7.7$ ppbv). Consequently, for both scenarios ozone concentrations are overestimated compared to the observations, this overestimation is statistically significant (see Sect. 3.4.2). The fact that mixing with background air is disabled for these simulations certainly plays an important role in this overestimation as will be discussed in Sect. 3.4.

17

3.3.3. Discussion regarding the uncertainties at the initialization

Initial NO_x concentrations play an important role in CiTTYCAT simulations and the validation of modeled NO_x levels at the ending point of the trajectories is difficult. Few free tropospheric NO_x measurements were performed during the ESCOMPTE campaign and most of them present large uncertainties. According to Saïd et al. (2005), the most reliable measurements are those obtained with a luminol analyzer (Metair NO_xTOy) on board a Dornier aircraft (Hasel et al., 2005) and with a chemiluminescence NO_x analyzer (MONA) on board the ARAT aircraft (Marion et al., 2001). However the NO_xTOy instrument is not designed for sampling free tropospheric NO_x concentrations below 1 ppbv so that we will use only MONA measurements in this study. Tropospheric profiles up to 3000 m above Avignon, Istres and offshore were performed on 23, 24 and 25 June and show little variability. Average NO_x concentrations measured above 1500 m is 597 pptv ($\sigma=119$ pptv).

The modeled NO_x concentrations for the reference run are way below this estimate while those of the enhanced NO_x scenario are within the range of the observations. This justifies the need to test the sensitivity of our results to higher NO_x concentrations than those prescribed by the CHIMERE model in the Iberian PBL. For the 20 to 25 June period, the average surface NO_2 concentrations according to 7 Spanish stations of the EMEP network is 987 pptv while, the same quantity according to CHIMERE is 441 pptv. Observational error as high as 25% (as reported by Schmidt et al., 2001) can not explain this discrepancy. A weakness of the emission model above Spain could explain this gap. In addition the difficulty to represent correctly pollutants dispersion in mountainous area certainly plays a role too (4 of these stations are located at an altitude of 800 m a.s.l. or above). However, considering the size of the grid cells and the lifetime of NO_x in the PBL, the reliability of comparison with surface stations remains limited. Nevertheless, by means of a comparison between CHIMERE simulations and tropospheric NO_2 columns measured by the GOME instrument (<http://www.doas-bremen.de/>), Konovalov et al. (2005) present similar re-

18

sults. Although they perform strong assumptions on vertical distribution of NO_2 , they find that, on average for the summer of 2001, the model underestimates NO_2 concentrations above Spain. This analysis underlines the need to simulate an enhanced initial NO_x scenario and that this enhancement should be at least of a factor 2.

5 However, multiplying NO_x concentrations in the PBL without changing secondary pollutants concentrations (such as ozone) is not realistic. For a sensitivity study, an acceptable working hypothesis is to account for a 5% change of ozone concentrations. Indeed, comparisons of ozone measured at the Spanish EMEP surface stations with the CHIMERE simulation are quite good. The average surface ozone measured is
10 69.1 ppbv and the model gives 71.1 ppbv. Consequently, we performed two additional simulations, adding or removing 5% of ozone concentrations (the other species being kept constant) for the enhanced NO_x scenario. At the end of the trajectories, we find that average ozone increase or decreased of about 2.5 ppbv, respectively. These values will be used in Sect. 3.4.2 to quantify the uncertainties of our approach.

15 Wild fires may influence trace gases concentrations of air masses exported from the PBL whereas they are not included in the CTM simulation that relies on climatological surface emissions. Forest fires could thus be another explanation for the discrepancy discussed above and would make the photochemical modeling a very difficult task. Some forest fires were detected in Spain on 23 June, seen as hot spots by the AVHRR
20 instrument. However, these fires were not detected by the MODIS instrument. This difference may be due to different sensibilities and detection algorithms. The instruments may also have flown above the area at different times and a cloud could have occulted fires for the MODIS instrument. In addition, these fires were not reported by the Global Fire Monitoring Center (<http://www.fire.uni-freiburg.de/>). Consequently, if
25 wild fires probably occurred, they were limited in space and time and their impact on observed trace gases concentrations should remain limited.

3.4. Impact of the mixing along the trajectories

For both the reference run and the “enhanced NO_x ” scenario, the hybrid-Lagrangian model overestimates ozone concentrations. The fact that air parcels are isolated from the surrounding environment plays a role in this overestimation (Wild et al., 1996) and
5 justifies the need to account for the mixing with background air.

3.4.1. Methodology

In this study, we chose to mix air parcels with a climatological background. The species concerned by this mixing are: O_3 , H_2O_2 , NO , NO_2 , HONO , HNO_3 , CO , SO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 and PAN. A test case where mixing was limited to ozone
10 showed that the impact of mixing of the other constituents was limited. The strength of the mixing is characterized by a characteristic time, i.e. the e-folding time necessary to reach background concentrations if the composition of air parcels were exclusively subject to the mixing. The relaxation field is a climatology corresponding to the three-dimensional average of CHIMERE outputs between 15 June and 25 June.
15 The average free tropospheric ozone concentration along trajectories coming from the Spanish PBL is 64.7 ppbv ($\sigma=7.8$ ppbv) which is in the range of the climatology based on balloon soundings proposed by Logan (1999). The purpose of this parameterization of the mixing is to account for the interactions with background air. That is why the relaxation field is climatological. Mixing with time dependant 3-D CHIMERE outputs
20 would make sense if one would expect that the trajectory encountered an European polluted plume during the transport. However, considering the resolution of the semi-Lagrangian trajectories, such an event would have been detected in the analysis of transport processes.

The mean and standard deviation of modeled ozone distributions as well as average NO_x concentrations are given on Fig. 7 for characteristic mixing times between
25 half a day and 7 days. Results of the no-mixing runs and measured ozone and NO_x concentrations are also given.

3.4.2. Results

Modeled and observed standard deviations of ozone are given on Fig. 7c. Figure 7d displays the Fisher test used for comparing the standard deviation of two populations when their mean is not known and the 95% confidence level (Bevington and Robinson, 1992). The reference is the ALTO record. Regarding CiTTyCAT outputs, standard deviation decreases with the characteristic mixing time since concentrations are relaxed toward a climatological 3-D field. Increasing initial NO_x concentrations tend to produce more ozone in air masses where NO_x levels were already significant. Consequently, standard deviations for these high-NO_x simulations are higher. For the enhanced NO_x scenario, the mixing time should not be faster than about 2.5 days for the standard deviation of ozone to remain statistically similar to that measured by the lidar. For the reference simulation, the modeled and measured standard deviations become similar if the mixing time is larger than 5.5 days.

Average ozone concentrations are displayed on Fig. 7a. The Student t-test and its 95% confidence level are given on Fig. 7b, the reference being the ALTO estimate. Again, we find that average ozone concentrations are overestimated for no-mixing CiTTyCAT runs. Accounting for the turbulent mixing makes average ozone more realistic. Nonetheless for the enhanced NO_x scenario, it is not statistically similar to measured ozone concentrations if mixing time differs from 1.5 to 2.5 days. For the reference run, mixing times included in the 3 to 7 days range give satisfactory results.

To sum up, the optimum between average and standard deviation of modeled ozone is reached for a characteristic mixing time of 6 and 2.5 days depending on the initial NO_x concentrations considered. As mentioned above, important uncertainties exist regarding the NO_x levels at the initialization of the trajectories. For all the scenarios investigated, modeled NO_x concentrations are below the average measured NO_x concentrations (Fig. 7e). Nonetheless, results are much more realistic in the enhanced NO_x cases than in the reference runs.

Now that we have identified the optimum simulations, we will be able to quantify

21

ozone production efficiency during the transport in the free troposphere. Before proceeding to this analysis, we must assess uncertainties on mixing time discussed here above. First, we mentioned in Sect. 3.2.2 that a 5% change in initial ozone concentration yields a 2.5 ppbv difference at the ending point of the trajectory for the enhanced NO_x scenario. According to Fig. 7a, this difference corresponds to an uncertainty smaller than 1 day on the characteristic mixing time. Second, a 5% change in the ozone climatological background leads to a 0.2 day change in the characteristic mixing time (because the relaxation toward the climatological field follows an exponential law). We can thus conclude that the uncertainty on the characteristic mixing time is about 1 day.

3.5. Ozone production efficiency

Net ozone production ($P(O_3)$) along the trajectories can be inferred from photochemical ozone production and loss during the transport as modeled by CiTTyCAT. For the reference simulation the optimum mixing time is 6 days (Sect. 3.4.2). With this value, we find an average ozone production rate of 0.09 ppbv h^{-1} ($\sigma=0.12 \text{ ppbv h}^{-1}$). However, if ozone concentrations are satisfactory in the reference run, NO_x levels are underestimated. Consequently, the average production rate of 0.19 ppbv h^{-1} ($\sigma=0.11 \text{ ppbv h}^{-1}$) obtained with a mixing time of 2.5 days in the enhanced NO_x scenario is probably a better estimate.

Production rates in the clusters of trajectories are given on Table 1 for both simulations. The clusters behave similarly when increasing initial NO_x concentration, i.e. $P(O_3)$ increases in every cluster. One exception is found for cluster 23 that is of little significance considering the number of trajectories. For some clusters, production rates stand out of the distribution, i.e. are greater or smaller than the average plus or minus one standard deviation. In clusters 3, 4, 5 and 6, production is very high (about 0.4 ppbv h^{-1} for the enhanced NO_x scenario). Trajectories belonging to these clusters were exported toward the FT in the morning with high initial NO_x and moderate ozone concentrations, paving the way for high ozone production during free

22

tropospheric transport. Such ozone production levels are comparable to those found by Evans et al. (2000) and Methven et al. (2003) for polluted air masses associated to recent export from the PBL. Low production rates (net destruction of ozone) are found in clusters 12 and 18. These trajectories were exported from the PBL in areas of low emissions according to CHIMERE (around Salamanca and North of Granada).

On average for all the trajectories, the initial ozone concentration when air masses left the Iberian PBL was 68.6 ppbv. The final average concentration above the ESCOMPTE area is 74.7 ppbv according to the enhanced NO_x run with a 2.5 day mixing time. Consequently, 6.1 ppbv of ozone are produced in the free troposphere. If the tropospheric ozone burden for this period is approximated as the average ozone concentrations measured by lidar above 2000 m, we find a background level of 61.4 ppbv. We can thus conclude that PBL venting is responsible for an increase of 13.3 ppbv of free tropospheric ozone concentrations, about 45% of this increase being related to photochemical production during the transport. Accounting for the 1 day uncertainty on the optimum mixing time discussed above, we find the contribution of free tropospheric production of the order of 30% to 50% (38 to 45% for the reference run). Liang et al. (1998) found that, on an annual basis, ozone production in the free troposphere is twice as large as direct export for the American PBL. On the contrary we find that free tropospheric ozone production is at most as important as direct PBL export, which suggest ozone production inside the Iberian PBL is more efficient. However, our results are only valid for the specific conditions sampled during the ESCOMPTE campaign so that our study does not have the same representativeness as that of Liang et al. (1998).

4. Conclusion

The free tropospheric ozone variability observed by lidar during the ESCOMPTE campaign was investigated by means of a hybrid-Lagrangian modeling study. The purpose of this work was to document respective impact of transport and transformation on the observed free tropospheric ozone variability.

23

High-resolution backtrajectories were computed using a mesoscale model including semi-Lagrangian tracking of air parcels. Ozone-rich layers are related to air masses extracted recently from the Iberian PBL. A similar synoptic situation was discussed by Millán et al. (1997) who reports that export from the Iberian PBL occurs through local scale circulations (sea-breezes and orographic winds or a combination of both) or convective activity. The chemical composition of air masses when they left the PBL was inferred from CTM simulations. Comparison with the observations shows that photochemical transformation in the troposphere can not be neglected.

This transformation was modeled using a Lagrangian chemistry model which allowed simulating successfully the large ozone rich anomalies measured by lidar. One of the remarkable features is the fact that the shape and the ozone content of the large ozone-rich layer measured between the afternoon of 23 June and the morning of 25 June are well reproduced. We found that this event was constituted of air masses coming from widespread locations above Spain and their initial trace gases composition showed a high variability. Nevertheless, when these air masses reach the ESCOMPTE area they appear (according to both the measurement and the Lagrangian reconstruction) as a single layer with relatively homogeneous ozone content.

Different scenarios regarding initial NO_x concentrations were investigated to achieve a satisfactory comparison with ozone and NO_x measurements performed during the ESCOMPTE campaign. Modeled ozone concentrations are overestimated if mixing with background air is neglected. The optimum simulations are found for a characteristic mixing time of the order of 5 and 2 days for the reference run and the enhanced NO_x scenario (initial NO_x levels multiplied by a factor 3), respectively. The uncertainty regarding these mixing times is about 1 day.

According to the simulation based on the optimum mixing time, ozone is produced during the transport for the majority of air masses. Ozone production efficiency is highest for air masses that left the PBL in the morning (0.4 ppbv h^{-1}), i.e. before photochemical transformation began in the PBL. On average, ozone production rate during the transport is of the order of 0.2 ppbv h^{-1} ; that is an 13.3 ppbv increase during the

24

transport in the free troposphere.

We found that the contribution of ozone produced in the free troposphere is at most as important as direct export of ozone in the PBL. These two processes are responsible for about 45% and 55% of the ozone increase related to PBL venting, respectively. During this event, we sampled air masses coming from widespread locations above Spain and at different times of the day. We can thus conclude that the Spanish PBL was a net exporter of ozone and of its precursors to the free troposphere during that period.

Acknowledgements. The MesoNH team is gratefully acknowledged for assistance with the code (F. Gheusi, J. Escobar). R. Vautard provided MM5 simulations to drive CHIMERE simulations. Inputs for the CHIMERE model were provided by EMEP (yearly totals), IER (time variations), TNO (aerosol emissions), and UK Department of Environment (VOC speciation). A. Stohl gave helpful advices regarding the FLEXPART model. E. Real is also acknowledged for assistance regarding CiTTyCAT. EUMETSAT granted access to satellite imagery. Meteorological analyses were provided by ECMWF. This work was funded in part by Total (C. Puel and O. Duclaux).

References

- Ancellet, G. and Ravetta, F.: A compact airborne lidar for tropospheric ozone (ALTO): description and field measurements, *Appl. Opt.*, 37, 5509–5521, 1998.
- Ancellet, G. and Ravetta, F.: Analysis and validation of ozone variability observed by lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign, *Atmos. Res.*, 74, 435–459, 2005.
- Bastin, S. and Drobinski, P.: Sea breeze induced mass transport over complex terrain in south-eastern France: A case study, *Quat. J. Roy. Met. Soc.*, in press, 2006.
- Bastin, S., Drobinski, P., Dabas, A., Delville, P., Reitebuch O., and Werner, C.: Impact of the Rhône and Durance valleys on sea-breeze circulation in the Marseille area, *Atmos. Res.*, 74, 303–328, 2005.
- Bernsten, T. K., Isaksen, I. S. A., Myhre, G., Fuglestedt, J. S., Stordal, F., Larsen, T. A., Freckleton, R. S., and Shine, K. P.: Effects of anthropogenic emissions on tropospheric ozone and its radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 102, 28 101–28 126, 1997.
- Bevington, P. R. and Robinson, D. K.: Data reduction and error analysis for the physical sciences, 2nd edition, McGraw-Hill Book Co, New York, USA, 328 p., 1992.
- Cooper, O. R., Moody, J. L., Parrish, D. D., Trainer, M., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., Hubler, G., Fehsenfel, F. C., and Evans, M. J.: Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean: A conceptual model, *J. Geophys. Res.*, 107(D7), doi:10.1029/2001JD000901, 2002.
- Corsmeier, U., Behrendt, R., Drobinski P., and Kottmeier, C.: The mistral and its effect on air pollution transport and vertical mixing, *Atmos. Res.*, 74, 275–302, 2005.
- Cotton, W. R., Alexander, G. D., Hertenstein, R., Walko, R. L., McAnelly, R. L., and Nicholls, M.: Cloud venting, A review and some new global annual estimates, *Earth-Sci. Rev.*, 39(3–4), 169–206, 1995.
- Cousin, F., Tulet, P., and Rosset, R.: Interaction between local and regional pollution during ESCOMPTE 2001: impact on surface ozone concentrations (IOP2a and 2b), *Atmos. Res.*, 74, 117–137, 2005.
- Cros, B. and Durand, P.: Preface, Guest editors, *Atmos. Res.*, 74(1–4), 2005.
- Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, P., Fréjafon, E., Kottmeier, C., Perros, P. E., Peuch, V.-H., Ponche, J.-L., Robin, D., et al.: The ESCOMPTE program: an overview, *Atmos. Res.*, 69, 241–279, 2004.
- Dufour, A., Amodei, M., Ancellet, G., and Peuch, V.-H.: Observed and modelled “chemical weather” during ESCOMPTE, *Atmos. Res.*, 74, 161–189, 2005.
- Eckhardt, S., Stohl, A., Beirle, S., Spichtinger, N., James, P., Forster, C., Junker, C., Wagner, T., Platt, U., and Jennings, S. G.: The North Atlantic Oscillation controls air pollution transport to the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1769–1778, 2003, [SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-1769](https://doi.org/10.5194/acp-3-1769-2003).
- ECMWF: User Guide to ECMWF Products 2.1, Meteorological Bulletin M3.2, ECMWF, Reading, UK, 49 p., 1995.
- Evans, M. J., Shallcross, D. E., Law, K. S., Wild, J. O. F., Simmonds, P. G., Spain, T. G., Berrisford, P., Methven, J., Lewis, A. C., McQuaid, J. B., Pillinge, M. J., Bandyf, B. J., Penkettf, S. A., and Pyle, J. A.: Evaluation of a Lagrangian box model using field measurements from EASE (Eastern Atlantic Summer Experiment) 1996, *Atmos. Environ.*, 34(23), 3843–3863, 2000.
- Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., and Mantilla, E.: Long-range transport and recirculation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of

- Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmos. Environ.*, 35(36), 6267–6276, 2001.
- GENEMIS: Generation of European Emission Data for Episodes project, EUROTRAC annual report 1993, part 5, EUROTRAC international scientific secretariat, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1994.
- 5 Gheusi, F. and Stein, J.: Lagrangian description of airflows using Eulerian passive tracers, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 128, 337–360, 2002.
- Good, P., Giannakopoulos, C., O'Connor, F. M., Arnold, S. R., de Reus, M., and Schlager, H.: Constraining tropospheric mixing timescales using airborne observations and numerical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1023–1035, 2003,
 SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-1023.
- Hasel, M., Kottmeier, C., Corsmeier, U., and Wieser, A.: Airborne measurements of turbulent trace gas fluxes and analysis of eddy structure in the convective boundary layer over complex terrain, *Atmos. Res.*, 74, 381–402, 2005.
- 15 Hauf, T., Schulte, P., Alheit, R., and Schlager, H.: Rapid vertical trace gas transport by an isolated midlatitude thunderstorm, *J. Geophys. Res.*, 100(D11), 22 957–22 970, 1995.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Walters, S., Lamarque, J.-F., and Holland, E. A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2003JD003957, 2004.
- 20 Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neining, B., deWecker, S. F. J., Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A., and Prévôt, A. S. H.: Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 497–509, 2004,
 SRef-ID: 1680-7324/acp/2004-4-497.
- 25 Kalthoff, N., Kottmeier, C., Thürauf, J., Corsmeier, U., Saïd, F., Fréjafon, E., and Perros, P. E.: Mesoscale circulation systems and ozone concentrations during ESCOMPTE: a case study from IOP 2b, *Atmos. Res.*, 74, 355–380, 2005.
- Kononov, I. B., Beekmann, M., Vautard, R., Burrows, J. P., Richter, A., Nüß, H., and Elansky, N.: Comparison and evaluation of modelled and GOME measurement derived tropospheric NO₂ columns over Western and Eastern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 169–190, 2005,
 SRef-ID: 1680-7324/acp/2005-5-169.
- 30 Lafore, J.-P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hérelil, P., Mascart, P., Masson, V., Pinty, J.-P., Redelsperger, J.-L., Richard, E., and Vilà-Guerau

27

- de Arellano, J.: The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations. Scientific objectives and experimental design, *Ann. Geophys.*, 16, 90–109, 1998,
 SRef-ID: 1432-0576/ag/1998-16-90.
- 5 Lattuati, M.: Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: Modélisation lagrangienne et mesures en altitude, Ph.D. Thesis, Université Paris 6, Paris, 1997.
- Lawrence, M. G., Von Kuhlmann, R., Salzmann, M., and Rasch, P. J.: The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 30(18), doi:10.1029/2003GL017644, 2003.
- 10 Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H.: Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298(5594), 794–799, 2002.
- 15 Liang, J., Horowitz, L. W., Jacob, D. J., Wang, Y., Fiore, A. M., Logan, J. A., Gardner, G. M., and Munger, J. W.: Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103(D11), doi:10.1029/97JD03126, 1998.
- 20 Logan, J. A.: An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 104(D13), doi:10.1029/1998JD100096, 1999.
- MacQueen, J.: Some methods for classification and analysis multivariate observations, 5th Berkeley Symposium of Mathematical Statistics and Probability 1, 281–297, 1967.
- 25 Marion, T., Perros, P. E., Losno, R., and Steiner, E.: Ozone Production Efficiency in Savanna and Forested Areas during the EXPRESSO Experiment, *J. Atmos. Chem.*, 38(1), doi:10.1023/A:1026585603100, 2001.
- Methven, J., Evans, M., Simmonds, P., and Spain, G.: Estimating relationships between air mass origin and chemical composition, *J. Geophys. Res.*, 106(D5), 5005–5020, 2001.
- 30 Methven, J., Arnold, S. R., O'Connor, F. M., Barjat, H., Dewey, K., Kent, J., and Brough, N.: Estimating photochemically produced ozone throughout a domain using flight data and a Lagrangian model, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), doi:10.1029/2002JD002955, 2003.

28

- Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *J. Geophys. Res.*, 102(D7), doi:10.1029/96JD03610, 1997.
- 5 Norton, W. A.: Breaking Rossby Waves in a Model Stratosphere Diagnosed by a Vortex-Following Coordinate System and a Technique for Advecting Material Contours, *J. Atmos. Sci.*, 51, 654–673, 1994.
- Puygrenier, V., Lohou, F., Campistron, B., Saïd, F., Pigeon, G., Bénech, B., and Serça, D.: Investigation on the fine structure of sea-breeze during ESCOMPTE experiment, *Atmos. Res.*, 74, 329–353, 2005.
- 10 Reeves, C. E., Penkett, S. A., Bauguitte, S., Law, K. S., Evans, M. J., Bandy, B. J., Monks, P. S., Edwards, G. D., Phillips, G., Barjat, H., Kent, J., Dewey, K., Schmitgen, S., and Kley, D.: Potential for photochemical ozone formation in the troposphere over the North Atlantic as derived from aircraft observations during ACSOE, *J. Geophys. Res.*, 107(D23), doi:10.1029/2002JD002415, 2002.
- 15 Saïd, F., Corsmeier, U., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lathon, M., Wieser, A., Hofherr, T., and Perros, P. E.: ESCOMPTE experiment: intercomparison of four aircraft dynamical, thermodynamical, radiation and chemical measurements, *Atmos. Res.*, 74, 217–252, 2005.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., and Beekmann, M.: A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmos. Environ.*, 35(36), 6277–6297, 2001.
- 20 Simeonov, P., Ristori, P., Balin, I., Calpini, B., and van den Bergh, H.: A new DIAL based on a N₂ Raman converter for ozone monitoring; design and application during the ESCOMPTE Campaign, *Proc. of the XX Quaternary Ozone Symposium, Greece*, 109–110, 2004.
- Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G.: Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data, *Atmos. Environ.*, 32(24), 4245–4264, 1998.
- 25 Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., and Gombert, D.: Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmos. Environ.*, 35(14), 2449–2461, 2001.
- 30 Vautard, R., Honoré, C., Beekmann, M., and Rouil, L.: Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmos. Environ.*, 39(16), 2957–2967, 2005.
- Wild, O., Law, K. S., McKenna, D. S., Bandy, B. J., Penkett, S. A., and Pyle, J. A.: Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic region during August 1993, *J. Geophys. Res.*, 101, 29269–29288, 1996.
- Zhang, J. and Trivikrama Rao, S.: The Role of Vertical Mixing in the Temporal Evolution of Ground-Level Ozone Concentrations, *J. Appl. Met.*, 38, 1674–1691, 1999.

Table 1. Clusters of coherent mesoscale trajectories for air masses extracted from the Iberian PBL and arriving above the ALTO lidar. Reference of the clusters (same as Fig. 4), day, time, and location of extraction from the PBL, average RMS distance to the center of the cluster, number of trajectories belonging to each cluster, detection of high MesoNH CAPE levels at the date and location of extraction, and photochemical ozone production along the trajectory for the CiTTyCAT simulations selected in Sect. 3.4. Clusters with outstanding high and low production rates are highlighted in bold. The table is sorted depending on the date of extraction from the PBL.

Cluster	Left PBL on DD HH	Left PBL from: (closest city)	Left PBL from: (lat,lon)	RMS (km)	N.traj	CAPE	P(O ₃) REF (ppbv h ⁻¹)	P(O ₃) 3NO _x (ppbv h ⁻¹)
7	22 18	Salamanca – Coimbra	(–6.8 E, 40.4 N)	90	18		0.01	0.12
17	22 18	Cordoba – Badajoz	(–5.3 E, 38.4 N)	124	11		0.00	0.11
3	23 08	Burgos – Pamplona	(–1.8 E, 42.6 N)	61	24		0.31	0.40
6	23 08	Valadolid	(–3.6 E, 41.9 N)	63	21		0.36	0.44
4	23 09	Burgos	(–2.4 E, 42.5 N)	39	23		0.27	0.35
23	23 12	Zaragosa	(–1.5 E, 41.2 N)	78	5	yes	0.18	0.13
16	23 14	Galician coast	(–4.5 E, 42.7 N)	94	12		0.05	0.13
9	23 16	Zaragosa – Valencia	(–1.4 E, 40.8 N)	99	15	yes	0.02	0.08
22	23 16	North Zaragosa	(0.0 E, 42.4 N)	58	5	yes	0.03	0.11
18	23 17	Salamanca	(–6.3 E, 41.1 N)	76	10		–0.05	0.05
20	23 17	North Zaragosa	(–0.2 E, 42.4 N)	28	9	yes	0.04	0.12
11	23 18	Badajoz – Sevilla	(–6.1 E, 39.0 N)	72	14		–0.01	0.09
21	23 18	Madrid	(–3.0 E, 41.1 N)	78	8		0.07	0.18
5	24 08	Burgos – Pamplona	(–1.4 E, 42.8 N)	76	21		0.24	0.41
1	24 11	SE Pyreneans	(0.8 E, 42.8 N)	64	45	yes	0.10	0.22
2	24 15	Valadolid	(–3.4 E, 41.5 N)	59	27	yes	0.09	0.21
15	24 15	Madrid – Valencia	(–2.4 E, 39.8 N)	142	12		0.14	0.21
10	24 16	Zaragosa	(–1.6 E, 40.8 N)	29	15	yes	0.03	0.21
8	24 17	S Madrid	(–4.2 E, 40.1 N)	55	18		0.07	0.16
14	24 17	W Madrid	(–4.5 E, 40.4 N)	76	12		0.05	0.23
13	24 18	Granada	(–3.8 E, 37.3 N)	76	12		0.04	0.18
19	25 12	Zaragosa	(–2.1 E, 41.4 N)	72	9		0.02	0.14
12	25 17	North Granada	(–3.0 E, 38.8 N)	64	13		–0.03	0.07
Average							0.09±0.12	0.19±0.11

31

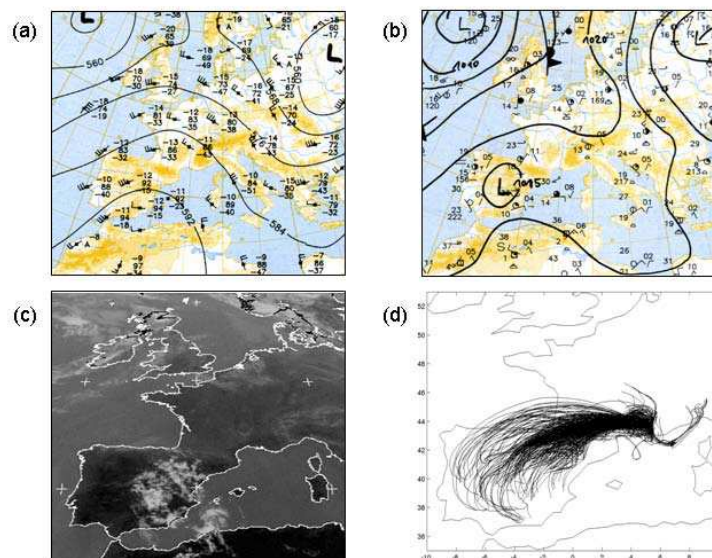


Fig. 1. Meteorological analyses of the Deutscher Wetterdienst for 24 June 2001 12:00 UT, geopotential at 500 hPa (a), and sea level pressure (b). METEOSAT infrared image for 24 June 12:00 UT (c). Mesoscale backtrajectories from the ALTO measurement site associated to PBL-FT coupling (d).

