HAL
open science

# Transport et chimie d'espèces soufrées et bromées dans la haute troposphère et basse stratosphère diagnostiqués par des mesures sous ballon et en avion et par modélisation

Gisèle Krysztofiak

**To cite this version:**

Gisèle Krysztofiak. Transport et chimie d'espèces soufrées et bromées dans la haute troposphère et basse stratosphère diagnostiqués par des mesures sous ballon et en avion et par modélisation. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2013. Français. NNT : 2013ORLE2051 . tel-01004398

**HAL Id: tel-01004398**

**https://theses.hal.science/tel-01004398v1**

Submitted on 11 Jun 2014

**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.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

***ÉCOLE DOCTORALE***
***ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS***

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ESPACE (LPC2E)

**THÈSE** présentée par :

**Gisèle KRYSZTOFIAK**

Date de la soutenance : **17 Octobre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Atmosphère

# Transport et chimie d'espèces soufrées et bromées dans la haute troposphère et basse stratosphère diagnostiqués par des mesures sous ballon et en avion et par modélisation

**THÈSE dirigée par :**

| | |
|---|---|
| **Valéry CATOIRE** | Professeur, Université d'Orléans |

**RAPPORTEURS :**

| | |
|---|---|
| **Kathy LAW** | Directrice de Recherche, LATMOS, IPSL |
| **Martyn CHIPPERFIELD** | Professeur, Université de Leeds |

**JURY :**

| | |
|---|---|
| **Agnès BORBON** | Chargée de recherche, LISA |
| **Valéry CATOIRE** | Professeur, Université d'Orléans |
| **Martyn CHIPPERFIELD** | Professeur, Université de Leeds |
| **Nathalie HURET** | Professeure, Université d'Orléans |
| **Kathy LAW** | Directrice de Recherche, LATMOS, IPSL |
| **Klaus PFEILSTICKER** | Professeur, Université de Heidelberg |
| **Eric VILLENAVE** | Professeur, Université de Bordeaux, EPOC, Président du jury |

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Valéry Catoire qui a dirigé mon travail de thèse. Durant ces trois ans de collaboration, tu m'as soutenue et guidée. Merci pour la confiance et la liberté que tu m'as accordée dans le cadre de mes travaux de recherches et pour ta patience, par exemple vis-à-vis de mes fautes d'orthographe. Merci pour ta sympathie, de m'avoir permis de voyager et de découvrir le monde de la recherche.

Mes sincères remerciements vont à Kathy Law et Martyn Chipperfield d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci pour l'attention qu'ils ont porté à mes travaux. Je remercie les membres du jury, Agnès Borbon, Nathalie Huret, Klaus Pfeilsticker et Eric Villenave, président du jury, pour leurs analyses et les échanges constructives que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercie le directeur du LPC2E, Michel Tagger, pour son accueil au sein du laboratoire et pour la visite guidée de San Francisco.

Virginie Marécal et Michel Pirre, j'aimerais aussi vous adresser mes remerciements pour votre soutien, vos conseils et vos encouragements pendant cette thèse. Merci de m'avoir fait découvrir la voie et la joie de la modélisation !

Merci à Gilles Poulet. J'ai découvert la chimie de l'atmosphère pendant tes cours. Merci pour ses discussions ne manquant jamais de ta pointe d'humour.

Je remercie Christophe Guimbaud, mon responsable d'enseignement pour la confiance que tu m'as accordée et l'aide que tu m'as apportée dans les préparatifs de mes enseignements.

Merci à Claude Robert pour ces conseils aux cours de ses 3 années et pour la relecture d'une partie de ma thèse.

Gwenaël, Fabrice, Remi, Paul, Yao et Nathalie pour leurs collaborations et leurs conseils dans l'écriture des articles.

Merci à toi Marc Antoine dit Marco de m'avoir initié à IDL

Merci à Bertrand et Thibault pour ce concours historique et tous ces moments passés ensemble

Merci à l'ensemble des membres de l'équipe atmosphère au côté de qui la vie au laboratoire fut agréable entre conseils et discussion.

Merci à l'équipe des doctorants et ex doctorants : Patxi et Antoine, Hugo, Rémi, Fabrice, Benoit, Cécile, Damien

Merci à Fred, Stéphane, Gilles et le chat de Kiruna

Merci aux membres du club de mots fléchés pour ces leçons d'orthographe et ses moments de détente toujours les bienvenues surtout en fin de thèse.

A toi Nico, tu m'as offert l'un des plus beaux jours de ma vie au cours de cette thèse. Merci, pour ton amour, ton soutien, ta patience pendant mes périodes de doutes et de stress.

A ma famille, à mes parents, mes sœurs, mes beaux frères et mes petits loulous pour tout votre soutien et votre amour depuis le début de l'aventure.

Cette thèse a été financée par le Conseil régional du Centre

Région Centre

*" On ne sait pas où on va ! "* Michel Chartier
Mais ce qui est sûr, c'est que Christophe Colomb disait :
*"On ne va jamais aussi loin que lorsqu'on ne sait pas où l'on va"*

Bonne Lecture

# Table des matières


- Acronymes abréviations et définitions ..... 1

**Introduction ..... 3**

**Chapitre 1 L'ozone stratosphérique ..... 7**

1. Etat de l'ozone dans l'atmosphère ..... 8

1.1 Généralités ..... 8
1.2 Evolution de la colonne totale d'ozone ..... 8
1.3 Distribution verticale ..... 9

2. Chimie de l'ozone stratosphérique ..... 10

2.1 Chimie en phase gazeuse ..... 10

2.1.1 Le cycle de Chapman ..... 10
2.1.2 Cycles catalytiques halogénés de destruction de l'ozone ..... 12

2.2 Chimie hétérogène ..... 14

2.2.1 Chimie polaire de destruction de l'ozone ..... 14
2.2.2 Chimie hétérogène non polaire ..... 16

3. Tendance de l'ozone stratosphérique ..... 17
4. Les différents destructeurs d'ozone ..... 18

4.1 Gaz halogénés ..... 18

4.1.1 Halogénés à long temps de vie ..... 18
4.1.2 Problématique des espèces à court temps de vie (VSLS) ..... 20

4.2 OCS, $SO_2$ et les aérosols sulfatés ..... 21

**Chapitre 2 Instrumentations et modèles utilisés ..... 23**

1. La spectrométrie d'absorption ..... 24

1.1 Loi de Beer-Lambert ..... 24
1.2 Largeur et profil de raie ..... 24

1.2.1 Elargissement naturel ..... 25
1.2.2 Elargissement dû aux collisions ..... 25
1.2.3 Elargissement dû à l'effet Doppler ..... 26
1.2.4 Profil de convolution Lorentzien et Gaussien ..... 26
1.2.5 Elargissement instrumental supplémentaire ..... 27

1.3 Le traitement des données ..... 27

1.3.1 Etalonnage en nombre d'onde ..... 28
1.3.2 Erreurs ..... 31

2. SPIRALE ..... 31

2.1 Description de l'instrument ..... 31
2.2 Description des campagnes ..... 32

3. SPIRIT ..... 33

3.1 Description de l'instrument ..... 33
3.2 Description de la campagne de mesure SHIVA ..... 34

4. Autres instruments de mesures ..... 35

4.1 SWIR-ballon ..... 35
4.2 Spectromètre à transformée de Fourier du LPMAA (STF du LPMAA) ..... 36
4.3 Mesures par satellites ..... 37

4.3.1 IASI-MetOp ..... 37
4.3.2 ACE-FTS ..... 38
4.3.3 MODIS ..... 38

5. Outils d'analyse par modélisation ..... 38

5.1 Etude de la dynamique des masses d'air : calcul de la vorticité potentielle ..... 38
5.2 Etude des masses d'air : calculs de rétro-trajectoires ..... 39
5.3 Etude de l'origine de la pollution ..... 40
5.4 Etude de la chimie et du transport des VSLS bromées ..... 40

**Chapitre 3 Transport des polluants dans l'atmosphère ..... 43**

1. La circulation atmosphérique : vision générale ..... 44

1.1 Au niveau de la troposphère ..... 44
1.2 Au niveau de la stratosphère ..... 45

2. Echanges troposphère/stratosphère ..... 46

2.1 Définitions de la tropopause ..... 46

2.1.1 Définitions préalables: température et vorticité potentielles ..... 46
2.1.2 Tropopause thermique ..... 46
2.1.3 Tropopause du point froid (CPT : cold point tropopause) ..... 48
2.1.4 Tropopause dynamique ..... 48
2.1.5 La tropopause chimique ..... 48
2.1.6 La couche de transition tropicale : TTL ..... 49

2.2 Définition de l'UTLS extra-tropicale ..... 49

3. Etude du transport dans l'atmosphère via l'observation de traceurs chimiques ..... 50

3.1 Les traceurs chimiques ..... 50

3.1.1 Définition générale ..... 50
3.1.2 Durée de vie et temps de transport d'un traceur chimique ..... 52

3.2 Transport de la basse troposphère à la stratosphère équatoriales ..... 54

3.2.1 Mise en évidence de la frontière entre la troposphère et la stratosphère au niveau de l'équateur ..... 54

3.2.1.1 Etude de la tropopause ..... 54
3.2.1.2 Etude de la TTL ..... 55

3.2.2 Transport par convection de la couche limite à la haute troposphère équatoriale ..... 58

3.3 Transport de la troposphère extra-tropicale à la stratosphère polaire ..... 63

3.3.1 Introduction ..... 63
3.3.2 Etude de la tropopause pendant la campagne StraPolEté ..... 64
3.3.3 Détection d'un panache de pollution au niveau de l'UTLS polaire ..... 66
3.3.4 Interprétation des données ..... 67

3.3.4.1 Conditions dynamiques ..... 67
3.3.4.2 Calculs de trajectoires ..... 69

3.3.5 Etude des différentes étapes du transport ..... 70

3.3.5.1 Identification du transport de la couche limite à la troposphère ..... 71
3.3.5.2 Mise en évidence du transport le long du jet-stream ..... 74
3.3.5.3 Transport troposphère/stratosphère : corrélation entre CO et $O_3$ ..... 78

3.3.6 Identification des régions sources de pollution ..... 79

4. Conclusions sur le transport ..... 82

**Chapitre 4 Variabilité atmosphérique du sulfure de carbonyle (OCS) avec la saison, la latitude et l'altitude ..... 85**

1. Le sulfure de carbonyle (OCS) dans l'atmosphère ..... 86

1.1 Sources et puits d'OCS ..... 86
1.2 Répartition d'OCS dans l'atmosphère ..... 87

1.2.1 Variation saisonnière ..... 87
1.2.2 Variabilité de la colonne d'OCS avec la latitude et les saisons ..... 89
1.2.3 Variabilité verticale d'OCS ..... 94
1.2.4 Comparaison avec les mesures de ACE-FTS ..... 96

1.3 Temps de vie d'OCS dans l'atmosphère ..... 99

1.3.1 Détermination du temps de vie d'OCS ..... 99
1.3.2 Quantités de soufre émis par la dégradation stratosphérique d'OCS ..... 101

2. Contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés de la stratosphère ..... 101

**Chapitre 5 La dégradation des espèces bromées à très courte durée de vie (VSLS bromées) ..... 103**

1. Sources et concentration de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ dans l'atmosphère ..... 104
2. Etude par modélisation de la dégradation chimique atmosphérique de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ ..... 104

2.1 Schéma chimique détaillé ..... 105

2.1.1 Enthalpies de réactions à 298K des réactions $RO_2$ + $HO_2$ ..... 105
2.1.2 Estimation des constantes de Henry ..... 106
2.1.3 Schéma de dégradation du bromoforme ..... 110

2.1.3.1 OH ou Cl oxydation de $CHBr_3$ ..... 110

2.1.3.2 Photodissociation de $CHBr_3$ ..... 113
2.1.4 Schéma de dégradation du dibromométhane ..... 114
2.1.4.1 OH ou Cl oxydation de $CH_2Br_2$ ..... 114
2.1.4.2 Photodissociation de $CH_2Br_2$ ..... 117
2.2 Modélisation du schéma chimique réactionnel ..... 119
2.2.1 Etude par modélisation de la dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ ..... 119
2.2.1.1 Description du modèle ..... 119
2.2.1.2 Description des paramètres propres aux simulations ..... 123
2.2.1.3 Dégradation de $CHBr_3$ ..... 124
2.2.1.4 Dégradation de $CH_2Br_2$ ..... 133
2.2.1.5 Réalisation d'un schéma simplifié de dégradation ..... 137
2.3 Chimie et transport du bromoforme à l'échelle d'un nuage ..... 140
2.3.1 Description du modèle ..... 140
2.3.1.1 Paramètres et météorologie du modèle ..... 140
2.3.1.2 Modèle chimique ..... 141
2.3.2 Résultats ..... 142
2.3.2.1 PERT simulation ..... 142
2.3.2.2 Le rôle du chlore dans la chimie en phase aqueuse ..... 146
2.3.3 Conclusion de l'étude et comparaison avec l'étude précédente ..... 147
3. Etude de l'impact de VSLS sur le brome de la stratosphère ..... 148
3.1 Modélisation CCATT-BRAMS de l'impact de $CHBr_3$ ..... 148
3.1.1 Paramètres du modèle ..... 149
3.1.2 Résultats ..... 149
3.2 Etude de l'impact de l'ensemble des VSLS : résultats de la campagne SHIVA ..... 152
4. Conclusions ..... 152
**Conclusions générales et perspectives ..... 155**
**Références ..... 159**
**Annexe A : Schéma chimique complet ..... 177**
**Publications et communications ..... 179**
Résumé : ..... 184

## • Acronymes abréviations et définitions

ACE-FTS : Atmospheric Chemistry Experiment – Fourier Transformer Spectrometer (Spectromètre à transformée de Fourier)
$Br_x$: Br + BrO + HOBr + $Br_2$
$BrO_x$: Br + BrO
CCATT-BRAMS : Coupled Chemistry Aerosol-Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (modèle de transport couplé à une chimie de traceurs et des aerosols developpé par les équipes Brésilienne)
$ClO_x$ : Cl + ClO
DLR : Deutschland zentrum für Luft- und Raumfahrt (centre allemand de recherche aérospatiale)
CPT : Cold Point Tropopause (tropopause du point froid : minimum de température)
Dp : Dynamic tropoPause (tropopause dynamique)
DU: Dobson Unit (unité Dobson)
ECMWF: European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme)
FLEXTRA : FLEXible TRAjectories
$HO_x$ : OH + $HO_2$
IASI : Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge)
LPC2E : Laboratoire de Physique et de Phimie de l'Environnement et de l'Espace
MIMOSA: Modélisation Isentrope du transport Méso-échelle de l'Ozone Stratosphérique par Advection
$NO_x$: NO + $NO_2$
OCS: oxysulfure de carbone ou sulfure de carbonyle
ODS: Ozone-Depleting Substances (espèces détruisant l'ozone)
$O_x$: $O_3$ + $O(^3P)$ + O $(^1D)$
PGs : Product Gases (Gaz produits)
ppbv : part per billion by volume ($10^{-9}$ mol·mol$^{-1}$)
ppmv : part per million by volume ($10^{-6}$ mol·mol$^{-1}$)
pptv : part per trillion by volume ($10^{-12}$ mol·mol$^{-1}$)
PSC: Polar Stratospheric Cloud (Nuage stratosphérique polaire)
PV: Potential Vorticity (Vorticité potentielle)
PVU : Potential Vorticity Unit (Unité pour la Vorticité potentielle)
REPROBUS: REactive Processes Ruling the Ozone BUdget in the Stratosphere (Processus réactifs dominant le bilan de l'ozone dans la stratosphere)
$RO_2$: Radical avec R=$CH_3$, $CH_2Br$, $CH_2Br$ (pour notre étude)
SGs : Sources Gases (Gaz sources)
SPARC : Stratospheric Processes And their Role in Climate (Processus stratosphériques et leur rôle dans le climat)
SPF07 : SPirale Flight on 07 August 2009 (vol de SPIRALE le 07 août 2009)
SPF24 : SPirale Flight on 24 August 2009 (vol de SPIRALE le 24 août 2009)
SPIRALE: Spectrométrie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués
SPIRIT: SPectromètre Infra-Rouge In situ Toute altitude

STF du LPMAA : Spectromètre à transformée de Fourier du Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique
SWF14 : SWir Flight on 14 august 2009 (vol de SWIR le 14 août 2009)
SWIR : ShortWave InfraRed (Infra-rouge moyen)
Tp : Thermal troPopause (tropopause thermique)
TTL: Tropical Tropopause Layer (couche de transition (inter-)tropicale)
UTLS: Upper Troposphere Lower Stratosphere (Haute troposphère – basse stratosphère)
vmr : Volume mixing ratio (rapport de mélange volumique)
VSLS: Very Short-Lived Substances (ou Species) (espèces à très courte durée de vie)
WMO : World Meteorological Organization (Organisation Météorologique Mondiale)

## - Définitions utilisées au cours de la thèse

Pour le reste de l'étude nous considérons les définitions suivantes :

Zone Extra-tropicale : située entre ~30° et ~60° de latitude (latitudes moyennes).
Zone Equatoriale ou Intertropicale : située autour de l'équateur entre ~30°N et ~30°S.
Zone Polaire : située au-delà de ~60° de latitude.
Zone Tropicale ou Sub-tropicale : située autour de ~30°N ou ~30°S.

# Introduction

Il a été reconnu depuis les années 70 qu'une grande quantité de composés émis par l'activité humaine détruit la couche d'ozone. Le Protocole de Montréal limitant les substances détruisant l'ozone a été adopté en 1987 et plusieurs amendements lui ont succédé. Les substances contenant du brome et du chlore contrôlées par ce protocole sont connues sous le nom « d'ozone depleting substances » (ODS). Les ODS sont responsables de la destruction massive temporaire de la couche d'ozone stratosphérique au niveau des pôles au printemps polaire, en particulier au niveau de l'hémisphère sud, affectant le taux d'ultraviolet atteignant la surface de la Terre et le climat. Elles sont également responsables de la diminution à long terme de l'ozone global (WMO 2011). Le protocole de Montréal et ses amendements successifs a eu l'effet espéré avec la réduction des ODS présentes dans l'atmosphère, amenant la tendance actuelle de l'ozone sur une pente positive (Douglas et Fioletov, WMO 2011).

Cependant, dans le contexte actuel du réchauffement climatique et du développement économique des pays émergents, l'équilibre de l'ozone stratosphérique reste fragile et de nombreux paramètres sont encore méconnus. Par exemple, les conséquences à long terme de l'activité humaine, telles que les augmentations de la température et du niveau des océans et la diminution du pH de l'eau (Solomon et al., IPCC 2007), sur les émissions naturelles d'espèces chimiques capables de détruire l'ozone restent des facteurs inconnus. En effet, de nombreux gaz sont connus pour avoir comme source majeure des processus biogéniques issus des océans, tels le bromure de méthyle ($CH_3Br$) possédant un temps de vie assez long pour atteindre la stratosphère, le sulfure de diméthyle (DMS : $CH_3SCH_3$) et le sulfure de carbonyle (ou oxysulfure de carbone : OCS) qui sont des sources de soufre pour l'atmosphère, ou encore les espèces bromées à très courte durée de vie ($CHBr_3$, $CH_2Br_2$...). Or, l'un des impacts importants de l'activité humaine sur l'écosystème marin est la prolifération du phytoplancton (Cloern, 2012), émetteur majeur de ces gaz traces. L'impact de l'Homme sur les émissions d'origines naturelles est donc un nouveau facteur à prendre en compte dans les modèles visant à prédire l'ozone à long terme.

