



**HAL**  
open science

# Etude des tendances d'ozone et de dioxyde d'azote dans la stratosphère tropicale

Maud Pastel

► **To cite this version:**

Maud Pastel. Etude des tendances d'ozone et de dioxyde d'azote dans la stratosphère tropicale. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . tel-00734917

**HAL Id: tel-00734917**

**<https://theses.hal.science/tel-00734917>**

Submitted on 24 Sep 2012

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

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

THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**Spécialité**

Sciences de l'Environnement d'Ile de France

Présentée et soutenue par

**Maud Pastel**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

**Etude des tendances d'ozone et de dioxyde  
d'azote dans la stratosphère tropicale**

Soutenue le 30 septembre 2011

devant un jury composé de :

Président du jury :	Mme	Chepfer Hélène
Directeur de thèse :	M	Pommereau Jean-Pierre
Co-directeur de thèse :	Mme	Goutail Florence
Rapporteur :	M	Hendrick François
Rapporteur :	M	Ricaud Philippe
Examineur :	M	Bekki Slimane
Examineur :	M	Rivière Emmanuel

*Avec le temps et la patience, la feuille du mûrier devient de la soie.*

*(Proverbe Chinois)*

---

## Remerciements

Ce travail de thèse représente quatre années d'apprentissage, de rencontres, de voyages, de partages, d'excitation, de découvertes. Quatre ans durant lesquels j'ai reçu un soutien infaillible de la part de plusieurs personnes. Il est difficile de résumer ma gratitude à leur égard en seulement quelques mots.

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse pour leur soutien tout au long de ces 4 années. Je tiens également à remercier tous les membres du jury, et principalement mes deux rapporteurs : M. Francois Hendrick et M. Phillippe Ricaud pour avoir eu le courage de lire mon manuscrit pendant leurs vacances.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de Mme Danièle Hauser, M. Philippe Keckhut, Mme Irène Xueref-Remy et Mme Michèle Thétis. Merci sincèrement pour toute l'aide et le soutien que vous m'avez apportée.

Merci à Christophe, Emilie, Kristell, Nadège, Jennyfer, Thomas, Constantino, Sahra, Andréa, Eric, Alexandra. Nos "réunions" journalières ont été une très grande source d'inspiration tant sur le plan professionnel que privé. Merci à ma collègue de bureau, Marie, dont j'ai pu apprécier sa constante bonne humeur, et qui m'a supportée pendant cette dernière année. Une petite pensée spéciale à Maurice, Baloo et Bagheera, qui m'ont apportée l'inspiration (enfin presque..), quand j'en avais besoin.

Enfin, je n'oublie pas, bien sûr, les personnes présentes à mes côtés tout au long de ces 4 années qui m'ont aidée à surmonter toutes mes périodes de doutes et de stress, pour cela je leur suis entièrement reconnaissante. Je pense bien sûr à mes parents. Sans leur soutien, je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui.

---



---

## Étude des tendances d'ozone et de dioxyde d'azote dans la stratosphère tropicale

**Résumé :** La région tropicale est le principal point d'entrée des espèces chimiques de la troposphère soulevées par convection, transportées dans la stratosphère à travers la tropopause et redistribuées vers les plus hautes latitudes à travers la circulation de Brewer Dobson. Ainsi toute modification de la distribution des constituants stratosphériques aux tropiques aura un impact sur leur distribution aux moyennes latitudes.

Les longues séries de colonnes  $O_3$  et de  $NO_2$  aux tropiques sont disponibles à partir des stations SAOZ (spectromètres UV-visible) : à Bauru (Brésil, 22°S, 49°W) depuis 1995 et à La Réunion (21°S, 55°E) dans l'océan Indien depuis 1993. Une analyse par régression multiple des variations pluriannuelles des colonnes d'ozone et de  $NO_2$  à Bauru et à la Réunion a permis de quantifier l'impact des paramètres géophysiques et solaires sur leurs variabilités. Suivant cette analyse, le cycle saisonnier correspond à 40% de leurs variabilités. Les cycles les plus influents sur les variations de ces espèces sont par ordre décroissant : l'Oscillation Quasi-Biennale (QBO) avec 40% pour les deux espèces, le couplage El-nino et Oscillation Australe (ENSO) avec 25% pour l' $O_3$  et 20% pour le  $NO_2$ , le Flux solaire avec 15% et 18%, et enfin les aérosols stratosphériques avec 20% et 12%. Après soustraction de ces influences, les variations résiduelles d'ozone sont non significatives. Celles de  $NO_2$  indiquent une augmentation sensible des colonnes de 2001 à 2006 par rapport aux années précédentes, suivie d'une diminution en 2007. À partir des variations du flux de chaleur turbulente, des variations d'intensité des échanges méridionaux au travers de la barrière subtropicale, liées à l'amplitude des ondes planétaires, ont pu être identifiées à partir de 2001. Ces déformations d'amplitudes de ces ondes affectant toutes les longitudes ont pu être constatées à travers les modulations de la latitude équivalente des deux stations tropicales. La prise en compte de ces variations dans notre analyse statistique a permis de mettre en évidence une augmentation de la concentration de  $NO_2$  aux tropiques (3%/décennie) cohérente avec celle de  $N_2O$  (2.5%/décennie), gaz source des oxydes d'azote dans la stratosphère.

**Mots clés :** Stratosphère, Composition chimique, Transport, Tendances à long terme

---

---

## Long-term evolution of tropical stratospheric O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> columns

**Abstract :** The tropical region is the main entry point of the chemical species in the troposphere lifted and transported by convection in the stratosphere through the tropopause and redistributed to higher latitudes via the Brewer Dobson circulation. Thus any change in the distribution of stratospheric constituents in the tropics will have an impact on their distribution at mid-latitudes.

Long time series of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> columns in the tropics are available from 2 SAOZ stations (UV-visible spectrometers) : at Bauru (Brazil, 22°S, 49°W) since 1995 and in La Réunion (21 ° S, 55 ° E) in the Indian Ocean since 1993. The most significant modulation for both components (≈40%) at both stations is the seasonal cycle. A multiple regression analysis of ozone and NO<sub>2</sub> columns at Bauru and la Reunion has quantified the impact of solar and geophysical parameters of their variability. Following this analysis, the cycles of the most influential parameters in the tropics are, in decreasing order : the Quasi-Biennial Oscillation (QBO) with 40 % for both species, the El-nino Southern Oscillation (ENSO) with 25% for O<sub>3</sub> and 20% for the NO<sub>2</sub>, the solar flux with 15% and 18%, and finally the stratospheric aerosols with 20% and 12%. After subtracting these influences, the residual variations of ozone are not significant. Those of NO<sub>2</sub> indicate a significant increase in columns from 2001 to 2006 compared to previous years, followed by a decrease in 2007. From variations of the Eddy heat flux, variations in average intensity of meridional exchange through the southern subtropical barrier related to the amplitude of planetary waves over the entire Southern Hemisphere have been identified since 2001. These distortions of amplitude of planetary waves, affecting all longitudes, have been detected through the modulation of the two tropical stations's equivalent latitude. Taking into account these changes in our statistical analysis yields to an increase in the concentration of NO<sub>2</sub> in the tropics (3%/decade) consistent with the one estimated of N<sub>2</sub>O(2.5%/decade), the gas source of nitrogen oxides in the stratosphere.

**Keywords :** Stratosphere, Chemical composition, Transport, Long term trend

---



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction et objectifs scientifiques</b>	<b>11</b>
1.1	Généralité sur le changement climatique et sur la variabilité naturelle . . .	11
1.2	Pourquoi étudier les colonnes d'O <sub>3</sub> et de NO <sub>2</sub> aux tropiques ? . . . . .	11
1.3	Structure dynamique de la stratosphère tropicale . . . . .	14
1.4	Modifications observées sur le long terme dans la stratosphère tropicale .	15
1.5	Objectif et plan de thèse . . . . .	18
<b>I</b>	<b>Données expérimentales</b>	<b>21</b>
<b>1</b>	<b>Le spectromètre UV-visible SAOZ</b>	<b>23</b>
1.1	Présentation de l'instrument . . . . .	23
1.1.1	Principe de la spectrométrie UV-Visible du ciel au zénith durant le crépuscule . . . . .	23
1.1.2	Historique des spectromètres UV-Visible destinés à l'observation de la stratosphère . . . . .	24
1.1.3	Description du SAOZ . . . . .	26
1.1.4	Analyse spectrale . . . . .	27
1.1.5	Colonnes verticales des constituants . . . . .	30
1.1.6	Conclusion . . . . .	30
1.2	Analyse des erreurs et corrections des mesures SAOZ . . . . .	31
1.2.1	Test de variation diurne d'O <sub>3</sub> . . . . .	31
1.2.2	Impact des changements instrumentaux . . . . .	32
1.2.3	Analyse spectrale . . . . .	35
1.2.4	Conversion en colonnes verticales . . . . .	42
1.2.5	Bilan d'incertitude . . . . .	51
1.2.6	Conclusion . . . . .	54
<b>2</b>	<b>Mesures satellitaires d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub></b>	<b>57</b>
2.1	Mesures satellites disponibles . . . . .	57
2.1.1	EPTOMS . . . . .	57
2.1.2	GOME . . . . .	58
2.1.3	SCIAMACHY . . . . .	59
2.1.4	OMI . . . . .	59

2.1.5	HALOE . . . . .	60
2.1.6	Conclusion . . . . .	61
2.2	Ajustement des colonnes satellites . . . . .	62
2.2.1	O <sub>3</sub> total . . . . .	63
2.2.2	NO <sub>2</sub> total . . . . .	66
2.2.3	Conclusion . . . . .	77
<b>3</b>	<b>Évolution des colonnes totales d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> à Bauru et à La Réunion</b>	<b>79</b>
3.1	Ozone . . . . .	79
3.1.1	Mesure SAOZ . . . . .	79
3.1.2	Comparaison mesures SAOZ et satellites . . . . .	80
3.1.3	Discussion . . . . .	82
3.1.4	Conclusion . . . . .	85
3.2	NO <sub>2</sub> total . . . . .	86
3.2.1	Mesures SAOZ . . . . .	86
3.2.2	Comparaison mesures SAOZ et Satellites . . . . .	87
3.2.3	Discussion . . . . .	89
3.2.4	Conclusion . . . . .	94
3.3	Conclusion . . . . .	94
<b>4</b>	<b>Conclusion partie I</b>	<b>95</b>
<b>II</b>	<b>Variations interannuelles et tendances</b>	<b>96</b>
<b>1</b>	<b>Variations interannuelles</b>	<b>97</b>
1.1	Ozone . . . . .	97
1.1.1	Données SAOZ . . . . .	97
1.1.2	Comparaison SAOZ-Satellites . . . . .	98
1.2	NO <sub>2</sub> . . . . .	99
1.2.1	Données SAOZ . . . . .	99
1.2.2	Comparaison SAOZ-Satellites . . . . .	100
1.3	Relation entre les anomalies d'O <sub>3</sub> et de NO <sub>2</sub> . . . . .	101
1.4	Conclusion . . . . .	102
<b>2</b>	<b>Analyse statistique des paramètres influents</b>	<b>103</b>
2.1	Paramètres géophysiques et solaires . . . . .	103
2.1.1	Oscillation Quasi Biennale (QBO) . . . . .	103

---

2.1.2	El-niño et Oscillation Australe (ENSO) . . . . .	104
2.1.3	Les éclairs . . . . .	105
2.1.4	Aérosols stratosphériques . . . . .	106
2.1.5	Flux solaire à 10.7 cm . . . . .	109
2.1.6	Activité géomagnétique (KP) . . . . .	110
2.2	Régression multiple . . . . .	111
2.3	Impacts des cycles géophysiques et solaires . . . . .	113
2.3.1	Ozone . . . . .	113
2.3.2	NO <sub>2</sub> . . . . .	116
2.4	Changement des variations saisonnières des colonnes d'O <sub>3</sub> et de NO <sub>2</sub> à partir de 2001 . . . . .	119
2.5	Conclusion . . . . .	120
<b>3</b>	<b>Interprétation</b>	<b>121</b>
3.1	Variations d'amplitude des échanges méridionaux dans la basse stratosphère	121
3.1.1	Quantification du transport méridien . . . . .	123
3.1.2	Contribution du transport méridional et variation résiduelle des colonnes NO <sub>2</sub> . . . . .	124
3.1.3	Variation saisonnière de l'échange méridional . . . . .	126
3.2	Déplacement de la barrière subtropicale . . . . .	126
3.3	Conclusion . . . . .	130
<b>4</b>	<b>Conclusion partie II</b>	<b>131</b>
<b>III</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>132</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Présentations et conférences</b>	<b>149</b>



# Introduction et objectifs scientifiques

---

## 1.1 Généralité sur le changement climatique et sur la variabilité naturelle

D'après la convention-cadre des Nations Unies, " [...] les changements climatiques sont attribués directement ou indirectement à une activité humaine, altérant la composition de l'atmosphère, et qui viennent s'ajouter à la variabilité naturelle du climat observée au cours de périodes comparables" (IPCC, 2002)[1]. La réponse du système climatique au forçage, induit par les activités humaines, se superpose à la variabilité naturelle du climat, associée à des facteurs externes naturels, et qui peut être caractérisée par les mêmes échelles de variabilité. Pour évaluer un changement à long terme, il apparaît donc nécessaire de séparer la variabilité naturelle du système climatique des changements induits par des facteurs externes d'origine naturelle et anthropique.

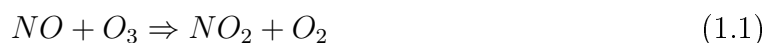
L'identification du changement climatique peut être vue comme un problème statistique d'estimation d'un signal en présence d'un bruit qui comprend toutes les variabilités du système que l'on désire filtrer. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de démontrer que le changement systématique observé est significativement différent (au sens statistique) de ce qui peut être expliqué par la variabilité naturelle. La démarche consiste donc à comprendre et à identifier les causes du changement observé, car l'identification n'implique pas nécessairement la compréhension des causes. L'identification et l'attribution des causes d'un changement systématique demandent idéalement des séries temporelles cohérentes les plus longues possible, pour arriver à bien séparer les signaux du changement climatique par rapport à la variabilité naturelle.

## 1.2 Pourquoi étudier les colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> aux tropiques ?

La répartition de l'ozone dans une région donnée est déterminée par trois processus, sa production et sa destruction chimique in situ, et son transport. Dans la haute strato-



tosphère, les processus photochimiques contrôlent l'essentiel du budget d'ozone et les processus de transport ne jouent qu'un rôle mineur. Dans la basse stratosphère, la durée de vie de l'ozone est plus longue (de quelques jours à plusieurs mois) que les processus de transport, de ce fait l'ozone peut être considéré comme un traceur passif. L'ozone, étant un gaz à effet de serre, joue un rôle crucial dans le forçage radiatif ainsi toute variation de ce constituant peut avoir des répercussions sur le climat [(Staehelin et al., 2001)[94]; (Hartmann et al., 2000) [36]]. Or les changements à long terme de l'ozone stratosphérique proviennent de changements de la concentration de gaz troposphériques (transportés dans la stratosphère), des variations de l'énergie solaire, des éruptions volcaniques et des changements à grande échelle du transport. Pour comprendre ces changements à la fois passés et futurs, la connaissance de ces processus et une quantification de leur importance relative et de leur couplage est nécessaire. Le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) joue aussi un rôle important sur les variations de  $\text{O}_3$  dans la stratosphère à partir de réactions catalytiques (cf équations 1.1, 1.2, 1.3) :



La contribution des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sur l'équilibre global d' $\text{O}_3$  dépend de la latitude, l'altitude et la saison. La principale source de  $\text{NO}_2$  dans la stratosphère est le  $\text{N}_2\text{O}$  troposphérique provenant de la combustion des gaz, de biomasse, et des émissions des sols.

De nombreuses études ont montré une diminution globale de la colonne totale d'ozone de 1997 à 2001 d'environ 3% par rapport à la valeur moyenne enregistrée avant les années 1980. Les colonnes totales moyennes d'ozone dans l'hémisphère nord et dans l'hémisphère sud aux latitudes moyennes ( $35^\circ$ - $60^\circ$ ) sont respectivement d'environ 3% et 5.5% en dessous de leur moyenne enregistrée avant 1980. Les variations sur le long terme de la colonne d'ozone montrent un minimum aux alentours de 1993, suivie par une augmentation dans l'hémisphère nord alors que dans l'hémisphère sud cette diminution continue jusqu'à la fin des années 1990(WMO,2007)[111].

Au niveau de la bande tropicale ( $25^\circ\text{S}$ - $25^\circ\text{N}$ ), la colonne d'ozone total aux tropiques ne présente aucune variation majeure entre 1980 et 2004. Les tendances de l'ozone total dans cette région ne sont pas statistiquement significatives (WMO,2007)[111].

Les plus longues séries de mesure de NO<sub>2</sub> proviennent d'instruments au sol et sont enregistrées à Lauder en Nouvelle-Zélande (46°S) depuis 1981 à partir d'un spectromètre UV Visible et à la Jungfraujoch, Suisse (46°N), depuis 1985, utilisant un spectromètre FTIR (spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). Ces deux séries de données présentent des tendances positives et significatives d'environ  $6.2 \pm 1.8\%$ /décennie de 1985 à 2001 à Lauder (Liley et al., 2000)[53] et  $7 \pm 3\%$ /décennie à la Jungfraujoch ((Mahieu et al., 2000)[55]). Enfin, une augmentation de  $5.2 \pm 3.2\%$  par décennie sur la période 1995-2002 a été enregistrée à Kitt Peak, en Arizona (32°N), à partir d'un spectromètre FTIR (Rinsland et al., 2003)[76]. Les mesures effectuées par la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) et par le réseau AGAGE/GMD ont montré une augmentation régulière du N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère au cours des deux dernières décennies (environ 2.2 à 2.6% par décennie) dans les deux hémisphères (WMO, 2007)[111]. Par conséquent, la tendance de N<sub>2</sub>O devrait conduire à une augmentation de la colonne de NO<sub>2</sub>. Or les tendances observées de NO<sub>2</sub> sont largement supérieures à celles escomptées et pourraient impliquer qu'il y ait eu un changement dynamique ou chimique qui ait augmenté de manière disproportionnée la colonne de NO<sub>2</sub> (Struthers et al., 2004)[95].

Jusqu'à ce jour aucune étude de tendance des colonnes de NO<sub>2</sub> n'a été effectuée sur la bande tropicale. De plus, les seules tendances d'O<sub>3</sub> observées dans ces régions proviennent uniquement des mesures satellites et de ballons sondes.

La couverture d'observation des instruments au sol dans cette région est faible. Dans les années 1990, 5 spectromètres UV Visible appartenant aux réseaux NDACC (Network for Detection of Atmospheric Composition Change) furent installés dans l'hémisphère sud, dont deux aux tropiques et deux à l'équateur. Or la région tropicale est le principal point d'entrée des espèces chimiques de la troposphère soulevées par convection, transportées dans la stratosphère à travers la tropopause et redistribuées vers les plus hautes latitudes à travers la circulation de Brewer-Dobson. L'étude des tendances des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> aux tropiques est donc primordiale pour comprendre les variations de ces constituants aux latitudes plus élevées, puisque toute modification de la distribution des constituants stratosphériques aux tropiques aura un impact sur leur distribution aux moyennes latitudes. Cependant, avant de commencer une étude statistique sur ces constituants, il faut au préalable connaître la dynamique dans cette région et répertorier toutes les modifications dans la stratosphère (chimiques, dynamiques et radiatives) observées à ce jour.

### 1.3 Structure dynamique de la stratosphère tropicale

À l'aide d'observations des concentrations d'ozone et de vapeur d'eau, la présence d'une circulation méridienne dans la stratosphère appelée circulation de Brewer-Dobson a été mise en évidence [(Dobson et al.,1946)[30] ; (Brewer et al.,1949)[16]]. Cette circulation consiste en une ascendance des masses d'air dans la zone inter-tropicale suivie d'un transport quasi horizontal au sein de la stratosphère en direction des pôles et d'une subsidence aux hautes latitudes. Cette circulation est matérialisée par les flèches blanches sur la figure 1.1 Elle est maximale aux solstices avec une ascendance et une subsidence

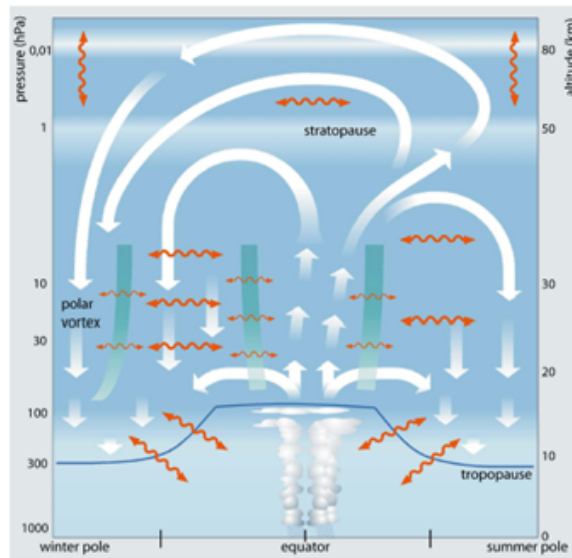


FIGURE 1.1 – Schéma de la circulation Brewer-Dobson. Les flèches blanches représentent les lignes de courant tandis que les flèches ondulées orange indiquent les processus de mélange. La circulation et le mélange sont principalement induits par l'activité des ondes à différentes échelles planétaires. Les lignes épaisses vertes représentent les barrières de mélange (Bonisch et al., 2011)[11].

de l'ordre d'un kilomètre par mois. Un cycle complet dure environ 5 ans (Schmidt et al., 1991)[87]. L'air se propage verticalement dans la troposphère intertropicale à travers la branche ascendante de la cellule de Hadley (jusqu'à environ 150 hPa) puis cet air est ensuite pompé à travers la tropopause par le déferlement des ondes planétaires de Rossby matérialisées par les flèches rouges sur la figure 1.1. Cette circulation est généralement expliquée en terme de « principe du contrôle par le bas », ce qui signifie que la montée ou la descente des masses d'air est déterminée par la quantité de mouvement (exprimée par la convergence du flux Eliassen Palm) déposée au-dessus (Haynes et al., 1991)[38].

D'après le bilan de masse, la descente de l'air de la stratosphère vers la troposphère aux latitudes élevées et l'ascension de l'air troposphérique dans la stratosphère tropicale doit être accompagnée par un mélange horizontal (Dhomse et al., 2008)[28].

## 1.4 Modifications observées sur le long terme dans la stratosphère tropicale

La concentration de vapeur d'eau dans la stratosphère est déterminée par la quantité d'air sec qui traverse la tropopause tropicale. La vapeur d'eau stratosphérique fournit donc la preuve directe que l'air pénètre dans la stratosphère principalement aux niveaux des tropiques (Rosenlof et al., 1997)[81]. La variabilité interannuelle de concentration de vapeur d'eau dans la basse stratosphère est limitée par les températures de la tropopause tropicale [(Fueglistaler et al., 2005)[33]; ((Fueglistaler et Haynes, 2005)[32]; (Rosenlof et al., 1997)[81]). Parce que le temps de résidence d'une masse d'air dans la basse stratosphère est de l'ordre du mois (Rosenlof et Holton, 1993)[79], toutes les variations importantes de vapeur d'eau entrant dans la stratosphère seront automatiquement décelées. D'après les séries d'anomalies de profils des satellites HALOE et MLS, une diminution de la vapeur d'eau dans la stratosphère de l'ordre de 0.5 ppmv est observée autour des années 2000-2001, et, persiste jusqu'en 2009 dans la basse stratosphère (cf figure 1.2, (Rosenlof et al, présentation WaVaCS (Atmospheric Water Vapour in the climate System), 2009).

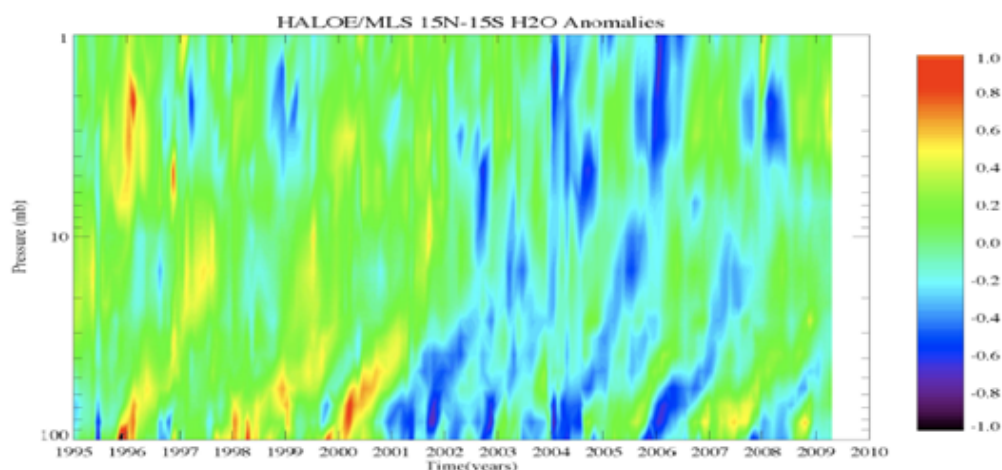


FIGURE 1.2 – Profils d'anomalie (désaisonnalisés) de vapeur d'eau en fonction du temps aux tropiques (15°N, 15°S) issus des satellites HALOE et MLS (Rosenlof et al, présentation WaVaCS (Atmospheric Water Vapour in the climate System) 2009).

Cette diminution, de 10% de la concentration moyenne, est plus importante au niveau de la tropopause et se propage en altitude jusqu'à 1 hPa avec une vitesse de l'ordre de 8 km/an (Randel et al., 2006)[66].

Une modification de la concentration de vapeur d'eau dans la stratosphère peut avoir un impact sur :

- la température dans la basse stratosphère ;
- la température de surface via des effets radiatifs ;
- la chimie de l'ozone.

En 2007, Randel et al, observent, à partir des colonnes partielles désaisonnalisées issues du satellite SAGE II, une diminution de la colonne d'O<sub>3</sub> entre 16 et 18 km de  $\approx 5$  à 10% à partir de 2001 sur la bande tropicale 20°N-20°S (figure de gauche 1.3). Cette diminution est également observée à partir des profils désaisonnalisés issus des sondes SHADOZ (Southern Hemisphere ADDitional OZonesondes) provenant des 7 stations tropicales ((Randel et al., 2006)[66] ; figure de droite 1.3).

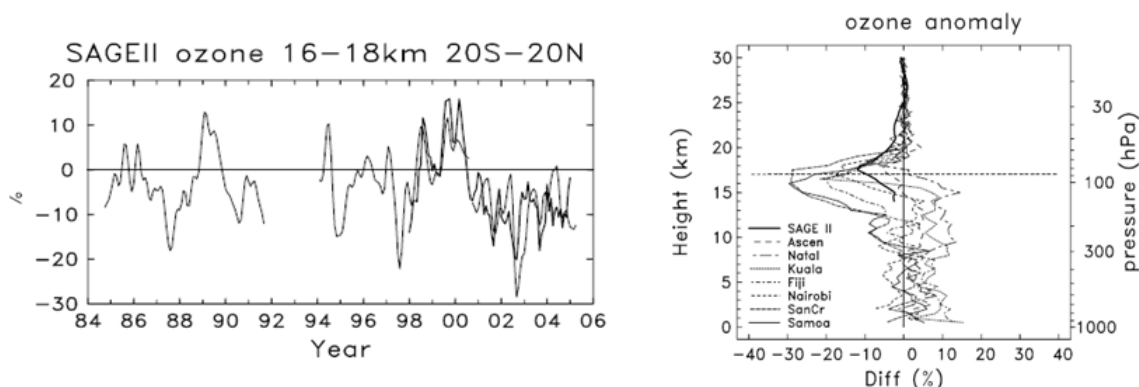


FIGURE 1.3 – Gauche : séries d'O<sub>3</sub> désaisonnalisées de 1984 à 2005 entre 16-18 km de 20°N-20°S (trait fin) provenant de SAGE II. Juxtaposition d'anomalies calculées à partir d'une moyenne de 7 stations tropicales dont les données sont issues des sondes SHADOZ (ligne épaisse), de 1998 à 2004. Droite : différences des concentrations d'ozone entre 2001;2004 et 1998;2000, dérivées des données SHADOZ. Chaque ligne représente les variations en pourcentage pour chacune des stations indiquées. La ligne épaisse représente le profil zonal de SAGE II sur 10°N- 10°S pour les mêmes périodes. La ligne pointillée représente la tropopause estimée à 17 km (Randel et al., 2006)[66].

D'après ces profils, la diminution d'O<sub>3</sub> (de l'ordre de 1-2 ppmv) est localisée sur une faible bande d'altitudes au niveau de la tropopause tropicale. Au-dessus de 18 km, cette

diminution devient très faible et même inexistante au-dessus de 25 km. Or cette diminution d'O<sub>3</sub> est corrélée avec la diminution de la température de la tropopause observée à partir de 2001 par des radiosondages (Randel et al., 2006)[66].

Ainsi, il est possible que la diminution de la vapeur d'eau en 2001 soit causée par le refroidissement de la tropopause qui, à son tour, peut être causé par une réponse radiative de la diminution de la couche d'ozone, quelle qu'en soit la cause. Cependant, les variations de température près de la tropopause sont aussi un indicateur des propriétés dynamiques dans cette région (Rosenlof et al., 2008)[80].

Les diminutions d'ozone, de température et de vapeur d'eau près de la tropopause dans la stratosphère peuvent résulter de plusieurs mécanismes dynamiques, tels que :

- une augmentation de la convection profonde tropicale ;
- une augmentation de la vitesse verticale de la branche ascendante de la circulation de Brewer-Dobson ;
- une augmentation de l'échange méridional.

L'augmentation de la convection tropicale pourrait conduire à un refroidissement de la tropopause, à la diminution de la couche d'ozone (Folkins et al., 2002)[31]. Cependant, les changements de température et de l'ozone se produisent sur une large bande de longitudes plutôt que localisées sur les régions de convection profonde (par exemple, la zone tropicale Pacifique Ouest). De plus, l'impact de la convection profonde sur les profils d'ozone et de température est généralement en dessous de 16 km (Solomon et al. 2005)[90], alors que les modifications observées se produisent à des altitudes plus élevées ( $\approx 20$  km).

D'après les travaux de Randel et al. (2006) le mécanisme le plus probable pouvant affecter la vapeur d'eau, l'O<sub>3</sub> et la température au niveau de la tropopause serait une augmentation de la vitesse verticale de la circulation de Brewer-Dobson. Une telle augmentation pourrait expliquer la symétrie longitudinale et les changements maximaux près de l'équateur. D'après leur étude (cf figure 1.4), les variations interannuelles de la vitesse verticale ( $W^*$ ) entre 1995 et 2005 sur la bande de latitude 20°N et 20°S calculée à partir des données de NCEP (National Centers for Environmental Prediction) et ERA 40 (ECMWF 40 Year Re-analysis) présentent une augmentation de la vitesse de 0.1mm/s à partir de 2001. Et celle-ci est anti-corrélée avec les anomalies de températures au niveau de la tropopause. Ainsi, il fut proposé que l'augmentation de la circulation de Brewer-Dobson soit la cause des modifications observées dans la basse stratosphère aux

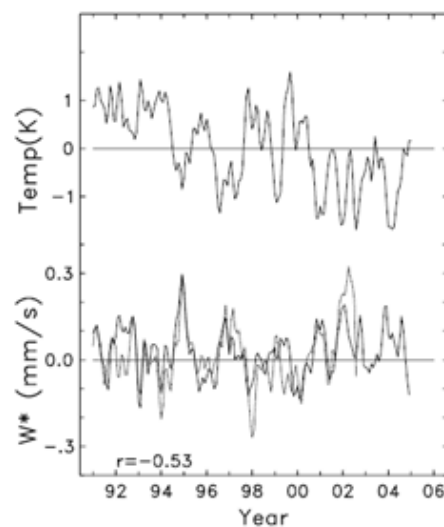


FIGURE 1.4 – Haut : séries désaisonnalisées de la température de la tropopause issue de 14 stations radiosondages localisées aux tropiques provenant de IGRA (Integrated Global Radiosonde Archive de la NOAA). Bas : séries désaisonnalisées de la vitesse verticale à 100hPa calculées sur la bande de latitude  $20^{\circ}\text{N}$ - $20^{\circ}\text{S}$  à partir des données NCEP (ligne en gras) et des données ERA 40 (ligne claire), (Randel et al., 2006)[66].

tropiques.

Une augmentation de la vitesse verticale de la circulation de Brewer-Dobson, implique une augmentation de la quantité de mouvement des ondes planétaires (ondes de Rossby). Suivant le bilan de conservation de la masse, une augmentation d'un mélange horizontal dans la basse stratosphère (soit une augmentation du transport méridien) doit être observée. Dhomse et al. (2008) mettent en évidence une augmentation de la circulation méridienne corrélée avec la diminution de vapeur d'eau au niveau de la tropopause à partir de 2001. De plus, leur étude sur le changement du vent zonal moyen à partir des mesures NCEP a montré une faible augmentation des vents d'ouest de l'ordre de ( $\approx 0.5$ - $1$  m/s) au niveau de la haute troposphère et basse stratosphère tropicale. Cette modification des vents induit donc une propagation lente des masses d'air des moyennes latitudes vers les tropiques (Dhomse et al., 2008)[28].

## 1.5 Objectif et plan de thèse

Dans ce travail, nous nous proposons d'observer les tendances des colonnes d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  aux tropiques à partir d'une combinaison de plusieurs types d'observations :

mesures au sol et mesures satellites, de 1995 à 2008. Notre objectif a été d'identifier et de comprendre leurs variations interannuelles et d'observer si les changements dans la stratosphère tropicale ont eu un impact sur les colonnes de ces constituants.

Aux tropiques, il n'existe que deux instruments sol opérationnels depuis les années 1990 mesurant les colonnes de ces constituants. Ces spectromètres UV Visible SAOZ localisés à la même latitude sont situés à Bauru (Brésil, 22°S, 49°W) depuis 1995 et à La Réunion (21°S, 55°E) dans l'océan Indien depuis 1993. Ces instruments ont été développés au LATMOS et sont associés au NDACC (Network Detection of Atmospheric Composition Change, réseau mondial de surveillance des changements de composition de l'atmosphère).

Ma contribution a porté sur plusieurs aspects :

Tout d'abord sur le plan expérimental, j'ai examiné en détail les séries de données SAOZ de Bauru et de la Réunion afin d'évaluer les erreurs de mesures aux tropiques. Ces erreurs sont liées par exemple à la présence de quantité de vapeur d'eau plus élevée qu'aux autres latitudes, ou encore à la présence d'oxyde d'azote troposphérique au Brésil due à leur formation par les éclairs ou à la pollution urbaine et des feux de biomasse. J'ai amélioré, dans la mesure du possible, les analyses spectrales des données SAOZ et les restitutions de colonnes totales d'ozone et de NO<sub>2</sub>. Toujours sur le plan expérimental, j'ai examiné les mêmes types de données fournies par les instruments en orbite (TOMS, GOME, SCIAMACHY, OMI) au-dessus des deux stations. L'objectif étant de créer des séries composites de données satellite. Il nous a fallu comprendre les différences entre elles ainsi que les différences avec les mesures SAOZ, et voir dans quelle mesure elles pourraient conforter les évolutions à long terme observées par ces derniers.

Une fois l'ensemble de ces données consolidées, j'ai analysé les variations observées aux échelles annuelles et interannuelles à l'aide d'un modèle statistique de régression linéaire, pour déterminer l'influence des diverses modulations d'origine géophysique connues (QBO, ENSO, aérosols) ou encore liées à l'activité solaire (flux à 10 cm, indice géomagnétique). Enfin, une fois toutes ces contributions quantifiées et soustraites, j'ai examiné les variations résiduelles encore présentes et tenté d'en apporter une interprétation.

Mon mémoire de thèse se compose de deux parties. Dans la première partie sont présentés les instruments utilisés et leurs mesures. Dans la deuxième partie nous ex-



poserons les variations interannuelles des colonnes que nous analyserons à l'aide d'une analyse statistique.

Ce travail a été mené dans le cadre du projet européen GEOmon (Global Earth And Monitoring of the Atmosphere ; <http://www.geomon.eu/>) dont l'objectif est de soutenir et d'analyser les observations sol de la composition atmosphérique, en complémentarité avec les mesures satellite, afin de quantifier et de comprendre les changements climatiques.

Le plan de cette étude est donc le suivant :

Dans la première partie, intitulée données expérimentales, les chapitres 1 et 2 présentent les instruments SAOZ et satellites, leurs méthodes d'observations, leur analyse spectrale, les ajustements et les corrections apportées sur les mesures afin d'obtenir des séries de données homogènes sur les 13 ans d'observations. Le chapitre 3 présente les nouvelles séries d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> au-dessus des deux stations tropicales et leurs variations saisonnières.

Dans la deuxième partie, intitulée variations interannuelles et tendances, le chapitre 1 s'attache à décrire la variabilité interannuelle des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>. Le chapitre 2 présente dans un premier temps les paramètres géophysiques et solaires et la méthode d'analyse statistique utilisée. Et dans un deuxième temps, nous exposerons les contributions de ces derniers sur les variations interannuelles des colonnes et leurs tendances résultantes. Le chapitre 3 est consacré à la discussion des variations résiduelles et leurs interprétations.

Le dernier chapitre conclut sur ce travail et présente les perspectives et futurs travaux de recherches qui découleront de cette étude.

# Première partie

## Données expérimentales

Il existe peu d'instruments de télédétection opérationnels aujourd'hui mesurant des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> et ayant commencé leurs observations au début des années 90. A cette époque, la couverture géographique des instruments était réduite, notamment aux tropiques. Les spectromètres SAOZ présentent un avantage majeur sur l'ensemble des instruments aux tropiques car ils sont opérationnels depuis 1993 à La Réunion et 1995 à Bauru.

Sur les 13 ans de mesures, des modifications ont été effectuées sur le plan instrumental et sur les traitements des données. Les analyses spectrales ont été initialement développées, en 1988, pour les mesures à hautes latitudes, cependant aux tropiques, du fait des températures élevées, les quantités de vapeur d'eau sont plus importantes dans la troposphère pouvant occasionner des interférences avec les mesures d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>.

Une façon d'évaluer la validité de ces longues séries de mesures est de les comparer à celles des différents satellites lors de leur passage au dessus des stations. Dans les années 1990, seuls les satellites GOME et EPTOMS mesuraient les colonnes d'O<sub>3</sub>, or en 2005 ce dernier cessa de fonctionner, et en 2002, GOME ne fit plus de mesures à ces latitudes. Une nouvelle génération de satellites plus performants tels que OMI et SCIAMACHY ont fait leur apparition, vers les années 2000, avec cependant, des résolutions spatiales et des heures de passages au dessus des stations différentes. Un composite de données satellites doit donc être créé sur les 13 ans de mesures SAOZ en prenant en compte tous ces paramètres.

Après une brève introduction de l'instrument SAOZ, nous vérifierons l'homogénéité des données SAOZ et nous présenterons les modifications apportées à l'analyse spectrale. Puis nous évaluerons la précision des mesures du nouveau jeu de données révisées. Dans le deuxième chapitre, nous introduirons les satellites utilisés, puis nous mettrons en évidence la difficulté du choix des données pour la création d'une série composite de 13 ans. Enfin dans le troisième chapitre, sont présentées les séries révisées des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> provenant des instruments SAOZ et satellites. À partir d'une étude comparative entre les cycles saisonniers observés par les instruments, nous proposerons une explication sur les biais observés entre les deux stations pour les deux constituants.



# Le spectromètre UV-visible SAOZ

La spectrométrie UV-Visible du ciel durant le crépuscule permet de mesurer à distances les absorbants stratosphériques dont les signatures spectrales sont amplifiées par la géométrie d'observation. Depuis les années 1990, de nombreuses modifications ont été effectuées sur l'instrument en lui même et sur les traitements des mesures. Dans ce chapitre, nous présenterons le fonctionnement du SAOZ et l'impact des changements instrumentaux et des différents traitements qui ont pu intervenir.

## 1.1 Présentation de l'instrument

### 1.1.1 Principe de la spectrométrie UV-Visible du ciel au zénith durant le crépuscule

La spectroscopie UV-Visible de la lumière solaire diffusée au zénith durant le crépuscule a pour objectif l'étude de la stratosphère et de ses principaux constituants minoritaires tels que  $O_3$  et  $NO_2$  depuis le sol, et par tous les temps [(Pommereau et al., 1988)[63]; (Solomon et al. 1987)[91]]. Les rayons solaires éclairent l'atmosphère, dont les molécules diffusent la lumière dans toutes les directions (diffusion de Rayleigh). Le principe de la mesure est représenté sur la figure 1.1.

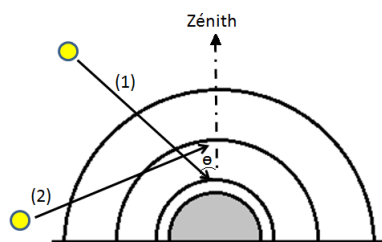


FIGURE 1.1 – Principe d'observation du SAOZ. Trajet (1) : distance zénithale  $\vartheta$  faible. Trajet (2) distance  $\vartheta$  élevée

Lorsque la distance zénithale du soleil (SZA) est faible (soit l'angle compris entre les rayons du soleil et le zénith, trajet (1)), les rayons qui éclairent l'observateur sont

diffusés près du sol. Ils traversent en oblique l'atmosphère. Le trajet optique est multiplié par un facteur voisin de  $1/\cos\vartheta$  par rapport au trajet vertical lorsque le soleil est au zénith. Au crépuscule, lorsque le soleil est bas sur l'horizon (trajet (2)), les rayons qui traversent l'atmosphère sont d'autant plus atténués que l'altitude du point tangent est faible et que leur longueur d'onde  $\lambda$  est courte. L'atténuation Rayleigh qui varie en  $1/\lambda^4$  domine. L'altitude, à laquelle les rayons reçus au niveau du sol sont diffusés (couche moyenne de diffusion), croît avec la distance zénithale du soleil. La densité de colonne (nombre de molécules par unité de surface) sur la ligne de visée est égale au produit de ce facteur par la colonne verticale. Dans le cas où le constituant est situé à l'altitude du point d'impact, la densité de colonne suivant la ligne de visée est maximale.

Pour des raisons de géométrie d'observation, l'instrument SAOZ est surtout sensible entre  $86^\circ$  et  $91^\circ$  d'angle zénithal, soit au crépuscule, lorsque le parcours optique dans la stratosphère est de l'ordre de 200 à 300 km, soit 20 fois supérieur au parcours optique dans la troposphère, favorisant ainsi les conditions de mesures de l'ozone et du dioxyde d'azote dont les pics de concentration sont aux alentours de 20 à 30 km pour  $O_3$  et entre 25 et 35 km pour  $NO_2$ . Cette méthode de mesure zénithale présente l'avantage de permettre des mesures par tous les temps ainsi qu'aux hautes latitudes en hiver, lorsque tous les appareils classiques mesurant dans l'ultra-violet (observation solaire directe) sont aveugles.

### 1.1.2 Historique des spectromètres UV-Visible destinés à l'observation de la stratosphère

Les progrès technologiques de ces dernières années ont guidé le développement de la spectrométrie UV-Visible, permettant de passer des spectrophotomètres à longueur d'onde discrète, employés dès 1926 et mesurant uniquement l'ozone, aux spectromètres à larges bandes spectrales. Les premiers mesurent un constituant par comparaison de son absorption à deux longueurs d'onde, alors que les seconds permettent celles de plusieurs constituants simultanément sur une bande de longueur d'onde plus large diminuant ainsi les incertitudes sur l'identification et la quantité de chaque espèce.

Le premier spectrophotomètre utilisé pour la mesure de constituants stratosphériques par absorption de la lumière solaire fut le spectromètre Dobson, inventé en 1926. Plus d'une centaine d'entre eux ont été installés dans un réseau mondial de surveillance de la couche d'ozone. Le système dispersif du Dobson est un prisme. Les systèmes réceptifs de la lumière qui furent à l'origine des plaques photographiques sont aujourd'hui des tubes photo multiplicateurs. Ce spectrophotomètre observe à deux longueurs d'onde proches

(310 et 320 nm), mais suffisamment distantes pour que la différence d'absorption par l'ozone soit significative. Cette méthode de mesure d'un constituant par comparaison de son absorption à deux longueurs d'onde différentes s'appelle la méthode différentielle. Parfaitement adaptée pour l'ozone dans l'UV, la spectrométrie à deux longueurs d'onde est inadaptée pour les constituants faiblement absorbants. En effet, il n'est jamais exclu que les signatures spectrales puissent interférer avec celles d'autres constituants.

En 1973, Brewer, Mc Elroy et Kerr[15] développèrent le spectrophotomètre Brewer, qui en plus de l'ozone dans l'ultra violet, mesurait le  $\text{NO}_2$  entre 400 et 450 nm avec cependant une précision limitée. Ce spectrophotomètre possède un réseau, 5 fentes de sortie fixes, un système d'obturateur rotatif permettant l'ouverture de chaque fente à tour de rôle et un photo multiplicateur comme détecteur. Aujourd'hui, plusieurs dizaines de ces instruments sont installés dans monde.

En 1986, le développement de détecteurs en barrettes de photodiodes a conduit à la mise au point de spectromètres à réseau fixe permettant la mesure simultanée des constituants sur un spectre plus étendu entre 300 et 600 nm.

En 1987, Pommereau et Goutail créent le spectromètre SAOZ (Système d'Analyse par Observations Zénithales) composé d'un spectromètre Jobin Yvon (JY) et d'une barrette de photodiodes. Ces spectromètres possèdent un réseau holographique concave très ouvert assurant une grande luminosité. La barrette de photodiodes est caractérisée par sa sensibilité, son courant d'obscurité est relativement faible même à température ambiante. Elle n'a besoin d'aucun multiplexe malgré ses 512 éléments et sa procédure de lecture en est simplifiée. Le spectromètre, associé initialement à un ordinateur Hewlett Packard très fiable, est monté dans une caisse hermétique permettant ainsi des mesures à l'extérieur par tous les temps. Pour la première fois, il devenait possible d'observer simultanément plusieurs absorbants dans un large domaine spectral (dont  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_2$  dans le visible) et de s'affranchir des variations temporelles de transmission atmosphérique. Un algorithme d'analyse en absorption différentielle fut mis au point (Pommereau et al., 1988)[63], consistant à n'étudier que les signatures spectrales fines des absorbants en s'affranchissant des signatures à larges bandes dans lesquelles interfèrent les phénomènes de diffusion. Le premier modèle fut installé en 1988 à Dumont Durville pour les mesures dans le visible de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{OCIO}$ . Depuis de nombreuses améliorations ont été apportées au SAOZ, notamment le changement du ordinateur H-P en P-C ainsi que le nombre de pixels du détecteur, passant de 512 à 1024. Aujourd'hui, le réseau SAOZ (cf figure 1.2) est constitué de 22 instruments répartis sur le globe et associés au NDACC (Network Detection of Atmospheric Composition Change); le réseau mondial de surveillance des changements de composition de la stratosphère et de la haute troposphère.