32

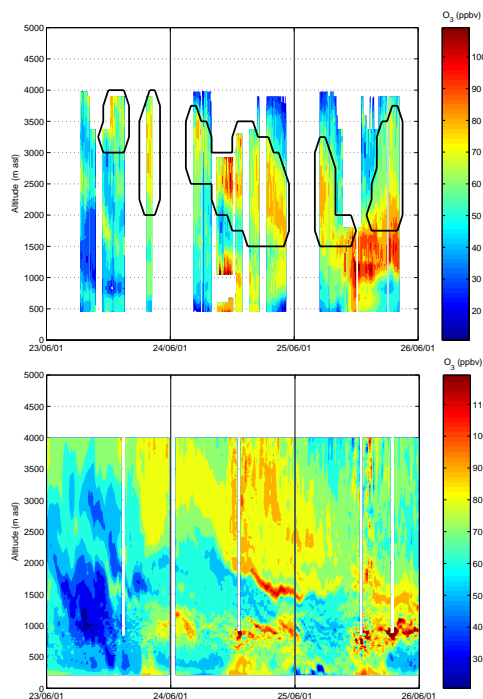


Fig. 2. Tropospheric ozone profiles measured by the ALTO (a) and EPFL (b) lidars between 23 and 25 June in the ESCOMPTE area. Color scales differ to account for the 10 ppbv offset between the instruments.

33

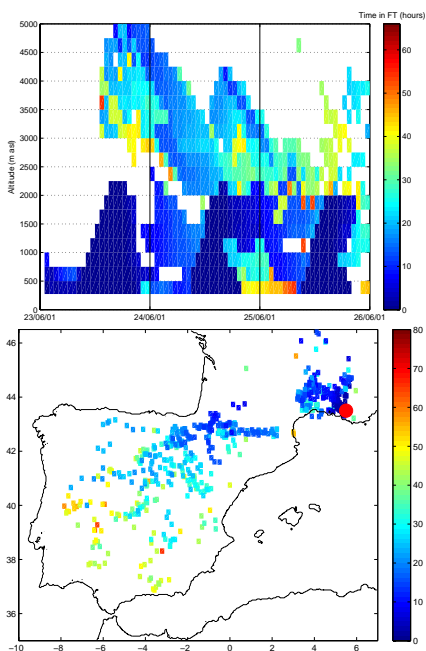


Fig. 3. Footprint of air masses with a PBL origin arriving above the ALTO measurement site according to the mesoscale backtrajectories. A square is plotted for each trajectory coming from the PBL. The color of the square corresponds to the time the air parcel spent in the free troposphere before arriving in the ESCOMPTE area. Top panel: squares are plotted at the ending point of the trajectory (time and altitude above the lidar); bottom panel: squares are plotted at the location of extraction from the PBL. A red circle is plotted at the ALTO measurement site.

34

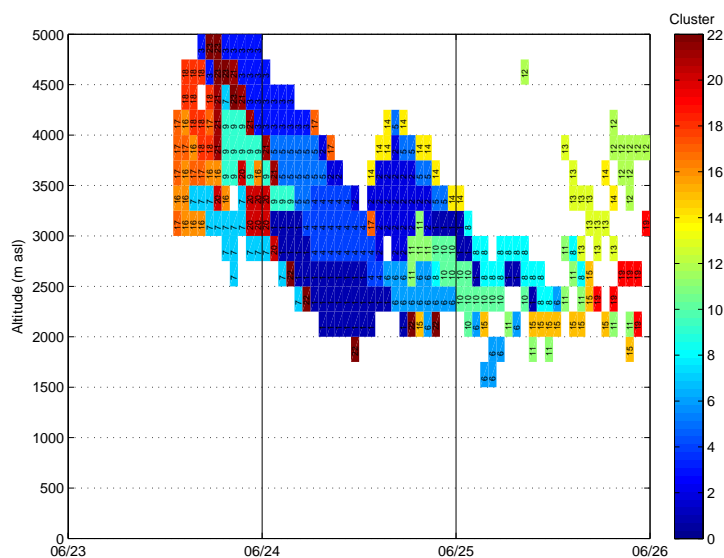


Fig. 4. Same as Fig. 3a for air masses extracted from the PBL outside of the ESCOMPTE region. Labels and color shading correspond to the references of the clusters of trajectories (see Table 1).

35

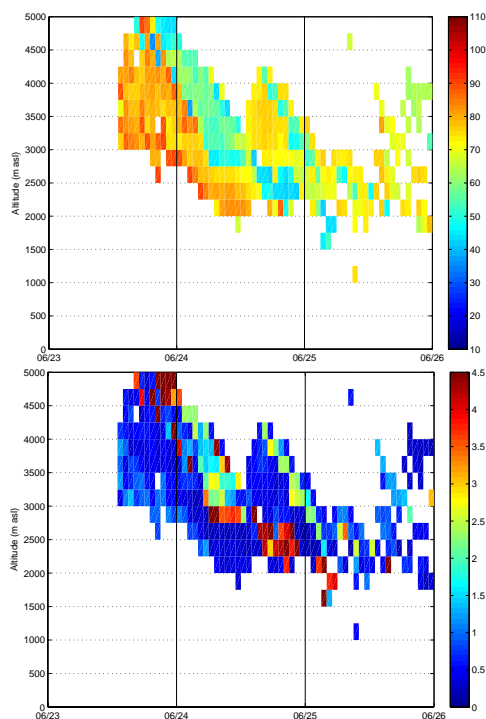


Fig. 5. Reverse domain filling of ozone (a) and NO_x (b) concentrations for air masses arriving above the ALTO lidar and coming from the Iberian PBL. Concentrations at the date and location of export from the PBL are interpolated from the CHIMERE simulation.

36

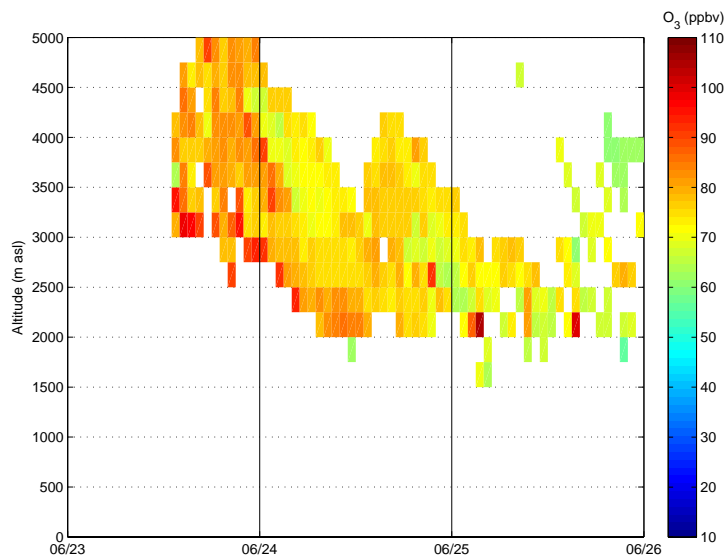


Fig. 6. Ozone concentrations simulated with the CiTTyCAT model for the reference run represented at the date and altitude of arrival of the air masses above the ALTO measurement site.

37

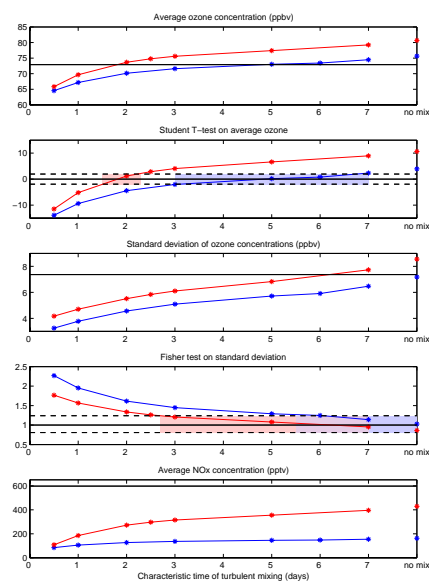


Fig. 7. Average and standard deviation of ozone concentrations (**a**, **c**) and average NO_x (**e**) modeled with the hybrid-Lagrangian model for different characteristic time of turbulent mixing. For the reference run (blue) and the enhanced initial NO_x scenario (red). Results of no-mixing simulations are also displayed as well as observations (black, ALTO for ozone and MONA for NO_x). Panels (**b**) and (**d**) present statistical tests for the validity of the comparison with the ALTO record with 95% confidence levels (dashed). The shaded areas correspond to optimum mixing times for the reference (blue), the enhanced NO_x simulations (red), or both (violet).

38

Annexe D

Analyse climatologique - Méthodologie



Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I: Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories

Augustin Colette*, Gérard Ancellet, François Borchi

Service d'Aéronomie/Institut Pierre-Simon Laplace, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France

Received 28 February 2005; received in revised form 23 May 2005; accepted 4 June 2005

Abstract

A new method is proposed to classify ozone-rich layers observed in tropospheric profiles in terms of their origin using multivariate analysis. We combine principal component and discriminant analyses to quantify the respective ability of 21 measured physical parameters to describe the layers. Agglomerative hierarchical clustering shows the existence of clusters of air masses with specific physical characteristics. Quadratic discriminant analysis allows the definition of multidimensional borders between these clusters. The geophysical characteristics of the clusters are discussed and related to the origins of the layers: recently transported from the stratosphere (ST) or from the boundary layer (BL) or transported over long distances in the free troposphere.

This clustering is compared to the results of a Lagrangian particle dispersion model for a 2-year period. The proportions of layers originating either from the BL or from the ST are highly consistent using both methods as well as the respective contribution of each reservoir to the total ozone mass. About 10% of the ozone measured in the tropospheric layers was exported recently from the BL and one-fifth has a recent stratospheric origin. The remaining proportion could not be attributed to any recent transport pathway. Season-dependent criteria allow very satisfactory reproduction of the seasonal variability of the layering as seen by the Lagrangian model. Analysis of the geographical origin of BL air masses suggests that the statistical clustering underestimates long-range transport, especially in fall.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Tropospheric ozone; Ozone profiles; Air mass classification; Multivariate analysis; Trajectories

0. Introduction

Transport processes tend to create layers or sheets of air as documented by Danielsen (1959). Recently, Newell et al. (1999) demonstrated their universal nature and argued that they would occupy on average one-fifth of the troposphere. As these laminar structures often

have particular characteristics compared to background air (Bethan et al., 1998), layers with anomalous ozone content constitute a good proxy to infer the impact of transport on the tropospheric ozone budget. Transport pathways that may import ozone into the free troposphere (FT) include export from the polluted boundary layer (BL) (Hauf et al., 1995; Henne et al., 2004; Bastin and Drobinski, 2005) or from the stratospheric reservoir (Cooper et al., 2002). Once in the troposphere, such layers shall be transported over long distances and thus

*Corresponding author. Fax: +33 1 44 27 37 76.

E-mail address: augustin@aero.jussieu.fr (A. Colette).

contribute to the long-range transport of pollutants. In addition, after having undergone filamentation, stretching, stirring and eventually mixing (Stohl, 2001; Methven et al., 2001), ozone belonging to these layers will contribute to background concentrations. Monitoring background levels of tropospheric ozone is an important issue for both air quality (e.g. Gregg et al., 2003) and climate studies (e.g. Hauglustaine, 2002).

Two approaches can be used to identify the origin of layers in the FT: numerical back-trajectories or investigation of the correlation between physical and chemical data measured within the layer. The strength of the first tool has been illustrated in many studies such as Stohl and Trickl (1999) or Forster et al. (2004). Regarding the second approach, case studies discussed chemical signatures of the airstreams associated with mid-latitude cyclones (Bethan et al., 1998; Cooper et al., 2001). On a climatological basis, Browell et al. (1996, 2001), Newell et al. (1996), Wu et al. (1997) or Stoller et al. (1999) investigated the processes responsible for the layering observed during the flights of the Pacific Exploratory Missions (PEM, Hoell et al., 1996). However, an intensive measurement campaign such as PEM is limited in space and time. To address seasonal variability of stratosphere to troposphere exchange (STE), Van Haver et al. (1996) proposed an original algorithm based on balloon-borne meteorological measurements able to identify dry intrusions and tropopause folding events among ozone-rich layers. Thouret et al. (2000) investigated the seasonal and geographical variability of the layering observed during the MOZAIC program (Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In-Service Aircraft, Marengo et al., 1998) with discussion of the origin of the air masses based on their ozone, humidity and stability characteristics. However, they acknowledged that these three parameters do not provide reliable results to label the origin of the layers since the decay time of meteorological anomalies is faster than that of ozone (Newell et al., 1996). For example, after having undergone fast ascent and subsequent subsidence, BL air masses tend to dry and stabilize (Stohl et al., 2001; Eckhardt et al., 2004). Consequently, the validity of such an approach is restricted to the documentation of recent processing.

Nevertheless, classification based on meteorological parameters allows documentation of vertical transport variability and trends independently from any modeling tool. To overcome the limitations of classifications based on a couple of diagnostic parameters, a methodology relying on multivariate analysis (MVA) has been developed. Our aim was to cluster air masses using their coordinates along a high number of measured physical parameters and infer their BL or stratosphere (ST) origin. As far as environmental studies are concerned, MVA techniques have been used efficiently, for example, in analyses of air or water pollution (Buhr et al., 1992),

climatic and seasonal weather changes (Green et al., 1993), and clustering of atmospheric trajectories (Moody, 1986; Stohl et al., 2002). The purpose of this work was to design reliable physical criteria able to sort ozone-rich layers according to their origin. Once the statistical criteria were validated, they were applied to a larger database of ozone profiles collected since the 1970s above Europe to address seasonal, geographical and inter-annual variability of vertical transport and conclude on its impact on tropospheric (TR) ozone. That study is presented in a companion paper (Colette and Ancellet, 2005, hereafter CA05).

In Section 1, a brief review of the available data is given. The definition of ozone-rich layers is detailed in Section 2, the MVA methodology is described in Section 3 and comparisons of the classification with numerical trajectories are presented in Section 4.

1. Ozone profiles database

Ozone profiles used in this paper are balloon-borne soundings (most of them gathered by the World Ozone and Ultraviolet Data Center, www.woudc.org) and MOZAIC profiles (Thouret et al., 1998). Many details on the dataset are given in the companion paper. The sounding stations selected were: De Bilt (Nederland), Hohenpeissenberg (Germany), Legionowo (Poland), Lindenberg (Germany), Observatoire de Haute-Provence (France), Payerne (Switzerland), and Uccle (Belgium). Takeoff and landing phases of MOZAIC flights above the following airports were considered: Brussels (Belgium), Frankfurt (Germany), Paris (France), and Vienna (Austria).

To validate the classification algorithm, a subset of two years of measurements (December 1996 to February 1999) was used since it allows both satisfactory significance of the comparison and improved CPU and data manipulation cost. The choice of this period is based on the fact that the frequency of storms and stagnating anticyclonic events is moderate as shown by climatic indices (e.g. Hurrell et al., 2003). It is also a time period for which the number of profiles available is the highest.

2. Definition of ozone-rich layers

All profiles were interpolated on a vertical grid with 100 m resolution. Small-scale variations were filtered out using a 200-m-wide low-pass filter. To make sure we focus on TR ozone, the vertical extension of the profiles was limited to the altitude between the BL and the ozonopause which lies below the dynamical and the thermal tropopauses. A criterion similar to that of Bethan et al. (1996) was used to define the altitude of the ozonopause: it is reached if, at one point above 450 hPa,

the mean ozone vertical gradient within 1 km of altitude exceeds 60 ppbv km^{-1} . To diagnose the altitude of the planetary BL, the height of the synoptic inversion is detected with a bulk Richardson number (see Seibert et al., 2000), so that residual layers are discarded.

Within this altitude range, the ozone profile is compared to a background profile to detect layers with anomalous ozone content. The background is defined as the linear regression in a least-square sense of the profile itself, except that if the standard deviation of ozone is too high (namely the norm of the residuals exceeds 100 ppbv) then a linear regression of a climatological profile is preferred (seasonal and station-dependent 5-year running mean). An ozone anomaly is identified if ozone levels reach concentrations 7.5 ppbv above the background. This threshold is increased to 10 ppbv when a climatological profile is used as a higher threshold avoids overestimation of the number of structures for profiles with a large variability. Lastly, in order to differentiate neighboring ozone-rich layers with very distinct water content, if the vertical gradient of relative humidity (RH) reaches a high value within the layer ($10\% \text{ km}^{-1}$ in 500-m -thick vertical bins), the layer is divided into two distinct parts. In this paper, a minimum depth of 500 m is required as shallow layers are likely to be unresolved by the numerical dispersion model.

3. Multivariate clustering of air masses

3.1. Methodology

To define criteria able to discriminate ST, BL or aged TR ozone-rich layers, we opted for the following

methodology (see Diagram 1). The exploration phase consists in an analysis of all the profiles of the database in order to detect ozone-rich layers and define 21 corresponding physical variables frequently used to characterize air masses. Principal component analysis (PCA) is used to select variables that are the most efficient at describing the total variance. A primary clustering yields identification of the most discriminant physical variables. Then, clustering is iterated using the final list of variables and used to provide a first guess for the discriminant analysis (DA) which gives the final clusters and the definition of their borders (i.e. the classifying functions). Analysis of the characteristics of the clusters leads to their labeling as BL or ST. MVA were performed using the software XLSTAT 7.5 (www.addinsoft.com).

3.2. Physical parameters

Using the physical quantities (i.e. humidity, temperature and wind velocity) measured together with ozone profiles we derived 21 physical variables belonging to nine types of parameters. The parameters mentioned below do not include additional parameters that were investigated but appeared not to carry any significant information such as layerwise ozone–humidity correlations that are often ill-defined because of the different temporal resolutions of the instruments.

Size of the ozone anomaly: Three variables depict the size of the anomaly. Int_{O_3} (ppbv km): the integral of the ozone within the layer, $\text{Int}_{\Delta\text{O}_3}$ [ppbv km]: the integral of the ozone anomaly (the deviation between the ozone profile and the background), and ΔP (hPa): the thickness of the layer.

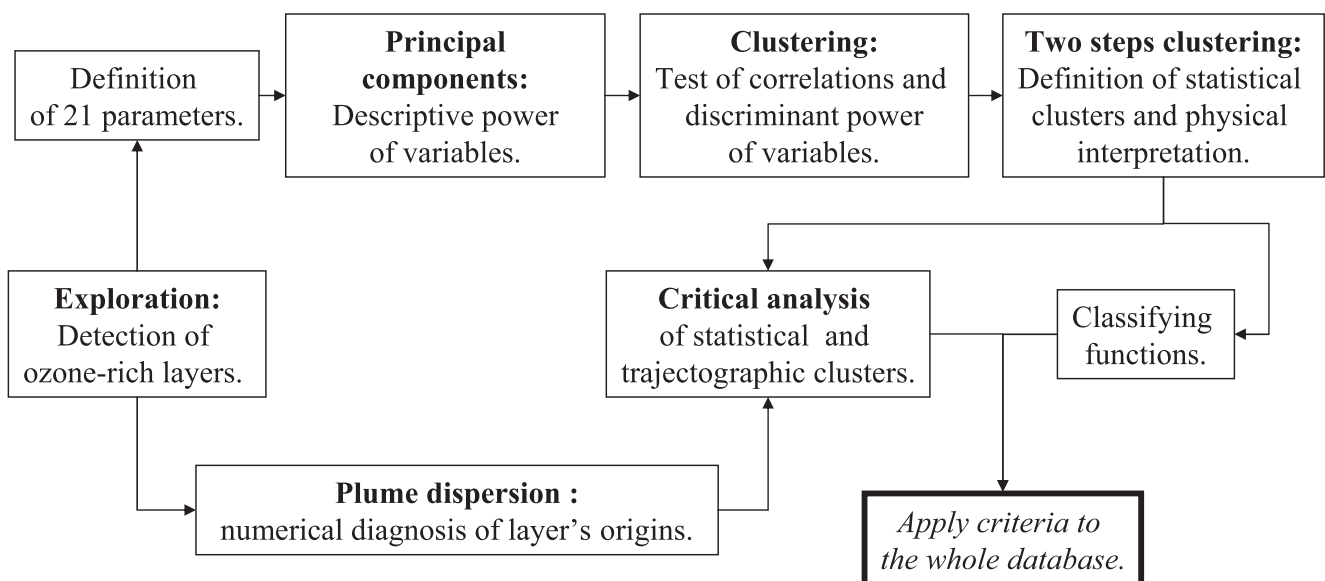


Diagram 1. Methodology followed in the definition of the statistical clusters and cross-validation with air mass origin diagnosed using a LPDM.

Shape of the ozone anomaly: ΔO_3 (ppbv): the difference between the median of ozone within the layer and the mean ozone background defined as the average of ozone concentrations at the top and bottom of the layer. O_3_ar (ppbv km⁻¹): the aspect ratio of the layer i.e. the difference between the maximum and minimum concentrations of ozone divided by its thickness.

Stability of the air mass: $\delta_p\theta$ (K 100 hPa⁻¹), $\delta_p\theta_w$ (K 100 hPa⁻¹) and $\delta_p\theta_e$ (K 100 hPa⁻¹) are different kinds of stabilities of the layer defined as vertical gradients (with respect to pressure), of the potential temperature, the wet-bulb potential temperature and the equivalent potential temperature (according to Bolton, 1980). Use of these three types of lapse rates is frequent in air mass discrimination (Wu et al., 1997; Ravetta et al., 1999; Thouret et al., 2000).

Altitude: mean(P) (hPa): the altitude of the center of the layer.

Vertical wind shear: $\delta_z W_h$ (m s⁻¹ km⁻¹): the vertical gradient of horizontal wind is a proxy of the vicinity of a thermal front through the thermal wind equation.

Strength of the jet streak: max(W_h) (m s⁻¹): maximum value of the wind velocity between the layer and the tropopause. Van Haver et al. (1996) used this quantity to ascertain the presence of the polar jet stream on the warm side of an upper level frontal zone and to better assess the location of the layer with respect to the high-altitude low-pressure system.

Average water content: med(RH)(%), med(q) (mg kg⁻¹) and med(θ_e) (K): the water content of the layer in terms of the median of the RH, the specific humidity or the equivalent potential temperature.

Average potential temperature: med(θ) (K) and med(θ_w) (K): the medians of potential and wet-bulb potential temperatures; Sturman and Mc Gowan (1995) stressed the efficiency of this last parameter to identify BL air masses.

Deviation of thermodynamical variables: $\Delta\theta$ (K), $\Delta\theta_w$ (K), $\Delta\theta_e$ (K), ΔRH (%), Δq (mg kg⁻¹): anomalies of potential temperature, wet-bulb or equivalent potential temperature and relative or specific humidity, i.e. deviations between their median and their mean background (defined in the same way as that of ozone).

The nine subsets of the variables listed above are defined primarily according to their physical meaning. These subsets were confirmed by the cross-correlations matrix (not shown), although a few exceptions remain. Due to their altitude dependence, med(q) and med(θ) present significant correlation with mean(P). However, since they also carry very distinct physical information, they were considered separately. In addition, the correlation between max(W_h) and $\delta_z W_h$ is not large enough to consider merging of these two variables. On the contrary cross-correlation among variables of the subset ‘deviation of thermodynamical variables’ is the

main reason for joint consideration of these variables. At this stage, layers are described by an extensive list of parameters, to reduce statistical noise and redundancy among these parameters, selection of one representative per subset is presented below.

3.3. Selection of the most descriptive parameters

The respective usefulness of variables listed above is assessed by means of a PCA. Details on the mathematical background of this technique may be found in Jolliffe (1986). Our purpose is to identify, among variables of each subset, which one contributes most to the definition of the principal components. This analysis is conducted separately for each season as dynamical processes responsible for the layering are season-dependent and therefore may affect variable selection. PCA is based on the diagonalization of the cross-correlation matrix; it yields 21 eigenvalues and eigenvectors (the factors), a subset of which carries statistical noise. The number of significant factors to be considered is diagnosed after the eigenvalues either by discarding any direction corresponding to eigenvalues lower than unity (Kaiser, 1961) or by looking for a significant drop in the histogram of the eigenvalues (Cattell, 1966). For all seasons, both criteria lead to the selection of six axes in the PCA.

Coordinates of original variables are computed within the new frame contracted with the six major factors. Their respective contributions to the definition of each factor are diagnosed after both the amplitude of their projection on single axes as well as their overall contribution (i.e. the sum of their projections on the six axes). Table 1 provides an example for spring. Comparison of the single and overall contribution of variables within each of the subsets leads unambiguously to the selection of: Int_ O_3 , O_3_ar , $\delta_p\theta_w$, mean(P), max(W_h), $\delta_z W_h$, med(q) and med(θ). As far as the last subset is concerned, Δq is preferred to $\Delta\theta_e$ and $\Delta\theta_w$ because of its more widespread use in existing studies, even though their respective contributions to the factors are similar.

This analysis was performed for every season and led to the selection of the same variables with few exceptions. For instance contribution of ΔO_3 was slightly higher than that of O_3_ar in summer and fall. At this time of the year, more uniform distributions of layer depths may explain a lower pertinence of a variable accounting for the shape of the layer. Since the differences observed between seasons were small, a single set of variables was chosen.

Finally, cross-correlation among the nine selected variables was verified for each season and showed that med(θ) and mean(P) are strongly correlated (between 0.73 in winter and 0.84 in summer). Therefore, med(θ) was withdrawn from the list and the clustering of the

Table 1

Projection of the 21 original variables along the first six factors of the PCA (F1–F6) and distance from origin in the frame defined with these six axes (total) for springtime data

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Total
ΔP	0.02	0.25	0.30	0.21	0.12	0.01	0.91
Int_ ΔO_3	0.08	0.41	0.14	0.28	0.01	0.01	0.92
Int_ O_3	0.06	0.50	0.17	0.20	0.02	0.02	0.97
ΔO_3	0.20	0.10	0.02	0.06	0.03	0.19	0.60
O_3 _ar	0.23	0.04	0.16	0.02	0.02	0.18	0.65
$\delta_p\theta$	0.37	0.06	0.08	0.15	0.01	0.03	0.70
$\delta_p\theta_w$	0.62	0.11	0.05	0.04	0.00	0.01	0.83
$\delta_p\theta_e$	0.50	0.01	0.01	0.02	0.00	0.08	0.63
Mean(P)	0.08	0.49	0.10	0.07	0.13	0.01	0.89
max(W_h)	0.11	0.03	0.12	0.10	0.08	0.02	0.47
$\delta_z W_h$	0.24	0.04	0.12	0.18	0.01	0.06	0.65
Med(RH)	0.46	0.00	0.00	0.03	0.07	0.02	0.58
med(q)	0.57	0.07	0.04	0.11	0.00	0.15	0.94
med(θ_e)	0.60	0.00	0.02	0.04	0.01	0.22	0.90
med(θ)	0.01	0.67	0.02	0.16	0.07	0.01	0.94
med(θ_w)	0.04	0.60	0.01	0.09	0.08	0.08	0.90
ΔRH	0.29	0.02	0.20	0.12	0.02	0.15	0.80
Δq	0.29	0.04	0.46	0.10	0.00	0.07	0.95
$\Delta\theta_e$	0.26	0.04	0.52	0.06	0.03	0.04	0.94
$\Delta\theta$	0.01	0.00	0.04	0.16	0.57	0.09	0.88
$\Delta\theta_w$	0.05	0.05	0.40	0.00	0.44	0.01	0.95

The variables with highest potential to describe overall variance are highlighted in bold.

layers was performed using eight parameters: Int_ O_3 , O_3 _ar, $\delta_p\theta_w$, mean(P), max(W_h), $\delta_z W_h$, med(q) and Δq .

3.4. Clustering and discrimination of the layers

We used two clustering techniques meant to produce clusters of similar events. The first one, agglomerative hierarchical clustering (AHC, Gordon, 1987), allows the quantification of the number of clusters to be considered objectively. In the second one, the k -means clustering (KMC), the number of clusters is imposed but the algorithm is closer to that of the DA. Consequently, we used AHC to determine the number of clusters to be considered and KMC to produce first-guess clusters for the DA. A quality check of the first-guess clustering was performed by comparing classifications obtained with AHC and KMC. Further details about these tools are given in the Appendix.