Le phénomène de destruction de l'ozone est un sujet vaste, mettant en scène de nombreux processus. Dans ce contexte, cette thèse propose de contribuer à l'étude des différentes étapes se produisant avant la destruction de l'ozone stratosphérique. Elle comportera l'étude de l'émission principalement naturelle de composés gazeux sources (SGs) dans l'atmosphère, de la transformation de ces SGs pendant leur transport dans la haute troposphère, et de l'étude de leur contribution à la destruction de l'ozone stratosphérique. Deux types de composés SGs, émis principalement de manière naturelle, ont été choisis pour cette étude : les espèces à très courte durée de vie bromées (en anglais VSLS: very short-lived substances ou species) et l'oxysulfure de carbone (OCS). Ces deux types de composés possèdent deux points communs : ils sont émis principalement par les océans et possèdent une problématique commune concernant leur impact sur l'ozone stratosphérique. Cependant, tandis que les VSLS possèdent un temps de vie très court, OCS est considéré comme une espèce à long temps de vie. Ces deux espèces vont se dégrader dans l'atmosphère, amenant à des espèces plus réactives entrant dans le processus de destruction de l'ozone. Les VSLS peuvent contribuer à la production d'espèces halogénées (brome en particulier) présentes dans la stratosphère,

impactant directement l'ozone alors qu'OCS permet le maintien d'une couche d'aérosols sulfatés dans la stratosphère, catalysant la destruction de l'ozone.

Dans cette optique, les processus étudiés ont été motivés par quatre questions :

- Quels sont les chemins d'accés des polluants à la stratosphère et en particulier les plus rapides visant à permettre le transport des espèces à courte de durée de vie ?
- Quelle est la contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés ?
- Quelle est l'évolution de la chimie des VSLS bromées au cours de leur transport ?
- Quel est l'impact des VSLS bromées sur le brome de la stratosphère ?

La lecture du **Chapitre 1** présente l'état des connaissances actuelles sur la destruction de la couche d'ozone. Ce chapitre exposera en particulier les problématiques liées aux deux types d'espèces choisies.

Les concentrations des espèces à temps de vie long ou moyennement long comme OCS ne sont pas dépendantes du temps de transport car elles se dégradent peu dans la troposphère. En revanche, les abondances des espèces à temps de vie très court ($<$ 6 mois) sont très dépendantes du temps de transport des masses d'air au sein de la troposphère car elles sont susceptibles de subir diverses transformations au cours de leur transport, entraînant la formation d'espèces produites gazeuses (PGs) plus ou moins solubles et réactives. Comme la plupart des transports entraîne la formation de nuages et de précipitations, les PGs les plus solubles formées seront sensibles au lessivage au cours de leur transport. Ainsi, un transport rapide entraîne l'injection d'une grande quantité de gaz source dans la haute troposphère. L'étude du transport dans l'atmosphère est donc un facteur clé influençant la quantité d'espèces sources injectées au sein de la stratosphère. Cette étude peut se faire par la mise en évidence du transport de gaz traces ciblés dans l'atmosphère, les traceurs chimiques.

Ces traceurs peuvent être mesurés à l'aide d'instruments placés, soit sous ballons stratosphériques, soit à bord d'avions de mesure. Le LPC2E possède différents instruments permettant l'étude des traceurs chimiques. Parmi eux, SPIRALE (Spectrométrie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués ; Moreau et al., 2005) et SPIRIT (SPectromètre InfraRouge In situ Toute altitude ; Guimbaud et al., 2011), que nous avons utilisés pour les études liées à cette thèse. SPIRALE est une nacelle sous ballons stratosphériques qui a été embarquée pendant de nombreuses campagnes, telles la campagne de validation du satellite ENVISAT (Cortesi et al., 2007), les campagnes associées aux projets SCOUT-O3 (http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout_o3/), StraPolEté (http://strapolete.cnrs-orleans.fr/) ou encore ENRICHED (http://www.lpc2e.cnrs-orleans.fr/~enriched/). SPIRIT est un instrument embarqué à bord d'avions de mesures scientifiques. Il a effectué son premier vol scientifique dans le Falcon-20 du DLR (Deutschland zentrum für Luft- und Raumfahrt) en Novembre 2011 au-dessus de la Malaisie pour la campagne de mesures liée au projet européen SHIVA (Stratospheric Ozone: Halogen Impacts in a Varying Atmosphere ; http://shiva.iup.uni-heidelberg.de/). L'interprétation des résultats est complétée à l'aide de la mesure d'autres instruments sous ballons ou satellitaires, ou encore de modèles atmosphériques. La description de la totalité des instruments et des modèles utilisés au cours des travaux de cette thèse est donnée dans le **Chapitre 2.**

La description du transport des espèces dans l'atmosphère que nous avons réalisée avec l'utilisation des traceurs chimiques est établie dans le **Chapitre 3**. La transition entre la troposphère et la stratosphère est un élément clé dans l'étude du transport des espèces

chimiques dans l'atmosphère. Par exemple, la position de la tropopause joue un rôle important dans la distribution verticale des gaz traces (Hegglin et al., 2009). A l'aide des traceurs chimiques ($CH_4$, $O_3$, CO), les altitudes de la tropopause selon la latitude ont été établies. Aux latitudes intertropicales, la séparation entre la troposphère et la stratosphère n'est pas une frontière bien délimitée comme pour les autres latitudes mais plutôt une couche de transition située entre deux régimes dynamiques différents, la couche de transition tropicale (Tropical Tropopause Layer : TTL). Le passage privilégié des espèces chimiques dans la stratosphère se fait par la TTL. Un paragraphe sera dédié à l'estimation des limites de la TTL grace à l'étude des traceurs chimiques mesurés par SPIRALE. Comme expliqué précedement, les VSLS ont besoin d'un transport rapide de la couche limite troposphérique à la stratosphère. Ainsi, la suite de ce chapitre mettra en évidence deux types de transport rapide de la troposphère à la haute troposphère/basse stratosphère (UTLS). C'est au niveau de la troposphère équatoriale que règne un transport vertical rapide efficace, la convection. A l'aide de traceurs chimiques mesurés par SPIRIT, le transport rapide de la basse troposphère à la stratosphère au niveau de la Malaisie sera mis en évidence. Puis le transport rapide permettant l'injection des masses d'air de la basse troposphère des moyennes latitudes directement dans UTLS polaire sera étudié à l'aide de la répartition du CO dans l'atmosphère, mesurée par SPIRALE.

Le **Chapitre 4** est une étude de la variabilité d'OCS dans l'atmosphère. OCS est le plus abondant composé soufré gazeux dans l'atmosphère, hors période post-volcanique majeure. Il est principalement émis dans la troposphère par des processus biogéniques liés aux océans. OCS subit dans la stratosphère une photodissociation pour former $SO_2$ et contribue au maintien de la couche d'aérosols sulfatés de la stratosphère. Indirectement, par le biais de la couche d'aérosols, OCS est un précurseur de destruction de la couche d'ozone. Cependant, la contribution d'OCS à cette couche est difficile à déterminer. Cette question constituera l'une des problématiques de cette thèse. Afin d'étudier OCS, sa répartition en fonction de la latitude et de l'altitude, son cycle saisonnier et enfin son impact sur la couche d'aérosols sulfatés seront présentés dans ce chapitre.

Le **Chapitre 5** est une étude aussi complète que possible par modélisation atmosphérique de la réactivité chimique, du transport et de l'impact des VSLS bromées sur la quantité de brome présent dans la stratosphère. La plupart des VSLS bromées sont émises par les océans. Le bromoforme ($CHBr_3$) et le dibromométhane ($CH_2Br_2$) sont les deux plus abondantes VSLS bromées dans l'atmosphère. Le principal chemin d'accés des VSLS émises par les océans vers la TTL est connu pour se situer au niveau de l'Océan Pacifique Ouest (Fueglistaler et al., 2004). Cependant, les recherches doivent encore indiquer sous quelle forme et en quelle quantité ces espèces arrivent dans la stratosphère. L'étude de la transformation chimique des VSLS au cours de leur transport dans la troposphère est nécessaire. Dans cette optique, la chimie de dégradation complète de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ sera étudiée dans une atmosphère stable sèche. Puis, le transport de $CHBr_3$ dans une atmosphère à l'échelle d'un nuage sera présenté. Enfin, ce chapitre apportera certains éléments de réponse sur la contribution des VSLS au brome de la haute troposphère et de la stratosphère.

Pour finir, nous présenterons les conclusions générales des résultats apportés dans cette thèse et discuterons des perspectives qu'elles suggèrent.

# Chapitre 1 L'ozone stratosphérique

# 1. Etat de l'ozone dans l'atmosphère

## 1.1 Généralités

L'ozone, $O_3$, est un gaz oxydant produit à l'état de trace dans l'atmosphère de maniére naturelle. Il fut découvert par C.F Schönbein dans le milieu du 19ème siècle (Schœnbein, 1840). Il faut différencier l'ozone de la basse troposphère de l'ozone de la stratosphère dont la fonction et la concentration sont différentes. On parle de "bon" ozone pour la partie stratosphérique et de "mauvais" ozone pour celui de la troposphère. En effet, l'ozone de la troposphère est un polluant secondaire, produit à la suite de réactions de photo-oxydation de composés organiques volatils en présence d'oxydes d'azote. Son effet néfaste se manifeste par sa toxicité pour les êtres vivants et il fait partie des gaz à effet de serre. L'ozone de la stratosphère agit comme un filtre aux rayons ultraviolet (UV-B et C) venant du soleil pour des longueurs d'onde comprises entre 200-310 nm (Meyer, 1903). L'efficacité de l'absorption de ses rayons dépend de l'épaisseur de la couche d'ozone. La plupart de l'ozone de l'atmosphère (~90%) se trouve dans la stratosphère avec un maximum entre 20 et 30 km (Kerr et al., 1993) plus communément appelée "couche d'ozone". Pour le reste de l'étude, nous nous intéresserons uniquement à l'ozone de la stratosphère.

## 1.2 Evolution de la colonne totale d'ozone

Comme plus de 90% de l'ozone de l'atmosphère se situe dans la stratosphère, l'évolution de la colonne totale sera un bon indicateur de l'abondance de l'espèce dans cette partie de l'atmosphère. La colonne totale est la quantité totale d'ozone contenue dans une colonne d'air entre la surface et le sommet de l'atmosphère. L'unité Dobson (DU) est employée pour son côté pratique. En effet le Dobson (DU) est l'épaisseur en $10^{-2}$ mm de la colonne verticale d'ozone, ramenée aux conditions normales de T =273,15 K & P= 1013,25 hPa. La valeur moyenne de la colonne totale d'ozone est d'environ 300 DU ce qui correspond à une couche composée uniquement d'ozone de 3 mm d'épaisseur au niveau de la surface. La Figure 1-1 nous montre la colonne d'ozone au cours de l'année 2011 selon les latitudes mesurée par l'instrument AIRS sur le satellite AQUA (Divakarla et al., 2008). On remarque qu'il y a une inhomogénéité dans la répartition de l'ozone selon les latitudes et les saisons. La colonne d'ozone est minimale au niveau de l'équateur et du pôle sud en début de printemps et maximale aux moyennes latitudes de l'hémisphère d'été et au pôle nord en début de printemps. Ces observations sont en contradiction avec la théorie sur la production d'ozone stratosphérique. En effet, l'ozone est principalement produit au niveau des régions équatoriales où le rayonnement solaire est le plus puissant (Chapman, 1930 ; Rowland, 1991). Ainsi la répartition de l'ozone dans la stratosphère n'est pas uniquement régie par l'équilibre photochimique de production et de destruction. En fonction du temps de vie photochimique de l'ozone, sa répartition sera plus ou moins dépendante des mouvements dynamiques de l'atmosphère. Pour une altitude supérieure à 40 km, le transport peut être négligé, comparé au temps de vie très court de l'ozone. L'ozone est détruit avant d'être transporté (Delmas et al., 2005). En revanche, dans la basse stratosphère, le temps de vie augmente de quelques jours à quelques mois permettant un transport de l'ozone de son lieu de production vers les plus hautes latitudes. Ainsi, le fait que l'ozone soit maximal au niveau des moyennes et

hautes latitudes est principalement associé au transport méridien dans l'UTLS. La dynamique atmosphérique sera décrite plus en détail dans le Chapitre 3.

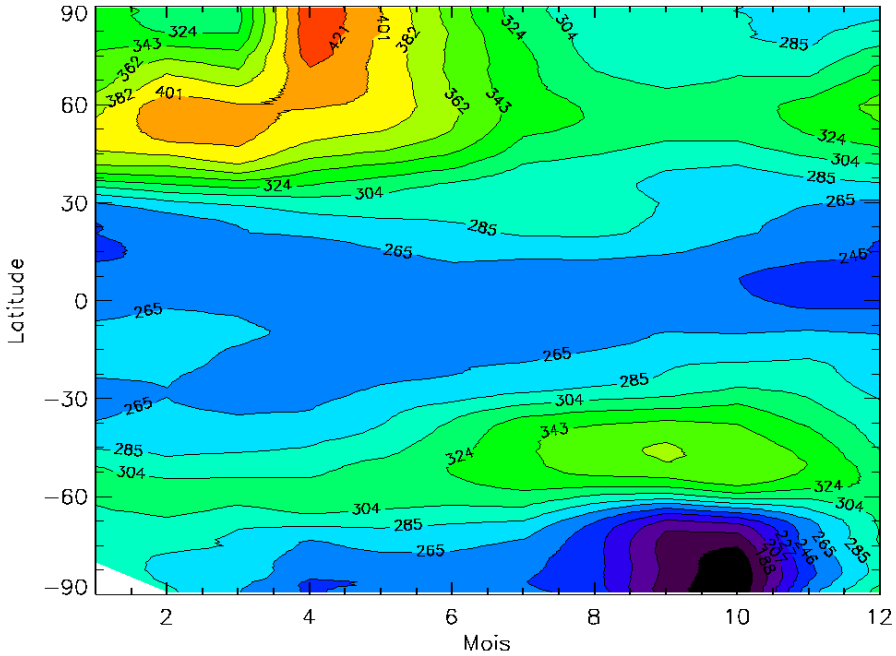


*Figure 1-1: Colonne totale d'ozone en Unité Dobson (DU) pour l'année 2011 mesurée par l'instrument AIRS (Atmospheric InfraRed Sounder) à bord du satellite AQUA pour différentes latitudes (portail giovanni : http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance_id=AIRS_Level3Daily)*

La Figure 1-1 montre aussi les variations annuelles de l'ozone. Cette variation annuelle est quasi inexistante au niveau de la région équatoriale et est plus marquée au niveau des pôles. On observe un minimum d'ozone, beaucoup plus marqué en Antarctique, à la fin de l'hiver polaire et au début printemps polaire. Ce phénomène est plus couramment appelé "trou d'ozone". Le mécanisme de formation de ce trou est décrit dans la section 2.2.1.

## 1.3 Distribution verticale

La Figure 1-2 nous montre la répartition de l'ozone dans la stratosphère entre juin et août, pour trois latitudes différentes (68°N, 43°N et 5°S) mesurée par l'instrument SPIRALE (description dans le Chapitre 2) de notre laboratoire. La concentration en ozone est exprimée en molécules.cm$^{-3}$ (figure de gauche) et en rapport de mélange volumique (parties par million en volume : ppmv ; figure de droite). Pour toutes les latitudes, la concentration en ozone passe d'un minimum à la tropopause (10-15 km) puis augmente pour atteindre un maximum. Le maximum de concentration moléculaire n'apparaît pas à la même altitude selon la latitude. Il est situé entre 25 et 30 km pour la région équatoriale (5°S), entre 20 et 25 km pour les latitudes moyennes (43°N) et enfin entre 18 et 22 km pour les latitudes polaires (68°N). L'intensité du maximum n'est pas la même selon la latitude pour juin : il atteint plus de 5×10$^{12}$ molécules.cm$^{-3}$ pour 5°S et 4,5×10$^{12}$ molécules.cm$^{-3}$ pour 43°N. Ces observations s'expliquent par le fait que la production photochimique de l'ozone se produit principalement en région équatoriale pour une altitude supérieure à 20 km où la photodissociation du

dioxygène est maximale (λ<242 nm, Delmas et al., 2005). Par contre la colonne d'ozone pour ces mesures (entre 14 km et 34 km) est de 206 DU pour 5°S et 264 DU pour 43°N. Ces observations rejoignent celles trouvées pour l'étude de la colonne totale de la section 1.3 précédente. La colonne est plus faible au niveau de la région équatoriale. La chimie de l'ozone est décrite plus en détail dans les sections qui suivent.

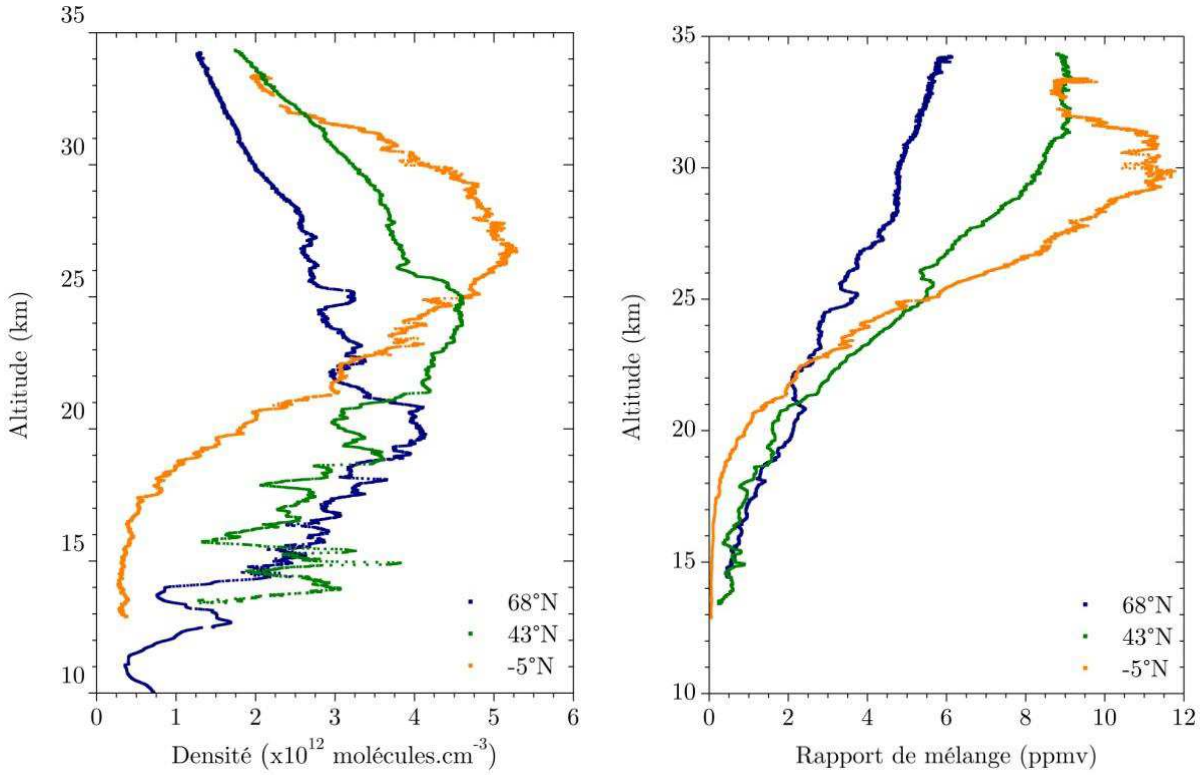


*Figure 1-2 : Profils de l'ozone dans la haute troposphère basse stratosphère mesurés par l'instrument SPIRALE (Moreau et al., 2005) sous ballons stratosphériques pour trois latitudes différentes : Kiruna (68°N ; bleu marine; 07/08/09 ; Krysztofiak et al., 2012a), Gap (43°N; vert; 20/06/2001 ; Jégou et al., 2008) et Teresina (-5° N; orange; 22/06/05 ; Cortesi et al., 2007).*

Enfin, on note que le maximum en rapport de mélange (Figure 1-2 de gauche) se situe à une altitude supérieure à celle du maximum de concentration moléculaire et ce maximum est situé à une altitude plus grande pour les hautes latitudes. L'écart entre l'altitude des maxima s'explique par le fait que la concentration moléculaire dépend de la pression et que celle-ci diminue exponentiellement avec l'altitude.

# 2. Chimie de l'ozone stratosphérique

## 2.1 Chimie en phase gazeuse

### 2.1.1 Le cycle de Chapman

Le cycle de Chapman (Chapman, 1930) décrit les réactions de l'ozone stratosphérique à partir des éléments oxygénés.