FIGURE 1.2 – Réseau de spectromètres SAOZ en 2010

### 1.1.3 Description du SAOZ

Le SAOZ a été conçu à la suite de la découverte du trou d'ozone en Antarctique en 1985. Il était destiné à la mesure de l'ozone stratosphérique à Dumont Durville (Antarctique) par observation dans le visible durant le crépuscule. Dans les régions polaires en hiver, la mesure de l'ozone dans l'UV est impossible (la distance zénithale solaire étant supérieure à  $80^\circ$ ), ainsi pour la première fois, l'ozone était mesuré dans le visible (bandes de Chappuis, 450-600 nm, avec l'avantage d'une non-dépendance des sections efficaces avec la température). La figure 1.3 présente le spectromètre (Jobin Yvon) utilisé aujourd'hui. La lumière tombe sur une fente d'entrée de  $50\mu\text{m} \times 2.5\text{ mm}$ . Le faisceau

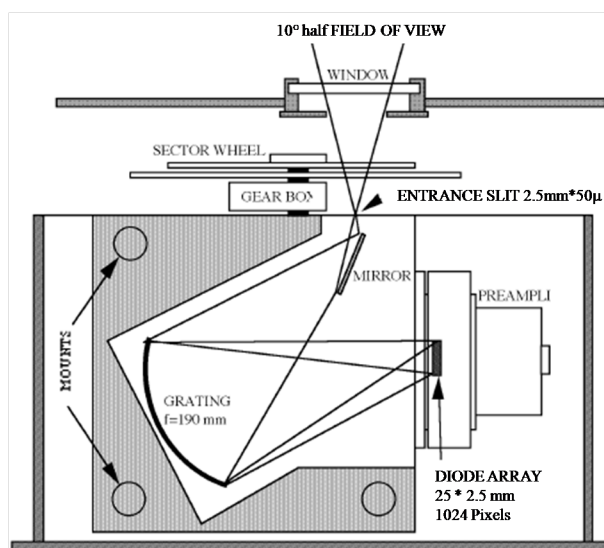


FIGURE 1.3 – Schéma simplifié du SAOZ

lumineux est réfléchi par un petit miroir plan. Le réseau holographique concave focalise et disperse la lumière. Les spécificités du réseau sont telles que la meilleure résolution est obtenue par des fentes d'entrée et de sortie linéaires (contrairement aux réseaux plans). Les images diffractées de la fente d'entrée sont toutes alignées dans le plan focal. Chaque élément de la barrette ( $25\mu\text{m} \times 2.5\text{ mm}$ ) correspond à la moitié de la largeur de la fente d'entrée, cette configuration donne un sur-échantillonnage d'un facteur 2. Le réseau possède une distance focale de 190 mm, une ouverture de  $f/3$  et 360 traits/mm. Le spectromètre opère dans le premier ordre et la barrette de 1024 éléments est positionnée de façon à recevoir le rayonnement de 270 nm à environ 630 nm. En principe, on devrait utiliser un filtre afin d'éviter au pixel de la raie 570 nm (dans l'ordre 1), de recevoir la lumière de la raie 285 nm (dans l'ordre 2), mais en réalité, à cause de l'absorption par l'ozone stratosphérique l'intensité lumineuse à 285 nm est négligeable au niveau du sol. La simplicité du spectromètre peut alors être maintenue. La légère non-linéarité de la dispersion, défaut du réseau concave à champ plan, est prise en compte dans l'analyse. Toutefois, il est suffisamment stable dans une large gamme de température.

Les spectres sont numérisés en 14 bits, puis transmis à l'ordinateur PC par RS232. L'ordinateur gère la lecture et la numérisation après optimisation du temps de pose entre 100 ms et 52 s. Les mesures sont prises en continu pendant le crépuscule (de  $80^\circ$  à  $96^\circ$  SZA) et une fois par heure pendant la journée. Le spectromètre possède aussi un obturateur situé devant la fente d'entrée. La mesure du courant d'obscurité est effectuée en utilisant le même temps de pose, et, en accumulant le même nombre de spectres. Cette opération a lieu immédiatement après la première accumulation de spectres, et se reproduit chaque fois que le temps de pose change, ou, après 10 mesures consécutives avec le même temps de pose. De plus, afin de prendre en compte toute variation de courant d'obscurité pendant l'heure qui sépare chaque mesure, le courant d'obscurité de chaque pixel, est normalisé à celui des pixels 4, 5 et 6 qui ne reçoivent pas de lumière ( $\lambda < 285$  nm). Le signal de chaque pixel qui sera analysé proviendra de la soustraction entre le signal observé moins le courant d'obscurité normalisé. Cette procédure est importante, car les détecteurs en barrettes de photodiodes ont un courant d'obscurité proportionnel au temps de pose.

#### 1.1.4 Analyse spectrale

##### a Principe

L'analyse spectrale a pour objectif d'identifier et de mesurer la quantité de chaque absorbant stratosphérique tel que  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ainsi que les constituants non stratosphé-



riques ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_4$ ) absorbant dans le même domaine de longueur d'onde et donc pouvant perturber la mesure. Elle consiste à comparer un spectre donné à un spectre de référence peu atténué. Le spectre de référence est mesuré vers  $45^\circ$  SZA, par temps clair, afin de minimiser l'effet de la diffusion multiple dans les nuages. Le spectre de référence est calé en longueur d'onde suivant 11 raies de Fraunhofer (raies d'absorption du spectre solaire) dans le visible et 4 dans l'U.V. (cf figure 1.4). À cause des variations thermiques

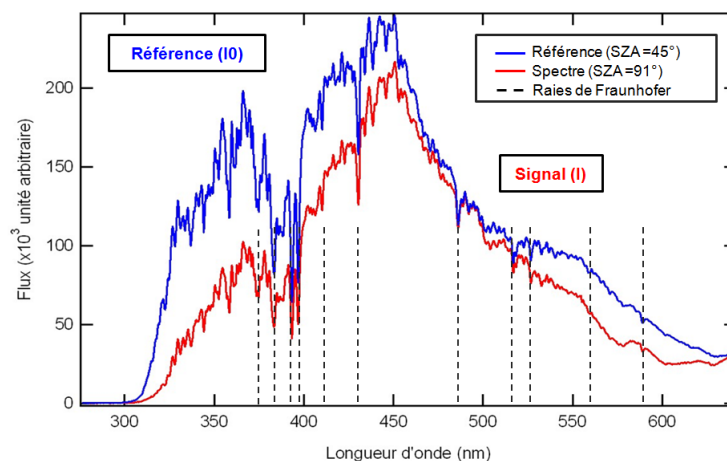


FIGURE 1.4 – Ajustement des spectres SAOZ sur les principales raies de Franhofer dans le visible

entraînant des déformations mécaniques, le spectre mesuré peut se décaler par rapport au spectre de référence. Le glissement est évalué par corrélation avec les raies Fraunhofer du spectre de référence avec une précision de 1/100 de pixel.

Le programme établit une loi de correction parabolique entre le spectre mesuré et les pixels du spectre de référence. Puis le spectre est divisé par le spectre de référence. Le rapport résultant ne contient que les caractéristiques d'absorptions atmosphériques. En effet, l'intensité du rayonnement solaire  $I_0$  subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue dans l'atmosphère et de la densité des espèces absorbantes dans le milieu. L'épaisseur optique  $\tau$  d'un absorbant à une longueur d'onde donnée est alors déduite d'après la loi de Beer Lambert (cf équation 1.1) en faisant le rapport entre le spectre observé  $I$  et le spectre de référence  $I_0$ .

$$I = I_0.e^{-\tau} \Leftrightarrow \tau = -\ln(I/I_0) \Rightarrow \tau = \sigma.NL \quad (1.1)$$

où  $\sigma$ , la section efficace de l'absorbant (mesurée en laboratoire), et  $NL$ , le nombre de molécules ( $N$ ) suivant la ligne de visée ( $L$ ).

## b Colonne d'absorbant le long de la ligne de visée

La quantité d'absorbant mesurée le long de la ligne de visée est obtenue en corrélant le spectre différentiel aux sections efficaces d'absorption de chaque constituant, par corrélation des moindres carrés. Celle-ci est effectuée sur des bandes étroites de longueurs d'onde dans lesquelles chaque constituant possède des signatures significatives (figure 1.5).

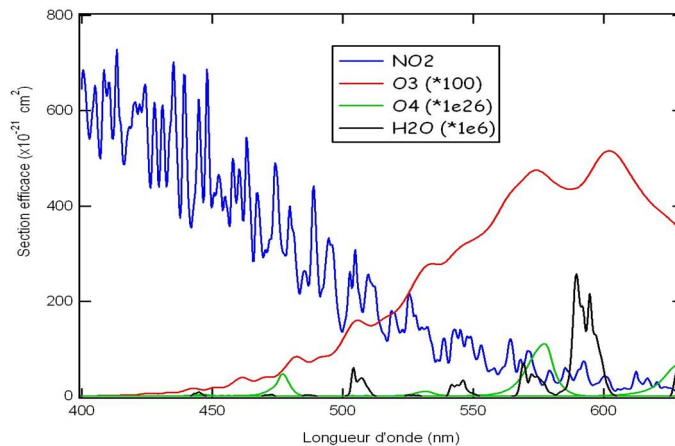


FIGURE 1.5 – Bandes d'absorption des constituants mesurées par le SAOZ

Sur les fenêtres de longueur d'onde prédéterminées pour chaque constituant, le rapport du spectre observé, soit l'épaisseur optique, est soustrait à lui-même après ce filtrage à large bande, et, divisé par la moyenne de celui-ci pour obtenir ainsi un spectre d'absorption différentielle normalisé, utilisé dans le calcul de corrélation. Cette procédure a pour effet d'enlever les signatures spectrales à large bande qui pourraient apparaître. Pour minimiser l'interférence entre les bandes d'absorption, les constituants sont mesurés un par un par une méthode itérative effectuée en amont du calcul de corrélation. Cette méthode consiste à filtrer le signal et la section efficace à l'aide d'un filtre passe haut pour supprimer les signaux à bande plus large que les signatures de l'absorbant recherché, et avec un filtre passe-bas, pour éliminer les signatures à plus haute fréquence. La largeur des filtres et le domaine spectral d'analyse sont adaptés en fonction des caractéristiques de chaque absorbant.

Pour réduire les interférences et les incertitudes, deux itérations sont effectuées. Le résultat du calcul de corrélation spectrale fournit la quantité observée de chaque constituant le long de la ligne de visée moins la quantité contenue dans le spectre de référence, soit la colonne oblique du constituant.

### 1.1.5 Colonnes verticales des constituants

Les colonnes verticales des constituants sont obtenues à partir du rapport entre les densités de colonne du constituant  $\chi$  suivant la ligne de visée  $N_{\chi}(SZA, \lambda)$  augmenté de la quantité résiduelle dans le spectre de référence  $RDC(\chi)$  et un facteur de masse d'air  $AMF_{\chi}(SZA, \lambda)$  (cf équation 1.2).

$$N(\chi, v) = \frac{N_{\chi}(SZA, \lambda) + RDC(\chi)}{AMF_{\chi}(SZA, \lambda)} \quad (1.2)$$

Le facteur de masse d'air (AMF) dépend de la distribution verticale du constituant  $\chi$ . Il est calculé à l'aide d'un modèle de transfert de rayonnement à diffusion simple ou multiple et d'un profil vertical du constituant  $\chi$  établi à partir des mesures des satellites SAGE II, POAM III ou HALOE ou encore des vols ballon de l'instrument SAOZ. Nuages, pluie, neige et brouillard augmentent le parcours dans les basses couches, d'où une augmentation apparente de la colonne des constituants. Toutefois, au crépuscule, le chemin optique stratosphérique étant largement supérieur au chemin troposphérique, cet effet est faible. Jusqu'à présent, seul un AMF moyen annuel est utilisé pour l' $O_3$  et le  $NO_2$ .

La quantité résiduelle du constituant dans le spectre de référence  $RDC(\chi)$  peut être calculée suivant la méthode dite de "Bouguer-Langley". Cette méthode consiste à tracer la quantité verticale du constituant en fonction du facteur de masse d'air. Cette méthode est bien adaptée pour l'ozone et pour la plupart des constituants, à l'exception de ceux présentant une variation diurne comme le  $NO_2$ . Pour les mesures zénithales, en raison de la diffusion multiple dans les basses couches, la droite de Bouguer doit être limitée aux angles zénithaux de 86 à 91°. La meilleure méthode consiste à ajuster la quantité de résidu du spectre de référence afin de minimiser la variation diurne apparente de la colonne verticale calculée. Celle-ci doit être vérifiée pendant plusieurs jours afin de réduire les perturbations possibles par des nuages fins non identifiés.

### 1.1.6 Conclusion

Les mesures SAOZ ont été évaluées au cours de nombreuses campagnes d'inter-comparaison organisées par le groupe de travail UV-Vis du NDACC (Network Detection of Atmospheric Composition Change) en Nouvelle-Zélande en 1992 (Hofmann et al., 1995)[42], à Camborne au Royaume-Uni en 1995 (Vaughan et al., 1997)[105], à l'Observatoire de Haute Provence en 1996 ((Roscoe et al., 1998)[78] et à Andoya en Norvège en 2003 (Vandaele et al., 2005)[102]. Ces campagnes ont permis d'évaluer les incertitudes

sur les mesures UV-Visibles, telles que les sections efficaces, les bandes d'absorption utilisées et le calcul de l'AMF. Ainsi l'incertitude totale sur les colonnes verticales d'ozone est estimée à 4% pour l'ozone ([78]) et à 11% pour  $\text{NO}_2$  (Ionov et al., 2008)[46].

## 1.2 Analyse des erreurs et corrections des mesures SAOZ

Depuis la mise en place des premiers instruments en 1988, les instruments SAOZ, comme les logiciels d'analyse ont subi de nombreuses modifications. Il est donc nécessaire de vérifier l'homogénéité des données et d'y apporter des corrections, pour établir les barres d'erreurs et la précision des mesures. Dans cette section sont présentés l'impact des changements instrumentaux et les différents traitements d'analyse spectrale sur les colonnes ainsi que les modifications et les incertitudes résultantes.

### 1.2.1 Test de variation diurne d' $\text{O}_3$

Le test le plus sensible, pour comprendre si les données sont homogènes, est de regarder la différence entre les mesures crépusculaires d' $\text{O}_3$  (soir-matin). L'ozone est un constituant stable dans la basse stratosphère et présente une légère variation diurne au dessus de 40 km. Pour notre étude, nous avons considéré que cette variation diurne est négligeable sur les colonnes totales mesurées. Ainsi, si il existe une différence entre les mesures crépusculaires d' $\text{O}_3$ , ceci indiquerait alors une erreur dans les mesures ou les traitements.

La figure 1.6 présente les variations diurnes des moyennes mensuelles d' $\text{O}_3$  jusqu'en 2007.

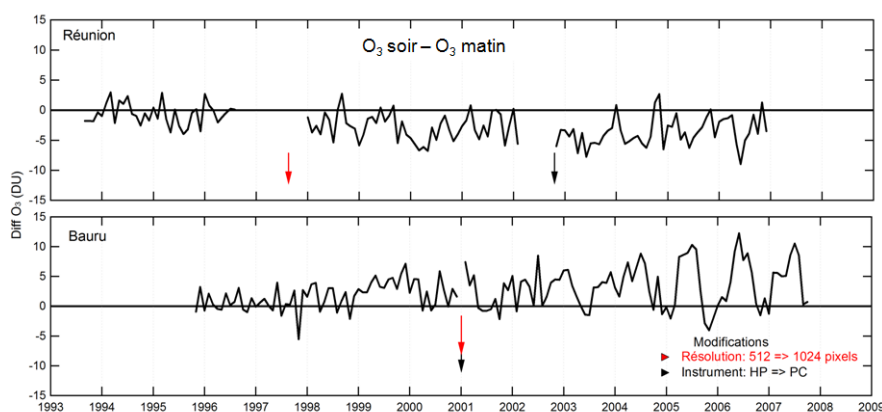


FIGURE 1.6 – Variation diurne anormale d'ozone (en DU) à Bauru (figure du bas) et à La Réunion (figure du haut)

Les flèches noires correspondent au passage d'ordinateur HP à PC. Les flèches rouges indiquent les changements de résolution de l'instrument, par passage d'un détecteur de 512 à 1024 pixels. Quelle que soit la station, il existe une différence anormale d'ozone entre le matin et le soir. À Bauru, une augmentation au coucher du soleil à partir de 1999 est constatée avec une différence en moyenne de 6 DU par rapport au matin. Une variation saisonnière du cycle diurne est observée à partir de 2004, où la différence est maximale durant l'hiver l'austral. À La Réunion, contrairement à Bauru, la colonne au lever du soleil est plus importante avec une différence en moyenne de 4 DU par rapport à celle du soir, et ce, sur 3 périodes distinctes, correspondant au changement de 512 à 1024 pixels en 1998, et à celui des ordinateurs HP-PC en 2003. Cependant, aucune variation saisonnière de la variation diurne n'est constatée.

### 1.2.2 Impact des changements instrumentaux

Les colonnes verticales mesurées par le SAOZ sont déterminées à partir d'un AMF qui est calculé en fonction du SZA. Or ce dernier est défini à partir de l'heure de l'ordinateur de bord et de la position GPS de l'instrument. Pour différentes raisons, les instruments ont été déplacés à plusieurs reprises. De plus, au cours des premières années de mesures (période HP), les instruments ne comportaient pas de GPS. Le calcul du SZA se faisait à partir de l'heure de l'ordinateur de bord HP mise à jour par un opérateur, et de la position précisée lors de l'installation. Les 2 sources d'erreur sur le calcul du SZA sont donc la position de l'instrument et l'heure d'acquisition des mesures.

#### a Modifications de la position des instruments

La température du détecteur est un bon paramètre pour étudier toutes modifications liées au déplacement des appareils (sur un toit ou une tour exposée au vent, ou une terrasse, dans l'ombre ou non d'un mur, avec ou non un toit de protection). La figure 1.7 représente les variations de température matin (tiret gris) et soir (courbe noire) des deux instruments sur les 13 ans de mesure. Quelle que soit la station, la variation saisonnière de la température du détecteur au crépuscule est bien prononcée avec un maximum en été et un minimum en hiver. Cependant, des sauts sont constatés. De 1993 à 2001, l'amplitude de la variation saisonnière de la température à La Réunion (figure du haut) est de l'ordre de  $7^{\circ}\text{C}$  et l'écart entre les deux mesures crépusculaires est de  $8.5^{\circ}\text{C}$ . À partir de 2003, un saut de température de  $2.5^{\circ}\text{C}$  ainsi qu'une diminution de l'amplitude de la variation saisonnière ( $-2^{\circ}\text{C}$ ) sont observés. Notons que l'écart entre les températures mesurées le matin et le soir a diminué de  $2^{\circ}\text{C}$ .

À Bauru (figure du bas), l'évolution présente de nombreuses irrégularités, en effet, comparée à La Réunion, la variation saisonnière est beaucoup plus bruitée et plus faible. Trois sauts sont observés en 1998, 2001 et 2008. De 1995 à 1997, la variation saisonnière est très faible avec une amplitude de 6°C, et l'écart entre les mesures crépusculaires n'excède pas 3°C. De 1998 à 2000, celui-ci s'intensifie avec une différence de 5°C, et le cycle saisonnier devient plus prononcé. De 2001 à 2007, celui-ci devient beaucoup plus bruité le soir, mais l'amplitude moyenne est similaire à la période 1998-2000. Cependant l'écart entre les deux mesures a doublé. Enfin, à partir de 2008, un saut de 12°C est observé.

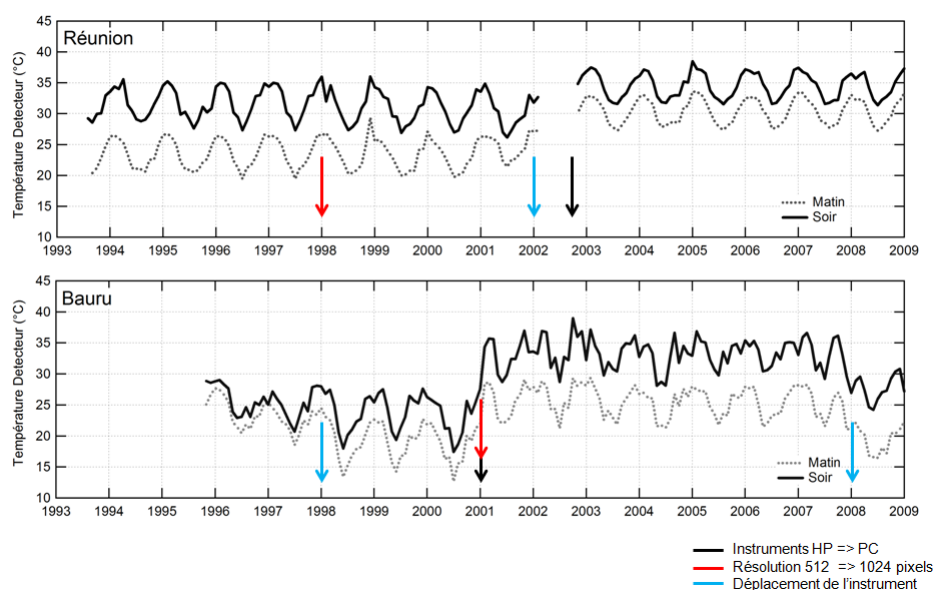


FIGURE 1.7 – Évolution des séries de températures du détecteur à La Réunion (figure du haut) et à Bauru (figure du bas), mesurées le matin (tiret gris) et le soir (courbe noire), modifications apportées sur les instruments représentées par des flèches.

Bien que certains des sauts observés correspondent au changement de l'ordinateur HP-PC (2001 pour Bauru et 2003 pour La Réunion), celui-ci n'est pas à l'origine de ces variations de température. Il s'avère que ces sauts correspondent à des déplacements de l'instrument. À Bauru, bien que celui-ci ait toujours gardé les mêmes coordonnées géographiques, il a été à plusieurs reprises déplacé verticalement de sa tour d'observation. Alors qu'à La Réunion, celui-ci a été déplacé au dessus d'un autre immeuble après le passage d'un cyclone en 2002.

D'après cette figure, nous pouvons affirmer qu'il n'existe aucun lien entre la variation diurne d'O<sub>3</sub> observée (cf figure 1.6) et les variations de température des instruments, impliquant ainsi que la modification de position des instruments n'est pas à l'origine des

variations diurnes d'O<sub>3</sub>.

### b Incertitude sur le temps

Aux tropiques, le soleil se couche (ou se lève) de 1° toutes les 4 minutes. L'impact d'une erreur de datation de la mesure est plus important à ces latitudes puisque le SAOZ mesure un spectre toutes les minutes, correspondant à une variation d'élévation du soleil de 0.25°. Ainsi, le nombre de spectres mesurés par le SAOZ entre 86° et 91° SZA est plus faible aux tropiques (soit ≈30 spectres) par rapport à d'autres latitudes (≈50 spectres aux moyennes latitudes). La figure 1.8 présente la colonne oblique d'O<sub>3</sub> le long de la ligne de visée en fonction du SZA, mesurée le 01/01/2004 à Bauru. Du

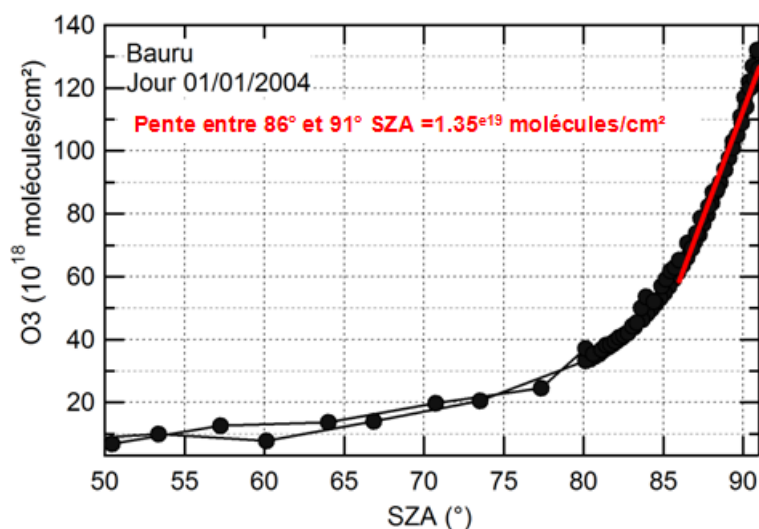


FIGURE 1.8 – Évolution de la colonne d'O<sub>3</sub> le long de la ligne de visée, à Bauru, le 01/01/2004.

fait de la géométrie d'observation et de l'inclinaison rapide du soleil, la quantité d'O<sub>3</sub> le long de la ligne de visée, croît rapidement entre 86° et 91° SZA, avec une pente de  $1.35 \cdot 10^{19}$  molécules/cm<sup>2</sup> (courbe rouge). Tout décalage temporel d'acquisition du spectre peut induire un décalage significatif sur les mesures. Pour quantifier cette variation, nous avons calculé la quantité d'O<sub>3</sub> le long de la ligne de visée mesurée tous les 0.25° SZA (soit toutes les minutes) à partir de la pente obtenue entre 86° et 91° SZA. Puis nous l'avons convertie en colonne verticale à l'aide de la formule 1.2 (cf section 1.1.5) en utilisant un AMF d'O<sub>3</sub> de 16,26 (correspondant à un SZA égal à 90°). Nous trouvons ainsi une variation de 7,89 DU de la colonne d'O<sub>3</sub> tous les 0,25°. Ce résultat semble expliquer les apparentes variations diurnes observées aux deux stations (≈ 6 DU à Bauru et ≈ 4

DU à La Réunion, cf figure 1.6), impliquant des erreurs sur le temps d'acquisition de la mesure, inférieures à 1 minute. Le temps de mesure est défini par l'horloge interne du PC de bord et celle-ci est recalée tous les jours sur l'heure du GPS installé initialement. Aujourd'hui, nous n'avons toujours aucune explication sur cette défaillance temporelle qui peut être due soit à un mauvais fonctionnement du GPS, soit à une erreur de logiciel. Des corrections de temps ont donc été appliquées sur les mesures afin de rectifier les différentes variations diurnes observées. La figure 1.9 présente les variations diurnes d' $O_3$  à Bauru, avec (courbe grise) et sans (courbe noire) correction de temps effectuées, sur les mesures en 2005.

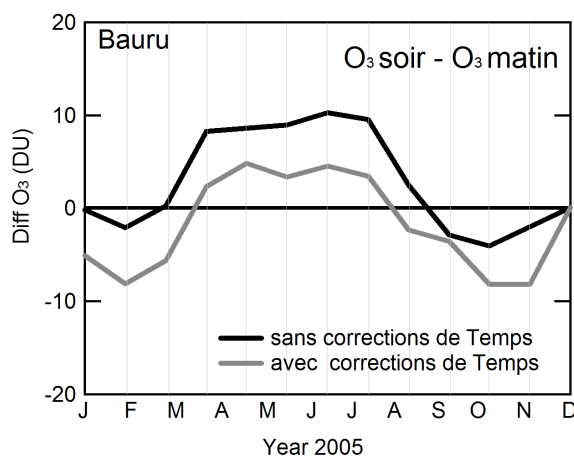


FIGURE 1.9 – Variation diurne d' $O_3$  en 2005 avec (courbe grise) et sans (courbe noire) correction de temps à Bauru

L'application d'une correction de temps permet de réduire la variation diurne existante au cours de cette année avec une différence de l'ordre de -2 DU sur une année au lieu de 6 DU. Cependant, cette modification n'explique pas la variation saisonnière de la variation diurne d' $O_3$  observée avec un maximum durant l'hiver austral de l'ordre de 6 DU et un minimum en été austral 8 DU.

### 1.2.3 Analyse spectrale

En 2007, lors de la réunion UV-Vis Working Group, il a été reconnu que les colonnes totales d'ozone issues de l'ensemble des spectromètres UV-Visible (SAOZ, Max DOAS), soumises à la base de données NDACC, présentaient des différences dues aux paramètres utilisés dans l'analyse spectrale par les différents groupes scientifiques, telles que les sections efficaces et les bandes d'absorption. Ce dernier point est particulièrement



important, notamment aux tropiques où les quantités d'H<sub>2</sub>O et d'O<sub>4</sub> peuvent être très élevées dans les basses couches de l'atmosphère du fait des fortes températures, de la présence de nuages convectifs et d'averses intenses. L'importance du choix des bandes d'absorption et leur impact sur les colonnes d'O<sub>3</sub> sont mis en avant dans cette section.

### a Homogénéisation des traitements

De nombreuses modifications sur les traitements ont été effectuées sur les mesures aux tropiques depuis 13 ans. Deux traitements distincts, utilisant des bandes d'absorption différentes, se sont succédés. Le premier, de 1995 à 2003 pour Bauru, et de 1993 à 2003 pour La Réunion, le deuxième de 2004 à 2007 pour les deux stations, comme l'indique le tableau ci-dessous (cf table 1.1). Ces modifications apportées n'ont pas été appliquées sur les 13 années de mesures. Ainsi, pour l'ozone, les mesures ont été effectuées sur une bande étroite (451-560 nm) puis à partir de 2004, sur une bande plus large (451-580nm) et (602-617nm), qui se superpose aux bandes d'H<sub>2</sub>O et d'O<sub>4</sub>. Pour NO<sub>2</sub>, la bande d'absorption a été découpée en deux, afin d'éliminer une raie de Fraunhofer. Enfin, en ce qui concerne la vapeur d'eau, les bandes d'absorption utilisées avant 2004 se chevauchent. Toutes les données ont donc été retraitées avec des bandes d'absorption identiques. Afin

Constituants	Section Efficaces	(1993(ou 1995) à 2003)	(2004 à maintenant)
H <sub>2</sub> O	Hitran 1996	(420-555)(440-620)	(420-610)
O <sub>4</sub>	IASB,1997	(440-500)(520-620)	(440-500)(520-617)
NO <sub>2</sub>	Vandeale et al 1997	(410-530)	(410-427)(433-530)
O <sub>3</sub>	Reims 1996 et Richter et al,1995	(451-560)	(451-580)(602-617)

TABLE 1.1 – Sections efficaces et bandes d'absorption en nm utilisées dans le traitement des données SAOZ aux tropiques

de minimiser toute interférence (notamment, entre H<sub>2</sub>O, O<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>), nous avons décidé d'utiliser les bandes d'absorption utilisées à partir de 2004 sur l'ensemble des données. La figure 1.10 présente la comparaison entre les données non homogénéisées et le nouveau traitement effectué le matin (en bleu) et soir (en rouge) à Bauru et à La Réunion. Pour les deux stations, les données retraitées présentent un coefficient de corrélation (Rc) supérieur à 84% aussi bien le matin (en bleu) que le soir (en rouge) avec celles non homogénéisées, indiquant ainsi que les variations saisonnières d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> n'ont pas été affectées par le retraitement. À La Réunion, les données retraitées d'ozone présentent un biais moyen de  $6.06 \pm 6.5$  DU par rapport à l'ancien traitement, mais aucune différence n'est constatée pour NO<sub>2</sub>. Nous observons un comportement inverse à

Bauru, avec un biais de  $-0.10 \cdot 10^{15} \pm 0.15$  molécules/cm<sup>2</sup> alors que pour l’ozone, celui-ci est très faible ( $0.26 \pm 1.09$  DU).

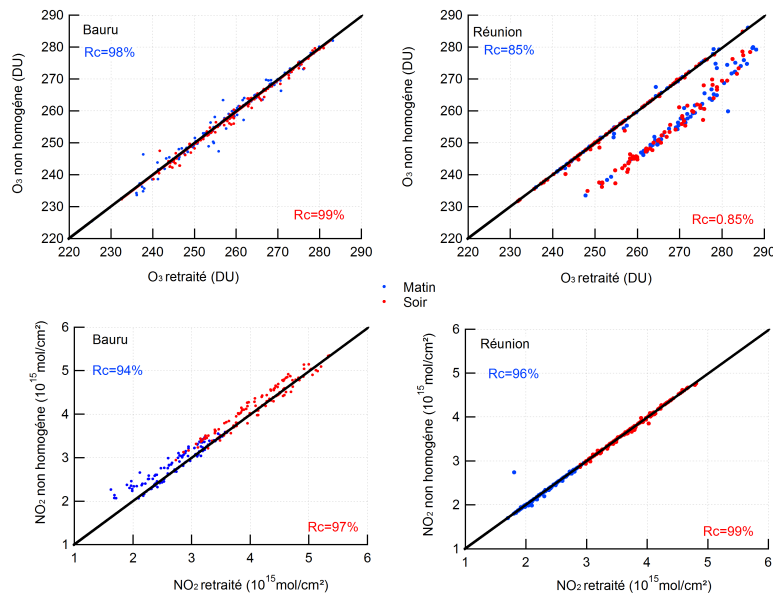


FIGURE 1.10 – Comparaison des colonnes crépusculaires d’O<sub>3</sub>(figures du haut) et NO<sub>2</sub> (figures du bas) à Bauru (figures de gauche) et à La Réunion (figures de droite) avant et après le retraitement des données. Les comparaisons sur les colonnes effectuées le matin sont représentées par les points bleus et celles du soir par les points rouges

Le retraitement a permis d’homogénéiser les données, mais la variation saisonnière de la variation diurne d’ozone est toujours présente à Bauru. Le changement d’une bande étroite d’O<sub>3</sub> pour une bande plus large, superposée à celles de H<sub>2</sub>O et d’O<sub>4</sub> a fait apparaître des biais entre les deux versions, mettant en évidence la sensibilité des mesures stratosphériques d’O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> aux variations de H<sub>2</sub>O et de O<sub>4</sub> présents dans la troposphère.

## b Interférences spectrales avec O<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O

Afin de mettre en évidence les interférences d’O<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>O sur les mesures d’O<sub>3</sub>, nous avons comparé les variations diurnes de ce constituant avec celles de ces derniers. La figure 1.11 présente les variations diurnes des colonnes de O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et O<sub>4</sub> retraitées au niveau des deux stations tropicales (La Réunion, panneau de droite, et Bauru, ceux de gauche). Pour cette étude, nous avons utilisé les colonnes d’O<sub>3</sub> non corrigées des variations temporelles de l’instrument, afin de mettre en évidence la variation saisonnière de la variation diurne d’O<sub>3</sub> à Bauru.

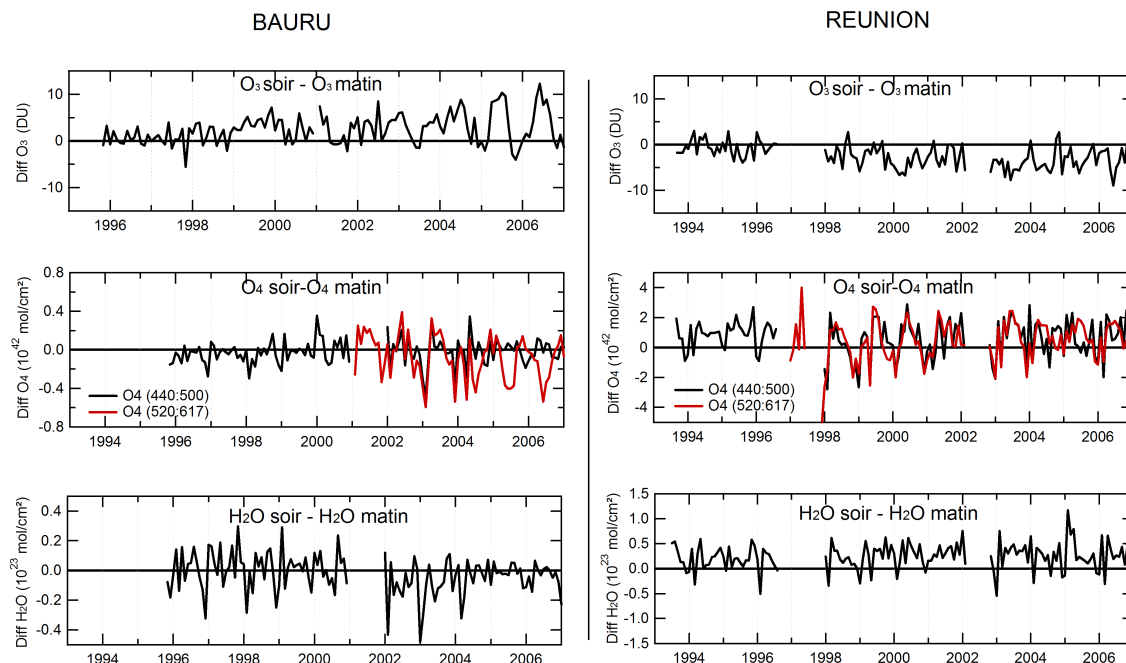


FIGURE 1.11 – Variations diurnes d'O<sub>3</sub> (figures du haut), O<sub>4</sub> (figures du milieu) et de H<sub>2</sub>O (figure du bas) mesurés par le SAOZ à Bauru (à gauche) et à La Réunion (à droite)

Nous avons noté que les anomalies de variation diurne à Bauru commençaient en 1999 et présentaient une forte variation saisonnière à partir de 2004. Sur la figure représentant la vapeur d'eau (panneaux de gauche, figure du bas), on ne constate aucune corrélation avec les variations d'ozone. Sur celle représentant les variations diurnes de O<sub>4</sub> (figure du milieu), nous avons ajouté les deux bandes d'absorption mesurées, celles à (440 :500 nm, courbe noire) et (520 :617nm, courbe rouge). Les variations diurnes, sur la première bande, sont très faibles, en revanche les variations de la deuxième bande montrent une anticorrélation avec celles d'O<sub>3</sub> à partir de 2003. Il semblerait donc qu'il y ait une interférence entre ces bandes, qui pourrait provoquer la variation saisonnière de la variation diurne d'O<sub>3</sub>. À La Réunion (panneaux de droite), on avait constaté des colonnes plus importantes le matin que le soir et que cette variation diurne n'apparaissait qu'à partir du changement d'ordinateur HP. Or H<sub>2</sub>O et O<sub>4</sub> présentent aussi une variation diurne avec des colonnes plus importantes le soir ( $\approx 1^{42}$  molécules<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup> pour O<sub>4</sub> et  $\approx 0.35^{23}$  molécules/cm<sup>2</sup> pour H<sub>2</sub>O). Laisant ainsi supposer une interférence entre O<sub>3</sub> et ces constituants.

On notera que les colonnes de ces deux constituants troposphériques sont plus importantes à La Réunion qu'à Bauru (changement d'échelle). En effet ceux-ci sont essentiel-

lement présents dans les basses couches de l'atmosphère avec une hauteur d'échelle de l'ordre de 3-4 km. Les quantités plus élevées d' $O_4$  et  $H_2O$  mesurées à la Réunion, sont cohérentes avec la différence d'altitude des stations, 110 m à La Réunion au lieu de 640 m à Bauru ainsi qu'avec leur température moyenne (beaucoup plus fraîche à Bauru  $\approx 10^\circ$  particulièrement en hiver, contrairement à La Réunion  $\approx 20^\circ$ ).

### Interférence avec $O_4$

Afin d'éviter les interférences liées à  $O_4$ , nous avons réduit la fenêtre d' $O_3$  (451-550 nm), retirant ainsi les deux larges bandes de ce constituant troposphérique qui se trouve aux longueurs d'onde (550-590 nm) et (600-618 nm). La figure 1.12 présente une comparaison entre les variations diurnes d' $O_3$  à large ((451-580 nm) (602-617 nm), courbe noire) et petite fenêtre spectrale ((451-550 nm), courbe rouge) sur la période de 2004 à 2007 pour les deux stations. Le changement de la bande d' $O_3$  modifie les variations diurnes, pour les deux stations. Celles ci sont plus marquées à Bauru où l'on observe toujours un cycle saisonnier, cependant les maxima observés précédemment durant l'hiver austral ont disparu laissant place à des variations plus importantes ( $\approx 6$  DU) en été austral. Pour La Réunion, la modification des bandes n'a pas modifié la variation diurne moyenne, mais a réduit ( $\approx 3$  DU) son amplitude (cf section 1.2.1 figure 1.6).

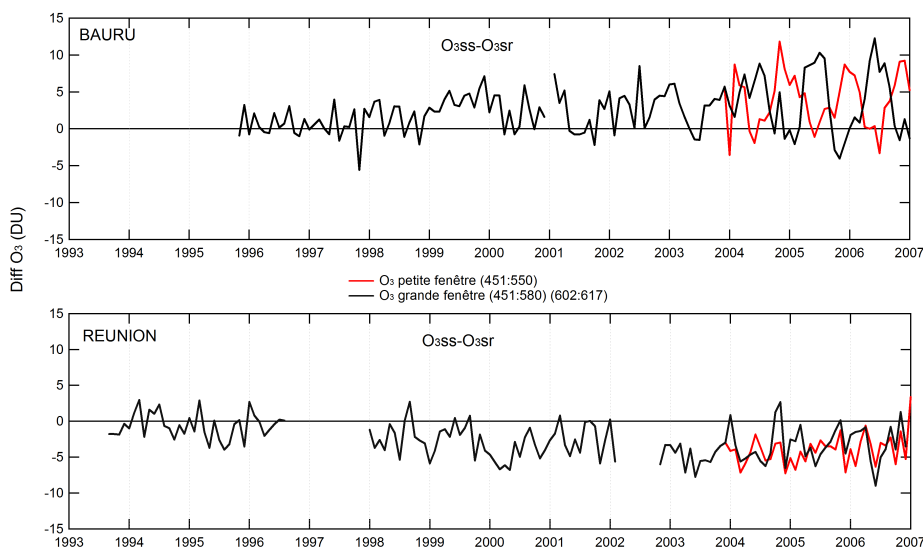


FIGURE 1.12 – Comparaison de la variation diurne d' $O_3$  avec petite (451 :550nm) et grande fenêtre (451-580,602-617) entre 2004 et 2007, à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas)

Les modifications de la variation diurne mettent en évidence l'existence d'une interfé-

rence avec les bandes d' $O_4$  sur la mesure d' $O_3$ , notamment à Bauru. Cependant, bien que les bandes d' $O_4$  aient été modifiées, la variation saisonnière de la variation diurne est toujours présente à Bauru, signifiant ainsi la présence d'une autre interférence.

### Interférence avec $H_2O$

Plusieurs tests ont été effectués sur les bandes d' $H_2O$  et d' $O_3$  afin de comprendre l'origine de cette variation à Bauru. La figure 1.13 présente les traitements pour l'année 2005.

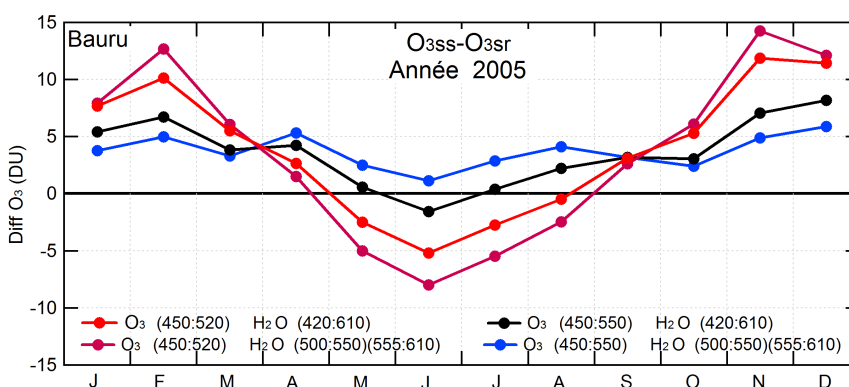


FIGURE 1.13 – Comparaison de la variation diurne d' $O_3$  avec une petite (451-520) et une grande fenêtre spectrale (451-550) et  $H_2O$  avec petite (500-550) (555-610) et grande (420-610) fenêtre en 2005 à Bauru

La colonne d' $O_3$  calculée à partir des bandes d'absorption initiales d' $O_3$  (450-550 nm) et de  $H_2O$  (420-610 nm), est représentée par la courbe noire.

Le premier test consiste à supposer que la bande d'absorption choisie pour  $O_3$  n'est pas adaptée, car elle se superpose à une bande d'absorption de  $H_2O$  vers 530 nm (cf section 1.1.4 figure 1.5). Nous avons donc choisi de prendre une bande d'absorption plus petite, soit (450-520 nm) et de conserver celle de  $H_2O$  (420-610 nm). Ce premier test est représenté par la courbe rouge.

Le deuxième test suppose que la bande d' $O_3$  choisie pour le premier test est correcte, mais qu'il existe toujours un recouvrement avec les bandes de  $H_2O$ , alors que les grandes bandes d'absorption d' $H_2O$  ne se situent que vers 505 nm. Nous avons donc considéré une bande de  $H_2O$  plus étroite : (500-550 nm) (555-610 nm). Ce test est représenté par la courbe rose.

Enfin, pour le troisième test, nous avons considéré les bandes de  $H_2O$  utilisées dans le deuxième test et nous nous sommes servis de la bande d' $O_3$  définie initialement (450-550

nm). Ce test est représenté par la courbe bleue.

Commençons tout d'abord par comparer les variations diurnes d'O<sub>3</sub> initiales ((450-550 nm); courbe noire) avec celles du premier test (O<sub>3</sub> petite fenêtre spectrale (450-520 nm), courbe rouge). On constate que la variation saisonnière de la variation diurne d'O<sub>3</sub> a augmenté avec une amplitude de 5.77 DU. Le rétrécissement de la fenêtre d'O<sub>3</sub> met en avant deux hypothèses : soit la mise en évidence d'une forte interférence avec H<sub>2</sub>O soit une augmentation du bruit sur le signal. En effet, en réduisant la fenêtre d'O<sub>3</sub>, on réduit le nombre de points (N) correspondant à la mesure, et de ce fait, la barre d'erreur sur la mesure augmente (car elle est proportionnelle à  $1/\sqrt{(N-1)}$ ). Or le passage de la fenêtre d'O<sub>3</sub> ((451-580 nm);(602-617 nm)) à (450-550 nm), lors de l'homogénéisation des données, avait considérablement augmenté la variation diurne d'O<sub>3</sub> durant l'été austral. Ainsi l'accentuation de cette dernière, due au rétrécissement de la bande (450-550 nm) à (450-520 nm) est cohérente avec les résultats obtenus précédemment.

Le deuxième test, représenté par la courbe rose, avec O<sub>3</sub> (450-520 nm) et H<sub>2</sub>O (500-550 nm) (555-610 nm), permet de confirmer si la variation saisonnière de la variation diurne est produite par du bruit ou par une interférence avec H<sub>2</sub>O. En effet en comparant avec les données initiales (courbe noire), on constate que la variation saisonnière de la variation diurne a de nouveau augmenté (amplitude =7.58 DU), alors que le rétrécissement de la bande de vapeur d'eau a été testé afin d'éviter toutes interférences avec les bandes d'O<sub>3</sub>. Ce nouveau résultat nous permet donc d'affirmer qu'une trop grande réduction de la fenêtre d'O<sub>3</sub> augmente l'erreur sur la mesure, et nous confirme le choix de la bande d'O<sub>3</sub> (450-550 nm).

L'interférence avec les bandes d'H<sub>2</sub>O est clairement démontrée à travers le troisième test (courbe bleue), où l'on considère la bande d'absorption initiale d'O<sub>3</sub> et celle d' H<sub>2</sub>O réduite (500-550 nm) (555-610 nm). La comparaison avec la courbe initiale (courbe noire) permet de constater une diminution majeure de l'amplitude de la variation saisonnière de la variation diurne.

Cette étude effectuée sur les bandes d'absorption des constituants a mis en évidence les variations des colonnes d'O<sub>3</sub> liées aux interférences avec O<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Afin d'améliorer l'homogénéité des instruments du réseau NDACC mesurant l'ozone total dans l'UV-Visible, de nouvelles sections efficaces et bandes d'absorption des constituants O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et O<sub>4</sub> ont été définies en 2009, à partir de cette étude d'interférences sur les mesures d'O<sub>3</sub> aux tropiques. Pour le traitement des données SAOZ, seules les sections efficaces d'O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub> ont été modifiées. Le tableau ci-dessous 1.2 présente les nouvelles bandes d'absorption et sections efficaces des constituants utilisées pour la suite de notre étude.

O <sub>3</sub>	Bogumil et al.,2001	(450-550)
NO <sub>2</sub>	Vandeale et al.,1997	(410-427)(433-530)
H <sub>2</sub> O	Hitran 2003	(500-550)(555-610)
O <sub>4</sub>	Greenblatt et al.,1990	(440-500)(520-617)

TABLE 1.2 – Nouvelles bandes d'absorption et sections efficaces en nm

### 1.2.4 Conversion en colonnes verticales

À la suite de ces modifications, de nouvelles densités de constituants le long de la ligne de visée ont été restituées. La conversion de ces colonnes pour obtenir des colonnes verticales nécessite la connaissance du chemin optique de la lumière diffusée au zénith, soit le facteur de masse d'air (AMF) et la quantité résiduelle du constituant présente dans le spectre de référence (cf équation 1.2).

#### a Modification de l'AMF

Le calcul de l'AMF est la plus grande source d'erreur. En effet, les principales sources d'incertitudes de celui-ci ont pour origine : le choix des paramètres dans le modèle de transfert radiatif (albédo et diffusion multiple) et les distributions verticales des constituants provenant des profils « a priori » choisis.