3.4.1. Analysis of the discriminating ability of the parameters

Before proceeding to the clustering, the ability of each parameter to cluster air masses was analyzed. To achieve this, preliminary clustering using KMC with four classes was needed as input into the DA (the choice of four classes is discussed below). The discriminating strength of each variable was inferred by their distance from the origin in the frame of the DA. This quantity is analyzed

Table 2

Distance from origin of the eight physical variables in the normalized referential of the DA for each season

	Winter	Spring	Summer	Fall
Int_ O_3	0.99	1.00	1.00	0.99
O_3 _ar	0.63	0.57	0.56	0.64
$\delta_p\theta_w$	0.78	0.76	0.70	0.66
mean(P)	0.75	0.62	0.68	0.63
max(W_h)	0.71	0.74	0.79	0.61
$\delta_z W_h$	0.95	0.93	0.83	0.86
med(q)	0.83	0.99	0.99	1.00
Δq	0.55	0.42	0.18	0.20

The less discriminating variables are highlighted in bold.

in the three-dimensional frame of the DA but for the sake of clarity, distances from origin of each variable with respect to all three dimensions are presented in Table 2 despite the loss of information. It appears that Δq is less efficient in spring, summer and fall. Consequently, for these seasons, the clustering will be based on seven variables while Δq is retained for the analysis of the winter season.

3.4.2. Number of clusters and clustering assessment

In AHC successive agglomeration of similar events is performed; comparing dissimilarity at each step yields

the number of clusters to be considered. Indeed, compared to a single cluster (containing all the variance of the dataset), dissimilarity within clusters decreases when the number of clusters increases. The number of clusters to be considered is thus inferred when a sharp drop in dissimilarity is observed. For every season, AHC suggests the existence of four clusters.

The first-guess clustering based on 4 classes given by the KMC is used as input into the DA. The robustness of the clustering is shown by comparison between the AHC and KMC. Small differences are obtained: 2–3% of the events in spring and fall and 7–9% in winter and summer. Another quality check is made by omitting one-third of the dataset for the DA in order to use it as a test subset. To minimize misclassification, DA was iterated using as first guess the outcome of the preceding DA until misclassification within the learning subset drops below 3%. This occurs after, respectively, 2, 2, 3 and 3 iterations for winter, spring, summer, and fall, yielding misclassifications among individuals in the test dataset of about 1% in spring and fall and 5% in winter and summer.

3.4.3. Analysis of the characteristics of the clusters — first step

The mean values of the physical parameters within each of the four clusters after successive iterations of the DA are listed in Table 3. The mean of Δq is always

reported even if it was not used for the clustering in every season. These clusters were labeled as BL, ST or TR considering values of key parameters known to be observed in air masses of specific origin (in bold in the table). For each season the cluster with the highest specific humidity was considered as coming from the BL while that with the strongest anti-correlation between ozone and water contents was labeled as ST. However, one of the main points of MVA is to allow simultaneous consideration of many variables. Consequently, this labeling also involves consistency checks with other meteorological parameters.

For example, if we consider springtime, class 1 can be unambiguously labeled as BL due to the very high value of the average water content ($\text{med}(q)$). Moreover, the layers of this cluster are neutrally buoyant in terms of wet-bulb potential temperature ($\delta_p\theta_w$), they are found in the lower part of the troposphere ($\text{mean}(P)$) and their shape is relatively flat (O_3_{ar}). As far as ST layers are concerned, cluster 4 is more appropriate due to the high anti-correlation between ozone and water content (Int_O_3 and $\text{med}(q)$), their stability is moderate and their aspect ratio suggests a strong peak of ozone within the layer. Cluster 2 has no specific signature and cluster 3 lacks anti-correlation between ozone and water content to be labeled as ST. These last two clusters still contain 79–91% of the layers depending on the season. They are undefined after this first analysis and a second

Table 3
Average physical characteristics within the clusters defined after the first DA for each season

Cluster	Int_O_3 (ppbv km)	O_3_{ar} (ppbv km ⁻¹)	$\delta_p\theta_w$ (K 100 hPa ⁻¹)	$\text{mean}(P)$ (hPa)	$\text{max}(W_h)$ (m s ⁻¹)	$\delta_z W_h$ (m s ⁻¹ km ⁻¹)	$\text{med}(q)$ (mg kg ⁻¹)	Δq (mg kg ⁻¹)
Winter								
1 – BL	51.5	0.06	0.017	625.1	24.4	2.3	1082.8	–119.5
2 - ?	52.1	0.14	0.024	482.4	28.4	3.8	310.6	3.1
3 - ?	65.4	0.37	0.053	463.6	49.6	15.0	106.1	–10.4
4 – ST	241.4	0.27	0.034	377.9	30.7	4.0	62.6	–45.2
Spring								
1 – BL	40.3	0.06	0.001	736.8	29.0	3.5	3586.5	98.6
2 - ?	58.8	0.15	0.020	519.2	25.3	2.8	534.5	–57.1
3 - ?	67.4	0.34	0.049	517.4	46.7	13.0	226.9	–32.5
4 - ST	269.0	0.19	0.021	420.5	25.7	3.8	284.8	–106.2
Summer								
1 - BL	41.4	0.07	–0.004	718.1	21.5	2.2	5086.3	34.6
2 - ?	65.3	0.17	0.016	500.2	20.0	2.1	799.2	–100.3
3 - ?	70.7	0.30	0.027	492.1	38.0	8.3	719.9	–128.0
4 - ST	239.6	0.29	0.017	433.1	22.8	2.3	351.9	–138.0
Fall								
1 - BL	41.6	0.07	0.009	718.8	29.3	3.3	5111.5	–54.4
2 - ?	58.8	0.13	0.018	527.8	26.4	2.8	839.4	–109.6
3 - ?	62.1	0.35	0.041	456.4	41.8	11.3	313.9	–66.2
4 - ST	326.4	0.22	0.032	419.5	29.6	3.3	241.2	–155.9

iteration of the whole process (discrimination check, clustering by both AHC and KMC, and DA) is needed.

3.4.4. Analysis of the characteristics of the clusters — second step

The discriminating strength of each of the eight parameters has to be re-evaluated, since an important part of the information has been removed by the first classification. It appears that Int_O₃ is no longer useful in winter and fall while Δq is discarded in spring and summer. Regarding the number of clusters to be used, AHC again suggests the existence of four clusters in all four seasons. The DA gives the clusters displayed in Table 4 after 2–6 iterations depending on the season. As noted previously, clusters with a high specific humidity were labeled as BL. The driest ones were labeled as ST; note that the clusters with the lowest water content are systematically the most stable and often those with the highest ozone content, although most ozone-related information was withdrawn after the first step. Moreover, their corresponding $\max(W_h)$ and $\delta_z W_h$ denote the possible proximity of a thermal front, so that these layers are probably related to a tropopause fold.

This two-step DA made the determination of specific origin for air masses possible. Depending on the season, 50–71% of air masses remain undefined and therefore are considered as aged TR layers. Table 5 summarizes the respective proportions of BL, ST or TR layers. These

results are compared to those obtained with a Lagrangian plume dispersion computation based on meteorological analysis discussed in the following section.

4. Comparison between numerical and physical classification

4.1. Air masses backplumes computation

Numerical dispersion plumes were computed using the Lagrangian particle dispersion model (LPDM) FLEXPART version 5.1 (Stohl et al., 1998, 2002) driven

Table 5
Proportions of BL, ST and TR air masses according to the MVA clustering and the numerical backplumes with different thresholds

	BL	ST	TR
Multiv. Analysis	24.2	14.3	61.5
LPDM 5%	34.5	19.2	46.3
LPDM 10%	27.8	15.9	56.3
LPDM 15%	24.7	13.4	61.9
LPDM 20%	20.1	11.4	68.5
LPDM 30%	14.9	8.4	76.7
LPDM 50%	7.2	4.3	88.5

Table 4
Average physical characteristics within the clusters defined after the second DA for each season

	Int_O ₃ (ppbv km)	O _{3_ar} (ppbv km ⁻¹)	$\delta_p \theta_w$ (K 100 hPa ⁻¹)	Mean(P) (hPa)	$\max(W_h)$ (m s ⁻¹)	$\delta_z W_h$ (m s ⁻¹ km ⁻¹)	med(q) (mg kg ⁻¹)	Δq (mg kg ⁻¹)
Winter								
1 - BL	56.5	0.08	0.016	505.2	28.0	2.9	851.9	83.8
2 - TR	56.1	0.21	0.026	407.8	26.1	4.1	101.4	−10.2
3 - TR	48.5	0.10	0.027	572.4	30.3	3.7	258.7	−34.2
4 - ST	63.0	0.36	0.053	463.4	50.0	15.0	110.6	−9.4
Spring								
1 - BL	47.2	0.09	0.024	649.4	24.3	2.5	949.7	−109.8
2 - TR	52.4	0.19	0.020	459.1	27.0	3.2	345.4	−31.5
3 - TR	126.8	0.13	0.017	517.3	25.5	3.2	477.0	−69.9
4 - ST	62.2	0.35	0.054	540.3	46.0	14.2	230.0	−40.9
Summer								
1 - BL	52.0	0.15	0.008	586.9	23.6	3.3	2081.0	−104.9
2 - TR	57.1	0.19	0.018	493.3	20.5	2.3	623.5	−98.9
3 - TR	120.9	0.15	0.016	485.3	24.4	3.1	598.6	−130.9
4 - ST	69.5	0.41	0.034	414.7	37.4	10.5	306.2	−85.1
Fall								
1 - BL	48.0	0.10	0.014	608.9	25.4	2.9	1912.7	−7.5
2 - TR	61.5	0.14	0.021	486.4	27.1	3.0	478.5	−83.9
3 - TR	58.4	0.17	0.007	647.8	29.2	2.5	944.1	−697.4
4 - ST	67.7	0.38	0.044	465.5	41.2	11.9	338.1	−51.3

by 6-hourly ECMWF ERA40 reanalyses (T106L60) interleaved with operational forecasts every 3 h (ECMWF, 1995). Within each ozone layer detected, 1000 air parcels were released during 30 min in a 1-degree wide box. Dispersion of these air parcels was then computed for 5 days backward in time. As we focus on layers, our aim is to document their history as long as they remain coherent, i.e. before they undergo any mixing which, as reported by Methven et al. (2003), becomes significant after 3.3 ± 0.6 days for trajectories arriving above Western Europe. In addition, it was mentioned earlier that the decay time of physical characteristics of air masses is faster than the photochemical decay time of ozone (Newell et al., 1996). Consequently, the MVA method described above is not suitable for studying aged air masses and thus may not be compared with origins of air masses diagnosed with LPDM simulations longer than 5 days. In addition to classical advection, the LPDM includes turbulent diffusion, parameterizations of sub-grid scale convection and of topographic processes, as well as online computation of potential vorticity (PV) for each air parcel. Output diagnostics such as the proportion of air parcels with PV higher than 2PVU, or inside the BL are also available. A layer is thus considered of ST origin if the proportion of air parcels with PV higher than 2PVU exceeds 10% at some point along the path. Similarly a layer is labeled as originating from the BL if the proportion of air parcels within the BL exceeds 10%. For each type of pathway (BL or ST), once such a condition is satisfied, the proportion of air parcels within one or the other reservoir increases along the path when going back in time. This feature is due to the fact that we focus on coherent air masses that present a signature of one specific transport pathway. Consequently, with a minimum threshold of 10%, we found that, along the path, the maximum fraction of air parcels within one or the other reservoir was actually $36 \pm 23\%$. In addition, comparisons with regular back trajectories and analyses of case studies using O₃, CO and RH vertical profiles measured by MOZAIC aircrafts (Nédélec et al., 2003) were performed. They showed that a threshold of 10% was best able to reproduce the origin of the layers. Nevertheless, a sensitivity study of our results to this threshold is discussed hereafter.

Each layer can thus be labeled as ST, BL, or TR (if it has no specific signature during the past 5 days). Layers for which both ST and BL signatures were present simultaneously in the LPDM simulation are considered as numerical artifacts. Indeed, layers identified by our algorithm have coherent physical and chemical signatures and are then related to a specific transport process. Mixing of two distinct sources in the LPDM is consequently either due to a weakness of meteorological reanalysis or a flaw in the initialization of the trajectory. Indeed, releasing air parcels in a 1-degree wide box is not

appropriate when ozone-rich layers related to pollution plumes are observed in the vicinity of stratospheric intrusion as reported by Parrish et al. (2000), Cho et al. (2001) or Cooper et al. (2004). However, documentation of such complex events on a statistical basis remains a challenge and we decided to discard these layers from the numerical climatology after having checked that results will not be strongly affected. In spring, summer, and fall, we found less than 5% of such layers and in winter this proportion did not exceed 15%.

4.2. Comparison with the multivariate analysis

The proportions of layers identified by the MVA are listed in Table 5 together with the results of the LPDM. The sensitivity of the trajectory method can be inferred by considering different values for the minimum proportion of air parcels within one or the other reservoir needed to label an air mass as ST or BL. Table 5 shows that both methods yield similar relative proportions of ST or BL air masses when this threshold is between 10% and 20%. Note, however, that the layers may actually consist of distinct events. Direct comparison of the two types of clusters gives approximately 50–60% of layers with the same label using both approaches. These differences will be discussed in the following.

Altitude distributions of the layers coming from each reservoir according to the MVA and the LPDM are plotted in Fig. 1 for each season. Extensive discussion of the seasonal variability of altitude distribution of ozone-rich layers is given in CA05. As far as BL transport is concerned, the MVA criteria detect slightly more events of transport in the lowermost troposphere, especially in spring (panels 1b and 1f). This feature is probably due to local-scale circulations: transport phenomena reaching low altitudes and typically under-resolved by global meteorological reanalyses. On the other hand, FLEXPART allows identification of a number of high-altitude BL layers whereas the MVA criteria select almost no BL layers above 400 hPa. This difference is probably a consequence of the drying and stabilizing processes that occur within air masses transported to the upper troposphere, e.g. through warm conveyor belts (Eckhardt et al., 2004). This behavior is the main limitation of our approach. Altitude distributions of ST layers given by the multivariate and LPDM analysis are very similar. Although second-order differences may be found, it appears that to some extent our criteria did not introduce any bias in the altitude distribution for any of the four seasons.

A second diagnosis of differences between the two approaches for BL air masses detection can be inferred from the locations of the points at which these air masses left the BL before being transported in the free troposphere (see Fig. 2). In the right-hand column all air

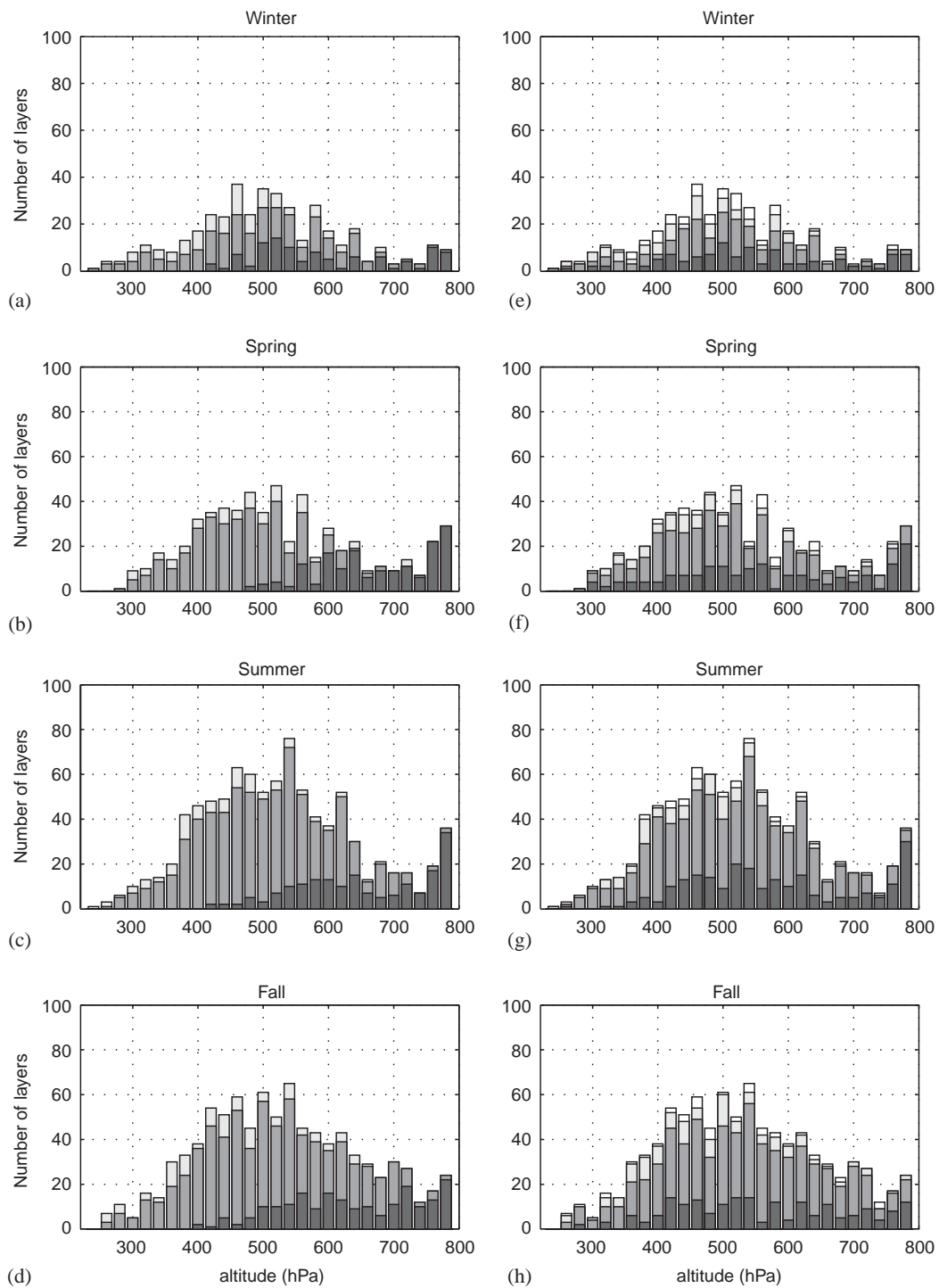


Fig. 1. Number of ozone-rich layers per 20 hPa altitude bins for the four seasons with classification of the origin according to the MVA criteria (left) and the backplumes (right). Dark gray: BL, middle gray TR, light gray: ST, white: both ST and BL.

masses labeled as BL according to the LPDM are shown and in the left-hand column those that were also labeled as BL according to the MVA criteria are displayed. The misclassification rates mentioned above are reflected here as some layers labeled as BL using the MVA may not have the same origin according to the LPDM;

consequently, they do not appear on these plots. As mentioned in the discussion of altitude distributions of BL layers, local export, usually reaching moderate altitudes, identified by the LPDM is well represented by the statistical analysis. On the contrary, long-range transport is scarcer especially as far as high-altitude

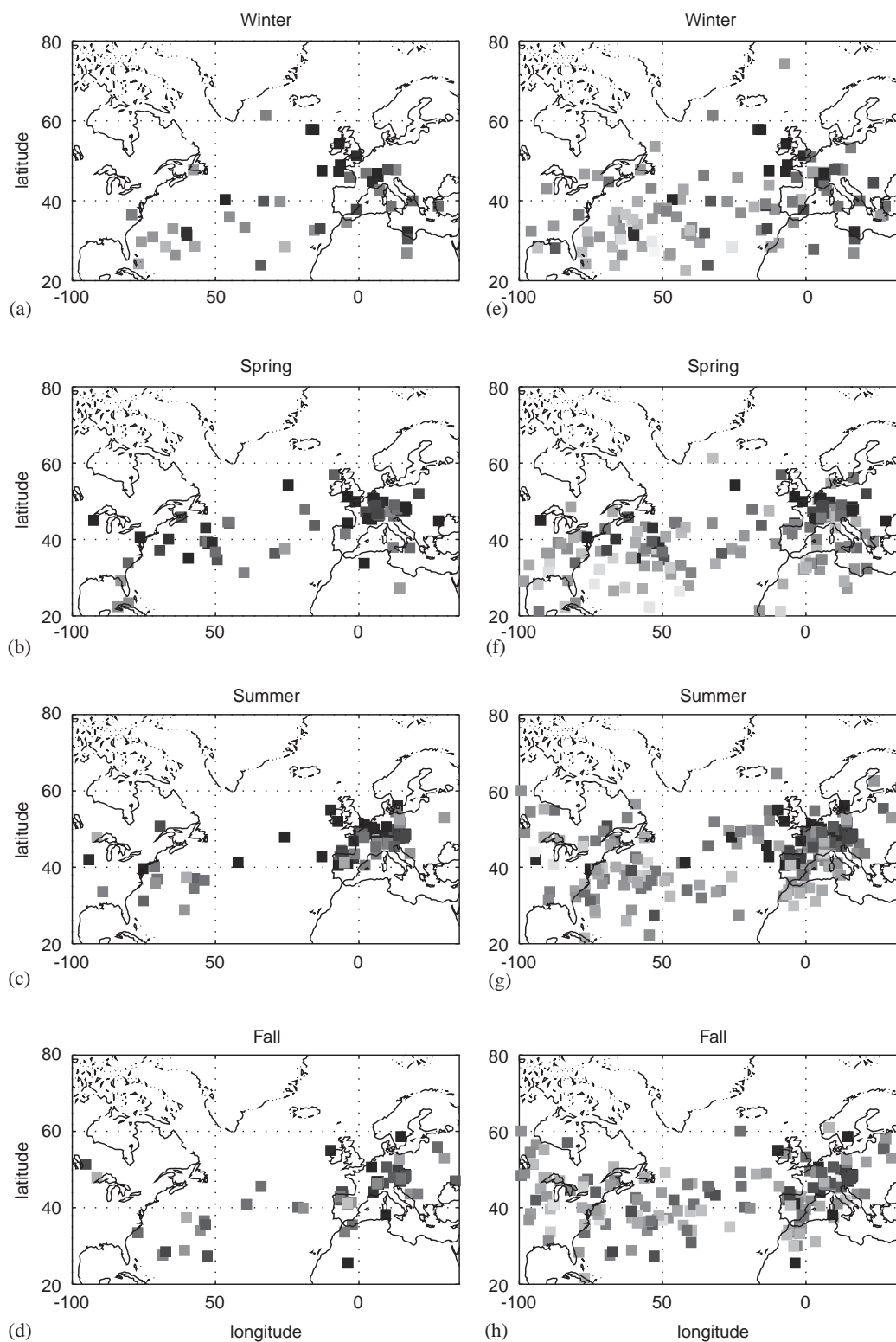


Fig. 2. Location of export from the BL diagnosed with the LPDM, for air masses labeled as BL according to the LPDM (right) and to the MVA criteria (left). Grayscale shading provides the altitude at which the layer was observed (light gray: high, dark gray: low altitude).

layers are concerned. However, a significant number of events originating from the western North Atlantic are detected by both methods. On a more quantitative basis,

the proportions of layers originating to the west of the 20°W meridian for winter, spring, summer and fall are 47.7%, 42.0%, 32.8% and 42.7% according to

FLEXPART. According to the MVA criteria these proportions are 36.5%, 31.1%, 18.4%, and 20.9%. Consequently, there is an underestimation of long-range transport constant in winter, spring, and summer but that becomes larger in fall. Another diagnostic of the efficiency of our approach is the shift from south to north of the main region of export from the BL above the Atlantic between winter and summer induced by the displacement of the storm-track. For layers that left the BL to the west of the 20°W meridian the average latitude of origin (according to FLEXPART) is 34.9°N, 36.4°N, 39.7°N, 41.5°N for winter, spring, summer and fall. This cycle is remarkably well reproduced by the MVA criteria: 34.3°N, 37.9°N, 38.8°N, 36.8°N (except in fall because of the underestimation of long-range transport). We can thus conclude that our criteria are not latitude dependent.

The last diagnosis of the relative efficiency of the statistical clustering and the LPDM is given in Fig. 3 showing the annual layer distributions in terms of ozone content. The main difference between the two approaches is the distribution of ST layers. Since the statistical clustering was based, in part, on ozone–humidity anti-correlations, ST layers dominate among the high ozone content layers. The respective contribution of each reservoir in terms of events frequency was discussed after Table 5; the impact of each source on ozone mass may be inferred from Fig. 3. According to FLEXPART (with a threshold of 10%), 17.4% and 24.7% of the ozone found in layers arise from the ST and the BL, respectively, whereas our criteria suggest an inverse proportion, with 27.6% of ST and 18.8% of BL ozone. This difference is due to extreme events, i.e. layers with very high and very low ozone content. If we compare only layers with ozone content between 30 and 150 ppbv, the results are more similar. The respective proportion of ST and BL layers becomes 22.3% and

11.5% with the statistical criteria and 25.5% and 14.7% with the LPDM. If we recall the strong correlation between ozone content and layer depth, a less reliable diagnosis of the origin of the layers for very thin and very thick events by the LPDM is expectable, because of the poor vertical resolution of the meteorological reanalysis and the lower representativeness of the 1000 air parcels for documenting very deep layers.

5. Conclusion

A multivariate analysis of the characteristics of ozone-rich layers observed in the free troposphere by balloon soundings and instrumented aircrafts was performed leading to the definition of clusters for similar events in terms of air mass origin. This method was compared to results from a numerical Lagrangian particle dispersion model. The data used in this present work included all free tropospheric (TR) layers with an anomalously high ozone content detected in profiles above 11 European stations between December 1996 and February 1999.

The aim of this study was to provide classifying functions able to diagnose whether ozone layers originated from the stratosphere (ST), the boundary layer (BL) or were transported over long distances in the free troposphere. To achieve this goal, we first quantified the respective contribution of 21 physical parameters to the characteristics of the layers using principal component analysis. The results produced a restricted list of eight uncorrelated parameters. Two distinct clustering methods were used to define the number of clusters to be considered and to construct first-guess classifications. The discriminating ability of the eight variables was checked by focusing on their ability to reproduce the clustering. The characteristics of the clusters obtained by means of a discriminant analysis were interpreted to

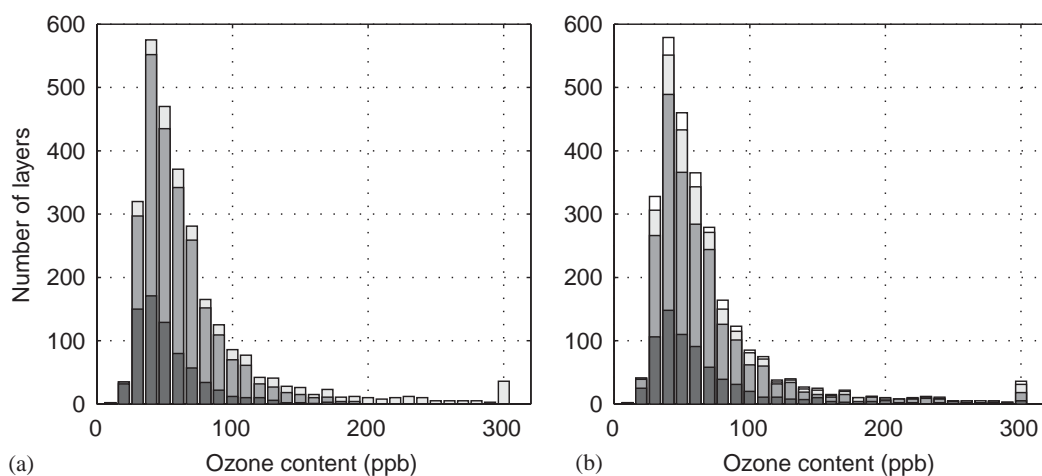


Fig. 3. Distribution of ozone layers as a function of their ozone content cumulated for the four seasons with classification of the origin according to the MVA criteria (left) and the LPDM (right): dark gray: BL, middle gray TR, light gray: ST, white: both ST and BL.

identify layers originating from the ST or the BL. The whole process was iterated once to achieve classification of a significant number of events. The remaining layers that could not be related either to a BL or to a ST origin were interpreted as aged TR air masses. The consistency of the classification obtained by this multivariate approach was investigated by comparing the origins of the layers diagnosed with LPDM computations based on meteorological analysis using the FLEXPART model.

The respective proportions of ST and BL layers as well as the associated ozone mass were found to be consistent between the MVA and the LPDM. The altitude distribution of ST layers is very similar using both approaches. Our new approach is potentially more efficient at documenting meso-scale transfer from the BL into the mid and lower troposphere than the LPDM but underestimates upward transport into the upper troposphere. This last feature is related to the fact that the measured physical parameters are not rigorously conserved during long-range transport. When compared to the LPDM, the MVA classification underestimates the number of air masses originating from the BL to the west of the 20°W meridian, this behavior being especially pronounced in fall.

To conclude, the method presented here can identify the origin of layers from measurements performed together with regular ozone soundings, although its validity is restricted to air masses exported from the ST or the BL only a few days before the measurement.