La formation de l'ozone se produit principalement au-dessus de 20 km où le rayonnement solaire est le plus important. Pour des longueurs d'ondes inférieures à 242 nm, le dioxygène est photodissocié en deux atomes d'oxygène :

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O \qquad (1\text{-}1)$$

Par une réaction trimoléculaire, le dioxygène et l'oxygène vont se combiner pour former de l'ozone en présence d'une troisième molécule ($N_2$ ou $O_2$) :

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (1\text{-}2)$$

Cette réaction est la seule réaction de production d'ozone dans toute l'atmosphère. L'ozone formé permet la filtration des rayons ultra-violets pour les longueurs d'ondes λ entre 200 et 310 nm. Cette filtration a lieu par photodissociation et forme de nouveau une molécule de dioxygène et un atome d'oxygène :

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O(^1D) \qquad (1\text{-}3)$$

La réaction 1-3 produit un atome d'oxygène à l'état excité ($^1$D) qui retourne instantanément (~$10^{-7}$ s) à l'état fondamental par réaction de collision avec $N_2$ ou $O_2$ (Bates et Dalgarno, 1953):

$$O(^1D) + M \longrightarrow O + M \qquad (1\text{-}4)$$

Pour finir, O et $O_3$ réagissent pour former 2 molécules d'oxygène :

$$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 \qquad (1\text{-}5)$$

La couche d'ozone s'explique ainsi par les variations opposées de l'importance des deux réactions (1-1) et (1-2) avec l'altitude : la vitesse de la réaction (1-1) augmente avec l'atitude à cause du flux de photons croissant, et la vitesse de la réaction (1-2) diminue quand l'altitude augmente car la concentration en $O_2$ diminue. Jusqu'en 1964, le cycle de Chapman était le seul mécanisme connu pour la formation et la destruction de l'ozone dans la stratosphère. La Figure 1-3 montre la différence entre la concentration d'ozone prédite par le cycle de Chapman et la concentration réelle mesurée par sondage de l'atmosphère. On remarque que la concentration d'ozone mesurée est ~2 fois plus faible que celle prédite par le cycle de Chapman. On peut donc conclure qu'il existe d'autres cycles de destruction de l'ozone. Ces cycles mettent en scène d'autres composés de l'atmosphère tels que les radicaux $HO_x$ (OH, $HO_2$), $NO_x$ (NO + $NO_2$), et halogénés (Cl, ClO, Br, BrO) (Seinfeld et Pandis, 2006). Tous ces composés vont décrire dans l'ensemble le même cycle catalytique de destruction de l'ozone :

$$X + O_3 \longrightarrow XO + O_2 \qquad (1\text{-}6)$$

$$XO + O \longrightarrow O_2 + X \qquad (1\text{-}7)$$

X représentant NO, OH, Cl ou Br agit comme catalyseur, avec XO pouvant être $NO_2$, $HO_2$, ClO et BrO. Pour les études qui suivent, seuls les composés halogénés sont étudiés et seuls leurs cycles de destruction de l'ozone seront abordés (dans la section suivante). Le cycle avec les $NO_x$ sera abordé plus en détail dans la section sur la chimie hétérogène non polaire.

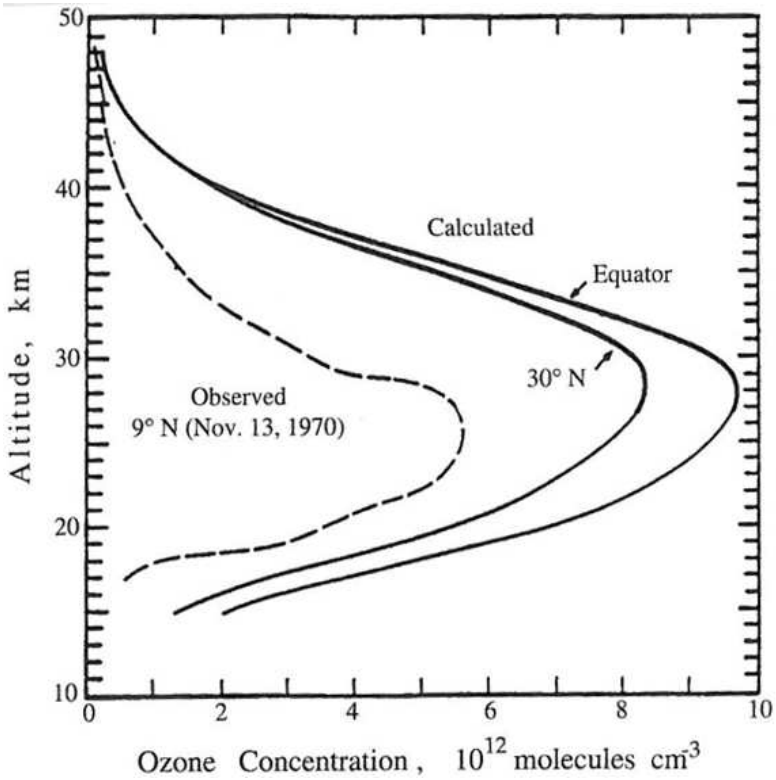


*Figure 1-3 : Comparaison des concentrations de l'ozone stratosphérique en fonction de l'altitude, prédite par le cycle de Chapman (courbe pleine) et mesurée au-dessus de Panama (9°N) en novembre 1970 (courbe en tirets) (extrait de Seinfeld & Pandis, 2006).*

### 2.1.2 Cycles catalytiques halogénés de destruction de l'ozone

Le chlore est une espèce très réactive vis-à-vis de l'ozone et forme des cycles de destruction efficaces. L'ensemble des cycles est résumé dans la Figure 1-4.

Chaque cycle prend plus ou moins d'importance vis-à-vis des autres selon l'altitude. Tous débutent avec la destruction de l'ozone par réaction avec Cl pour former ClO :

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (1\text{-}8)$$

Chaque cycle diffère par la manière dont il renouvelle Cl. Pour une altitude supérieure à 20 km, la formation de l'oxygène atomique provenant de $O_2$ est la plus importante ; ainsi cette espèce prédomine et ClO réagit principalement avec O pour régénérer Cl:

$$ClO + O \longrightarrow O_2 + Cl \qquad (1\text{-}9)$$

Un autre cycle intervient à cette altitude, le cycle $ClO/NO_x$. ClO réagit avec NO pour former Cl et $NO_2$ puis $NO_2$ subit une photodissociation pour reformer NO et O. Mais la formation de O par cette réaction de photodissociation entraîne la production d'ozone d'après le cycle de Chapman. Ce cycle est donc considéré comme un cycle nul pour la destruction d'ozone. Enfin, pour des altitudes inférieures à 20 km, l'oxygène atomique est en moins grande quantité. ClO va donc réagir de manière préférentielle avec $HO_2$ ou BrO.

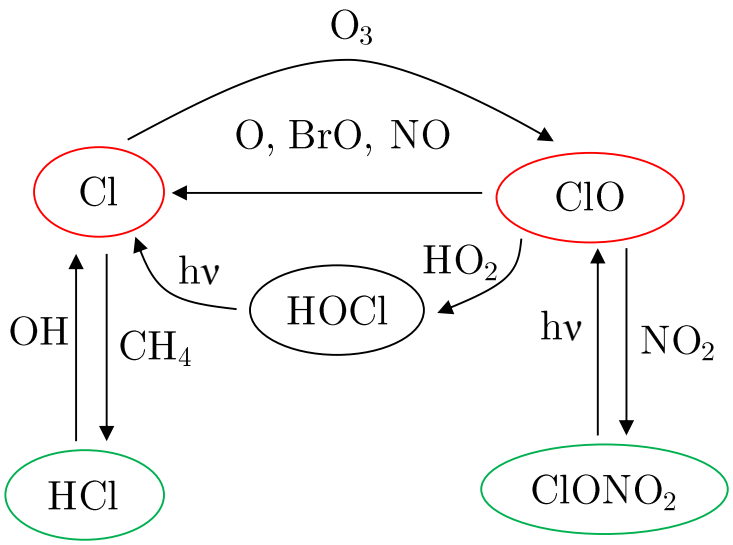


*Figure 1-4 : Résumé des cycles de destruction de l'ozone par le chlore. Les réservoirs sont indiqués en vert et les espèces réactives en rouge.*

La clôture des cycles se produit par la formation de réservoirs. Les deux principaux réservoirs de chlore dans la stratosphère sont HCl et $ClONO_2$. Ils se forment par la réaction de Cl avec $CH_4$ et ClO avec $NO_2$. HCl est détruit principalement par réaction avec OH. Il possède un temps de vie de ~2 jours dans la moyenne stratosphère jusqu'à quelques semaines dans la basse stratosphère où OH est présent en moins grande quantité (Seinfeld et Pandis, 2006). La destruction de $ClONO_2$ pour redonner ClO se fait principalement par photodissociation. Entre 15 et 30 km, $ClONO_2$ possède un temps de vie de ~5h (Seinfeld and Pandis, 2006).

Le chlore dans la stratosphère a un rapport de mélange volumique total de ~3400 pptv (partie par trillion) selon Montzka et Reimann (WMO 2011). Le brome total est présent dans la stratosphère à hauteur de 15,7±0,2 ppt (Montzka et Reimann, dans WMO 2011). Ainsi le brome est ~200 fois moins abondant que le chlore dans la stratosphère. Pourtant les cycles de destruction de l'ozone mettant en jeu le brome sont tout aussi importants, voire plus importants que ceux mettant en jeu le chlore car les réactions de terminaison de chaîne sont moins efficaces, comme expliqué ci-après.

Les cycles de destruction de l'ozone par le brome sont résumés dans la Figure 1-5. De la même manière qu'avec le chlore, la réaction initiale se produit entre Br et $O_3$ :

$$Br + O_3 \longrightarrow BrO + O_2 \qquad (1\text{-}10)$$

Br est régénéré par réaction entre BrO et O pour une altitude supérieure à 20 km :

$$BrO + O \longrightarrow O_2 + Br \qquad (1\text{-}11)$$

Et pour des altitudes inférieures à 20 km, BrO réagit avec ClO et $HO_2$.

Alors que Cl forme un réservoir stable, HCl, par réaction avec $CH_4$, la réaction analogue avec Br est endothermique et très lente. Elle possède une constante de vitesse à 260 K de $4\times10^{-26}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$, alors que la constante de la réaction avec le chlore est de $7{,}3\times10^{-12}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (Sanders et al., 2011). De plus $BrONO_2$ est beaucoup moins stable que $ClONO_2$ et subit rapidement une photodissociation. Les temps de vie de $BrONO_2$ et de $ClONO_2$ sont respectivement de 5 minutes (Burkholder et al., 1995) et de 5 heures (Seinfeld

et Pandis, 2006). Tous ces facteurs rendent le brome environ 50-60 fois plus efficace dans la destruction de l'ozone, comparé au chlore.

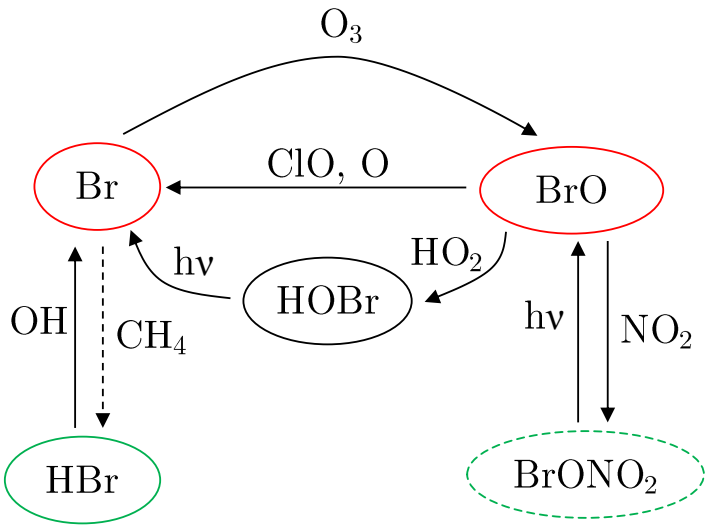


*Figure 1-5 : Résumé des cycles de destruction de l'ozone par le brome. Les réservoirs sont indiqués en vert et les espèces réactives en rouge. La flèche en pointillés signifie que la réaction est lente et le cercle en pointillés signifie que le réservoir n'est pas stable.*

## 2.2 Chimie hétérogène

### 2.2.1 Chimie polaire de destruction de l'ozone

La chimie en phase gazeuse de l'ozone ne permet pas d'expliquer la destruction massive d'ozone qui se produit au printemps polaire au niveau des pôles comme illustrée par les sondages d'ozone au niveau du pôle Sud sur la Figure 1-6. Ce phénomène fut pour la première fois découvert en 1985 par Farman et al. (1985).

Le mécanisme du trou d'ozone se décrit en 2 phases : la phase de production de chlore réactif pendant l'hiver polaire et la phase de destruction massive d'ozone à l'arrivée du soleil au printemps polaire.

Pendant l'hiver polaire, les forts gradients de température permettent la formation d'un jet polaire isolant les masses d'air de la stratosphère au niveau des pôles par un tourbillon appelé vortex polaire. Les températures au centre du vortex deviennent alors de plus en plus basses, atteignant jusqu'à 183 K pour des altitudes entre 15 et 20 km (Seinfeld et Pandis, 2006). Bien que la concentration en vapeur d'eau dans la stratosphère polaire soit très faible, les conditions de températures extrêmes permettent la formation de nuages stratosphériques polaires (PSCs) composés de glace où se co-condensent d'autres espèces telles que $HNO_3$ et/ou $H_2SO_4$ (Toon et al., 1986). La formation des PSCs est un processus complexe (Hoyle et al 2013) qui requiert une température inférieure à 200 K. Ainsi la formation des PSCs, comparée à l'Antarctique, n'est pas systématique en Arctique et entraînera une destruction d'ozone moins importante.

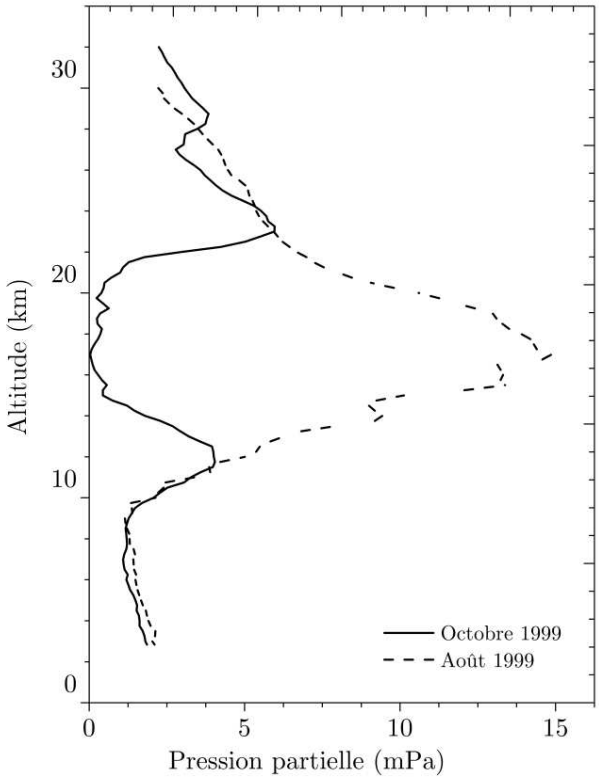


*Figure 1-6 : Pression partielle mesurée par sondage au-dessus du pôle Sud pour les mois d'octobre et août de l'année 1999 (station NDACC South Pole, http://www.ndsc.ncep.noaa.gov)*

Comme expliqué dans la section précédente, les réservoirs de chlore, HCl et $ClONO_2$, sont des espèces relativement stables. Or la présence des PSCs permet la conversion de ces réservoirs stables de chlore en espèces réactives : c'est l'activation du chlore. La première étape consiste en l'adsorption de HCl gazeux par les PSCs puis en la réaction hétérogène de $ClONO_2$ avec les particules de HCl(s) pour la formation de $Cl_2$:

$$HCl(s)+ClONO_2 \longrightarrow Cl_2+HNO_3(s) \qquad (1\text{-}12)$$

Cette réaction agit aussi comme un stockage de $NO_2$. En effet, l'acide nitrique formé est stocké dans les particules de glace. Il y a dénitrification de l'atmosphère. $ClONO_2$ réagit aussi directement avec les particules de glace mais de manière plus lente pour former HOCl qui réagit avec les particules de HCl(s) (Abbatt et Molina, 1992):

$$H_2O(s)+ClONO_2 \longrightarrow HOCl+HNO_3(s) \qquad (1\text{-}13)$$
$$HOCl+HCl(s) \longrightarrow Cl_2+H_2O \qquad (1\text{-}14)$$

Au printemps polaire, à l'arrivée du soleil, il y a photodissociation de $Cl_2$ et HOCl produisant ainsi du chlore :

$$Cl_2+h\nu \longrightarrow 2Cl \qquad (1\text{-}15)$$
$$HOCl+h\nu \longrightarrow Cl+OH \qquad (1\text{-}16)$$

Le chlore va réagir avec l'ozone et produire les cycles de destruction catalytiques décrits précédemment. Cette destruction est d'autant plus efficace que l'atmosphère au niveau du vortex a subi une dénoxification et une dénitrification, due à la réaction de $ClONO_2$ et $N_2O_5$

(réservoirs de $NO_x$) avec HCl(s) et $H_2O$(s), et donc de la réaction permettant la formation des réservoirs de chlore. Il va donc y avoir une accumulation de ClO. Contrairement aux cycles décrits précédemment, les cycles mettant en jeu $ClO_x$ et $BrO_x$ vont prendre plus d'importance, conduisant à une destruction massive d'ozone :

$$Br+O_3 \longrightarrow BrO+O_2 \quad (1\text{-}17)$$
$$Cl+O_3 \longrightarrow ClO+O_2 \quad (1\text{-}18)$$

Puis

$$BrO+ClO \longrightarrow BrCl+O_2 \quad (1\text{-}19)$$
$$BrCl+h\nu \longrightarrow Br+Cl \quad (1\text{-}20)$$

Ou

$$BrO+ClO \longrightarrow ClOO+Br \quad (1\text{-}21)$$
$$ClOO+M \longrightarrow Cl+O_2+M \quad (1\text{-}22)$$

L'abondance de ClO va même permettre une réaction entre ClO et ClO afin de régénérer Cl :

$$ClO+ClO+M \longrightarrow Cl_2O_2+M \quad (1\text{-}23)$$
$$Cl_2O_2+h\nu \longrightarrow 2Cl+O_2 \quad (1\text{-}24)$$

### 2.2.2 Chimie hétérogène non polaire

Les recherches ont montré que la destruction d'ozone ne se produit pas exclusivement au niveau des pôles au printemps polaire. En effet, il existe une destruction d'ozone par chimie hétérogène à toutes les latitudes et les saisons. Ces réactions en phase hétérogène se produisent à la surface de la couche d'aérosols sulfatés de la stratosphère (Brasseur et al., 1990).

C'est après un sondage sous ballon stratosphérique, que Junge et Manson (1961) mettent en évidence une couche d'aérosols au-dessus de la tropopause. Cette couche prendra le nom de couche de Junge. Elle possède une épaisseur de 5 à 10 km et est centrée autour de 20 km. Elle est composée de petites gouttelettes d'acide sulfurique et d'eau de rapport de mélange massique supérieur à 50% (Carslaw et Kärcher, SPARC 2006). Cette couche est alimentée en soufre, soit par l'oxydation d'OCS en $SO_2$ puis en $H_2SO_4$, soit par l'injection de $SO_2$ naturel ou anthropique dans la stratosphère. Une très grande quantité de dioxyde de soufre et d'aérosols est injectée directement dans la stratosphère pendant les éruptions volcaniques majeures telles que l'éruption du mont Pinatubo en 1991 (DeFoor et al. 1992), augmentant significativement l'épaisseur de la couche de Junge. Les incertitudes liées à la contribution de chaque espèce aux aérosols sulfatés sont exposées dans la section 4.2 de ce chapitre et dans le Chapitre 4.

Les aérosols agissent comme catalyseur de réactions qui, en phase gazeuse, seraient trop lentes. Les réactions hétérogènes mises en jeu sont similaires à celles se produisant sur les PSCs.