Jusqu'en 2009, l'AMF O<sub>3</sub> utilisé pour les stations SAOZ tropicales, était calculé à partir d'un profil annuel moyen issu de 6 mesures provenant des instruments : SAGE II V6, des mesures aéroportées MOZAIC à São Paulo et vols ballon SAOZ effectués au Brésil. Celui-ci était utilisé comme paramètre d'entrée dans un modèle de transfert radiatif (Sarkissian et al., 1995)[86] dans lequel la diffusion multiple n'était pas considérée et l'albédo estimé égal à 0, impliquant ainsi aucune réflexion des rayons solaires incidents. L'AMF était calculé à la longueur d'onde 525 nm pour les données d'O<sub>3</sub> sur 1024 pixels et 510 nm pour celle sur 512 pixels. À 90° SZA, l'AMF "Tropical" était de 16,3 pour l'ozone. Or la diffusion multiple dans la troposphère est très importante dans les régions tropicales, particulièrement en été durant la saison convective. De plus, l'albédo au voisinage des deux stations n'est pas nul. En effet, Bauru étant une station continentale, son albédo, en l'absence de nuages, devrait être compris entre 0,15 et 0,25, alors que pour La Réunion, qui est une station océanique, celui-ci devrait être entre 0,05 à 0.15.

En 2010, une nouvelle climatologie AMF d'O<sub>3</sub> a été établie, par Hendrick et al., dans le but d'homogénéiser et de consolider les mesures d'ozone total produites par les spectromètres UV-VIS du réseau NDACC. D'après la littérature (Sarkissian et al., 1995)[86], les différences dans le modèle de transfert radiatif sur des paramètres tels que

la pression, les profils de température, les profils d’ozone, et la bande de longueurs d’onde peuvent avoir un impact significatif (jusqu’à 5-10%) sur les valeurs résultantes de l’AMF  $O_3$ , et de ce fait, sur les colonnes d’ $O_3$ . Le nouvel AMF  $O_3$  est basé sur une climatologie mensuelle de profils moyens zonaux d’ozone et de températures issues de TOMS version 8 (TV8) (Barthia et al., 2004)[5]. Cette climatologie comprend des profils entre  $90^\circ$  S et  $90^\circ$  N de latitude tous les  $10^\circ$ , couvrant une altitude de 0 à 60 km, avec des colonnes totales d’ozone comprises entre 225 à 325 DU dans les régions tropicales. Celle-ci fut construite en combinant les données de profil de SAGE II (Stratospheric Aerosols and Gaz Experiment II), MLS (Microwave Limb Sounder), et de sondes d’ozone.

L’AMF  $O_3$  a été calculé à partir du modèle de transfert radiatif UVSPEC / DISORT (Mayer and Kylling, 2005)[57], qui comprend un traitement de la diffusion multiple dans une pseudo-géométrie sphérique et un albédo de surface compris entre 0 et 1 suivant les surfaces considérées. Un profil moyen correspondant à l’extinction des aérosols a été utilisé pour le calcul de l’AMF, et construit à partir du modèle d’aérosol de Shettle (1989)[88] inclus dans UVSPEC / DISORT. La figure 1.14 présente l’AMF annuel moyen utilisé jusqu’en 2009 (courbe rouge) et l’AMF journalier défini en 2010 à Bauru (courbe grise) et à la Réunion (courbe noire), à  $90^\circ$  SZA pour l’année 2007.

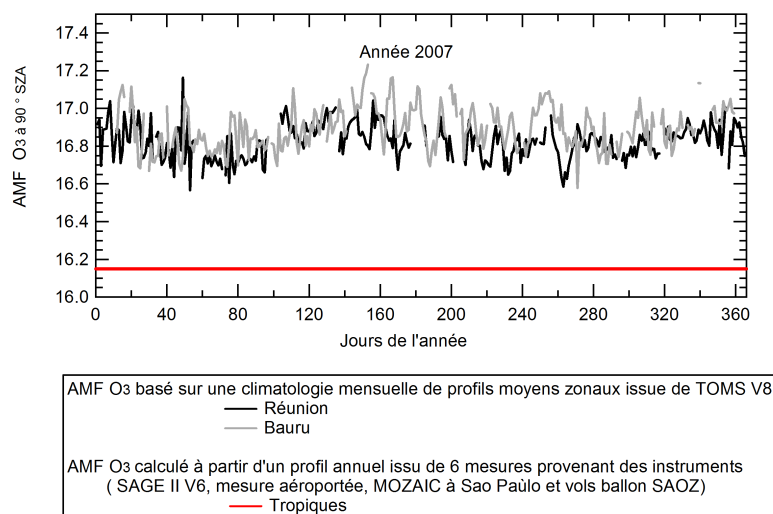


FIGURE 1.14 – Comparaison entre les AMF d’ $O_3$  utilisés lors des traitements pour l’année 2007 ; AMF basé sur une climatologie mensuelle de profils moyens zonaux issue de TOMS V8 défini en 2010 et utilisé dorénavant pour les stations La Réunion (courbe noire) et Bauru (courbe grise). AMF calculé à partir d’un profil annuel issu de 6 mesures provenant des instruments (SAGE II V6, mesure aéroportée, MOZAIC à Sao Paolo et vols ballon SAOZ) utilisés jusqu’en 2009 pour les 2 stations tropicales



Les AMF issus de la climatologie de TOMS V8 sont relativement similaires aux deux stations avec la présence d'une variation saisonnière d'amplitude 0.2 liée aux variations des profils d'O<sub>3</sub>. La présence de cette variation n'était pas prise en compte avec l'ancien AMF (courbe rouge) et une différence moyenne de 0,5 est observée entre les deux versions. Cette différence induit un biais moyen de 3,2% sur les colonnes verticales d'O<sub>3</sub> résultantes. Cependant, il est important de constater que ce nouvel AMF présente un bruit de l'ordre de 1,5% en moyenne.

Pour NO<sub>2</sub>, une climatologie semblable n'est pas encore disponible. Un AMF annuel moyen est utilisé, issu d'une reconstitution de profils provenant d'un assemblage de mesures ballon et satellites. Pour les tropiques, un seul profil AMF NO<sub>2</sub> est calculé à partir d'un profil NO<sub>2</sub> du satellite HALOE V19 pour la haute stratosphère et d'un profil SAOZ ballon pour la basse stratosphère mesuré à Bauru en 2001, un soir d'été. L'AMF est calculé à longueur d'onde centrée sur la bande d'absorption à 470 nm. Pour un SZA proche de 90°, celui-ci est de 14,28.

L'utilisation du nouveau AMF d'O<sub>3</sub> permet d'obtenir une meilleure précision sur la colonne d'O<sub>3</sub>. Depuis janvier 2010, toutes les mesures SAOZ ont été retraitées avec ce nouvel AMF. Un nouveau AMF de NO<sub>2</sub> est en cours d'étude, cependant du fait de la variation diurne du constituant, la détermination de celui-ci est plus complexe.

## **b Estimation de la quantité résiduelle dans le spectre de référence**

Avec l'AMF, le dernier paramètre sensible est l'absorption résiduelle d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> dans le spectre de référence. Ces quantités sont établies pour chaque spectre de référence choisi. Deux sources d'erreurs possibles peuvent provenir :

- le choix du spectre de référence ;
- le calcul de la quantité résiduelle.

### **Spectre de référence**

Le spectre de référence choisi doit contenir un minimum d'absorption. Il est choisi un jour de faible diffusion multiple (ciel clair), en début d'après-midi aux tropiques. Le tableau 1.3 regroupe les informations du retraitement des données 1024 à Bauru. La résolution de l'instrument est déterminée à partir de la comparaison entre le spectre de référence choisi et celui à haute résolution de Kurucz(1984)[49]. On considère qu'une résolution inférieure à 2 nm est acceptable. Les coefficients d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> correspondent au contenu résiduel dans le spectre de référence, calculés à partir de la méthode de la

Site	Bauru
Spectre de référence	31/06/2001
SZA	50.9°
Heures	13h46
Quantité résiduelle O <sub>3</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	4*10 <sup>18</sup>
Quantité résiduelle NO <sub>2</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	3*10 <sup>15</sup>
Résolution de l'instrument	1,15 nm

TABLE 1.3 – Paramètres retenus pour le traitement des données 1024 à Bauru

droite de Bouguer. Afin d'étudier les sources d'erreurs liées au choix du spectre de référence, nous avons testé la procédure avec un autre spectre. La comparaison des deux spectres de références est présentée figure 1.15. Nous avons pris un jour sans couverture nuageuse, soit le spectre du 12/01/2007 à 12h02 à un angle zénithal de 46,49° et une température de 30,64°C. Les deux spectres présentent les mêmes variations sur la bande

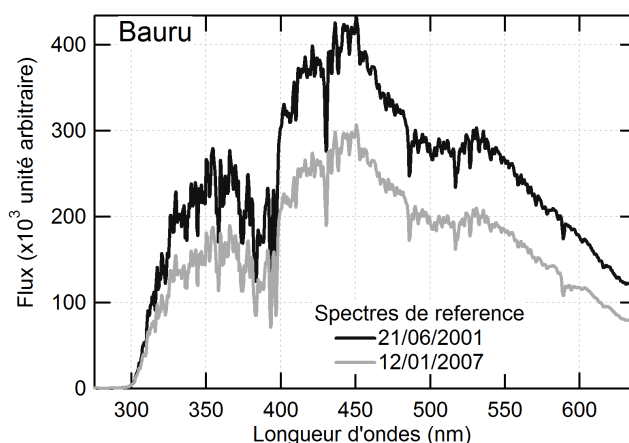


FIGURE 1.15 – Comparaison entre deux spectres références : celui du 21/06/2001 (courbe noire) et celui du 12/01/2007 (courbe grise) à Bauru

de longueurs d'onde (300-650 nm). Cependant, on constate que le flux du spectre du jour 12/01/2007 est plus faible, probablement lié à la présence de diffusion multiple. L'influence de ces deux spectres (spectre initial : 21/06/2001 (courbe noire) et celui du 12/01/2007(courbe violette)) sur les variations diurnes d'O<sub>3</sub> est présentée figure 1.16. Pour cette étude, nous avons considéré les fenêtres (450-550 nm) pour O<sub>3</sub> et (420-555 nm) (550-610 nm) pour H<sub>2</sub>O. Aucune correction de temps n'a été appliquée sur ces mesures afin de mettre en évidence la variation diurne. La variation saisonnière de la

variation diurne présente une amplitude de l'ordre de 2,93 DU pour le nouveau spectre de référence, et de 2,98 DU pour le spectre initial.

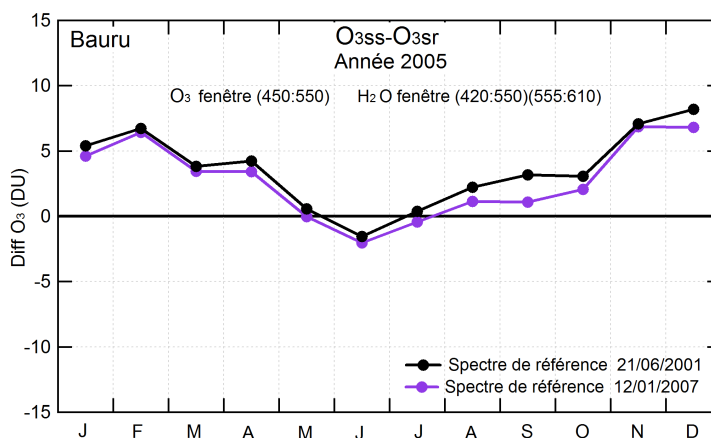


FIGURE 1.16 – Influence des spectres de références du 21/06/2001(courbe noire) et 12/01/2007(courbe violette) sur la variation diurne d'O<sub>3</sub> en 2005 à Bauru.

Nous pouvons donc en déduire qu'une variation de flux a très peu d'incidence sur les colonnes d'O<sub>3</sub> (du fait de l'utilisation d'une analyse différentielle), ainsi, le spectre de référence du 31/06/2001 est approprié pour le traitement des mesures SAOZ à Bauru. Ce test a également été effectué pour La Réunion, le nouveau spectre de référence choisi ne présentait aucune différence avec le spectre initial.

### Quantité résiduelle dans le spectre de référence

Après avoir validé les spectres de référence utilisés, il nous faut vérifier l'absorption résiduelle des constituants dans ceux-ci. Au lieu d'utiliser la méthode Bouguer Langler (soit la colonne slant en fonction de l'AMF), pour cette étude, nous avons utilisé la méthode de " Bouguer-Langley redressée " qui consiste à tracer la quantité verticale en fonction de l'AMF. Cette méthode a été adaptée pour les constituants présentant une variation diurne en séparant les mesures du matin et du soir. Si la pente de la droite de Bouguer est nulle, le coefficient choisi est adapté, si la pente est positive, alors le coefficient est trop petit et dans le cas contraire, le résidu est trop grand. La précision avec cette dernière méthode est faible, on obtient des valeurs au 10<sup>ème</sup> près. Cependant, elle est appropriée pour notre étude. Le tableau 1.4 indique les paramètres de traitement pour La Réunion. La résolution de l'instrument est similaire à celle de Bauru. Elle est inférieure à 2 nm. Cependant, il existe deux coefficients pour O<sub>3</sub> établi à partir du même spectre de référence ce qui laisse supposer qu'il existe, soit une erreur sur la détermination des coefficients, soit un nouveau spectre de référence défini en 2004.

Site	La Réunion
spectre de référence	3/8/1999
SZA	48.1°
Heures	06h26
Quantité Résiduelle O <sub>3</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	(de 1998 à 2003) 6.5*10 <sup>18</sup> (de 2004 à 2007)1.15*10 <sup>19</sup>
Quantité Résiduelle NO <sub>2</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	6.2*10 <sup>15</sup>
Résolution de l'instrument	1,24 nm

TABLE 1.4 – Information sur le traitement des données 1024 à La Réunion

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons tracé, figure 1.17, les quantités verticales d'O<sub>3</sub> selon l'AMF, pour l'année 1999 et une année choisi arbitrairement : l'année 2006, à La Réunion.

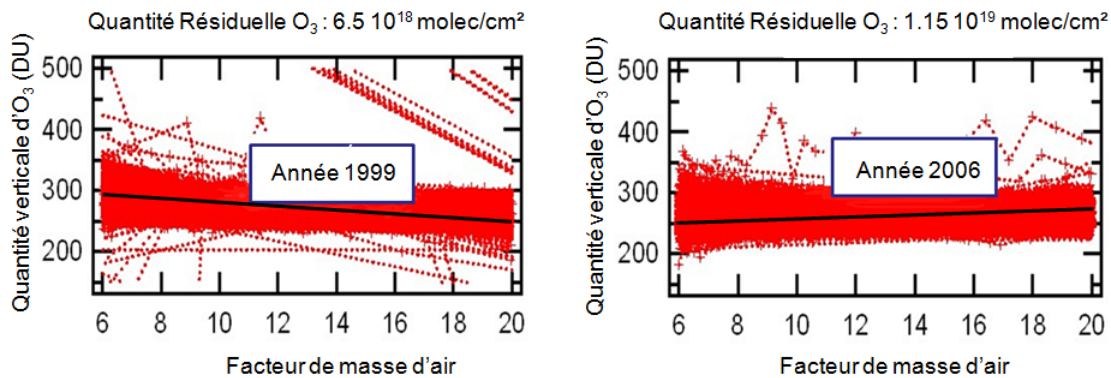


FIGURE 1.17 – Droites de Bouguer-Langley redressées pour les années 1999 et 2006 pour l'ozone à La Réunion, pentes moyennes (ligne noire)

Quelle que soit la courbe, la quantité verticale d'O<sub>3</sub> en fonction le facteur de masse d'air n'est pas constante en fonction de l'AMF. Sur le graphique de gauche correspondant à l'année 1999, le coefficient choisi : 6.5\*10<sup>18</sup> est trop élevé (pente moyenne négative), alors que pour l'année 2005 (graphique de droite), le coefficient choisi : 1.15\*10<sup>19</sup>, est trop faible (pente moyenne positive). Les coefficients appliqués ne sont donc pas adaptés. De plus, les deux graphiques présentent de fortes variations de la quantité verticale variant en moyenne de 200 à 350 DU avec des extrêmes de plus de 500 DU faussant ainsi l'estimation du coefficient.

Nous avons donc amélioré la méthode de détermination du coefficient en calculant la pente de la droite pour chaque mois afin d'affiner notre estimation. Cette méthode nous permet de ne pas prendre en compte les mois présentant des variations extrêmes.

Nous présentons ici les mois d'août et décembre (cf figure 1.18), ne présentant pas d'extremums. Cette figure met en évidence la précision obtenue en traçant les figures de "Bouguer Langley redressée" pour chaque mois.

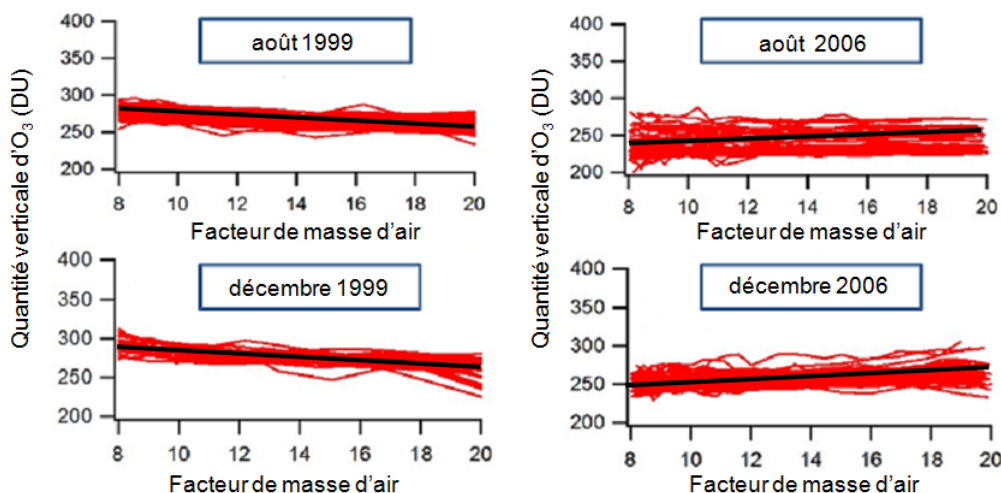


FIGURE 1.18 – Droites de Bouguer-Langley redressées pour les mois d'août et de décembre 1999 et 2006 pour l'ozone

En effet, nous avons pu constater la présence de ces extremums uniquement pour certains mois de l'année notamment pendant l'hiver austral. D'après cette figure, pour l'année 1999, les quantités verticales d' $O_3$  présentent une pente négative quel que soit le mois de l'année, avec une pente plus marquée en été austral. Or, le spectre de référence a été défini pour le jour 3/08/1999, ainsi pour le mois d'août 1999, la quantité verticale le long de la ligne de visée devrait être constante suivant l'AMF. La pente observée implique donc que le coefficient n'est pas adapté pour cette année. Un autre problème persiste, en effet, en 2006, le coefficient est devenu trop faible comme l'indique la pente positive des droites correspondant aux mois d'août et décembre 2006. Cette étude a été effectuée sur tous les mois de l'année pour les treize années de mesures et nous avons constaté 3 périodes distinctes pour cette station :

de 1999 à 2002, où le coefficient résiduel dans le spectre de référence est trop élevé ;

de 2004 à 2007, où ce dernier est trop faible ;

pour l'année 2003, où aucun coefficient ne semble convenir.

À la suite de ces résultats, nous avons donc décidé de prendre 2 nouveaux spectres de référence, un pour l'année 2003 et un autre pour les années 2004 à 2007. Cette étude des coefficients a aussi été effectuée sur  $NO_2$ . Pour ce constituant, nous avons séparé les mesures du matin et du soir. Cependant, les coefficients initialement définis pour celui-ci

n'étaient pas appropriés. Nous avons donc procédé à plusieurs tests de coefficients afin d'obtenir une pente pratiquement nulle pour l'ensemble des mois, pour O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>. Les modifications apportées sur les mesures de O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> à La Réunion sont présentées tableau 1.5.

La Réunion	512	1024	1024	1024
période	1993-1998	1999-2002	2003	2004-
spectre de référence	24/04/1993	3/08/1999	13/08/2003	25/08/2006
SZA	43,1°	48,1°	41,11°	54,11°
Heures	09h53	06h26	06h59	05h21
Quantité Résiduelle O <sub>3</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	6*10 <sup>18</sup>	5.5*10 <sup>18</sup>	2.5*10 <sup>18</sup>	6*10 <sup>18</sup>
Quantité Résiduelle NO <sub>2</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	1.80*10 <sup>15</sup>	6.2*10 <sup>15</sup>	9*10 <sup>15</sup>	9*10 <sup>15</sup>
Résolution de l'instrument	1.1 nm	1.24 nm	1.59 nm	1.73 nm

TABLE 1.5 – Paramètres de traitement des données à La Réunion

Nous avons appliqué la même méthode que celle décrite précédemment pour la station Bauru. Quel que soit le constituant, la courbe représentant la quantité verticale selon le facteur de masse d'air n'était pas horizontale. En effet pour O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>, il s'est avéré que les coefficients choisis : 4\*10<sup>18</sup> et 3\*10<sup>15</sup> (cf. tableau 1.3) étaient trop faibles. Nous avons dû doubler le coefficient initialement choisi pour les deux constituants. Le tableau 1.6 regroupe toutes les modifications effectuées pour cette station.

Bauru	512	1024
période	1995-2000	2001-
Spectre de référence	21/11/1995	21/06/2001
SZA	47°	50,9°
Heures	17h28	13h46
Quantité Résiduelle O <sub>3</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	6.5*10 <sup>18</sup>	8*10 <sup>18</sup>
Quantité Résiduelle NO <sub>2</sub> (molécules/cm <sup>2</sup> )	7.5*10 <sup>15</sup>	6.5*10 <sup>15</sup>
Résolution de l'instrument	0.9 nm	1.15 nm

TABLE 1.6 – Paramètres de traitement des données à Bauru

Enfin, pour les deux stations tropicales, en plus des quantités d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> dans le spectre de référence, des filtres ont été appliqués sur les quantités d'H<sub>2</sub>O et d'O<sub>4</sub> afin de réduire leurs interférences. Ainsi sur l'ensemble des données (512 et 1024 pixels), les jours

présentant des valeurs de  $\text{H}_2\text{O}$  supérieures à  $4 \cdot 10^{23}$  molécules/cm<sup>2</sup> et d' $\text{O}_4$  supérieures à  $1 \cdot 10^{42}$  molécules<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup> (donc les jours où la diffusion multiple est très importante) ont été systématiquement supprimés.

### c Impact du $\text{NO}_2$ troposphérique

Bien que les interférences avec  $\text{O}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  aient été réduites, celles-ci peuvent persister lors de phénomènes ponctuels, notamment pendant les périodes d'activité convective (présence de nuages et de fortes averses) où l'on observe parfois des quantités de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_4$  et de  $\text{NO}_2$  très importantes dans la troposphère.

Afin de mettre en évidence l'impact de ces derniers sur les mesures des colonnes de  $\text{NO}_2$  stratosphériques, nous avons calculé les colonnes de  $\text{NO}_2$  troposphériques au dessus de la station. Pour cela, nous avons sélectionné la quantité de  $\text{NO}_2$  stratosphérique le long de la ligne de visée entre  $86^\circ$  et  $91^\circ$  SZA, puis à l'aide d'un modèle de correction diurne issu du modèle SLIMCAT, nous avons déterminé celle-ci pendant la journée et nous l'avons soustraite de la quantité totale le long de la ligne de visée, afin d'obtenir la quantité troposphérique. Enfin à l'aide d'un AMF troposphérique (estimé de l'ordre de 1) nous avons pu obtenir la colonne troposphérique.

Dans le but de mettre en avant la possible contribution troposphérique sur nos mesures, nous avons superposé les colonnes de  $\text{NO}_2$  totales et troposphériques, à Bauru, pour l'année 2003 (figure 1.19). Sur cette figure, une grande échelle pour les colonnes de  $\text{NO}_2$  troposphériques a été choisie (échelle de droite), afin de mettre en évidence les éventuels pics de  $\text{NO}_2$  (représentés par des points marrons pour le soir et bleus pour le matin). On constate ainsi que certains pics troposphériques sont aussi visibles sur les colonnes totales. Comme par exemple, le jour 60 et le jour 147 où on l'observe des pics le soir, qui sont représentés par deux extremas au niveau des colonnes totales. Alors qu'au contraire, pour le jour 49 et le jour 325, deux pics sont observés le matin, pourtant, ces variations n'apparaissent pas sur les colonnes totales du matin.

Deux hypothèses peuvent être mises en avant concernant la contribution troposphérique sur les colonnes totales :

- la première serait que les coefficients appliqués sur les quantités verticales d' $\text{O}_4$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  ne sont pas assez sévères, permettant ainsi la prise en compte de jours à forte diffusion multiple dans nos mesures ;
- la deuxième indiquerait que les pics de  $\text{NO}_2$  proviennent de la pollution anthropique environnante.

Or, chaque station SAOZ a sa propre particularité, à La Réunion, l'impact de la contribution troposphérique et la diffusion multiple est plus faible qu'à Bauru. Afin de réduire au mieux la contribution troposphérique sur les colonnes stratosphériques, nous avons décidé d'appliquer un filtre saisonnier. Pour cela, pour chaque station, nous avons calculé le cycle saisonnier moyen ( $M$ ) sur les 13 ans de mesure, ensuite nous avons considéré que toutes les données supérieures à  $M + 0.5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> étaient de nature troposphérique. Ce filtre saisonnier élimine ainsi ces valeurs. Cette technique nous permet donc d'éviter toute suppression de mesure pouvant contenir des informations stratosphériques, et d'obtenir ainsi, des séries de données d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> propres.

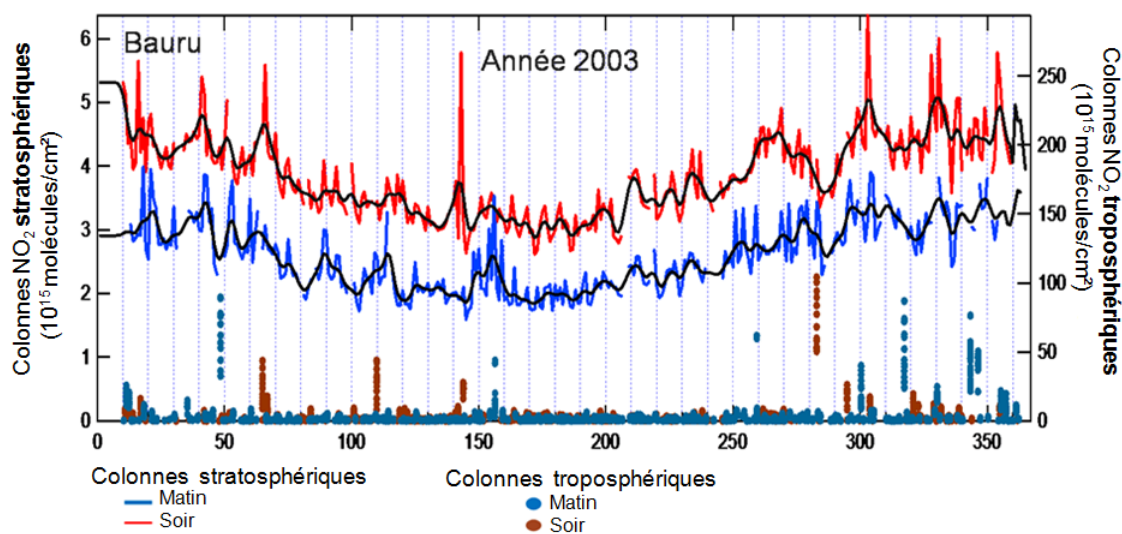


FIGURE 1.19 – Superposition des colonnes crépusculaires troposphériques (points bleus pour le matin et marrons pour le soir) et totales (courbe bleue pour le matin, et, rouge pour le soir) à Bauru, en 2003

### 1.2.5 Bilan d'incertitude

Après avoir effectué toutes les modifications sur la mesure, il est important de réévaluer le pourcentage d'erreur et la précision résultante. Nous avons choisi de représenter 3 catégories, l'erreur systématique (qui intervient comme une constante et n'a donc aucune influence sur les variations sur le long terme), l'erreur relative, et l'erreur totale représentant la somme des 2 erreurs. Pour les études de tendance, l'erreur à prendre en compte est l'erreur relative (appelée aussi précision). Il est important de noter que l'erreur sur les AMF, qui n'intervient que dans l'erreur systématique, n'a pas été prise en



compte. Le tableau 1.7 présente les erreurs des mesures crépusculaires (entre 86° et 91° SZA) des quantités le long de la ligne de visée d'O<sub>3</sub>, de NO<sub>2</sub> sur les 13 ans de mesures, pour les deux stations, avant (version V1) et après (version V2) toutes les modifications apportées sur le traitement des données.

La Réunion	Version 1			Version 2		
	Systématique		Relative	Systématique		Relative
	Section Efficace	Quantité résiduelle		Section Efficace	Quantité résiduelle	
O <sub>3</sub>	2.8%	0.42%	0.98%	1.8%	0.44%	1.16%
NO <sub>2</sub>	3%	1%	5.8%	3%	0.80%	4.9%

Bauru	Systématique		Relative	Systématique		Relative
	Section Efficace	Quantité résiduelle		Section Efficace	Quantité résiduelle	
	O <sub>3</sub>	2.8%	0.46%	0.74%	1.8%	0.47%
NO <sub>2</sub>	3%	0.95%	2.55%	3%	0.75%	2.45%

TABLE 1.7 – Estimation des erreurs sur les mesures SAOZ à Bauru et à La Réunion avant (version 1) et après (version 2) homogénéisation des données. Dans ce tableau, trois types d'erreur sont présentés en pourcentage : la colonne erreur systématique comprenant l'incertitude sur les sections efficaces utilisées et l'erreur sur les quantités d'absorbant dans le spectre de référence, la colonne erreur relative donnant la précision moyenne sur la mesure du constituant.

La contribution la plus importante provient des incertitudes sur les sections efficaces pour tous les constituants (Orphal et al., 2003)[62]. La nouvelle section d'O<sub>3</sub> présente une incertitude plus faible (-1%) que celle utilisée précédemment (version 1). L'erreur liée aux coefficients résiduels dans le spectre de référence a été calculée à partir de l'équation 1.3, ici définie pour l'O<sub>3</sub>.

$$\text{Erreur sur le coefficient résiduel du constituant } \chi = \frac{5e^{17}}{\text{AMF à } 90^\circ\text{SZA}} * \frac{1}{2.69e^{16}} * \frac{1}{\Psi} \quad (1.3)$$

Aux tropiques, l'AMF à 90°SZA est de l'ordre de 16 et  $\Psi$  correspondant à la moyenne de la quantité du constituant  $\chi$  le long de la ligne de visée entre 86° et 91°SZA, le coefficient  $5e^{17}$  molécules/cm<sup>2</sup> correspond au pas effectué pour déterminer la quantité dans le spectre de référence. L'erreur sur la quantité résiduelle dans le spectre de référence est très faible ( $\leq$  à 1%). Cependant l'amélioration de la méthode de détermination de la quantité résiduelle a permis de diminuer celle-ci pour NO<sub>2</sub> où l'on constate une

diminution de 0.20%, alors que pour O<sub>3</sub> elle reste inchangée.

L'erreur quadratique moyenne (1  $\sigma$ ) ou erreur relative est calculée pour un constituant  $\chi$  dont l'angle zénithal est compris entre 86 et 91°, comme l'indique la fonction 1.4 :

$$\text{Erreur quadratique moyenne de } \chi = \frac{1}{N} \sum \frac{\text{Erreur de } \chi \text{ le long de la ligne de visée}}{\text{Quantité de } \chi \text{ le long de la ligne de visée}} \quad (1.4)$$

avec  $N$  représentant le nombre de mesures du constituant  $x$  effectuées entre 86 et 91°. Malgré toutes les modifications, l'erreur quadratique de la nouvelle version des données O<sub>3</sub> est similaire à l'ancienne version pour les deux stations. Pour NO<sub>2</sub>, toutes ces modifications ont quant à elles diminuées l'erreur de  $\approx 0.15 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>.

Quelle que soit la station, le changement de section efficace, de bandes d'absorption d'O<sub>3</sub> et l'augmentation des itérations dans le programme de traitement (pour réduire les interférences) ont permis de réduire les incertitudes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>.

Pour évaluer, l'impact des modifications, nous avons quantifié la différence en pourcentage des nouvelles données par rapport aux anciennes, comme l'indique le tableau 1.8. Deux périodes de mesures sont représentées dans ce tableau, les périodes 1024 et 512 pixels qui correspondent au changement le plus important sur l'instrument SAOZ.

période	Bauru		Réunion	
	512	1024	512	1024
O <sub>3</sub>	2.85%	5.32%	1.67%	3.16%
NO <sub>2</sub> matin	11.22%	13.86%	5.72%	5.01%
NO <sub>2</sub> soir	11.99%	10.90%	1.22%	4.14%

TABLE 1.8 – Différence en pourcentage des nouvelles données SAOZ(V2) par rapport aux anciennes(V1)

Pour l'ensemble des constituants et pour les deux stations, les modifications ont conduit à une augmentation des colonnes. La différence d'O<sub>3</sub> entre les deux versions pour la période 512 est faible (inférieure à 3%), car les nouvelles bandes d'absorption d'O<sub>3</sub> sont relativement proches de celles du traitement initial du 512 (cf tableau 1.2). Pour la partie 1024, celle-ci est beaucoup plus importante de 5.32% en moyenne à Bauru et de 3.16% à la Réunion, ce qui est cohérent avec le changement des bandes. Pour NO<sub>2</sub>, nous avons séparé le matin et le soir, puisque l'impact des interférences des constituants troposphériques est différent au cours de la journée. Quelle que soit la période et les colonnes

considérées, la différence de  $\text{NO}_2$  est plus importante à Bauru ( $\approx 10\%$ ) qu'à La Réunion ( $\approx 5\%$ ), dues aux interférences avec  $\text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{O}_4$ . Pour les données 512, la différence à Bauru est relativement la même ( $\approx 11\%$ ) pour les colonnes matin et soir. Alors que pour les données 1024, elle est plus importante sur la colonne mesurée le matin (13.86%). Pour La Réunion, la différence, pour les périodes 512 et 1024, est similaire pour les colonnes observées le matin ( $\approx 5\%$ ), alors que pour les colonnes mesurées le soir, les données 1024 présentent un écart plus important (4.14%) que celle du 512 (1.22%).

Les variations diurnes des nouvelles colonnes d' $\text{O}_3$  à La Réunion (figure du haut) et à Bauru (figure du bas) sont présentées figure 1.20.

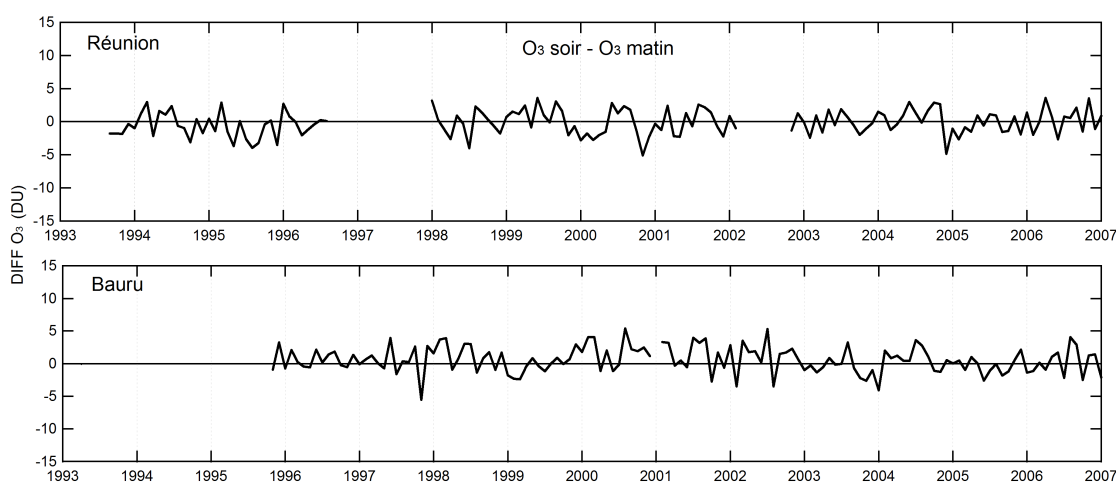


FIGURE 1.20 – Variation diurne d' $\text{O}_3$  à la Réunion (figure du haut) et à Bauru (figure du bas)

Les variations diurnes observées précédemment (cf figure 1.6) ont disparu sur les 2 stations ainsi que la variation saisonnière à Bauru, seules des variations d'amplitude  $\approx 2$  DU persistent. Les données d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  sont maintenant homogènes sur les 13 ans de mesures. Nous avons montré ici uniquement les deux stations tropicales, les plus sensibles. Tous ces changements effectués sur les mesures SAOZ aux tropiques ont servi de modèle, et ont, par la suite, été appliqués sur l'ensemble des stations du réseau SAOZ.

### 1.2.6 Conclusion

Malgré sa géométrie d'observation, l'instrument SAOZ est sensible à la diffusion multiple présente dans les basses couches, notamment aux tropiques. En effet, à travers

différents tests sur les bandes d'absorption des constituants, nous avons constaté que les variations troposphériques  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_4$  ont une influence sur les variations des colonnes stratosphériques d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  et sur leurs barres d'erreurs. Le traitement d'analyse a donc été modifié pour éliminer l'interférence avec ces constituants troposphérique et un nouvel AMF, recommandé par le NDACC, a été utilisé pour l' $\text{O}_3$ . Ces modifications nous a permis d'améliorer les incertitudes de 1% en moyenne sur les mesures d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  et de corriger les différents biais observés sur les 13 ans de mesures. Les résultats de ces nouvelles analyses seront dorénavant utilisés tout le long de notre étude.



# Mesures satellitales d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>

---

Les données SAOZ ont été corrigées au mieux des changements instrumentaux et de logiciels qui ont pu intervenir depuis le début des mesures. Une façon d'évaluer l'homogénéité de ces longues séries de mesures est de les comparer à celles disponibles des différents satellites, lors de leur passage au dessus des stations. Les SAOZ et les satellites n'ayant pas de changements instrumentaux simultanément, la comparaison entre les jeux de données permet de mettre en évidence des sauts éventuels et de les corriger.

L'objectif de ce chapitre est de comparer les observations de plusieurs satellites avec celles des SAOZ et d'estimer les possibles biais présents entre les différents instruments. Après une description rapide des performances de chacun de ces instruments, leurs données seront comparées à celles des SAOZ, dans le but d'acquérir un composite de données sur 13 ans de mesures présentant le moins de biais possible avec les mesures de ce dernier.

## 2.1 Mesures satellites disponibles

Deux satellites étaient opérationnels pour des mesures de colonnes durant les années 1990 : EPTOMS, depuis 1996, pour celle de l'ozone total (qui a cessé son activité en 2005) et GOME, depuis 1995, pour O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> (toujours opérationnel en 2010). Pour les deux constituants, ils ont été suivis par la mise en orbite de SCIAMACHY sur ENVISAT en 2002 puis de OMI sur AURA en 2004, tous deux encore en fonctionnement. Une description rapide des performances de chacun d'entre eux est présentée dans cette section.

### 2.1.1 EPTOMS

EP-TOMS, était le seul instrument à bord du satellite helio-synchrone Earth Probe (EP), et, fut opérationnel le 15 juillet 1996. Il mesurait la colonne totale d'ozone par visée au nadir à 6 longueurs d'onde : 308.60, 313.50, 317.50, 322.30, 331.20 et 360.40 nm (Mc Peter et al.,1998)[59]. À l'origine, EP TOMS fut lancé pour compléter les mesures du satellite ADEOS TOMS. Son orbite initiale à 500 km et son inclinaison à 98° permettaient de mesurer l'ozone à plus grande résolution spatiale, mais aussi d'effectuer

des mesures de l'épaisseur optique des aérosols. En contre partie, le satellite ne pouvait assurer une couverture quotidienne du globe. Le 29 juin 1997, le satellite ADEOS cessa de fonctionner. Afin de compenser la perte de celui-ci, l'orbite de Earth Probe fut ré-haussée à 740 km avec une inclinaison de 98.4°, afin d'assurer une couverture quotidienne aussi complète que possible (84% à l'équateur et à 100% à 30° de latitude ; (Mc Peter et al.,1998)[59]). Malgré cette modification, le passage du satellite au dessus de l'équateur lors de son orbite ascendante de jour ( $\approx$  11h00 UTC) est resté la même. Pour cette étude, nous avons utilisé les données journalières d'EP TOMS version V8 (ftp ://jwocky.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/data/overpass/). L'algorithme de restitution est basé sur l'absorption d'ozone différentielle sur une paire de longueurs d'onde suffisamment proches (317.5 et 331.2 nm pour des angles inférieurs à 70° SZA, et 312.5 et 331.2 nm pour des SZA plus élevés,(Wellemeier et al., 2004)[109]. La précision estimée est de l'ordre de 3 à 5%. EP TOMS a connu deux problèmes instrumentaux à partir de l'année 2000 : une baisse du débit de l'instrument et un changement dans les propriétés optiques du miroir de balayage. Ce changement a induit un biais de l'ordre 3% sur les mesures (Bramstedt et al., 2003)[14]. Une correction empirique a été effectuée sur les mesures dans la version 8 afin de pallier ce biais. En 2002, et suivant les latitudes, une erreur sur la mesure de O<sub>3</sub> de 4 à 10% a été observée (WMO,2007)[111].

### 2.1.2 GOME

L'instrument GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) fut lancé le 21 avril 1995 à bord du satellite ERS-2 (ESA), à 795 km d'altitude, sur une orbite héliosynchrone de 98.5° d'inclinaison. GOME est un spectromètre à visée au nadir qui observe le rayonnement solaire réfléchi ou diffusé par l'atmosphère et la surface terrestre dans le domaine spectral UV-Visible (240 à 790 nm) avec une résolution spatiale de 320 x 40 km (Burrows et al., 1999)[21]. Le satellite passe de jour au-dessus de l'équateur lors de son orbite ascendante vers 10h30 UTC. Version simplifiée de SCIAMACHY, alors en préparation, il était conçu pour la mesure de gaz traces de la troposphère et de la stratosphère, dont l'ozone. GOME fut le premier instrument spatiale à mesurer les colonnes totales de NO<sub>2</sub>. Il effectue 14 orbites par jour pour une couverture complète du globe en trois jours. Les quantités d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> sont mesurées dans des bandes de longueurs d'onde étroites entre 425 et 450 nm pour NO<sub>2</sub> et entre 325 et 335 nm pour O<sub>3</sub> avec une résolution spectrale de 0.2 nm à 0.4 nm (Richter et al., 2001)[74]. Deux algorithmes ont été développés pour calculer les colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>, tous deux suivant la méthode DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Le premier, l'algorithme WFD<sub>oas</sub> (Coldewey et al., 2005)[25] a été conçu par l'Institut de

Bremen (IUP Bremen) dont la précision sur NO<sub>2</sub> est estimée de l'ordre de 5 à 10 %. Seules les données NO<sub>2</sub> V1 IUP sont utilisées dans cette étude, disponibles sur le site <http://www.iup.uni-bremen.de/doas/gomeno2dataquilt.htm>. Le deuxième est l'algorithme opérationnel de l'ESA GDOAS dont la précision sur les colonnes de O<sub>3</sub> est de l'ordre de 2.4 à 3.3 % pour des angles zénithaux supérieurs à 80° (Vanroozendaal et al., 2006)[100] et celle de NO<sub>2</sub> de 10 à 15%. Les données utilisées ici proviennent de la version GDP4 (<http://atmos.caf.dlr.de/cgi-bin/gdp4/>). Pour cette étude, nous avons utilisé les données journalières colocalisées au-dessus des stations SAOZ. Cependant, suite à une panne d'enregistrement de bord, en 2002, le satellite ERS-2 a dû réduire sa couverture spatiale, provoquant une interruption des mesures dans l'hémisphère sud.

### 2.1.3 SCIAMACHY

L'instrument SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography) fut lancé en mars 2002 sur la plateforme héliosynchrone ENVISAT, à 800 km avec une inclinaison de 98.5°. SCIAMACHY est un spectromètre qui mesure le rayonnement solaire diffusé par l'atmosphère au limbe et au nadir dans le domaine spectral UV-Visible (240 à 790nm) avec une résolution spectrale de 0.2 à 1.5nm et une résolution spatiale de 30 x 60 km (Bovensmann et al., 1999)[12]. La haute résolution spectrale ainsi que la large gamme de longueurs d'onde utilisée permettent la détection de plusieurs gaz trace malgré leurs faibles concentrations. SCIAMACHY effectue 14 orbites par jour avec une couverture complète du globe en 6 jours, soit deux fois moins que GOME, du fait de ses mesures alternées au nadir et au limbe. Le satellite passe de jour au-dessus de l'équateur lors de son orbite ascendante vers 10h UTC. Dans cette étude, seules les mesures de NO<sub>2</sub> ont été utilisées. Les colonnes sont journalières (version 2) et colocalisées au-dessus des stations SAOZ, provenant de l'IUP Bremen (disponibles sur le site <http://www.iup.uni-bremen.de/doas/sciano2dataacve.htm>). Les quantités sont mesurées dans une bande de longueurs d'onde étroite entre 425 et 450 nm avec la méthode DOAS. La précision des mesures est de l'ordre de 5 à 10% (Richter et al., 2004)[75], précision déterminée en analysant la variabilité du constituant dans les régions du Pacifique supposées non polluées dans la troposphère (Sussmann et al., 2005)[96].

### 2.1.4 OMI

L'instrument OMI (Ozone Monitoring Instrument) fut lancé le 15 juillet 2004, à bord de la plateforme héliosynchrone EOS AURA (Levelt et al., 20006)[52], à 705 km avec une inclinaison de 98,2°. OMI est un spectromètre imageur qui mesure au nadir le rayon-



nement solaire diffusé par l'atmosphère. Il combine les avantages de ses prédécesseurs (GOME et SCIAMACHY), en mesurant le spectre complet dans la gamme UV-Visible (270-500 nm) à très haute résolution spatiale 13-24 km et avec une résolution spectrale de 0.63 nm dans le visible. Le satellite passe de jour au-dessus de l'équateur lors de son orbite ascendante vers 13h42 UTC. OMI est aussi le successeur des instruments TOMS et contribue à la surveillance de l'ozone, des gaz traces, des aérosols et du rayonnement UV. Il réalise quotidiennement une couverture mondiale. Deux algorithmes sont utilisés pour calculer la colonne totale d'ozone. Le premier, appelé OMI-TOMS, est identique à celui utilisé pour le retraitement des données TOMS V8. Il utilise 2 longueurs d'onde pour des SZA élevés : 331.2 et 360 nm, et dans le cas contraire 317.5 et 331.2 nm (Buchard et al., 2008)[18]. La précision relative est estimée à 2% pour un SZA inférieur à 70° et augmente de 5% à 85°. Le deuxième algorithme, appelé OMI-DOAS, mis au point par le KNMI (Koninklijk Nederlands Instituut Meteorologisch aux Pays-Bas) est basé sur la méthode DOAS, avec une précision relative d'environ 3 % pour les jours nuageux et 2% par temps clair (Barthia et al., 2002)[8]. Les 2 versions sont disponibles sur le site <http://avdc.gsfc.nasa.gov/>.

### 2.1.5 HALOE

HALOE (Halogen Occultation Experiment) est un sondeur à occultation solaire lancé le 12 septembre 1991 à bord du satellite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) à 600 km avec une inclinaison de 57° (Russell et al., 1993)[83]. Il fut opérationnel jusqu'au 21 novembre 2005. Il effectuait au total 30 occultations par jour, soit 15 profils d'absorbants stratosphériques du matin et du soir. Le satellite mesurait sur 2 latitudes différentes avec une séparation longitudinale entre chaque profil de l'ordre de 20°, permettant ainsi une couverture quotidienne en longitude. Il effectuait une couverture complète du globe en latitude toutes les deux à six semaines selon la période de l'année (Russell et al., 1993)[83]; cf figure 2.1). Les profils couvrent le domaine de 18 à 50 km d'altitudes (aux tropiques) avec une résolution verticale de l'ordre de 2 à 3 km. La résolution spatiale est de 200 à 400 km le long de la ligne de visée et de 10 km perpendiculairement à celle-ci. Les données utilisées dans cette étude sont celles effectuées le matin et proviennent de la version 19. Elles ont été nettoyées de toute contamination par les cirrus selon la méthode de Hervig et McHugh (1999)[41]. HALOE mesure les constituants dans le proche infrarouge dans une bande de longueurs d'onde centrée 6,25  $\mu\text{m}$  pour NO<sub>2</sub> [(Russell et al., 1993)[83]; (Gordley et al., 1996)[35]]. Malgré une dégradation de 0.5% du signal durant les 14 années de fonctionnement de l'instrument, il n'existe aucune dérive sur les données V19 (Randel et al., 2001)[65]. La présence d'aérosols dans certaines

régions diminue la précision sur la mesure. En effet la correction des aérosols dans les mesures en dessous de 20 km peut atteindre jusqu'à 100% (Brachter et al., 2005)[13]. La précision sur les profils  $\text{NO}_2$  est de l'ordre de 5%, elle se dégrade en dessous de 20 km pour atteindre 30% au niveau de la tropopause (Bhatt et al., 1999)[9]. Les données V19 sont disponibles sur le site <http://haloe.gats-inc.com/home/>.