Acknowledgements

Data used in this publication include measurements gathered by the WOUDC and the NDSC databases. The MOZAIC program is acknowledged for granting access to the database; we thank Lufthansa, Air France, Austrian Airlines and Sabena which have carried the MOZAIC systems free of charge since 1994. We wish to thank personnel at the stations of Hohenpeissenberg, Payerne, Legionowo and Lindenberg and Observatoire de Haute-Provence. A. Stohl and G. Wotawa provided most helpful advices regarding the FLEXPART model. Meteorological reanalyses were extracted from the ECMWF archives. Kathy Law kindly accepted to assist in the editing of the manuscript. This work was founded by Total and Programme National de Chimie Atmosphérique of INSU.

Appendix. : mathematical background of MVA

One of the clustering techniques we used is the k -means method (KMC, MacQueen, 1967). It proceeds iteratively to within-cluster variance minimization and

among-cluster variance maximization starting with an initial random classification among k clusters. Each observation is thus assigned the cluster that has the nearest centroid (mean). A priori clustering defined with the KMC method is used as input into a quadratic discriminant analysis (QDA), which is preferred to the linear DA since the hypothesis of a significant difference between covariance matrices within each group is validated a posteriori.

QDA consists of defining quadratic functions of the variables which sort observations within the k groups defined using the KMC (for details on QDA, see e.g. Cacoullos, 1973). The functions that best discriminate layers are orthogonal quadratic forms that maximize the ratio between the variance amongst groups (the external variance) and the total variance, so that discrimination between each cluster is possible. Such functions are found by diagonalizing the matrix defined as $T^{-1}E$, where T is the total covariance matrix and E the external covariance matrix. From the diagonalization of a matrix of dimension equal to the total number of variables, mathematical manipulation of T and E leads to the diagonalization of a symmetric matrix of dimension equal to the number of clusters minus one. To summarize, we obtain $k-1$ eigenvectors that constitute a new frame where the ratio between external and total variance of the observations is maximum and thus discrimination is most efficient.

Classification is performed using the internal covariance matrices (V_k) of each of the k clusters and their mean characteristics (M_k) in terms of physical variables selected by computing the square Mahalanobis distance between a new observations X and the k clusters centers as

$$D^2(X, k) = (X - M_k)' V_k^{-1} (X - M_k).$$

Depending on this distance to each cluster center, the within-group covariance matrices and prior probability of belonging to each group, posterior probabilities are computed and the observation attributed to the group for which posterior probability is maximum.

References

- Bastin, S., Drobinski, P., (2005). Sea breeze induced mass transport over complex terrain in southeastern France: a case study. *Quaternary Journal of the Royal Meteorological Society*, in press.
- Bethan, S., Vaughan, G., Reid, S.J., 1996. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 122 (532B), 929–944.
- Bethan, S., Vaughan, G., Gerbig, C., Volz-Thomas, A., Richer, H., Tiddeman, D.A., 1998. Chemical air mass differences

- near fronts. *Journal of Geophysical Research* 103, 13,413–13,434.
- Bolton, D., 1980. The computation of equivalent potential temperature. *Monthly Weather Review* 108 (7), 1,046–1,053.
- Browell, E.V., et al., 1996. Large-scale air mass characteristics observed over Western Pacific Ocean during summertime. *Journal of Geophysical Research* 101, 1691–1712.
- Browell, E.V., et al., 2001. Large-scale air mass characteristics observed over the remote tropical Pacific Ocean during March–April 1999: results from PEM-Tropics B field experiment. *Journal of Geophysical Research* 106, 32,481–32,501.
- Buhr, M.P., Trainer, M., Parrish, D.D., Sievers, R.E., Fehsenfeld, F.C., 1992. Assessment of pollutant emission inventories by principal component analysis of ambient air measurements. *Geophysical Research Letters* 19, 1009–1012.
- Cacoullos, T., 1973. *Discriminant Analysis and Applications*. Academic Press, New York.
- Cattell, R.B., 1966. The scree test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research* 1, 245–276.
- Cho, J.Y.N., Newell, R.E., Browell, E.V., Grant, W.B., Butler, C.F., Fenn, M.A., 2001. Observation of pollution plume capping by a tropopause fold. *Geophysical Research Letters* 28 (17), 3243–3246.
- Colette, A., Ancellet, G., (2005). Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part II: Climatological analysis of the past 30 years. Submitted to *Atmospheric Environment*, submitted, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.015.
- Cooper, O.R., Moody, J.L., Parrish, D.D., Trainer, M., Ryerson, T.B., Holloway, J.S., Hübler, G., Fehsenfeld, F.C., Oltmans, S.J., Evans, M.J., 2001. Trace gas signatures of the airstreams within North Atlantic cyclones: case studies from the North Atlantic Regional Experiment (NARE/97) aircraft intensive. *Journal of Geophysical Research* 106, 5,437–5,456.
- Cooper, O.R., Moody, J.L., Parrish, D.D., Trainer, M., Ryerson, T.B., Holloway, J.S., Hubler, G., Fehsenfeld, F.C., Evans, M.J., 2002. Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean: a conceptual model. *Journal of Geophysical Research* 107, D7.
- Cooper, O.R., Forster, C., Parrish, D., Dunlea, E., Hübler, G., Fehsenfeld, F., Holloway, J., Oltmans, S., Johnson, B., Wimmers, A., Horowitz, L., 2004. On the life-cycle of a stratospheric intrusion and its dispersion into polluted warm conveyor belts. *Journal of Geophysical Research* 109.
- Danielsen, E.F., 1959. The laminar structure of the atmosphere and its relation to the concept of a tropopause. *Archiv fuer Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie* 11, 293–332.
- Eckhardt, S., Stohl, A., Wernli, H., James, P., Forster, C., Spichtinger, N., 2004. A 15-year climatology of warm conveyor belts. *Journal of Climate* 17, 218–237.
- ECMWF, 1995. *User Guide to ECMWF Products 2.1*. Meteorological Bulletin M3.2. ECMWF, Reading, UK 49pp.
- Forster, C., Cooper, O., Stohl, A., Eckhardt, S., James, P., Dunlea, E., Nicks, E., Holloway, J., Hübler, G., Parrish, D., Ryerson, T., Trainer, M., 2004. Lagrangian transport model forecasts and a transport climatology for the Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2002 (ITCT 2K2) measurement campaign. *Journal of Geophysical Research* 109, D07S92.
- Gordon, A.D., 1987. A review of hierarchical classification. *Journal of the Royal Statistical Society Series A* 150 (part 2), 119–137.
- Green, M.C., Flocchini, R.G., Myrup, L.O., 1993. Use of temporal principal components analysis to determine seasonal periods. *Journal of Applied Meteorology* 32 (5), 986–995.
- Gregg, J.W., Jones, C.G., Dawson, T.E., 2003. Urbanization effects on tree growth in the vicinity of New York City. *Nature* 424, 183–187.
- Hauf, T., Schulte, P., Alheit, R., Schlager, H., 1995. Rapid vertical trace gas transport by an isolated midlatitude thunderstorm. *Journal of Geophysical Research* 100 (D11), 22,957–22,970.
- Hauglustaine, D., 2002. Trace gas radiative forcings and related climate feedbacks: how do we reduce the uncertainties? *IGAC Newsletter No. 26*, 20–26.
- Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neininger, B., deWecker, S.F.J., Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A., Prévôt, A.S.H., 2004. Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 497–509.
- Hoell, J.M., Davis, D.D., Liu, S.C., Newell, R., Shipham, M., Akimoto, H., McNeal, R.J., Bendura, R.J., Drewry, J.W., 1996. Pacific Exploratory Mission-West (PEM-West A): September–October 1991. *Journal of Geophysical Research* 101 (D1), 1641–1654.
- Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Visbeck, M., Ottersen, G., (2003). In: Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Ottersen, G., Visbeck, M., (Eds.), *An Overview of the North Atlantic Oscillation. The north atlantic oscillation: climate significance and environmental impact*. *Geophysical Monograph Series*, 134, 1–35.
- Jolliffe, I.T., 1986. *Principal Component Analysis*. Springer, New York.
- Kaiser, H.F., 1961. A note on Guttman's lower bound for the number of common factors. *British Journal of Statistical Psychology A* 150, 1–36.
- MacQueen, J., 1967. Some methods for classification and analysis multivariate observations. *Fifth Berkeley Symposium of Mathematical Statistics and Probability*, Vol. 1, pp. 281–297.
- Marengo, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., Cook, T., 1998. Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: the MOZAIC airborne program, an overview. *Journal of Geophysical Research* 103 (D19), 25,631–25,642.
- Methven, J., Evans, M., Simmonds, P., Spain, G., 2001. Estimating relationships between air mass origin and chemical composition. *Journal of Geophysical Research* 106 (D5), 5005–5020.
- Methven, J., Arnold, S.R., O'Connor, F.M., Barjat, H., Dewey, K., Kent, J., Brough, N., 2003. Estimating photochemically produced ozone throughout a domain using flight data and a Lagrangian model. *Journal of Geophysical Research* 108, D9.

- Moody, J.L., (1986). The influence of meteorology on precipitation chemistry at selected sites in the Eastern United States. Ph.D. Thesis, University of Michigan, 176pp.
- Nédélec, P., Cammas, J.P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.M., Legrand, C., Abonnel, C., Lecoeur, F., Cayez, G., Marizy, C., 2003. An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1551–1564.
- Newell, R.E., Kelly, K.K., Liu, S.C., 1996. Vertical fine-scale atmospheric structure measured from NASA DC-8 during PEM-West A. *Journal of Geophysical Research* 101 (D1), 1,943–1,960.
- Newell, R.E., Thouret, V., Cho, J.Y.N., Stoller, P., Marengo, A., Smit, H.G., 1999. Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere. *Nature* 398, 316–319.
- Parrish, D.D., Holloway, J.S., Jakoubek, R., Trainer, M., Ryerson, T.B., Hübler, G., Fehsenfeld, F.C., Moody, J.L., Cooper, O.R., 2000. Mixing of anthropogenic pollution with stratospheric ozone: a case study from the North Atlantic wintertime troposphere. *Journal of Geophysical Research* 105 (D19), 24,363–24,374.
- Ravetta, F., Ancellet, G., Kowol-Santen, J., Wilson, R., Nedeljkovic, D., 1999. Ozone, Temperature, and Wind Field Measurements in a Tropopause Fold: Comparison with a Mesoscale Model Simulation. *Monthly Weather Review* 127 (11), 2641–2653.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment* 34 (7), 1001–1027.
- Stohl, A., 2001. A 1-year Lagrangian ‘climatology’ of air-streams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere. *Journal of Geophysical Research* 106 (D7), 7263–7280.
- Stohl, A., Trickl, T., 1999. A textbook example of long-range transport: Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe. *Journal of Geophysical Research* 104 (D23), 30,445–30,462.
- Stohl, A., Hittenberger, M., Wotawa, G., 1998. Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data. *Atmospheric Environment* 32 (24), 4245–4264.
- Stohl, A., James, P., Forster, C., Spichtinger, N., Marengo, A., Thouret, V., Smit, H.G.J., 2001. An extension of measurement of ozone and water vapor by airbus in-service aircraft (MOZAIC) ozone climatologies using trajectory statistics. *Journal of Geophysical Research* 106 (D21), 27757–27768.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., Seibert, P., 2002. A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements. *Atmospheric Environment* 36 (29), 4635–4648.
- Stoller, P., et al., 1999. Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A. *Journal of Geophysical Research* 104 (D5), 5745–5764.
- Sturman, A.P., McGowan, H.A., 1995. An assesment of boundary-layer air mass characteristics associated with topographically-induced local wind systems. *Boundary Layer Meteorology* 74, 181–193.
- Thouret, V., Marengo, A., Logan, J.A., Nédélec, P., Grouhel, C., 1998. Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations. *Journal of Geophysical Research* 103 (D19), 25,695–25,720.
- Thouret, V., Cho, J.Y.N., Newell, R.E., Marengo, A., Smit, H.G.J., 2000. General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program. *Journal of Geophysical Research* 105 (D13), 17,379–17,392.
- Van Haver, P., De Muer, D., Beekmann, M., Mancier, C., 1996. Climatology of tropopause folds at midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 23 (9), 1033–1036.
- Wu, Z., Newell, R.E., Zhu, Y., Anderson, B.E., Browell, E.V., Gregory, G.L., Sachse, G.W., Collins Jr., J.E., 1997. Atmospheric layers measured from the NASA DC-8 during PEM-West B and comparison with PEM-West A. *Journal of Geophysical Research* 102 (D23), 28,353–28,365.

Annexe E

Analyse climatologie - Résultats



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Atmospheric Environment 39 (2005) 5423–5435

ATMOSPHERIC
ENVIRONMENTwww.elsevier.com/locate/atmosenv

Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe.

Part II: Climatological analysis of the past 30 years

Augustin Colette*, Gérard Ancellet

Service d'Aéronomie/Institut Pierre-Simon Laplace, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France

Received 28 February 2005; received in revised form 23 May 2005; accepted 4 June 2005

Abstract

Using the set of multivariate criteria described in a companion paper, ozone-rich layers detected in tropospheric soundings are clustered according to their stratospheric or boundary layer origin. An additional class for aged tropospheric air masses is also considered. This analysis is exclusively based on the measured physical properties of the layers. The database includes 27,000 ozone profiles collected above 11 European stations—two of which provide measurements since 1970. The seasonal cycle of the tropospheric ozone stratification exhibits a clear summer maximum. This increase is due to aged tropospheric air masses that are more frequently detected, suggesting an enhanced lifetime of layers in summer. In terms of ozone content, the relative impact of stratospheric ozone compared to the other sources is highest in winter while export from the boundary layer presents a uniform seasonal cycle. Altitude and thickness distributions of the layers are consistent with the dynamical processes involved in the layering. Northernmost and southernmost stations are more exposed to stratospheric air intrusions into the free troposphere. Long-term trends show that transport from the tropopause region has increased since the mid 1980s. This trend being concomitant with lower ozone content of such layers, a moderate trend of the transport efficiency from the stratosphere on total tropospheric ozone is observed. The increase of ozone detected in tropospheric layers since the mid 1980s cannot be attributed to any recent export process from either the stratosphere or the boundary layer but rather to enhanced photochemical production in aged air masses or to an increase in the lifetime of the layers.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Tropospheric ozone climatology; Ozonesondes; Transport pathways; Stratosphere to troposphere exchange; Boundary layer venting

0. Introduction

Variability and trends of tropospheric (TR) ozone still receive sustained attention after decades of ozone-related research because of the key role of this

constituent in air quality and climate issues. Due to its oxidizing capacity, ozone is a major contributor to the atmospheric chemistry (e.g. Seinfeld and Pandis, 1997), and because of its radiative properties, it is the third most important greenhouse gas (IPCC, 2001).

Current attempts to achieve a closure of the TR ozone budget remain tributary on a better assessment of the transport terms that export ozone or its precursors from

*Corresponding author. Fax: +33 1 44 27 37 76.

E-mail address: augustin@aero.jussieu.fr (A. Colette).

the stratosphere (ST) or from the polluted planetary boundary layer (BL). Cotton et al. (1995) report that the BL is vented toward the free troposphere (FT) 90 times a year, while James et al. (2003) suggest that 95% of the mass of the troposphere has been located in the ST in the preceding year. Pathways that contribute to this coupling include local scale orographic and thermal circulations, convective uplifts and frontal circulations. The signature of these processes consists in layers of air with specific physical and chemical properties. When appropriate—transport processes originating in the tropopause region or above the polluted BL—these air masses contain enhanced ozone content. Ozone belonging to these layers will contribute to average TR ozone concentrations after having undergone successively filamentation, stirring and mixing (Stohl, 2001; Methven et al., 2001).

The most appropriate observations to document the vertical distribution of ozone in the troposphere are balloon soundings, instrumented aircrafts and lidars. To address climatological scale variability, the first two provide, as of today, the most extensive databases of profiles and have been widely used in the literature of background TR ozone variability and trends (e.g. Logan et al., 1999). Due to their high vertical resolution, these instruments also allow investigation of fine scale structures as presented by Newell et al. (1999) or Thouret et al. (2000). However, speciation of the origin of the layers using observations is challenging, except if complementary measurements are available such as other chemical tracers. This approach has been used for example in the analyses of the PEM-tropics campaigns of Browell et al. (1996, 2001), Newell et al. (1996), Wu et al. (1997) and Stoller et al. (1999).

In a companion paper (Colette et al., 2005, hereafter CAB05), a method based on multivariate analyses has shown its ability to label the origin of ozone-rich layers. It relies exclusively on their physical characteristics provided by the observations that are concomitant with the ozone measurements. Strengths and weaknesses of this approach were compared to a numerical trajectory study and showed that such a method is efficient on a statistical basis to identify ‘recent’ layers (i.e. local and, to a lesser extent, transatlantic transport). The present paper addresses investigation of a large database of almost 27,000 profiles collected since the 1970s above Europe. Such a database makes possible the analysis of the processes related to the ozone layering, their seasonal variability and how this variability is significant at the scale of the European continent. Long-term records at two stations are used to infer year-to-year variability. Details on observations are given in Section 1 and the quality of the clustering is analyzed in Section 2. Results include discussions of layers distributions (Section 3), geographical variability (Section 4) and long-term trends (Section 5).

1. Ozone profiles database

Ozone profiles used in this study are gathered from either the WOUDC (World Ozone and Ultraviolet Data Center, <http://www.woudc.org>) or the NDSC (Network for Detection of Stratospheric Changes, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov>). The ozonesondes in operation since the 1960s in Europe are of two types: Electrochemical Concentration Cell (ECC, Komhyr, 1969) and Brewer-Mast (BM, Brewer and Milford, 1960). The well-documented discrepancies between these ozonesondes (Beekmann et al., 1994 or World Meteorological Organization—hereafter WMO, 1998) are not a major issue for our purpose since we focus only on ozone anomalies compared to a background. Their vertical resolution is about 100 m.

The MOZAIC program (Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In-Service Aircraft, Marengo et al., 1998) became, in a few years, the most extensive in situ ozone measurement database with about 22,000 flights as of December 2003. The instrumental setup is a dual-beam UV absorption apparatus with a 4 s time resolution. Vertical soundings are extracted from the flight tracks by considering only the takeoff and landing phases. The vertical velocity of the plane constrains the vertical resolution of the profiles (about 20 m). Thouret et al. (1998) showed that both single events and the climatology of such profiles were highly consistent with those of the ozone-sounding network for a broad panel of worldwide stations. However, they mentioned that MOZAIC profiles sample a smaller part of the troposphere than balloon soundings, the plane usually stopping (respectively starting) its ascent (descent) below 300 hPa.

We choose to focus our study on European stations where a significant number of soundings (more than 3 monthly operations) were collected before December 2003. The selected stations are, for balloon soundings: De Bilt (DEB, Nederland), Hohenpeissenberg (HOH, Germany), Legionowo (LEG, Poland), Lindenberg (LIN, Germany), Observatoire de Haute-Provence (OHP, France), Payerne (PAY, Switzerland) and Uccle (UCL, Belgium). MOZAIC data for the following airports are selected: Brussels (BRU, Belgium), Frankfurt (FRA, Germany), Paris (PAR, France) and Vienna (VIE, Austria).

Note that for our purpose, a number of meteorological data, namely, temperature (T), relative humidity (RH) and wind velocity (W) must be measured together with ozone. That is why the number of available profiles may differ significantly from the number of ozone profiles. The climatology of water vapor vertical profiles is checked for each station in order to detect any bias in the long-term records. A quick review of stations specificities is given in the following (see Table 1).

Table 1

List of selected balloon sounding stations and MOZAIC airports with stations characteristics, database (db) of extraction (W: WOUDC, M: MOZAIC, S: Station, N: NDSC), available physical variables, ozone instruments, dates of operations and number of profiles

Station	Lat. (°N)	Lon. (°E)	Alt. (m)	Variables	db	Ozone captor	Time period	Profiles
HOH (Ger.)	47.8	11.0	975	O ₃ , T, RH, W	S	BM	196611–199712	3054
UCL (Bel.)	50.8	4.3	100	O ₃ , T, RH, W	W	BM	196901–199703	3764
PAY (CH.)	46.5	6.6	491	O ₃ , T, RH, W	W	ECC	199704–200311	1959
				O ₃ , T, RH, W	W	BM	199010–200208	
OHP (Fra.)	43.9	5.7	684	O ₃ , T, RH	S	ECC	199110–200212	501
				Nîmes (Fra)	43.5	4.2	62	
LIN (Ger.)	52.2	14.1	112	O ₃ , T, W	W	ECC	199207–200212	425
				RH	S	ECC	199207–200212	
DEB (NL.)	52.1	5.2	4	O ₃ , T, RH, W	N	ECC	199211–199410	568
				W	ECC	199411–200311		
LEG (Pol.)	52.4	21.0	96	O ₃ , T, RH, W	S	ECC	199306–200212	540
				O ₃ , T, RH, W	W	ECC	200301–200311	
BRU (Bel.)	50.9	4.3	64	O ₃ , T, RH, W	M	Dual UV	199409–200110	2373
FRA (Ger.)	50.0	9.0	120	O ₃ , T, RH, W	M	Dual UV	199408–200312	7122
PAR (Fra.)	49.0	2.6	124	O ₃ , T, RH, W	M	Dual UV	199408–200312	3489
VIE (Aus.)	48.2	16.4	144	O ₃ , T, RH, W	M	Dual UV	199503–200312	2986

Observatoire de Haute Provence: Measurements including RH started in 1991, when the station switched from BM to ECC instruments (see Ancellet and Beekmann, 1997). No wind velocity measurement is performed and data from the Nîmes operational weather station (WMO ID: 07645, located 130 km west of OHP) is used. Indeed, wind measurements are only used to diagnose the proximity of a thermal front, whose spatial extent is larger than 100 km.

Uccle: Details on modus operandi at this station are given in WMO (1998) and references therein. As mentioned in that report, regular soundings started in 1969; profiles anterior to this date are thus removed. The modification of the RH instrument in 1997 did not induce any noticeable change on climatological records of humidity.

Hohenpeissenberg: An extensive summary of measurement specifications at this station is also given in WMO (1998). RH has been provided to the authors separately. Ozone and meteorological values are reported at the significant points of the ozone profile. Consequently, vertical gradients of meteorological variables are under-resolved even though their value inside the ozone anomalies is well defined, which is satisfactory for our purpose. Wind measurements stopped at this station in fall 1997; data collected after 1998 are therefore discarded.

Payerne: Wind and humidity measurements are only available after January 1982. Moreover, a change in the meteorological apparatus in April 1990 induced a discontinuity that could not be corrected for RH data

(R. Stübi, personal communication). On the other hand, the switch to ECC ozonesondes in 2002 did not induce any discontinuity. Consequently, even though measurements of TR ozone at Payerne started in 1966, only data collected after spring 1990 could be used in this study.

Lindenberg: RH profiles collected when Brewer-GDR sondes (an adaptation of the BM instrument) were in operation are significantly different on a climatological basis from those corresponding to ECC instruments; profiles anterior to July 1992 are thus discarded.

Legionowo: No humidity data are available before 1993 when ECC instruments started being launched at this station.

To summarize, two stations provide data from 1970 to 2003 while the last 10 years are well documented by all the stations listed above.

2. Detection and classification of the layers

Detailed presentation of the algorithm of detection of ozone-rich layers is given in CAB05. It consists in comparing the TR part of the profile to a background to detect any peak of ozone. Layers thinner than 200 m are discarded because of the coarse altitude resolution of balloon-borne soundings (about 100 m). The total number of ozone-rich layers detected with this method (with well-defined meteorological measurements) is about 20,200 when exploring all the profiles of the database. A first scanning of ozone-rich layers showed that we detected less than 40 events thicker than 5 km in

altitude (0.2% of the layers). We believe that these layers are induced by a flaw of our automatic layer detection algorithm, because their complementary physical characteristics barely present any homogeneity; therefore, they are discarded in the following.

Consistency between ozone concentrations measured by MOZAIC and balloon-borne instruments has been thoroughly checked by Thouret et al. (1998). However, due to different sampling methods, layers measured by each observing system may differ. The altitude of ozone-rich layers detected by both setups is plotted in Fig. 1, showing that layers detected during MOZAIC flights are less numerous in the upper troposphere (UT). The latter corresponds to the part of the profile where MOZAIC planes reach their cruising altitude level and thus begin horizontal sampling. This explains the underestimation of the layering in the UT with an average layer altitude of 524 and 495 hPa for the MOZAIC and balloon-borne data, respectively. Sensitivity to this difference of the results presented below has been checked by removing all the layers detected during MOZAIC flights above 400 hPa. It did not lead to significant enough discrepancies to consider discarding MOZAIC data.

Different multivariate analysis tools were used in CAB05 to develop an algorithm based on the measured physical characteristics of the layers in order to label their origin as ST, BL or aged TR air masses. Using the whole dataset, the proportion of layers with ambiguous characteristics may be expressed in terms of the number of layers for which probability of belonging to two distinct clusters is higher than 0.4. This proportion ranges from 2.9% to 5.2% of the layers depending on the season. In addition, the proportion of layers assigned to a cluster with a probability higher than 0.9 is 74% in winter, 80% in spring, 81% in summer and 80% in fall, which argues in favor of the robustness of

the sorting algorithm. We also checked the distance between clusters in terms of ozone and water vapor. Ozone trends as high as 5–20% per decade have been reported for the 1970–1996 period (Logan et al., 1999). Since the multivariate criteria were defined using profiles collected in 1997–1998, we had to make sure clusters were distant enough to avoid any overlapping when going back in time.

3. Characteristics of the layers

3.1. Annual cycle

Seasonal variations of the average number of layers per profile are displayed in Fig. 2a. The cycle exhibits a strong maximum in summer which is usually attributed to higher lifetime of layers due to less efficient vertical mixing at northern mid-latitudes during that season (Van Haver et al., 1996; Thouret et al., 2000). The fact that the lifetime of the layers follows a seasonal cycle seems to be a global property of the troposphere since Browell et al. (2001) and Thouret et al. (2001) reported similar findings using PEM-tropics A and B data. The average number of ozone-rich layer per profile is 0.74, which can be expressed in terms of percentage of the troposphere occupied by ozone-rich layers (the ratio between the cumulated depth of the layers and the total depth of the TR part of the profiles). Our estimate of this ratio is 5%. Thouret et al. (2000) found that 17% of the European troposphere was occupied by layers with anomalous ozone content; two-third of these events (about 12% of the troposphere) corresponded to positive deviations. Moreover, they accounted for thin layers and found about 15% of layers thinner than 200 m. Consequently, their estimate of ozone-rich layers

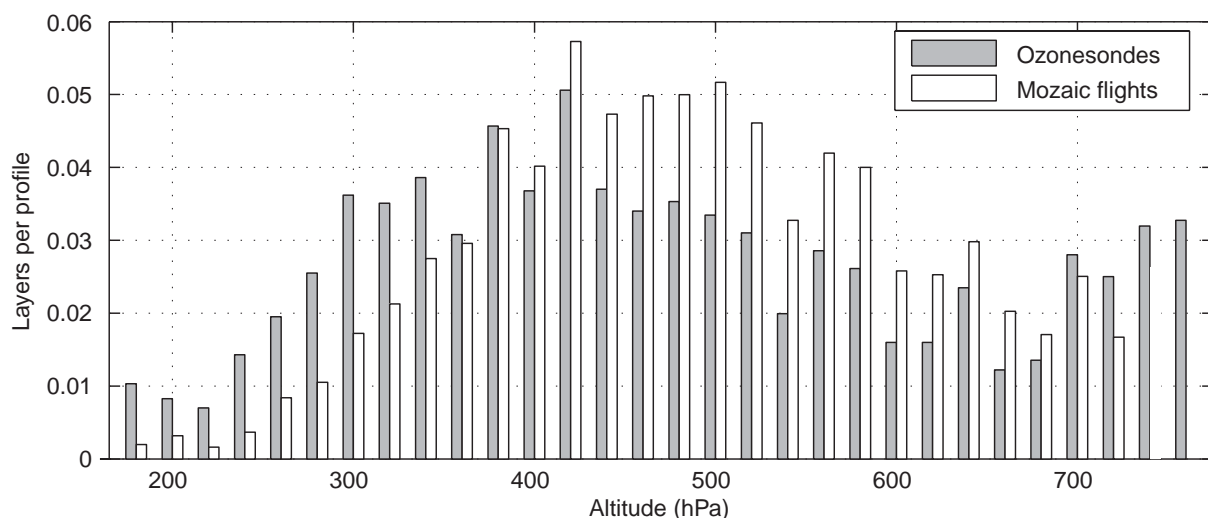


Fig. 1. Number of ozone-rich layers per 20 hPa altitude bins detected by balloon-borne instruments (gray) or MOZAIC aircrafts (white) for the years 1994–2003 normalized by the number of profiles having reached each the altitude bin.