L'un des cycles de destruction de l'ozone par les NOx aboutit à la production de $NO_3$. Pendant la journée, $NO_3$ est très vite photodissocié pour donner NO:

$$NO+O_3 \longrightarrow NO_2+O_2 \quad (1\text{-}25)$$
$$NO_2+O_3 \longrightarrow NO_3+O_2 \quad (1\text{-}26)$$

$$NO_3 + h\nu \longrightarrow NO + O_3 \qquad (1\text{-}27)$$

Pendant la nuit, $NO_3$ réagit avec $NO_2$ pour former $N_2O_5$. Mais la photodissociation de $N_2O_5$ se produit pour des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. Ainsi son temps de vie est de quelques heures à 40 km et de plusieurs jours en dessous de 30 km (Seinfeld et pandis, 2006). $N_2O_5$ va donc subir pour des altitudes inférieures à 30 km une réaction hétérogène avec les particules d'eau liquides pour former deux molécules d'acide nitrique adsorbées sur les aérosols :

$$N_2O_5 + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(l) \qquad (1\text{-}28)$$

Le stockage des $NO_x$ sous forme de $HNO_3$ va dénitrifier l'atmosphère, ayant pour conséquence de rendre plus efficace les cycles de destruction catalytiques du chlore et du brome. En effet, la terminaison de ses cycles s'effectue par réaction entre ClO ou BrO et $NO_2$.

## 3. Tendance de l'ozone stratosphérique

La Figure 1-7 représente la déviation en % de la colonne totale d'ozone pour plusieurs domaines de latitudes : 90°S – 90°N, 35°N – 60°N, 35°S – 60°S et 25°S – 25°N. Elle représente la moyenne pondérée annuelle sur toute l'aire de latitude considérée, avec une déviation calculée par rapport à la valeur moyenne de la colonne d'ozone entre 1964 et 1980 (WMO 2011, Douglas et Fioletov, 2011).

Les années entre 1984 et 2000 sont marquées par une diminution d'ozone très nette. Les années entre 2000 et 2010 sont moins marquées par une diminution d'ozone. L'ozone au niveau global (90°S – 90°N) montre une tendance stable quasi constante pour cette décennie. De nombreux auteurs montrent même une tendance positive depuis la deuxième partie des années 90. Yang et al. (2009) trouvent une tendance positive de 1.2±0.8%/décennie pour la période entre 1996 – 2007 entre 50°N et 50°S.

L'étude de la déviation de l'ozone doit se faire en tenant compte de nombreux facteurs, tels que les effets de la QBO, de l'intensité solaire ou des périodes d'éruptions volcaniques (voir section 2.2.2) annotées sur la figure par des lignes pointillées orange. Il y a eu deux éruptions majeures au cours des 30 dernières années : El Chichón en 1982 et le mont Pinatubo en 1991. Les années qui suivent ces 2 éruptions sont marquées par une diminution massive d'ozone, due à l'injection massive d'aérosols sulfatés et de $SO_2$ directement dans la stratosphère.

La variation au cours des années n'est pas la même selon la latitude. La région équatoriale est la moins touchée par la diminution d'ozone observée depuis les années 80. Seules les variations dues aux éruptions volcaniques majeures sont perçues dans la déviation. La déviation d'ozone est plus importante au niveau de l'hémisphère sud qui s'explique par l'observation d'une destruction plus importante d'ozone au printemps polaire au niveau du pôle sud par rapport au nord (section 2.2.1).

La diminution massive d'ozone à partir des années 80 coïncide directement avec l'augmentation des composés destructeurs d'ozone émis de manière anthropique. La section qui suit décrit ces différents composés, leur source dans l'atmosphère et leur tendance au cours du temps.

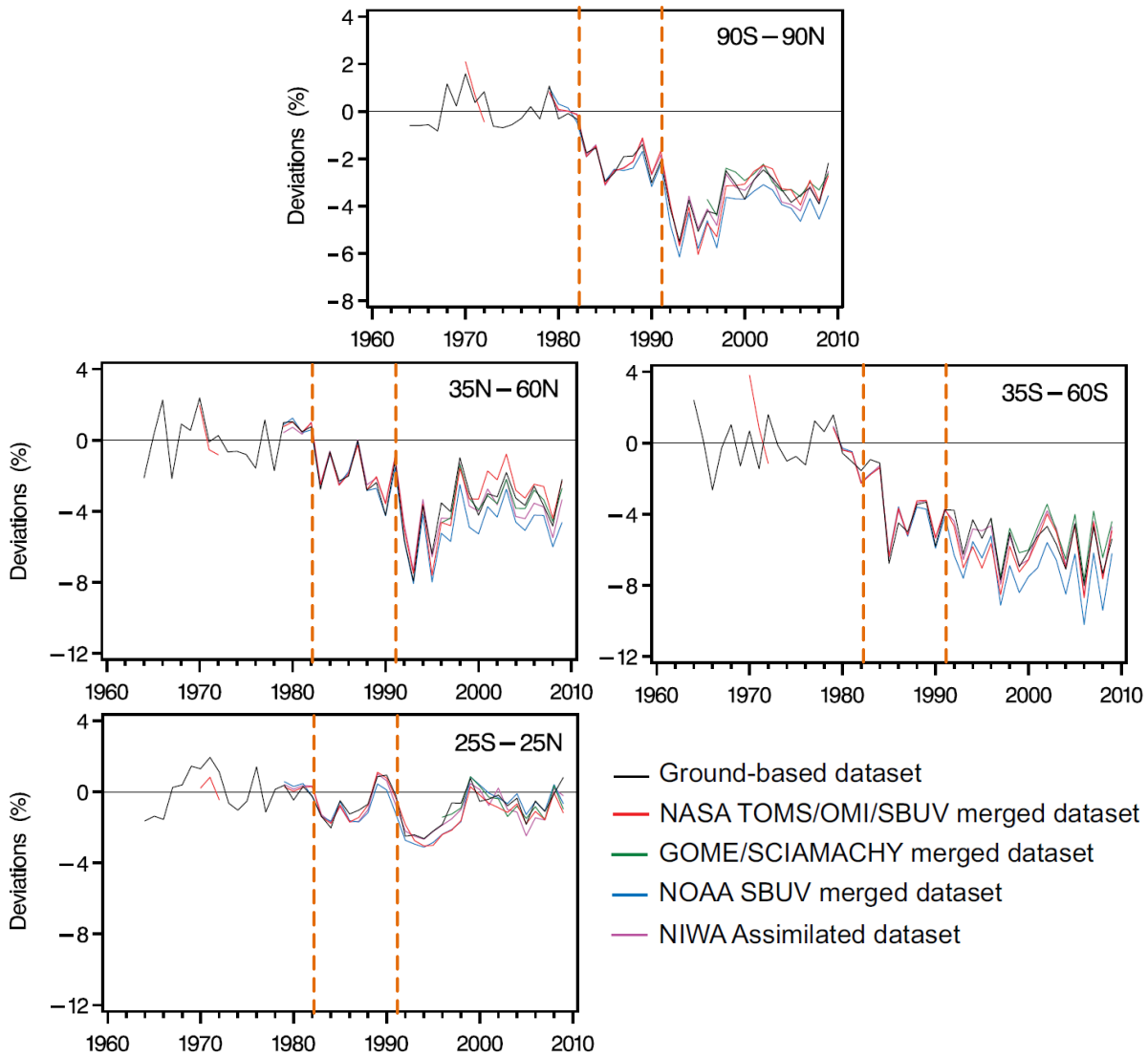


*Figure 1-7 : Déviation en % de la moyenne annuelle pondérée de la colonne d'ozone totale par rapport à la moyenne de 1964 à 1980 pour différentes bandes de latitudes (90°S-90°N, 35°N-60°N, 35°S-60°S, 25°S-25°N) estimée à partir de plusieurs types de données : mesures de surface (noir), instruments satellites TOMS/OMI/SBUV(/2) de la NASA (rouge), données assimilées du National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA) (violet), instrument SBUV(/2) sur la satellite NOAA-16 (bleu) et par GOME sur ERS-2 puis SCHIAMACHY (vert). Les lignes orange en pointillés ont été ajoutées afin de représenter les deux éruptions volcaniques majeures d'El Chichón en 1982 et du Mont Pinatubo en 1991 (source : WMO 2011, Douglas et Fioletov, 2011).*

# 4. Les différents destructeurs d'ozone

## 4.1 Gaz halogénés

### 4.1.1 Halogénés à long temps de vie

L'émission d'espèces destructrices d'ozone (ODS : ozone depleting substances) halogénées a largement augmenté au milieu et à la fin du 20ème siècle atteignant un pic à la

fin des années 80. Les ODS contenant seulement du carbone, du chlore et du fluor sont appelées CFCs (chloro-fluoro-carbons) et celles incluant en plus du brome sont appelées Halons. La plupart des ODS sont émises par les procédés industriels ou directement par l'utilisation de certains produits. Elles sont, par exemple, utilisées dans les systèmes de réfrigération, air conditionné, produits ignifugeants...

La plupart des gaz chlorés sont émis de façon anthropique, mis à part le chlorure de méthyle. En revanche, plus de la moitié du brome de l'atmosphère est émis de manière naturelle avec 28% concernant les VSLS. La Figure 1-8 résume la contribution de chaque espèce au chlore et au brome de l'atmosphère.

Le problème est que la plupart de ces espèces ont un temps de vie relativement long, leur permettant d'atteindre la stratosphère sans être dégradé dans la troposphère. Les temps de vie du CFC-11 ($CCl_3F$) et du CFC-12 ($CCl_2F_2$) sont respectivement de 51 ans (Laube et al., 2013) et de 100 ans, et ceux de l'Halon-1301 ($CBrF_3$) et de l'Halon-1211 ($CBrClF_2$) sont respectivement de 65 ans et de 16 ans (Montzka et Reimann, WMO 2011). Les espèces émises de façon naturelle possèdent un temps de vie moins long, 1 an pour le chlorure de méthyle et 10 mois pour le bromure de méthyle.

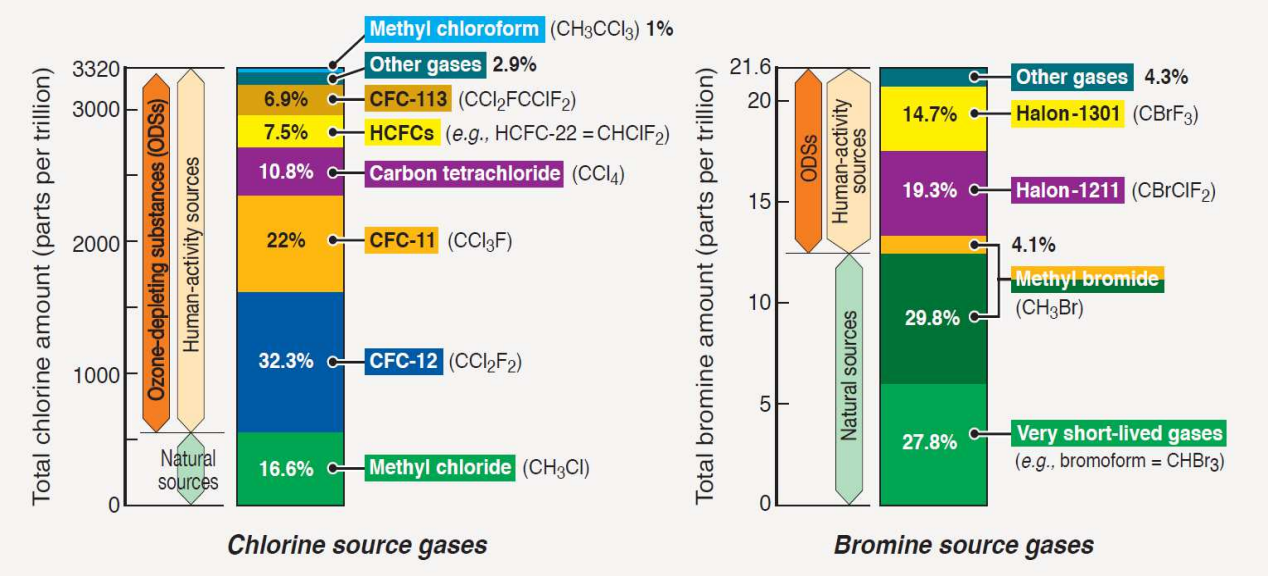


*Figure 1-8 : chlore et brome provenant de sources naturelles et anthropiques référencés pour l'année 2008 (Montzka et Reimann, WMO 2011)*

Les gaz halogénés émis par l'homme sont contrôlés par le protocole de Montréal (1987).

La concentration totale du chlore provenant des espèces à long temps de vie continue de diminuer pour les mesures entre 2005 et 2008. Elle atteint ~3,4 ppbv (partie par milliard en rapport de mélange volumique) en 2008, ce qui correspond à une diminution de 14 pptv Cl/an par rapport à 2007 (Montzka et Reimann, WMO 2011).

La concentration totale de brome dans la troposphère provenant des ODS en 2008 est de 15,7±0,2 pptv c'est-à-dire 1 pptv en dessous de la concentration observée en 1998. Les espèces bromées n'ont pas encore atteint leur pic de concentration ou leur concentration

commence doucement à décroître. C'est le cas par exemple de l'Halon-1301 dont la concentration continue d'augmenter, mais à un rythme plus lent depuis 2005, ou de l'Halon-2402 ($C_2Br_2F_4$) dont la concentration a décru de 0,01 pptv/an entre 2007 et 2008. Seule la concentration de $CH_3Br$ émis de manière anthropique continue de décroître depuis 1996 -1998 (pic de concentration) avec -1,9 ppt depuis 15 ans (Montzka et Reimann, WMO 2011).

### 4.1.2 Problématique des espèces à court temps de vie (VSLS)

Les VSLS sont définies comme des gaz traces ayant un temps de vie comparable ou plus court à l'échelle temporelle du transport dans la troposphère et ayant une abondance troposphérique non uniform. En pratique, elles possèdent un temps de vie inférieur à 6 mois (Ko et Poulet, WMO 2003). Ainsi, la quantité de VSLS atteignant la stratosphère dépend de la localisation de leur émission, des processus de transport et de leur chimie de dégradation. Pour la suite, seules les VSLS bromées seront étudiées.

Une question clé depuis le début de la décennie concerne la contribution des VSLS bromées au brome de la stratosphère. La Figure 1-9 montre le brome inorganique total $Br_y$ (Br, BrO, HBr, $BrONO_2$, $Br_2$ et HOBr) mesuré dans la stratosphère, comparé à la contribution de $CH_3Br$ et des halons à $Br_y$ (courbe violette). Ces espèces ont un temps de vie long leur permettant d'atteindre la stratosphère sans aucune dégradation. Jusqu'à la fin des années 90, seul $CH_3Br$ et les halons étaient considérés comme contribuant au brome de la stratosphère.

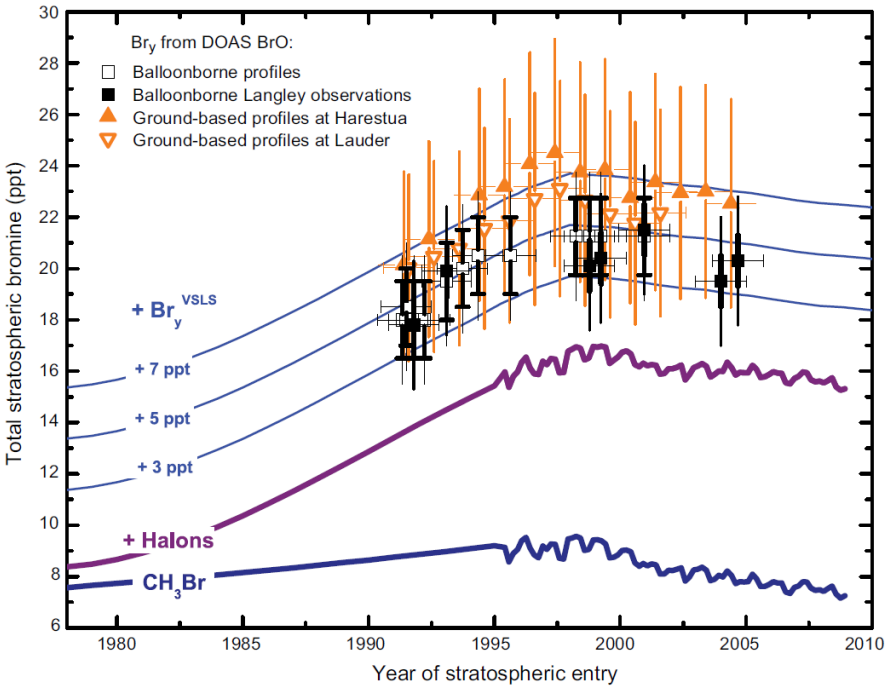


*Figure 1-9 : Rapport de mélange du brome total inorganique Bry (en pptv) dérivant d'observations par mesures ballons (carré noir ; Dorf et al., 2006) et à partir du sol au-dessus de Harestua (60°N) et Lauder (45°S)(triangle orange ; Hendrick et al., 2008). Le $Br_y$ de la stratosphère est comparé aux mesures troposphériques de $CH_3Br$ (ligne bleu en gras) et de $CH_3Br$ + des Halons (ligne violette en gras) (Butler et al., 1999 ; Fraser et al., 1999). (source : Montzka et Reimann, WMO 2011).*

Mais les mesures comparatives de la Figure 1-9 nous montrent le contraire. En effet, si uniquement $CH_3Br$ et les halons contribuaient au brome total, sa concentration devrait atteindre les 16 pptv en 2005. Or, les mesures nous montrent que la concentration de $Br_{total}$ varie entre 17 et 26 pptv. Ainsi, il existe une source additionnelle de brome dans la stratosphère (Schauffler et al., 1998; Wamsley et al., 1998; Pfeilsticker et al., 2000). Ces résultats suggèrent un impact des VSLS bromées à hauteur de 3 à 8 pptv, soit environ 5 pptv, sur le brome de la stratosphère (Montzka et Reimann, WMO 2011). Ces espèces ne possèdent pas un temps de vie suffisamment long pour atteindre directement la stratosphère. Seul le phénomène de convection profonde (voir Chapitre 3, section 3.2 pour plus de précisions) au niveau de la région équatoriale peut permettre le transport des VSLS bromées de la basse troposphère où elles sont émise jusqu'à la tropopause. Le Chapitre 5 décrit plus précisément la chimie des VSLS bromées pendant leur transport. Ce chapitre essaiera de répondre à la question de l'impact des VSLS sur le contenu en brome de la stratosphère.

## 4.2 OCS, $SO_2$ et les aérosols sulfatés

Une description plus détaillée des sources et de la répartition de l'oxysulfure de carbone ou sulfure de carbonyle (OCS) dans l'atmosphère est donnée dans le Chapitre 4. Dans cette section, nous nous contenterons de décrire $SO_2$ et d'exposer les problématiques actuelles liées à la quantité de soufre dans la stratosphère.

$SO_2$ est émis de manière anthropique, principalement à cause de la combustion des combustibles fossiles tels que le charbon ou la métallurgie. Les activités anthropiques émettaient dans les années 80 environ 75 Tg S/an (Stern, 2005). Suite à des législations, ses émissions se sont réduites à 55-62 Tg S/an dont ~17 Tg S/an proviennent de la Chine en 2000 (Stern, 2005 ; Klimont et al., 2009). $SO_2$ est aussi émis de manière naturelle, soit directement par les éruptions volcaniques, soit indirectement après oxydation de substances émises par les océans (OCS, sulfure de diméthyle (DMS) et $H_2S$). 17 à 41 Tg S/an proviennent de l'émission de $SO_2$ par voie naturelle (Seinfeld et Pandis, 2006). Le temps de vie de $SO_2$ varie de quelques heures (~15h) à 3 jours dépendant directement de la saison (Hains, 2007 ; Lee et al., 2011). La concentration de $SO_2$ décroit très rapidement, atteignant seulement quelques pptv dans la troposphère libre (Notholt et Bingemer, 2006). Par conséquent, $SO_2$ répond à la même problématique exposée précédemment pour les VSLS bromées.

Ainsi, la contribution relative des précurseurs d'aérosols sulfatés est difficile à quantifier à cause du temps de vie court et variable de $SO_2$ et de la quantité de soufre stratosphérique en période non volcanique difficilement chiffrable. Un élément de réponse à cette problématique est décrit dans le Chapitre 4 avec la question de la contribution d'OCS au soufre de la stratosphère.