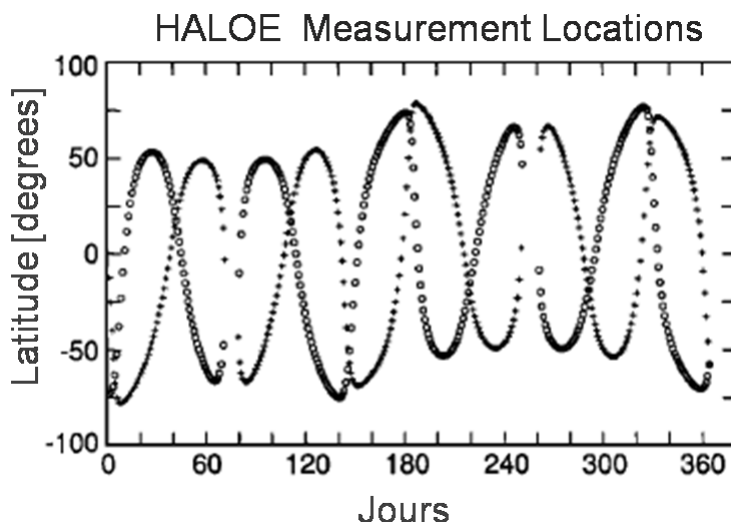


FIGURE 2.1 – Localisation des latitudes des mesures de HALOE sur une année. Chaque point représente la moyenne des latitudes pour 1 jour. Les mesures faites le matin sont indiquées par des cercles, et celles du soir par des croix (Russell et al, 1993)[83].

### 2.1.6 Conclusion

Les mesures de colonnes totales d'absorbant par les satellites, limitées à celles de l'ozone jusqu'en 1995, ont été étendues à partir de cette date à  $\text{NO}_2$ , avec GOME, puis SCIAMACHY en 2002 et enfin OMI en 2004. Quant à la résolution temporelle aux tropiques, celle de GOME et de SCIAMACHY est limitée à un passage tous les trois jours pour le premier et tous les six jours pour le second du fait du choix de l'alternance avec des observations au limbe. Seul OMI avec sa capacité d'imageur permet des mesures quotidiennes au-dessus d'une station. Cependant, mis à part GOME limité à l'Hémisphère Nord depuis 2005, les instruments lancés au cours des années 1990 ont tous cessé aujourd'hui leurs opérations. Pour notre étude, nous avons considéré les colonnes d' $\text{O}_3$  de GOME, OMI et EPTOMS, et celles de  $\text{NO}_2$  de GOME, SCIAMACHY et OMI. En complément, les profils de  $\text{NO}_2$  de l'instrument HALOE sont utilisés dans le chapitre 3 afin d'apporter des précisions sur les colonnes SAOZ. Le tableau 2.1 présente un

récapitulatif des mesures utilisées. Il nous faudra donc associer les données de plusieurs satellites pour couvrir la totalité des observations SAOZ. Un point important à noter est l'heure de passage du satellite en cours de journée lors de son orbite ascendante qui est différente de celle des mesures SAOZ. Ainsi pour le NO<sub>2</sub>, il nous faudra tenir compte de la variation diurne de l'espèce lors de la comparaison des mesures SAOZ-satellites.

Satellites	Opération	Passage au dessus de l'équateur	Résolution	Mesures	Domaine spectral	Précision estimée
GOME	1995-2002	10h30	320 x 40 km	colonnes NO <sub>2</sub> (IUP V1 - ESA GDP4)	425 à 450 nm	5 à 15%
				colonnes O <sub>3</sub> (ESA GDP4)	325 à 335 nm	2.4 à 3.3%
SCIAMACHY	2002 -	10h	30 x 60 km	colonnes NO <sub>2</sub> (IUP V2)	425 à 450 nm	5 à 10%
OMI	2004-	13h40	13 x 24 km	colonnes O <sub>3</sub> (DOAS - TOMS)	349 à 504 nm	2 à 5%
EPTOMS	1996-2005	11h	110 x 88.4 km	colonnes O <sub>3</sub> (TOMS V8)	308.60-313.50 nm 317.50-322.30 nm 331.20-360.40nm	3 à 5%
HALOE	1991-2005	7h30-10 h	200 à 400 x 10km	profils NO <sub>2</sub> matin(V19)	6.25 μm	5 à 35%

TABLE 2.1 – Mesures satellites utilisées

## 2.2 Ajustement des colonnes satellites

Aucun satellite ne permet de couvrir la totalité des observations SAOZ aux tropiques de leur début jusqu'à aujourd'hui. Il nous faut donc constituer des séries composites ajustées entre elles, que l'on appelle « merged satellite data » en anglais. Mais pour des raisons à la fois instrumentales, de calibration, de longueurs d'onde, de sections efficaces d'absorption, et plus généralement de méthode de restitution, les données satellitaires ne sont pas homogènes. Elles présentent des biais systématiques entre elles qu'il nous faut corriger.

Dans cette section, nous étudierons tout d'abord les données d'ozone de GOME, EP-TOMS, OMI TOMS et OMI-DOAS. Nous les comparerons à celles des SAOZ de Bauru

et de La Réunion afin d'identifier et corriger les biais systématiques entre elles. Puis suivant la même approche, nous traiterons ensuite le cas des mesures de NO<sub>2</sub> de GOME et SCIAMACHY, plus complexe pour trois raisons :

- la variation diurne de la concentration de NO<sub>2</sub> qui demande une correction d'heure locale pour être comparée à celle de SAOZ ;
- la présence, contrairement à l'ozone, d'une contribution parfois significative de NO<sub>2</sub> troposphérique liée à la pollution dans les basses couches ou encore à la production de NO<sub>x</sub> par les éclairs dans la haute troposphère ;
- la présence de biais liés à l'utilisation de différents algorithmes de restitution des données pour un même instrument.

Nous mettrons en évidence les biais systématiques qui peuvent exister pour parvenir à des séries composites homogènes directement comparables à celles des SAOZ.

### 2.2.1 O<sub>3</sub> total

Pour cette étude, nous utiliserons les mesures de GOME GDP4, EP TOMS, OMI TOMS et OMI DOAS. Au cours de leur orbite, ces satellites passent au-dessus de l'équateur vers respectivement 10h30 UTC pour le premier, 11h pour le second et 13h42 pour le dernier. En considérant négligeable la variation diurne d'O<sub>3</sub> au dessus de 40 km sur les colonnes totales, les données satellites peuvent être directement comparées aux moyennes des mesures crépusculaires matin et soir des SAOZ.

#### a Comparaison entre les colonnes satellites et SAOZ

La différence en pourcentage entre les colonnes moyennes mensuelles des satellites et SAOZ, à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas) est représentée figure 2.2. Les colonnes d'EP TOMS sont représentées par la courbe bleue, celles de GOME GDP4 par la courbe rose, celles d'OMI TOMS par la courbe rouge et celles d'OMI DOAS, par la courbe verte.

Quelle que soit la station, l'écart entre les colonnes satellites et SAOZ est relativement faible, n'excédant pas en moyenne 4%. Cependant, on constate un biais moyen négatif de 3% à Bauru contrairement à La Réunion, impliquant que les colonnes satellites à Bauru sont plus faibles que celles du SAOZ.

À Bauru, on observe une variation saisonnière de la différence satellite/SAOZ. Les colonnes satellites présentent un cycle saisonnier de plus faible amplitude avec une différence par rapport aux colonnes SAOZ durant l'été austral atteignant 5% pour GOME

DGP4, 6% pour OMI DOAS et 8% pour OMI TOMS. Les deux versions de OMI présentent en moyenne la même quantité d'O<sub>3</sub>, avec une différence avec le SAOZ de -3.91% pour OMI TOMS et -3.39% pour OMI DOAS, cependant les colonnes d'OMI TOMS présentent une variation saisonnière plus marquée que celles d'OMI-DOAS. Enfin, seules les colonnes d'EP TOMS sont semblables à celles du SAOZ avec un biais moyen de -1.32%.

À La Réunion, les différences entre colonnes satellites et SAOZ sont plus faibles. Seules celles avec GOME présentent un biais significatif moyen de 1.85% par rapport aux colonnes SAOZ avec une variation saisonnière présentant un minimum en hiver austral. Les colonnes EP TOMS sont plus élevées que celles du SAOZ (1.70%) avec d'importantes variations. Enfin, les mesures issues des deux versions d'OMI sont anti-corrélées en 2005 et 2006, et les colonnes OMI TOMS présentent des variations plus importantes que celles d'OMI DOAS, avec des maximums pouvant atteindre -4%. Les colonnes observées par ce premier sont très proches de celles mesurées par le SAOZ avec une différence de -1.32%, contre -1.58% pour OMI DOAS.

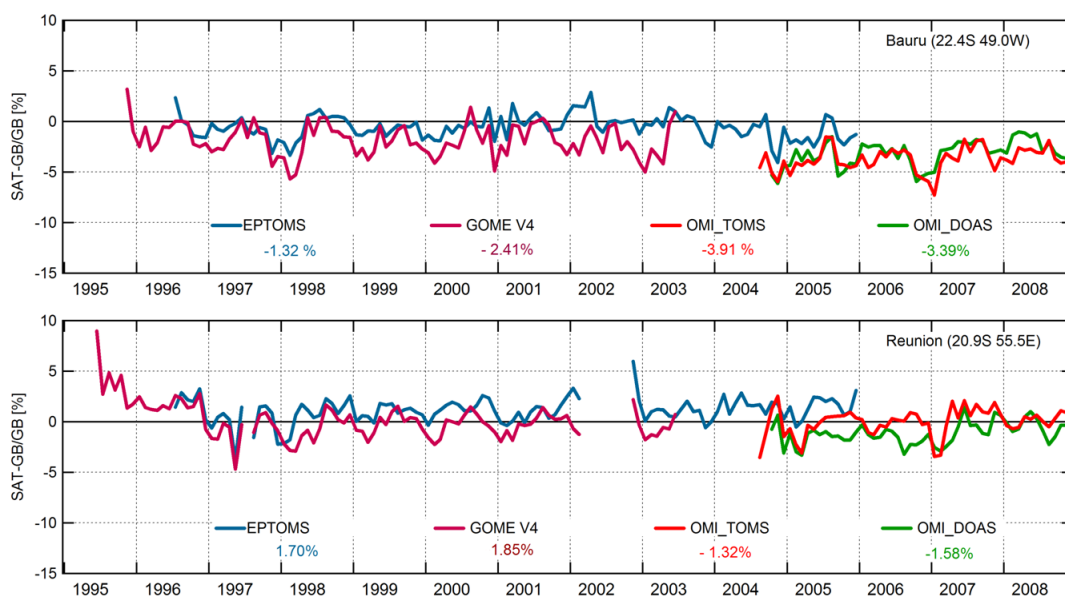


FIGURE 2.2 – Comparaison entre les moyennes mensuelles des colonnes d'O<sub>3</sub> observés par différents satellites tels que (GOME GDP4 (courbe rose), EP TOMS (courbe bleue), OMI TOMS (courbe rouge) et OMI DOAS (courbe verte)) et les colonnes moyennées matin et soir du SAOZ

Lors du premier mois des mesures satellitaires, une différence avec les colonnes SAOZ de plus de 4 DU est constatée au niveau des deux stations. Notamment, à La Réunion, où les colonnes de GOME présentent un biais de 10%. Notons qu'en 2002, le SAOZ à La

Réunion a subi une défaillance instrumentale ; les seules données utilisables présentent un écart important avec GOME et EP TOMS. Nous avons arbitrairement supprimé ces mois de mesures afin d'éviter d'introduire tout artefact dans notre analyse statistique.

### b Biais entre les satellites et SAOZ

Pour les deux stations, même si les variations observées entre tous les instruments sont relativement les mêmes, tous les satellites présentent des différences plus ou moins marquées par rapport aux SAOZ. Ces biais sont légèrement déphasés par rapport au cycle saisonnier d'O<sub>3</sub> (présentant un maximum en automne et un minimum en printemps). Or, il existe un paramètre présentant le même cycle saisonnier que ces différences observées : la température de la stratosphère. En 2010, il fut montré que la différence entre satellites et les SAOZ provenait d'une dépendance en température des sections efficaces d'absorption dans l'UV non ou mal corrigée dans les données satellites. Les mesures satellites corrigées de cette dépendance en températures se révèlent être très proches des mesures SAOZ suivant les latitudes correspondantes (Hendrick et al., 2011)[39].

Autre biais apparent, alors que les deux stations tropicales sont situées sur la même latitude, les quantités d'O<sub>3</sub> aux deux stations sont censés être similaires, cependant une différence, positive, entre les mesures satellites-SAOZ, est observée à La Réunion, et négative à Bauru. Une des explications possibles est l'influence de l'ozone troposphérique, connu pour être plus importante sur l'Océan Indien que sur le sud du Brésil (Thompson et al., 2003)[97], à laquelle le SAOZ est peu sensible par rapport aux satellites à visée au nadir. Dans le but de constituer des séries homogènes, les données de chaque satellite ont été normalisées sur celles des SAOZ par correction des biais, indiqués sur le tableau 2.2, afin d'obtenir une différence inférieure à 1%.

Stations	Bauru	La Réunion
EP TOMS	+0.59	-1.04
OMI DOAS	+3.11	+1.12
OMI TOMS	+3.73	+0.03
GOME GDP4	+1.82	-0.15

TABLE 2.2 – Biais en DU ajoutés aux colonnes d'O<sub>3</sub> des satellites.

À Bauru, les deux versions d'OMI présentent des biais plus importants par rapport aux autres satellites avec -3.11 DU pour OMI DOAS et -3.73 DU pour OMI TOMS. À La Réunion, ce dernier observe des colonnes plus proches de celles mesurées par le SAOZ (-0.03 DU). Pour les deux stations, les constantes ajoutées à EP TOMS sont 2 fois

plus petites que pour OMI TOMS. Or, les mesures de ces satellites ont subi le même traitement, ainsi le biais observé provient de la résolution spatiale des deux satellites (celle d'OMI est 4 fois plus petite que celle d'EP TOMS). Malgré cette différence, les mesures d'OMI TOMS et EP TOMS sont très proches des colonnes SAOZ.

Pour la suite, nous avons donc considéré un composite de ces deux satellites avec EP TOMS de 1995 à 2004 et OMI TOMS de 2005 à 2009. La différence moyenne des données de ce composite avec SAOZ est de l'ordre de 0.9% sur les 13 ans de mesures disponibles.

### 2.2.2 NO<sub>2</sub> total

Bien que plusieurs versions de traitement soient disponibles, seules les colonnes NO<sub>2</sub> issues des versions GOME GDP4, GOME IUP, SCIAMACHY IUP ont été utilisées dans cette étude. Le NO<sub>2</sub> présente une variation diurne, et saisonnière, importante dans la stratosphère. Ainsi, suivant le satellite et le traitement retenu, ces variations peuvent être plus ou moins accentuées, comme l'indique la figure 2.3 présentant les données journalières de GOME version GDP4 (courbe verte), version IUP V1.0 (courbe noire) et SCIAMACHY version IUP V2.0 (courbe bleue) pour les deux stations tropicales.

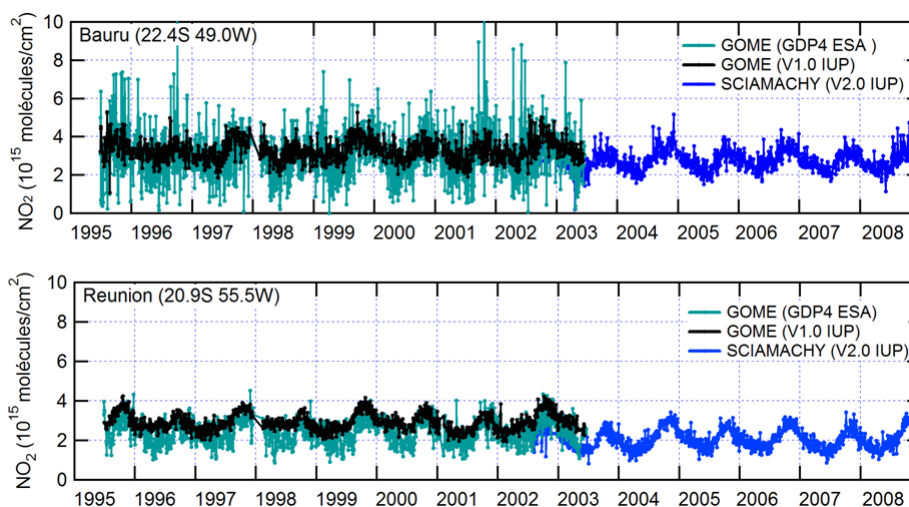


FIGURE 2.3 – Colonnes NO<sub>2</sub> journalières de GOME version GDP4 (courbe verte), version IUP V1.0 (courbe noire) et SCIAMACHY version IUP V2.0 (courbe bleue) à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas).

Les mesures satellites sont plus bruitées à Bauru qu'à La Réunion, et ce, quelle que soit la version des satellites, suggérant soit une contribution significative de contenu stratosphérique connu pour être plus élevé en Amérique du Sud, soit l'impact de l'anomalie

sud-atlantique sur les détecteurs des satellites. Les colonnes de GOME version GDP4 présentent de fortes variations comparées à celles issues de la version IUP, avec une amplitude maximale de  $9 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> à Bauru et de  $4.2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> à La Réunion. De plus, les deux versions de GOME présentent des colonnes en moyenne plus grandes que celles de SCIAMACHY avec un biais de l'ordre de  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> pour les deux stations. Bien que les données de GOME version IUP soient moins bruitées, la variation saisonnière issue de cette version est moins prononcée que celle issue de la version GDP4. Aucune des versions ne semblent présenter la même colonne. Dans cette section, nous allons montrer que les biais observés entre les satellites proviennent à la fois des différentes zones d'observations et de résolution spatiale des instruments, mais aussi de leur heure de passage au dessus des stations lors de leur orbite descendante. Nous analyserons de la même manière que pour l'ozone, les différents biais entre les mesures de chaque version des satellites et de celles des SAOZ.

### a Localisation des observations et résolution spatiale des instruments

La localisation des observations et la résolution spatiale des instruments ne jouent aucun rôle sur les mesures de NO<sub>2</sub> stratosphériques, cependant, le contenu en NO<sub>2</sub> troposphérique dans les colonnes totales peut varier selon ces deux paramètres notamment pour les satellites à visée au nadir. Le SAOZ observe les constituants le long de la ligne de visée quand le soleil est bas sur l'horizon ( $SZA > 86^\circ$ ) contrairement aux satellites dont le SZA est inférieur à  $70^\circ$ . De ce fait, les observations SAOZ ne correspondent pas à celles mesurées à la verticale de la station, mais à celles situées aux alentours de 200 km dans la direction du soleil (à l'Est le matin et à l'Ouest le soir). Or pour notre étude, nous avons considéré uniquement les mesures satellites co-localisées sur les stations SAOZ.

La figure 2.4 illustre, pour l'année 2004 à Bauru, les mailles d'observation de GOME (en trait plein) et SCIAMACHY (en tireté) et la localisation des colonnes SAOZ. Nous avons considéré 2 périodes pendant l'année : l'automne, représenté par le mois de mai (en bleu) et l'été par le mois de février représenté en noir. La localisation des mesures SAOZ est illustrée par le triangle bleu pour les mesures du matin (à l'Est) et rouge pour celles du soir (à l'Ouest), à environ 200 km de l'instrument soit  $\pm 1.7^\circ$  de longitude de celui-ci.

Contrairement à la position des observations SAOZ qui varie très peu au cours de l'année, la maille des satellites varie de plusieurs dixièmes de degrés en latitude et longitude, cependant la taille moyenne de celle-ci reste constante. En effet, entre mai et février, la maille de SCIAMACHY varie d'un dixième de degré en longitude et latitude, alors que pour GOME, celle-ci varie de  $1.2^\circ$  en longitude et  $0.2^\circ$  en latitude entre les deux



mois. De plus, les mailles des satellites ne sont pas centrées tout au long de l'année sur la station. En effet, celle-ci n'est pas incluse dans les mailles de SCIAMACHY pour les deux mois considérés. Alors que pour GOME, la station est centrée sur la maille pour le mois de mai, contrairement au mois de février où elle est située à son extrémité.

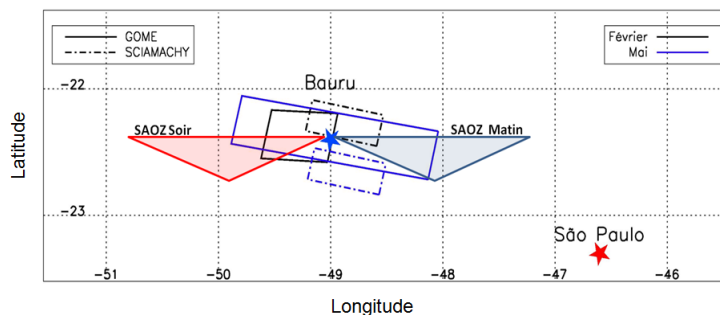


FIGURE 2.4 – Comparaison des mailles d'observation des instruments : GOME, SCIAMACHY et SAOZ à Bauru

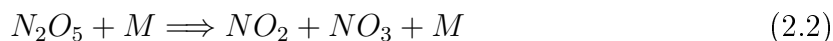
Ainsi, en plus de leurs différentes résolutions spatiales, la possibilité d'un biais, entre les colonnes NO<sub>2</sub> totales observées par les satellites, lié à leur zone d'observation, peut être envisagé. Bien que les mailles des satellites évoluent géographiquement au cours de l'année, celles-ci sont systématiquement localisées à une distance inférieure à 200 km de l'instrument, ce qui laisse supposer la présence d'un biais lié au contenu troposphérique observé entre les mesures SAOZ et satellite. Ainsi, quelle que soit la colonne SAOZ choisie pour notre étude comparative (matin ou soir), il ne pourra jamais y avoir une parfaite similitude avec ces mesures.

## b Correction de la variation diurne

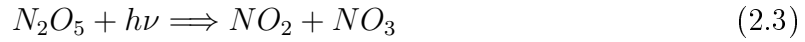
La principale difficulté qui empêche une comparaison directe entre les colonnes NO<sub>2</sub> stratosphériques mesurées au nadir par les satellites et les mesures crépusculaires du SAOZ, est le cycle diurne de ce constituant. En effet, celui-ci commence avec une rapide diminution (de l'ordre quelques minutes) dès les premiers rayons de soleil, due à la photolyse de NO<sub>2</sub> en oxyde d'azote et l'oxygène atomique (cf réaction 2.1).



Au cours de la journée (réaction 2.2), la concentration de NO<sub>2</sub> augmente lentement (de l'ordre de 10 heures dans la basse stratosphère), où les pressions élevées favorisent alors la décomposition collisionnelle de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentoxyde de dinitrogène) :



Alors que celle ci augmente rapidement (de l'ordre de l'heure) vers 40 km sous l'effet de la photodissociation de  $N_2O_5$ , réaction 2.3.



Au coucher du soleil, l'augmentation devient plus rapide à la suite de la recombinaison de  $NO_2$  à partir du monoxyde d'azote suivant la réaction 2.4



Au cours de la nuit, la réaction inverse de la réaction 2.2 se produit, la quantité de  $NO_2$  diminue lentement à la suite de la reconstitution des molécules  $N_2O_5$ . Cette dissociation et recombinaison de  $N_2O_5$  ne crée aucune perte des  $NO_x$ .

Le cycle diurne du  $NO_2$  a été simulé à l'aide d'un modèle photochimique de boîte provenant du Modèle de Transport Chimique (CTM) SLIMCAT 3-D (Denis et al., 2005)[27]. Il comprend 98 produits chimiques et 39 réactions photochimiques, y compris la chimie hétérogène des particules liquides et solides. Les calculs sont effectués à 17 niveaux d'altitude avec un pas de temps de 1 min. La colonne de  $NO_2$  totale est obtenue en intégrant le profil (Ionov et al., 2008)[46]. Pour illustrer la correction à apporter aux données satellites nous avons pris comme exemple la station de Bauru (22°S, 49°W).

La figure 2.5 présente les cycles diurnes des colonnes de  $NO_2$  stratosphériques pour les mois de janvier et de juin. Sur ce graphique, sont ajoutées les heures de mesures du SAOZ à 90°SZA et celles des satellites GOME, SCIAMACHY, lorsqu'ils passent au-dessus de l'équateur (heure locale), soit à 10h pour SCIAMACHY, 10h30 pour GOME.

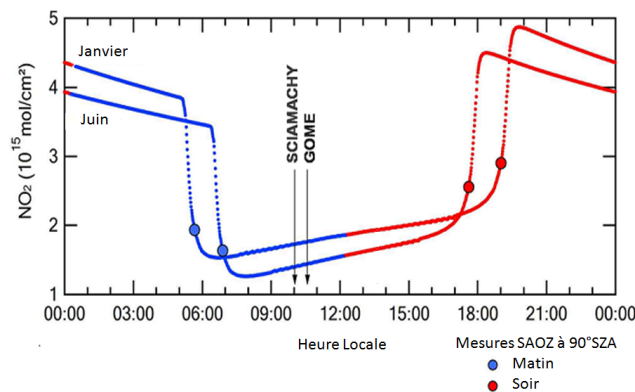


FIGURE 2.5 – Variation diurne de la colonne totale de  $NO_2$  à Bauru pour les mois de Janvier et de Juin

Bien qu'une demi-heure sépare les mesures satellites, la variation diurne induit une différence de  $0.05 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> entre elles. Et, suivant la variation saisonnière, les colonnes mesurées en hiver sont supérieures de  $0.3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> à celles mesurées en été. Cependant, quelle que soit la saison, les colonnes observées par les satellites sont plus faibles que celles mesurées par le SAOZ avec un écart de l'ordre de  $0.2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> par rapport à celles observées le matin et de l'ordre de  $1.1 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> par rapport à celles observées le soir. Ainsi, afin de minimiser la différence entre les observations satellites et SAOZ, nous avons choisi de considérer uniquement la colonne mesurée le matin (entre 4h et 7h heure locale suivant la saison) par ce dernier.

Suite à ces différents biais observés entre les satellites et la colonne SAOZ, il est important de prendre en compte l'heure exacte de passage du satellite au-dessus de la station étudiée. Suivant cette information, une correction diurne est appliquée sur chaque mesure. Pour cela, on considère une colonne de référence calculée à partir de la moyenne des mesures SAOZ du matin entre 85° et 92° SZA. Le calcul de la variation diurne du rapport NO<sub>2</sub> (référence)/NO<sub>2</sub> (modèle) a été effectué pour les douze mois de l'année, et toutes les mesures satellites sont normalisées sur les données de référence à l'aide de ce rapport. Cette approche s'est révélée utile pour la comparaison des données de NO<sub>2</sub> satellite avec les instruments SAOZ sol [(Ionov et al., 2008)[46]; (Ionov et al., 2007)[45]]. Cependant avant de commencer une étude comparative il nous faut au préalable choisir les versions des algorithmes de traitements des satellites à utiliser.

### **c Comparaison entre les versions des algorithmes de traitement des données satellites**

Comme pour l'ozone, l'objectif est d'obtenir un jeu de données satellites dont la différence avec les colonnes mesurées le matin par le SAOZ avoisine 1%. Dans le cadre de notre étude, nous disposons de 2 versions de traitement des données du satellite GOME provenant de l'institut Bremen et de l'ESA. Dans cette section sont présentés les deux composites utilisables pour la comparaison avec les mesures SAOZ telles que « GOME IUP et SCIAMACHY IUP » et « GOME GDP4 et SCIAMACHY IUP ». Les différents biais observés entre les mesures satellites et celles du SAOZ seront mis en avant.

#### **GOME ET SCIAMACHY, version IUPB**

L'analyse des données de l'institut Bremen est basée sur la méthode DOAS pour les longueurs d'onde comprises entre 425 et 450 nm (Richter et al., 2004)[75]. Les sections

efficaces de NO<sub>2</sub> utilisées sont celles de Burrows et al.(1998) à 221 K[19] pour GOME et Bogumil et al., (2003) à 243 K[10] pour SCIAMACHY. Pour les deux satellites, les colonnes verticales ont été calculées à partir d'un AMF stratosphérique issu du modèle SCIATRAN à diffusion multiple (Rozanov et al., 2005)[82] avec un profil atmosphérique standard (où la partie troposphérique a été enlevée), un albédo de 5% et des aérosols stratosphériques (Richter et al., 2004)[75]. Les colonnes ainsi calculées avec cet AMF donnent une bonne estimation des colonnes stratosphériques dans des régions non polluées. Néanmoins, elles peuvent être relativement supérieures à la réalité dans les régions polluées (Richter and Burrows, 2002)[74].

Suite à un problème instrumental provoquant des interférences spectrales, l'utilisation d'un spectre solaire comme spectre de référence n'est pas possible pour les mesures de GOME. La calibration est basée sur des mesures effectuées tous les jours au dessus d'une région non polluée dans le Pacifique (5°S-5°N, 130°-170°E). En supposant une colonne verticale de  $2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> indépendante de la saison, la différence entre la colonne mesurée et la colonne verticale assumée, est soustraite à toutes les colonnes mesurées de GOME au cours de cette journée (Richter et al., 2004)[75]. Il faut souligner qu'avec cette méthode, toute variation saisonnière inter annuelle de NO<sub>2</sub> au-dessus de cette région du Pacifique entraînera des erreurs sur l'ensemble des colonnes mesurées ([75]).

L'IUP fournit 3 types de colonnes stratosphériques (maximum, minimum et « standard ») pour les deux satellites, mesurées sur une maille relativement proche de la station considérée (<200 km). La colonne maximale correspond aux valeurs maximales observées dans la maille pour un jour donné, et vice versa pour la colonne minimale. Ces deux colonnes donnent une idée de l'étendue (amplitude) des variations au-dessus d'une région polluée, sachant que cette dernière est souvent la plus réaliste dans de telles conditions (Richter, communication personnelle). La colonne « standard » (couramment utilisée) correspond à la moyenne de toutes les mesures effectuées dans le domaine. Les trois colonnes corrigées de la variation diurne des deux satellites (colonne maximale : courbe bleue, « standard » : courbe rouge et minimale : courbe verte) sont représentées figure 2.6 pour les deux stations (La Réunion, figure du haut, et Bauru, figure du bas). Afin de mettre en évidence les différents biais existants, les colonnes SAOZ matin (courbe noire) ont été ajoutées.

À La Réunion, les trois colonnes de GOME présentent la même variation saisonnière avec un maximum entre septembre et décembre et un minimum d'avril à août. Un décalage systématique de 0,3 à  $1,015 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> entre elles est observé. Mais même si l'amplitude du cycle saisonnier est similaire à celle du SAOZ (Rc = 82%), les trois colonnes sont systématiquement plus élevées (valeur moyenne  $3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>).

Comme pour GOME, les colonnes de SCIAMACHY présentent les mêmes variations avec un décalage de 0,4 (colonne minimale) à 1,015 (colonne maximale) \*10<sup>15</sup>molécules/cm<sup>2</sup>. La colonne « standard » de ce dernier présente exactement la même amplitude et la même quantité que celle observée par le SAOZ avec un coefficient de corrélation d'environ 95%.

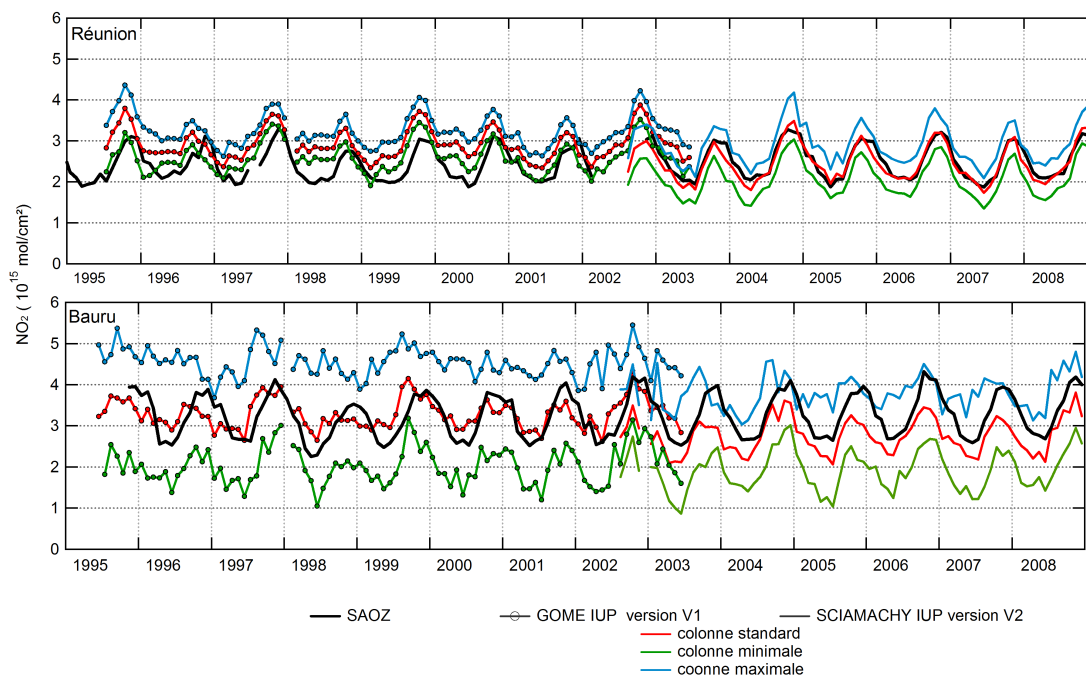


FIGURE 2.6 – Colonnes de NO<sub>2</sub> stratosphériques observées par le SAOZ (courbe noire) et les satellites GOME (1995 à 2003) et SCIAMACHY (2002 à 2009), version IUP, à La Réunion figure du haut et à Bauru Figure du bas. Colonne maximal : courbe bleue, « standard » : courbe rouge et minimale : courbe verte.

Contrairement à La Réunion, à Bauru, les colonnes de GOME présentent des différences plus importantes avec celles mesurées par le SAOZ, leurs variations saisonnières ne sont pas semblables et présentent un biais maximal de l'ordre 1,4\*10<sup>15</sup>molécules/cm<sup>2</sup>. La colonne maximale est deux fois plus grande et présente des valeurs plus élevées de juin à septembre. La colonne « standard » est inférieure à la précédente, mais reste néanmoins supérieure à celle du SAOZ avec un cycle saisonnier très faible (Rc=20%). Enfin, la colonne minimale présente une amplitude du cycle saisonnier de l'ordre de 86% similaire à celle de ce dernier, mais avec un décalage de -1.43\*10<sup>15</sup>molécules/cm<sup>2</sup>. Comme nous l'avions remarqué à la Réunion, les colonnes de SCIAMACHY sont inférieures à celles de GOME, mais l'écart entre celles-ci est plus important à Bauru. La colonne

maximale présente des valeurs en moyenne très élevées, cependant l'amplitude du cycle saisonnier est beaucoup plus faible avec, davantage de NO<sub>2</sub> de juin à septembre, et, moins de novembre à mars. La colonne « standard », on observe une plus faible amplitude principalement de novembre à mars. Néanmoins, et comme pour GOME, la colonne minimum présente une amplitude du cycle saisonnier semblable (Rc = 95%) à celle du SAOZ avec un décalage de  $-1,69 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>.

On peut avancer deux hypothèses pour expliquer les fortes variations d'amplitudes observées à Bauru par les deux satellites et absentes à La Réunion :

- la sensibilité des deux satellites à l'Anomalie Sud Atlantique ;
- le contenu non négligeable de NO<sub>2</sub> troposphérique dans les colonnes.

Dans ce contexte, même si l'utilisation de la colonne standard pour les deux satellites à La Réunion est plus appropriée, ce n'est pas le cas à Bauru. Afin d'évaluer l'évolution de la colonne de NO<sub>2</sub> stratosphérique aux tropiques, l'utilisation de la colonne minimum pour les deux satellites est plus appropriée. En effet, selon Richter et al.(2004)[75], l'utilisation de la colonne minimale, représentant la plus faible valeur observée autour d'une station, peut améliorer l'accord entre les mesures satellites et sol dans les régions polluées. Toutefois, une telle sélection introduit un biais, puisque cela conduit à une diminution significative des valeurs observées. L'utilisation des colonnes de GOME et SCIAMACHY de l'institut Bremen, lors de la création de la série composite, permet d'éviter toutes sources de biais provenant de l'inhomogénéité des données. Le cycle saisonnier des colonnes minimales de GOME (contrairement à celui de SCIAMACHY) n'excède jamais un coefficient de corrélation supérieur à 85% par rapport aux SAOZ. Bien que ce coefficient soit élevé, l'étude statistique sur cette série composite IUP risque d'être différente de celle des SAOZ.

### **GOME GDP4 version ESA**

Les données opérationnelles de GOME sont générées par le processeur (GOME Data Processor), développé par les chercheurs de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique (IASB) et du Centre Aérospatial Allemand (DLR), et financé par l'Agence Spatiale Européenne (ESA). La version la plus récente de cet algorithme (la version GDP4) est utilisée dans cette étude. Les versions ESA et IUP ont été traitées de la même manière avec la même section efficace de NO<sub>2</sub> [(Burrows et al., 1998) à 221 K [19]] et la même technique de retraitement (la méthode DOAS) sur la bande de longueurs d'onde 425-450 nm. De plus, dans ces deux centres de recherche, l'interférence des bandes de O<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>O a bien été prise en compte. La seule différence réside dans la détermination de la colonne de NO<sub>2</sub>. En effet contrairement à celle de l'IUP, la version ESA ne sépare pas

la troposphère de la stratosphère, mais détermine la colonne totale ainsi seul le calcul de l'AMF diffère. En effet, au lieu de calculer un AMF à partir d'un modèle à diffusion multiple et d'un profil atmosphérique standard, la version GDP4 utilise une climatologie de profils de NO<sub>2</sub> pour le calcul de l'AMF. Les paramètres atmosphériques utilisés introduisent cependant des variations saisonnières fictives d'amplitudes 1% (Lambert et al., 2004)[51].

Les colonnes issues de ce traitement présentent une bonne corrélation avec les mesures depuis le sol avec une différence de l'ordre de  $5 \cdot 10^{14}$  molécules/cm<sup>2</sup> dans les régions où la quantité de NO<sub>2</sub> troposphérique est faible, et, de l'ordre de  $8 \cdot 10^{14}$  molécules/cm<sup>2</sup> pour les faibles angles zénithaux (Lambert et al., 2004)[51]. Bien qu'il soit difficile d'évaluer la précision de la colonne totale, la précision globale est estimée entre 5% et 10%, à condition que la contribution de NO<sub>2</sub> dans la troposphère au niveau de la colonne verticale reste faible. Les mesures issues de cette version présentent des erreurs plus importantes dans certaines circonstances, par exemple, dans l'anomalie de l'Atlantique Sud et les zones polluées (Bauru). Dans ce dernier cas, l'AMF et les températures d'absorption effective (calculées pour la stratosphère pure) ne tiennent pas compte du NO<sub>2</sub> troposphérique et sont donc sujettes à des erreurs systématiques. Pour les scénarios de pollution extrême, les résultats de la modélisation suggèrent que les erreurs de l'AMF peuvent conduire à une sous-estimation de la colonne verticale d'un facteur deux (Lambert et al., 2004)[51].

### Comparaison entre les colonnes totales et stratosphériques de GOME

Une correction diurne a été appliquée aux données GDP4 (courbe noire) et comparée aux colonnes minimales de GOME IUP (courbe rouge) et celles du SAOZ (courbe bleue). Les comparaisons des mesures journalières à Bauru sont représentées sur la figure 2.7.

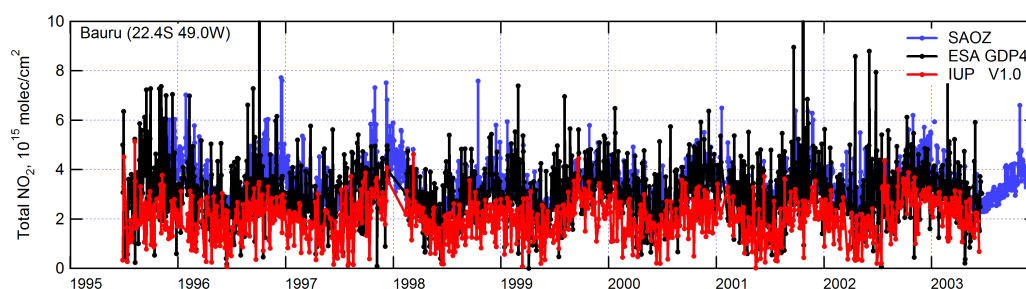


FIGURE 2.7 – Colonnes journalières du satellite GOME, version de IUP (courbe rouge), la version GDP4 (courbe noire) et celles du SAOZ (courbe bleue) à Bauru

Sur cette figure, les colonnes provenant de la version GDP4 présentent de fortes variations

contrairement à celles de la version IUP, avec des extrêmes de  $+10$  à  $0 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Ces valeurs proches de zéro sont dues au bruit de l'instrument provoqué par l'anomalie de l'Atlantique Sud. Les fortes variations observées sont cohérentes, puisque la version GDP4 fait référence à des colonnes totales. Sur les 8 années de mesures, ces colonnes sont en moyenne  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> plus grandes que celles de IUP, et se rapprochent des valeurs mesurées par le SAOZ. La variation saisonnière de NO<sub>2</sub> mesurée par le SAOZ est bien représentée avec cette nouvelle version.

Afin d'observer plus en détail ces biais, nous avons transformé les données journalières en moyennes mensuelles. Lors de cette transformation, les valeurs inférieures à  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> des données GDP4, non représentatives des colonnes réelles de NO<sub>2</sub>, vont diminuer les colonnes moyennes. Or d'après les mesures SAOZ, nous savons que dans cette région, les valeurs minimales observées sont de l'ordre de  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Ainsi, un filtre bas a été appliqué sur ces mesures. Toutes les valeurs inférieures à  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> ont été supprimées afin d'obtenir une meilleure estimation de la colonne au dessus de la station. Les moyennes mensuelles des deux versions du satellite GOME (colonne totale version GDP4 filtrée, courbe bleue, et colonne minimale version IUP, courbe verte) à Bauru et à La Réunion sont représentées figure 2.8.

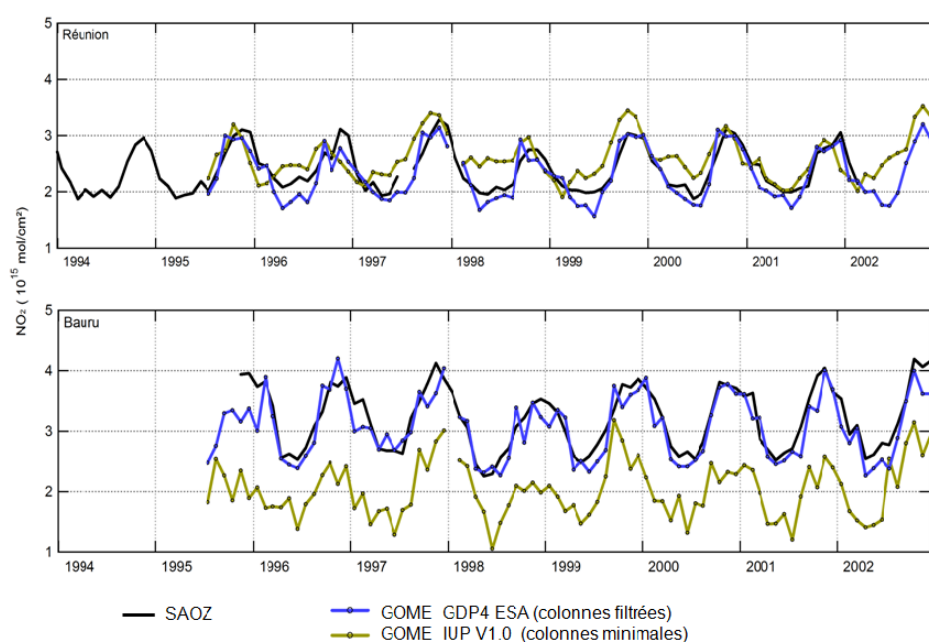


FIGURE 2.8 – Comparaison des moyennes mensuelles des colonnes de GOME NO<sub>2</sub> des versions ESA GDP4 filtrée (courbe bleue) et IUP V1.0 (courbe verte) à Bauru (figure du bas) et à La Réunion (figure du haut)



Les biais observés entre les deux versions ne sont pas similaires aux deux stations. À La Réunion (figure du haut) on observe un biais positif de la version IUP de  $0.27 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> avec un maximum de juin à septembre de  $0.7 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Alors qu'à Bauru (figure du bas), les deux versions montrent un cycle saisonnier similaire, cependant les colonnes IUP présentent un biais de l'ordre  $-1.02 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Enfin, bien que la version ESA soit plus bruitée, elle présente un coefficient de corrélation de 91% à La Réunion et de 92% à Bauru avec les colonnes SAOZ, alors que nous avons estimé le coefficient de corrélation entre la colonne minimale version IUP et celles du SAOZ de 82% à la Réunion et de 86% à Bauru. Notons qu'à Bauru les deux versions présentent des valeurs anormalement faibles lors de la première année de mise en service du satellite (1995).

#### d Correction des biais entre les mesures SAOZ et satellites

Quelle que soit la version choisie, un biais systématique sera présent à la fois entre les mesures satellites GOME et SCIAMACHY et avec les mesures SAOZ. Ainsi, un ajustement sur les mesures SAOZ a été effectué pour chaque version des satellites afin d'obtenir une différence n'excédant pas 1% avec les mesures SAOZ. Ces constantes ajoutées sont présentées tableau 2.3.

Stations Satellites	Bauru (22.4°S,49.0°W)	La Réunion (20.9°S,55.5°E)
GOME V1.0 IUP colonnes minimales	+1.42	-0.16
GOME GDP4 ESA colonnes totales filtrées	+0.43	+0.1
SCIAMACHY V2.0 IUP colonnes minimales	+1.69	+0.48

TABLE 2.3 – Ajustement des colonnes minimales de GOME et SCIAMACHY version IUP et totales de GOME version ESA sur celles du SAOZ. (Constantes rajoutées au satellites en  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>)

En moyenne une constante de  $0.5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> a été ajoutée sur les mesures satellites aux tropiques. On constate que l'utilisation de la version IUP pour les deux satellites implique un ajustement plus important à Bauru qu'à La Réunion de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> du fait de l'utilisation des colonnes minimales. Pour les mesures de GOME, la constante ajoutée à la version GDP4 est plus faible que celle ajoutée à la

version IUP ce qui est cohérent avec les observations. Ainsi, afin d'introduire le moins de biais possible sur le composite de données satellites, nous avons décidé de coupler les colonnes issues des versions GOME GDP4 et SCIAMACHY IUP, bien que l'utilisation d'une version de GOME, autre que IUP, puisse entraîner des erreurs sur le long terme lors de l'ajustement avec les mesures de SCIAMACHY, du fait des différents traitements de mesures. Afin d'obtenir une meilleure corrélation avec les données SAOZ, et d'éviter toute erreur lors de l'analyse statistique, nous avons décidé de commencer notre étude à partir de 1996. Obtenant ainsi sur les 13 ans de mesures SAOZ une corrélation de 98% avec ce couplage (GOME GDP4(1996-2002)-SCIAMACHY IUP(2003-2008)).

### 2.2.3 Conclusion

La création de séries composites nécessite la prise en compte des différents biais entre les mesures satellites telles que l'heure de passage des satellites au dessus de la station au cours de leur orbite ascendante, mais aussi la méthode de restitution des colonnes qui va dépendre des longueurs d'onde utilisées, des sections efficaces d'absorption et du calcul de l'AMF. Pour les colonnes d'O<sub>3</sub> nous avons décidé de privilégier l'homogénéité des satellites en utilisant le jeu de données EPTOMS (de 1995 à 2004) et OMI-TOMS (de 2004 à 2008) présentant la même méthode de restitution de colonnes. Pour NO<sub>2</sub>, nous avons considéré les versions dont les colonnes présentaient un coefficient de corrélation supérieur à 90% avec celles du SAOZ obtenant ainsi un jeu de données composées des colonnes totales de GOME GDP4 de (1996 à 2002) et des colonnes minimales de SCIAMACHY IUP de (2003 à 2008). Ces nouveaux jeux de données présentent en moyenne un biais inférieur à 1% avec les colonnes SAOZ sur les 13 ans de données.