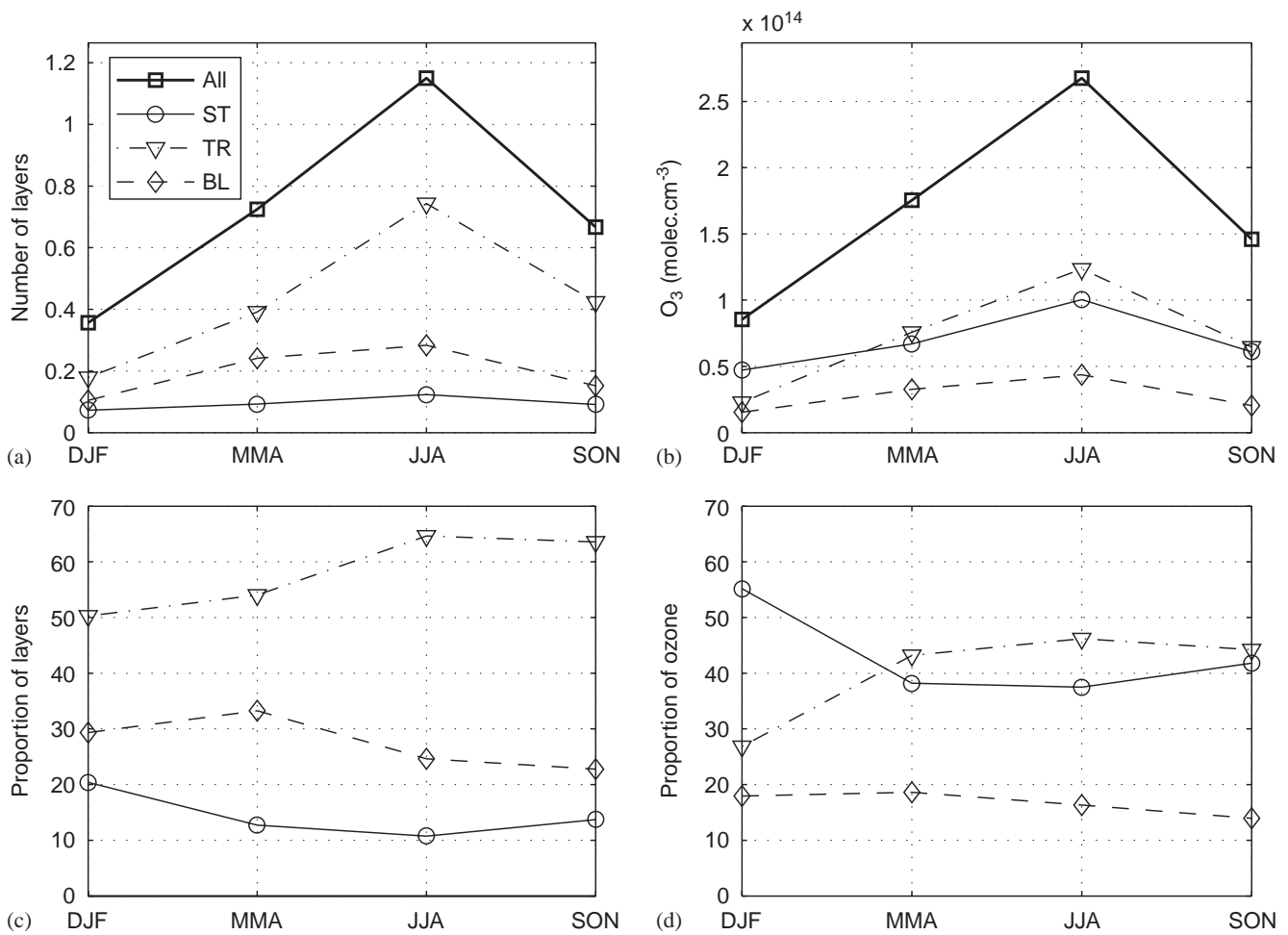


Fig. 2. Seasonal cycle of the layering: layers per profile (a and c) and cumulated ozone measured in the layers normalized by the number of profiles (b and d). For all ozone-rich layers (bold solid), ST (solid), aged TR (dashed-dotted) and BL (dashed) air masses. Lower panels give respective contribution of ST, aged TR and BL air masses.

deeper than 200 m is 10% of the troposphere. Different tropopause definitions may explain the difference remaining between the present study and their results. In order to avoid accounting for streamers which are likely to return to the ST, ozonopause was preferred as it lies about 800 m below the thermal tropopause (Bethan et al., 1996). In addition, layers detected within 50 hPa below the ozonopause were discarded. Layers detected between this altitude and the thermal tropopause occupy about 6% of the troposphere, which fills the gap between both estimates.

The contribution of ST, BL and aged TR layers may be expressed either in terms of the number of layers per profile (Fig. 2a) or the cumulated ozone mass within such layers (Fig. 2b). The relative importance of each contribution is plotted in the lower panels (Fig. 2c and d). BL and ST air masses present little seasonal variability: the number of BL layers increases in spring and summer and that of ST air masses in summer. Aged

TR air masses clearly prevail, especially in summer, which argues in favor of the crucial role of the lifetime of the layers during that season. Prevailing of aged TR and BL air masses in terms of layering frequency is moderated by their lower ozone content compared to ST layers. Annual mean ozone content per layer is about 4.01×10^{14} molecule cm^{-3} for ST layers, while BL and aged TR layers contain about three times less ozone with average ozone content of 1.2×10^{14} molecule cm^{-3} . Therefore, if in terms of events, frequency ST transport is scarce (10–20% of the layers, Fig. 2c), its impact on tropospheric ozone is large (at least 30% for any season, Fig. 2d).

Even though the maximum number of ST layers per profile is found in summer, the relative contribution of ST layers compared to the other origins is maximum in winter. This is in good agreement with Stohl (2001), James et al. (2003) or Sprenger and Wernli (2003), who report a maximum of very deep stratosphere to

troposphere exchange (STE) events bringing stratospheric air at very low altitude during February and March. The last two studies also mentioned that STE events are certainly not negligible in summer, as shown by Chen (1995), Postel and Hitchman (1999) or Rao et al. (2003). Merging all types of layers, their average depth (not shown) does not exhibit any seasonal cycle agreeing with Thouret et al. (2000). However, the depth of ST layers increases slightly in summer (see bold line in Fig. 6) even though it does not induce much change in the cumulated ozone mass. Consequently, ozone concentrations within ST layers in summer must be lower, in relation with the summer minimum of ozone concentrations in the lower ST at northern mid-latitude (Brasseur et al., 1999).

The relative proportion of BL ozone remains almost constant throughout the year (about 20%), as well as the layering frequency; thus, one can conclude that the ozone content of BL layers is similar all year long. We

cannot differentiate the relative impact of in situ ozone production and direct ozone export from the BL. However, knowing that ozone is produced preferably in summer in the polluted BL (e.g. Scheel et al. 1997), the absence of a seasonal cycle that we observe is a consequence of increased production efficiency in BL layers exported into the FT during winter (Liang et al., 1998).

3.2. Ozone content and thickness of the layers

In Fig. 3 are plotted seasonal distributions of integrated ozone mass measured in tropospheric layers versus their thickness. As mentioned in the previous paragraph, stratification peaks in summer. This plot shows that this increase is especially strong for thin events, probably because of their higher sensitivity to the seasonal variability of the lifetime. The proportion of layers thinner than 1 km is overwhelmingly high (more

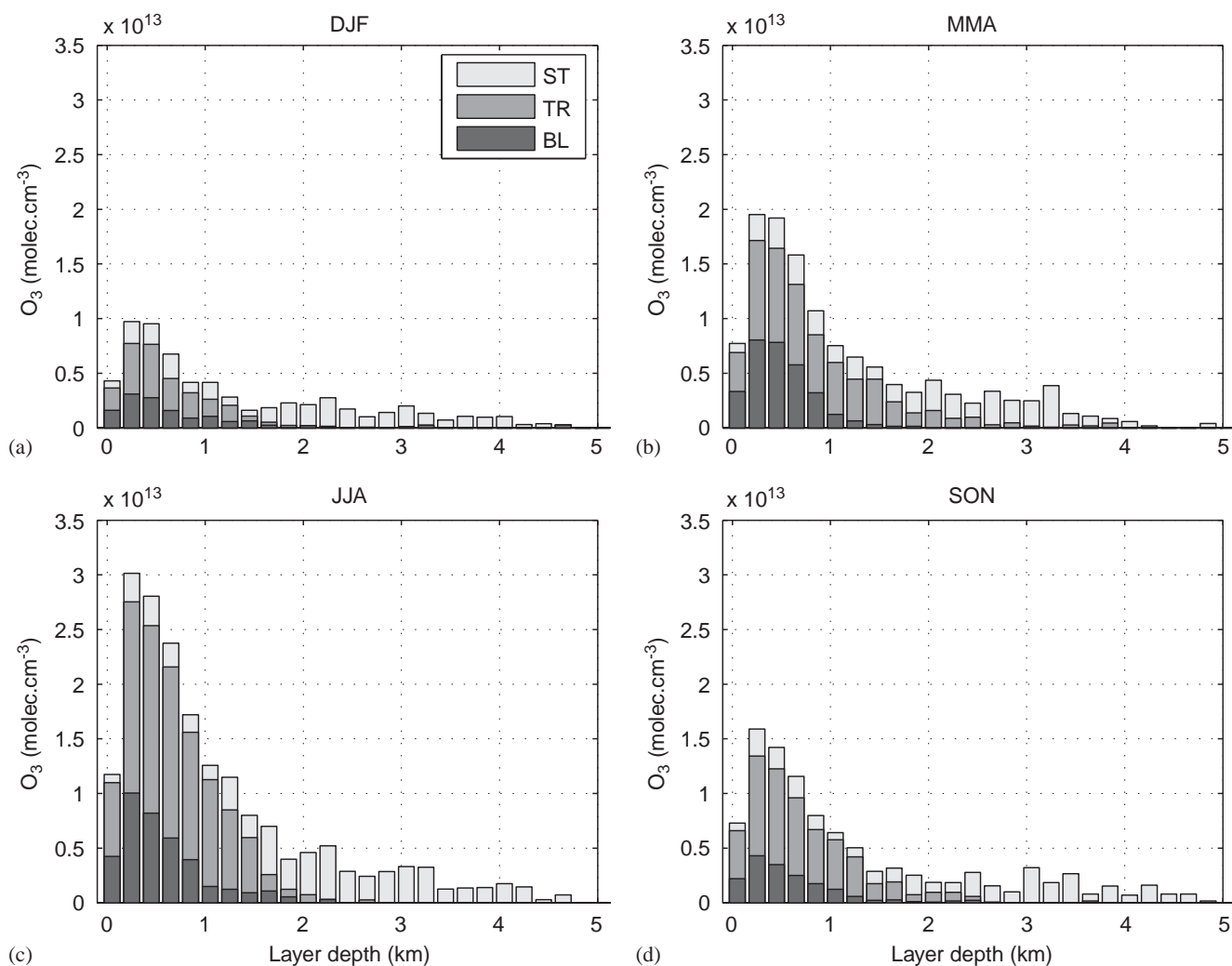


Fig. 3. Cumulated ozone measured within layers as a function of their depth normalized by the number of profiles available for each season. For ST (light gray), aged TR (gray) and BL (dark gray) air masses.

than 88%). Even if they contain less ozone, their impact on total ozone mass remains important as they carry about 55% of the ozone measured.

As far as origins of the layers are concerned, it appears that the deepest layers have an ST origin, while BL or aged TR air masses contribute to the prevailing of thin events. This characteristic is a direct consequence of our algorithm that is partly based on ozone-humidity anti-correlations. However, when assessing the BL or ST origin of layers using CH₄ and CO deviations, Stoller et al. (1999) showed that BL layers were significantly thinner than ST anomalies during the PEM-west B campaign compared to PEM-tropics A where thickness did not exhibit any sensitivity to the

origin of the layers. Although a straightforward comparison between our study and their results is not conceivable, it is interesting to note that during PEM-west B, tropical convection was less active, so that among PEM campaigns, PEM west B is the closest to mid-latitude conditions.

3.3. Altitude distributions of the layers

The number of layers found per 20 hPa altitude bins normalized by the number of profiles reaching the altitude bin is plotted in Fig. 4(a–d). As we found many layers extending from the top of the BL, it is more relevant to discuss the altitude at the top of the layers.

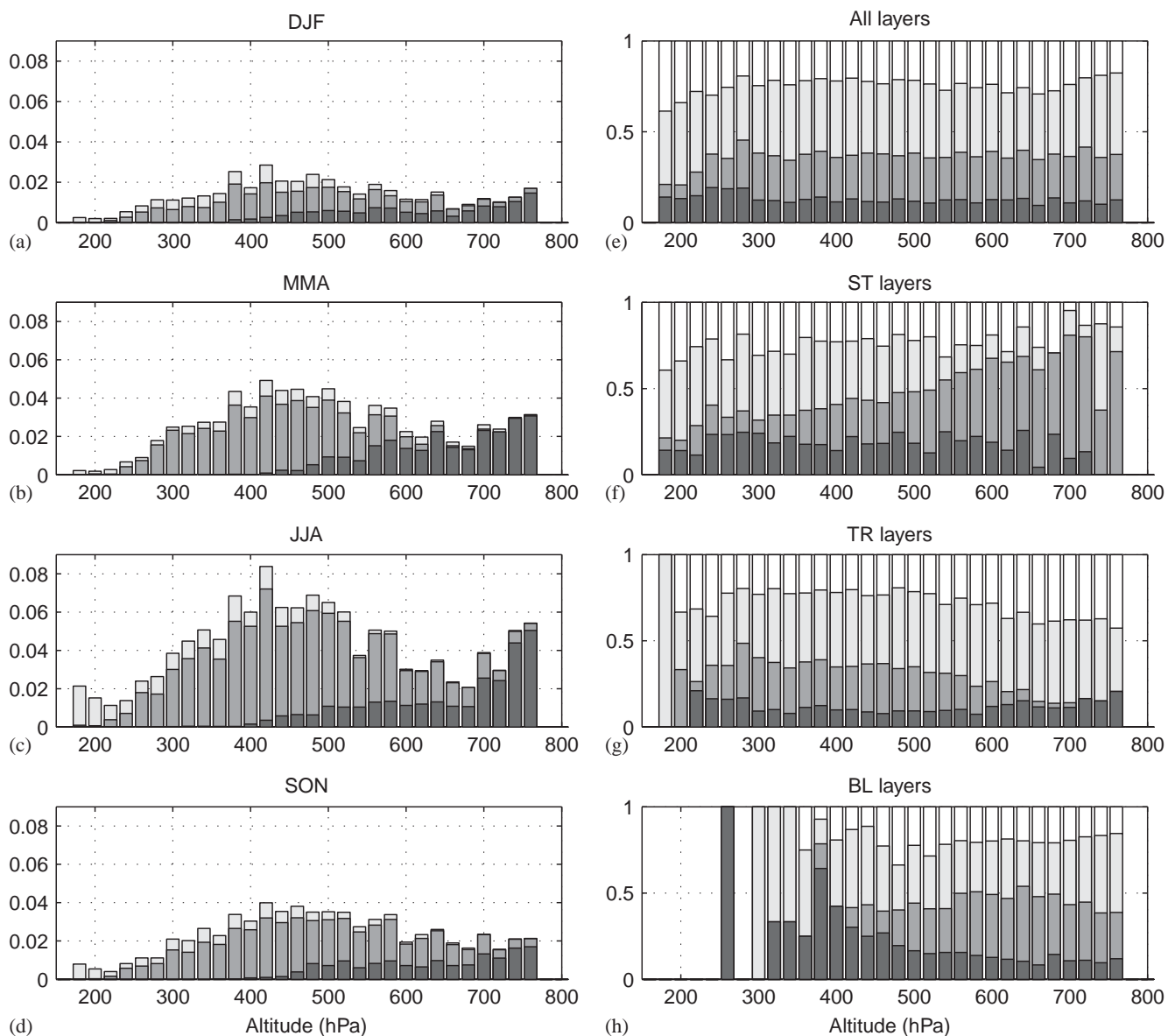


Fig. 4. Left column (a–d): number of layers per 20 hPa bins, normalized by the number of profiles for each season and ST (light gray), aged TR (gray) and BL (dark gray) air masses. Right column (e–h): contribution of each season to the annual layering (DJF: dark gray, MMA: gray, JJA light gray, SON: white) for all events (e) and for ST (f), aged TR (g) and BL (h) air masses.

On an annual basis, the average altitude of the layer is 503 hPa with little sensitivity to the season (± 10 hPa). Altitude distributions of the layers are modulated first by layering processes reaching preferred altitudes and second by mixing processes, as the lifetime of the layers probably exhibits some altitude sensitivity. For example, shorter lifetime is expected in the UT due to maximum stirring between 300 and 400 hPa at northern mid-latitudes (Stohl, 2001). In addition, the mid-troposphere is the altitude where convective updrafts reach their neutral buoyancy level and highly stable stratospheric air masses are injected. Lastly, thermal inversion is enhanced above the BL. Altogether, these features may explain the more important stratification in the mid and lowermost troposphere.

To remove the first-order variability, Figs. 4(e–h) display the relative contribution of the four seasons to the number of layers found at each altitude bin. When considering all the layers (Fig. 4e), the most striking feature is the similar contribution of each season. This gives support to Stoller et al. (1999) who argued that it would be another sign of the universal nature of the layering occurrence in the troposphere. The only exception is a slight summertime increase in stratification in the lower troposphere related to local-scale circulations (see below). As profiles are scarce above 250 hPa, variability above this altitude is less significant.

ST intrusions are mostly found in the upper and mid-troposphere (Figs. 4a–d) in agreement with James et al. (2003) who mentioned a negative correlation between altitude and STE events. Most of these high-altitude events are seen in summer and fall when zonal transport is slower allowing easier detection of such layers. Moreover, deep STE events reaching low altitudes are more frequent in spring (Fig. 4f). Late winter to early spring is indeed a time period when many deep tropopause foldings have been observed as in the case study of Donadille et al. (2000) or on a climatological basis by James et al. (2003) and Sprenger and Wernli (2003).

Ozone-rich BL air masses selected by our criteria are mostly confined to the lower half of the troposphere (Figs. 4a–d) owing to a limitation of the sorting algorithm as discussed in CAB05. Among the few high-altitude BL air masses detected, most are seen in summer or winter (Fig. 4h). In summer, a possible explanation is the higher vertical extent of mid-latitude convective systems. In winter, this proportion suggests that we did select a number of warm conveyor belts whose frequency is maximum during that season (Eckhardt et al., 2004). Lastly, the number of BL air masses observed in the lower troposphere peaks in spring and summer, in relation with the increased efficiency of local scale circulations (both thermal and orographic) that inject BL air at 2–3 km a.g.l.

4. Geographical variability of the layering

To investigate the geographical variability using statistically significant datasets, we had to merge records of neighboring stations after having checked the consistency of the results for individual stations. Four groups of stations are considered: southern (Observatoire de Haute Provence and Payerne), northern (Legionowo and Lindenberg), oceanic (Uccle, Brussels and De Bilt) and central (Vienna, Frankfurt, Paris and Hohenpeissenberg). In Fig. 5 are plotted seasonal variations of integrated ozone mass within layers of ST, BL and aged TR origin for the four groups of stations (the grand total is plotted in Fig. 2b).

The seasonal variations of the ST layering differ at southern and northern stations. As far as northern stations are concerned, ozone content is higher all year long because of the latitudinal gradient of ozone in the lower ST. The summer peak of ST events over these locations is in good agreement with Sprenger and Wernli (2003). The drop of the ST contribution in spring suggests that processes responsible for the higher frequency of ST events in winter and summer are distinct. This could be explained by the seasonal shift of the polar and arctic jets (see Shapiro et al., 1987). At southern stations, ST events in summer and spring become as important as aged TR air masses. We found ST layers to be particularly deep in spring and summer compared to the other stations (Fig. 6). Price and Vaughan (1992) showed that cut-off-lows frequency was higher in summer at these latitudes, and Ravetta and Ancellet (2000) discussed their efficiency in terms of ozone transport. While these two stations are located at mid-latitudes, it is interesting to mention similar findings reported at tropical low latitudes by Browell et al. (1996) and Cooper et al. (2005) who mentioned an enhanced efficiency of stratosphere to troposphere transport in stratospheric intrusions breaking away from the polar jet stream.

Export of ozone from the BL does not exhibit any strong geographical variability. The only peculiar feature is a decrease in BL ozone at northernmost stations in summer, which may be explained by the impact of convection and subsequent eastward transport of European pollution during that season. It is transported northward in winter and spring as reported by Eckhardt et al. (2003).

5. Long-term trends

Multi-decadal trends of ozone in tropospheric layers and classification according to their origin are presented in Fig. 7. As long-term records are only available at Uccle and Hohenpeissenberg, long-term trends will be addressed using exclusively collected data at these

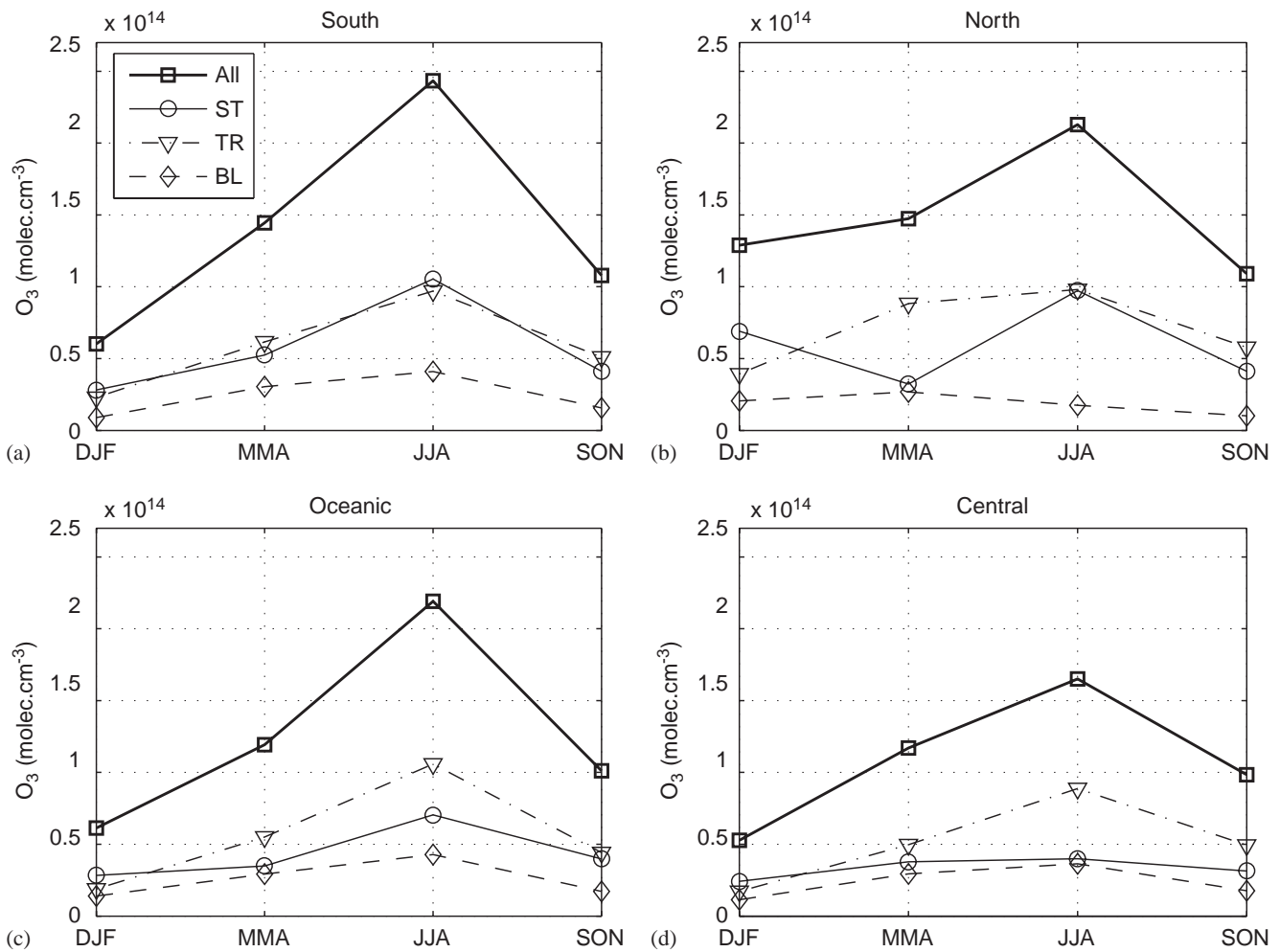


Fig. 5. Cumulated ozone measured in the layers normalized by the number of profiles for each geographical group of stations for all ozone-rich layers (solid bold), ST (solid), aged TR (dashed-dotted) and BL (dashed).

stations. They are close enough to neglect the effect of the geographical variability (see the similarity of the Figs. 5c and d). The first row of the plate displays the number of layers per profile; the second, the average ozone content of these layers, and the third, cumulated ozone concentrations within layers normalized by the number of profiles available. In this way, one can distinguish the relative effects of the layering and of the changes in ozone concentrations. The few number of profiles collected before the early 1980s implies a less robust assessment of trends anterior to this date. Due to the amount of statistical noise, discussions will remain limited to the most significant patterns. We will thus focus on non-zero trends according to the Student's t -test with a 95% confidence level, without quantifying the trends. This statistical noise may also be responsible for the lack of significant correlation between the North Atlantic oscillation index and our results.

The number of layers per profile exhibits a positive trend since the mid 1980s (when a local minimum is

found) and stabilization in the late 1990s (Fig. 7a). All four seasons contribute in a comparable way to this behavior, except the minimum around 1985, which is attributed to a decrease in the summertime layering of aged TR air masses. Both ST and aged TR air masses contribute to the increase between 1985 and present, although the frequency of ST layers stabilized in the early 1990s. Note that modeling studies did not identify such trends of STE in the 1979–1993 period (Sprenger and Wernli, 2003). Regarding BL air masses, there is a sharp decrease in the late 1970s (especially in summer and fall), even though uncertainty is higher for this time period. Afterwards, no significant trends are observed.

Ozone detected within layers (second row of Fig. 7) presents a significant peak in 1984–1985, within the 95% confidence level for the Student's t -test. Levels recorded afterwards are slightly higher than in the 1970s. No clear trend is detected in aged TR ozone while the BL contribution decreases since the early 1980s. Ozone variability for ST air masses is noisy before 1985 because

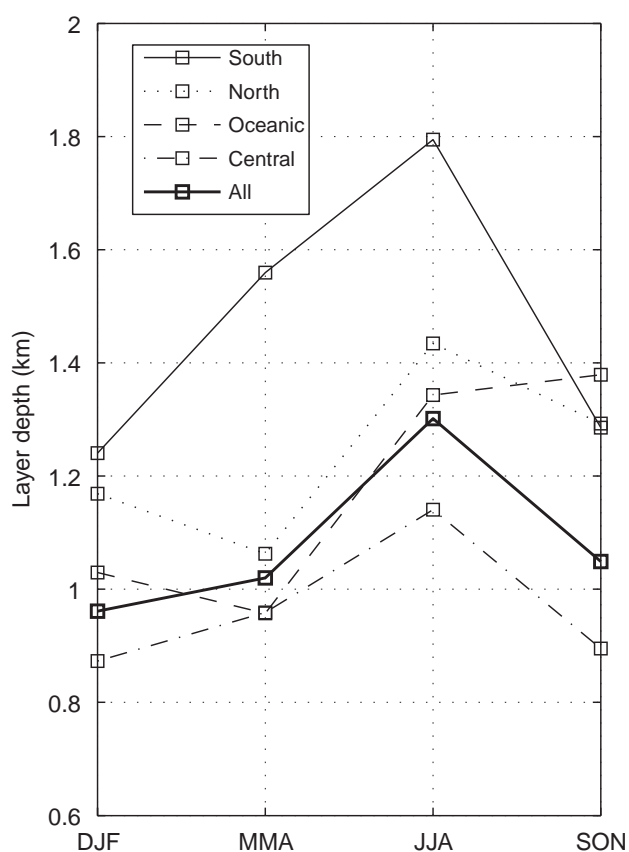


Fig. 6. Average depth of the ST layers for each group of stations. All stations (solid bold), southern (solid), northern (dotted), oceanic (dashed), central (dashed-dotted).

of the small proportion of ST events (about 10 ST layers per year). However, we did observe a major increase in ozone within ST layers around 1985 followed by a steady decrease, the latter being probably related to decreasing ozone concentrations in the lower ST (WMO, 2003).