# Chapitre 2 Instrumentations et modèles utilisés

L'objectif de cette thèse est de comprendre les processus de transport de la basse troposphère à la stratosphère, les processus chimiques au cours du transport et l'impact sur l'ozone stratosphérique de certains gaz traces atmosphériques. Ces études sont basées sur l'interprétation de données provenant d'instruments de mesures sous ballon ou aéroportés, couplés à des mesures par satellites accompagnées de l'utilisation de modèles numériques.

Les mesures utilisées, *in situ* ou par satellites, reposent toutes sur le même principe : la capacité des molécules à absorber le rayonnement électromagnétique. SPIRALE, SPIRIT, SWIR et STF du LPMAA ou encore IASI-MetOp et ACE-FTS fonctionnent selon ce principe, mais en détectant dans un domaine de longueur d'onde différent et avec des sources de rayonnement différentes (embarquées, rayonnement solaire, nadir, infrarouge terrestre). Les mesures de CO, $O_3$, $CH_4$ et OCS seront utilisées dans les chapitres qui suivent.

Les mesures par instrument doivent être complétées par l'utilisation de différents modèles choisis selon leur capacité. Ainsi, l'origine et le suivi des masses d'air dans l'atmosphère se feront, soit par l'utilisation d'un modèle d'advection, MIMOSA, soit par une approche Lagrangienne avec l'utilisation de modèles de trajectoires du type FLEXTRA, que nous présenterons ci-après. La quantification de la pollution selon la région d'origine sera réalisée à l'aide d'un modèle global de chimie/transport, REPROBUS. Enfin, l'étude de la chimie des polluants se fera à l'aide d'un modèle régional de chimie/transport, CCATT-BRAMS.

# 1. La spectrométrie d'absorption

Dans cette partie nous ferons un résumé du principe de spectrométrie d'absorption optique utilisé par les instruments SPIRIT et SPIRALE. En effet, les données de ces deux intruments furent traitées au cours de cette thèse. Par contre, des données préalablement traitées seront utilisées pour les autres instruments (SWIR, STF du LPMAA, IASI-MetOp, ACE-FTS) et donc seule une description succincte en sera faite.

## 1.1 Loi de Beer-Lambert

SPIRALE et SPIRIT sont des instruments utilisant le principe de l'absorption des molécules de l'atmosphère dans l'infrarouge pour en mesurer leurs concentrations. Ils utilisent pour cela des faisceaux lasers quasi monochromatiques balayant une région spectrale très petite, appelée micro-fenêtre, contenant une raie d'absorption ro-vibrationnelle de la molécule d'intérêt. Selon la loi de Beer-Lambert, l'intensité lumineuse du rayonnement laser, I, transmise à travers une cellule contenant un gaz, à une fréquence $\nu$ (avec $\nu=c.\tilde{\nu}$ et $\tilde{\nu}$ le nombre d'onde de la raie), est fonction de l'intensité du laser $I_0$, de la section efficace d'absorption du gaz $\sigma$, de la longueur de la cellule $l$ représentant la longueur d'interaction entre le rayonnement, et de la concentration du gaz c :

$$I=I_0.exp(-\sigma(\nu).c.l) \qquad (2\text{-}1)$$

Ainsi, on peut déduire de cette loi la transmission ou transmittance, T, et l'absorbance (en base e) ou épaisseur optique, A, par les formules ci-dessous :

$$T=\frac{I}{I_0} \qquad (2\text{-}2)$$

$$A=-ln(T)=\sigma(\nu).l.c \qquad (2\text{-}3)$$

ainsi que l'absorption Abs qui est reliée à la transmission, T, par la formule :

$$Abs=1-T=1-\frac{I}{I_0}=(I_0-I)/I_0=1-exp(-\sigma(\nu).l.c) \qquad (2\text{-}4)$$

Lorsque T est forte alors Abs est faible, ce qui est le cas lorsque $\sigma$, $l$, ou c est faible. Alors $exp(-\sigma.l.c)\approx 1-\sigma.l.c$ et on peut assimiler l'absorbance à l'absorption :

$$Abs \approx A=\sigma.l.c \;\Rightarrow\; c \approx Abs/\sigma.l \qquad (2\text{-}5)$$

Dans le cas de la détection de gaz traces, nous voulons être capable de détecter une concentration très faible. Les conditions les plus favorables sont pour une absorption très petite, un chemin optique grand et une section efficace grande. L'utilisation de lasers permet une source de lumière très puissante et stable et donc une limite de détection basse. En effet, pour distinguer le signal ($I_0$-I), il faut que le bruit $\delta I_0$ associé à l'intensité $I_0$ soit faible devant ($I_0$-I).

## 1.2 Largeur et profil de raie

Le signal d'absorption lié à une raie ro-vibrationnelle est défini par la transition entre deux niveaux d'énergie après absorption de photons. Mais la variation d'énergie entre 2 états quantiques n'est jamais parfaitement définie pour des raisons indiquées ci-après. On a donc

une incertitude sur l'énergie de transition et donc sur le nombre d'onde de la raie $\tilde{\nu}_0$, appelée $\pm\delta\tilde{\nu}$.

La raie n'est donc pas indéfiniment étroite mais possède une largeur, elle est définie en décomposant la section efficace $\sigma(\tilde{\nu})$ en:

$$\sigma = S.g(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0) \qquad (2\text{-}6)$$

Avec S l'intensité de raie (en cm.molécule $^{-1}$) et $g(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)$ le profil de raie normalisé (en cm), tels que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)\, d\tilde{\nu} = 1. \qquad (2\text{-}7)$$

Ainsi, le coefficient d'absorption intégré S d'une raie est l'intégrale de la section efficace d'absorption $\sigma(\tilde{\nu})$ sur le profil de la raie :

$$\int \sigma(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} = \int S.\, g\left(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0\right) d\tilde{\nu} = S \qquad (2\text{-}8)$$

De plus, S est fonction de la température, et est défini par la relation suivante :

$$S(T) = S\left(T_{ref}\right).\frac{Q_{T_{ref}}}{Q_T}.\left\{exp\left[\frac{-E''}{k}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right]\right\} \qquad (2\text{-}9)$$

Avec $S\left(T_{ref}\right)$ l'intensité de raie à $T_{ref}$ (296 K dans la base de donnée HITRAN), $Q_{T_{ref}}$ et $Q_T$ les fonctions de partition statistiques moléculaires, $E''$ l'énergie du niveau inférieur de la transition ro-vibrationnelle et k la constante de Boltzmann. Afin de traiter les données, il faut pouvoir représenter parfaitement le profil des raies avec leurs élargissements (largeur de la raie) par des fonctions mathématiques. Or, on distingue plusieurs types d'élargissements possibles.

### 1.2.1 Elargissement naturel

Il est dû à la relation de Heisenberg reliant l'incertitude sur l'énergie $\delta E$ à la durée de vie $\delta t$ de la molécule dans l'état excité :

$$\delta E.\delta t \leq \hbar \;\; or \;\; E = h.c.\tilde{\nu} \;\; d'où \;\; \delta E = h.c.\delta\tilde{\nu} \qquad (2\text{-}10)$$

On peut donc déduire l'élargissement naturel de la raie :

$$\delta\tilde{\nu} \sim \frac{1}{2\pi.c.\delta t} \qquad (2\text{-}11)$$

Ainsi plus la durée de vie de l'état excité est grande, mieux est définie le nombre d'onde lié à l'énergie. Or, on sait que la durée de vie est inversement proportionnelle au nombre d'onde à la puissance 3. Ainsi, les transitions avec des nombres d'ondes faibles auront des largeurs de raie dues à l'élargissement naturel faibles. Par exemple, un état de vibration excité (moyen infrarouge) correspond à une durée de vie de l'ordre du $10^{-2}$ s soit environ une largeur de raie de $10^{-10}$ cm$^{-1}$. Cet élargissement est donc négligeable devant les autres discutés ci-après.

### 1.2.2 Elargissement dû aux collisions

Lorsque des collisions ont lieu entre molécules en phase gazeuse, il y a une variation de l'énergie de ces molécules. Plus la fréquence de collision est élevée (quand la pression

augmente), plus la durée de vie des états est réduite, plus l'énergie de la molécule est méconnue. On peut décrire le profil de la raie influencé par des collisions sous la forme mathématique Lorentzienne :

$$g_L(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)=\frac{\gamma_L}{\pi\left[(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2+\gamma_L^2\right]} \qquad (2\text{-}12)$$

L'élargissement à mi-hauteur, $\gamma_L$, dépend de la pression, de la température et du type de molécule par la relation :

$$\gamma_L(P,T)=\gamma_L^0\left(\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \qquad (2\text{-}13)$$

Avec $\gamma_L^0$, $P^0$ et $T_{ref}$ l'élargissement à mi-hauteur, la pression et la température dans les conditions de références ($P^0$=1000 hPa et $T_{ref}$=296K dans la base HITRAN) et n compris entre 0 et 1 selon la molécule.

Ainsi pour un type de molécule donné, l'augmentation de la pression a pour conséquence sur le profil une diminution de la hauteur du maximum et un élargissement de la raie. L'élargissement collisionnel est prépondérant à haute pression (basse altitude) où la densité moléculaire est importante.

### 1.2.3 Elargissement dû à l'effet Doppler

Les molécules sont en mouvement à grande vitesse, mais comme le détecteur est immobile, le nombre d'onde détecté est différent de celui émis par la molécule, c'est l'effet Doppler. Cet effet est cumulé par l'ensemble des molécules et suit une loi de Maxwell de forme Gaussienne. On définira, ainsi, le profil de raie Gaussien:

$$g_G(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)=\left(\frac{ln(2)}{\gamma_G^2\pi}\right)^{1/2}.exp\left(\frac{-ln(2).(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)}{\gamma_G^2}\right) \qquad (2\text{-}14)$$

Avec la mi- largeur à mi-hauteur, $\gamma_G$ en fonction de la masse de la molécule:

$$\gamma_G=\left(\frac{\tilde{\nu}_0}{c}\right).\left(\frac{2.ln(2).k.T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}15)$$

L'élargissement Doppler prend de l'importance à basse P quand l'élargissement collisionnel a moins d'effet.

### 1.2.4 Profil de convolution Lorentzien et Gaussien

Lorsque l'élargissement est dû aux deux effets, collisionnel et Doppler, c'est-à-dire pour des pressions intermédiaires typiquement de l'ordre de 10-100 hPa dans l'atmosphère, le profil résultant est obtenu par exemple par le produit de convolution entre le profil Lorentzien et le profil Gaussien, appelé le profil de Voigt :

$$g_V(\tilde{\nu})=g_G(\tilde{\nu})\otimes g_L(\tilde{\nu})=\int_{-\infty}^{+\infty} g_G(\tilde{\nu}').\,g_L(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}')d\tilde{\nu}' \qquad (2\text{-}16)$$

La Figure 2-1 représente le profil de Voigt pour des raies d'intensités intégrées équivalentes à des pressions différentes. Ainsi, plus la pression augmente, plus le profil de la raie s'élargit à la base et tend vers un profil Lorentzien et inversement plus la pression est basse, plus le profil de Voigt tend vers un profil Gaussien (Doppler) avec une largeur de raie qui diminue.

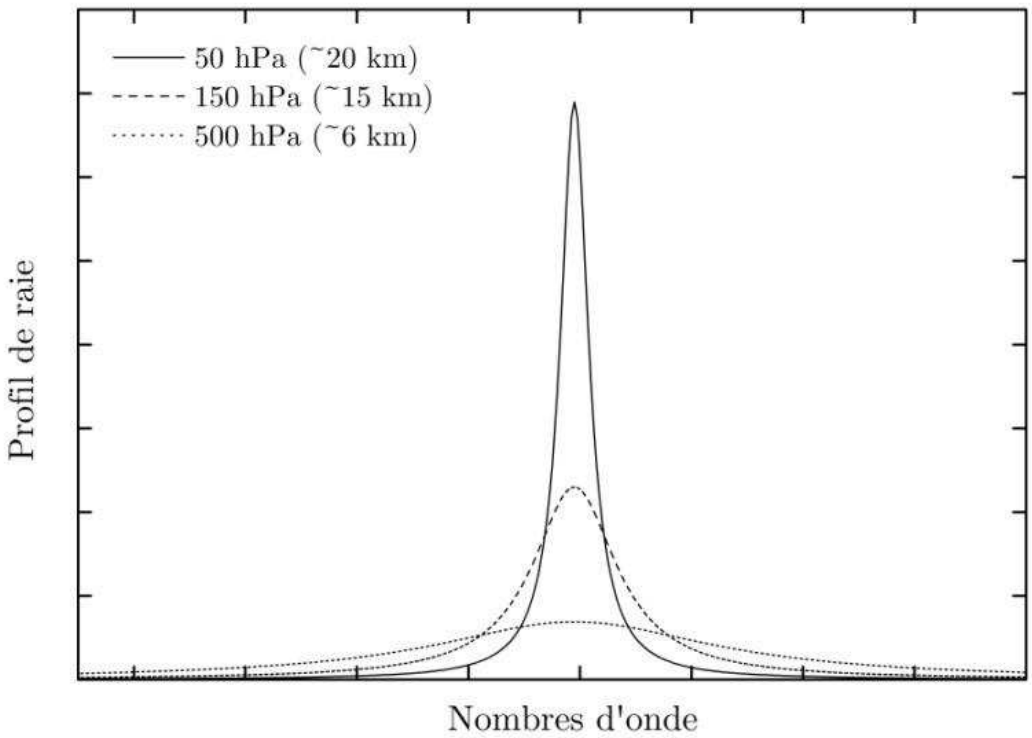


*Figure 2-1: Profils de Voigt pour des raies d'intensités intégrées équivalentes pour des pressions et températures correspondant à 3 altitudes différentes : 50 hPa (~20 km) et 220 K (ligne pleine), 150 hPa (~15 km) et 215 K (ligne en tirets) et 500 hPa (~6 km) et 260 K (ligne en pointillées).*

### 1.2.5 Elargissement instrumental supplémentaire

La source laser n'est pas purement monochromatique, mais elle possède une largeur d'émission. C'est la fonction d'appareil. Celle-ci peut être aussi modélisée par un profil de Voigt. Une grande amélioration entre l'instrument SPIRALE et l'instrument SPIRIT réside dans le fait que la fonction d'appareil est négligeable dans ce dernier cas ($< \sim 10^{-4}$ cm$^{-1}$) grâce à l'utilisation de lasers à cascades quantiques (QCL) (section 3), contrairement à SPIRALE (section 2), équipé de diodes lasers à sels de plomb, avec des fonctions d'appareils de 15 à 180 MHz, soit $(5 - 60)\times10^{-4}$ cm$^{-1}$ pour les deux composantes Lorentzien et Gaussien (plus de détail dans Mébarki, 2009). Sachant que cette fonction d'appareil était l'une des sources d'erreurs les plus importantes, l'instrument SPIRIT est ainsi plus précis que SPIRALE, notamment grâce à la quasi-monochromaticité de l'émission laser en regard des profils moléculaires dans les conditions de pressions supérieures à 5 hPa ($<$ 35 km d'altitude).

## 1.3 Le traitement des données

Le traitement des données pour SPIRALE et pour SPIRIT est le même. La différence entre ces deux instruments est décrite dans les sections 2 et 3. Le but du traitement des données est d'effectuer une correspondance entre le spectre expérimental et le spectre simulé par un profil de Voigt afin d'en extraire la concentration de l'espèce. Pour ce faire, plusieurs étapes sont nécessaires. La Figure 2-2 nous résume ces étapes. Avant d'effectuer l'ajustement

entre le spectre expérimental (mesuré par l'instrument) et le spectre simulé (à partir de formules mathématiques liées à la théorie de la spectrométrie d'absorption présentée ci-dessus), un prétraitement sur le spectre expérimental est nécessaire.

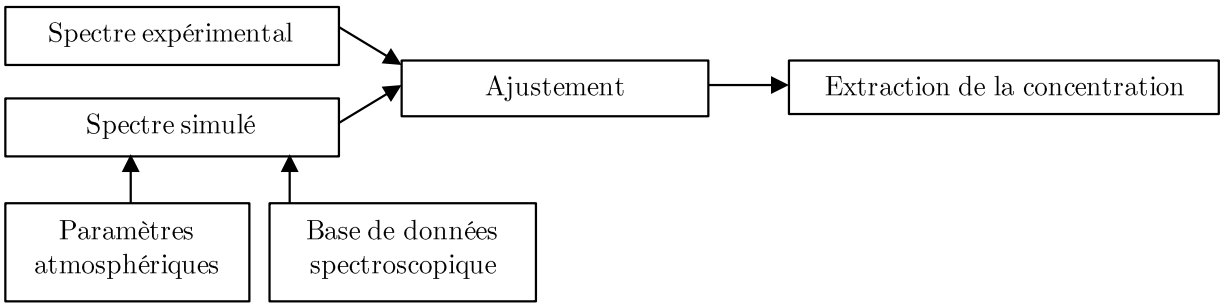


*Figure 2-2: Récapitulatif du principe d'inversion des spectres (Mébarki, 2009)*

### 1.3.1 Etalonnage en nombre d'onde

Le signal acquis par SPIRALE ou SPIRIT est enregistré en fonction du temps. Ainsi, il est nécessaire de convertir ce temps en nombre d'onde. Cette conversion s'effectue à l'aide du spectre d'un gaz connu situé dans une cellule de référence, enregistré pendant le vol. On utilise les positions des pics d'absorptions (en $cm^{-1}$) du gaz de référence mesurés pendant toute la durée du vol selon la base de données spectroscopiques HITRAN (Rothman et al., 2009). Le nombre de pics de référence n'est cependant pas assez important pour interpoler précisément l'échelle. Il faut des positions intermédiaires obtenues à l'aide d'un interféromètre de Fabry-Perot (Figure 2-3 du haut). Le signal de Fabry-Pérot (enregistré avant le vol dans le cas de SPIRALE et tout au long du vol dans le cas de SPIRIT) est composé de franges d'interférences dont les maxima ou minima sont positionnés tous les $10^{-2}$ $cm^{-1}$ pour SPIRALE ou tous les $1{,}22\times10^{-2}$ $cm^{-1}$ pour SPIRIT. Les positions des maxima et des minima sont ensuite sont ensuite repérés précisément et une échelle de nombre d'onde en est dérivée par interpolation.

Enfin, on utilise la correspondance entre le spectre de la base HITRAN et le spectre de la cellule de référence afin d'effectuer un ajustement plus précis prenant en compte les effets de pression et de température. Chaque spectre de la cellule de référence (tout le long du vol) est réajusté individuellement (Figure 2-3 du bas). En appliquant le même processus de linéarisation en nombre d'onde au spectre de mesure on obtient ainsi le spectre expérimental en fonction du nombre d'onde. La procédure d'extraction de la concentration peut alors débuter.

La variation de la ligne de base au cours du temps, due par exemple aux fluctuations d'émission de la diode laser, complique le travail d'extraction de la concentration à partir du spectre expérimental. Ainsi, un ajustement et une reconstruction de la ligne de base (correspondant à $I_0$, l'intensité du faisceau laser en l'absence d'absorption) sont d'abord nécessaires.