# Évolution des colonnes totales d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> à Bauru et à La Réunion

Après avoir présenté les instruments de mesure dans les deux chapitres précédents, nous allons maintenant nous intéresser aux séries de données. Parmi les questions qui se posent auxquelles nous chercherons à répondre, se trouvent : la cohérence entre les observations de Bauru et de La Réunion, les raisons possibles d'éventuelles différences entre elles, et la cohérence entre les mesures SAOZ et satellites au-dessus de chacune des stations. Nous étudierons successivement les mesures d'ozone et de NO<sub>2</sub>.

## 3.1 Ozone

### 3.1.1 Mesure SAOZ

Les colonnes moyennes d'O<sub>3</sub> à Bauru (courbe marron) et à La Réunion (courbe verte) sont présentées sur la figure 3.1. Les variations saisonnières et interannuelles sont semblables aux deux stations.

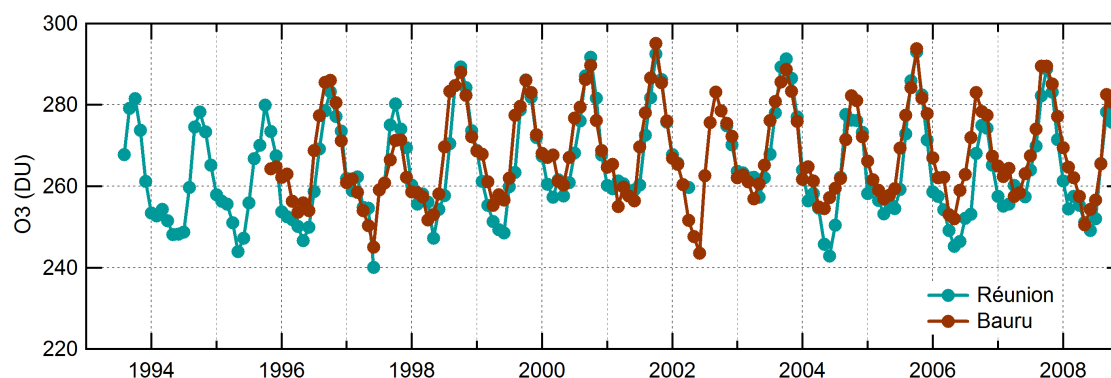


FIGURE 3.1 – Evolution temporelle des colonnes d'ozone total à Bauru (courbe marron) et à La Réunion (courbe verte).

Un cycle bi annuel de l'ordre de 10 DU est constaté avec un maximum en été de 280 DU. Les colonnes à La Réunion sont plus faibles en moyenne de 6 DU en automne avec des extremas de plus de 15 DU en 1996, 1999, 2004, 2006 et 2008, soit durant un maximum de phase Est de la QBO (Oscillation Quasi Biennale) à 30 hPa. Aux deux stations, une légère augmentation de la valeur annuelle moyenne de 15 DU entre 1993 et 2002 puis une stabilisation de 2003 à 2009 sont observées.

Le cycle saisonnier (figure de gauche) et la comparaison entre les deux stations (figure de droite) sont représentés figure 3.2. Le cycle saisonnier aux tropiques est de l'ordre de 270 DU avec une amplitude maximale au printemps, atteignant sa plus forte valeur au mois d'octobre, et un minimum en automne (avril à juin). Bien que les variations soient similaires aux deux stations, les colonnes à Bauru sont plus importantes en moyenne de 4 DU, avec un maximum en hiver austral de 8 DU (figure de droite). Deux périodes sont notamment observées : de janvier à mars avec un écart de 2.2%, et de mai à septembre, avec un écart de 3.1%.

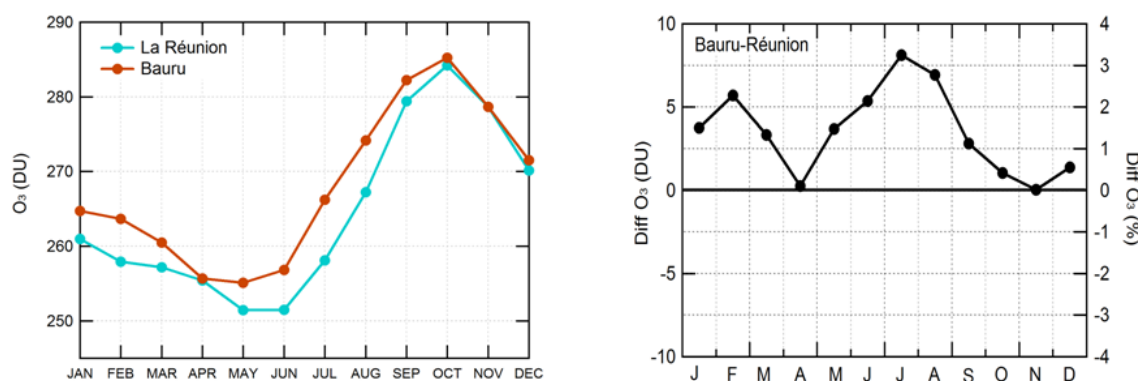


FIGURE 3.2 – Gauche : cycle saisonnier des colonnes d'O<sub>3</sub> à Bauru (courbe marron) et à la Réunion (courbe verte). Droite : différence du cycle saisonnier entre les deux stations.

### 3.1.2 Comparaison mesures SAOZ et satellites

Les séries d'O<sub>3</sub> total à Bauru (figure du bas) et à La Réunion (figure du haut) issues des mesures SAOZ (courbe noire) et satellites (courbe rouge) sont présentées figure 3.3 panel de gauche. Les variations annuelles et interannuelles observées par les satellites sont similaires à celles des SAOZ. Cependant, de faibles écarts (inférieur à 5 DU) sont constatés à La Réunion notamment en été austral, où l'amplitude du cycle saisonnier est plus prononcée sur les mesures satellites. Néanmoins, une augmentation de 15 DU

des moyennes mensuelles de 1995 à 2002 est visible au niveau des 2 stations tropicales sur les mesures SAOZ et satellites.

Afin de confirmer cette similitude, le panel de droite présente les droites de corrélation entre les deux instruments. Les coefficients résultants sont élevés avec 96% à Bauru (figure du bas) et 97% à La Réunion (figure du haut).

Néanmoins, pour La Réunion, la droite de corrélation présente une pente plus faible (0.87 au lieu de 0.95) et une ordonnée à l'origine plus élevée (32 au lieu de 12 DU) que celle obtenue pour Bauru, indiquant une sous-estimation relative de la colonne SAOZ en automne à La Réunion.

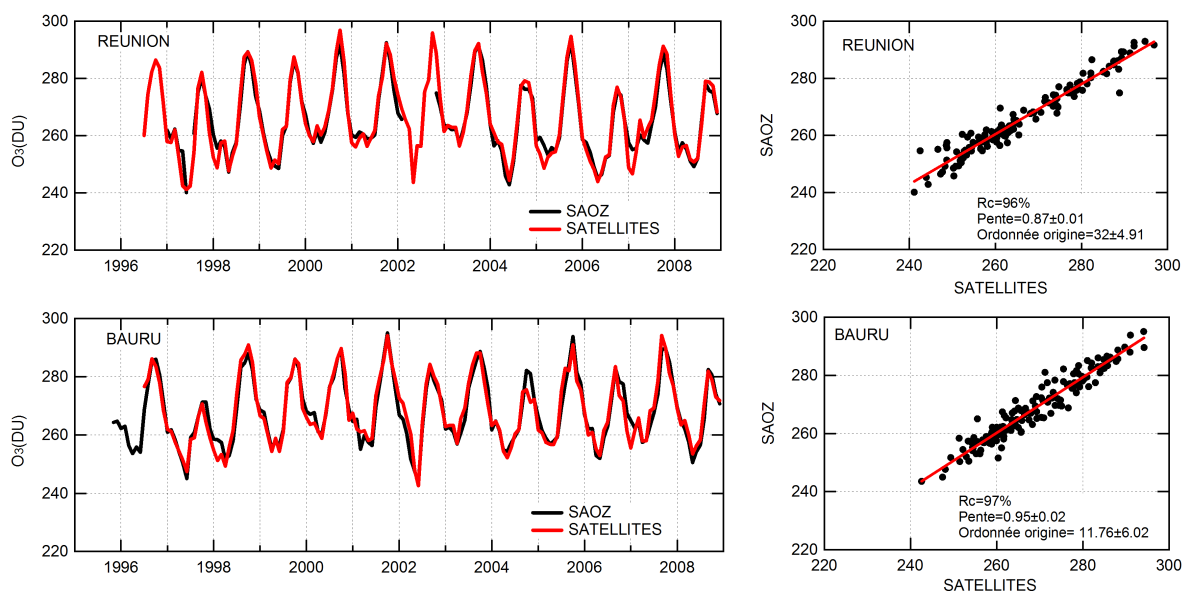


FIGURE 3.3 – Gauche :  $O_3$  total à Bauru (figure du bas) et à La Réunion (figure du haut). Mesures SAOZ : courbe noire, satellite : courbe rouge. Droite : corrélation entre les observations.

La comparaison du cycle saisonnier d' $O_3$  entre les deux stations observées par les satellites (courbe rouge) et le SAOZ (courbe noire) est représentée figure 3.4. Les colonnes d'ozone plus élevées à Bauru en été et en hiver austral sont confirmées par les satellites. Cependant, une sous-estimation du maximum printanier est observée par le SAOZ à La Réunion par rapport aux satellites, avec un biais maximum de 5.7 DU en novembre.

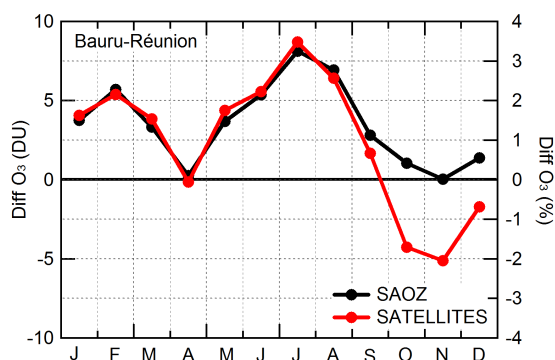


FIGURE 3.4 – Comparaison des variations saisonnières entre les deux stations, des mesures SAOZ (courbe noire) et satellite (courbe rouge).

### 3.1.3 Discussion

Si l'on considère la géométrie d'observation des instruments, l'accord entre les mesures SAOZ et satellites de janvier à septembre implique que la différence observée entre les deux stations est de nature stratosphérique ou provient de la haute troposphère. Dans cette section, nous allons donc essayer de comprendre l'origine des biais entre les deux stations en été et hiver austral. Mais aussi l'origine de la différence printanière entre les satellites et le SAOZ à La Réunion.

#### a Maximum estival d'O<sub>3</sub> au dessus de Bauru

En été austral, la station Bauru est au niveau de la zone de convergence de l'Atlantique Sud (SACZ). La SACZ est une zone convective frontale originaire du bassin amazonien et s'étendant vers le Sud-Est du Brésil et de l'océan atlantique subtropical, elle sépare les masses tropicales et subtropicales originaires du bassin amazonien et de l'océan Pacifique (Carvalho et al., 2002)[22]. Alors que La Réunion se situe à la périphérie de la zone de convergence intertropicale (ITCZ).

La figure 3.5 illustre la variation longitudinale de la concentration d'ozone par rapport à la moyenne zonale à 20°S observée au cours d'un vol de longue durée d'un instrument SAOZ sous Montgolfière Infra Rouge en mars 2001 (période où les colonnes à Bauru sont supérieures de 3DU à celles de la Réunion).

L'altitude de la tropopause estimée lors de ce vol est représentée par des pointillés. En dessous de celle-ci, les fluctuations d'O<sub>3</sub> suivant la longitude sont importantes, avec de faibles concentrations (40 à 50%) au-dessus de l'Indonésie (200°-250°) et des concentrations plus élevées au-dessus de l'équateur (120°, 30 à 40%). En superposant cette figure

avec la représentation des cellules caractérisant la circulation de Walker (courbe rouge), on constate que les minima observés sont essentiellement situés au-dessus des zones de convections et que les maximums sont présents au dessus des zones de subsidence.

La répartition de l'ozone dans la haute troposphère serait donc principalement contrôlée par le transport lié à la dynamique de l'atmosphère. De plus, un maximum (20-25%) est observé entre 15 et 20 km au-dessus de l'Amérique du Sud. La localisation des deux stations suivant les cellules permet de mettre en évidence les différences observées sur le cycle saisonnier d' $O_3$ .

La Réunion se situe en dessous d'une zone de convection, donc un soulèvement d'air troposphérique dans la basse stratosphère est observé or au niveau des régions maritimes, l' $O_3$  dans les basses couches de la troposphère est détruit au niveau de la surface des océans. Ainsi les masses d'air soulevées par la convection vont être appauvries en  $O_3$ , engendrant un minimum au niveau de la tropopause.

La station Bauru, quant à elle, se situe au coeur d'une cellule convective. Ainsi, suivant la saison, l' $O_3$  présent au niveau de la tropopause peut être transporté soit par convection (durant l'été austral), soit par le transport méridien d'Ouest(Rivière et al., 2006)[77].

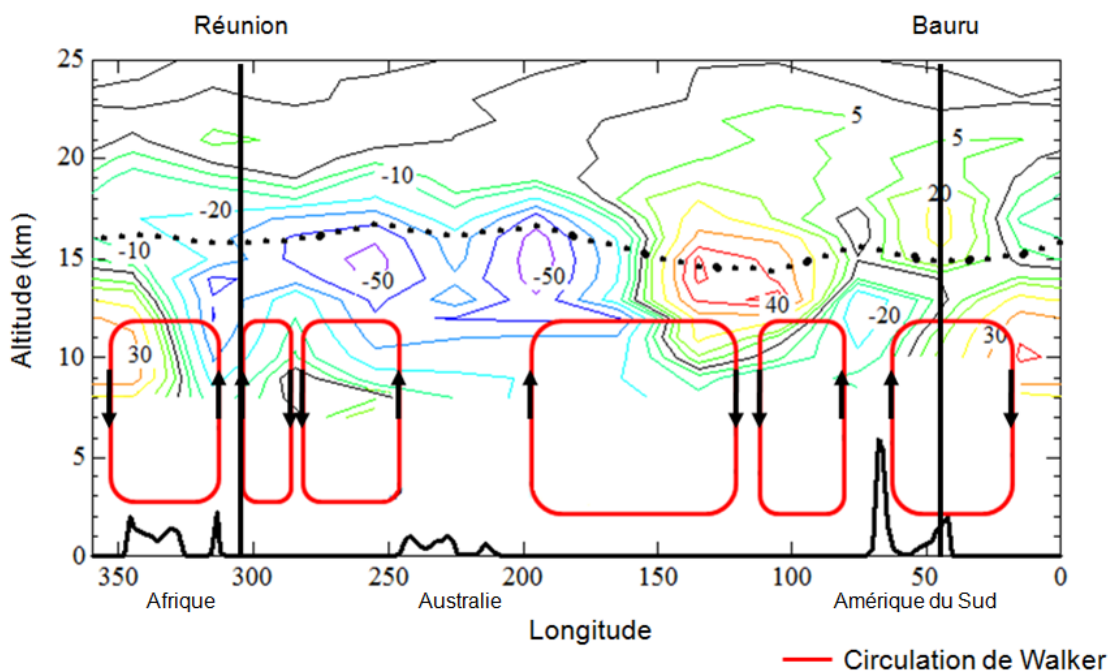


FIGURE 3.5 – Coupe longitudinale de la déviation en pourcentage de la concentration d'ozone par rapport à la moyenne zonale à 20°S observée au cours d'un vol de longue durée d'un instrument SAOZ sous Montgolfière Infra Rouge en mars 2001. Boucles rouges : circulation de Walker. Ligne pointillée : tropopause.



b Maximum hivernal d'O<sub>3</sub> au dessus de Bauru

La différence entre les deux stations est maximale durant la saison du minimum tropical d'ozone. L'accord entre les mesures SAOZ et satellites montre que l'origine de cette différence se trouve dans la stratosphère.

L'excès relativement modeste de 7-8 DU en moyenne d'ozone au-dessus de Bauru est dû à la distribution en longitude du minimum tropical d'ozone à 5-10°S qui présente un maximum relatif en Amérique du Sud et en Atlantique comparé au secteur Indien-Pacifique comme le montre la carte d'ozone total de EPTOMS du mois de juin 2004 (figure 3.6, source :ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/monthlyaverages/ozone/), confirmant ainsi l'origine stratosphérique de cette différence entre les deux stations. Cette différence s'amplifie jusqu'à 10 DU durant les années de phase Est de l'Oscillation Quasi Biennale (QBO) où le vent zonal, et donc le mélange longitudinal, sont les plus lents.

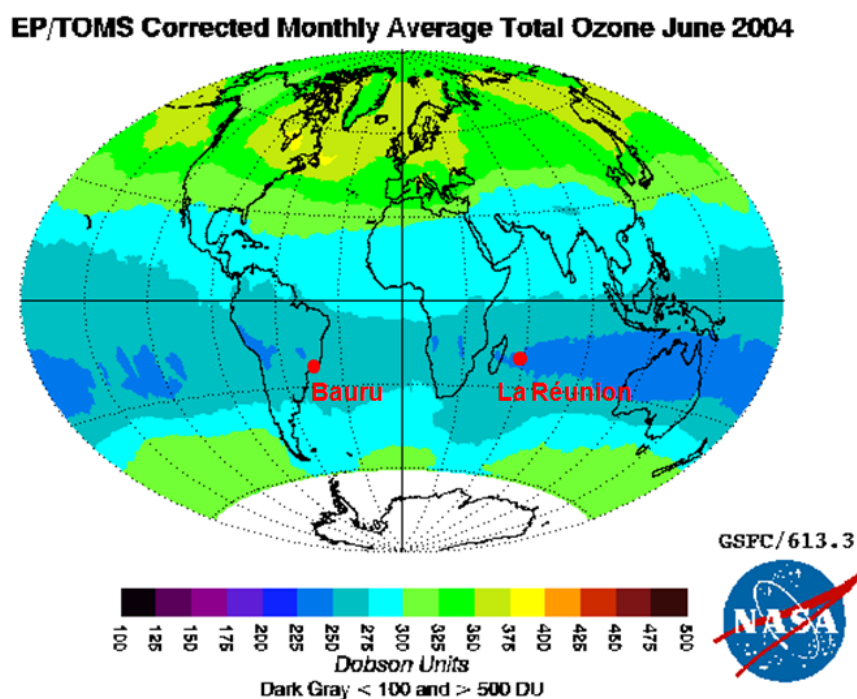


FIGURE 3.6 – Distribution mondiale des colonnes d'Ozone totales en juin 2004 à partir des mesures du satellite EPTOMS.

### c Origine du biais entre les satellites et le SAOZ d'octobre à décembre à La Réunion

La variation saisonnière de la différence entre les mesures SAOZ et satellite au-dessus des deux stations indique une augmentation significative de la colonne d'ozone à La Réunion d'octobre à décembre non observée par le SAOZ. Suggérant ainsi la présence d'une contribution troposphérique auquel ce dernier est relativement peu sensible du fait de sa géométrie d'observation. C'est effectivement ce qui est observé dans les sondages qui montrent la présence systématique d'une augmentation d'ozone entre 4 et 12 km d'altitude au cours du printemps austral due à l'advection à ces niveaux d'air enrichi en ozone depuis l'Afrique australe durant la saison des intenses feux de brousse (figure 3.7).

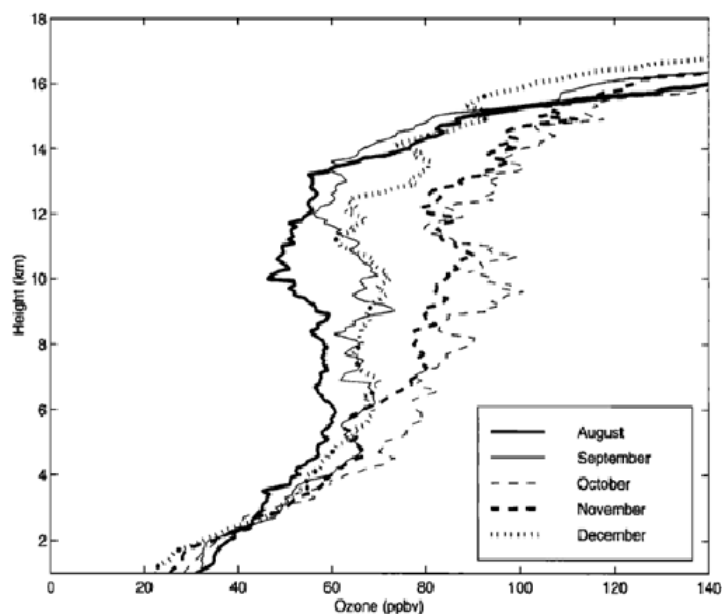


FIGURE 3.7 – Profils mensuels d'ozone troposphérique obtenus à partir de radiosonde au dessus de la Réunion, entre septembre et décembre (Randriambelo et al., 2000)[71].

#### 3.1.4 Conclusion

Les deux stations tropicales présentent une évolution semblable des colonnes d' $O_3$  depuis 1994 avec notamment des modulations identiques liées à la QBO. Cependant, les colonnes sont supérieures de 3% en moyenne à Bauru par rapport à La Réunion. En particulier durant la saison convective attribuée à la destruction d'ozone à la surface

des océans, et en hiver austral en période de QBO de phase Est, due à l'inhomogénéité en longitude du minimum tropical d'ozone. Enfin, on constate un excellent accord entre données SAOZ et satellites sauf au printemps où les satellites rapportent un maximum à La Réunion dû à une augmentation d'ozone troposphérique durant la saison de maximum de feux de brousse en Afrique australe.

## 3.2 NO<sub>2</sub> total

### 3.2.1 Mesures SAOZ

Les colonnes SAOZ matin (en bleu) et soir (en rouge) au dessus de ces deux stations sont présentées figure 3.8. Sur les 13 ans de mesures, les colonnes à Bauru sont en moyenne supérieures à celles de La Réunion de l'ordre de  $0,50 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> avec une amplitude du cycle saisonnier plus élevée de  $0,7 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Dans les deux stations, une diminution significative de  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> est observée en 1998 (durant l'événement El Nino) ainsi qu'une diminution tous les deux ans du maximum en été de  $0,5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> liée à la QBO. Néanmoins aucune augmentation significative de la quantité globale de NO<sub>2</sub> n'est observée au cours des 13 années de mesure.

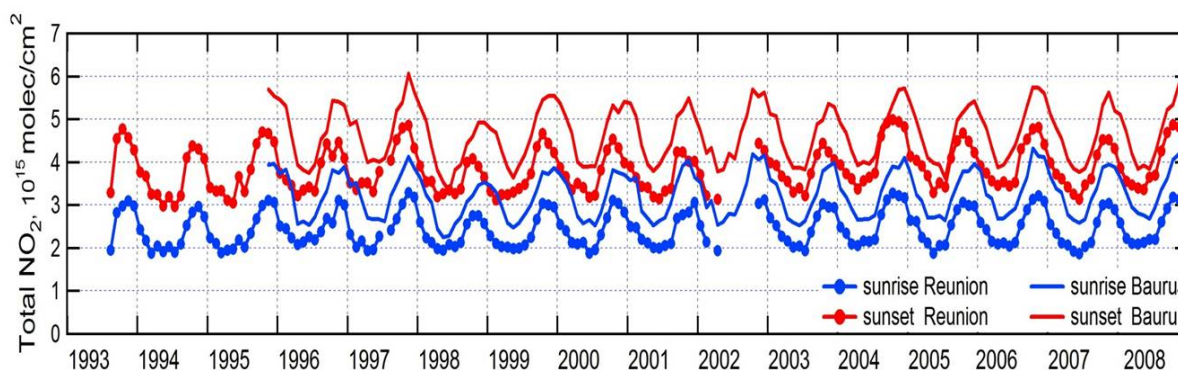


FIGURE 3.8 – Evolution des colonnes de NO<sub>2</sub> matin (courbe bleue) et soir (courbe rouge) à Bauru et à La Réunion.

Afin de comprendre les variations observées par le SAOZ, le panneau 3.9 présente le cycle saisonnier des colonnes NO<sub>2</sub> matin (courbe bleue) et soir (courbe rouge) des deux stations (figure de gauche) et la différence entre les deux stations (figure de droite). D'après la figure de gauche, les variations saisonnières de NO<sub>2</sub> sont identiques aux deux stations (aussi bien matin que soir) avec un maximum en été austral et un minimum en hiver. Cependant la figure de droite indique que les colonnes crépusculaires sont plus

élevées à Bauru qu'à La Réunion quelle que soit la saison (ce qui est cohérent avec les observations précédentes), notamment au cours de deux périodes bien distinctes. La première, de novembre à mars (partie grise) avec un maximum d'environ  $1.3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> (35%) le soir et de  $1.1 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> (30%) le matin. La deuxième période, de juillet à octobre (partie rose) présente une amplitude plus faible de  $0.6 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> et principalement observée sur les colonnes mesurées le matin.

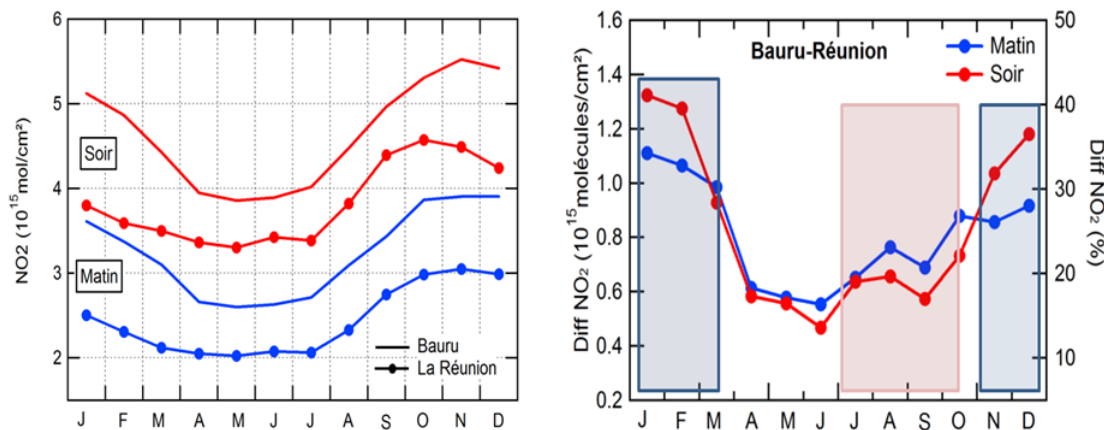


FIGURE 3.9 – Gauche : cycle saisonnier, Droite : variation saisonnière de la différence entre les deux stations. Mesures effectuées le matin (courbe bleue) et le soir (courbe rouge).

### 3.2.2 Comparaison mesures SAOZ et Satellites

Les séries des mesures SAOZ matin (courbes noires) et satellites (courbes rouges) sont présentées figure 3.10 panel de gauche. Malgré l'étude faite dans le chapitre précédent sur le choix de la version des mesures satellites à utiliser, la nouvelle série de mesures satellites présente des variations plus importantes de 1996 à 2002 (GOME GDP4) et ceci pour les deux stations. Cependant malgré ces écarts entre les deux jeux de données satellites, la série réunifiée montre des variations similaires à celles des SAOZ (mesures matinales), notamment, la diminution du maximum estival tous les deux ans. Ces similitudes sont confirmées à travers des coefficients de corrélation élevés tel que 94% pour La Réunion et de 92% à Bauru (figure 3.10 panel de droite). La pente des droites de corrélation (0.85 pour Bauru et 0.86 pour La Réunion) et l'ordonnée à l'origine ( $0.34$  et  $0.39 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>) sont semblables aux deux stations, montrant des colonnes SAOZ légèrement plus faibles que les satellites.

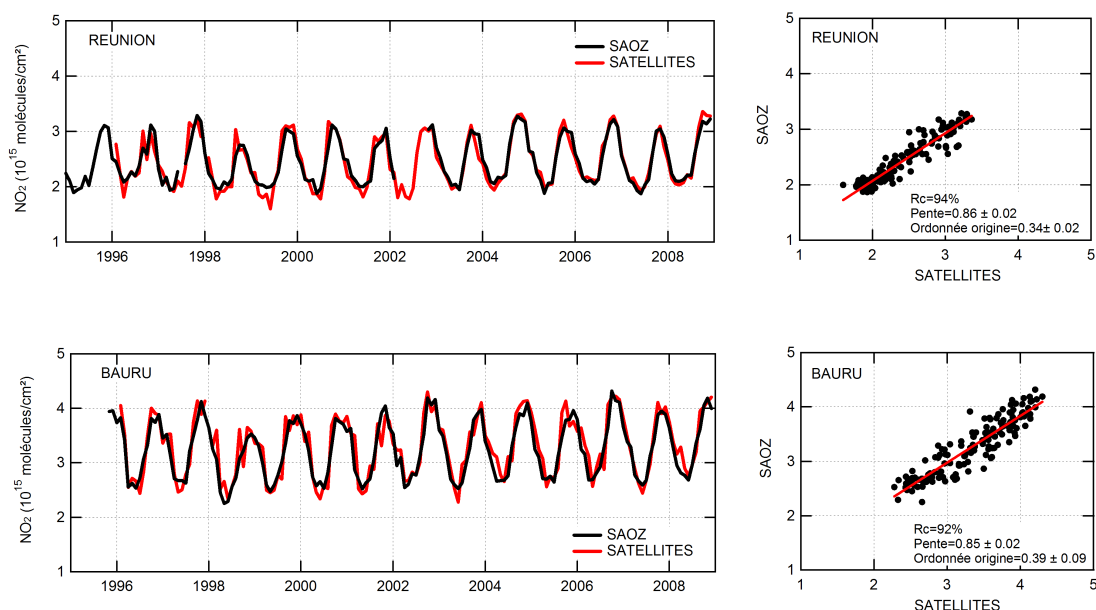


FIGURE 3.10 – Gauche, NO<sub>2</sub> total à Bauru (figure du bas) et à La Réunion (figure du haut). Mesure SAOZ (matin), courbe noire, et satellite, courbe rouge. Droite : corrélation SAOZ-satellites.

La comparaison des variations saisonnières de la différence entre les deux stations, satellites (courbe rouge) et SAOZ matin (courbe noire) est présentée figure 3.11.

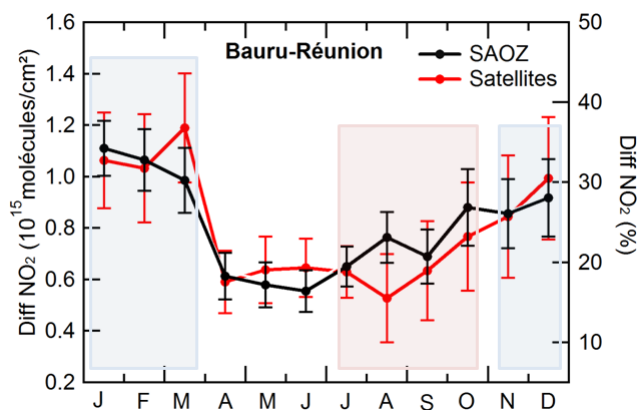


FIGURE 3.11 – Variation saisonnière de la différence entre les deux stations. SAOZ matin (courbe noire) et satellite (courbe rouge).

Les barres d'erreurs représentent leur écart type. Tous comme les mesures SAOZ, les satellites observent des colonnes à Bauru supérieures de 25% à celles de La Réunion. Les variations observées par les satellites sont similaires à celles des SAOZ dans la li-

mite des barres d'erreur. Les satellites présentent une différence de la variation saisonnière maximale en été, jusqu'à 35% (soit  $1.1 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>) et minimale ( $0.6 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>) au printemps, et, est relativement stable en été et automne ( $0.7-0.8 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>)

### 3.2.3 Discussion

À partir de ces observations, il nous faut maintenant comprendre l'origine des fortes colonnes de NO<sub>2</sub> à Bauru, étudier l'origine de la variation saisonnière de la différence entre les deux stations et comprendre pourquoi celle-ci est maximale le soir en été et minimale en hiver.

#### a Contribution des oxydes d'azote troposphériques

Contrairement à l'ozone, la contribution de la colonne troposphérique dans la colonne totale de dioxyde d'azote est souvent importante. Et bien que les mesures SAOZ y soient moins sensibles et que dans une certaine mesure les données satellites montrées précédemment aient été sélectionnées pour ne représenter que la stratosphère, le NO<sub>2</sub> troposphérique et en particulier celui présent dans haute troposphère ne peut être ignoré dans les analyses.

Hors comme indiqué par une carte de colonne troposphérique moyenne de mai 2006 à février 2007 de l'instrument OMI (figure 3.12), elle est systématiquement plus élevée au-dessus des continents où se trouvent toutes les sources de NO<sub>x</sub> (pollution urbaine et industrielle, feux de biomasse, production par les éclairs), et négligeable au-dessus des océans. On notera par exemple que dans la région de Bauru, la colonne troposphérique moyenne de NO<sub>2</sub> est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> c'est-à-dire de l'ordre de 50% de la colonne totale rapportée par les SAOZ.

Une autre illustration de l'importance de cette composante est montrée par un profil vertical de NO<sub>2</sub> au-dessus de Bauru mesuré par un instrument SAOZ embarqué sous ballon, figure 3.13. La colonne troposphérique au niveau du sol à la tropopause varie de  $1$  à  $2 \cdot 10^9$  molécules/cm<sup>2</sup>. Même si celle-ci n'est que partiellement prise en compte dans les données SAOZ, elle peut expliquer la différence moyenne annuelle de  $0.6-0.8 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> entre Bauru et la station maritime de La Réunion.

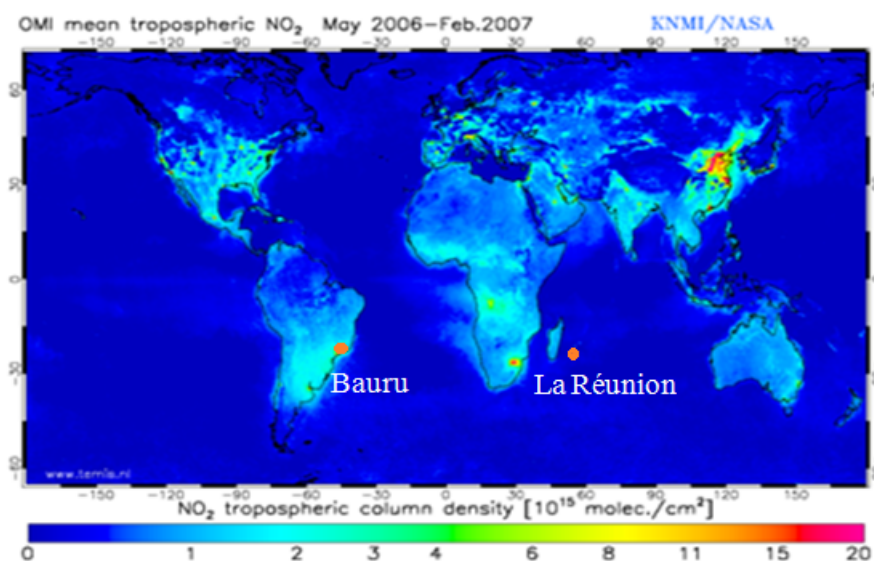


FIGURE 3.12 – Répartition mondiale des colonnes moyennes de NO<sub>2</sub> troposphérique mesurées par le satellite OMI entre mai 2007 et février 2007. Source : <http://www.temis.nl/products/NO2.html>.

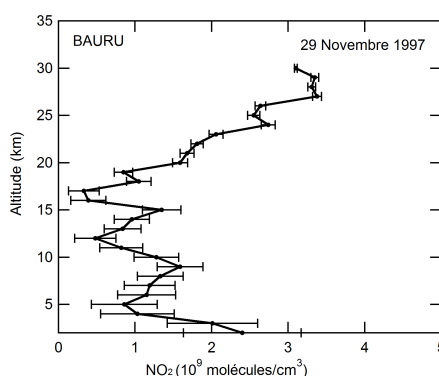


FIGURE 3.13 – Profil de NO<sub>2</sub> issu de vol ballon SAOZ à Bauru le 29 Novembre 1997.

### b Maximum estival de NO<sub>2</sub> au dessus de Bauru

La deuxième question posée par les observations aussi bien SAOZ que satellitaires est celle de l'origine du maximum de différence entre les deux stations de  $0.9-1.3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> en été austral (de décembre à mars, cf figure 3.9). Une coupe longitudinale de la déviation en pourcentage de la concentration de NO<sub>2</sub> par rapport à la moyenne zonale à 20°S, observée au cours d'un vol de longue durée d'un instrument SAOZ sous Montgolfière Infra Rouge en mars 2001 est présentée (figure 3.14) .

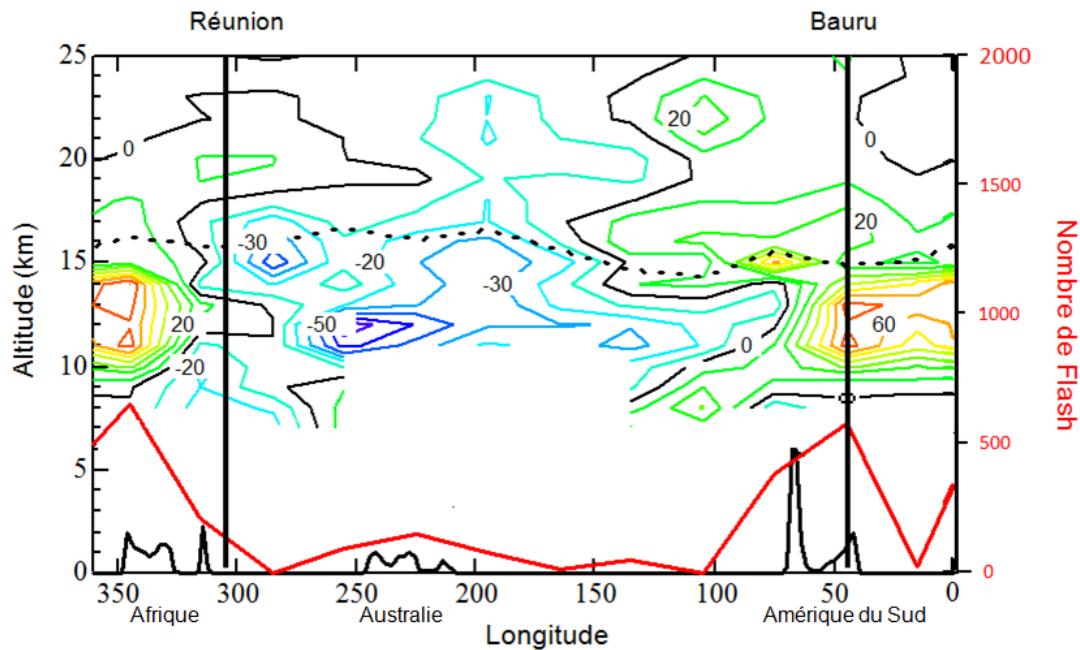


FIGURE 3.14 – Coupe longitudinale de la déviation en pourcentage de la concentration de NO<sub>2</sub> par rapport à la moyenne zonale à 20°S, observée au cours d'un vol de longue durée d'un instrument SAOZ sous Montgolfière Infra Rouge en mars 2001. Juxtaposition du nombre de flashes d'éclairs observé par le Lightning Imaging Sensor (LIS) à bord du satellite TRMM (courbe rouge).

Comme dans le cas de l'ozone, le maximum de NO<sub>2</sub> en été coïncide avec la saison convective qui correspond à celle du maximum de production d'oxyde d'azote par les éclairs [(Huntrieser et al., 2008)[44]; (Sioris et al., 2007)[89]], mais dont on sait qu'ils sont fréquents au-dessus des continents tropicaux mais quasi absents au dessus des océans (Zipser et al., 2006)[113]. Une concentration 60% plus élevée par rapport à la moyenne zonale est mesurée au dessus de l'Amérique du Sud et de l'Afrique, et corrélée avec le nombre de flash d'éclairs observé par le Lightning Imaging Sensor (LIS) à bord du satellite TRMM. On notera que, en accord avec les mesures en avion à haute altitude (Huntrieser et al., 2008)[44], la production de NO<sub>x</sub> est maximale entre 10 et 15 km, c'est à dire dans la haute troposphère, altitude à laquelle les mesures SAOZ au crépuscule deviennent sensibles.

Un autre point relevé par les observations SAOZ (cf figure 3.9) est l'amplitude plus élevée du maximum estival de colonne à Bauru le soir par rapport au matin. L'explication en est la suivante. L'oxyde d'azote formé par les éclairs (NO) se transforme rapidement



au coucher du soleil en NO<sub>2</sub>. Or les orages continentaux atteignent un maximum de développement vers 16-17 heures locales (Liu et al., 2005)[54]. La concentration de NO<sub>2</sub>, ainsi formée au cours de l'après-midi, est maximale en soirée pour se réduire partiellement en cours de nuit à la suite de sa transformation en N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui ne sera photolysé qu'en cours de journée. Un autre point à souligner est le rôle de ces NO<sub>x</sub> dans la formation photochimique d'ozone dans la haute troposphère (Rivière et al., 2006)[77] qui contribue au maximum saisonnier d'ozone au dessus de Bauru.

### **c Différence Bauru-La Réunion au printemps**

Bien que de moindre amplitude, une différence sensible de  $0.6 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> a été observée entre les deux stations en hiver austral (cf figure 3.9). Celle-ci ne peut être attribuée aux éclairs absents en cette saison. Deux éléments peuvent y contribuer :

- la pollution des basses couches ;
- une répartition longitudinale inégale de NO<sub>2</sub> dans la stratosphère (comme le cas de l'ozone).

En ce qui concerne les basses couches, auxquelles les mesures SAOZ sont relativement peu sensibles, l'hiver correspond à la saison de maximum de pollution des grandes cités de l'état de São Paulo, en particulier de la ville de São Paulo que l'on sait très polluée. À ceci s'ajoute une augmentation sensible du NO<sub>2</sub> troposphérique au printemps (fin août) liée à des feux de canne à sucre, dont la culture sur brulis est la pratique traditionnelle au Brésil.

En ce qui concerne la stratosphère, comme indiqué par les profils saisonniers de concentration dérivés des mesures d'HALOE (figure 3.15) il existe bien une différence entre Bauru et La Réunion entre 20 et 30 km de l'ordre de  $0.2 \cdot 10^9$  molécules/cm<sup>9</sup> au printemps, correspondant à une différence de colonne de l'ordre de  $2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> qui explique au moins partiellement la différence entre les deux stations.

L'explication de cette différence au printemps réside dans la position de la latitude équivalente des deux stations (figure 3.16 et 3.17). Au cours de cette saison, la position de La Réunion peut être qualifiée de tropicale, alors que celle de Bauru est plus subtropicale, car situé au nord du jet du même nom. Or la concentration de NO<sub>2</sub> est plus élevée aux moyennes latitudes, expliquant ainsi les masses d'air plus riche en NO<sub>2</sub> au dessus de la station.

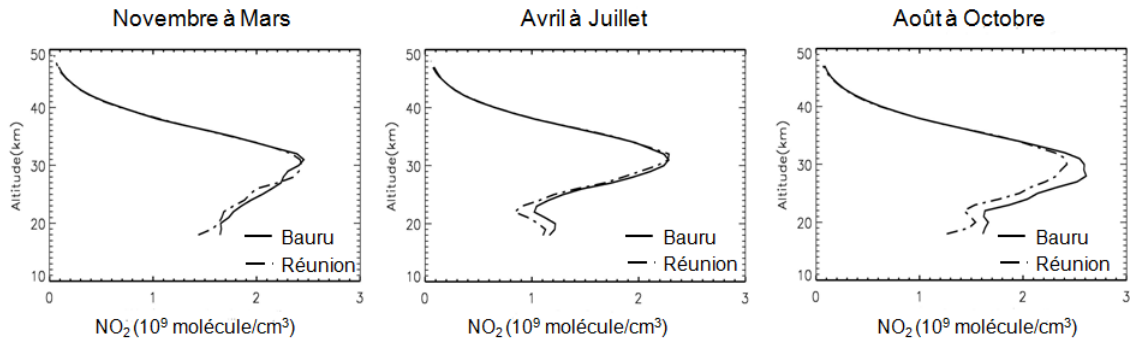


FIGURE 3.15 – Profils saisonniers de NO<sub>2</sub> de 1995 à 2005 issus des mesures d’HALOE. Bauru en trait plein, La Réunion représentée par des tirets. Afin d’obtenir le maximum de profils, la maille d’observation des satellites a été agrandi sur un rayon de 200 km autour de la station considérée (Bauru :22°S±3 ; 50°W±15, La Réunion :20°S±3 ; 50°E±15). Malgré cette extension, seuls 100 profils ont été réalisés à Bauru et 110 à la Réunion de 1995 à 2005. Du fait de l’extension de la maille et de l’heure de mesure des profils dans celle-ci (entre 7 et 9 h pour HALOE), tous les profils ont du être normalisés à partir d’un profil de référence calculé à l’aide d’un modèle photochimique de boîte dérivé du modèle 3D de chimie transport SLIMCAT (Denis et al., 2005)[27].

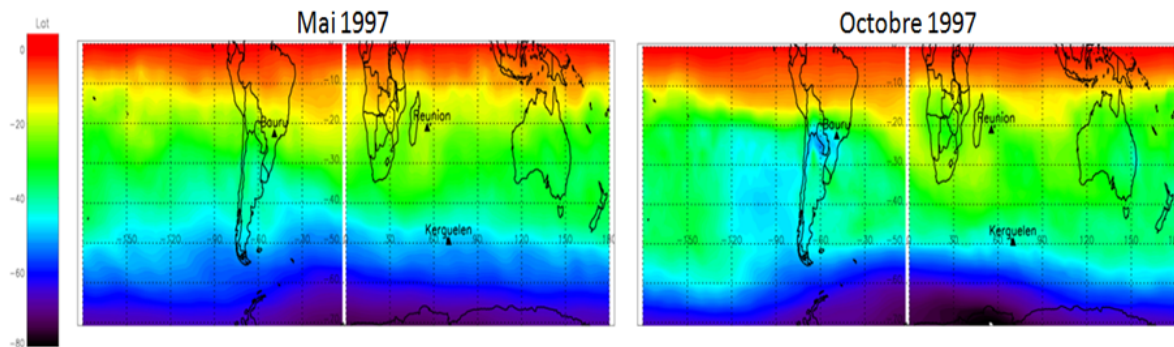


FIGURE 3.16 – Cartes mensuelles de la latitude équivalente dans l’hémisphère sud en 1997, à 475 K, pour le mois de mai (figure de gauche), pour le mois d’octobre (figure de droite). La latitude équivalente a été calculée à partir de tourbillon potentiel (PV) issu du modèle d’advection à haute résolution de PV : MIMOSA (Modélisation Isentrope du transport Mésos-échelle de l’Ozone Stratosphérique par Advection (Hauchecorne et al., 2002)[37], modèle développé au LATMOS.

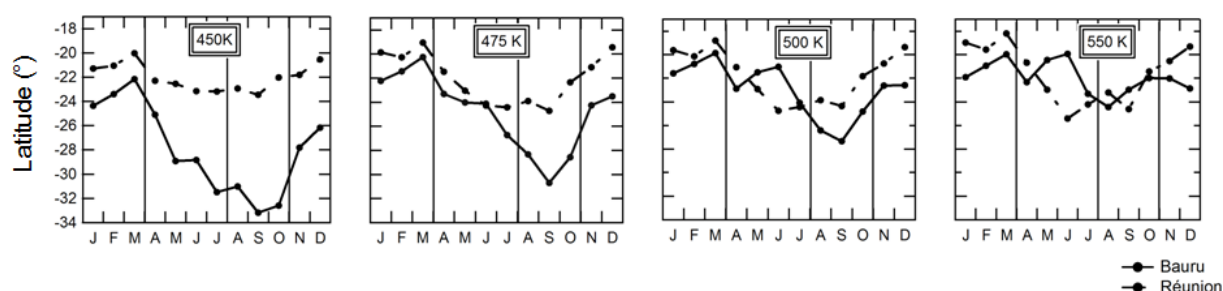


FIGURE 3.17 – Variation saisonnière de la latitude équivalente au dessus de Bauru (trait plein) et de La Réunion (tiret) à 450 K, 475 K, 500 K et 550K. Au printemps (d’aout à octobre), Bauru est plus subtropicale dans la basse stratosphère, c’est-à-dire positionnée au nord du jet-stream dans la haute troposphère.