Cumulated ozone in tropospheric layers is obtained by multiplying the number of layers per profile by the average ozone content of these layers (last row of Fig. 7). Here, the 1984–1985 minimum stratification is less obvious because of the maximum ozone content of the layers. The main patterns are as follows: a minimum in the early 1980s followed by a robust increase and stabilization in the mid 1990s. Since ozone mass belonging to these layers eventually contributes to background levels, it is in good agreement with trends in background ozone values reported for the 1970–1996 period at European stations (Logan et al., 1999). Ozone content within BL air masses has decreased compared to 1970s levels. After 1980, total ozone coming from the BL does not exhibit any significant trend because of the high variability of ozone content of the layers, even if the number of layers per profile decreased. The increased

efficiency of the stratosphere–troposphere coupling in the past two decades is balanced by the decreasing ozone concentrations in the lower ST so that no trend is observed after 1985. Lastly, the ongoing increase in ozone within layers since the mid 1980s is related to aged air masses that became significantly more frequent. This feature shall be explained either by an increased photochemical production or by a change in the lifetime of the layers. Indeed, both of these processes would allow layers with anomalous ozone content to reside longer in the troposphere.

6. Conclusion

The impact of vertical transport on tropospheric ozone layering could be analyzed by investigating a database of 27,000 profiles gathered above 11 European stations since 1970. The seasonal, geographical, vertical and inter-annual variability of the tropospheric stratification was discussed. It includes a classification of the layers according to their origin using a multivariate classifying algorithm presented in a companion paper. A critical analysis of this algorithm was performed in CAB05. In addition, the fact that results presented here are in good agreement with current knowledge of vertical transport processes can be considered as a posterior validation of the multivariate clustering.

The annual cycle of TR ozone layering presents a clear maximum in summer, which is mostly attributed to a higher proportion of aged TR air masses during that season. Previous studies suggest that air masses reside longer in the troposphere as coherent structures in summer. However, an exact quantification of this behavior is still lacking in the literature. Compared to BL or aged TR air masses, the relative importance of stratosphere (ST) layers is greatest in winter in agreement with existing studies of stratosphere to troposphere exchange (STE) flows. The frequency of export of ozone from the BL is uniform throughout the year since distinct processes are responsible for upward vertical transport (warm conveyor belts are dominant in winter and local circulations and convection play a role in summer). The lack of seasonal variability of cumulated ozone mass measured in BL air masses supports previous studies that suggest enhanced ozone production efficiency in polluted BL air masses exported to the free troposphere (FT) in winter.

Distributions of the depth of the layers underline the impact of thin events (almost 90% of the layers are thinner than 1 km) that have a BL or aged TR origin and contain more than 50% of total tropospheric ozone. This demonstrates the need to account for small-scale variability when addressing ozone budget issues, even if it remains a challenge for today's global models. Altitude distributions of the layers are partly explained

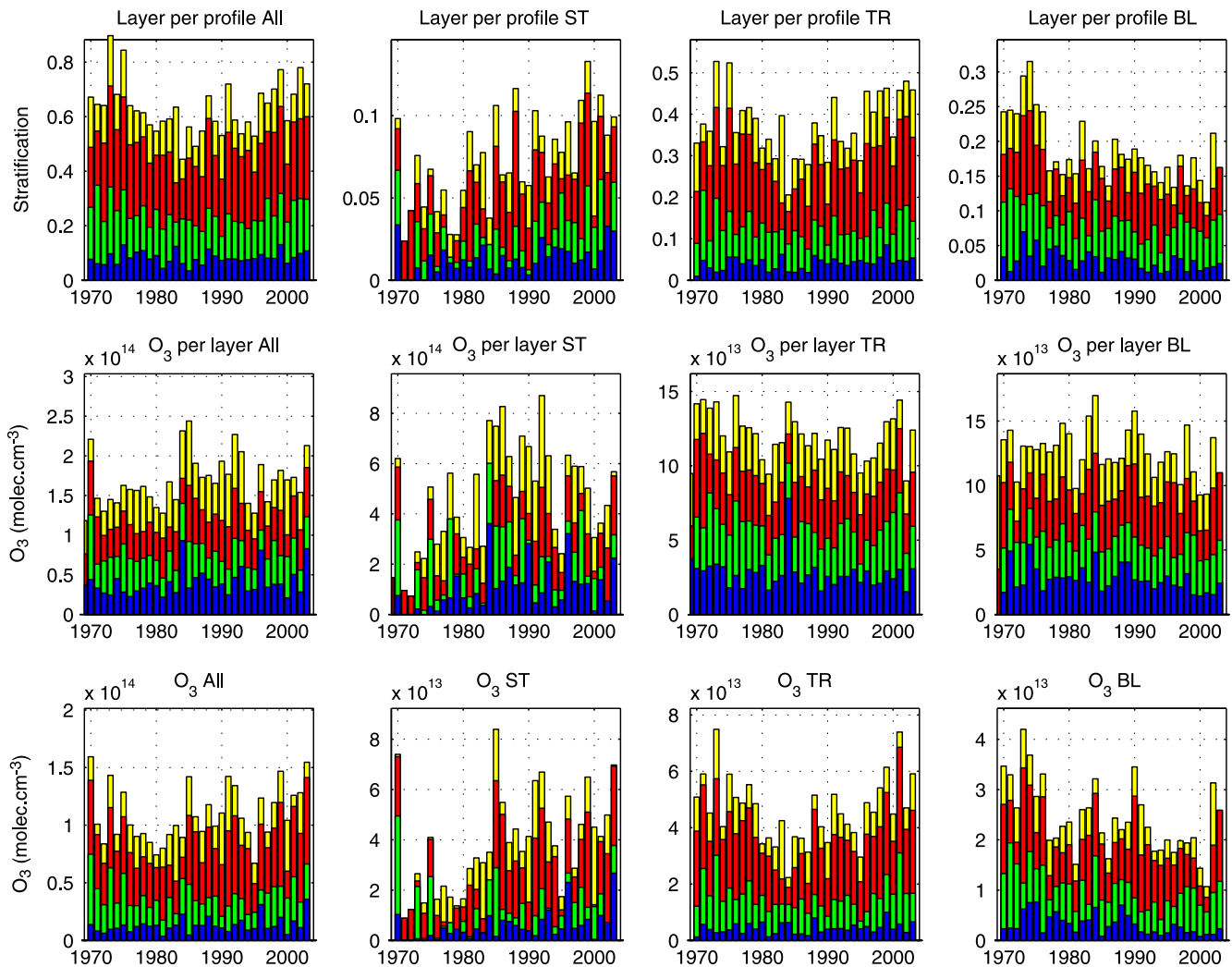


Fig. 7. Long-term trends for all layers (first column), and those of ST, aged TR and BL origin (following columns). First row: number of layers per profile, second row: ozone measured per layer, third row: cumulated ozone measured within layers. Color shading of the bars corresponds to the season: DJF: blue (online), dark gray (in-print); MMA: green (online), gray (in-print); JJA: red (online), light gray (in-print); and SON: yellow (online), white (in-print).

by the vertical variability of the lifetime of the layers, which is maximum in the mid and lower troposphere and minimum in the upper troposphere. The higher number of deep ST events reaching low altitudes in spring is in good agreement with the STE literature. The well-known enhanced activity of thermal and orographical circulations during spring and summer induces formation of an increased number of BL air masses in the lowermost troposphere during these seasons.

After having merged records of neighboring stations, we could analyze geographical variability of ozone measured within layers. The northern stations are more sensitive to stratospheric intrusions in winter and summer due to the influence of the arctic and polar jets. More ST intrusions are observed at southern

stations because of a higher frequency and/or efficiency of cut-off-lows at lower latitudes.

Lastly, long-term trends showed that little variability of ST and BL ozone is measured in the troposphere. Layering related to the transport from the ST increased since the mid 1980s. However, the impact on tropospheric ozone is moderated by lower ozone concentrations in the lower ST. The steady increase in cumulated ozone within tropospheric layers is attributed to aged TR air masses, i.e. deep stratospheric intrusions not returning to the ST and long-range transport of ozone related to anthropogenic emissions. Further investigation is needed to find out whether this feature is due to an enhanced photochemical production allowing ozone anomalies to stand out from the background longer or

to an increased lifetime of the layers in the FT due to less efficient mixing.

Acknowledgements

Data used in this publication include measurements gathered by the WOUDC and the NDSC databases. The MOZAIC program is acknowledged for granting access to the database; we thank Lufthansa, Air France, Austrian Airlines and Sabena, which have carried the MOZAIC systems free of charge since 1994. We wish to thank personnel at the stations of Hohenpeissenberg, Payerne, Legionowo, Lindenberg and Observatoire de Haute Provence for their collaboration and helpful advices. This work was funded by Total and Programme National de Chimie Atmosphérique of INSU.

References

- Ancellet, A., Beekmann, M., 1997. Evidence for changes in the ozone concentrations in the free troposphere over southern France from 1976 to 1995. *Atmospheric Environment* 31 (17), 2835–2851.
- Beekmann, M., Ancellet, G., Mégie, G., Smit, H.G.J., Fley, D., 1994. Intercomparison campaign of vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ECC and Brewer–Mast type and a ground based UV-differential absorption lidar. *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 259–288.
- Bethan, S., Vaughan, G., Reid, S.J., 1996. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 122 (532B), 929–944.
- Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York 654pp.
- Brewer, A.W., Milford, J.R., 1960. The Oxford–Kew ozone-sonde. *Proceeding of the Royal Society Series A* 256, 470–495.
- Browell, E.V., et al., 1996. Large-scale air mass characteristics observed over Western Pacific Ocean during summertime. *Journal of Geophysical Research* 101, 1691–1712.
- Browell, E.V., et al., 2001. Large-scale air mass characteristics observed over the remote tropical Pacific Ocean during March–April 1999: Results from PEM-Tropics B field experiment. *Journal of Geophysical Research* 106, 32,481–32,501.
- Chen, P., 1995. Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics. *Journal of Geophysical Research* 100 (D8), 16,661–16,674.
- Colette, A., Ancellet, G., Borch, F., 2005. Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I: study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories. *Atmospheric Environment*, submitted for publication.
- Cooper, O.R., et al., 2005. Direct transport of midlatitude stratospheric ozone into the lower troposphere and marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* Submitted for publication.
- Cotton, W.R., Alexander, G.D., Hertenstein, R., Walko, R.L., McAnelly, R.L., Nicholls, M., 1995. Cloud venting, a review and some new global annual estimates. *Earth-Science Reviews* 39 (3–4), 169–206.
- Donadille, J., Cammas, J.P., Mascart, P., Lambert, D., Gall, R., 2000. Fastex IOP18: a very deep tropopause fold. Part I: observations and synoptic description. *Quaternary Journal of the Royal Meteorological Society* 126, 1–20.
- Eckhardt, S., Stohl, A., Forster, C., James, P., 2003. Climatology of ascending airstreams and their relation to long-range transport of trace Substances in the atmosphere (CARLOTTA). AFO2000, *Atmosphärenforschungs Newsletter* 4, 3–6.
- Eckhardt, S., Stohl, A., Wernli, H., James, P., Forster, C., Spichtinger, N., 2004. A 15-year climatology of warm conveyor belts. *Journal of Climate* 17, 218–237.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: the Scientific basis*. In: Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguera, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A. (Eds.), *Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge 881pp.
- James, P., Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Seibert, P., Frank, A., 2003. A 15-year climatology of stratosphere/troposphere exchange with a Lagrangian particle dispersion model 2. Mean climate and seasonal variability. *Journal of Geophysical Research* 108 (D12).
- Komhyr, W.D., 1969. Electrochemical concentration cell for gas analysis. *Annalae Geophysicae* 25, 203–210.
- Liang, J., Horowitz, L.W., Jacob, D.J., Wang, Y., Fiore, A.M., Logan, J.A., Gardner, G.M., Munger, J.W., 1998. Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103 (D11), 13,435–13,450.
- Logan, J.A., et al., 1999. Trends in the vertical distribution of ozone: a comparison of two analyses of ozonesonde data. *Journal of Geophysical Research* 104 (D21), 26,373–26,400.
- Marengo, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., Cook, T., 1998. Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: the MOZAIC airborne program, an overview. *Journal of Geophysical Research* 103 (D19), 25,631–25,642.
- Methven, J., Evans, M., Simmonds, P., Spain, G., 2001. Estimating relationships between air mass origin and chemical composition. *Journal of Geophysical Research* 106 (D5), 5005–5020.
- Newell, R.E., Kelly, K.K., Liu, S.C., 1996. Vertical fine-scale atmospheric structure measured from NASA DC-8 during PEM-West A. *Journal of Geophysical Research* 101 (D1).
- Newell, R.E., Thouret, V., Cho, J.Y.N., Stoller, P., Marengo, A., Smit, H.G., 1999. Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere. *Nature* 398, 316–319.
- Postel, G.A., Hitchman, M.H., 1999. A climatology of Rossby wave breaking along the subtropical tropopause. *Journal of the Atmospheric Sciences* 56, 359–373.
- Price, J.D., Vaughan, G., 1992. Statistical studies of cut-off-low systems. *Annales Geophysicae* 10 (1–2), 96–102.

- Rao, T.N., Kirkwood, S., Arvelius, J., von der Gathen, P., Kivi, R., 2003. Climatology of UTLS ozone and the ratio of ozone and potential vorticity over northern Europe. *Journal of Geophysical Research* 108 (D22).
- Ravetta, F., Ancellet, G., 2000. Identification of dynamical processes at the tropopause during the decay of a cutoff low using high-resolution airborne lidar ozone measurements. *Monthly Weather Review* 128, 3252–3267.
- Scheel, H.E., et al., 1997. On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* 28 (1–3), 11–28.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1997. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York 1326pp.
- Shapiro, M.A., Hampel, T., Krueger, A.J., 1987. The Arctic tropopause fold. *Monthly Weather Review* 115, 444–454.
- Sprenger, M., Wernli, H., 2003. A northern hemispheric climatology of cross-tropopause exchange for the ERA15 time period (1979–1993). *Journal of Geophysical Research* 108 (D12).
- Stohl, A., 2001. A 1-year Lagrangian “climatology” of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere. *Journal of Geophysical Research* 106 (D7).
- Stoller, P., et al., 1999. Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A. *Journal of Geophysical Research* 104 (D5), 5745–5764.
- Thouret, V., Marenco, A., Logan, J.A., Nédélec, P., Grouhel, C., 1998. Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations. *Journal of Geophysical Research* 103 (D19), 25,695–25,720.
- Thouret, V., Cho, J.Y.N., Newell, R.E., Marenco, A., Smit, H.G.J., 2000. General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program. *Journal of Geophysical Research* 105 (D13), 17,379–17,392.
- Thouret, V., Cho, J.Y.N., Evans, M.J., Newell, R.E., Avery, M.A., Barrick, J.D.W., Sachse, G.W., Gregory, G.L., 2001. Tropospheric ozone layers observed during PEM-Tropics B. *Journal of Geophysical Research* 106, 32,527–32,538.
- Van Haver, P., De Muer, D., Beekmann, M., Mancier, C., 1996. Climatology of tropopause folds at midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 23 (9), 1033–1036.
- World Meteorological Organization, 1998. SPARC Report No. 1. Assessment of trends in the vertical distribution of ozone. Ozone research and monitoring project. Report No. 43, Geneva, 289pp.
- World Meteorological Organization, 2003. Scientific assessment of ozone depletion: 2002. Global ozone research and monitoring project. Report No. 47, Geneva, 498pp.
- Wu, Z., Newell, R.E., Zhu, Y., Anderson, B.E., Browell, E.V., Gregory, G.L., Sachse, G.W., Collins Jr., J.E., 1997. Atmospheric layers measured from the NASA DC-8 during PEM-West B and comparison with PEM-West A. *Journal of Geophysical Research* 102 (D23), 28,353–28,365.

Annexe F

Persistance des couches troposphériques

Colette, A., Ancellet, G.,

Service d'Aéronomie / Institut Pierre-Simon Laplace,

Centre National de la Recherche Scientifique

Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France.

Corresponding author :

Colette, A.

Fax : +33 1 44 27 37 76. e-mail: augustin@aero.jussieu.fr

Variability of the tropospheric mixing and of streamer formation and their impact on the persistence of observed ozone layers.

Abstract

The impact of the variability of the persistence of tropospheric layers on the distributions of observed ozone layers is quantified by means of Lagrangian modeling. More than 3000 ozone anomalies were detected above Europe in vertical profiles in 1997 and 1998. Backward Lagrangian particle dispersion computations allow the identification of the origins of the layers (BL for boundary layer or ST for stratosphere). Forward simulations are used to evaluate the growth rate of the plume in order to discuss the persistence of the layers. Stratospheric intrusions are most sensitive to the horizontal strain, especially in winter, and air masses coming from the planetary boundary layer are particularly exposed to the summertime convective activity. The respective role of the origin of the layers (BL or ST) and the seasonality is discussed, as well as the formation of streamers. These results underline the need to account for the variability of the tropospheric mixing when investigating the variability of transport processes through climatologies of tropospheric layers.

Index Terms: 0300 ATMOSPHERIC COMPOSITION AND STRUCTURE: 0365 Troposphere: composition and chemistry. 0300 ATMOSPHERIC COMPOSITION AND STRUCTURE: 0368 Troposphere: constituent transport and chemistry. 0300 ATMOSPHERIC COMPOSITION AND STRUCTURE: 0322 Constituent sources and sinks. 3300 ATMOSPHERIC PROCESSES: 3379 Turbulence (4490). 3300 ATMOSPHERIC PROCESSES: 3362 Stratosphere/troposphere interactions.

Introduction

Newell et al. [1999] showed the ubiquitous character of layers presenting an anomaly of ozone or water vapor content in the troposphere. Their chemical signature depends on the transport process that led to their formation [*Bethan et al.*, 1998, *Cooper et al.*, 2002]. Consequently, there is a relationship between the variability of observed layers and the occurrence of vertical transport processes. That is why several authors have conducted climatological analyses of the tropospheric ozone layering to assess the variability of transport processes from the boundary layer (BL) or from the stratosphere (ST) [*van Haver et al.*, 1996, *Stoller et al.*, 1999, *Thouret et al.*, 2000, or *Colette and Ancellet*, 2005]. But the variability of the persistence of the layers in the free troposphere may override the frequency of layer formation by transport processes. One shall thus question the representativity of observed tropospheric layers in the framework of vertical transport investigation. If embedded in a shearing flow, layers tend to produce smaller scale layers (or streamers). Then the frequency of transport processes deduced from observed layers may be overestimated. When the characteristic size of the layers becomes sufficiently small for the mixing to play a role, they eventually mix down with surrounding air. Then the frequency of transport processes may be underestimated.

Mixing timescales in the free troposphere based on experimental case studies are very variable in the literature [Bithell *et al.*, 1999, Esler *et al.*, 2003, Cooper *et al.*, 2004]. By extending the theory of fluid dynamics to tropospheric flows, Maryon and Buckland [1995], Cohen and Kreitzberg [1997] or Pudykiewicz and Koziol [1998] propose different scaling laws to model the tropospheric mixing. Their estimates differ, partly because they consider very distinct meteorological situations, which underlines the need to assess the tropospheric mixing on a climatological basis. At the global scale, Pierrehumbert and Yang [1993], Hubert *et al.* [2001] and Stohl [2001] showed that the tropospheric mixing presents a seasonal variability. The strength of the mixing may also vary depending on the different transport pathways, for example Stohl [2001] mentioned that warm conveyor belts are dispersed more efficiently in the troposphere than dry intrusions. Consequently, since one of the purposes of the climatologies of tropospheric ozone layers is to assess the variability of transport processes, any bias due to the variability of the persistence of the layers, must be established. The main objective of this letter is to document further the seasonal variability of the mixing and of streamer formation as well as their sensitivity to the origin of the layers. The specificity of this study is to focus on layers observed in tropospheric ozone soundings. The outcome is thus an improved understanding of the respective impact on the observed distributions of ozone layers of transport processes on one hand, and of the tropospheric mixing and the streamer formation on the other hand.

Database of ozone layers

The measurements used in the present study include ozone profiles gathered by the World Ozone and Ultraviolet Data Center (www.woudc.org) between December 1996 and February 1999 for 7 European stations: De Bilt (Netherlands), Hohenpeissenberg (Germany), Legionowo (Poland), Lindenberg (Germany), Observatoire de Haute Provence (France), Payerne (Switzerland), and Uccle (Belgium). In addition, vertical soundings are reconstructed for the same period from takeoff and landing phases of MOZAIC flights (Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In-Service Aircraft, [Marenco *et al.*, 1998]) above Brussels (Belgium), Frankfurt (Germany), Paris (France) and Vienna (Austria) [Thouret *et al.*, 1998]. The selected time period allows investigation of at least two years for each season and it corresponds to one of the highest rate of ozone profiling in the past 20 years.

In these profiles, the methodology of Colette *et al.* [2005] is used to define tropospheric layers as air masses with anomalous ozone concentrations compared to the background. This background corresponds to a linear regression the profile itself, but if the variability of the local profile is too high, a seasonal mean profile is used instead. Positive and negative ozone anomalies are defined as layers where ozone concentrations differ from the background by 10ppbv if the seasonal mean is used, or 7.5ppbv for the linear regression. During this time period, more than 4600 ozone layers were identified.

Backward and forward particle dispersion simulations

The origin and the fate of observed ozone layers is diagnosed using the Lagrangian Particle Dispersion Model (LPDM) FLEXPART 5.1 [Stohl *et al.*, 2005]. The model is driven by 6-hourly ECMWF ERA40 reanalyses (T106L60) interleaved with operational forecasts every 3 hours [ECMWF, 1995]. For each layer detected, the simulation is initialized with 1000 air parcels randomly distributed in a volume corresponding to the depth of the layer and covering an horizontal box of 0.5x0.5 degrees. Particles are released during 30 minutes. Dispersion of air parcels accounts for sub-grid scale processes such as turbulent dispersion and convection.

The fate of tropospheric layers is inferred from the dispersion of air parcels belonging to the layers when going forward in time during the first 10 days. The dispersion is quantified using the root mean square distances (RMSD) to the center of the plume in the horizontal and in the vertical. *Huber et al.* [2001] review previous work on the possible scaling laws for the atmospheric mixing. They report and discuss temporal evolutions of RMSD following exponential or power laws characterized by the frequency α or the coefficient γ :

$$RMSD(t) \propto \exp(\alpha t) \quad (1)$$

or

$$RMSD(t) \propto t^\gamma \quad (2)$$

To investigate the seasonal variability of the mixing and its sensitivity to the type of layers, we define a proxy for the quantification of the mixing. Depending on the temporal evolution of the RMSD when going forward in time, we will either use an indication of the exponential growth of the layers (namely the Lyapunov exponent):

$$L(t) = \frac{1}{t} \log \frac{RMSD(t)}{RMSD(t_0)} \quad (3)$$

or an estimate of the power law:

$$P(t) = \frac{1}{\log(t)} \log \frac{RMSD(t)}{RMSD(t_0)} \quad (4)$$

Our aim is not to propose a general scaling law for the quantification of the tropospheric mixing but rather to focus on its variability. Therefore, our results are not sensitive to the overestimation of the tropospheric mixing reported by [*Stohl et al.*, 2004] when using meteorological reanalyses in the framework of Lagrangian investigation of the tropospheric mixing.

Five days backward LPDM simulations are used to identify the origins of the layers. Our goal is to document the fate of coherent layers; their observed consistency in terms of ozone is a signature of one specific recent transport process. The dispersion of air parcels belonging to such layers should thus remain limited when going back in time. To improve the quality of the dataset, we choose to discard any backplume presenting a large dispersion. Namely, the backward RMSD in the horizontal and in the vertical should not exceed the average RMSD for all the backplumes plus one standard deviation.

The stratospheric or boundary layer origin of the layers can be identified by monitoring the proportion of air parcels with potential vorticity higher than 2PVU or within the boundary layer (defined with a Richardson number). For each backplume, as soon as 15% of the air parcels are found within one of the reservoirs, the layer is labeled as ST or BL. The choice of 5-days long simulations, and the 15% threshold are discussed in [*Colette et al.* [2005]]. Briefly, the argumentation relies on the fact that we are focusing on coherent air masses as identified through observed ozone profiles. Vertical transport signatures may be detected beyond 5 days of simulation but, in this case, the consistency of the air mass is degraded as streamer formation and/or mixing already took place [*Methven et al.*, 2003]. In addition, the layers we consider present an ozone anomaly; consequently they are associated to one specific transport process. That is why, once 15% of air parcels are found in one of the reservoirs, this proportion tends to increase when going further back in time.

If none of the ST or BL signatures are observed, the layer is labeled as ‘aged tropospheric’ (TR). In few cases (less than 2% of the layers), both ST and BL conditions are satisfied which is probably a flaw either in the layer detection algorithm, or in the LPDM initialization, or in the meteorological reanalyses. Such events are discarded in the following. We also found less than 3% of the layers labeled as coming from the stratosphere by FLEXPART but depleted in

ozone. Even if, as expected, such layers are far less numerous than ozone-rich ST layers, one shall question their signification. They are observed in regions of important ozone gradients. Consequently, their low ozone content suggests that they are related to the embedment of ozone-poor air masses in stratospheric intrusions, a process which is not well resolved in global reanalyses. Such layers are discarded too in the following. With this procedure, we selected about 3300 layers with a robust assessment of their origin. The number of positive and negative anomalies coming from each reservoir for each season is given on Table 1.

Results

Seasonal variability

Temporal evolutions of the average plume dispersion are given on Figure 1 as the ratio of the instantaneous RMSD to an initial length scale of the plume (i.e. $\exp(tL(t))$ in (3)). Although LPDM simulations run for 10 days, we consider that the layers are dissipated when their horizontal and vertical extension has been multiplied by a factor 10 and 3, respectively (i.e. after about 40 hours). On Figures 1a and 1b, we display the average growth of the layers for each season for this 40-hours time period. Above Europe, horizontal stretching is found to be slightly more efficient in winter. This feature is probably related to the faster Westerlies above the Atlantic Ocean induced by the stronger latitudinal thermal gradient. On the contrary, we obtain a summer maximum for the vertical mixing, following the seasonal cycle of the convective activity in the free troposphere. The growth rate of the plumes presents a 24-hour period in summer which suggests that the dominant dynamical process is thermally driven. This diurnal cycle is not filtered out in the averaging process because most of the soundings are conducted at the same time (1200 UTC).

Sensitivity to the origin of the air mass

On Figures 1c and 1d, we display the same quantities averaged for the layers of ST, BL and TR origin. BL layers are found to be more sensitive to the vertical mixing. First, because BL air masses are transported toward the FT through dynamical processes that are themselves vertically unstable (frontal uplifting, convection, and local circulations). Second, BL air masses are usually wetter and less thermally stable than ST layers; consequently they may be conditionally unstable.

According to figure 1c, ST layers are efficiently mixed by the horizontal strain. First because most of these layers are observed in the upper troposphere [*Colette and Ancellet, 2005*], where the zonal winds are faster. Second because ST layers are created in the free troposphere through dry intrusions associated to mid-latitude low-pressure systems. Consequently, they are systematically observed in the vicinity of active frontal systems where the horizontal strain is indeed very strong.

Respective impact of the origin and the seasonality

At this stage, one shall wonder which of the two factors discussed above induces the larger variability on the tropospheric mixing. To address this issue, we performed a two-way analysis of the variance with unequal cell numbers (ANOVA), [*Kleinbaum et al., 1988*]. The two factors are the season and the origin of the layers. According to Figure 1a and 1c, the horizontal RMSD follows an exponential growth; Lyapunov exponents (L) are thus an appropriate proxy for the dispersion of the plume. Since the horizontal extension of ST layers is multiplied by a factor 10 within 1 day (Figure 1c), the proxy we used in the following analysis is the average L for the first 24 hours (given on Table 2). As far as horizontal dispersion is concerned, the interaction between the “origin” and “season” factors can, be neglected (its probability to exceed a critical Fischer number is 0.03). We found that for both

factors, the sum of squares in the ANOVA exceed the critical Fischer numbers. We can thus conclude to the significant role of both factors. However, the SS for the “origin” factor is 8 times larger than for the “season”. At first order, the horizontal strain is constrained by the wind shear in the vicinity of frontal systems which is enhanced in the UT. The predominance of the “origin” factor is thus explained by the fact that the large majority of ST layers are observed in such regions, whereas only a fraction of BL layers are transported to the UT and/or associated to frontal uplifts.

To assess the sensitivity of the vertical mixing, we must account for the fact that the vertical growth of the plume is not exponential. That is why we will rather use a polynomial law (i.e. the average P in (4)) for the first 24 hours (Table 2). Using the same statistical method, we found that the probability of interactions between the “season” and “origin” factors became as high as 0.3. This interaction is induced by the seasonal dependence of intrinsic properties of the layers (such as their water content for BL layers) which is more likely to play a role on their vertical dispersion than on their horizontal stretching. Accounting for this interaction, we found that the sum of squares for the “origin” and “season” factors exceed the critical Fischer numbers and that they are of the same order. Consequently, both factors play a similar and non-negligible role on the variability of vertical mixing rates. The fact that the contribution of the “season” factor is stronger in the vertical than in the horizontal is attributed to the pronounced seasonal cycle of the convective activity.