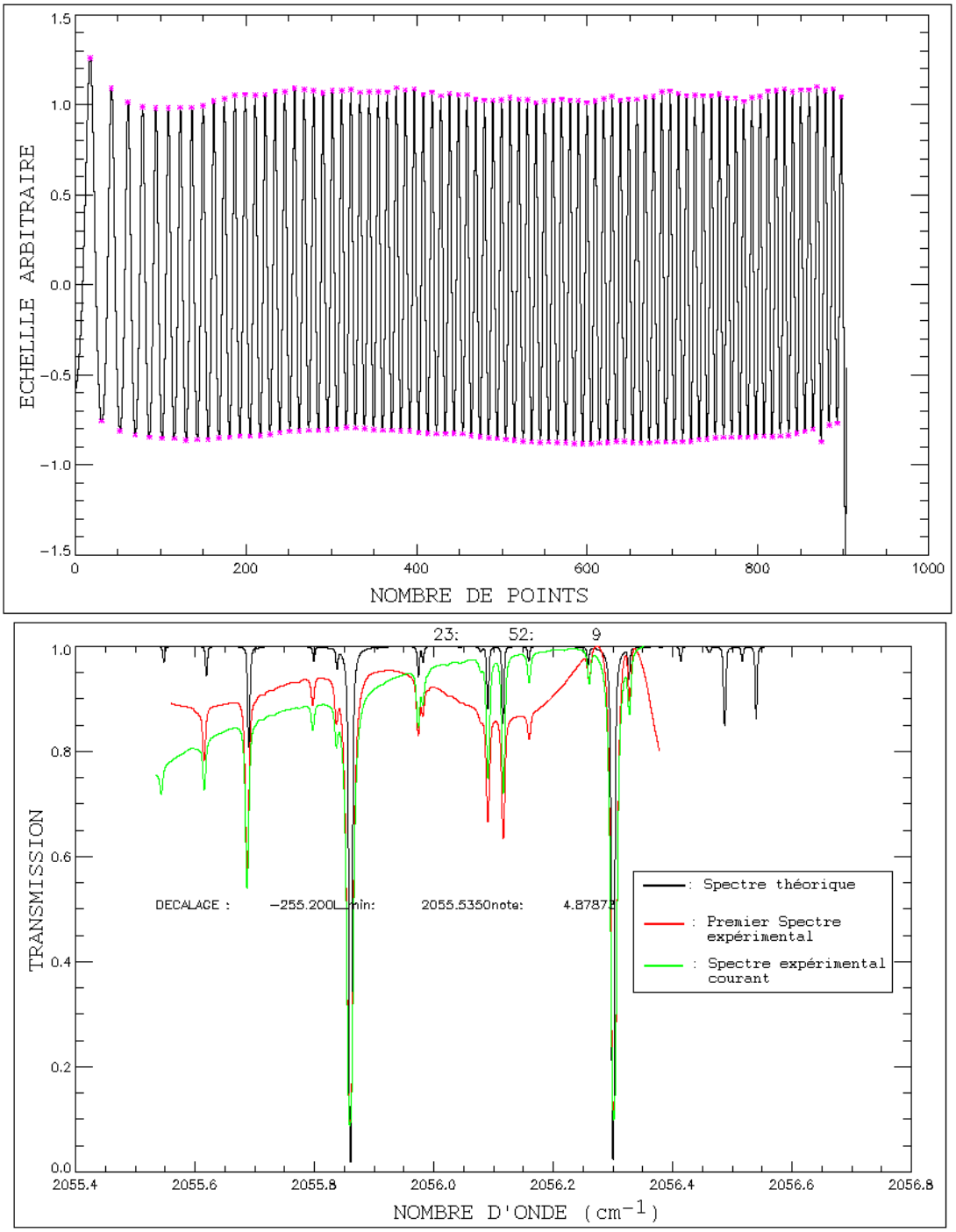


*Figure 2-3: Figure du haut : Frange d'interférence de Fabry-Perot avec $10^{-2}$ cm$^{-1}$ d'intervalle entre chaque frange. Figure du bas : Calibration absolue en nombre d'onde, en noir : spectre théorique de la base HITRAN, en rouge : Spectre expérimental dans la cellule de référence à t = 0 (début des mesures), en vert : Spectre expérimental dans la cellule de référence à t (pendant le vol).*

La Figure 2-4 représente la procédure d'extraction pour CO et $O_3$ dans la micro fenêtre spectrale comprise entre 2123,61 cm$^{-1}$ et 2123,80 cm$^{-1}$, exemple pour SPIRALE.
Le but du procédé est de minimiser la différence entre le spectre expérimental et le spectre synthétisé mathématiquement (simulé à partir d'un profil de Voigt) en ajustant, selon la loi

de Beer-Lambert, la concentration de sorte que le profil de raie simulé soit optimal au sens des moindres carrés. Le spectre simulé est donc obtenu par la connaissance des paramètres spectroscopiques (base HITRAN : Rothman et al., 2009) et atmosphériques (incluant la concentration variable du gaz trace), du parcours optique, et de la fonction d'appareil (largeur d'émission du laser). Cette fonction d'appareil, décrite dans la section précédente, doit être déterminée. Une recherche est effectuée préalablement en analysant les spectres à la pression minimale atmosphérique (à l'altitude maximale du ballon) où seul l'élargissement Doppler intervient (car l'élargissement collisionnel est négligeable) et où ainsi la fonction d'appareil prend une plus grande importance relative. Le spectre simulé final est le produit de convolution entre le profil de raie théorique de la molécule et la fonction d'appareil.

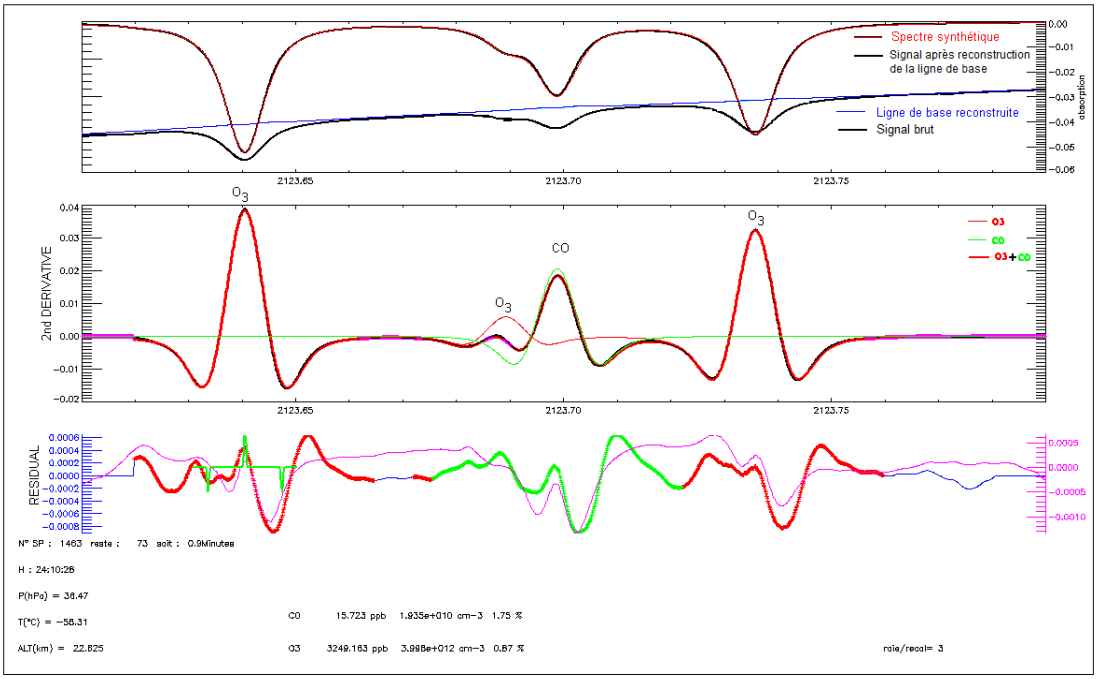


*Figure 2-4 : Procédure d'extraction des données pour CO et $O_3$ entre 2123,61 $cm^{-1}$ et 2123,80 $cm^{-1}$. Exemple pour SPIRALE à 22,8 km en 2008. En haut : spectres expérimental (« signal » en noir,) et simulé (« synthétique » en rouge) ; au milieu : Ajustement des dérivées secondes des spectres expérimental et simulé ; en bas : résidu de l'ajustement des dérivées secondes à une échelle environ 50 fois plus faible.*

Puis pour chaque spectre enregistré par l'instrument, c'est-à-dire tout le long du vol, un ajustement entre spectres expérimental et simulé est effectué par l'intermédiaire des dérivées secondes. L'utilisation de la dérivée seconde réduit l'influence des franges d'interférences dues à la propagation de lumière parasite qui peut atteindre le détecteur (Mébarki, 2009). La différence d'ajustement est appelée résidu (residual) et entre en compte dans le calcul des erreurs systématiques.

### 1.3.2 Erreurs

Il existe deux types d'erreurs : l'erreur aléatoire et l'erreur systématique. Les erreurs aléatoires sont d'origine instrumentale. Elles proviennent des fluctuations de la ligne de base liées aux variations de l'émission du laser, à des interférences et au bruit des détecteurs. Tous ces paramètres influencent le procédé d'extraction de la concentration.

Les erreurs systématiques sont issues de la fonction d'appareil, des paramètres spectroscopiques, de l'incertitude sur la pression et la température. Nous avons vu précédemment que la fonction d'appareil pouvait être ajustée manuellement et sera donc une source supplémentaire pour l'erreur systématique (uniquement pour les données de SPIRALE). Comme l'erreur aléatoire et l'erreur systématique sont indépendantes, l'erreur totale sera définie par la formule suivante:

$$\textit{Erreur totale} = \textit{Erreur aléatoire} + \textit{Erreur systématique} \qquad (2\text{-}17)$$

Le calcul des erreurs pour SPIRALE et SPIRIT sera décrit par la suite.

# 2. SPIRALE

## 2.1 Description de l'instrument

SPIRALE (Spectrométrie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués) est un instrument sur nacelle embarquée sous ballon stratosphérique (Moreau et al. (2005)). A ce jour, SPIRALE a effectué 9 vols scientifiques, à différentes latitudes, saisons, et de jour comme de nuit : en juin 2001 à Gap (44,4°N), en octobre 2002 à Aire sur l'Adour (43,7°N), en janvier 2003, Janvier 2006, deux fois en août 2009 et en avril 2011 à Kiruna (67,9°N) et en juin 2005 et Juin 2008 à Teresina (5,1°S). Un descriptif complet de cet appareil a été publié par Moreau et al. (2005).

SPIRALE peut mesurer simultanément *in situ* à haute résolution verticale (2 à 5 m), de 10 km à 35 km d'altitude, des gaz traces de l'atmosphère tels que $O_3$, $CH_4$, CO, $N_2O$, $HNO_3$, $NO_2$, HCl et OCS. Cette grande résolution verticale vient de la fréquence de mesure, chaque seconde, et de la faible vitessse verticale du ballon (2 à 5 m.s$^{-1}$). La Figure 2-5 illustre le principe de mesure : six diodes lasers à sel de plomb accordables (1) émettent dans le domaine du moyen IR (3-8 µm), chacune dans une micro-fenêtre spectrale spécifique d'une ou deux espèces, puis les faisceaux sont séparés en deux parties par une lame séparatrice (2). L'un des faisceaux se dirige vers une cellule (3) contenant un gaz de référence de longueur d'onde d'absorption connue puis vers un détecteur optique (4). L'autre partie du faisceau se dirige vers la cellule de mesure (5) puis vers un détecteur (6).
La cellule de mesure, illustrée dans la Figure 2-5 de droite, est une cellule d'Herriot à l'air libre où le faisceau est réfléchi entre deux miroirs de 35 cm de diamètre distant de 3,50 m et réalise ainsi un parcours optique de 431 m. La cellule est déployée pendant le vol à une altitude correspondant à une pression de 300 hPa car les raies sont trop larges à une pression plus haute, ne permettant pas de retrouver la ligne de base. SPIRALE assure des mesures avec une résolution verticale de quelques mètres, une sensibilité de la dizaine de pptv à quelques ppbv (variables selon la molécule à mesurer en fonction de son intensité d'absorption) et une grande précision, allant de 3 à 20% selon les espèces (voir Tableau 2-1 pour plus de détails).

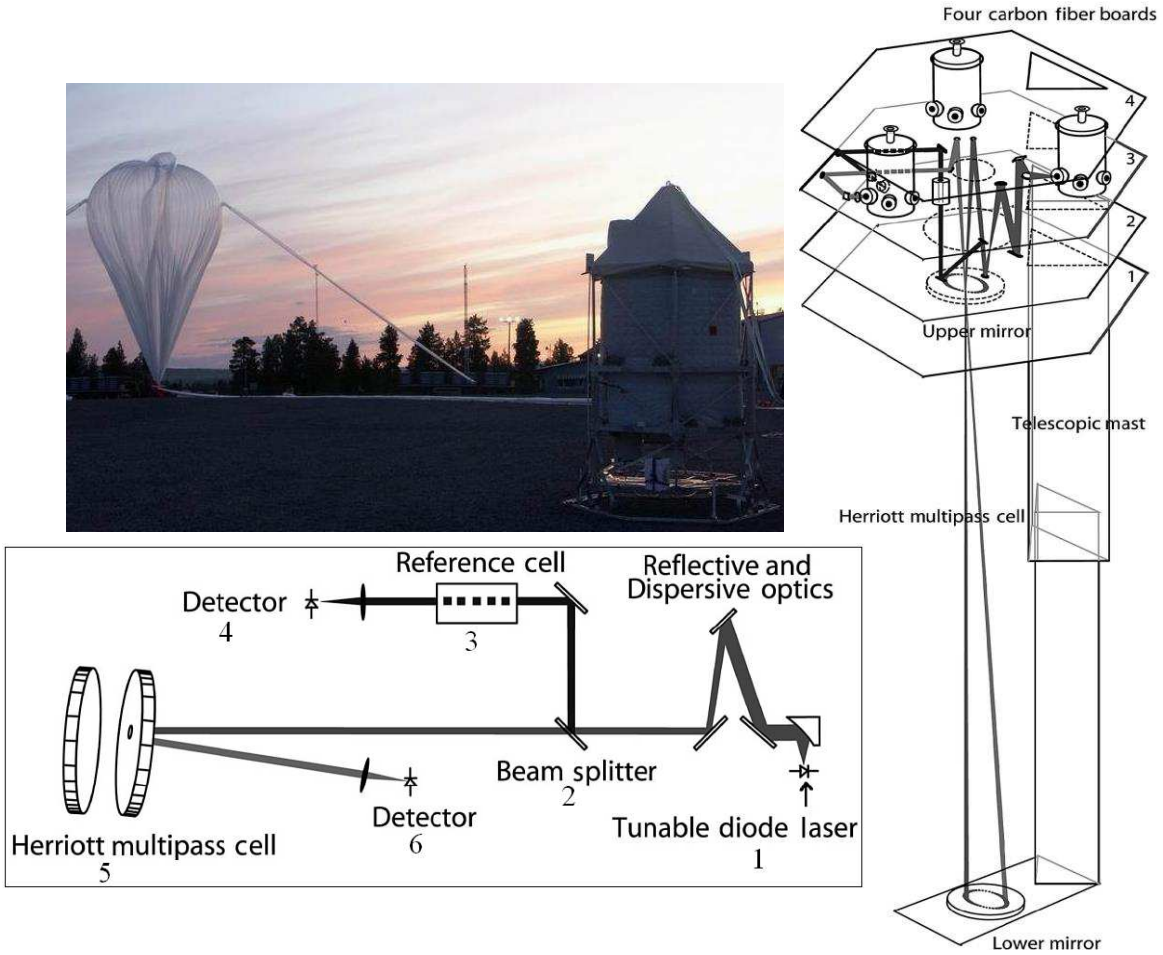


*Figure 2-5: Haut gauche : SPIRALE sur la base de lancement de Kiruna pendant la campagne StraPolEte 2009 (photo de B. Gaubicher), Bas Gauche : Chemin optique du laser pour une diode laser. Droite : Chemin optique incluant la cellule multi-passage ouverte à l'air libre (source : Moreau et al., 2005).*

## 2.2 Description des campagnes

Les données de SPIRALE pour quatre différentes campagnes ont été exploitées au cours de cette thèse. Le Tableau 2-1 liste les espèces utilisées avec leur fenêtre spectrale d'absorption et les incertitudes relatives selon les espèces pour ces 4 vols de SPIRALE, sans comptabiliser les erreurs potentielles sur les paramètres spectroscopiques de la base HITRAN.

L'erreur inscrite est l'erreur totale prenant en compte les incertitudes aléatoires et systématiques. Pour SPIRALE, l'erreur aléatoire est donnée directement par l'ajustement entre le spectre expérimental et le spectre simulé par les fonctions mathématiques. L'erreur systématique est principalement due à l'ajustement manuel de la fonction d'appareil. Ainsi, elle sera calculée individuellement pour chaque espèce par la différence entre deux concentrations de l'espèce ciblée trouvées à l'aide de deux ajustements de la fonction d'appareil différent.

*Tableau 2-1: Liste des espèces avec les micro-fenêtres spectrales émises par les diodes lasers et incertitudes totales (1σ) en % selon les campagnes de mesures : en 2005 : ENVISAT-validation ; après 2005 : SCOUT-O3, StraPolEté et ENRICHED.*

| Espèces | 2005 | Après 2005 |
|---|---|---|
| $O_3$ | 2085,9 $cm^{-1}$- 2086,6 $cm^{-1}$<br>$\sigma_{alt<20km}$=±3-10%<br>$\sigma_{alt>20km}$=±1-3% | 2123,25 $cm^{-1}$- 2123,95 $cm^{-1}$<br>$\sigma_{alt<20km}$=±2-20%<br>$\sigma_{alt>20km}$=±1% |
| CO | 2085,9 $cm^{-1}$- 2086,6 $cm^{-1}$<br>$\sigma_{alt<20km}$=±4%<br>$\sigma_{alt>20km}$=±6-12% | 2123,25 $cm^{-1}$- 2123,95 $cm^{-1}$<br>$\sigma_{alt<20km}$=±5-20%<br>$\sigma_{alt>20km}$=±1-4% |
| $CH_4$ | 1276,9 $cm^{-1}$- 1278,0 $cm^{-1}$<br>σ=±2-4% | 1260,53$cm^{-1}$- 1261,3 $cm^{-1}$<br>σ=±2% |
| OCS | -- | 2055,7 $cm^{-1}$- 2056,5 $cm^{-1}$<br>$\sigma_{alt<20km}$=±3-5%<br>$\sigma_{alt>20km}$=±10-30% |

# 3. SPIRIT

## 3.1 Description de l'instrument

SPIRIT (SPectromètre Infra-Rouge In situ Toute altitude ; Guimbaud et al., 2011) est l'évolution de SPIRALE. Il utilise le même principe de mesure basé sur l'absorption des espèces dans le domaine infrarouge. A la différence de SPIRALE, SPIRIT utilise une cellule optique plus petite et des lasers à cascades quantiques (QCL) nécessitant moins de refroidissement (-30 à +10°C). Ainsi, contrairement à SPIRALE, SPIRIT n'utilise pas de cryostats remplis à l'azote liquide pour refroidir les lasers. SPIRIT est plus petit, plus léger (100 kg) comparé à 500 kg pour SPIRALE, plus performant et intégrable dans un avion. SPIRIT est équipé de 3 QCL permettant la mesure de CO, $CH_4$ et $N_2O$ et $CO_2$ ($NO_2$ pour la version actuelle). La Figure 2-6 montre un schéma du banc optique de SPIRIT. Les trois QCL émettent séquentiellement dans le domaine du moyen IR dans une micro-fenêtre spécifique à la longueur d'onde d'absorption des espèces (voir Tableau 2-2). Chaque faisceau laser est séparé en deux par une lame séparatrice. Une partie traverse la cellule contenant le gaz de référence et l'interféromètre de Fabry-Pérot. L'autre partie du faisceau se dirige vers la cellule de mesure où il subit des réflexions multiples et l'absorption par les espèces gazeuses de l'air. Pour finir les deux parties du faisceau arrivent vers les détecteurs où le signal de chaque QCL est moyenné pendant 1,5 s. La cellule de mesure est une cellule à multi-réflexions (Robert 2007), la cellule de Robert®. Il s'agit d'une amélioration de la cellule d'Herriot utilisée par SPIRALE dans des dimensions plus compactes, 65 cm au lieu de 3.5 m pour SPIRALE. Elle se compose de 3 miroirs sphériques facilement orientables et translatables permettant un ajustement de la longueur du parcours optique de 20 à 400 m.