### 3.2.4 Conclusion

Les colonnes de NO<sub>2</sub> aux stations présentent les mêmes variations saisonnières avec des modulations liées à la QBO. Cependant, à Bauru, les colonnes sont supérieures de 25% en moyenne par rapport à La Réunion, en particulier durant la saison convective (été austral) attribuée à la production de NO<sub>x</sub> par les éclairs, et en printemps austral où la latitude équivalente de la station est subtropicale. Notons que les observations SAOZ sont cohérentes avec celles des satellites.

## 3.3 Conclusion

Les colonnes d’ozone et de NO<sub>2</sub> sont systématiquement plus élevées à Bauru due à une contribution troposphérique plus importante liée au soulèvement convectif, à la production de NO<sub>x</sub> durant la saison des orages et à la pollution anthropique. Mais aussi, du fait de sa position de la latitude équivalente au nord du jet troposphérique qui est plus élevée par rapport à celle de La Réunion. Enfin, les variations observées par les mesures SAOZ (variation saisonnière, influence de la QBO, évolution depuis 1994) sont confirmées par les mesures satellites pour l’ozone et le NO<sub>2</sub>, sauf au printemps pour l’ozone dû à la présence d’une couche de concentration plus élevée dans la basse troposphère à La Réunion due à la formation d’ozone durant la saison des feux de brousse en Afrique, à laquelle SAOZ est moins sensible que les satellites.

# Conclusion partie I

---

Le SAOZ est un spectromètre UV Visible développé à la fin des années 80, avec comme objectif l'étude de la stratosphère et de ses principaux constituants minoritaires (tels que  $O_3$  et  $NO_2$ ) en Arctique. Il existe aujourd'hui 22 SAOZ répartis dans le monde.

L'analyse spectrale initiale a été configurée pour des régions présentant de faibles quantités de vapeur d'eau, donc mal adaptée aux mesures faites dans les régions tropicales. Des modifications sur les bandes d'absorption ont du être effectuées afin de minimiser les interférences avec les mesures d' $O_3$  et de  $NO_2$ . Afin d'obtenir une meilleure précision sur les mesures (essentielle pour une étude sur les tendances), le traitement d'analyse a été modifié avec une augmentation des itérations. Une méthode plus adaptée pour calculer la quantité résiduelle de l'absorbant dans le spectre de référence a été mise en place. Un nouvel AMF d' $O_3$  (issu d'une climatologie) a été utilisé. Obtenant ainsi une précision finale (erreur relative) de l'ordre de 1% pour l' $O_3$  et de 3% pour le  $NO_2$  aux tropiques.

Afin de corroborer les observations des mesures SAOZ, les colonnes  $NO_2$  des satellites GOME (1995-2002) et SCIAMACHY (2003-2008) et de TOMS (1995-2004) et de OMI (2005-2008) pour l' $O_3$  ont été utilisées. Pour des raisons à la fois de longueurs d'ondes, de sections efficaces d'absorption et plus généralement de méthode de restitution, les données satellites ne sont pas homogènes. Ces dernières présentant des biais systématiques entre elles qui ont été corrigés par ajustement sur les mesures SAOZ, afin d'obtenir des composites de 13 ans de données.

À partir des séries homogénéisées, une étude comparative entre les mesures SAOZ des deux stations tropicales a permis de constater une évolution semblable avec des modulations liées à la QBO. Cependant, bien que les stations soient situées sur la même latitude, les colonnes d' $O_3$  et de  $NO_2$  à Bauru sont systématiquement supérieures à celles de La Réunion, en particulier en hiver et en été, résultant essentiellement de la contribution troposphérique sur les colonnes totales qui est plus importante au dessus des régions continentales. Ces observations sont confirmées par les mesures satellites.

## Deuxième partie

### Variations interannuelles et tendances

Les quantités d'ozone et de  $\text{NO}_2$  sont directement affectées par des processus radiatifs, chimiques et dynamiques dans la stratosphère et la troposphère. Ainsi avant de procéder à une évaluation des tendances, il faut au préalable présenter et analyser les variations interannuelles des colonnes liées à l'impact de ces processus sur le court et le long terme (par exemple : l'influence du cycle de 11 ans du flux solaire, ou celle de l'Oscillation Quasi-Biennale (QBO) dont le cycle est d'environ 27 mois).

En 2007, Randel et al., observent à partir de mesures satellites et sondes, une diminution de la colonne partielle d' $\text{O}_3$  (entre 16 et 18 km) de  $\pm 5$  à 10% aux tropiques, liée à l'augmentation de la vitesse verticale de la branche ascendante de la circulation de Brewer Dobson à partir de 2001. Concernant le  $\text{NO}_2$ , le rapport WMO (2007)[111] rapporte une augmentation de  $\text{N}_2\text{O}$  d'environ 2.2 à 2.6% par décennie dans les deux hémisphères, impliquant ainsi une augmentation de la colonne de  $\text{NO}_2$ . Ces modifications devraient donc être observées sur nos séries de mesures SAOZ et satellites.

Dans cette partie, nous présenterons les variations inter-annuelles d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  à partir des colonnes désaisonnalisées. Puis nous introduirons les paramètres géophysiques et solaires susceptibles de moduler ces variations, et nous décrirons notre étude statistique et les variations résiduelles issues de cette analyse. L'interprétation de ces dernières sera présentée dans le dernier chapitre.

# Variations interannuelles

Les variations des colonnes des constituants, observées par les SAOZ et les satellites, sont pour moitié environ liées à leur cycle saisonnier (Tableau 1.1) présenté dans le chapitre précédent. Une fois ce cycle saisonnier (de 12 mois) soustrait, 55% des variations résiduelles de NO<sub>2</sub> et 45% de celles d'O<sub>3</sub> sont dues à d'autres paramètres. Pour analyser ceux-ci, nous avons construit des séries d'anomalies (colonnes désaisonnalisées). Dans ce

	NO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
	SAOZ	Satellites	SAOZ	Satellites
Bauru	55% ± 2%	53% ± 2.7%	37% ± 2.1%	40% ± 2.6%
Réunion	50% ± 2.3%	48% ± 2.6%	47% ± 2.2%	59% ± 2.7%

TABLE 1.1 – Part du cycle saisonnier dans les variations de colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> observées sur les 13 ans de mesures par les SAOZ et les satellites à Bauru et à La Réunion.

chapitre, nous présentons une étude comparative des anomalies des deux constituants aux deux stations. Les variations de NO<sub>2</sub> n'étant pas indépendantes de celles d'O<sub>3</sub>, nous terminerons ce chapitre en présentant les relations entre les anomalies des deux espèces.

## 1.1 Ozone

### 1.1.1 Données SAOZ

Les anomalies résiduelles des colonnes SAOZ d'O<sub>3</sub> à Bauru (courbe rouge) et à La Réunion (courbe bleue) sont représentées figure 1.1. Des variations identiques sont constatées aux deux stations avec un coefficient de corrélation de 70%. Cependant, leurs amplitudes sont plus ou moins accentuées suivant la station. Trois grandes variations sont relativement visibles sur ces anomalies. Une modulation de l'ordre de 26 mois de 17 DU d'amplitude correspondant à l'Oscillation Quasi Biennale (QBO, alternance des

vents zonaux stratosphériques d'Est et d'Ouest en région intertropicale) est observée. Notons qu'une diminution de la phase d'anomalie positive est constatée à partir de 2006.

De 1998 à 2003, un maximum d'anomalie positive est observé en phase avec le maximum du cycle solaire de 11 ans. Enfin, un minimum plus prononcé en 1997, correspondant à un événement El-Niño, dont on notera que l'amplitude est plus élevée à Bauru.

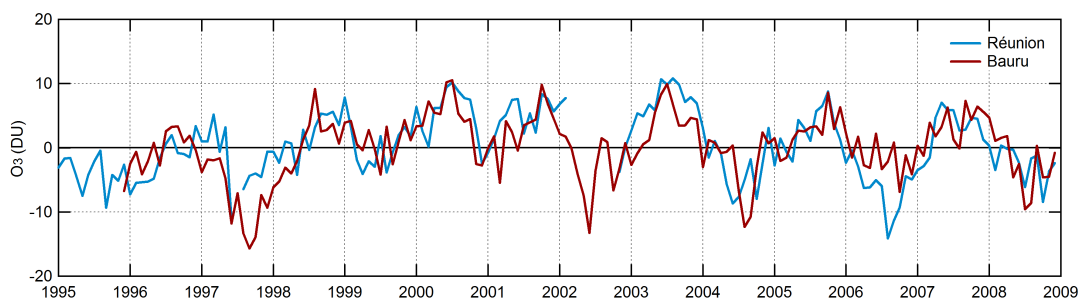


FIGURE 1.1 – Anomalies des colonnes d'O<sub>3</sub> à Bauru (courbe rouge) et à La Réunion (courbe bleue), observées par les SAOZ.

### 1.1.2 Comparaison SAOZ-Satellites

La figure 1.2 représente les corrélations entre les anomalies SAOZ et satellites. Les coefficients de corrélation pour chaque station sont élevés avec 88% à Bauru (figure de gauche) et 85% à La Réunion (figure de droite), confirmant les modulations observées par les SAOZ. Les pentes des droites de corrélation de 0.73 et 0.70 respectivement à Bauru et à La Réunion sont très voisines, cependant, les ordonnées à l'origine de 0.57 et 0.40, sont un peu différentes. L'amplitude des variations est plus importante sur les colonnes satellites que sur celles des SAOZ.

Rappelons que d'après les mesures SAOZ montrées précédemment, l'impact d'El-Niño était plus important à Bauru qu'à La Réunion. Afin de confirmer cette observation, nous avons mis en évidence l'année 1997, représentée sur les figures par des points bleus.

À La Réunion, l'anomalie négative observée par les satellites est semblable à celle du SAOZ, excepté durant trois mois, où les satellites présentent des colonnes plus faibles (de l'ordre de -7 DU). À Bauru, on constate que les fortes anomalies négatives s'observent essentiellement en 1997 (ce qui est cohérent avec les observations précédentes) et que celles observées par les satellites sont plus faibles de quelques unités Dobson.

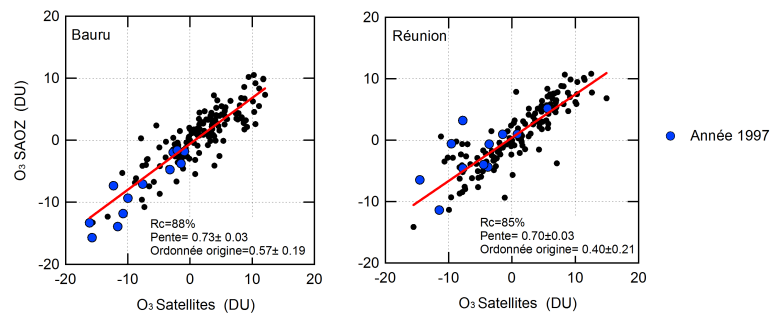


FIGURE 1.2 – Comparaison des anomalies d'O<sub>3</sub> observées par le SAOZ et les satellites, à Bauru (figure de gauche), et à La Réunion (figure de droite).

## 1.2 NO<sub>2</sub>

### 1.2.1 Données SAOZ

Les anomalies de NO<sub>2</sub> à Bauru (courbe marron) et à La Réunion (courbe bleue) sont représentées figure 1.3. Les deux séries sont semblables avec un coefficient de corrélation de 97%. Comme pour O<sub>3</sub>, l'influence des trois mêmes paramètres est apparente sur ces courbes. La modulation biannuelle de la QBO est observée plus clairement à partir de 2002 avec une amplitude de  $0.25 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Le signal associé au cycle solaire de 11 ans est inversé (les colonnes de NO<sub>2</sub> sont plus faibles en moyenne de 1998 à 2003). En 1998, un minimum apparaît aux deux stations, celui ci est attribué à l'impact de l'événement El-Niño décalé d'un an par rapport à celui visible sur l'ozone en 1997. On notera que comme dans le cas de l'ozone, il est plus prononcé à Bauru. Enfin, une faible augmentation non significative, de  $0.01 \pm 0.003 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> sur les 13 ans de mesures, est constatée aux deux stations.

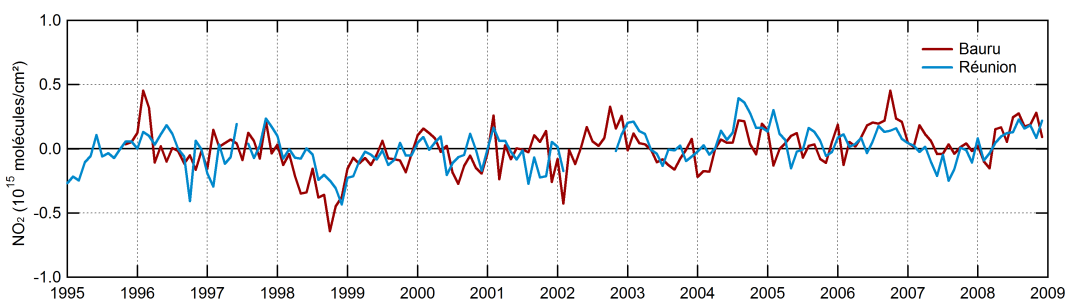


FIGURE 1.3 – Anomalies de NO<sub>2</sub> à Bauru (courbe rouge) et à La Réunion (courbe bleue), observées par les SAOZ.



### 1.2.2 Comparaison SAOZ-Satellites

Les corrélations entre les anomalies SAOZ et satellites à Bauru (figure de gauche) et à La Réunion (figure de droite) sont représentées sur la figure 1.4.

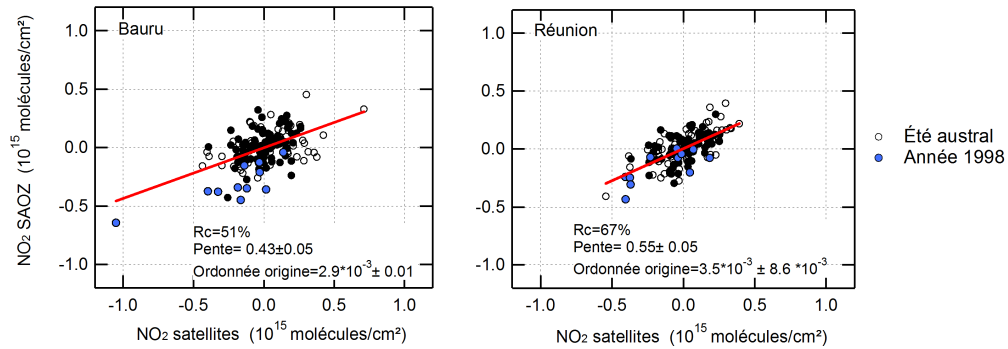


FIGURE 1.4 – Comparaison des anomalies de NO<sub>2</sub> observées par le SAOZ et les satellites, à Bauru (figure de gauche) et à La Réunion (figure de droite).

Contrairement à l'O<sub>3</sub>, les pentes des droites de corrélation sont faibles indiquant ainsi que l'amplitude des anomalies des satellites sont plus importantes que celles des SAOZ, notamment à Bauru où celle-ci est inférieure (0.43 ± 0.05) à celle de La Réunion (0.55 ± 0.05). Les coefficients de corrélation de NO<sub>2</sub> sont plus faibles que ceux de l'O<sub>3</sub>, de 51% à Bauru et 67% à La Réunion.

Nous avons choisi de mettre en évidence deux périodes où les mesures SAOZ et satellites présentent des biais dans les anomalies.

La principale anomalie constatée sur les mesures est celle de 1998 (représentée par des points bleus). Pour les deux stations tropicales, les anomalies négatives observées par le SAOZ sont plus importantes que celles mesurées par les satellites avec des différences en moyennes de 0.2 \* 10<sup>15</sup> molécules/cm<sup>2</sup>, notamment à Bauru, où celles-ci sont plus prononcées. L'impact du phénomène El-Niño est donc plus faible sur les mesures satellites que sur les mesures SAOZ.

Lors de la comparaison entre les cycles saisonniers des SAOZ et satellites, nous avons constaté que l'amplitude de ces derniers au cours de l'été austral présentait de fortes variations. Ainsi, nous avons choisi de mettre en évidence les mois correspondant à cette période soit de novembre à février (représentée par des cercles). À Bauru, les anomalies observées par les deux instruments présentent des écarts pouvant aller jusqu'à 0.5 \* 10<sup>15</sup> molécules/cm<sup>2</sup>, alors qu'à La Réunion, ceux-ci sont beaucoup plus faibles (0.2

\*10<sup>15</sup>molécules/cm<sup>2</sup>), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent. Malgré toutes ces différences, les variations des anomalies issues des observations satellites confirment celles des SAOZ.

### 1.3 Relation entre les anomalies d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>

L'ozone et le NO<sub>2</sub> ne sont pas indépendants, la chimie des NO<sub>x</sub> dépendant de la teneur en ozone, et l'ozone lui-même étant détruit par réactions catalytiques avec les NO<sub>x</sub> (Garcia et al., 1994)[34]. La figure 1.5 représente les anomalies d'O<sub>3</sub> (courbe bleue) et de NO<sub>2</sub> (courbe orange) mesurées par les SAOZ à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas) et les droites de corrélation.

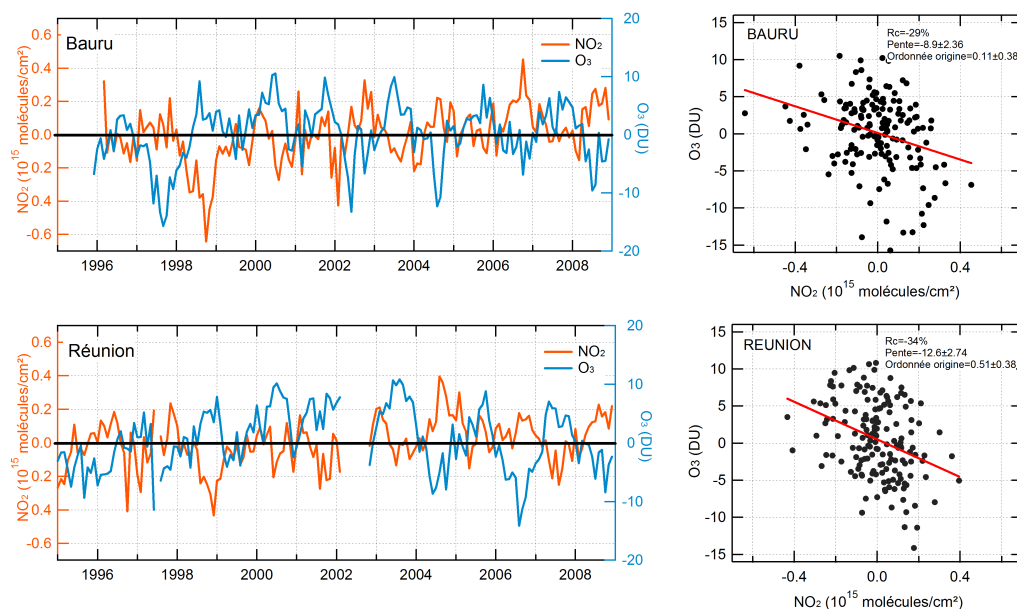


FIGURE 1.5 – Gauche : courbes désaisonnalisées d'ozone (courbe bleue) et de NO<sub>2</sub> (courbe marron) mesurées à Bauru, figure du haut, et à La Réunion, figure du bas. (Mesure SAOZ). Droite : droite de corrélation des anomalies O<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

Quelle que soit la station, l'anticorrélation entre les anomalies d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> est très faible avec un coefficient de -29% à Bauru, de -34% à La Réunion. À Bauru, l'anomalie négative d'O<sub>3</sub> en 1997 n'apparaît pas sur celle de NO<sub>2</sub>, alors que celle du NO<sub>2</sub> en 1998 semble anti corrélée avec une anomalie positive d'O<sub>3</sub>. Notons qu'une faible anticorrélation entre les anomalies issues de l'impact de la QBO est observée. À La Réunion, ce dernier

est plus marqué sur les anomalies d'O<sub>3</sub> que sur celle de NO<sub>2</sub>, cependant on observe une bonne anti corrélation entre les deux espèces à partir de 1998. Enfin l'augmentation de l'amplitude de l'anomalie d'O<sub>3</sub> à partir de 2006 n'est pas constatée sur celle de NO<sub>2</sub>. Il est donc impossible à partir des anomalies de ces constituants de définir une quelconque corrélation significative entre eux.

## 1.4 Conclusion

Les variations des anomalies d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> (colonnes désaisonnalisées) présentent l'impact des modulations de paramètres géophysiques et solaires. Ces variations sont similaires aux deux stations et sont confirmées par les satellites. Bien que l'O<sub>3</sub> et le NO<sub>2</sub> ne soient pas indépendants, les faibles corrélations entre les anomalies indiquent que l'influence des paramètres diffère selon le constituant.

# Analyse statistique des paramètres influents

---

## 2.1 Paramètres géophysiques et solaires

Afin d'étudier les causes possibles de variations de colonnes d' $O_3$  et de  $NO_2$ , et de séparer l'influence de divers processus qui agissent à différentes échelles de temps, une analyse par régression multiple a été pratiquée faisant appel à des paramètres géophysiques et solaires connus pour influencer éventuellement la concentration d'ozone et de  $NO_2$  [(WMO, 2007)[111]; (WMO,2003)[110]]. Ces paramètres tels que l'Oscillation Quasi Biennale (QBO), l'Oscillation Australe El-Niño (ENSO), l'activité géomagnétique (KP), les aérosols stratosphériques et le flux solaire sont présentés dans cette étude ainsi que l'analyse statistique. Notons que seules les moyennes mensuelles de chaque paramètre entre 1995 et 2008 ont été utilisées.

### 2.1.1 Oscillation Quasi Biennale (QBO)

L'Oscillation Quasi-Biennale (QBO) d'environ 26 mois de période domine la variabilité de la stratosphère équatoriale (16-50 km). Elle correspond à l'alternance Est-Ouest du vent zonal dans la stratosphère se propageant des hautes vers les basses altitudes, à environ 1 km par mois jusqu'au niveau de la tropopause. Cette oscillation correspond à une alternance entre les propagations verticales des ondes de Kelvin se déplaçant vers l'Ouest et des ondes de Rossby vers l'Est (Baldwin et al., 2001)[3]. Au cours d'une phase de vent d'Est, la propagation verticale associée à la branche ascendante de la cellule de Hadley est augmentée produisant une diminution de la colonne totale d'ozone par apport d'air pauvre en ozone et une augmentation de celle de  $NO_2$  par apport de  $N_2O$  (source des  $NO_x$  stratosphériques). Une variation inverse se produit en phase de vent d'Ouest (Barsby et al., 1995)[4].

Cette alternance présente donc une influence sur la variabilité interannuelle des colonnes d'ozone et de dioxyde d'azote en régions tropicales et subtropicales. De plus, la

QBO induit une circulation adiabatique secondaire qui transporte ces constituants à partir de l'altitude de leur production photochimique (Reed et al., 1964)[72].

Les couches de  $\text{NO}_2$  et d' $\text{O}_3$  s'étalant de 17 à 30 km, deux altitudes d'indice de QBO (30 hPa  $\approx$  25 km et 50 hPa  $\approx$  19 km) sont utilisées (figure 2.1), afin d'obtenir les phases de QBO les plus influentes sur les variations de ces derniers. Ces indices issus des réanalyses CDAS (Climate Data Assimilation System) à l'équateur, sont disponibles sur le site [ftp.cpc.ncep.noaa.gov/wd52dg/data/indices](http://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/wd52dg/data/indices).

Les phases de vents d'Est (Easterlies) sont représentées en bleu et celle d'Ouest (Westerlies) en rouge. Quelle que soit l'altitude de la QBO, les Easterlies sont généralement plus forts (25-30 m/s) que les Westerlies (10-15 m/s). L'amplitude de la QBO à 30hPa est 2 fois plus importante qu'à 50 hPa avec un décalage de 4 mois avec cette dernière. De 1995 à 2008, les phases de QBO alternent environ chaque année, sauf en 2000 et 2001, où l'on observe une phase Easterly de plus d'un an et demi.

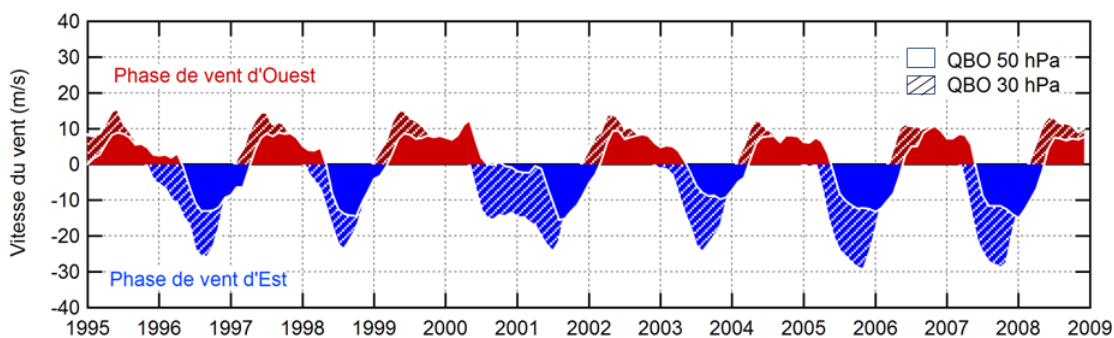


FIGURE 2.1 – Oscillation Quasi Biennale du vent zonal à 30 et 50 hPa en m/s

### 2.1.2 El-niño et Oscillation Australe (ENSO)

El-Niño et l'Oscillation Australe (ENSO) sont associés dans le Pacifique tropical à une interaction océan-atmosphère qui induit des changements à l'échelle planétaire de la température de surface des océans et de la pression à la surface sur des périodes de 2 à 7 ans. Le terme ENSO se réfère aux phénomènes El-Niño (partie orange) et La Niña (partie bleue), correspondant respectivement à des anomalies positives et négatives de la température de l'océan Pacifique tropical (figure 2.2).

L'indice ENSO représente les changements de température des eaux de surface tropicales et d'autres paramètres géophysiques par rapport aux conditions moyennes issues de la circulation de Walker (Trenberth et al., 1997)[99]. L'oscillation australe modifie les

conditions météorologiques en Amérique du Sud, en renforçant la convection (Dhomse et al., 2008)[28].

Ce phénomène induit une diminution de la température dans la basse stratosphère pouvant ainsi créer des anomalies sur les colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>, notamment lors de l'événement El-Niño de 1997 à mi-1998 (Streinbrecht et al., 2003)[107]. L'indice ENSO utilisé dans cette étude, est l'indice ENSO Multivarié (MEI), calculé à partir de six variables observées dans le Pacifique tropical : pression au niveau de la mer (P), vent zonal (U) et méridional (V), température de surface (S), température de l'air en surface (A), et fraction de nébulosité totale (C). Les données utilisées pour cette étude ont été standardisées sur une période de référence de 1950 à 1993. Elles sont disponibles sur le site : <http://www.esrl.noaa.gov/psd/people/klaus.wolter/>.

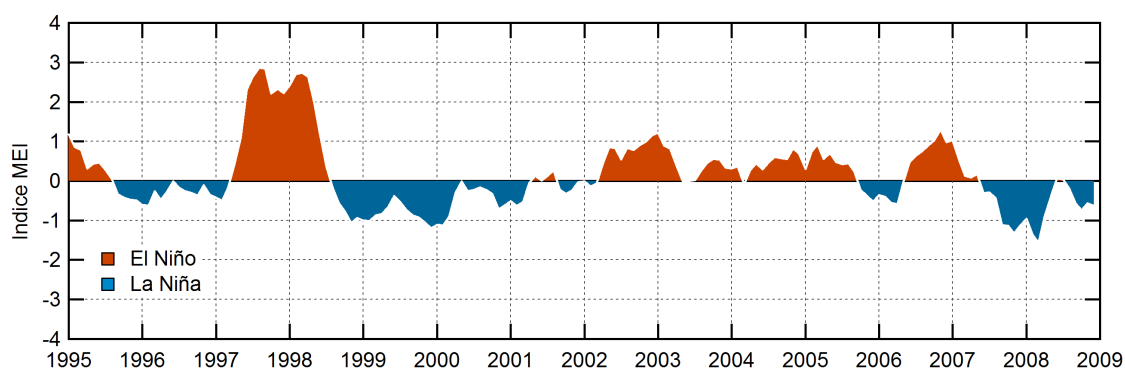


FIGURE 2.2 – Indice ENSO de 1995 à 2009

### 2.1.3 Les éclairs

Les éclairs dans les orages ont pour effet une production de NO<sub>x</sub> dans la haute troposphère entre 10 et 14 km. Ils sont observés entre autres par le LIS (Lightning Imaging Sensor) à bord du satellite Tropical Rainfall Monitoring Mission (TRMM, lancé le 28 novembre 1997 en orbite peu inclinée (Christian et al., 1999)[23]. Il permet de localiser et de détecter les éclairs ou flashes avec une résolution horizontale de 4 à 7 km sur une vaste région (600 x 600 km) plusieurs fois par jour. Autant ces éclairs sont fréquents sur les continents tropicaux, comme à Bauru, durant la saison convective, autant ils sont rares au dessus des océans comme à la Réunion.

Pour cette étude, nous avons utilisé comme indice le nombre de flashes par mois supérieur à la moyenne mensuelle (donc le nombre de flashes désaisonnalisé) dans un rayon de 200 km autour de Bauru (figure 2.3), devant la rareté de ces événements au

dessus des océans, cet indice n'est pas disponible pour La Réunion. Les données utilisées sont disponibles sur le site <http://thunder.msfc.nasa.gov/lis/>.

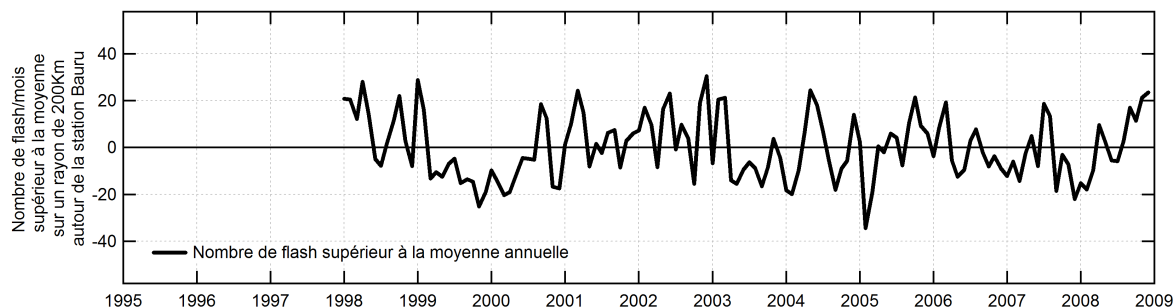


FIGURE 2.3 – Nombre d'éclairs par mois désaisonné dans un rayon de 200 km autour de la station Bauru de 1998 à 2009

### 2.1.4 Aérosols stratosphériques

La dernière injection importante de  $\text{SO}_2$  volcanique dans la stratosphère date de 20 ans (Mont Pinatubo, 1991). Aujourd'hui, les principales sources d'aérosols stratosphériques sont les éruptions volcaniques modérées, plus faibles que les événements extrêmes des Mt. Pinatubo (juin 1991), El Chichon (mars 1982), Nevado del Ruiz (novembre 1985), mais plus fréquentes. Notamment avec l'éruption de Manam (Papouasie-Nouvelle-Guinée) le 27 et 28 janvier 2005 et celle de la Soufrière Hills (Montserrat, Antilles) le 20 mai 2006 (cf figure 2.4).

Bien que l'apport en aérosols stratosphériques fut faible (0,1 Tg de soufre (Prata et al., 2007)[64]), l'éruption de la Soufrière Hills fut visible jusqu'à 25 km au tropiques de juin 2006 à avril 2007 (Vanhellemont et al., 2010)[103].

La teneur stratosphérique des oxydes d'azote actifs ( $\text{NO}_x$ ) est réduite par des réactions hétérogènes à la surface des aérosols sulfatés présents dans la stratosphère. Ces mécanismes conduisent à la formation de l'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$ , composé stable n'agissant pas sur l'ozone. En période post-volcanique, une forte diminution de la teneur en  $\text{NO}_x$  et une augmentation de celle de  $\text{HNO}_3$  est observée dans la basse stratosphère, du fait de l'augmentation importante de la charge en aérosols.

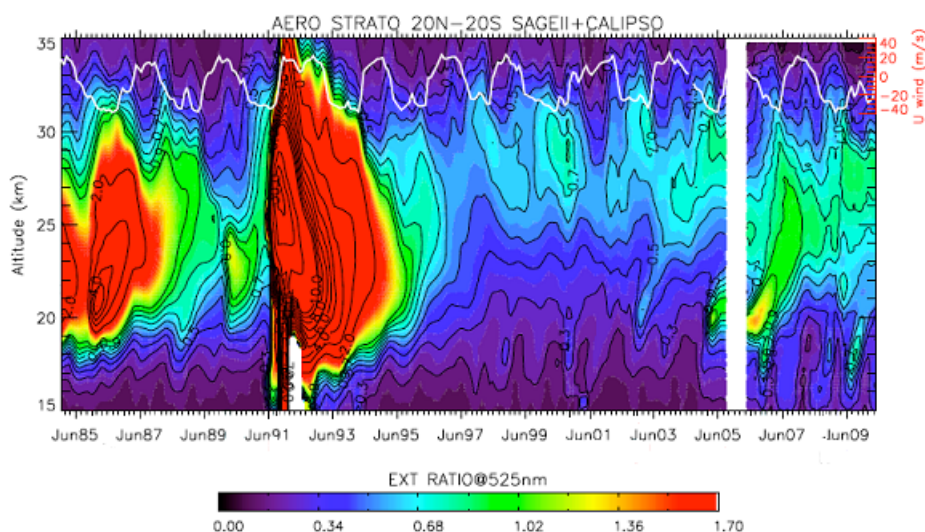


FIGURE 2.4 – Evolution des profils mensuels moyens du rapport d’extinction des aérosols à 525nm aux tropiques (20°N-20°S) de Janvier 1985 à Juin 2010 provenant de SAGE II (1985-2005) et de CALIOP (2006-2010). La superposition de la composante zonale Singapour vitesse du vent à 10 hPa (ligne blanche) met en évidence les modulations des aérosols dans la moyenne stratosphère liées à la QBO (Vernier et al., 2011)[106]).

Pour cette étude nous avons choisi d’utiliser les profils d’extinction de deux satellites : SAGE II à 525nm de 1995 à 2002 et GOMOS à 500 nm de 2003 à 2008 dans la bande de latitude 20°S.

SAGE II est un sondeur UV-visible à occultation solaire, lancé le 5 octobre 1984 à bord du Earth Radiation Budget Satellite (ERBS) qui cessa de fonctionner le 8 Septembre 2005 (Mauldin et al., 1985)[56]. L’instrument à visée au limbe permet de mesurer les profils d’extinction d’aérosols et de constituants traces dans 7 bandes spectrales centrées à 385, 448, 453, 525, 600, 940 et 1020 nm. Sa résolution spatiale était de 200 km le long de la ligne de visée et de 2,5 km perpendiculairement à celle-ci. De nombreuses validations ont été réalisées, démontrant que les profils d’extinction des aérosols sont de très bonne qualité. En 2002, Hervig et Deshler ont présenté des comparaisons de profils de SAGE II avec ceux du satellite HALOE, au cours de la période 1991 à 1998. Pour les longueurs d’onde 1020 et 525 nm et pour des altitudes de 15 à 30 km, la différence entre les mesures est en moyenne toujours moins de 50%, mais devient inférieure à 20% dans la moyenne stratosphère (Vanhellemont et al., 2008)[104]. Les données version 6.2 à 525nm utilisées pour cette étude sont disponibles sur le site ftp ://ftp-rab.larc.nasa.gov/pub/sage2/v6.20/.



L'instrument GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars), à bord du satellite ENVISAT, a été lancé sur une orbite synchrone le 1er mars 2002 (Bertaux et al., 2000)[7]. GOMOS est un instrument à occultation stellaire et, enregistre l'intensité lumineuse reçue dans le UV/Vis/NIR sur les gammes spectrales : 248-690 nm 755-774 nm et 926-954 nm. Les profils GOMOS d'extinction des particules ont une qualité acceptable autour de 500 nm, mais sont trop lissés. À différentes longueurs d'onde, la qualité des profils est faible, et ne peut donc pas servir à une étude (Vanhellemont et al., 2010)[103]. Les données version V6 à 500 nm utilisées pour cette étude sont disponibles sur le site <http://stratospheric-aerosols.aeronomy.be/>

Une étude comparative entre les profils d'extinction SAGE II à 525 nm et GOMOS à 500 nm, effectuée en 2010 par Vanhellemont et al., a permis de mettre en évidence la compatibilité des données des deux instruments entre 18 et 24 km (figure 2.5).

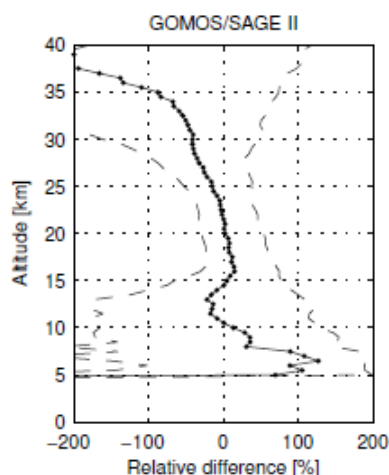


FIGURE 2.5 – Comparaison des profils d'extinction des aérosols de GOMOS à 500 nm et de SAGE II à 525 nm. Statistique des différences relatives calculées suivant l'équation :  $100 \times 2(GOMOS - SAGE II) / (GOMOS + SAGE II)$ . La médiane des différences est représentée avec la ligne noire. Les courbes en pointillés indiquent la propagation, proposée par le 16ème et le 84ème percentile (Vanhellemont et al., 2010)[103].

Pour notre étude, nous avons considéré les mesures d'aérosols à 19 km (plusieurs tests ont été effectués (entre 18 et 24 km) afin de définir l'altitude où l'impact des aérosols est maximale sur les colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>). Tout comme l'étude de Vanhellemont et al.(2010), aucune modification de la résolution verticale des deux instruments n'a été effectuée lors de la création du jeu de données, seule une interpolation sur les mesures GOMOS utilisées a été réalisée pour les rendre compatibles avec les profils de SAGE II à 525 nm. Les mesures utilisées dans notre étude sont représentées sur la figure 2.6.

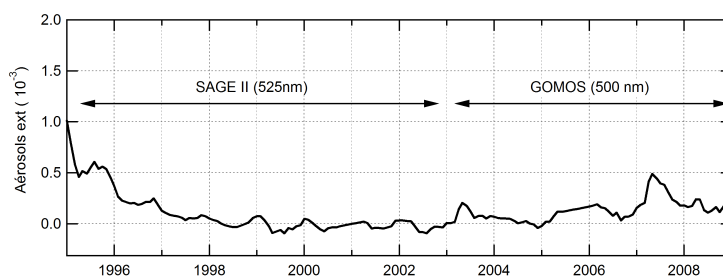


FIGURE 2.6 – Evolution temporelle des coefficients d’extinction des aérosols stratosphériques à 19 km, de 1995 à 2009 reconstituée à partir des mesures de SAGE II à 520 nm et de GOMOS à 500 nm

### 2.1.5 Flux solaire à 10.7 cm

Le rayonnement solaire à la longueur d’onde 10.7 cm (figure 2.7) soit à la fréquence 2800 MHz présente une variation d’intensité de 11 ans de période, appelée cycle solaire. Cette variabilité trouve son origine dans les régions de la chromosphère et dans la basse couronne, en liaison avec la densité des taches solaires. Le flux solaire à 10.7 cm est mesuré quotidiennement à Ottawa à midi local (17h00 TU). Les valeurs sont ensuite corrigées de l’absorption atmosphérique et de la température du fond du ciel. Les indices utilisés dans cette étude sont disponibles sur le site [ftp ://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/ SOLARDATA/](ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/SOLARDATA/). Il a été démontré qu’aux hautes latitudes les effets du cycle solaire sont modulés par le QBO (Labitze et al., 2005)[50] ou plutôt, que l’amplitude de l’influence de la QBO est elle-même modulée par le cycle solaire (Salby et al., 2000)[84]. En effet, l’influence des variations du cycle solaire sur l’ozone total sont plus importantes en phase Est de la QBO qu’en phase Ouest (Streinbrecht et al., 2003)[107]. Bien que notre étude ne s’applique qu’aux tropiques, il ne faudra pas négliger la possible dépendance entre ces indices. En raison de l’absorption du rayonnement UV par l’ozone et des réactions photochimiques de  $\text{NO}_2$  dans la stratosphère, le cycle solaire affecte de manière significative les colonnes de ces absorbants [(WMO,2003)[110]; (Streinbrecht et al., 2003)[107]; (Austin et al., 2007)[47]]. Jusqu’à récemment, il était difficile de quantifier l’impact des effets du cycle solaire de 11 ans sur les colonnes d’ozone et de  $\text{NO}_2$  aux tropiques, pour deux raisons : la durée des séries de données inférieure à 11 ans, ne correspondant qu’à la moitié du cycle solaire et l’interférence avec les aérosols injectés dans la stratosphère par deux grandes éruptions volcaniques : celle d’El Chichon en 1982 et celle du Mt. Pinatubo en 1991 qui se sont produites lors des minima du cycle solaire de 1982-1984 et 1992-1994, provoquant ainsi un chevauchement entre les impacts volcaniques et solaires sur les colonnes d’ $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  [(Solomon et al., 1996)[92]; (Mc Cormack et al., 1997)[58]]. La période considérée

pour notre étude (1995 à 2009) ne présente aucune éruption volcanique majeure nous permettant ainsi de quantifier l'impact du cycle de 11 ans.

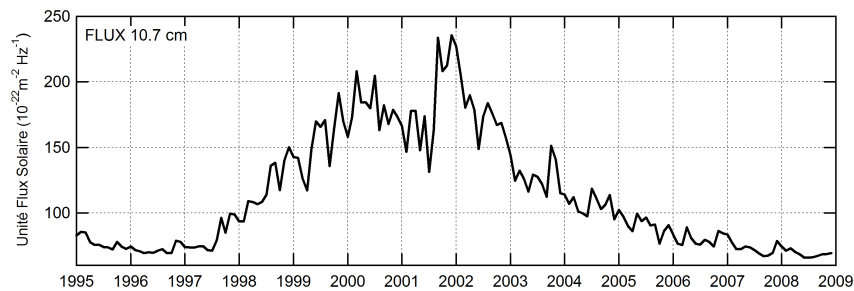


FIGURE 2.7 – Cycle du flux solaire à 10.7 cm

### 2.1.6 Activité géomagnétique (KP)

L'indice KP (figure 2.8) représente l'activité géomagnétique terrestre correspondant à la réponse du champ magnétique de la Terre aux perturbations solaires. Cette réponse entraîne une accélération des particules chargées dans les ceintures internes de la magnétosphère suivie de leur précipitation qui conduit à une production de NOx par dissociation et ionisation (Baumgaertner et al., 2009)[6].

L'indice KP établi toutes les 3 heures permet de discriminer les perturbations du champ géomagnétique des variations produites par les courants ionosphériques. Il correspond à la moyenne arithmétique des valeurs mesurées dans 13 observatoires (dont 1 seul pour l'hémisphère sud). Les données utilisées dans cette étude sont disponibles sur le site :

<ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/GEOMAGNETICDATA/INDICES/>.

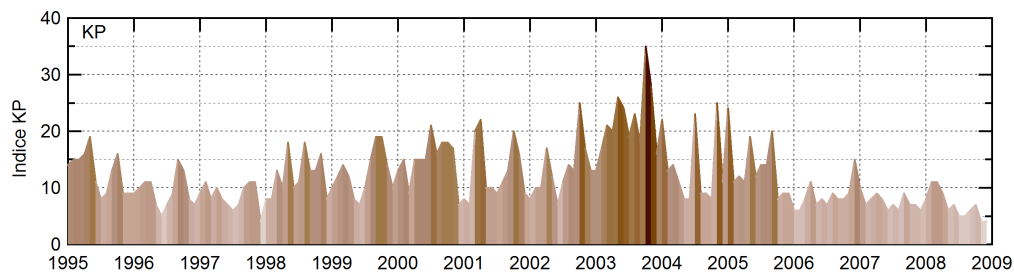


FIGURE 2.8 – Variation de l'indice KP de 1995 à 2009

## 2.2 Régression multiple

Le modèle de régression multiple, utilisé dans cette étude, similaire à celui utilisé par (Randel et al., 1999)[68] et (Brunner et al., 2006)[17] est représenté suivant l'équation 2.1 ci-dessous :

$$Y_{(t)} = a_{(t)}.b + \sum_n c_j.X_{j(t)} + \epsilon_{(t)} \quad (2.1)$$

t : Nombre de mois avec t=1 pour Janvier 1995

$Y_{(t)}$  : Moyenne mensuelle des colonnes stratosphériques

a : Cycle saisonnier de la colonne stratosphérique

b : Coefficient linéaire du cycle saisonnier

$X_{j(t)}$  : Séries temporelles des paramètres utilisés j (j=1,..., n)

$c_j$  : Coefficients saisonniers décrivant l'influence de la variable j sur les colonnes stratosphériques

n : Nombre de paramètres utilisés dans la régression multiple en plus du cycle saisonnier

$\epsilon(t)$  : Variation résiduelle des colonnes stratosphériques non expliquée

Contrairement aux autres études statistiques qui appliquent un décalage harmonique pour chaque paramètre, un décalage mensuel a été mis en place afin de maximiser la signature de tous les paramètres sur les colonnes du constituant considéré. Ces décalages sur l'ensemble des données peuvent influencer sur le nombre d'années nécessaires pour détecter une tendance significative. Ce nombre est fortement dépendant de l'amplitude de la variance résiduelle du coefficient d'autocorrélation  $\Phi$  (Tiao et al., 1990)[98]. La variation résiduelle peut être établie à partir d'un modèle d'auto-régression au premier ordre comme l'indique l'équation 2.2.

$$\epsilon_{(t)} = \Phi. \epsilon_{(t-1)} + h_{(t)} \quad (2.2)$$

où,  $h_{(t)}$  représente le bruit sur les mesures et  $\epsilon_{(t-1)}$  considéré comme un "proxy" pour les inconnues. Ce modèle d'auto régression simple s'est avéré utile pour tenir compte des auto-corrélations qui existent souvent entre les paramètres.

Après l'application de la régression sur 14 ans (1995 à 2009) de mesures disponibles, les résidus  $\epsilon_{(t)}$  d' $O_3$  et de  $NO_2$  pour les deux stations présentent un coefficient d'auto-corrélation non négligeable et positif, remettant ainsi en cause la validité de la corrélation par la méthode des moindres carrés. Impliquant une forte corrélation entre les paramètres utilisés dans la régression multiple et provoquant ainsi une distribution non gaussienne de leurs incertitudes. Afin d'obtenir une méthode plus robuste, nous avons

appliqué la transformation de Cochrane-Orcutt à l'équation de régression multiple (équation 2.3) en utilisant une estimation du coefficient d'auto-corrélation avec un temps de latence d'un mois [(Cochran et al., 1949)[24]; (Tiao et al., 1990)[98]; (Weatherhead et al., 1998)[108]; (reinsel et al., 2002)[73]].

$$Y_{(t)} - \Phi Y_{(t-1)} = a_{(t)} - \Phi a_{(t-1)} \cdot B + \sum_n C_j \cdot (X_{j(t)} - \Phi X_{j(t-1)}) + \epsilon_{(t)} \quad (2.3)$$

Les résidus issus de cette nouvelle régression multiple présentent des coefficients d'auto-corrélation très faibles, caractéristique d'une distribution normale de ces derniers. La transformation de Cochrane Orcutt modifie peu l'impact des différents paramètres sur les colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>, cependant, leur barre d'erreur est augmentée, permettant ainsi une étude statistique plus significative. Le tableau 2.1 présente les coefficients d'auto-corrélation d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> des mesures SAOZ et satellites, avant et après la transformation de Cochrane Orcutt, pour les deux stations.