Streamer formation

In investigations based on climatologies of tropospheric ozone layers, the frequency of vertical transport processes is underestimated during seasons - or for transport pathways - for which the mixing is enhanced. But before being mixed with surrounding air, tropospheric layers created by a given transport pathway can be split into several smaller-scale layer under the action of the horizontal strain [e.g. *Methven and Hoskins, 1998*]. In that case, the frequency of vertical transport processes deducted from layer climatologies may be overestimated. In the FLEXPART model, at every timestep, neighboring air parcels (according to their geographical position) are clustered in 5 groups [*Stohl et al., 2002*]. The formation of streamers can be diagnosed by focusing on the value of the RMSD within such clusters of air masses: small values correspond to coherent streamers even if the dispersion of the whole plume (diagnosed by the global RMSD) is large.

Compared to the whole plume, average horizontal Lyapunov exponents for the first 24 hours are about 7% smaller within the clusters for BL and TR air masses. But for ST layers, this relative value of the Lyapunov exponent reaches 13%, which shows that the formation of streamers plays a more important role for ST layers than for BL and TR air masses. Regarding seasonal variability, the seasonal cycle of the streamer formation presents a winter maximum (Lyapunov exponents 12% smaller than for the whole plume) and a summer minimum (5%).

In the previous section, we showed that the horizontal mixing is most efficient in winter and for ST layer. The assessment of streamer formation shows that, in winter and for ST layers, this enhanced mixing is reduced by the formation of smaller-scale layers. However, the variability of within-cluster RMSD follows that of the RMSD of the whole plume, which shows that the impact of streamer formation is not strong enough to override the variability of the tropospheric mixing.

Conclusion

To assess the impact of the variability of the tropospheric mixing on observed ozone layers climatologies, LPDM simulations were performed for a period of two years. Backward simulations are used to infer the origin of observed layers and forward simulations allow to diagnose their fate.

Both the origin and the season have an impact on the lifetime of the layers. We found that horizontal and vertical mixing predominate in winter and summer respectively, in relation with stronger wintertime Westerlies and enhanced summertime convection. Ozone layers related to stratospheric intrusions are more exposed to horizontal strain than those coming for the boundary layer which are most sensitive to the vertical mixing. A two-way ANOVA showed that horizontal mixing is slightly more sensitive to the type of layer. Before being mixed down with surrounding air, the horizontal strain shall split tropospheric layers into streamers. This feature is especially pronounced for ST layers and in winter, even though it does not override the influence of the horizontal mixing.

These results confirm the hypotheses by *van Haver et al.* [1996], *Thouret et al.* [2000] or *Colette and Ancellet* [2005] who stated that the variability of the tropospheric mixing may play a significant role on the distribution of layers in the troposphere. This feature should be kept in mind when assessing the representativity of tropospheric layers in the framework of transport processes analyses. Noting for example that, in the free troposphere, stratospheric intrusions are subject to a horizontal mixing as much as 70% larger in winter than boundary layer air masses in spring.

Acknowledgements:

The WOUDC and MOZAIC programs are acknowledged for granting access to the databases. We thank Lufthansa, Air France, Austrian Airlines and Sabena which have carried the MOZAIC systems free of charge since 1994. A. Stohl provided helpful advices regarding the FLEXPART model. This work was founded partly Total (C. Puel and O. Duclaux) and the Programme National de Chimie Atmosphérique of INSU.

References

- Bethan, S., G. Vaughan, C., Gerbig, A., Volz-Thomas, H. Richer, and D.A. Tiddeman (1998), Chemical air mass differences near fronts, *J. Geophys. Res.*, 103(D11), 13,413-13,434
- Bithell, M., G. Vaughan, and L.J. Gray (2000), Persistence of stratospheric ozone layers in the troposphere, *Atmos. Env.*, 34(16), 2,563-2,570.
- Cohen, R.A., and C.W. Kreitzberg (1997), Airstream Boundaries in Numerical Weather Simulations, *Mon. Wea. Rev.*, 125, 168-183.
- Colette, A., and G. Ancellet (2005), Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part II: Climatological analysis of the past 30 years, *Atmos. Env.*, 39(29), 5,423-5,435.
- Colette, A., G. Ancellet, and F. Borchi (2005), Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I: Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories, *Atmos. Env.*, 39(29), 5,409-5,422.
- Cooper, O.R., J.L. Moody, D.D. Parrish, M. Trainer, T.B. Ryerson, J.S. Holloway, G. Hubler, F.C. Fehsenfel, and M.J. Evans (2002), Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean: A conceptual model, *J. Geophys. Res.*, 107(D7), doi:10.1029/2001JD000901.
- Cooper O., et al. (2004), On the life cycle of a stratospheric intrusion and its dispersion into polluted warm conveyor belts, *J. Geophys. Res.*, 109(23), doi:10.1029/2003JD004006.
- ECMWF (1995), User Guide to ECMWF Products 2.1, *Meteorological Bulletin*, M3.2, ECMWF, Reading, UK, 49pp.
- Esler J. G., P. H. Haynes, K. S. Law, H. Barjat, K. Dewey, J. Kent, S. Schmitgen, and N. Brough (2003), Transport and mixing between airmasses in cold frontal regions during Dynamics and Chemistry of Frontal Zones (DCFZ), *J. Geophys. Res.*, 108(D4), doi:10.1029/2001JD001494.

- Huber, M., J.C. McWilliams, and M.A. Ghil (2001), Climatology of Turbulent Dispersion in the Troposphere, *J. Atmos. Sci.*, 58, 2,377-2,394.
- Kleinbaum, D.G., L.L. Kupert, and K.E. Muller (1988), Applied regression analysis and other multivariable methods, Duxbury press, 718pp.
- Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., and Cook, T. (1998), Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, An overview, *J. Geophys. Res.*, 103(D19), 25,631-25,642.
- Maryon, R.H., and A.T. Buckland (1995), Tropospheric dispersion: the first ten days after a puff release, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 121(528B), 1,799-1,833.
- Methven, J., S.R. Arnold, F.M. O'Connor, H. Barjat, K. Dewey, J. Kent, and N. Brough (2003), Estimating photochemically produced ozone throughout a domain using flight data and a Lagrangian model, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), doi:10.1029/2002JD002955.
- Methven, J., and B. Hoskins (1998), Spirals in Potential Vorticity. Part I: Measures of Structure, *J. Atmos. Sci.*, 55, 2,053-2,066.
- Newell R.E., V. Thouret, J.Y.N. Cho, P. Stoller, A. Marenco, and H.G. Smit (1999), Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere, *Nature*, 398, 316-319.
- Pierrehumbert, R.T., and H. Yang (1993), Global Chaotic Mixing on Isentropic Surfaces, *J. Atmos. Sci.*, 50, 2,462-2,480.
- Pudykiewicz, J.A., and A.S. Koziol (1998), An application of the theory of kinematics of mixing to the study of tropospheric dispersion, *Atmos. Env.*, 32(24), 4,227- 4,244.
- Stohl, A. (2001), A 1-year Lagrangian "climatology" of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 106(D7), 7,263-7,280.
- Stohl, A., O.R. Cooper, and P. James (2004), A Cautionary Note on the Use of Meteorological Analysis Fields for Quantifying Atmospheric Mixing, *J. Atmos. Sci.*, 61, 1,446-1,453.
- Stohl, A., S. Eckhardt, C. Forster, P. James, N. Spichtinger, and P. Seibert (2002), A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements, *Atmos. Env.*, 36(29), 4,635-4,648.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa, (2005), Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2,461-2,474.
- Stoller, P., J. Y. N. Cho, R.E. Newell, V. Thouret, Y. Zhu, M.A. Carroll, G.M. Albercook, B.E. Anderson, J.D.W. Barrick, E.V. Browell, G.L. Gregory, G.W. Sachse, S. Vay, J.D. Bradshaw, and S. Sandholm (1999), Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5,745-5,764.
- Thouret, V., A. Marenco, J.A. Logan, P. Nédélec, and C. Grouhel (1998), Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *J. Geophys. Res.*, 103(D19), 25,695-25,720.
- Thouret, V., J.Y.N. Cho, R.E. Newell, A. Marenco, and H.G.J. Smit (2000), General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program, *J. Geophys. Res.*, 105(D13), 17,379-17,392.
- van Haver, P., D. De Muer, M. Beekmann, and C. Mancier (1996), Climatology of tropopause folds at midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 23(9), 1,033-1,036.

Table 1

Number of ozone-rich and ozone-poor layers coming from each reservoir (BL, ST, TR or both ST and BL), for each season in 1997-1998. Layers selected for the present analysis are highlighted in bold.

Positive ozone anomalies				
	BL	ST	TR	STBL
DJF	85	64	148	20
MMA	132	46	288	3
JJA	143	36	513	6
SON	66	45	266	9
Total	426	191	1215	38

Negative ozone anomalies				
	BL	ST	TR	STBL
DJF	78	22	113	13
MMA	118	26	283	3
JJA	154	28	485	2
SON	83	23	190	6
Total	433	99	1071	24

Table 2

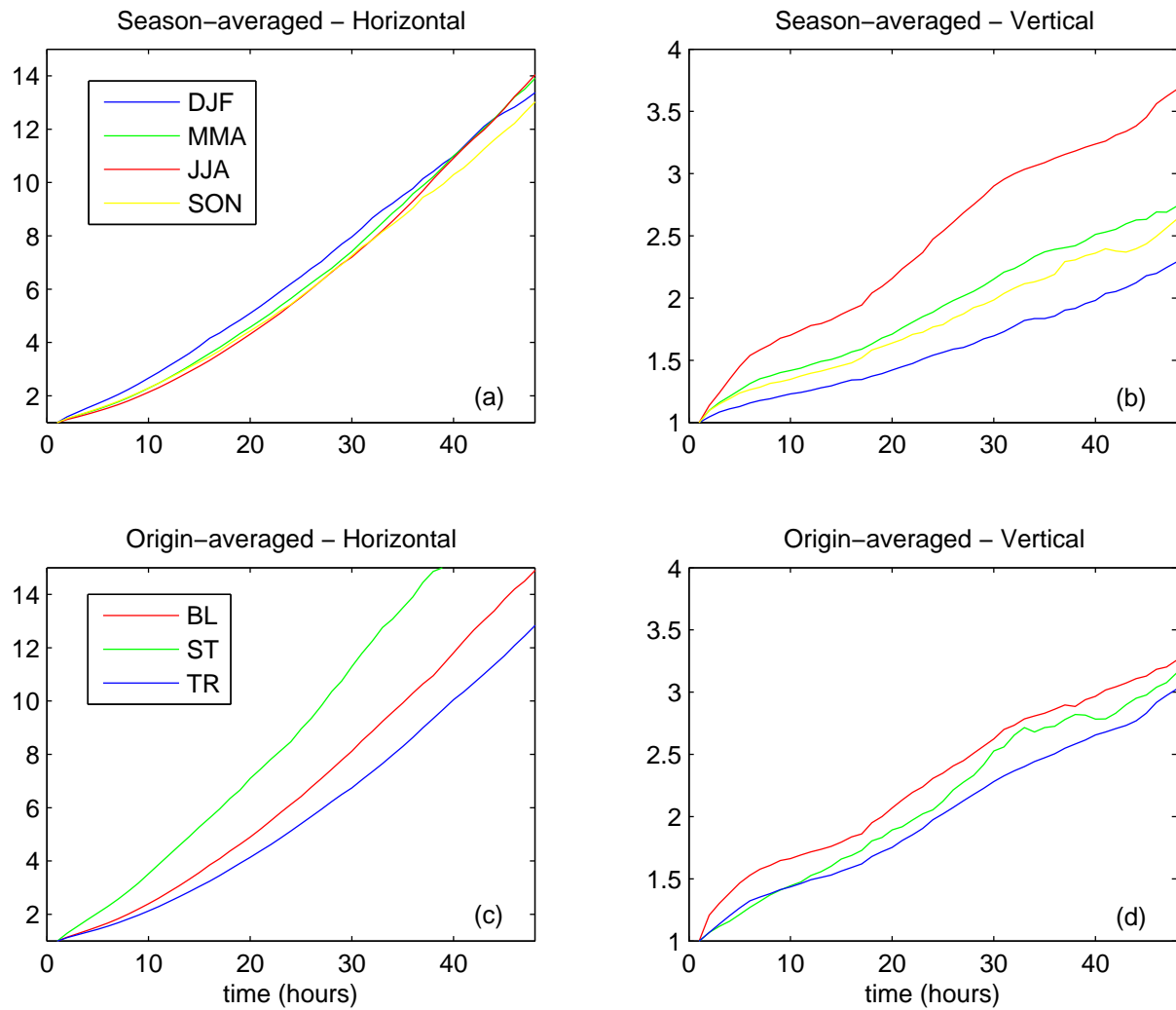
Average mixing rate of tropospheric layers depending on their origin (ST, BL or TR) and on the season. Horizontal mixing is given by the average Lyapunov exponent (L in (3)) for the first 24 hours of the plume dispersion. Vertical mixing is based on the average of fit of the power law (P in (4)).

Average L (Horizontal)				
	BL	ST	TR	Avg.
DJF	1.95	2.86	1.78	2.20
MMA	1.70	2.41	1.62	1.91
JJA	1.82	2.26	1.51	1.86
SON	1.78	2.47	1.58	1.94
Avg.	1.81	2.50	1.62	1.98

Average P (Vertical)				
	BL	ST	TR	Avg.
DJF	3.65	3.80	2.59	3.34
MMA	5.06	5.28	3.66	4.67
JJA	7.41	5.29	5.49	6.06
SON	5.32	4.48	3.46	4.42
Avg.	5.36	4.71	3.80	4.62

Figure 1

Temporal evolution of the horizontal (left) and vertical (right) RMSD of the plume normalized by the initial RMSD and averaged for all the layers depending on the season (top) and on their origin (bottom).



Bibliographie

- Ahrens, C., *Meteorology today*, Brooks and Cole, Pacific Grove, USA, 1999.
- Ancellet, G. et F. Ravetta, A compact airborne lidar for tropospheric ozone (ALTO) : description and field measurements, *Appl. Opt.*, 37, 5509–5521, 1998.
- Ancellet, G. et F. Ravetta, Analysis and validation of O₃ variability observed by lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign, *Atmos. Res.*, 74, 435–459, 2005a.
- Ancellet, G. et F. Ravetta, Le système chimique troposphérique, dans *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, rédacteurs R. Delmas, G. Megie, et V. Peuch, pages 232–283, Belin, Paris, 2005b.
- Ancellet, G., M. Beekmann, et A. Papayannis, Impact of a cut-off low development on downward transport of ozone in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 99, 3451–3468, 1994.
- Ancellet, G., F. Ravetta, et A. Colette, Impact of long range transport on tropospheric ozone budget in the Western Mediterranean region during the ITOP experiment, dans *2nd General Assembly of the European Geophysical Union*, 2005.
- Appenzeller, C., J. R. Holton, et K. H. Rosenlof, Seasonal variation of mass transport across the tropopause, *J. Geophys. Res.*, 101, 15,071–15,078, 1996.
- Auvray, M. et I. Bey, Long-range transport to Europe : Seasonal variations and implications for the European ozone budget, *J. Geophys. Res.*, 110, doi :10.1029/2004JD005,503, 2005.
- Baird, C., *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and co., New York, USA, 1998.
- Bastin, S. et P. Drobinski, Sea breeze induced mass transport over complex terrain in southeastern France : A case study, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, in press, 2005.
- Bastin, S., P. Drobinski, A. Dabas, P. Delville, O. Reitebuch, et C. Werner, Impact of the Rhône and Durance valleys on sea-breeze circulation in the Marseille area, *Atmos. Res.*, 74, 303–328, 2005a.
- Bastin, S., P. Drobinski, V. Guénard, J. Caccia, B. Campistron, A. Dabas, P. Delville, O. Reitebuch, et C. Werner, On the interaction of the sea breeze and a summer Mistral event at the exit of the Rhone Valley, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, in press, 2005b.
- Bechtold, P., J. Kain, E. Bazile, P. Mascart, et E. Richard, A mass flux convection scheme for regional and global models, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 127, 869–886, 2001.

- Beekmann, M., G. Ancellet, G. Megie, H. Smit, et D. Kley, Intercomparison campaign for vertical ozone profiling in the troposphere at the Observatoire de Haute Provence, 1989 : electrochemical sondes of ECC and Brewer-Mast type and a ground-based UV-DIAL lidar, *J. Atmos. Chem.*, 19, 259–288, 1994.
- Bekki, S. et F. Lefèvre, Le système chimique stratosphérique, dans *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, rédacteurs R. Delmas, G. Megie, et V. Peuch, pages 194–231, Belin, Paris, 2005.
- Berkowitz, C., P. Daum, C. Spicer, et K. Busness, Synoptic patterns associated with the flux of excess ozone to the western North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 101(D22), 28,923–28,934, 1996.
- Bernsten, T., I. Isaksen, G. Myhre, J. Fuglestvedt, F. Stordal, T. Larsen, R. Freckleton, et K. Shine, Effects of anthropogenic emissions on tropospheric ozone and its radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 102, 28,101–28,126, 1997.
- Bethan, S., G. Vaughan, et S. Reid, A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 122, 929–944, 1996.
- Bethan, S., G. Vaughan, C. Gerbig, A. Volz-Thomas, H. Richer, et D. Tiddeman, Chemical air mass differences near fronts, *J. Geophys. Res.*, 103, 13,413–13,434, 1998.
- Bevington, P. et D. Robinson, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, McGraw-Hill Book Co., New York, USA, 1992.
- Bey, I., B. Aumont, et G. Toupance, A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere : 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry, *J. Geophys. Res.*, 106(D9), 9959–9990, 2001.
- Bischoff-Gauß, I., N. Kalthoff, et F. Fiedler, The Impact of Secondary Flow Systems on Air Pollution in the Area of São Paulo, *J. Appl. Met.*, 37, 269–287, 1998.
- Bithell, M., G. Vaughan, et L. Gray, Persistence of stratospheric ozone layers in the troposphere, *Atmos. Environ.*, 34, 2563–2570, 2000.
- Bjerknes, J. et E. Palmén, Investigations of selected european cyclones by means of serial ascents, *Geophys. Publ.*, 12, 1–62, 1937.
- Bougeault, P. et P. Lacarrère, Parametrization of orography induce turbulence in a mesobeta-scale model, *Mon. Wea. Rev.*, 117, 1872–1890, 1989.
- Brasseur, G. et S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1984.
- Brasseur, G., J. Orlando, et G. Tyndall, *Atmospheric chemistry and global change*, Oxford University Press, New York, USA, 1999.
- Brewer, A. et J. Milford, The Oxford-Kew ozonesonde, dans *Proceeding of the Royal Society serie A*, 256, 470-495, tome 256, pages 470–495, 1960.
- Browell, E., Tropopause fold structure determined from airborne lidar and in situ measurements, *J. Geophys. Res.*, 92, 2112, 1987.

- Browell, E., A. Carter, S. Shipley, R. Allen, C. Butler, M. Mayo, J. Siviter, Jr., et W. Hall, NASA multipurpose airborne DIAL system and measurements of ozone and aerosol profiles, *Appl. Opt.*, 22, 522–534, 1983.
- Browell, E., M. Fenn, C. Butler, W. Grant, J. Merrill, R. Newell, J. Bradshaw, S. Sandholm, B. Anderson, A. Randy, A. Bachmeier, D. Blake, D. Davis, G. Gregory, B. Heikes, Y. Kondo, S. Liu, F. Rowland, G. Sachse, H. Singh, R. Talbot, et D. Thornton, Large-scale air mass characteristics observed over Western Pacific during summertime, *J. Geophys. Res.*, 101, 1691–1712, 1996.
- Browell, E., M. Fenn, C. Butler, W. Grant, S. Ismail, R. Ferrare, S. Kooi, V. Brackett, M. Clayton, M. Avery, J. Barrick, H. Fuelberg, J. Maloney, R. Newell, Y. Zhu, M. Mahoney, B. Anderson, D. Blake, W. Brune, B. Heikes, G. Sachse, H. Singh, et R. Talbot, Large-scale air mass characteristics observed over the remote tropical Pacific Ocean during March–April 1999 : results from PEM-Tropics B field experiment, *J. Geophys. Res.*, 106, 32,481–32,501, 2001.
- Caccia, J., V. Guénard, B. Bénéch, B. Campistron, et P. Drobinski, Vertical velocity and turbulence aspects during Mistral events as observed by UHF wind profilers, *Ann. Geophys.*, 22, 3,297–3,936, 2004.
- Cacoullos, T., *Discriminant analysis and Applications*, Academic Press, New York, USA, 1973.
- Carlson, T., *Mid-Latitude weather systems*, Routledge, Cambridge, UK, 1994.
- Chen, P., Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics, *J. Geophys. Res.*, 100, 16,661–16,673, 1995.
- Ching, J., S. Shipley, et E. Browell, Evidence for cloud venting of mixed layer ozone and aerosols, *Atmos. Environ.*, 22, 225–242, 1988.
- Cho, J., R. Newell, E. Browell, W. Grant, C. Butler, et M. Fenn, Observation of pollution plume capping by a tropopause fold, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3243–3246, 2001.
- Chow, F., A. Weigel, R. Street, M. Rotach, et M. Xue, High-resolution large-eddy simulations of flow in a steep Alpine valley. Part I : Methodology, verification, and sensitivity experiments, *J. Appl. Met.*, page in press, 2005.
- Cohen, R. et C. Kreitzberg, Airstream Boundaries in Numerical Weather Simulations, *Mon. Wea. Rev.*, 125, 168–183, 1997.
- Coll, I., S. Pinceloup, P. E. Perros, G. Laverdet, et G. Bras, 3D analysis of high ozone production rates observed during the ESCOMPTE campaign, *Atmos. Res.*, 74, 477–505, 2005.
- Cooper, O., J. Moody, D. Parrish, M. Trainer, T. Ryerson, J. Holloway, G. Hübler, F. Fehsenfeld, S. Oltmans, et M. Evans, Trace gas signatures of the airstreams within North Atlantic cyclones : Case studies from the North Atlantic Regional Experiment (NARE'97) aircraft intensive,, *J. Geophys. Res.*, 106(D6), 5437–5456, 2001.

- Cooper, O., J. Moody, D. Parrish, M. Trainer, J. Holloway, G. Hübler, et F. Fehsenfeld, Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean : A seasonal comparison of O_3 and CO , *J. Geophys. Res.*, 107, 2002a.
- Cooper, O., J. Moody, D. Parrish, M. Trainer, T. Ryerson, J. Holloway, G. Hübler, F. Fehsenfeld, et M. Evans, Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean : A conceptual model, *J. Geophys. Res.*, 107(D7), doi :10.1029/2001JD000,901, 2002b.
- Cooper, O., C. Forster, D. Parrish, E. Dunlea, G. Hübler, F. Fehsenfeld, J. Holloway, S. Oltmans, B. Johnson, A. Wimmers, et L. Horowitz, On the life cycle of a stratospheric intrusion and its dispersion into polluted warm conveyor belts, *J. Geophys. Res.*, 109(D23), doi :10.1029/2003JD004,006, 2004.
- Cooper, O., A. Stohl, G. Hübler, D. D. Parrish, A. Tuck, G. Kiladis, S. Oltmans, B. J., Johnson, M. Shapiro, et A. Lefohn, Direct transport of polar stratospheric ozone into the lower troposphere and marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, page in press, 2005.
- Corsmeier, U., P. Fieldler, X. Kalthoff, C. Kottmeier, N. Steidl, et A. Wieser, The Ozone Budget of the Berlin Plume, dans *European Geophysical Society Congress*, 2000.
- Cotton, W., G. Alexander, R. Hertenstein, R. Walko, R. McAnelly, et M. Nicholls, Cloud venting – A review and some new global annual estimates, *Earth-Science Reviews*, 206(38), 169–206, 1995.
- Cousin, F., P. Tulet, et R. Rosset, Interaction between local and regional pollution during ESCOMPTE 2001 : impact on surface ozone concentrations (IOP2a and 2b), *Atmos. Res.*, 74, 117–137, 2005.
- Creilson, J. K., J. Fishman, et A. E. Wozniak, Intercontinental transport of tropospheric ozone : a study of its seasonal variability across the North Atlantic utilizing tropospheric ozone residuals and its relationship to the North Atlantic Oscillation, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2053–2066, 2003.
- Cros, B., P. Durand, H. Cachier, P. Drobinski, E. Frejafon, C. Kottmeier, P. Perros, V.-H. Peuch, J. Ponche, D. Robin, F. Saïd, G. Toupance, et H. Wortham, The ESCOMPTE program. An Overview, *Atmos. Res.*, 69, 241–279, 2004.
- Danielsen, E., The laminar structure of the atmosphere and its relation to the concept of a tropopause, *Archiv fuer Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie*, 11, 293–332, 1959.
- Danielsen, E. et V. Mohnen, Project Dustorm Report : Ozone transport, in situ measurement, and meteorological analysis of tropopause folding, *J. Geophys. Res.*, 82, 5867–5877, 1977.
- Dayan, U. et J. Koch, Ozone Concentration Profiles in the Los Angeles Basin-A Possible Similarity in the Build-up Mechanism of Inland Surface Ozone in Israel, *J. Appl. Met.*, 35, 1085–1090, 1996.
- de Forster, P. F. et K. P. Shine, Radiative forcing and temperature trends from stratospheric ozone changes, *J. Geophys. Res.*, 102, 10,841–10,856, doi :10.1029/96JD03,510, 1997.

- Dommen, J., A. Prévôt, S. Henne, S. Nyeki, E. Weingartner, et U. Baltensperger, Mountain Venting : A Potentially Important Process for the Ozone Budget of the Lower Free Troposphere, Rapport technique, EXPORT-E2, 2003.
- Doran, J., J. Fast, et J. Horel, The VTMX 2000 Campaign, *Bull. Amer. Met. Soc.*, 83, 537–551, 2002.
- Dudhia, J., A nonhydrostatic version of the Penn State-NCAR mesoscale model : validation tests and simulation of an atlantic cyclone and cold front, *Mon. Wea. Rev.*, 121, 1493, 1993.
- Dufour, A., M. Amodei, G. Ancellet, et V.-H. Peuch, Observed and modelled "chemical weather" during ESCOMPTE, *Atmos. Res.*, 74, 191–189, 2005.
- Duncan, B. et I. Bey, A modeling study of the export pathways of pollution from Europe : Seasonal and interannual variations (1987-1997), *J. Geophys. Res.*, 109(D8), doi :10.1029/2003JD004,079, 2004.
- Eckhardt, S., A. Stohl, S. Beirle, N. Spichtinger, P. James, C. Forster, C. Junker, T. Wagner, U. Platt, et S. G. Jennings, The North Atlantic Oscillation controls air pollution transport to the rctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1769–1778, 2003.
- Eckhardt, S., A. Stohl, H. Wernli, P. James, C. Forster, et N. Spichtinger, A 15-year climatology of warm conveyor belts, *J. Atmos. Chem.*, 17, 218–237, 2004.
- ECMWF, User Guide to ECMWF Products 2.1, Rapport technique, ECMWF, Meteorological Bulletin M3.2, Reading, UK, 1995.
- Emanuel, K. et M. Zivkovic-Rothman, Development and Evaluation of a Convection Scheme for Use in Climate Models, *J. Atmos. Sci.*, 56, 1766–1782, 1999.
- Evans, M., D. Shallcross, K. Law, J. Wild, P. Simmonds, T. Spain, P. Berrisford, J. Methven, A. Lewis, J. McQuaid, M. Pillinge, B. Bandyf, S. Penkettf, et J. Pyle, Evaluation of a Lagrangian box model using field measurements from EASE (Eastern Atlantic Summer Experiment) 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 3843–3863, 2000.
- Fast, J. et S. Zhong, Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin, *J. Geophys. Res.*, 105(D15), 18,927–18,946, 1998.
- Fischer, H., M. de Reus, M. Traub, J. Williams, J. Lelieveld, J. de Gouw, C. Warneke, H. Schlager, A. Minikin, R. Scheele, et P. Siegmund, Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 739–745, 2003.
- Fishman, J., C. Watson, J. Larsen, et J. Logan, Distribution of tropospheric ozone determined from satellite data, *J. Geophys. Res.*, 95(D4), 3599–3617, 1990.
- Forster, C., O. Cooper, A. Stohl, S. Eckhardt, P. James, E. Dunlea, E. Nicks, J. Holloway, G. Hübler, D. Parrish, T. Ryerson, et M. Trainer, Lagrangian transport model forecasts and a transport climatology for the Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2002 (ITCT 2K2) measurement campaign, *J. Geophys. Res.*, 109, doi :10.1029/2003JD003,589, 2004.