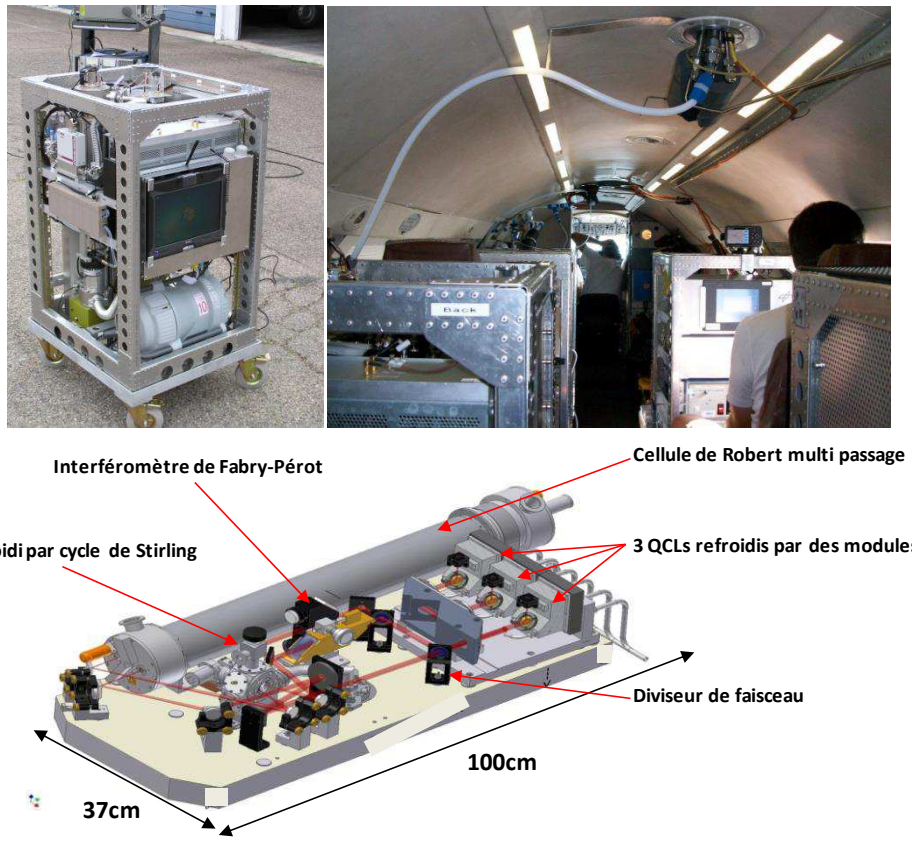


*Figure 2-6: Haut : photo de SPIRIT et au bord de l'avion Falcon Allemand au cours de la campagne SHIVA (photo de V. Catoire). Bas : Banc optique avec le chemin du laser matérialisé en rouge (schéma réalisé par C. Robert).*

Le deuxième avantage de cette cellule est la pression et la température constante y résidant indépendamment de l'altitude de mesure. Nous avons vu précédemment que l'élargissement collisionnel est directement relié à la pression et à la température. Or la cellule de SPIRALE était à l'air libre et donc très dépendante de la pression atmosphérique. La cellule de Robert® garde une pression entre 30-40 hPa évitant ainsi l'élargissement des raies et améliorant la précision et la sensibilité de la mesure. Ainsi l'erreur totale est la plupart du temps directement données par l'écart d'ajustement entre le spectre expérimentale et le spectre simulé.

## 3.2 Description de la campagne de mesure SHIVA

La première campagne de mesures du SPIRIT s'est déroulée en novembre – décembre 2011 en Malaisie à bord de l'avion Falcon-20 allemand du DLR. Cette campagne faisait partie du projet Européen du 7ème PCRD « SHIVA » (Stratospheric Ozone: Halogen Impacts in a Varying Atmosphere ; http://shiva.iup.uni-heidelberg.de/) dont le but est de déterminer l'impact des espèces halogénées à temps de vie très court émises par les océans sur l'ozone de la stratosphère (problématique décrite dans la section 4.1.2 du Chapitre 1).

SPIRIT mesure la concentration de gaz traces de l'atmosphère. Les mesures effectuées pendant cette campagne sont surtout utilisées afin de repérer le transport des espèces et la détection de panache de pollution. Le Tableau 2-2 résume les micro-fenêtres utilisées pour la

mesure des différentes espèces ainsi que leurs incertitudes. Les incertitudes sont uniquement données par l'ajustement entre le spectre expérimental et le spectre simulé par les fonctions mathématiques. La fonction d'appareil induira pour SPIRIT une erreur systématique négligeable. Pendant cette campagne le chemin optique était de 134,22 m pour la plupart des vols et parfois 151,00 m.

*Tableau 2-2: Liste des espèces avec les micro-fenêtres spectrales utilisées par les diodes et leur incertitude totale (1σ) en %*

| Espèces | Micro-fenêtre | Erreur |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 2064,1 $cm^{-1}$- 2067,7 $cm^{-1}$ | σ=±2% |
| CO | 2179,6 $cm^{-1}$- 2179,9 $cm^{-1}$ | σ=±1,3% |
| $CH_4$ | 1249,2 $cm^{-1}$- 1249,95 $cm^{-1}$ | σ=±1,5% |
| $N_2O$ | 1249,2 $cm^{-1}$- 1249,95 $cm^{-}$ | σ=±3,5% |

# 4. Autres instruments de mesures

Les instruments décrits par la suite sont basés sur l'absorption par les espèces gazeuses de l'atmosphère du rayonnement électromagnétique provenant du Soleil ou de la Terre. Ils utilisent pour la plupart un spectromètre à transformée de Fourier combiné à un interféromètre de Michelson. Ce principe de mesure ne sera pas décrit en détail. En effet, seules les données déjà traitées seront utilisées dans cette thèse.

## 4.1 SWIR-ballon

SWIR-ballon (shortwave infrared) est une version étendue de l'instrument IASI-ballon (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer). IASI-ballon développé par le laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA) (Té et al., 2002) est un instrument de mesure infrarouge basé sur un interféromètre à transformée de Fourier DA2.01 de la société Bomem. L'interféromètre est associé à une optique de sortie à 2 détecteurs, l'un couvrant dans la configuration SWIR, l'infrarouge thermique (3 – 5µm) et l'autre le domaine du proche infrarouge (1,8 – 2,4 µm). Deux imageurs, un dans le visible et l'autre dans l'infrarouge sont alignés avec le trajet optique du spectromètre afin de caractériser précisément les couches atmosphériques sondées par SWIR-ballon. Tous ces instruments sont montés dans une nacelle pointée (Wildi et al., 1991) sous ballon stratosphérique montrée sur la Figure 2-7:. L'instrument SWIR opère par visée vers le bas (au nadir), avec une différence de marche optique maximale de 10 cm pour observer différentes radiations provenant de l'émission de la Terre, de l'absorption et de l'émission des constituants de l'atmosphère, de l'émission des nuages ou du rayonnement solaire réfléchi. Le spectre atmosphérique enregistré contient la signature de nombreux gaz de l'atmosphère à

l'état de traces. La calibration absolue est effectuée à l'aide de 2 corps noirs de référence montés sur le bloc optique (Revercomb et al., 1988; Té et al., 2009). Un miroir plan à 45° permet de viser séquentiellement le corps noir froid, le corps chaud et la scène atmosphérique au nadir. Les colonnes totales des espèces telles que CO, $O_3$, OCS, $CO_2$, $N_2O$ et $H_2O$ sont obtenues en utilisant un modèle de transfert radiatif couplé à un code d'inversion développé au LPMAA, LARA (LPMAA Atmospheric Retrieval Algorithm ; Clerbaux et al. 1999).

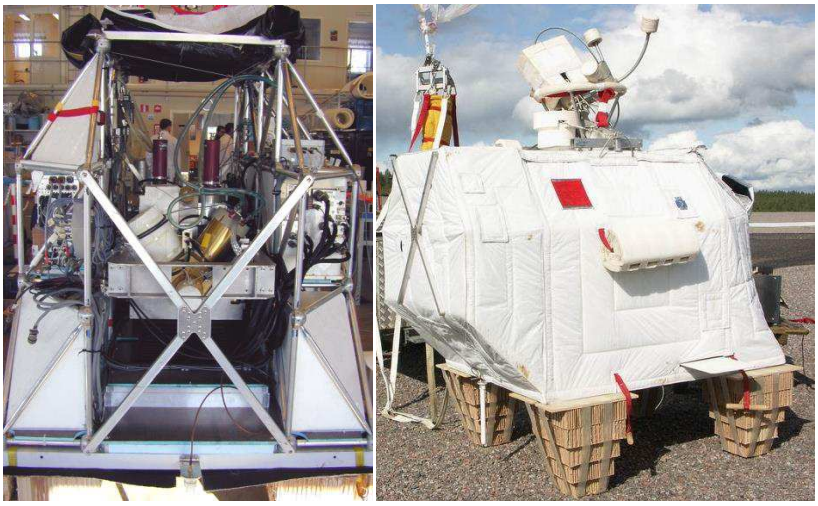

*Figure 2-7: La nacelle de IASI/SWIR-ballon vue de l'intérieur (à gauche) et revêtue de son isolation thermique pour le vol (à droite)*

## 4.2 Spectromètre à transformée de Fourier du LPMAA (STF du LPMAA)

Le spectromètre à transformée de Fourier du LPMAA (https://tccon-wiki.caltech.edu/Sites/Paris) est installé sur la plateforme QualAir de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) (Figure 2-8). L'instrument est sur un interféromètre de Michelson de la société Bruker, modèle IFS 125HR (http://www.brukeroptics.com). Pour une résolution spectrale maximale (0,0024 $cm^{-1}$), la différence maximale de chemin optique est de 258 cm. Associé à des éléments optiques infrarouges, ce spectromètre est parfaitement adapté pour les mesures atmosphériques à partir du sol (Té et al., 2010). Directement connecté à un héliostat placé sur la terrasse de Jussieu (Paris) pour collecter le flux solaire (Figure 2-8)(modèle A547 de chez Bruker Optics), le STF du LPMAA fonctionne dans la configuration en absorption solaire pour détecter une large gamme de polluants atmosphériques (CO, $O_3$, OCS, $CO_2$, $N_2O$, $CH_4$, $NO_2$, HCl, $C_2H_6$, $H_2CO$, ...). Après asservissement de l'héliostat sur le centre du disque solaire, les radiations solaires sont collectées après traversée de l'atmosphère et transférées vers l'interféromètre qui se trouve dans la salle en-dessous. Tous les spectres solaires sont classés et ceux en présence de nuages sont éliminés. Les spectres possèdent beaucoup de signatures ro-vibrationnelles des molécules de l'atmosphère. Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit et de se focaliser sur les espèces de plus grands intérêts, des filtres et détecteurs optiques ont été choisis avec précaution. L'algorithme PROFFIT développé par Hase et al. (2004) est utilisé pour inverser la concentration des espèces à partir de ces spectres. Pour

l'étude du Chapitre 4, un filtre optique de 3,8 à 5,1 µm est associé à un détecteur InSb (Indium antimonide) pour couvrir les signatures spectrales d'OCS dans la région à 5 µm. Quatre micro-fenêtres de 2038,8 à 2057,4 $cm^{-1}$ ont été sélectionnées pour déterminer la colonne totale d'OCS au-dessus de Paris.

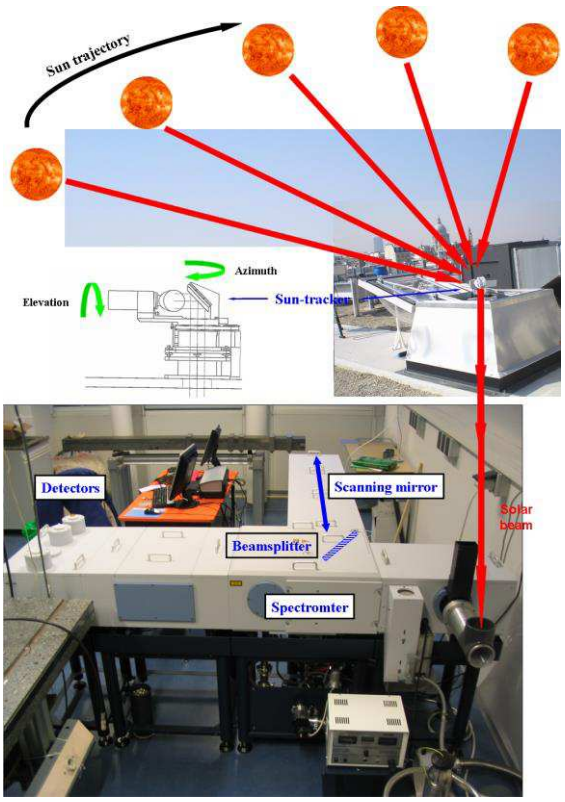


*Figure 2-8: Le STF du LPMAA avec son héliostat dans sa configuration en absorption solaire (figure extraite de Té et al. 2010)*

## 4.3 Mesures par satellites

### 4.3.1 IASI-MetOp

Le satellite d'orbite polaire MetOp-A, lancé le 19 octobre 2006, est le premier de trois satellites successifs du type MetOp du CNES. L'instrument IASI est un spectromètre haute résolution à transformée de Fourier visant au nadir. Il a été construit afin de fournir des profils de température et de vapeur d'eau à but météorologique. Mais la mesure d'espèces clés pour la compréhension du changement climatique et de la chimie atmosphérique ou des émissions troposphériques (volcans, feux ; Clarisse et al., 2011) peut aussi être extraite des spectres du IASI (Clerbaux et al., 2009). De plus, IASI-MetOp permet une large couverture horizontale à partir d'une orbite héliosynchrone à 800 km d'altitude. Il balaie l'atmosphère selon un axe perpendiculaire avec une largeur de 2200 km. IASI couvre 2 fois par jour la totalité du globe intégrant ainsi le spectre du rayonnement infrarouge émis par la terre. Les mesures de CO et $NH_3$ du IASI seront utilisées par la suite afin d'étudier le transport et l'origine de la pollution. IASI-MetOp mesure la colonne totale de CO et des profils verticaux

peuvent être extraits des spectres par l'utilisation du modèle de transfert radiatif FORLI (George et al., 2009 ; Hurtmans et al., 2012). L'extraction de la colonne totale de $NH_3$ utilise une approche similaire (Coheur et al., 2009). Cependant, $NH_3$ étant en moins grande quantité comparée à CO, sa concentration sera extraite uniquement pour les lieux où sa signature spectrale est détectée sans ambiguïté. Jusqu'à maintenant, $NH_3$ n'a pas encore été validé, mais il convient de souligner que la colonne totale est dans l'ensemble en accord avec les colonnes extraites d'un modèle de transfert radiatif (Clarisse et al., 2010).

#### 4.3.2 ACE-FTS

ACE (Atmospheric Chemistry Experiment) est un instrument à bord du satellite SCISAT (Bernath et al., 2005) de l'Agence Spatiale Canadienne, lancé le 12 août 2003. ACE est un spectromètre à transformée de Fourier (FTS) à haute résolution opérant entre 2,2 et 13,3 µm à l'aide d'un interféromètre de Michelson directement aménagé et construit par ABB-Bomem (Québec). SCISAT est en configuration pour une orbite circulaire en basse atmosphère avec un maximum de 30 occultations solaires mesurées par jour, permettant l'échantillonnage de l'atmosphère tous les 150 km environ pour une résolution verticale allant du sommet des nuages à la haute mésosphère. Les profils verticaux de plus de 20 espèces sont ainsi enregistrés à partir des spectres de transmittance en utilisant une approche d'ajustement des moindres carrée non linéaires (Boone et al., 2005). Les mesures d'OCS d'ACE-FTS version 3.0 (v.3.0) seront ici utilisées afin de comparer avec les profils verticaux d'OCS de SPIRALE (Chapitre 4). La mesure d'OCS par ACE-FTS consiste en un total de 30 micro-fenêtres spectrales positionnées à partir de 1950,10 $cm^{-1}$.

#### 4.3.3 MODIS

MODIS (Giglio et al., 2003) est un instrument basé sur les satellites AQUA et TERRA de la NASA. Le couplage de ces deux satellites permet l'aquisition de données sur l'ensemble de la surface terrestre en 1 à 2 jours avec une orbite héliosynchrone. MODIS est un instrument utilisant un large domaine du spectre électromagnétique couplant 36 bandes spectrales de 0,405 µm à 14,385 µm. MODIS a été crée dans le but de mieux comprendre et observer la dynamique et les processus se produisant au niveau des terres et des océans dans la basse atmosphère. Par exemple, MODIS exploite la forte émission dans l'infrarouge moyen émis par les feux afin de les détecter sur une grille de 0,5°.
Par la suite les données de MODIS sont utilisées afin de détecter la pression du sommet des nuages et les feux de biomasses (Chapitre 3).

## 5. Outils d'analyse par modélisation

### 5.1 Etude de la dynamique des masses d'air : calcul de la vorticité potentielle

Les cartes de vorticités potentielles (PV) utilisées dans les sections qui suivent sont calculées en utilisant le "Modèle Isentrope de transport Méso-échelle de l'Ozone Stratosphérique par Advection : MIMOSA " (Hauchecorne et al., 2002). Ce modèle effectue des calculs d'advections (selon un vecteur) à haute résolution en se basant sur les champs de

vents, de température et de pression ERA-interim du centre européen de prévisions météorologiques (ECMWF) (Dee et al., 2011) afin d'établir des champs de vorticité potentielle.
La taille de la grille horizontale élémentaire utilisée par MIMOSA est de 37×37 km (3 points de grille par degré) centrée sur le pôle Nord. Les données météorologiques d'ECMWF sont extraites toutes les 6 heures à une résolution de 1.125° en latitude et longitude. MIMOSA calcule initialement des champs de PV à la même résolution que les champs d'ECMWF qui sont verticalement interpolés sur les surfaces isentropes (de même température potentielle). Les gradients horizontaux dans les champs de vents déforment les points de grille comme illustré dans la Figure 2-9.

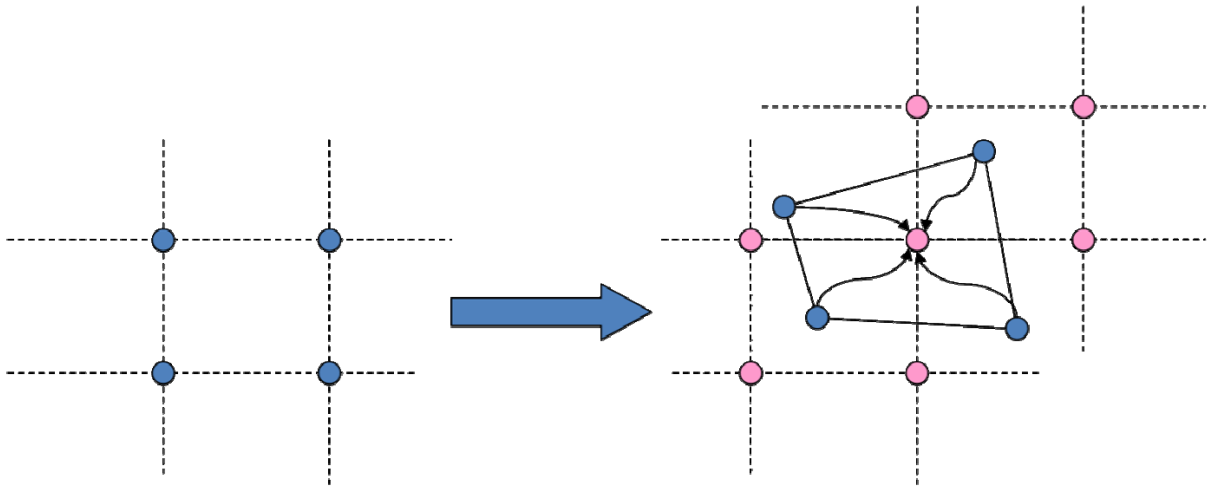

*Figure 2-9: Représentation schématique de l'advection et du remaillage par MIMOSA. Quatre points de grille au temps initiale puis déformés par les gradients horizontaux dans les champs de vents.(source : Thiéblemont, 2012)*

Afin de préserver l'homogénéité des champs, un re-maillage des champs sur la grille initiale est effectué toutes les 6 heures afin de conserver la distance entre 2 points adjacents constante. Dans la basse atmosphère, le long des surfaces isentropes, la PV est conservée pendant une période de 2 semaines (Orsolini, 1995). Ainsi, pour des périodes de plus de 2 semaines, les changements diabatiques (avec échange de chaleur) doivent être pris en compte pour le calcul des champs de PV à plus large échelle. MIMOSA relaxe les champs de PV calculés directement vers les champs de PV ERA-interim de l'ECMWF tous les 10 jours. Cette technique permet à MIMOSA de fonctionner pour des périodes de plusieurs mois et ainsi de suivre l'évolution de barrières dynamiques telles que le vortex polaire et détecter de fines structure comme les rémanences de vortex ou les intrusions tropicales (Orsolini, 2001 ; Marchand et al., 2003 ; Huret et al., 2006 ; Krysztofiak et al., 2012a).