	$\Phi$ O <sub>3</sub>			
	Bauru		La Réunion	
Régression multiple simple	0.31	0.36	0.42	0.53
Régression multiple avec la transformation de Cochrane Orcutt	0.02	0.02	0.03	0.02
	$\Phi$ NO <sub>2</sub>			
	Bauru		La Réunion	
Régression multiple simple	0.52	0.63	0.41	0.22
Régression multiple avec la transformation de Cochrane Orcutt	-0.03	-0.03	0.02	-0.03

TABLE 2.1 – Coefficient d'auto-corrélation des résidus d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> issus des instruments SAOZ et satellites pour les stations Bauru, La Réunion

Quels que soient la station et le constituant considéré, le passage de la régression multiple simple à celle utilisant la transformation de Cochrane Orcutt permet de diminuer le coefficient d'auto-corrélation passant en moyenne de 0,4 à 0,02. Pour chaque station et chaque instrument, les nouveaux coefficients obtenus sont relativement sem-

blables avec un écart n'excédant pas 0,09. Trois facteurs sont à l'origine d'un coefficient d'auto-corrélation non négligeable dans le résidu (Tiao et al, 1990)[98] :

- l'erreur liée à la mesure (exemple : dérive dans le temps) ;
- l'incertitude sur le décalage dans le temps des paramètres influents tels que les indices ENSO et éclairs, ou QBO et flux solaire ;
- la présence d'un paramètre non considéré dans l'analyse.

Les coefficients d'auto-corrélation issus de la régression multiple utilisant la transformation de Cochrane Orcutt sont tous plus ou moins proches de zéro, confortant d'une part la robustesse des résultats, et d'autre part la suppression de la dépendance des paramètres entre eux.

## 2.3 Impacts des cycles géophysiques et solaires

### 2.3.1 Ozone

#### a Contributions aux variations observées

L'influence respective des différents cycles est représentée par les histogrammes de la figure 2.9. (SAOZ en rouge, satellites en bleu).

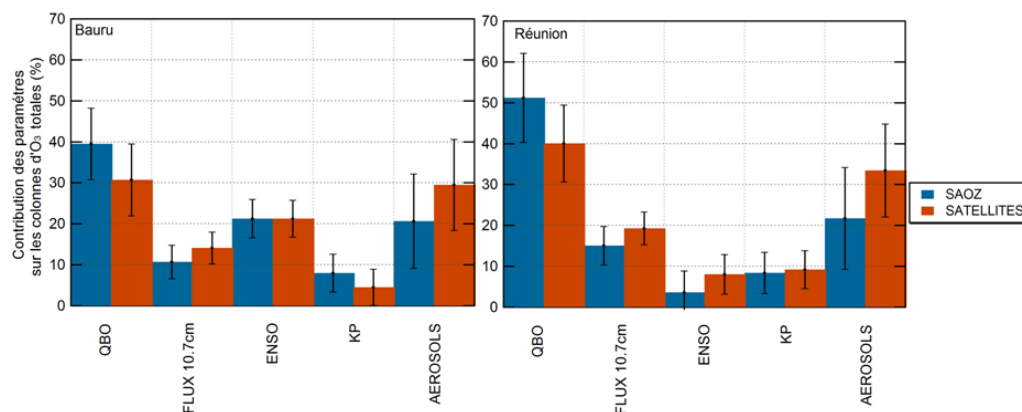


FIGURE 2.9 – Histogrammes des influences des cycles géophysiques et solaires sur les modulations des colonnes d'O<sub>3</sub> mesurées par le SAOZ (bleu) et par les satellites (rouge) à Bauru (à gauche) et à La Réunion (à droite) et incertitude (2σ).

Le cycle le plus influent, pour environ  $\approx 40\%$ , soit 11 DU en amplitude si l'on considère une colonne moyenne de 275 DU (cf partie 1 chapitre 3), est celui de la QBO déphasé de 4 mois, avec un minimum en phase d'Ouest (cf table 2.2). Le deuxième paramètre

explicatif, est la densité des aérosols stratosphériques, mais relativement plus important sur les données satellites (pour 30%) que sur les données SAOZ (20%). Les mesures SAOZ étant moins sensibles que les satellites dans la basse stratosphère où se situe le nuage d'aérosols suite de l'éruption du volcan de la Soufrière en 2006 (cf partie 2 section 2.1.4). Le troisième paramètre influent à Bauru est l'ENSO pour 20% sur les mesures SAOZ et satellites, mais pour moins de 10%, à la limite de la signification, à La Réunion. L'ENSO a moins d'impact sur les variations d'ozone dans l'Océan Indien qu'en Amérique du Sud. Enfin, une signature du cycle solaire de 11 ans d'amplitude voisine s'observe aux deux stations, mais de plus grande amplitude à La Réunion (15%) qu'à Bauru (10%). Quant à l'activité magnétique, son influence est faible, inférieure à 10% et donc peu significative.

Les dispersions des contributions de chaque paramètre et leurs déphasages associés sont résumés dans le tableau 2.2. La colonne déphasage indique le décalage mensuel appliqué. La colonne impact informe sur le signe des modulations observées suivant le paramètre. Un impact négatif (positif) implique une diminution (augmentation) de la colonne. On considérera par la suite un impact significatif si et seulement si son incertitude (erreur) est inférieure à 60%.

Paramètres	Déphasage	Impact	Bauru		Réunion	
			Dispersion		Dispersion	
			SAOZ	SAT	SAOZ	SAT
QBO 50hPa	4	+	22.04	28.53	21.29	31.22
QBO 30hPa	4	-	22.10	25.90	18.97	29.25
FLUX	0	+	38.28	27.73	31.14	20.85
KP	-2	+	57.92	98.63	59.92	50.16
ENSO	0	-	22.09	21.04	145	59.89
Aérosols	0	+	55.63	37.62	57.43	34.08

TABLE 2.2 – Dispersion ( $2\sigma$ ) des paramètres utilisés dans la régression multiple appliquée sur les colonnes  $O_3$  des SAOZ et des satellites à Bauru et à La Réunion

L'impact des paramètres est similaire aux deux stations. Aux tropiques, la QBO à 50 hPa, le flux solaire, le Kp, et les aérosols entraînent une augmentation de la colonne d' $O_3$  alors que la QBO à 30 hPa et l'ENSO la diminuent. Les deux paramètres montrant les plus faibles dispersions (erreurs inférieures à 30%) sont la QBO et l'ENSO à Bauru et la QBO et le flux solaire à La Réunion, celles des aérosols sont plus élevées. À quelques pourcentages près elles sont semblables pour les mesures SAOZ et satellites.

### b Variations et tendance résiduelle

Les variations résiduelles des colonnes SAOZ (courbe bleue) et satellites (courbe rouge) en unité Dobson après soustraction des contributions précédentes et lissées sur 13 mois sont représentées sur la figure 2.10. Des variations identiques sont observées aux deux stations, notamment en 1997, 2000, 2003. Ces variations peuvent provenir d'un paramètre géophysique non pris en compte dans l'analyse. Cependant l'amplitude de ces variations n'excède jamais 1 DU, soit  $3 \cdot 10^{-3}$  DU de la colonne totale, à l'exception d'un minimum de 2 DU (0.06%) en 2006 à La Réunion, absent à Bauru. Aux deux stations, les variations résiduelles entre les mesures SAOZ et satellites sont semblables, avec des coefficients de corrélation entre elles de l'ordre de 70%.

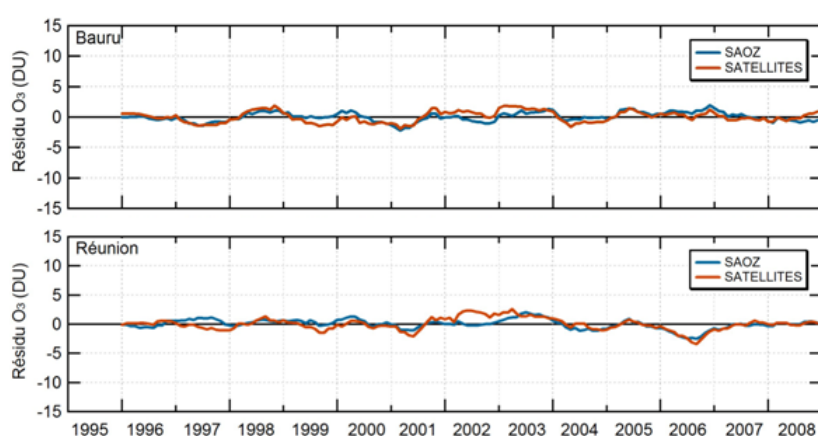


FIGURE 2.10 – Variations résiduelles des colonnes d'O<sub>3</sub> lissées sur 13 mois à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas). Mesures SAOZ en bleues et satellites en rouges

Malgré toutes ces différences, sur les 13 ans de mesures aucune tendance (en %/décennie) significative n'est à constater sur les résidus d'O<sub>3</sub> total aux tropiques comme l'indique le tableau 2.3.

	SAOZ	SATELLITES
Bauru	$0.1 \pm 0.2$	$0.08 \pm 0.3$
Réunion	$-0.1 \pm 0.2$	$0.05 \pm 0.3$

TABLE 2.3 – Tendances linéaires et la dispersion (en  $2\sigma$ ) des résidus d'O<sub>3</sub> SAOZ et Satellites à Bauru et à La Réunion en %/décennie



### 2.3.2 NO<sub>2</sub>

#### a Contributions aux variations observées

Les contributions relatives des différents cycles sont représentées par les histogrammes de la figure 2.11. Aux tropiques, le paramètre le plus influent est la QBO pour  $\approx 35\%$  à Bauru et  $45\%$  à La Réunion soit  $\approx 0.5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> environ en amplitude. Le deuxième paramètre explicatif, identique aux deux stations, est l'ENSO, correspondant à  $\approx 20\%$  des variations, plus important de  $5\%$  à Bauru. Le troisième paramètre influent est le flux solaire contribuant pour  $18\%$  aux modulations observées. Enfin le dernier paramètre jouant un rôle sur les variations de NO<sub>2</sub> est la fréquence des éclairs avec  $12\%$  à Bauru. (On rappelle que la fréquence des éclairs est trop faible à La Réunion pour qu'elle soit prise en compte dans notre analyse). Enfin, les aérosols stratosphériques sont responsables pour  $12\%$  des variations, à Bauru et à La Réunion, mais uniquement visible sur les mesures SAOZ à la Réunion. Enfin, la contribution de l'activité géomagnétique (Kp) est faible, bien qu'un peu plus élevée à La Réunion sur les mesures SAOZ ( $11\%$ ).

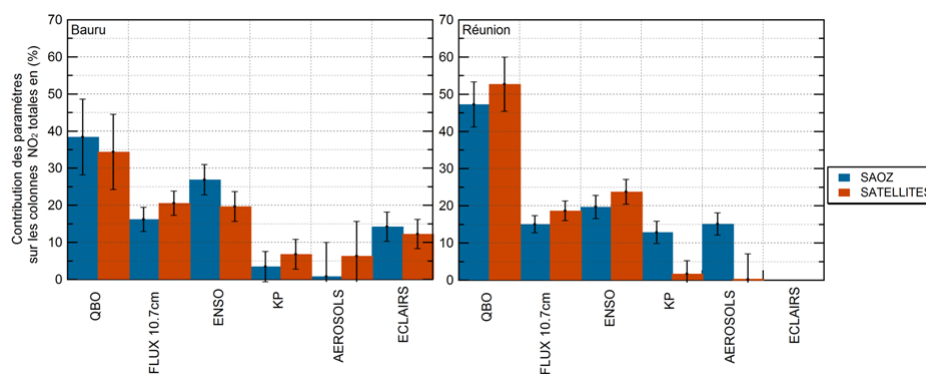


FIGURE 2.11 – Histogrammes des contributions des cycles géophysiques et solaires sur les modulations des colonnes NO<sub>2</sub> mesurées par le SAOZ (bleu) et par les satellites (rouge) à Bauru (à gauche) et à La Réunion (à droite) et incertitude ( $2\sigma$ ).

Les déphasages et dispersions des paramètres sont résumés dans le tableau 2.4. L'impact des paramètres sur les variations de NO<sub>2</sub> est anticorrélé avec celui sur l'ozone. Les variations de la QBO à 50 hPa, du flux solaire et des aérosols induisent des anomalies négatives sur les colonnes de NO<sub>2</sub> et à l'inverse celles de la QBO à 30 hPa et du Kp produisent des anomalies positives. Seul l'impact de l'ENSO induit des anomalies négatives des deux espèces. Les dispersions entre les mesures SAOZ et satellites sont similaires pour les paramètres les plus influents. Contrairement à l'O<sub>3</sub> où les dispersions et les déphasages des deux QBO étaient similaires, pour le NO<sub>2</sub>, la QBO à 30 hPa présentent

une dispersion plus faible ( $\approx 25\%$ ) que la QBO à 50 hPa ( $\approx 40\%$ ). Les dispersions sont cependant plus faibles à La Réunion. L'impact de l'activité géomagnétique et des aérosols stratosphériques, sur les modulations de  $\text{NO}_2$  n'est pas significatif (dispersion excédant les 100%), excepté sur les mesures SAOZ à La Réunion. Enfin, à noter que contrairement à l' $\text{O}_3$ , où aucun déphasage ne fut appliqué sur le paramètre ENSO, pour le  $\text{NO}_2$ , un décalage de 8 et 9 mois a dû être appliqué, ce qui est cohérent avec les variations inter annuelles observées précédemment (cf partie 2 figure 1.3). Nous avons cependant aucune explication sur l'origine de ce décalage.

Paramètres	Déphasage	Impact	Bauru		Réunion	
			Dispersion		Dispersion	
			SAOZ	SAT	SAOZ	SAT
QBO 50hPa	-5	-	53.21	59.11	32.63	26.10
QBO 30hPa	1	+	25.83	28.50	23.82	18.17
FLUX	0	-	40.29	31.85	30.75	28.21
KP	3	+	235.6	118.4	46.97	417.57
ENSO	8(Bauru), 9(Réunion)	-	30.14	40.66	31.67	28.22
Aérosols	0	-	354	294.15	39.13	7426
Eclairs	0	+	55.58	64.25	-	-

TABLE 2.4 – Dispersion ( $2\sigma$ ) des paramètres utilisés dans la régression multiple, appliquée sur les colonnes  $\text{NO}_2$  issues des instruments SAOZ et satellites, à Bauru et à La Réunion

### b Variations et tendance résiduelle

Les variations résiduelles des colonnes SAOZ (bleue) et satellites (rouge) en  $10^{15}$  molécules/ $\text{cm}^2$  après soustraction des contributions précédentes et lissage sur 13 mois sont représentées sur la figure 2.12. Les variations aux deux stations sont semblables, montrant une anomalie négative entre 1996 et 2000, suivie d'une anomalie positive de 2001 à 2006. À Bauru, la différence entre les résidus SAOZ et satellites est inférieure à  $0,05 \cdot 10^{15}$  molécules/ $\text{cm}^2$  (coefficient de corrélation de 88%). Bien qu'un peu différente entre les deux stations, on observe une augmentation de la colonne de  $\text{NO}_2$  de  $0,15 \cdot 10^{12}$  molécules/ $\text{cm}^2$  entre 2001 et 2006 par rapport aux années précédentes, suivies d'une diminution en 2007, qui se traduit par une tendance linéaire moyenne de  $5 \cdot 10^{12}$  molécules/ $\text{cm}^2$  par décennie aux tropiques.

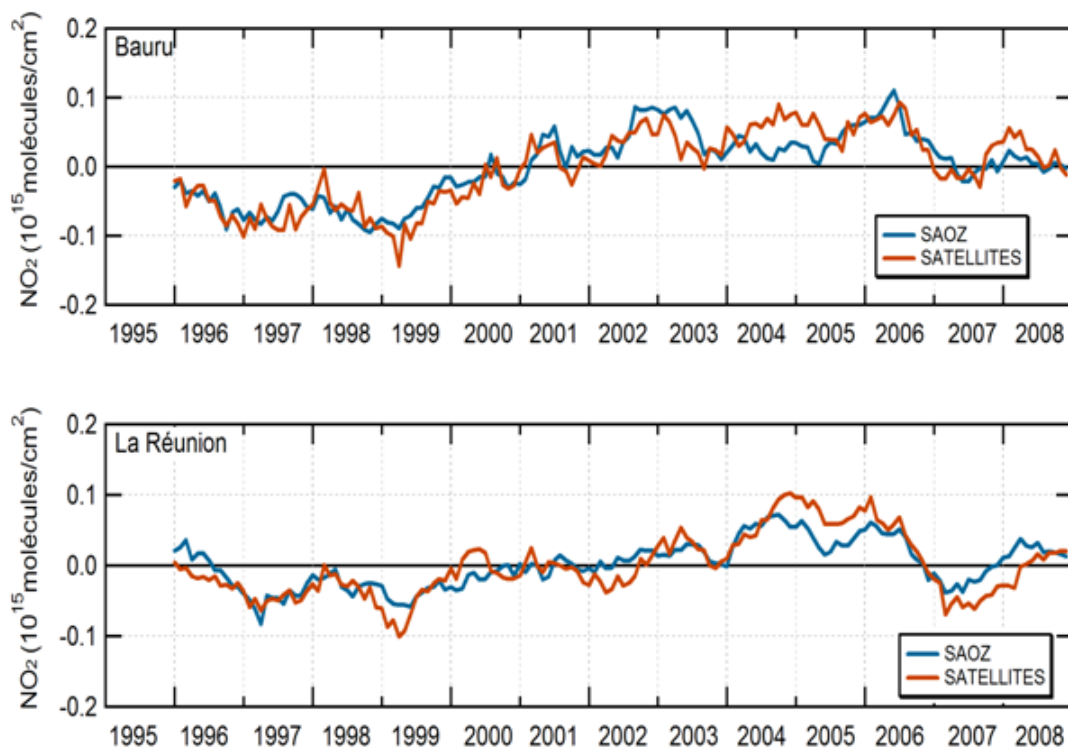


FIGURE 2.12 – Variations résiduelles des colonnes NO<sub>2</sub> totales lissées sur 13 mois à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas). Mesures SAOZ en bleu et satellites en rouge.

Soit une augmentation de NO<sub>2</sub> de 5.5%/décennie à Bauru et de 4.5% à La Réunion (cf tableau 2.5), or cette augmentation est supérieure à celles du N<sub>2</sub>O atmosphérique (environ 2.2 à 2.6% par décennie) observée dans les deux hémisphères (WMO,2007)[111].

	SAOZ	SATELLITES
Bauru	5.3 ± 3.2	6.2 ± 3.2
Réunion	4.2 ± 2,8	4.9 ± 3.2

TABLE 2.5 – Tendances linéaires (en %/décennie) et la dispersion (en  $2\sigma$ ) des résidus de NO<sub>2</sub> SAOZ et satellites à Bauru et à La Réunion.

## 2.4 Changement des variations saisonnières des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> à partir de 2001

L'augmentation des résidus de NO<sub>2</sub> en 2001-2006 pourrait impliquer un changement dans la circulation stratosphérique et donc devrait apparaître sur les variations saisonnières de NO<sub>2</sub>, tout comme celles de l'O<sub>3</sub>, bien que les colonnes résiduelles ne présentent aucune variation à partir de 2001.

La figure 2.13 représente le cycle saisonnier de la colonne d'ozone à Bauru et à La Réunion avant et après 2001, dans lequel nous avons ignoré l'année 1997-1998 (événement El-Niño). À Bauru, la différence moyenne entre le cycle 1995-2000 (courbe marron) et celui de 2001-2009 (courbe rose) n'est pas significative ( $1.44 \pm 2.25$  DU). Cependant, une diminution de la variation saisonnière de -3 DU est constatée à partir de 2001 d'avril à novembre avec un maximum de -6 DU en août. À La Réunion, les variations sont similaires, la différence moyenne entre les deux cycles (1995-2000, courbe bleue foncée et 2001-2009, courbe bleue) est plus faible et non significative ( $1.165 \pm 1.79$  DU). La diminution de la variation saisonnière après 2001 est décalée de 2 mois (de juillet à février) par rapport à celle de Bauru et présente un maximum de -4 DU en janvier.

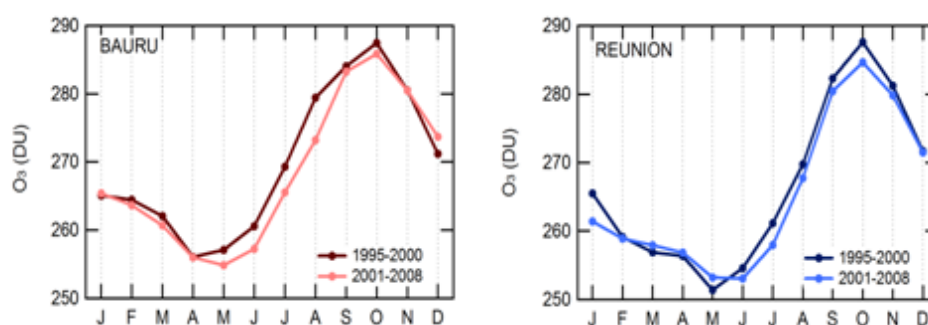


FIGURE 2.13 – Variation saisonnière d'O<sub>3</sub> avant et après 2001 sans l'année 1997 (période El-Niño) à Bauru, figure de gauche, et à La Réunion, figure de droite

La même représentation du cycle saisonnier des colonnes de NO<sub>2</sub> à Bauru et à La Réunion (figure 2.14) avant et après 2001 montre une augmentation de la colonne à partir de 2001. À Bauru, la différence moyenne entre les deux cycles (1995-2000, courbe marron ; 2001-2008, courbe rose) est de  $0.18 \pm 0.08 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> alors qu'à La Réunion celle-ci est plus faible  $0.07 \pm 0.06 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup>.

L'augmentation de NO<sub>2</sub> à partir de 2001 à Bauru, se produit d'avril à décembre avec un maximum de  $0.22 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> en juillet (soit décalé de 1 mois par rapport

aux maximas d' $O_3$ ). À La Réunion, une augmentation de  $0.1 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> est observée de juillet à mars avec un maximum de  $0.2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> en janvier.

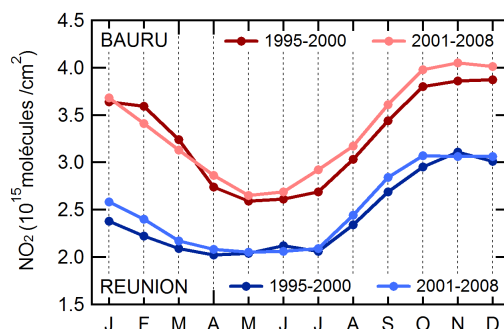


FIGURE 2.14 – variation saisonnière de  $NO_2$  avant et après 2001 sans l'année 1998 (période d'impact du phénomène El-Niño) à Bauru (courbes du haut) et à La Réunion (courbe du bas).

## 2.5 Conclusion

L'analyse par régression multiple des variations pluriannuelles des colonnes d'ozone et de  $NO_2$  à Bauru et à La Réunion, montre que les cycles les plus influents sur les variations de ces espèces aux tropiques sont par ordre décroissant : la QBO pour 40% pour les deux espèces, l'ENSO pour 20% pour l' $O_3$  et 25% pour le  $NO_2$ , le Flux solaire pour 18% et 15%, et enfin les aérosols stratosphériques pour 20% et 12%.

Après soustraction de ces influences, les variations résiduelles d'ozone sont non significatives. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Randel et al, 2006 [66] (diminution de la colonne partielle d' $O_3$  de 5 à 10% uniquement entre 16 et 18 km à partir de 2001). En effet, cette diminution est observée uniquement sur les variations du cycle saisonnier des colonnes totales et disparaît lors de l'analyse statistique.

Quant à celles de  $NO_2$ , elles indiquent une augmentation sensible des colonnes de 2001 à 2006 par rapport aux années précédentes, suivies d'une diminution en 2007, et à l'opposé de l'ozone, une avance de 1 à 2 mois du cycle saisonnier en hiver et au printemps austral. La tendance décennale moyenne de 5% dérivée de ces variations est supérieure à celle attendue de la seule augmentation de la teneur en  $N_2O$ , le gaz source des oxydes d'azote dans la stratosphère, impliquant, en ce qui concerne  $NO_2$ , d'autres sources de modulation, liées à des variations de circulation stratosphérique, non prises en compte dans les analyses précédentes.

# Interprétation

---

La cause de la diminution de la vapeur d'eau, d'O<sub>3</sub> et de température dans la basse stratosphère à partir de 2001 invoquée par Randel et al.(2006)[66], serait liée à une augmentation de la vitesse verticale de la branche ascendante de la circulation de Brewer-Dobson. Cette diminution résulterait de la propagation verticale de la quantité de mouvement des ondes planétaires par les ondes de gravité [(Haynes et al., 1991)[38]; (Holton et al., 1995)[43]]. Le bilan de masse exige que l'ascension des masses d'air dans la stratosphère tropicale vers les hautes altitudes et la redistribution vers les latitudes élevées, soit accompagnée d'un mélange horizontal dans la basse stratosphère (Dhomse et al., 2008)[28]. Le paramètre de quantification utilisé pour mesurer l'intensité de cet échange méridional au travers de la barrière subtropicale est l'Eddy Heat Flux ou flux turbulent de chaleur. Ce dernier varie avec l'amplitude des ondes planétaires dans la troposphère. Ces variations se traduisent par des changements de vorticité potentielle moyenne en fonction de la latitude et de la longitude, et donc de latitude équivalente à une latitude géographique donnée. Dans ce chapitre, nous tenterons d'interpréter les variations résiduelles des colonnes de NO<sub>2</sub> en étudiant les relations qui pourraient exister entre les modulations résiduelles, l'Eddy Heat Flux et la latitude équivalente.

## 3.1 Variations d'amplitude des échanges méridionaux dans la basse stratosphère

L'échange méridional dans la basse stratosphère est caractérisé par le paramètre l'Eddy Heat Flux [(Andrews et al., 1987)[2]; (Newman et al., 2001)[60]]. En 2008, Dhomse et al, présentent les variations saisonnières de la concentration de vapeur d'eau (profils HALOE) entre 16 et 20 km et ceux de l'eddy heat Flux de 1991 à 2005 sur les bandes de latitude 20°N-20°S (figure 3.1).

Les concentrations de vapeur d'eau diminuent à partir de novembre pour atteindre un minimum en janvier-février (-0.5 ppmv) et re-augmente à partir de juin. Or les variations saisonnières de vapeur d'eau sont principalement dues à des changements dans la zone tropicale telles que la température de la tropopause et l'advection verticale des masses

d'air de la tropopause à la basse stratosphère [(Niwano et al, 2003)[61]; (Randel et al, 2004b)[69]]. La variation saisonnière de l'activité des ondes extra-tropicales (Eddy Heat flux) (maximale de novembre à mars) induit une variation saisonnière de la température dans la basse stratosphère modulant ainsi les mouvements ascendants dans cette région [(Rosenlof and Holton, 1993)[79]; (Salby et al., 2003)[85]]. Or les mouvements ascendants dans la basse stratosphère tropicale contrôlent le transport de l'air déshydraté dans la stratosphère (Randel et al, 2002a)[67]. La juxtaposition de ces deux paramètres a permis de mettre en évidence une corrélation négative significative (85%) entre les cycles saisonniers de la vapeur d'eau (profils HALOE) entre 16 et 20 km et ceux de l'eddy heat Flux de 1991 à 2005.

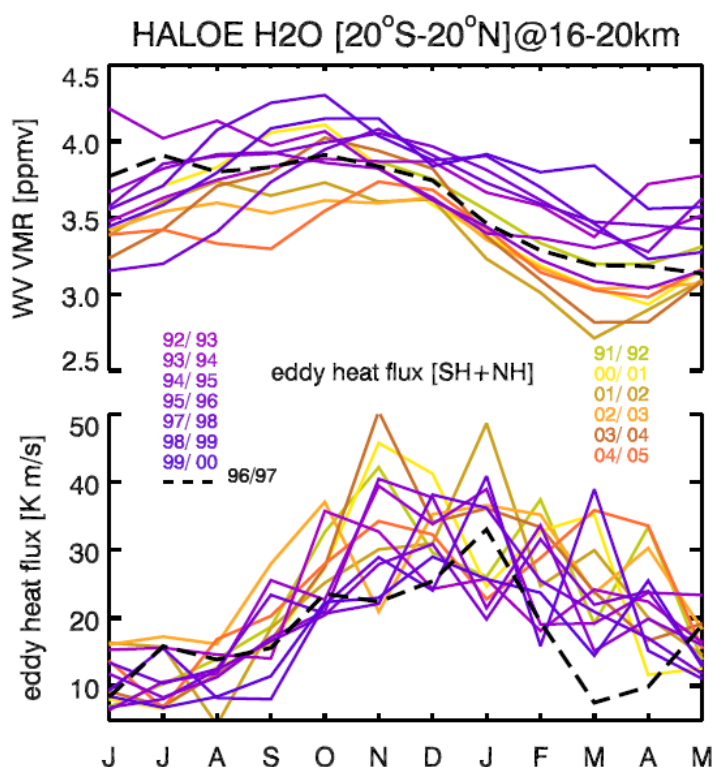


FIGURE 3.1 – Cycle annuel la vapeur d'eau entre 16 et 20 km aux tropiques (20°S -20°N) à partir de données HALOE (version 19) en moyenne entre 16 et 20 km et entre 20°S et 20°N, figure du haut. Cycle annuel du paramètre Eddy Heat Flux à 50h Pa entre les latitudes 45° et 75 ° des hémisphères nord et sud, figure du bas. Période 1992-00 en violet, périodes 2001-2005 en jaune (Dhomse et al., 2008)[28]. L'année 1996-97 en tirets est celle de l'épisode ENSO de plus grande amplitude des derniers 20 ans.

Au-delà de l'augmentation de l'activité des ondes extra-tropicales, à partir de 2001, cor-

réglée avec celle de la vitesse verticale dans la branche ascendante de la circulation de Brewer-Dobson, l'échange méridien varie aussi d'une année à l'autre.

De plus, suite à cette étude, Dhomse et al., (2008) ont montré que l'augmentation de la vitesse du vent zonal moyen du modèle NCEP de l'ordre de ( $\approx 0.5-1$  m/s) au niveau de la haute troposphère et basse stratosphère tropicale entraînait un déplacement des masses d'air des moyennes latitudes vers les tropiques.

L'augmentation du transport méridien pourrait expliquer les variations résiduelles de  $\text{NO}_2$  observées aux tropiques en 2001. Mais avant de procéder à une étude statistique, il nous faut tout d'abord quantifier ce transport.

### 3.1.1 Quantification du transport méridien

Pour notre étude, le paramètre Eddy Heat Flux, modélisé à l'Institut de Physique de l'Environnement à Bremen par Pr Mark Webber, a été calculé à partir de la température journalière et des données de vent d'ERA interim décrit dans Randel et al. (2002)[70]. Les moyennes mensuelles utilisées, ont été calculées à 50 hPa dans l'Hémisphère Sud entre  $45^\circ\text{S}-75^\circ\text{S}$  de latitude. A 100 hPa, l'impact des ondes planétaires sur les variations de l'Eddy Heat Flux est faible (Dhomse et al., 2008)[28].

La figure 3.2 présente la série désaisonnalisée d'Eddy Heat Flux.

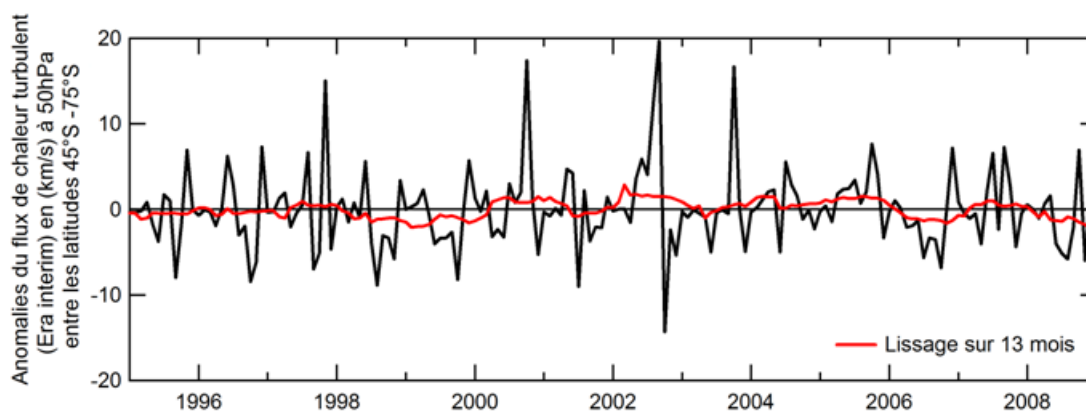


FIGURE 3.2 – Série désaisonnalisée de l'Eddy Flux à 50 hPa entre  $45^\circ-75^\circ\text{S}$  (courbe noire). Lissage sur 13 mois des anomalies (courbe rouge).

En plus du signal El Nino de 1997, on y observe des pics de grandes amplitudes à partir de l'année 2000, pouvant être liés aux modulations de la QBO. La courbe rouge (série désaisonnalisée lissée sur 13 mois) présente des anomalies positives de  $0.5$  km/s d'amplitude entre 2000 et 2006.



Pour notre nouvelle analyse statistique incluant le paramètre Eddy Heat Flux, la transformation de Cochrane Orcutt a été appliquée, afin d'éviter le chevauchement d'impact de la QBO et de l'ENSO sur ceux déjà existant sur les colonnes de  $\text{NO}_2$ . Notons qu'en ajoutant ce paramètre dans notre régression multiple, l'influence des autres paramètres sera modifiée.

### 3.1.2 Contribution du transport méridional et variation résiduelle des colonnes $\text{NO}_2$

L'influence des différents cycles géophysiques et solaires révisée après addition de l'Eddy Heat Flux sur la colonne de  $\text{NO}_2$  est représentée sur la figure 3.3. Le déphasage entre l'Eddy Heat Flux et la colonne de  $\text{NO}_2$  est de 7 mois. Aux deux stations, aussi bien dans les données SAOZ (histogramme bleu) et satellites (histogramme rouge), l'influence du transport méridional est du même ordre que celui de l'ENSO. Sa prise en compte réduit celui de la QBO de 5% ainsi que celle de tous les autres paramètres mais à moindre échelle (cf figure 2.11, partie 2). Les variations d'échange méridional contribuent donc de façon importante aux modulations interannuelles de  $\text{NO}_2$ .

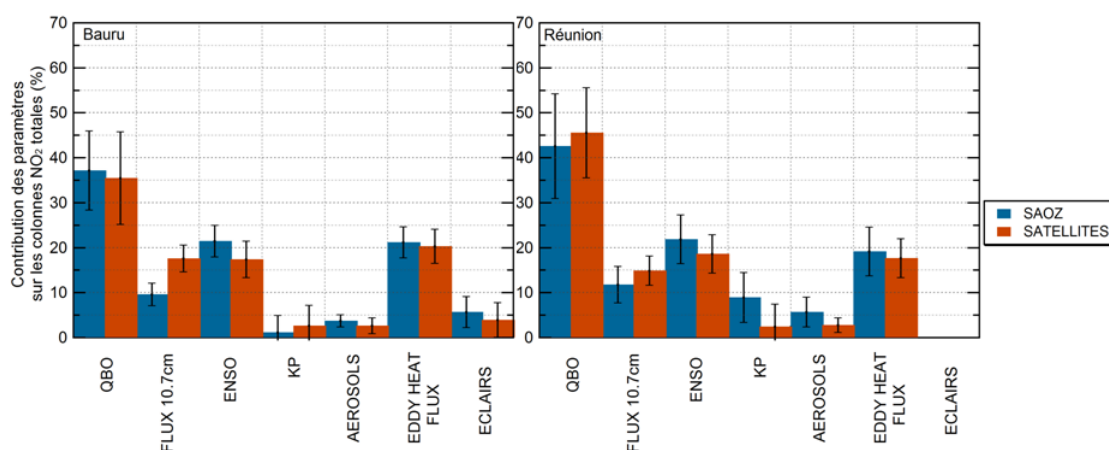


FIGURE 3.3 – Histogrammes des contributions des cycles géophysiques et solaires sur les modulations des colonnes  $\text{NO}_2$  mesurées par le SAOZ (bleu) et par les satellites (rouge) à Bauru (à gauche) et à La Réunion (à droite) et incertitude ( $2\sigma$ ).

Un accroissement de cet échange se traduit donc par une importation de cette espèce en région tropicale. Le même calcul effectué sur la colonne d'ozone ne montre rien de significatif. Le gradient méridional d'ozone en région sub-tropicale est faible dans l'hémisphère sud.

Les variations résiduelles de la colonne de  $\text{NO}_2$  après soustraction des contributions précédentes incluant le paramètre Eddy flux et lissées sur 13 mois sont représentées sur la figure 3.4. Les courbes SAOZ et satellites sont identiques sauf en 2004 à Bauru. L'amplitude des anomalies est réduite, cependant, leur modulation résultante est un peu différente aux deux stations, bien qu'elles se trouvent à la même latitude. Par exemple, on observe une anomalie positive en 2004 uniquement à La Réunion, et en 2006 uniquement à Bauru.

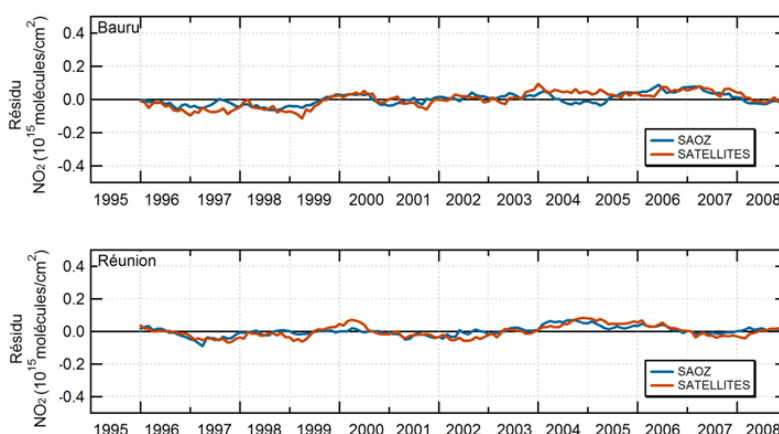


FIGURE 3.4 – Nouvelles variations résiduelles des colonnes  $\text{NO}_2$  lissées sur 13 mois à Bauru (figure du haut) et à La Réunion (figure du bas). Mesures SAOZ en bleues et satellites en rouge.

Cependant, le point le plus important est la réduction d'amplitude des tendances (Tableau 3.1).

	SAOZ	SATELLITES
Bauru	$3.4 \pm 1.8$	$3.7 \pm 1.8$
Réunion	$2.1 \pm 1.8$	$2.0 \pm 2$

TABLE 3.1 – Tendence linéaire des résidus  $\text{NO}_2$  en %/décennie.(dispersion :  $2\sigma$ ).

Pour les deux stations, les tendances résultantes des mesures SAOZ et satellites sont similaires avec  $\approx 3.5\%$  par décennie à Bauru et  $\approx 2\%$  à La Réunion. La différence entre les deux stations est liée à la contribution troposphérique plus élevée sur les colonnes à Bauru que nous avons estimé de l'ordre de  $0.5 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> (cf partie 1, chapitre 3). Sans cette contribution, l'augmentation serait de l'ordre de  $2\%$ /décennie c'est-à-

dire de l'ordre de celle attendue à partir de l'augmentation de  $N_2O$  (2-2,2%; WMO, 2007[111]).

### 3.1.3 Variation saisonnière de l'échange méridional

La figure 3.5 représente les variations saisonnières d'Eddy Heat flux moyennées de 1995 à 2000 (courbe grise) et de 2001 à 2008 (courbe noire). L'année 1997 n'a pas été prise en compte dans ces calculs. En effet, en 2009, Cook et al.[26], mirent en évidence que l'intensité de la circulation de Brewer-Dobson dépendait de la phase de l'ENSO. Au cours des années El Nino (phase positive), la propagation verticale des ondes planétaires est renforcée, impliquant une augmentation des échanges horizontaux.

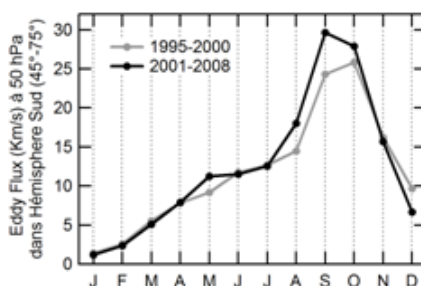


FIGURE 3.5 – Cycle saisonnier de l'Eddy Flux de 1995 à 2000 (courbe grise) et de 2001 à 2008 (courbe noire).

Les variations saisonnières avant et après 2001 sont relativement similaires de janvier à juillet. Cependant d'août à novembre, une augmentation de l'amplitude est observée avec une différence maximale de 5 km/s en septembre. La propagation des ondes extratropicales est renforcée durant l'automne austral à partir de 2001, période correspondant à une augmentation de la variation saisonnière de  $NO_2$  (cf figure 2.14).

Ces résultats confirment le lien entre l'augmentation de  $NO_2$  aux tropiques et l'accélération de la circulation méridienne.

## 3.2 Déplacement de la barrière subtropicale

Le dernier point qui reste à expliquer est l'origine de la différence entre les variations résiduelles aux deux stations. L'idée proposée serait qu'elle pourrait provenir d'une variation en longitude de la latitude de la barrière subtropicale, c'est-à-dire de l'amplitude

moyenne des ondes planétaires. Le paramètre pour étudier cela est la latitude équivalente de la station. La figure 3.6 montre les variations de celle-ci à huit niveaux isentropes dans la stratosphère de 475 à 675 K pour les deux stations tropicales (Bauru figure de gauche, La Réunion figure de droite).

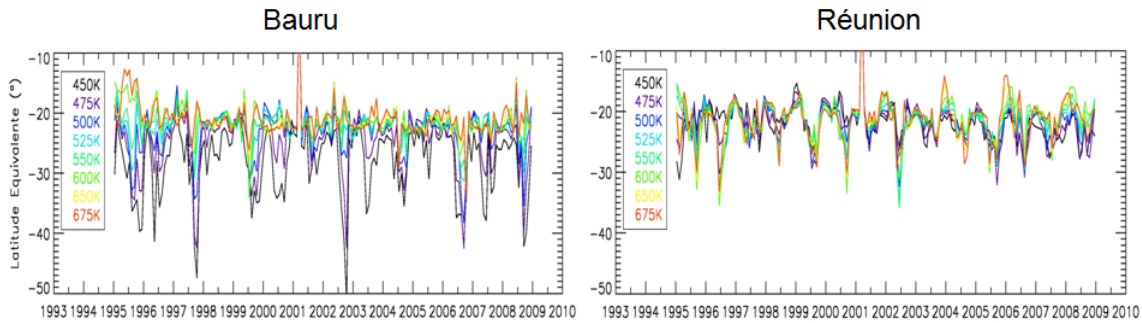


FIGURE 3.6 – Évolution de la latitude équivalente sur 8 niveaux isentropes à Bauru (figure de gauche) et à La Réunion (figure de droite).

De toute évidence, la latitude équivalente dans le secteur de l'Amérique du Sud est supérieure (en valeur absolue) à celle du secteur Océan Indien à toutes les altitudes, de plus, elle est exposée, suivant la période de l'année, à de grandes variations ( $\approx 20^\circ$  ; c'est-à-dire à des excursions du jet subtropical au nord de la station de Bauru) peu fréquentes et surtout de plus faible amplitude au-dessus de La Réunion ( $\approx 7^\circ$ ).

Un autre aspect montré sur la figure 3.7 est la présence d'un déplacement systématique de la latitude équivalente après 2001, vers les latitudes moyennes à Bauru et vers l'équateur à La Réunion dans la basse stratosphère en dessous du niveau 500-520K (environ 19 km) et dans le sens opposé à plus haute altitude.

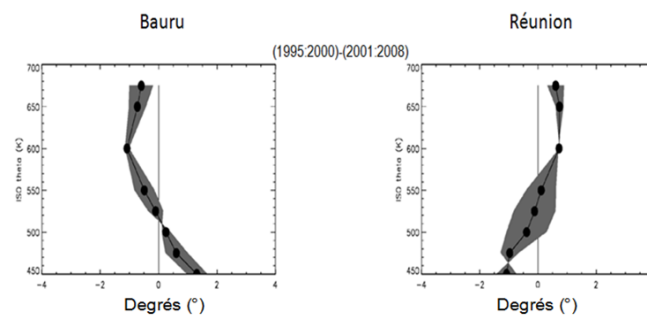


FIGURE 3.7 – Variation de latitude équivalente moyenne entre 1995-2000 et 2001-2008 au-dessus des stations de Bauru (figure de gauche) et de La Réunion (figure de droite).

Une façon de montrer dans quelle mesure cette modification affecte tout le secteur de l’océan Indien par opposition à celui de l’Amérique du Sud, est d’analyser les modifications de la colonne de  $\text{NO}_2$  mesurée par un instrument SAOZ depuis 1996 à l’île de Kerguelen à  $49^\circ\text{S}$ ,  $70^\circ\text{W}$ , c’est-à-dire au sud de La Réunion. La figure 3.8 montre le résultat de l’analyse par multi-régression pratiquée de la même manière que précédemment et la variation résiduelle, une fois les contributions de tous les paramètres influents (définis précédemment) enlevées.

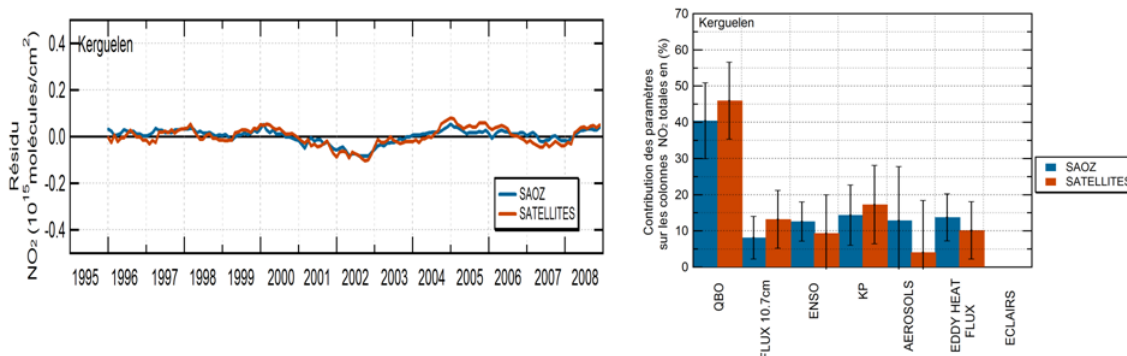


FIGURE 3.8 – Gauche : résidu SAOZ (bleu) et satellites (rouge) à Kerguelen. Droite : histogramme des paramètres influents.

Aussi bien dans les données SAOZ (histogramme bleu) et satellites (histogramme rouge),  $\approx 42\%$  des variations interannuelles, soit  $\approx 0.3 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> environ en amplitude, sont dues aux cycles de la QBO. La QBO est le seul paramètre influent, les autres grandeurs géophysiques et solaires dont les contributions sont proches de 10% ne sont pas significatives. L’Eddy Heat Flux présente une contribution non significative sur les mesures satellites et très faiblement significative sur les mesures SAOZ avec un pourcentage d’impact de 12% sur les variations de  $\text{NO}_2$ .

Les variations résiduelles des colonnes SAOZ (bleue) et satellites (rouge) en  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> après soustraction des contributions précédentes et lissage sur 13 mois pour éviter toute influence du cycle saisonnier sont représentées sur la figure de gauche 3.8. Un parfait accord est observé entre les deux mesures. Trois anomalies persistantes sont constatées. En 2002, où une diminution maximale de  $0.1 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> est observée en octobre, liée essentiellement à la dissociation précoce du vortex polaire. En 2007, où une faible diminution est visible sur les mesures satellites, correspondant à l’impact des aérosols stratosphériques issus de l’éruption la Soufrière Hills. Enfin, une légère augmentation en 2004-2005 est observée. Une tendance linéaire, effectuée sur les

deux résidus, indique aucune augmentation significative de 1995 à 2008 (cf tableau 3.2).

	SAOZ	SATELLITES
Kerguelen	$3.4 \pm 4.6$	$3.1 \pm 5.1$

TABLE 3.2 – Tendence linéaire des résidus  $\text{NO}_2$  en % par décennie.(dispersion :  $2\sigma$ ).

L'impact de l'augmentation du transport méridien dans l'hémisphère sud est donc insignifiant sur les mesures SAOZ et satellites.