- Gal-Chen, T. et R. Somerville, On the use of a coordinate transformation for the solution of the Navier-Stokes equations, *J. Comput. Phys.*, 17, 209–228, 1975.
- GENEMIS, Generation of European Emission Data for Episodes project, EUROTRAC annual report, Rapport technique, EUROTRAC international scientific secretariat, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1993.
- Gheusi, F. et J. Stein, Lagrangian description of airflows using Eulerian passive tracers, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 128, 337–360, 2002.
- Gheusi, F. et J. Stein, Lagrangian trajectory and air-mass tracking analyses with MesoNH by means of Eulerian passive tracers for MesoNH version 4.6.0., Rapport technique, CNRS, <http://www.aero.obs-mip.fr/mesonh/doc.html>, 2005.
- Good, P., C. Giannakopoulos, F. M. O'Connor, S. R. Arnold, M. de Reus, et H. Schlager, Constraining tropospheric mixing timescales using airborne observations and numerical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1023–1035, 2003.
- Goody, R., Principles of atmospheric physics and chemistry, Oxford University Press, 1995.
- Gordon, A., A review of hierarchical classification, *Journal of the Royal Statistical Society Series A*, 150(2), 119–137, 1987.
- Granier, C., Y. Balkanski, S. Bekki, I. Bey, W. Collins, F. Dentener, L. Ganzeveld, S. Houweling, J. Muller, J. Olivier, R. Sander, M. Sanderson, M. Schultz, J. Sciare, D. Stevenson, W. Sturges, et C. Zerefos, Impact of climate change on tropospheric ozone, dans *Ozone climate interactions*, Air pollution research report No 81, rédacteur A. Ghazi, pages 97–114, European commission, Brussels, 2003.
- Gregg, J., C. Jones, et T. Dawson, Urbanization effects on tree growth in the vicinity of New York City, *Nature*, 424, doi :10.1038/nature01728, 2003.
- Hanna, S., Applications in air pollution modeling, in : *Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modelling*, F.T.M. Nieuwstadt and H.D. van Dop, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1982.
- Hansen, J., M. Sato., et R. Ruedy, Radiative forcing and climate response, *J. Geophys. Res.*, 102, 6831–6864, 1997.
- Hasel, M., C. Kottmeier, U. Corsmeier, et A. Wieser, Airborne measurements of turbulent trace gas fluxes and analysis of eddy structure in the convective boundary layer over complex terrain, *Atmos. Res.*, 74, 381–402, 2005.
- Hauglustaine, D., Trace gas radiative forcings and related climate feedbacks : How do we reduce the uncertainties ?, *IGAC newsletter*, 26, 20–26, 2002.
- Hauglustaine, D., F. Hourdin, L. Jourdain, M.-A. Filiberti, S. Walters, J.-F. Lamarque, et E. Holland, Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, page doi 10.1029/2003JD003957, 2004.
- Henne, S., M. Furger, S. Nyeki, M. Steinbacher, B. Neininger, S. de Wekker, J. Dommen, N. Spichtinger, A. Stohl, et A. Prévôt, Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 497–509, 2004.

- Hidy, G., Ozone process insights from field experiments - part I : overview, *Atmos. Environ.*, 34, 2001–2022, 2000.
- Hoell, J., D. Davis, S. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R. McNeal, R. Bendura, et J. Drewry, Pacific Exploratory Mission-West (PEM-West A) : September - October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 1,641–1,654, 1996.
- Holton, J., An introduction to dynamic meteorology, Academic Press, San Diego, Ca, USA, 1992.
- Hough, A., Developement of a 2-dimensional global tropospheric model - model chemistry, *J. Geophys. Res.*, 96, 7325–7362, 1991.
- Hov, Ø. et F. Flatøy, Convective Redistribution of Ozone and Oxides of Nitrogen in the Troposphere over Europe in Summer and Fall, *J. Atmos. Chem.*, 28, 319–337, 1997.
- Huber, M., J. McWilliams, et M. Ghil, A Climatology of Turbulent Dispersion in the Troposphere, *J. Atmos. Sci.*, 58, 2377–2394, 2001.
- Huntrieser, H., J. Heland, H. Schlager, C. Forster, A. Stohl, H. Aufmhoff, F. Arnold, H. Scheel, M. Campana, S. Gilge, R. Eixmann, et O. Cooper, Intercontinental air pollution transport from North America to Europe : Experimental evidence from airborne measurements and surface observations, *J. Geophys. Res.*, 110, doi :10.1029/2004JD005,045, 2005.
- Hurrell, J., Y. Kushnir, M. Visbeck, et G. Ottersen, An Overview of the North Atlantic Oscillation. The north atlantic oscillation : climate significance and environmental impact, dans *The North Atlantic Oscillation : climatic significance and environmental impact*, rédacteurs J. Hurrell, Y. Kushnir, G. Ottersen, et M. Visbeck, pages 1–35, *Geophysical Monograph* 134, 2003.
- IPCC, Climate Change 2001 : the Scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- Jaffe, D., I. McKendry, T. Anderson, et H. Price, Six 'new' episodes of trans-Pacific transport of air pollutants, *Atmos. Environ.*, 37, 391–404, 2003.
- James, P., A. Stohl, C. Forster, S. Eckhardt, P. Seibert, et A. Frank, A 15-year climatology of stratosphere/troposphere exchange with a Lagrangian particle dispersion model 2. Mean climate and seasonal variability, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), doi :10.1029/2002JD002,639, 2003a.
- James, P., A. Stohl, C. Forster, S. Eckhardt, P. Seibert, et A. Frank, A 15-year climatology of stratosphere-troposphere exchange with a Lagrangian particle dispersion model : 1. Methodology and validation, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 8519, doi :10.1029/2002JD002,637, 2003b.
- Jolliffe, I., Principal Component Analysis, Springer, New-York, USA, 1986.
- Jonquière, I., A. Marengo, A. Maalej, et F. Rohrer, West Africa during the airborne Tropospheric Ozone campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *J. Geophys. Res.*, 103(D15), 19,059–19,074, 1998.

- Junkermann, W., The actinic UV-radiation budget during the ESCOMPTE campaign 2001 : results of airborne measurements with the microlight research aircraft D-MIFU, *Atmos. Res.*, 74, 461–475, 2005.
- Kain, J. et J. Fritsch, Convective parametrization for mesoscale models : the Kain–Fritsch system, *Meteor. Monographs*, 46, 165–170, 1993.
- Kalthoff, N., C. Kottmeier, J. Thürauf, U. Corsmeier, F. Saïd, E. Fréjafon, et P. Perros, Mesoscale circulation systems and ozone concentrations during ESCOMPTE : a case study from IOP 2b, *Atmos. Res.*, 74, 355–380, 2005.
- Kessler, E., On the Distribution and Continuity of Water Substance in Atmospheric Circulations, *Meteor. Monographs*, 46, 165–170, 1969.
- Kleinbaum, D., L. Kupert, et K. Muller, Applied regression analysis and other multivariable methods, Duxbury press, Belmont, USA, 1988.
- Kleinman, L., Ozone process insights from field experiments - part II : Observation-based analysis for ozone production, *Atmos. Environ.*, 34, 2023–2033, 2000.
- Klemm, O., I. Ziomas, D. Balis, P. Suppan, J. Slemr, R. Romero, et L. Vyras, A summer air-pollution study in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 32, 2071–2087, 1998.
- Komhyr, W., Electrochemical concentration cell for gas analysis, *Ann. Geophys.*, 25, 203–210, 1969.
- Konovalov, I., M. Beekmann, R. Vautard, J. Burrows, A. Richter, H. Nüß, et N. Elansky, Comparison and evaluation of modelled and GOME measurement derived tropospheric NO₂ columns over Western and Eastern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 169–190, 2005.
- Kossmann, M., U. Corsmeier, S. de Wekker, F. Fiedler, R. Voegtlin, N. Kalthoff, H. Guesten, et B. Neininger, Observations of handover processes between the atmospheric boundary layer and the free troposphere over mountainous terrain, *Contr. Atmos. Phys.*, 72, 329–350, 1999.
- Kowol-Santen, J. et G. Ancellet, Mesoscale analysis of transport across the subtropical tropopause, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3345–3348, 2000.
- Kowol-Santen, J., H. Elbern, et A. Ebel, Estimation of cross-tropopause air mass fluxes at middle latitudes : comparison of numerical methods and meteorological situations, *Mon. Wea. Rev.*, 128, 4045–4057, 2000.
- Kowol-Santen, J., M. Beekmann, S. Schmitgen, et K. Dewey, Tracer analysis of transport from the boundary layer to the free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2907–2910, 2001.
- Lafore, J., J. Stein, N. Asencio, P. Bougeault, V. Ducrocq, J. Duron, C. Fischer, P. Heireil, P. Mascart, J. P. Pinty, J. L. Redelsperger, E. Richard, et J. V.-G. de Arellano, The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part 1 : Adiabatic formulation and control simulations, *Ann. Geophys.*, 16, 90–109, 1998.
- Langford, A., C. Masters, M. Proffitt, E. Hsie, et A. Tuck, Ozone measurements in a tropopause fold associated with a cut-off low system, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2501–2504, 1996.

- Lattuati, M., Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : Modélisation lagrangienne et mesures en altitude, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1997.
- Lawrence, M., R., V. Kuhlmann, M. Salzmann, et P. Rasch, The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 30(18), 2003.
- Lebart, L., A. Morineau, et M. Piron, *Statistique exploratoire multidimensionnelle*, Dunod, Paris, France, 2000.
- Legras, B., B. Joseph, et F. Lefèvre, Vertical diffusivity in the lower stratosphere from Lagrangian back-trajectory reconstructions of ozone profiles, *J. Geophys. Res.*, 108(D18), 4562, doi :10.1029/2002JD003,045, 2003.
- Legras, B., I. Pisso, G. Berthet, et F. Lefèvre, Vertical diffusivity in the lower stratosphere from Lagrangian back-trajectory reconstructions of ozone profiles, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1605–1622, 2005.
- Lehning, M., H. Richner, G. L. Kok, et B. Neininger, Vertical exchange and regional budgets of air pollutants over densely populated areas, *Atmos. Res.*, 32, 1353–1363, 1998.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P. Crutzen, F. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Korrman, M. Lawrence, Z. Levin, K. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. Roelofs, H. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, et H. Ziereis, Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799 doi :10.1126/science.1075,457, 2002.
- Li, Q., D. Jacob, I. Bey, P. Palmer, B. Duncan, B. Field, R. Martin, A. Fiore, R. Yantosca, D. Parrish, P. Simmonds, et S. Oltmans, Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America, *J. Geophys. Res.*, 107(D13), doi :10.1029/2001JD001,422, 2002.
- Liang, J., L. Horowitz, D. Jacob, Y. Wang, A. Fiore, J. Logan, G. Gardner, et J. Munger, Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103(D11), doi :10.1029/97JD03,126, 1998.
- Logan, J., I. A. Megretskaja, A. J. Miller, G. C. Tiao, D. Choi, L. Zhang, R. S. Stolarski, G. J. Labow, S. M. Hollandsworth, G. E. Bodeker, H. Claude, D. D. Muer, J. B. Kerr, D. W. Tarasick, S. J. Oltmans, B. Johnson, F. Schmidlin, J. Staehelin, P. Viatte, et O. Uchino, Trends in the vertical distribution of ozone : A comparison of two analyses of ozonesonde data, *J. Geophys. Res.*, 104(D21), 26,373–26,400, 1999.
- Lu, R. et R. Turco, Air pollutant transport in a coastal environment - II. Three-dimensional simulations over Los Angeles Basin, *Atmos. Environ.*, 29, 1499–1518, 1995.
- MacQueen, J., Some methods for classification and analysis multivariate observations, *Proc. 5th Berkeley Symp. of Mathematical Statistics and Probability*, pages 281–297, 1967.

- Marenco, A., V. Thouret, P. Nedelec, H. Smit, M. Helten, D. Kley, F. Karcher, P. Simon, K. Law, J. Pyle, G. Poschmann, R. V. Wrede, C. Hume, et T. Cook, Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft : the MOZAIC airborne program, an overview, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,631–25,642, 1998.
- Marion, T., P. Perros, R. Losno, et R. Steiner, Ozone Production Efficiency in Savanna and Forested Areas during the EXPRESSO Experiment, *J. Atmos. Chem.*, 38, doi :10.1023/A :1026585603,100, 2001.
- Maryon, R. et A. Buckland, Tropospheric dispersion : the first ten days after a puff release, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 121, 1799–1833, 1995.
- McElroy, J. et T. Smith, Creation and fate of ozone layers aloft in southern California, *Atmos. Environ.*, 27, 1917–1929, 1993.
- McKendry, I. et J. Lundgren, Tropospheric layering of ozone in regions of urbanized complex and/or coastal terrain : a review, *Progress in Physical Geography*, 24, 329–354, 2000.
- Methven, J. et B. Hoskins, Spirals in Potential Vorticity. Part I : Measures of Structure, *J. Atmos. Sci.*, 55, 2053–2066, 1998.
- Methven, J., M. Evans, P. Simmonds, et G. Spain, Estimating relationships between air mass origin and chemical composition, *J. Geophys. Res.*, 106(D5), 10.1029/2000JD900,694, 2001.
- Methven, J., S. Arnold, F. O'Connor, H. Barjat, K. Dewey, J. Kent, et N. Brough, Estimating photochemically produced ozone throughout a domain using flight data and a Lagrangian model, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), doi 10.1029/2002JD002,955, 2003.
- Millán, M., R. Salvador, E. Mantilla, et G. Kallos, Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer : Results from European research projects, *J. Geophys. Res.*, 102(D7), 8811–8824, 1997.
- Morcrette, J., Radiation and cloud radiative properties in the European Center for Medium 25 range Weather Forecasts forecasting system, *J. Geophys. Res.*, 96, 9121–9132, 1991.
- Morineau, A. et T. Aluja-Banet, Analyse en composantes principales, CISIA CERESTA, Saint-Mandé, France, 1988.
- Newell, R., N. Newell, et C. Scott, Tropospheric rivers? A pilot study, *Geophys. Res. Lett.*, 19(24), 2401–2404, 1992.
- Newell, R., V. Thouret, J. Cho, P. Stoller, A. Marenco, et H. Smit, Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere, *Nature*, 398, 316–319 doi :10.1038/18,642, 1999.
- Newell, R. E., Z. X. Wu, Y. Zhu, W. Hu, E. V. Browell, G. L. Gregory, G. W. Sachse, J. E. C. Jr, K. K. Kelly, et S. C. Liu, Vertical fine-scale structure measured from NASA DC-8 during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101, 1943–1960, 1996.
- Noilhan, J. et S. Planton, A simple parametrization of land surface precessus for meteorological models, *Mon. Wea. Rev.*, 117, 536–549, 1989.

- Nédélec, P., J. Cammas, V. Thouret, G. Athier, J. Cousin, C. Legrand, C. Abonnel, F. Lecoœur, G. Cayez, et C. Marizy, An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft : technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1551–1564, 2003.
- Oke, T., The energetic basic of the urban heat island, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 108, 1–24, 1982.
- Olsen, M., A. Douglass, et M. Schoeberl, Estimating downward cross-tropopause ozone flux using column ozone and potential vorticity, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), doi:10.1029/2001JD002,041, 2002.
- Oltmans, S., H. Levy, J. Harris, J. Merrill, J. Moody, J. Lathrop, E. Cuevas, M. Trainer, M. O’Neill, J. Prospero, H. Voemel, et B. Johnson, Summer and spring ozone profiles over the North Atlantic from ozonesonde measurements, *J. Geophys. Res.*, 101(D22), 29,179–29,200, 1996.
- Papayannis, A., G. Ancellet, J. Conrad, C. Laqui, et J. Pelon, Active optoelectronic system for stabilizing pulsed lasers output energy at the 4th harmonic frequency, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 612–617, 1993.
- Parrish, D., J. Holloway, M. Trainer, P. Murphy, G. Forbes, et F. Fehsenfeld, Export of North American ozone pollution to the North Atlantic Ocean, *Science*, 259, 1436–1439, 1993.
- Parrish, D., J. Holloway, R. Jakoubek, M. Trainer, T. Ryerson, G. Hübler, F. Fehsenfeld, J. Moody, et O. Cooper, Mixing of anthropogenic pollution with stratospheric ozone : A case study from the North Atlantic wintertime troposphere, *J. Geophys. Res.*, 105(D19), 24,363–24,374, 2000.
- Pelon, J. et G. Mégie, Ozone monitoring in the troposphere and lower stratosphere : evaluation and operation of a ground-based lidar station, *J. Geophys. Res.*, 87, 4947–4955, 1982.
- Pickering, K., A. Thompson, H. Kim, A. DeCaria, L. Pfister, T. Kucsera, J. Witte, M. Avery, D. Blake, J. Crawford, B. Heikes, G. Sachse, S. Sandholm, et R. Talbot, Trace gas transport and scavenging in PEM-Tropics B South Pacific Convergence Zone convection, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 32,591–32,608, 2001.
- Pierrehumbert, R. et H. Yang, Global Chaotic Mixing on Isentropic Surfaces, *J. Atmos. Sci.*, 50, 2462–2480, 1993.
- Price, J. et G. Vaughan, Statistical studies of cut-off-low systems, *Ann. Geophys.*, 10, 96–102, 1992.
- Pudykiewicz, J. et A. Koziol, An application of the theory of kinematics of mixing to the study of tropospheric dispersion, *Atmos. Environ.*, 32, 4227–4244, 1998.
- Puygrenier, V., F. Lohou, B. Campistron, F. Saïd, G. Pigeon, B. Bénéch, et D. Serça, Investigation on the fine structure of sea-breeze during ESCOMPTE experiment, *Atmos. Res.*, 74, 329–353, 2005.

- Ramanathan, V., L. Callis, R. Cess, J. Hansen, et I. Isaksen, Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases., *Rev. Geophys.*, 25, 1441–1482, 1987.
- Ravetta, F. et G. Ancellet, Identification of dynamical processes at the tropopause during the decay of a cut-off low using high resolution airborne lidar ozone measurements., *Mon. Wea. Rev.*, 128, 3252–3267, 2000.
- Ravetta, F., G. Ancellet, J. Kowol-Santen, R. Wilson, et D. Nedeljkovic, Ozone, temperature and wind field measurements in a tropopause fold : comparison with a mesoscale model simulation, *Mon. Wea. Rev.*, pages 2641–2653, 1999.
- Ravetta, F., A. Kubicki, et G. Ancellet, Airborne observations and mesoscale simulation of ozone-rich layers within the mid-troposphere above Central Europe, dans *Transport and chemical transformation in the troposphere. Proceedings of the EUROTRAC-2 2002 symposium*, page pp, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- Real, E., K. Law, et co authors, Processes influencing ozone levels during long range transport as measured during the NARE/ACSOE campaigns., *Atmos. Chem. Phys.*, to be submitted, 2006.
- Reid, N., H. Niki, D. Hastie, P. Shepson, P. Roussel, O. Meld, G. Mackay, J. Drummond, H. Schiff, L. Poissant, et W. MOROZ, The Southern Ontario Oxidant Study (sontos) : Overview and case studies for 1992, *Atmos. Environ.*, 30, 2125–2132, 1996.
- Rotunno, R., On the linear theory of the land and sea breeze, *J. Atmos. Sci.*, 41, 1999–2009, 1983.
- Saporta, G., *Probabilités analyse des données et statistique*, Technip, Paris, France, 1990.
- Savov, P., T. Skakalova, I. Kolev, et F. Ludwig, Lidar Investigation of the Temporal and Spatial Distribution of Atmospheric Aerosols in Mountain Valleys, *J. Appl. Met.*, 41, 528–541, 2002.
- Schmidt, H., C. Derognat, R. Vautard, et M. Beekmann, A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmos. Environ.*, 35, 6277–6297, 2001.
- Schär, C. et H. Wernli, Structure and evolution of an isolated semi-geostrophic cyclone, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 119, 57–90, 1993.
- Seinfeld, J., *Urban air pollution : State of the science*, *Science*, 243, 745–752, 1989.
- Seinfeld, J. et S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.
- Shapiro, M. A., T. Hample, et A. J. Krueger, The arctic tropopause fold, *Mon. Wea. Rev.*, 115, 444–454, 1987.
- Sillman, S., J. Logan, et S. Wofsy, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J. Geophys. Res.*, 20, 1837–1851, 1990.

- Simeonov, P., P. Ristori, I. Balin, B. Calpini, et H. van den Bergh, A new DIAL based on a N₂ Raman converter for ozone monitoring; design and application during the ESCOMPTE Campaign, Proc. of the XXth Quater. Ozone Symp., pages 109–110, 2004.
- Simpson, J., Sea breeze and local winds, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1994.
- Skamarock, W., J. Powers, M. Barth, J. Dye, T. Matejka, D. Bartels, K. Baumann, J. Stith, D. Parrish, et G. Hubler, Numerical simulations of the July 10 Stratospheric-Tropospheric Experiment : Radiation, Aerosols, and Ozone/Deep Convection Experiment convective system : Kinematics and transport, J. Geophys. Res., 105(D15), 19,973–19,990, 2000.
- Solomon, P., E. Cowling, G. Hidy, et C. Furiness, Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe, Atmos. Environ., 34, 1885–1920, 2000.
- Spirig, C., A. Neftel, L. Kleinman, et H. Hjorth, NO_x versus VOC limitation of O₃ production in the Po Valley; local and integrated view based on observations, J. Geophys. Res., 107, 8191, 2002.
- Sprenger, M. et H. Wernli, A northern hemispheric climatology of cross-tropopause exchange for the ERA15 time period (1979-1993), J. Geophys. Res., 108(12), doi :10.1029/2002JD002,636, 2003.
- Steyn, D. et I. Mckendry, Quantitative and Qualitative Evaluation of a Three-Dimensional Mesoscale Numerical Model Simulation of a Sea Breeze in Complex Terrain, Mon. Wea. Rev., 116, 1914–1926, 1988.
- Stohl, A., Computation, accuracy and applications of trajectories-A review and bibliography, Atmos. Environ., 32, 947–966, 1998.
- Stohl, A., A 1-year Lagrangian "climatology" of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere, J. Geophys. Res., 106(D7), 7263–7280, 2001.
- Stohl, A. et T. Trickl, A textbook example of long-range transport : Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe, J. Geophys. Res., 104, 30,445–30,462, 1999.
- Stohl, A., M. Hittenberger, et G. Wotawa, Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data, Atmos. Environ., 32, 4245–4264, 1998.
- Stohl, A., S. Eckhardt, C. Forster, P. James, et N. Spichtinger, On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport, J. Geophys. Res., 107(D23), doi :10.1029/2001JD00,139, 2002a.
- Stohl, A., S. Eckhardt, C. Forster, P. James, N. Spichtinger, et P. Seibert, A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurement, Atmos. Environ., 36, 4635–4648, 2002b.

- Stohl, A., C. Forster, S. Eckhardt, N. Spichtinger, H. Huntrieser, J. Heland, H. Schlager, S. Wilhelm, F. Arnold, et O. Cooper, A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), doi :10.1029/2002JD002,862, 2003.
- Stohl, A., O. Cooper, et P. James, A Cautionary Note on the Use of Meteorological Analysis Fields for Quantifying Atmospheric Mixing, *J. Atmos. Sci.*, 61, 1446–1453, 2004.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, et G. Wotawa, Technical note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461–2474, 2005.
- Stoller, P., J. Cho, R. Newell, V. Thouret, Y. Zhu, M. Carroll, G. Albercook, B. Anderson, J. Barrick, E. Browell, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay, J. D. Bradshaw, et S. Sandholm, Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5745–5764, 10.1029/98JD02,717, 1999.
- Stull, R., *An introduction to boundary layer meteorology*, Kluwer academic press, Dordrecht, Netherlands, 1988.
- Sturman, A. et H. McGowan, An assessment of boundary-layer air mass characteristics associated with topographically-induced local wind systems, *Bound. Lay. Met.*, 74, 181–193, 1995.
- Svensson, G. et O. Klemm, Aircraft measurements and model simulations of the air quality in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 32, 2269–2289, 1998.
- Thouret, V., A. Marenco, J. Logan, P. Nedelec, et C. Grouhel, Comparison of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,695–25,720, 1998.
- Thouret, V., J. Cho, R. Newell, A. Marenco, et H. Smit, General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program, *J. Geophys. Res.*, 105(D13), 17,379–17,392, 2000.
- Thouret, V., J. Y. N. Cho, M. J. Evans, R. E. N. adn M. A. Avery, J. D. W. Barrick, G. W. Sachse, et G. L. Gregory, Tropospheric ozone layers observed during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 32,527–32,538 doi :10.1029/2001JD900,011, 2001.
- Tomassone, R., M. Danzart, J. Daudin, et J. Masson, *Discrimination et classement*, Masson, Paris, France, 1988.
- Trainer, M., D. D. Parrish, P. D. Goldan, J. Roberts, et F. C. Fehsenfeld, Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations, *Atmos. Environ.*, 34, 2045–2061, 2000.
- Traub, M., H. Fischer, M. de Reus, R. Kormann, J. Heland, H. Ziereis, H. Schlager, R. Holzinger, J. Williams, C. Warneke, J. de Gouw, et J. Lelieveld, Chemical characteristics assigned to trajectory clusters during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 459–468, 2003.

- Trickl, T., O. Cooper, H. Eisele, P. James, R. Mücke, et A. Stohl, Intercontinental transport and its influence on the ozone concentrations over central Europe : Three case studies, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), doi :10.1029/2002JD002,735, 2003.
- Tulet, P., K. Suhre, C. Mari, F. Solmon, et R. Rosset, Mixing of boundary layer and upper tropospheric ozone during a deep convective event over Western Europe, *Atmos. Environ.*, 36, 4491–4501, 2002.
- Ulrickson, B. et C. Mass, Numerical Investigation of Mesoscale Circulations over the Los Angeles Basin. Part II : Synoptic Influences and Pollutant Transport, *Mon. Wea. Rev.*, 118, 2162–2184, 1990.
- van Haver, P., D. De Muer, M. Beekmann, et C. Mancier, Climatology of tropopause folds at midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1996.
- Vautard, R. et M. Beekmann, La couche-limite polluée, dans *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, rédacteurs R. Delmas, G. Megie, et V. Peuch, pages 284–321, Belin, Paris, 2005.
- Vautard, R., M. Beekmann, J. Roux, et D. Gombert, Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmos. Environ.*, 35, 2449–2461, 2001.
- Vautard, R., C. Honoré, M. Beekmann, et L. Rouil, Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmos. Environ.*, 39, 2957–2967, 2005.
- Vogelezang, D. et A. Holrslag, Evaluation and Model impacts of alternative boundary-layer height formulations, *Bound. Lay. Met.*, 81, 245–269, 1996.
- Volz-Thomas, A., BERLIOZ, LOOP-Limitation of Oxidant Production-Final Report, Rapport technique, Eurotrac-2 Subproject final report, ISS, GSF National Research Center for Environment and Health, 2003.
- Walmsley, J. et J. Mailhot, On the numerical accuracy of trajectory models for long-range transport of atmospheric pollutants, *Atmos. Ocean*, 21, 14–39, 1983.
- Wang, C. et J. Chang, A three-dimensional numerical model of cloud dynamics, microphysics, and chemistry 3. Redistribution of pollutants, *J. Geophys. Res.*, 98(D9), 16,787–16,798, 1993.
- Wang, C. et R. Prinn, On the roles of deep convective clouds in tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, 105(D17), 22,269–22,298, 2000.
- Wernli, H. et H. Davies, A Lagrangian-based analysis of extratropical cyclones. I : The method and some applications, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 123, 467–489, 1997.
- Whiteman, C., Observations of thermally developed wind systems in mountainous terrain. *Atmospheric Processes Over Complex Terrain.*, Meteor. Monogr., Amer. Meteor. Soc., 45, 5–42, 1990.
- Wild, O., Some problems in the numerical modelling of tropospheric chemistry, Thèse de doctorat, University of Cambridge, UK, 1995.

- Wild, O. et H. Akimoto, Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM, *J. Geophys. Res.*, 106(D21), 27,729–27,744, 2001.
- Wild, O., K. Law, D. McKenna, B. Bandy, S. Penkett, et J. Pyle, Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic region during August 1993, *J. Geophys. Res.*, 101, 29,269–29,288, 1996.
- Wirth, V. et J. Egger, Diagnosing extratropical synoptic-scale stratosphere-troposphere exchange : a case study, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 102(D23), 635–655, 1999.
- WMO, rédacteur, SPARC Report No. 1. Assessment of trends in the vertical distribution of ozone, tome 43, Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, Global ozone research and monitoring project, 1998.
- WMO, rédacteur, Scientific assessment of ozone depletion : 2002, tome 47, Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, Global ozone research and monitoring project, 2003.
- Wu, Z., R. E. Newell, Y. Zhu, B. E. Anderson, E. V. Browell, G. L. Gregory, G. W. Sachse, et J. E. Collins, Atmospheric layers measured from the NASA DC-8 during PEM-West B and comparison with PEM-West, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28,353–28,366, 1997.
- Zhang, J. et S. T. Rao, The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations, *J. Appl. Meteor.*, 38, 1674–1691, 1999.