La figure 3.9 représente la comparaison entre ces résidus et ceux de Bauru et de La Réunion. De façon remarquable, à l'exception de l'année 1997, les variations résiduelles de La Réunion et de Kerguelen sont en phase ( $R_c=67\%$ ). Un maximum de  $\text{NO}_2$  comme celui observé aux deux stations de 2004 à 2006 est le résultat d'une augmentation de la latitude équivalente et l'inverse pour les minima de 2001-2003 et 2007. Ces déplacements affectent l'ensemble du secteur Océan Indien. À l'opposé, les variations à Bauru sont très différentes, marquées par des maxima en 1997, 2000, 2002-2004 et 2006-2007, qui correspondent bien à des déplacements de latitude équivalente vers le nord dans la basse stratosphère en Amérique du Sud, c'est-à-dire de la position du jet subtropical, visible sur la figure 3.6.

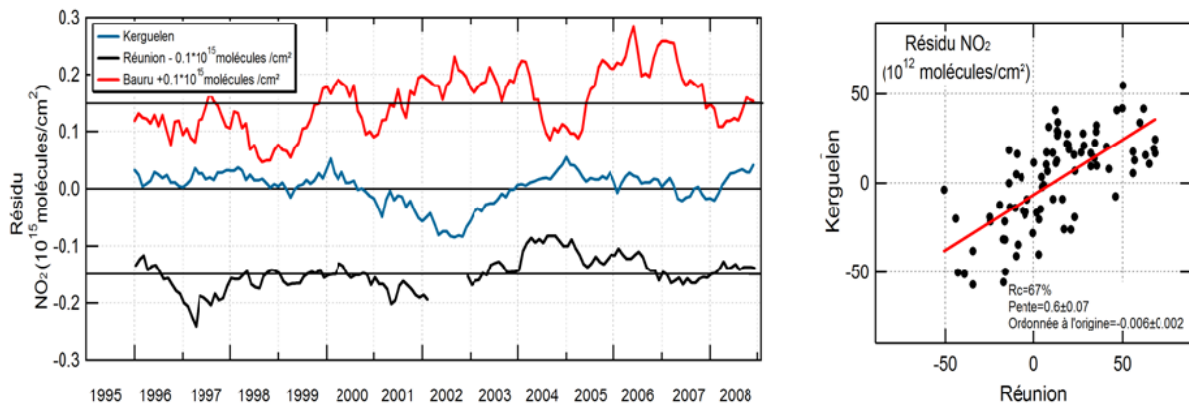


FIGURE 3.9 – Gauche : Variations résiduelles de  $\text{NO}_2$  à Bauru (rouge), à La Réunion (noir) et Kerguelen (bleu). Pour plus de visibilité, les courbes ont été décalées de  $0.1 \cdot 10^{15}$  molécules/ $\text{cm}^2$ . Droite : corrélation entre les résidus de  $\text{NO}_2$  à Kerguelen et La Réunion entre 2001 et 2008.

Les variations résiduelles des colonnes de  $\text{NO}_2$  résultantes (donc une fois enlevées de toutes les modulations) sont dues à des déformations moyennes d'amplitude des ondes planétaires à l'échelle de l'ensemble de l'hémisphère sud.

### 3.3 Conclusion

Les variations résiduelles des colonnes de  $\text{NO}_2$  aux stations tropicales, une fois ôtées toutes les modulations des paramètres QBO, ENSO, aérosols et flux solaire, sont dues à deux éléments :

- les variations d'intensité moyenne des échanges méridionaux au travers de la barrière subtropicale liées à l'amplitude des ondes planétaires sur l'ensemble de l'hémisphère sud. Cette variation d'intensité serait la cause de l'augmentation de la colonne de  $\text{NO}_2$  à partir de 2001, observée sur les colonnes SAOZ et satellites ;
- les déformations en longitude d'amplitude moyenne des ondes planétaires à l'échelle de l'ensemble de l'hémisphère sud, caractérisées par des modulations plus importantes dans l'Océan Indien. Ces déformations peuvent expliquer les différentes modulations résiduelles observées entre les deux stations.

Les nouvelles variations résiduelles de  $\text{NO}_2$  au-dessus des stations tropicales ne montrent plus qu'une augmentation de concentration de  $\text{NO}_2$  cohérente ( $\approx 3\%$ ) avec celle de la teneur en  $\text{N}_2\text{O}$  (2 à 2.6%/décennies ; (WMO, 2007)[111]), source principale des oxydes d'azote dans la stratosphère.

## Conclusion partie II

---

L'étude des variations des anomalies d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> (colonnes désaisonnalisées) aux tropiques a permis de mettre en évidence l'impact des modulations des paramètres géophysiques et solaires. À partir d'une analyse par régression multiple, il a pu être établi que ces modulations sont liées aux variations de la QBO (pour 40% pour les deux espèces), de l'ENSO (pour 25% et 12% pour O<sub>3</sub> et le NO<sub>2</sub>) et du Flux solaire (pour 15% et 18%).

Après soustraction de ces influences, les variations résiduelles d'ozone sont non significatives. Ainsi aucune tendance sur les colonnes totales d'O<sub>3</sub> n'est observée aux tropiques de 1995 à 2008.

Quant à celles de NO<sub>2</sub>, une tendance de 5% par décennie est observée avec une augmentation sensible des colonnes de 2001 à 2006, impliquant l'existence d'autres sources de modulations, non prises en compte dans l'analyse. Des variations d'intensité moyenne des échanges méridionaux au travers de la barrière subtropicale ont été identifiées à partir des variations de l'Eddy Heat flux (estimation de la convergence du flux Eliassen Palm) entre 2001 et 2006. Ce paramètre pris en compte dans notre analyse, les résidus au dessus des deux stations tropicales ne montrent plus qu'une augmentation de concentration de NO<sub>2</sub> de ≈3%, cohérente avec celle de la teneur en N<sub>2</sub>O. Enfin, l'étude des variations des latitudes équivalentes des stations a permis de mettre en évidence des déformations en longitude d'amplitude des ondes planétaires pouvant expliquer les différences observées entre les variations résiduelles des deux stations.



# Troisième partie

## Conclusion et perspectives

La région tropicale est le principal point d'entrée des espèces chimiques de la troposphère levées par convection et transportées dans la stratosphère à travers la tropopause et redistribuées vers les plus hautes latitudes à travers la circulation de Brewer Dobson. Ainsi toute modification de la distribution des constituants atmosphériques aux tropiques aura un impact sur leur distribution aux moyennes latitudes. La surveillance à long terme de la composition chimique de l'atmosphère est donc primordiale pour comprendre les variations climatiques.

Ce travail a été dédié à l'estimation des changements à long terme des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> aux tropiques et à l'attribution des causes des anomalies observées et en particulier celles survenues à partir de 2001 dans la basse stratosphère.

Nous avons étudié la variabilité des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> dans la stratosphère à partir d'une analyse d'un ensemble de mesures afin de mettre en évidence l'évolution à long terme de ces constituants. Les mesures du spectromètre UV Visible SAOZ ont été couplées avec celles des satellites GOME (1995-2002) et SCIAMACHY (2003-2008) pour le NO<sub>2</sub> et de TOMS (1995-2004) et de OMI (2005-2008) pour l'O<sub>3</sub>, afin de pouvoir confirmer les variations observées. La force de cette approche réside dans la possibilité de détecter toutes modifications instrumentales avec une confortation des résultats obtenus par les divers instruments de mesures.

L'étude des données expérimentales, présentée dans les trois premiers chapitres, nous a permis d'évaluer la qualité des données que nous avons exploité et d'en établir les points forts et les limites suivant l'instrument et la station considérée. A travers différents tests sur les bandes d'absorption des constituants, nous avons constaté que les variations troposphériques H<sub>2</sub>O et O<sub>4</sub> ont une influence sur les variations des colonnes stratosphériques d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>. Des modifications ont été apportées au traitement des mesures SAOZ (modification des section efficaces, utilisation d'un nouvel AMF d'O<sub>3</sub> (issu d'une climatologie)) pour obtenir une nouvelle précision (erreur relative) de l'ordre de 1% pour l'O<sub>3</sub> et de 3% pour le NO<sub>2</sub>.

La création de séries composites de données satellite a nécessité la prise en compte des différents biais entre les mesures tels que l'heure de passage au dessus de la station au cours de leur orbite ascendante, mais aussi la méthode de restitution des colonnes (qui va dépendre des longueurs d'onde utilisées), des sections efficaces d'absorption et du calcul de l'AMF. Afin de corriger ces biais, les jeux de données des différents satellites ont été ajustés entre eux par normalisation sur les mesures SAOZ afin d'obtenir des composites de 13 ans de données, dont la différence n'excède pas 1% sur les 13 ans de mesure SAOZ.

Ce travail a permis d'une part d'homogénéiser l'ensemble des données, mais aussi de mettre en avant l'existence de biais entre les deux stations. En effet, l'évolution des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> est similaire aux deux stations, cependant les colonnes sont systématiquement plus élevées à Bauru dû à une contribution troposphérique plus importante. Pour le NO<sub>2</sub>, la différence entre les deux stations est liée au soulèvement convectif et à la production de NOx durant la saison des orages. Pour l'O<sub>3</sub>, les colonnes à la Réunion sont plus faibles, en particulier durant la saison convective liée à la destruction d'ozone à la surface des océans.

L'étude des variations des anomalies d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> (colonnes désaisonnalisées) aux tropiques a permis de mettre en évidence l'impact des paramètres géophysiques et solaires. À partir d'une analyse par régression multiple, il a pu être établi que les modulations de ces espèces aux tropiques sont liées aux variations de la QBO (pour 40% pour les deux espèces), de l'ENSO (pour 25% et 12% pour O<sub>3</sub> et le NO<sub>2</sub>) et du Flux solaire (pour 15% et 18%, selon le constituant). L'utilisation de longues séries de données (13 ans) supérieures à la variabilité des paramètres (tel que le cycle solaire de 11 ans ou la QBO, etc...) élimine toute incertitude sur nos résultats statistiques. De plus, la méthode adoptée, consistant à toujours tester le caractère significatif ou non de nos résultats à travers une méthode d'auto-corrélation, apporte de la robustesse à notre travail.

Ce travail nous a aussi permis d'estimer les tendances des colonnes d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> aux tropiques en séparant les changements systématiques de la variabilité naturelle. Aucune diminution de la colonne d'O<sub>3</sub> totale n'est observée sur les 13 ans de mesure. Concernant les colonnes de NO<sub>2</sub>, en plus d'un saut de  $0.2 \cdot 10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> observé à partir de 2001, une tendance décennale moyenne de 5% est observée. Celle-ci est supérieure à celle attendue à partir de l'augmentation de N<sub>2</sub>O (2 à 2.6%/décennies ; (WMO, 2007)), gaz source des oxydes d'azote dans la stratosphère, impliquant d'autres sources de modulation, liées à des variations de circulation stratosphérique, non prises en compte dans les analyses précédentes.

Des études récentes ont reporté un changement dans l'intensité de la circulation de Brewer Dobson à partir de 2001 et ont proposé plusieurs hypothèses reliant la diminution de vapeur d'eau, celle de l'ozone et de la température de la tropopause. Dans cette étude, nous nous sommes plutôt focalisés sur les variations de l'intensité des échanges méridionaux liées à la modification de la circulation de Brewer Dobson. A partir des modulations du eddy Heat Flux (flux de chaleur turbulente), nous avons pu mettre en évidence l'existence de variations d'intensité des échanges méridionaux au travers de la barrière subtropicale liées à l'amplitude des ondes planétaires sur l'ensemble de l'hémisphère sud à partir de 2001. Ce paramètre ayant été pris en compte dans notre analyse, les variations résiduelles des colonnes de  $\text{NO}_2$  aux stations tropicales seraient liées :

- aux variations d'intensité moyenne des échanges méridionaux au travers de la barrière subtropicale liées à l'amplitude des ondes planétaires sur l'ensemble de l'hémisphère sud. Cette variation d'intensité, observée sur les colonnes SAOZ et satellites, serait la cause de l'augmentation de la colonne de  $\text{NO}_2$  à partir de 2001 ;
- aux déformations en longitude d'amplitude moyenne des ondes planétaires à l'échelle de l'ensemble de l'hémisphère sud, caractérisées par des modulations plus importantes dans l'Océan Indien. Ces déformations peuvent expliquer les différentes modulations résiduelles observées entre les deux stations.

Une fois tenu compte de toutes ces modulations, les variations résiduelles de  $\text{NO}_2$  au-dessus des stations tropicales ne montrent plus qu'une augmentation de concentration de  $\text{NO}_2$  de 3%, augmentation cohérente avec celle de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Comme nous l'avons mis en évidence au cours de ce travail, de nombreuses études récentes ont démontré les modifications des échanges entre la stratosphère et la troposphère localisé dans UTLS " Upper- Troposphere Lower Stratosphere ", région où ont lieu la majorité des interactions. Il est donc important de poursuivre l'étude de la variabilité de la circulation de Brewer Dobson, et de se focaliser sur les mécanismes pouvant engendrer cette variabilité. Il est également important de continuer l'observation et l'étude à long terme de la composition chimique (autre que l' $\text{O}_3$  et le  $\text{NO}_2$ ) dans la basse stratosphère tropicale, afin de pouvoir détecter d'autre changement. Cette modification à partir de 2001 a notamment dû avoir un impact sur le bilan radiatif qu'il faudra quantifier afin d'estimer les changements climatiques liés à ses variations.

Le projet GEOmon (terminé en 2011) fut une première étape pour construire un système coordonné d'observations atmosphériques européen traitant des observations

systematiques de gaz à effet de serre, de gaz réactifs, des aérosols et de l'ozone stratosphérique, à partir de mesure sol et satellites. Or, aujourd'hui il existe un ralentissement majeur de projets satellites, et ceux existant vont disparaître dans quelques années tels que GOME, SCIAMACHY et GOME 2 (dont l'arrêt est prévu en 2013). Les observations au sol vont donc devenir indispensables pour la surveillance de l'atmosphère. Ainsi, il est important de poursuivre et de développer les mesures aux tropiques. Tel est le but du projet NORS (successeur du projet GEOMON) dans lequel les mesures seront concentrées sur deux sites, un, aux moyennes latitudes (station alpine) et l'autre, aux tropiques (station La Réunion).



# Bibliographie

- [1] 11
- [2] ANDREWS, D., HOLTON, J., AND LEOVY, C. B. Middle atmosphere dynamics. *Academic Press* (1987). 121
- [3] BALDWIN, M., AND DUNKERTON, T. Stratospheric harbingers of anomalous weather regimes. *Science* 244 (2001), 581–584. 103
- [4] BARSBY, J., AND DIAB, R. Total ozone and synoptic weather relationships over southern Africa and surrounding oceans. *J. Geophys. Res.* 100 (1995), 3023–3032. 103
- [5] BARTHIA, P. K., WELLEMEYER, C. G., TAYLOR, S. L., NATH, N., AND GOPOLAN, A. *Solar Backscatter (SBUV) Version 8 profile algorithm*. C. Zerefos, 2004. 43
- [6] BAUMGAERTNER, A., JOCKEL, P., AND BRUHL, C. Energetic particle precipitation in ECHAM5/MESSy - Part 1 :Downward transport of upper atmospheric NO<sub>x</sub> produced by low energy electrons. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009), 2729–2740. 110
- [7] BERTAUX, J., KYROLA, E., AND WEHR, T. StellarOccultation Technique for Atmospheric Ozone Monitoring : GOMOS on ENVISAT. *ESA Earth Observation Quarterly* 67 (2000). 108
- [8] BHARTIA, P. K., AND WELLEMEYER, C. *TOMS-V8 Total O<sub>3</sub> algorithm, in : OMI ozone product ATBD Volume II*. NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA, 2002. 60
- [9] BHATT, P. P., REMSBERG, E., GORDLEY, L., MCINERNEY, J., BRACKETT, V., AND RUSSEL, J. An evaluation of the quality of Halogen Occultation Experiment ozone profiles in the lower stratosphere,. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 9,261–9,275. 61
- [10] BOGUMIL, K., ORPHAL, J., HOMANN, T., VOIGT, S., SPIETZ, P., O.C., F., VOGEL, A., HARTMANN, M., KROMMINGA, H., BOVENSMANN, H., FRERICK, J., AND BURROWS, J. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model : instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 157 (2003), 167–184. 71

- [11] BONISCH, H., ENGEL, A., BIRNER, T., HOOR, P., TARASICK, D., AND RAY, E. On the structural changes in the brewer-dobson circulation after 2000. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011), 3937–3948. 14
- [12] BOVENSMANN, H., BURROWS, J. P., BUCHWITZ, M., FRERICK, J., NOEL, S., ROZANOV, V. V., CHANCE, K. V., AND GOEDE, A. P. H. SCIAMACHY :Mission objectives and measurement modes. *J. Atmos. Sci.* 56 (1999), 127–150. 59
- [13] BRACHER, A., SINNHUBER, M., ROZANOV, A., AND BURROWS, J. Using a photochemical model for the validation of NO<sub>2</sub> satellite measurements at different solar zenith angles. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), 393–408. 61
- [14] BRAMSTEDT, K., GLEASON, J., LOYOL, D., THOMAS, W., BRACHER, A., WEBER, M., AND BURROWS, J. Comparison of total ozone from the satellite instruments GOME and TOMS with measurements from the Dobson network 1996–2000. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), 1409–1419. 58
- [15] BREWER, A., MC ELROY, C., AND KERR, J. Nitrogen dioxide concentration in the atmosphere. *Nature* 246 (1973). 25
- [16] BREWER, A. W. Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 75 (1949), 351–363. 14
- [17] BRUNNER, D., STAEHELIN, J., MAEDER, J., WOHLTMANN, I., AND BOEKER, G. Variability and trends in total and vertically resolved stratospheric ozone based on the CATO ozone data set. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2007). 111
- [18] BUCHARD, V., BROGNIEZ, C., AURIOL, F., BONNEL, B., LENOBLE, J., TANSKANEN, A., BOJKOV, B., AND VEEFKIND, P. Comparison of OMI ozone and UV irradiance data with ground-based measurements at two french sites. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2008). 60
- [19] BURROWS, J., DEHN, A., DETERS, B., HIMMELMANN, S., RICHTER, A., VOIGT, S., AND ORPHAL, J. Atmospheric remote-sensing reference data from GOME : Part 1. temperature-dependent absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 231–794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (1998), 1025–1031. 71, 73
- [20] BURROWS, J., HOLZLE, E., GOEDE, A., VISSER, H., AND FRICKE, W. SCIAMACHY- Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography. *Acta Astronautica* 35 (1995), 445.
- [21] BURROWS, J. P., WEBER, M., BUCHWITZ, M., ROZANOV, V., LADSTATTER-WEIßENMAYER, A., RICHTER, A., DEBEEK, R., HOOGEN, R., BRAMSTEDT,

- K., EICHMANN, K. U., EISINGER, M., AND PERNER, D. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) : Mission Concept and First Scientific Results. *J. Atmos. Sci* 56 (1999), 151–175. 58
- [22] CARVALHO, L., JONES, C., AND SILVA DIAS, M. Intraseasonal large-scale circulations and mesoscale convective activity in tropical south america during the TRMM-LBA campaign. *J. Geophys. Res* 107 (2002), 8042. doi :10.1029/2001JD000745. 82
- [23] CHRISTIAN, H. J., BLAKESLEE, R., GOODMAN, S., MACH, D., STEWART, M., BUECHLER, D., KOSHAK, W., HALL, J., BOECK, W., DRISCOLL, K., AND BOC-CIPPIO, D. The lightning imaging sensor. *Proceedings, 11th International Conference on Atmospheric Electricity*, 746. 105
- [24] COCHRANE, D., AND ORCUTT, G. H. Application of least squares regression to relationships containing autocorrelated error terms. *J. Am. Stat. Assoc.* 44 (1949), 32–61. 112
- [25] COLDEWEY-EGBERS, M., WEBER, M., LAMSAL, L. N., DE BEEK, R., BUCHWITZ, M., AND BURROWS, J. P. Total ozone retrieval from GOME UV spectral data using the weighting function DOAS approach. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), 1015–1025. 58
- [26] COOK, P. A., AND ROSCOE, H. K. Variability and trends in stratospheric NO<sub>2</sub> in Antarctic Summer, and implications for stratospheric NO<sub>y</sub>. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009). 126
- [27] DENIS, L., ROSCOE, H. K., CHIPPERFIELD, M. P., VAN ROOZENDA, M., AND GOUTAIL, F. A new software suite for NO<sub>2</sub> vertical profile retrieval from ground-based zenith-sky spectrometers. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 92 (2005), 321–333. doi :10.1016/j.jqsrt.2004.07.030. 69, 93
- [28] DHOMSE, S., WEBER, M., AND BURROWS, J. The relationship between tropospheric waves forcing and tropical lower stratospheric water vapor. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2008), 471–480. 15, 18, 105, 121, 122, 123
- [29] DHOMSE, S., WEBER, M., WOHLTMANN, I., REX, M., AND BURROWS, J. On the possible causes of recent increases in the northern hemispheric total ozone from statistical analysis of satellites data from 1979 to 2003. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), 1165–1180.
- [30] DOBSON, G. M. B., BREWER, A. W., CWILONG, B., AND BAKERIAN, W. Meteorology of the lower stratosphere. *Proceedings of the Royal Society of London serie A* (1946), 144–175. 14



- [31] FOLKINS, I., BRAUN, C., THOMPSON, A., AND WITTE, J. Tropical ozone as an indicator of deep convection. *J. Geophys. Res.* 107 (2002). doi :10.1029/2001JD001178. 17
- [32] FUEGLISTALER, S., AND HAYNES, P. Control of interannual and longer-term variability of stratospheric water vapor. *J. Geophys. Res.* 110 (2005). doi :10.1029/2005JD006019. 15
- [33] FUEGLISTALER, S., WERNLI, H., AND PETER, T. Tropical troposphere-to-stratosphere transport inferred from trajectory calculations,. *J. Geophys. Res.* 109 (2004). doi :10.1029/2003JD004069. 15
- [34] GARCIA, R., AND SOLOMON, S. A new numerical model of the middle atmosphere 2. Ozone and related species. *J. Geophys. res.* 99 (1994), 12,937–12,951. 101
- [35] GORDLEY, L. L., RUSSELL, J., MICKLEY, L., FREDERICK, J., PARK, J., STONE, K., BEAVER, G., MCINERNEY, J., DEAVER, L., TOON, G., MURCRAY, F., BLATHERWICK, R., GUNSON, M., ABBOTT, J., MAULDIN, R., MOUNT, G., SEN, B., AND BLAVIER, J. Validation of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide measurements made by HALOE for the UARS Platform. *J. Geophys. Res.* 101 (1996), 10,241–10,266. 60
- [36] HARTMANN, D. L., WALLACE, J., LIMPASUVAN, V., THOMPSON, D. J., AND HOLTON, J. Can ozone depletion and global warming interact to produce rapid climate change? *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* 97 (2000), 1412–1417. 12
- [37] HAUCHECORNE, A., GODIN, S., MARCHAND, M., HESSE, B., AND SOUPRAYEN, C. Quantification of the transport of chemical constituents from the polar vortex to midlatitudes in the lower stratosphere using the high-resolution advection model mimosa and effective diffusivity. *J. Geophys. Res.* 107 (2002). doi :10.1029/2001JD000491. 93
- [38] HAYNES, P. H., MARKS, C., MCINTYRE, M., T.G., S., AND SHINE, K. On the downward control of extratropical diabatic circulations by eddy-induced zonal mean forces,. *J. Atmos. Sci.* 48 (1991). 14, 121
- [39] HENDRICK, F., POMMEREAU, J., GOUTAIL, F., EVANS, R., IONOV, D., PAZMINO, A., KYRO, E., HELD, G., ERIKSEN, P., DOROKHOV, V., GIL, M., AND VAN ROOZENDAE, M. NDACC/sAOZ UV-visible total ozone measurements : improved retrieval and comparison with correlative ground-based and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys* (2011), 5975–5995. 65

- [40] HERVIG, M., AND DESHLER, T. Evaluation of aerosol measurements from SAGE II, HALOE, and balloonborne optical particle counters. *J. Geophys. Res.* 107 (2002). doi :10.1029/2001JD000703.
- [41] HERVIG, M., AND MCHUGH, M. Cirrus Detection using HALOE Measurements. *Geophys. Res. Letts* 26 (1999), 719–722. 60
- [42] HOFMANN, D., BONASONI, P., DE MAZIERE, M., VANGELISTI, F., GIOVANELLI, G., GOLDMAN, A., GOUTAIL, F., HARDER, J., JAKOUBEK, R., JOHNSTON, P., KERR, J., MATTHEWS, W., MCELROY, T., MCKENZIE, R., MOUNT, G., PLATT, U., POMMEREAU, J., SARKISSIAN, A., SIMON, P., SOLOMON, S., STUTZ, J., THOMAS, A., VAN ROOZENDAEL, M., AND WU, E. Intercomparison of UV/visible spectrometers for measurements of stratospheric NO<sub>2</sub> for the Network for the Detection of Stratospheric Change. *J. Geophys. Res.* 100 (1995), 167–184. 30
- [43] HOLTON, J., HAYNES, P., MCINTYRE, M., ROOD, R. B., AND PFISTER, L. Stratosphere-troposphere exchange. *Rev Geophys.* 43 (1995). 121
- [44] HUNTRIESER, H., SCHUMANN, S., SCHLAGER, H., HOLLER, H., GIEZ, A., BETZ, H.-D., BRUNNER, D., FORSTER, C., PINTO JR., O., AND CALHEIROS, R. Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROCCINOX : implications for NO<sub>x</sub> production. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2008), 921–953. 91
- [45] IONOV, D., GOUTAIL, F., AND POMMEREAU, J.-P. Total NO<sub>2</sub> in the tropics from satellite and ground-based SAOZ measurements. *Reunion Island International Symposium* (2007). 70
- [46] IONOV, D., TIMOFEYEV, Y., SINYAKOV, V., SEMENOV, V., GOUTAIL, F., POMMEREAU, J.-P., BUCSELA, E., CELARIER, E., AND KROON, M. Ground-based validation of EOS-Aura OMI NO<sub>2</sub> vertical column data in the midlatitude mountain ranges of Tien Shan (Kyrgyzstan) and Alps (France). *Journal of Geophysical Research* 113 (2008), 59. doi :10.1029/2007JD008659. 31, 69, 70
- [47] J. AUSTIN, J., HOOD, L., AND SOUKHAREV, B. Solar cycle variations of stratospheric ozone and temperature in simulations of a coupled chemistry-climate model. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007). 109
- [48] KLEY, D., RUSSEL, J., AND PHILLIPS, C., Eds. *Distribution and variability of water vapor in the upper troposphere and lower stratosphere*. SPARC Assessment of upper tropospheric and stratospheric water vapor., 2000.
- [49] KURUCZ, R. L., FURENLID, I., AND BRAULT, J. T. L. Solar flux atlas from 296 to 1300 nm. *National Solar Observatory Atlas* (1984). 44

- [50] LABITZKE, K. On the solar cycle-QBO relationship : a summary. *J. Atmos. Sol.-Terr. Phy.* 67 (2005), 45–54. 109
- [51] LAMBERT, J., AND BALIS, D., Eds. *Delta validation report for ERS-2 GOME Data Processor upgrade to version 4.0*. ESA, 2004. ERSE-CLVL-EOPG-TN-04-0001. 74
- [52] LEVELT, P. F., HILSENATH, E., LEPPELMEIER, G., VAN DEN OORD, G., BHARTIA, P., TAMMINEN, J., HAAN, J., AND VEEFKIND, J. Science objectives of the Ozone Monitoring Instrument. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 44 (2006), 1199–1208. doi :10.1109/TGRS.2006.872336. 59
- [53] LILEY, J. B., JOHNSTON, P. V., MCKENZIE, R. L., THOMAS, A. J., AND BOYD, I. S. Stratospheric NO<sub>2</sub> variations from a long time series at lauder, New Zealand. *J. Geophys. Res.* 105(D9) (2000), 11 633–11 640. doi :10.1029/1999JD901157. 13
- [54] LIU, C., AND ZIPSER, E. Global distribution of convection penetrating the tropical tropopause. *J. Geophys. res.* 110 (2005). doi :10.1029/2009JE003458. 92
- [55] MAHIEU, E., ZANDER, R., DEMOULIN, P., DE MAZIERE, M. MELEN, F., SERVAIS, C., RLOAND, G., DELBOUILLE, L., POELS, J., AND BLOMME, R. Fifteen years-trend characteristics of key stratospheric constituents monitored by FTIR above the Jungfrauoch,. *Stratospheric Ozone 1999, Proc. 5th European Symp.* (2000). 13
- [56] MAULDIN, L. E., ZUAN, N., MCCORMICK, M., GUY, J., AND VAUGHN, W. Stratospheric Aerosol and Gas Experiment : A functional description. *Opt. Eng.* 24 (1985), 307–312. 107
- [57] MAYER, B., AND KYLLING, A. Technical note : The libRadtran software package for radiative transfer calculations - description and examples of use. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005). 43
- [58] MCCORMACK, J. P., AND L.L, H. Apparent solar cycle variation in upper stratospheric ozone and temperature : Latitude and seasonal variations. *J. Geophys. Res.* 101 (1997), 20933–20944. 109
- [59] MCPETERS, R. D., LABOW, G. J., AND LOGAN, J. A. Ozone climatological profiles for satellite retrieval algorithms. *J. Geophys. Res.* 112 (2007). doi :10.1029/2005JD006823. 57, 58
- [60] NEWMAN, P. A., NASH, E. R., AND ROSENFELD, J. E. What controls the temperature of the arctic stratosphere during the spring? *J. Geophys. Res.* 106 (2001). 121

- [61] NIWANO, M., YAMAZAKI, K., AND SHIOTANI, M. Seasonal and QBO variations of ascent rate in the tropical lower stratosphere as inferred from UARS HALOE trace gas data. *J. Geophys. Res.* 108 (2003). doi :10.1029/2003JD003871. 122
- [62] ORPHAL, J. A critical review of the absorption cross-sections of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the 240-790 nm region. *J. Photochem. Photobiol. A :Chemistry* 157 (2003). 52
- [63] POMMEREAU, J.-P., AND GOUTAIL, F. Ground-based measurements by visible spectrometry during Arctic Winter and Spring. *Geophys. Res. Lett.* 15 (1988), 891-894. 23, 25
- [64] PRATA, A., CARN, S., STOHL, A., AND KERKMANN, J. Long range transport and fate of a stratospheric volcanic cloud from Soufrière Hills volcano, Montserrat. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007), 5093-5103. 106
- [65] RANDEL, W., WU, F., VOMEL, H., NEDOLUHA, G., AND FORSTER, P. Seasonal variation of water vapor in the lower stratosphere observed in Halogen Occultation Experiment data. *J. Geophys. Res.* 106 (2001), 14313-14325. 60
- [66] RANDEL, W., WU, F., VOMEL, H., NEDOLUHA, G., AND FORSTER, P. Decreases in stratospheric water vapour after 2001. *J. Geophys. Res.* 111 (2006). doi : 10.1029/2005JD006744. 16, 17, 18, 120, 121
- [67] RANDEL, W. J., GARCIA, R. R., AND WU, F. Time dependent upwelling in the tropical lower stratosphere estimated from the zonal-mean momentum budget. *J. Atmos. Sci.* 59 (2002a). 122
- [68] RANDEL, W. J., STOLARSKI, R., CUNNOLD, D. M., LOGAN, J., AND NEWCHURCH, M. Trends in the vertical distribution of ozone. *Science* 285 (1999). 111
- [69] RANDEL, W. J., WU, F., OLTMANS, S. J., ROSENLOF, K., AND NEDOLUHA, G. E. Interannual changes of stratospheric water vapor and correlations with tropical tropopause temperatures. *J. Atmos. Sci.* 61 (2004b). 122
- [70] RANDEL, W. J., WU, F., AND STOLARSKI, R. Changes in column ozone correlated with the stratospheric EP flux. *J. Meteor. Soc. Jpn.* 80 (2002). 123
- [71] RANDRIAMBELO, T., BARAY, J., AND BALDY, S. The effect of biomass burning convection and transport on tropospheric ozone over the Indian Ocean : Réunion island field observation. *J. Geophys. Res.* 105 (2000), 11.813-11.832. 85
- [72] REED, R. J. A tentative model of the 26-month oscillation in tropical latitudes. *Q. J. Meteorol. Soc.* 90 (1964), 441-466. 104

- [73] REINSEL, G. C., MILLER, A. J., WEATHERHEAD, E. C., FLYNN, L. E., NAGATANI, R. M., TIAO, G. C., AND WUEBBLES, D. J. Trend analysis of total ozone data for turnaround and dynamical contributions. *J. Geophys. Res.* *110* (2002). doi :10.1029/2004JD004662. 112
- [74] RICHTER, A., AND BURROWS, J. Retrieval of tropospheric no<sub>2</sub> from GOME Measurements. *Adv. Space Res.* *11* (2002), 1673–1683. 58, 71
- [75] RICHTER, A., WITTRUCK, F., WEBER, M., BEIRLE, S., KUHL, S., PLATT, U., WAGNER, T., WILMS-GRABE, W., AND BURROWS, J. GOME observations of stratospheric trace gas distributions during the splitting vortex event in the Antarctic winter 2002-Part i : Measurements. *J. Atmos. Sci.* *62* (2004), 778–785. 59, 70, 71, 73
- [76] RINSLAND, C. P., WEISENSTEIN, D. K., KO, M. K. W., SCOTT, C. J., CHIOU, L. S., MAHIEU, E., ZANDER, R., AND DEMOULIN, P. Post- Mount Pinatubo eruption ground-based infrared stratospheric column measurements of HNO<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> and their comparison with model calculations. *J. Geophys. Res.* *108* (2003). doi :10.1029/2002JD002965. 13
- [77] RIVIÈRE, E., , MARÉCAL, V., LARSEN, N., AND CAUTENET, S. Modelling study of the impact of deep convection on the UTLS air composition à part 2 : Ozone budget in the TTL. *Atmos. Chem. Phys* *6* (2006), 1585–1598. 83, 92
- [78] ROSCOE, H., JOHNSTON, P., VAN ROOZENDAEL, M., RICHTER, A., AND SARKISSIAN, A. Slant column measurements of o<sub>3</sub> and no<sub>2</sub> during the NDSC inter-comparison of zenith-sky UV-visible spectrometers in June 1996. *J. Atmos. Chem.* *32* (1999), 281–314. doi :10.1023/A :1006111216966. 30, 31
- [79] ROSENLOF, K., AND HOLTON, J. R. Estimates of the stratospheric residual circulation using the downward control principle. *J. Geophys. Res.* *98* (1993). 15, 122
- [80] ROSENLOF, K., AND REID, G. Trends in the temperature and water vapor content of the tropical lower stratosphere : Sea surface connection. *J. Geophys. Res.* *113* (2008). doi :10.1029/2007JD009109. 17
- [81] ROSENLOF, K. H., OLTMANS, S., KLEY, D., RUSSELL III, J. M., CHIOU, E.-W., CHU, W. P., JOHNSON, D. G., KELLY, K. K., MICHELSEN, H. A., NEDOLUHA, G. E., REMSBERG, E. E., TOON, G., AND MCCORMICK, M. Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere. *J. Geophys. Res.* *102* (1997), 13213–13234. 15

- [82] ROZANOV, A., ROZANOV, V., BUCHWITZ, M., KOKHANOVSKY, A., AND BURROWS, J. SCIATRAN 2.0 - A new radiative transfer model for geophysical applications in the 175 - 2400 nm spectral region. *Adv. Space Res.* 36 (2005). 71
- [83] RUSSELL, J., GORDLEY, L., PARK, J., DRAYSON, S., HESKETH, W., CICERONE, R., TUCK, A., FREDERICK, J., HARRIES, J., AND CRUTZEN, P. The Halogen Occultation Experiment. *J. Geophys. Res.* 98 (1993), 10,777–10,797. 60, 61
- [84] SALBY, M., AND CALLAGHAN, P. Connection between the Solar Cycle and the QBO :The Missing link. *J. Climate*, 13 (2000), 328–338. 109
- [85] SALBY, M., SASSI, F., CALLAGHAN, P., READ, W., AND PUMPHREY, H. Fluctuations of cloud, humidity and thermal structure near tropical tropopause. *J. Climate* 16 (2003). 122
- [86] SARKISSIAN, A., ROSCOE, H., AND FISH, D. Ozone measurements by zenith-sky spectrometers : An evaluation of errors in air-mass factors calculated by radiative transfer models. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 54 (1995), 471–480. doi :10.1016/0022-4073(95) 00085-Y. 42
- [87] SCHMIDT, U., AND KHEDIM, A. In situ measurements of carbon dioxide in the winter Arctic vortex and at midlatitudes : An indicator of the age of stratospheric air. *Geophysical Research Letters* 18 (1991). doi :10.1029/91GL00022. 14
- [88] SHETTLE, E. P. Models of aerosols, clouds, and precipitation for atmospheric propagation studies. *Atmospheric propagation in the UV visible, IR and mm-region and related system aspects. NATO AGARD Conference 454* (1989). 43
- [89] SIORIS, C., MCLINDEN, C., MARTIN, R., SAUVAGE, B., HALEY, C., LLOYD, N., LLEWELLYN, E., BERNATH, P., BOONE, C., BROHEDE, S., AND MCELROY, C. Vertical profiles of lightning-produced NO<sub>2</sub> enhancements in the upper troposphere observed by OSIRIS. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007), 4281–4294. 91
- [90] SOLOMON, S., D.W.J., T., PORTMANN, R., OLTMANS, S., AND THOMPSON, A. On the distribution and variability of ozone in the tropical upper troposphere : Implications for tropical deep convection and chemical-dynamical coupling. *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005). doi :10.1029/2005GL024323. 17
- [91] SOLOMON, S., MOUNT, G., SANDERS, R., AND SCHMELTEKOP, A. Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica, 2. Observation of OClO. *J. Geophys. Res.* 92 (1987). 23
- [92] SOLOMON, S., PORTMANN, R., GARCIA, R., THOMASON, L., POOLE, L., AND MCCORMICK, M. The role of aerosol variations in anthropogenic ozone

- depletion at northern midlatitudes. *J. Geophys. Res.* *101* (1996), 6713–6728. doi :10.1029/95JD03353. 109
- [93] SPARC, HARRIS, N., AND HUDSON, R. AND PHILLIPS, C. E. Assessment of Trends in the Vertical Distribution of Ozone. *SPARC Report No.1. WMO Ozone Research and Monitoring Project Report No. 43* (1998).
- [94] STAEHELIN, J., HARRIS, N. R. P., APPENZELLER, C., AND EBERHARD, J. Ozone trends :A review. *Reviews of Geophysics* *39* (2001), 231–290. doi :10.1029/1999RG000059. 12
- [95] STRUTHERS, H., KREHER, K., AUSTIN, J., SCHOFIELD, R., BODEKER, G., JOHNSTON, P., SHIONA, H., AND THOMAS, A. past and future simulations of NO<sub>2</sub> from a coupled chemistry-climate model in comparison with observations. *Atmos. Chem. Phys.* *4* (2004), 2227–2239. 13
- [96] SUSSMANN, R., STREMME, W., BURROWS, J., RICHTER, A., SEILER, W., AND RETTINGER, M. Stratospheric and tropospheric NO<sub>2</sub> variability on the diurnal and annual scale : a combined retrieval from ENVISAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground Truthing Facility Zugspitze/Garmisch. *Atmos. Chem. Phys.* *5* (2005), 2657–2677. 59
- [97] THOMPSON, A., WITTE, J., MCPETERS, R., OLTMANS, S., SCHMIDLIN, F., LOGAN, J., FUJIWARA, M., KIRCHHOFF, V., POSNY, F., COETZEE, G., HOEGGER, B., KAWAKAMI, S., OGAWA, T., JOHNSON, B., VOMEL, H., AND LABOW, G. Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology 1- Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements. *J. Geophys. Res.* *108* (2003), 8238. doi :10.1029/2001JD000967. 65
- [98] TIAO, G., REINSE, G., XU, D., PEDRICK, J., ZHU, X., MILLER, A., DELUIS, I. J., MATEER, C., AND WUEBBLES, D. Effects of correlation and temporal sampling schemes on estimates of trend and spatial correlation. *J. Geophys. Res.* *95* (1990), 20,507–20,517. 111, 112, 113
- [99] TRENBERTH, K., AND HOAR, T. El Nino and climate change. *Geophys. Res. Letter* *24* (1997), 3057–306. 104
- [100] VAN ROOZENDAEL, M. AND LOYOLA, D., SPURR, R., BALIS, D., LAMBERT, J.-C., LIVSCHITZ, Y., VALKS, P., RUPPERT, T., KENTER, P., AND FAYT, C. AND ZEHNER, C. Ten years of GOME/ERS-2 total ozone data the new GOME data processor (GDP) version 4 : 1. Algorithm description. *J. Geophys. Res.* *111* (2006). doi :10.1029/2005JD006375. 59

- [101] VAN ROOZENDAEL, M., PEETERS, P., ROSCOE, H., BACKER, H., JONES, A., BARTLETT, L., VAUGHAN, G., GOUTAIL, F., POMMEREAU, J. P., KYRO, E., WAHLSTROM, C., G., B., AND SIMON, P. Validation of ground-based visible measurements of total ozone by comparison with Dobson and Brewer spectrophotometers. *J. Atm. Chem.* 29 (1998), 55–83.
- [102] VANDAELE, A., FAYT, C., HENDRICK, F., HERMANS, C., HUMBLER, F., VAN ROOZENDAEL, M., GIL, M., NAVARRO, M., PUENTEDURA, O., YELA, M., BRAATHEN, G., STEBEL, K., TORNKVIST, K., JOHNSTON, P., KREHER, K., GOUTAIL, F., MIEVILLE, A., POMMEREAU, J.-P., KHAIKINE, S., RICHTER, A., OETJEN, H., WITTRICK, F., BUGARSKI, S., FRIEß, U., PFEILSTICKER, K., SINREICH, R., WAGNER, T., AND CORLETT, G. AND LEIGH, R. An intercomparison campaign of groundbased UV-visible measurements of NO<sub>2</sub>, BrO, and OClO slant columns : Methods of analysis and results for no<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.* 110(D8) (2004), D08305. doi :10.1029/2004JD005423. 30
- [103] VANHELLEMONT, F., FUSSEN, D., MATESHVILI, N., TETARD, C., BINGEN, C., DEKEMPER, E., LOODTS, N., KYROLA, E., SOFIEVA, V., TAMMINEN, J., HAUCHECORNE, A., BERTAUX, J.-L., DALAUDIER, F., BLANOT, L., FANTON DÂANDON, O., BARROT, G., GUIRLET, M., FEHR, T., AND SAAVEDRA, L. Optical extinction by upper tropospheric/stratospheric aerosols and clouds : GOMOS observations for the period 2002â2008. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010), 7997–8009. 106, 108
- [104] VANHELLEMONT, F., TETARD, C., BOURASSA, A., FROMM, M., DODION, J., FUSSEN, D., BROGNIEZ, C., DEGENSTEIN, D., GILBERT, K. L., TURNBULL, D. N., BERNATH, P., BOONE, C., AND WALKER, K. A. Aerosol extinction profiles at 525 nm and 1020 nm derived from ACE imager data : comparisons with GOMOS, SAGE II, SAGE III, POAM III, and OSIRIS. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2008), 7997–8009. 107
- [105] VAUGHAN, G., ROSCOE, H. . K., BARTLETT, L. M., O’CONNOR, F. M., SARKISSIAN, A., VAN ROOZENDAEL, M., LAMBERT, J.-C., SIMON, P., KARLSEN, K., KASTAD HOISKAR, A., FISH, D., JONES, R., FRESHWATER, R., POMMEREAU, J.-P., GOUTAIL, F., ANDERSEN, S., DREW, D., HUGHES, P., MOORE, D., MELLQVIST, J., HEGELS, E., KLUPFEL, T., ERLE, F., PFEILSTICKER, K., AND PLATT, U. An intercomparison of ground-based UV-visible sensors of ozone and no<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), 542–552. 30
- [106] VERNIER, J., THOMASON, L., POMMEREAU, J., BOURASSA, A., PELON, J., GARNIER, A., HAUCHECORNE, A., BLANOT, L., TREPTE, C., DEGENSTEIN,



- D., AND F., V. Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade. *Geophys. Res. Letter* (2011). 107
- [107] W. STEINBRECHT, W., HASSLER, B., CLAUDE, H., WINKLER, P., AND STOLARSKI, R. Global distribution of total ozone and lower stratospheric temperature variations. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), 1421–1438. 105, 109
- [108] WEATHERHEAD, E., REINSEL, G., TIAO, G., MENG, X.-L., CHOI, D., CHEANG, W., KELLER, T., DELUISI, J., WUEBBLES, D., KERR, J., MILLER, A., OLTMANS, S., AND FREDERICK, J. Factors affecting the detection of trends : statistical considerations and applications to environmental data. *J. Geophys. Res.* 103 (1998). 112
- [109] WELLEMAYER, C. G., BHARTIA, P. K., TAYLOR, S. L., QIN, W., AND AHN, C. *Version 8 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Algorithm*. C. Zerefos, 2004. 58
- [110] WORLD METEOROLOGICAL ORGANISATION, W. Scientific assessment of ozone depletion :2002. *Global Ozone Res. and Monit. Proj., Rep. 47, Geneva*. (2003). 103, 109
- [111] WORLD METEOROLOGICAL ORGANISATION, W. Scientific assessment of ozone depletion :2006. *Global Ozone Res. and Monit. Proj., Rep. 50, Geneva* (2007). 12, 13, 58, 96, 103, 118, 126, 130
- [112] WORLD METEOROLOGICAL ORGANISATION, W. Scientific assessment of ozone depletion :2009. *Global Ozone Res. and Monit. Proj., Rep. 52, Geneva* (2010).
- [113] ZIPSER, E., CECIL, D., LIU, C., NESBITT, S., AND YORTY, D. *where are the most intense thunderstoms on earth ?* 2006. 91

# Présentations et conférences

---

- Goutail F., Pazmino A., **Pastel M.**, Kuttipurath J., Pommereau J.P., " Utilisation de MIMOSA dans l'interprétation des mesures du réseau sol SAOZ", Workshop MIMOSA, Paris, France, Oct. 2011, *présentation orale donnée par Dr Florence Goutail.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Increase of total NO<sub>2</sub> in the tropics after 2001", Workshop GEOMon activité 4.3, Paris, France, Oct. 2009., *présentation orale.*
- Goutail F., Pazmino A., Pommereau J.P., **Pastel M.**, Griesfeller A. "Validation of nadir viewing satellite total ozone and NO<sub>2</sub> column with ground-based SAOZ network", ESA Atmospheric Science Conference, Sep. 2009, Barcelona, Spain, *poster.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Increase of total NO<sub>2</sub> in the tropics after 2001", MOCA-IAMAS , Montreal, Canada, July 2009, *présentation orale.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Increase of total NO<sub>2</sub> in the tropics after 2001", EGU meeting, Geneva, Austria, April 2009., *présentation orale.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Increase of total stratospheric NO<sub>2</sub> in the tropics after 2001", GEOMon 2nd annual meeting, Geneva, Switzerland, Jan. 2009, *poster.*
- Griesfeller A., Goutail F., Hendrick F., Ionov D., **Pastel M.**, Pazmino A., Pommereau J.-P., Van Roozendaal M. "Homogenization of UV-Vis reprocessing for ozone", GEOMon 2nd annual meeting, Geneva, Switzerland, Jan. 2009, *poster.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Trend analysis of tropical stratospheric NO<sub>2</sub> columns ", 4th SPARC General Assembly, Bologna, Italy, Sep. 2008, *poster.*
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Long trend analysis of tropical stratospheric O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> columns ", Quadrennial Ozone Symposium, Tromsø, Norway, Jul. 2008, *poster.*

- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Long trend analysis of tropical stratospheric O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> columns ", Quadrennial Ozone Symposium, Tromso, Norway, Jul. 2008, *poster*.
- Goutail F., Pommereau J.P., **Pastel M.**, Pazmino A., Held G. " Long-term evolution of stratospheric NO<sub>2</sub> column in the tropics", NDACC UV-VIs WG, Cambridge, England, Nov. 2007, *présentation orale donnée par Dr Florence Goutail*.
- **Pastel M.**, Goutail F., Pommereau J.P., Pazmino A., Held G. "Long-term evolution of stratospheric column of NO<sub>2</sub> in the tropics", RIIS, Reunion, Nov. 2007, *poster*.