## 5.2 Etude des masses d'air : calculs de rétro-trajectoires

FLEXTRA (FLEXible TRAjectories) est un modèle de transport Lagrangien qui calcule des trajectoires de masses d'air en utilisant les données météorologiques fournies par ECMWF. FLEXTRA a été développé à l'Institut de Météorologie et Géophysique de l'université de Vienne par Andreas Stohl, Gerhard Wotawa et Petra Seibert (Stohl et al.,

1995). FLEXTRA permet le calcul de différentes trajectoires (3D, isentropes, isobares) en avant et en arrière (rétro-). Les simulations effectuées dans cette étude utilisent les champs de vents ré-analysés ERA-interim (Dee et al. 2011) extraits toutes les 3 heures avec une résolution horizontale de 1°×1° et verticale de 60 niveaux. Malheureusement, FLEXTRA ne permet pas de prendre en compte les turbulences de l'atmosphère et la convection. Pour ce type d'étude, les modèles lagrangiens de dispersion de particules comme FLEXPART sont plus adaptés.

## 5.3 Etude de l'origine de la pollution

REPROBUS (REactive Processes Ruling the Ozone BUdget in the Stratosphere) est un modèle tridimensionnel de chimie-transport (CTM) avec un traitement complet de la phase gazeuse et des réactions chimiques hétérogènes dans la stratosphère (Lefèvre et al., 1994, Jourdain et al., 2008). REPROBUS fut utilisé au cours de cette thèse afin de caractériser les régions d'origine de la pollution détectée dans l'UTLS polaire.

Il contient une description complète de la chimie des $O_x$, $NO_x$, $ClO_x$, $BrO_x$, $HO_x$ et de CO et $CH_4$. Il calcule l'évolution chimique de 55 espèces en utilisant 160 réactions en phase gazeuse et 6 réactions hétérogènes sur les aérosols sulfatés et les nuages stratosphériques polaires (PSC). REPROBUS n'inclut pas la chimie en phase gazeuse des espèces soufrées. La formation des aérosols et PSC sulfatés s'effectue grâce à l'initialisation de $H_2SO_4$ provenant du modèle de Bekki et al. (1993), puis à la formation des particules grâce à la micophysique inclus dans REPROBUS. Les constantes de vitesse des réactions chimiques sont extraites de Sander et al. (2011). Les constantes de photodissociation sont calculées tous les pas de temps en utilisant le modèle TUV (tropospheric and Ultraviolet Visible ; Madronich et Flocke, 1999) enregistrées pour 81 altitudes, 7 colonnes totales d'ozone et 27 angles zénithaux solaires. Dans REPROBUS, les réactions hétérogènes se produisent aussi bien sur les aérosols liquides binaires ($H_2O/H_2SO_4$) et tertiaires ($H_2O/H_2SO_4/HNO_3$), que sur les aérosols solides de type NAT (nitric acid trihydrate) ou les particules de glaces (Carslaw et al., 1995).

REPROBUS s'étend du sol jusqu'à 10 hPa (environ 30 km d'altitude), avec une résolution verticale variant de moins de 1 km près de la tropopause à 2.2 km dans la haute stratosphère. La résolution verticale utilisée pour les études qui suivent est de 2° × 2° en latitude et longitude et le pas de temps de 10 min. Parmi toutes les espèces, 43 incluent les espèces à long temps de vie dans la basse stratosphère (ex. $N_2O$, HCl) ou pendant la nuit (ex. OClO, $Cl_2O_2$).

L'initialisation des traceurs se fait à l'aide du modèle de Bekki et al. (1993). Les champs de vents, températures et pressions ERA-interim sont extraits toutes les 6 heures de l'ECMWF et utilisés pour simuler le transport des espèces stratosphériques et calculer leur taux de production et de perte. Les espèces chimiques sont advectées en utilisant un code de transport semi-Lagrangien (Williamson and Rasch, 1989). Les espèces sont transportées avec un pas de temps de 1 heure le long d'une trajectoire calculée tous les 20 min.

## 5.4 Etude de la chimie et du transport des VSLS bromées

Cette section fera une description générale du modèle CCATT-BRAMS (Coupled Chemistry Aerosol-Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional

Atmospheric Modeling System) (Longo et al., 2013) utilisé au cours de cette thèse pour l'étude à fine échelle de la chimie et du transport des VSLS bromées. Dans les études qui suivent ce modèle sera utilisé pour des échelles, des initialisations et une chimie différentes. Avant chaque étude nous reprendrons une description de ce modèle afin de compléter la description qui va suivre.

Le CCATT-BRAMS est un modèle Eulérien de chimie/transport couplé avec un modèle atmosphérique avec une extension spatiale réduite, le BRAMS (Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System). Le BRAMS est basé sur le modèle RAMS (Walko et al., 2000) pour lequel des développements spécifiques aux régions équatoriales ont été additionnés (Freitas et al., 2009). Le RAMS prend en compte de nombreux paramètres physiques tels que les échanges entre la surface et l'air, la turbulence, la convection, les radiations et la microphysique des nuages. Il dispose d'un système de grilles multiples permettant l'étude simultanée à différentes échelles par grilles imbriquées.

CATT, un modèle Eulérien de transport, est couplé au BRAMS pour l'étude des processus de transport directement associé à l'émission de traceurs et aérosols (Freitas et al., 2009; Longo et al., 2010). Le transport du traceur se calcule "on-line" directement par le modèle. Le rapport de mélange des traceurs est directement lié à la turbulence de la couche limite (*PBL Diff*), le transport par convection profonde (*deep conv*) et restreinte (*shallow conv*), le transport par advection (*adv*) et le temps de vie chimique de l'espèce (*chem*). Tous ces paramètres sont directement reliés dans l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial t}\right)_{PBL\ Diff} + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial t}\right)_{deep\ conv} + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial t}\right)_{shallow\ conv} + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial t}\right)_{chem} + W + R + Q \quad (2\text{-}18)$$

W est le terme de dépôt par voie humide des aérosols, R est le terme de dépôt par voie sec des gaz et des aérosols et Q est le terme des sources d'émissions principalement par les feux de biomasse (Freitas et al., 2009).

Ainsi le CCATT-BRAMS (Longo et al., 2013) est un modèle alliant la dynamique du CATT-BRAMS couplé en ligne à un schéma chimique. Il fut développé au CPTEC (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, Brésil) en collaboration avec le LPC2E. Une description complète du CATT-BRAMS fut faite par Freitas et al. (2009), Longo et al. (2010) et Rosario et al. (2012). La Figure 2-10 résume toutes les caractéristiques physico-chimiques prises en compte par le CCATT-BRAMS pour une maille.

En principe, le CCATT-BRAMS permet l'intégration de n'importe quel schéma chimique mais en pratique il est limité en nombre d'espèces et de réactions. A ce jour, le RACM comportant 77 espèces (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism ; Stockwell et al., 1997) a parfaitement été intégré au CCATT-BRAMS. Pour les études qui suivent le schéma chimique RELASH est utilisé. Il s'agit d'une version simplifiée du RACM (regional atmospheric chemistry mechanism ; Stockwell et al., 1997) (RELACS : Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme ; Crassier et al., 2000) comportant en plus une chimie en phase gazeuse et aqueuse des espèces bromées à temps de vie très court (VSLS).

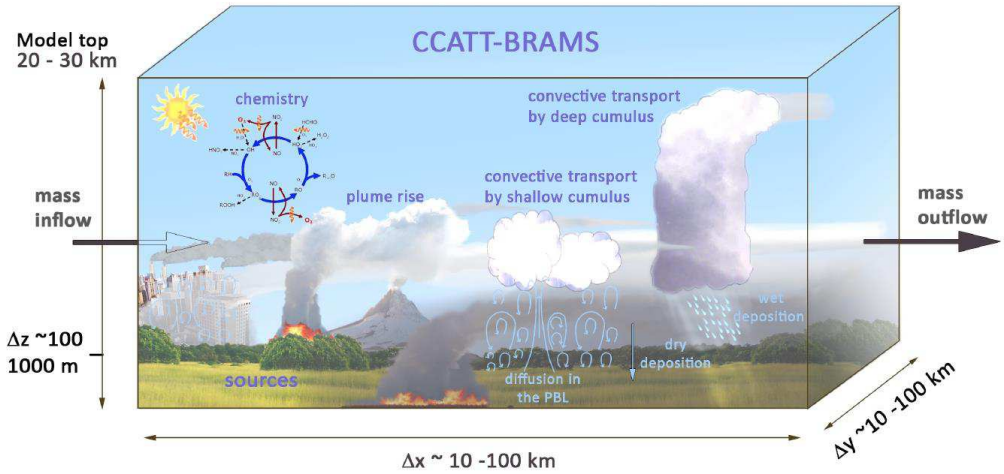


*Figure 2-10: Schéma d'une maille montrant les processus d'émission, de transport, de transformation et de dépôt simulés par le CCATT-BRAMS. (source : Longo et al., 2013)*

# Chapitre 3 Transport des polluants dans l'atmosphère

Ce chapitre est une étude détaillée des chemins d'accés des polluants à la stratosphère et en particulier les plus rapides visant à permettre le transport des espèces à courte de durée de vie. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux premières couches de l'atmosphère : la troposphère située entre 0 et 9 à 17 km d'altitude selon la latitude, et la basse et moyenne stratosphère située depuis la tropopause jusqu'à environ 35 km d'altitude (5 hPa), qui représentent 99,5% de la masse de l'atmosphère.

Une description générale de la circulation atmosphérique sera présentée dans un premier temps. L'échange entre la troposphère et la stratosphère est un facteur crucial dans la répartition des composés chimiques dans l'atmosphère. La définition de la frontière entre ces deux couches sera décrite en fonction de la latitude Les intruments de mesures SPIRALE et SPIRIT permettent la mesure de traceurs chimiques tels que CO, $CH_4$ ou $O_3$, c'est-à-dire des espèces permettant l'étude du transport dans la troposphère ou de l'échange entre la troposphère et la stratosphère. Ainsi, l'étude de traceurs chimiques dans l'atmosphère nous permettra de mettre en évidence deux types de transport rapide de masses d'air de la basse troposphère vers la stratosphère : le transport par convection au niveau de la région équatoriale, et le transport entre la basse troposphère extratropicale et la haute troposphère - basse stratosphère (UTLS) polaire.

La première étude fera l'objet de deux publications pour lesquelles j'ai collaboré en tant que co-auteur : l'une déjà soumise à Atmospheric Chemistry and Physics (Marécal et al., ACPD, 2011), et la deuxième publication est en cours d'écriture et sera soumise prochainement à Atmospheric measurement techniques pour l'édition spéciale du projet SHIVA (Catoire et al., 2013).

La deuxième étude a déjà fait l'objet d'une publication dans Atmospheric Chemistry and Physics (Krysztofiak et al., 2012a).

# 1. La circulation atmosphérique : vision générale

Par rapport aux pôles, l'équateur reçoit une plus importante quantité d'énergie solaire. La circulation atmosphérique transporte le surplus d'énergie de l'équateur vers les pôles afin de rétablir l'équilibre.

## 1.1 Au niveau de la troposphère

Le transport latitudinal dans la troposphère est caractérisé par trois zones de perturbation (Figure 3-1). Les zones de basses pressions sont caractérisées par une ascendance des masses d'air alors que les zones de hautes pressions sont caractérisées par une subsidence des masses d'air, l'ensemble formant des cellules de transport. Entre 0° et ± 30°N, la cellule de Hadley assure le transport rapide des masses d'air de la basse troposphère à la haute troposphère par convection au niveau de l'équateur, puis vers 30° de latitude, les masses d'air subissent une subsidence. La cellule de Ferrel d'intensité plus faible, est une cellule en sens inverse à la cellule de Hadley. Elle permet le transport des masses d'air entre ± 30°N et ± 60°N de latitude. Enfin, la cellule polaire assure le mélange des masses d'air au niveau des pôles. Au niveau des hautes altitudes, la jonction entre les cellules de Hadley et de Ferrel est caractérisée par la présence de forts vents zonaux, le courant-jet (jet-stream) subtropical. De même, la jonction entre les cellules de Ferrel et polaire est caractérisée par le jet-stream polaire ou de latitude moyenne.

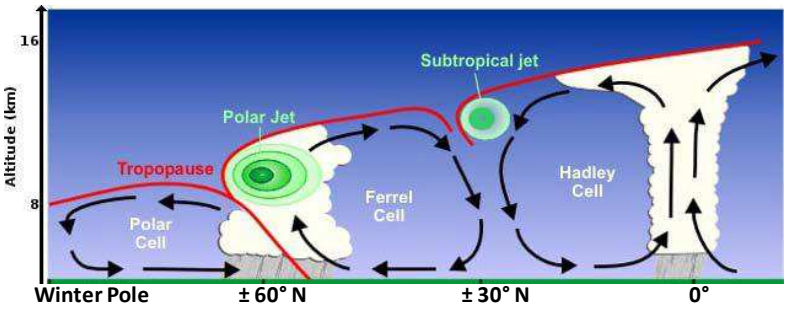


*Figure 3-1 : Circulation globale au niveau de la troposphère (source : http ://www.srh.noaa.gov).*

La région équatoriale est caractérisée par des mouvements ascendants des masses d'air très prononcés. En effet, c'est principalement au niveau de l'océan Pacifique équatorial que les cellules de Walker assurent le transport de la basse troposphère à la TTL au niveau des longitudes, s'ajoutant aux cellules de Hadley au niveau des latitudes. Ainsi, cette cellule est plus intense au niveau du Pacifique Ouest (région de la Malaisie) (Berthet et al., 2007 ; Fueglistaler et al., 2004) motivant le choix de la malaisie pour le déroulement de la campagne SHIVA.

Le transport en longitude au niveau de la troposphère est assuré par différents types de vent :

- au niveau des tropiques : les vents moyens sont d'est, les alizés, et principalement au niveau de la basse troposphère.
- aux latitudes moyennes : les vents sont d'ouest, dominés par les courants-jets au niveau de la haute troposphère.

- enfin au niveau des pôles : les vents zonaux sont d'est.

## 1.2 Au niveau de la stratosphère

Brewer en 1949 et Dobson en 1956 ont mis en évidence la circulation atmosphérique à l'échelle globale à l'aide de mesures de vapeur d'eau dans la stratosphère (Brewer et al., 1949) et de la distribution de l'ozone stratosphérique (Dobson, 1956). Cette circulation est sous forme d'une cellule de circulation dans la stratosphère au niveau global : la circulation de Brewer-Dobson (Figure 3-2).

Le passage de la troposphère à la stratosphère s'effectue dans la zone intertropicale (rectangle vert de la Figure 3-2) au travers de la couche de transition tropicale (Tropical tropopause layer : TTL). À partir du bas de la stratosphère équatoriale, partant de l'équateur, les masses d'air sont transportées vers le pôle d'hiver. Dans la haute stratosphère, le transfert s'effectue directement de pôle à pôle ((fléches blanches dans la Figure 3-2).

Les masses d'air peuvent aussi accéder directement à la basse stratosphère extra-tropicale et polaire par des échanges au travers de la tropopause extra-tropicale le long des surfaces isentropes (de même température potentielle, voir définition section suivante) (rectangle jaune 2 de la Figure 3-2).

Enfin, les masses d'air stratosphèriques des latitudes moyennes peuvent être transportées vers les pôles dans la basse stratosphère à l'aide du déferlement des ondes planétaires engendrant un pompage des masses d'air (illustrées par les fléches oranges dans la Figure 3-2)

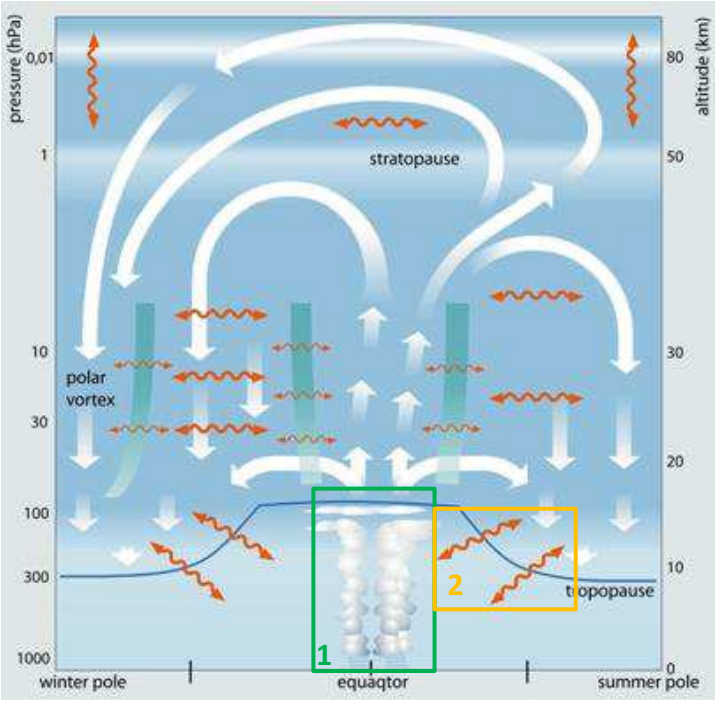


*Figure 3-2 : Circulation de Brewer Dobson. La tropopause est schématisée par une ligne bleu, les flèches blanches indiquent la circulation générale et les flèches oranges indiquent les voies d'échange des masses d'air liées aux ondes planetaires (source : Université de Francfort). Le rectangle vert numéroté 1 marque le transport par convection, et le rectangle jaune présente le transport isentrope vers la stratosphère extra-tropicale et polaire.*

# 2. Echanges troposphère/stratosphère

Le transfert entre la troposphère et la stratosphère est une étape clé dans le transport des masses d'air vers la stratosphère. L'altitude de la tropopause joue un rôle important dans la distribution verticale des gaz traces (Hegglin et al., 2009). L'étude de la zone de transition autour de la tropopause permet l'identification des échanges troposphère / stratosphère (Gettelman et al., 2011). Ainsi, il est important de bien définir les limites de la couche de transition qui sépare ces deux couches atmosphériques.

## 2.1 Définitions de la tropopause

### 2.1.1 Définitions préalables: température et vorticité potentielles

L'analyse de la stabilité verticale d'une masse d'air peut s'effectuer à l'aide de la température potentielle. Lorsqu'une masse d'air subit un mouvement vertical dans l'atmosphère, sa pression, son volume et sa température changent au cours de ce transport. La température potentielle θ permet de définir une échelle verticale tenant compte des caractéristiques thermodynamiques des masses d'air. La température potentielle d'une parcelle d'air sec est la température que la parcelle aurait après compression ou expansion adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'environnement, jusqu'à la pression de 1000 hPa. Elle est fonction de la température (T en K) et de la pression (P) de la parcelle, de la pression standard $P_0$ (1000 hPa), de la constante des gaz parfaits (R=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), de la masse molaire de l'air $M_a$ (28,965 $g.mol^{-1}$) et de la chaleur massique de l'air sec à pression constante $C_p$ (1004 $J.kg^{-1}.K^{-1}$):

$$\theta = T.\left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{R}{M_a.C_p}} = T.\left(\frac{P_0}{P}\right)^{2/7} \qquad (3\text{-}1)$$

Le long d'une surface isentrope, la densité et la température potentielle de la masse d'air sont conservées. La vorticité permet de caractériser localement la rotation de chaque masse d'air. La vorticité potentielle (PV : potential vorticity) est une grandeur dépendant de la stabilité verticale et du rotationnel du vent :

$$PV = -g(\zeta_p + f)\frac{\partial\theta}{\partial p} \qquad (3\text{-}2)$$

Où g est l'accélération de la pesanteur, $\zeta_p$ est la constante verticale du rotationnel du vent, $\vartheta$ la température potentielle et $\frac{\partial\theta}{\partial p}$ le terme de stabilité statique de l'atmosphère. $f$ est le paramètre de Coriolis et est égal à $2\Omega\sin(\varphi)$ avec $\Omega$ la vitesse angulaire de rotation de la terre et $\varphi$ la latitude.

La PV s'exprime en PVU (Potential Vorticity Unit) avec 1 PVU= $10^{-6}$ $K.m^2.s^{-1}.kg^{-1}$. En l'absence de forces extérieures (frottements ou processus diabatiques), la PV est entièrement conservée lors d'un transport isentrope. Ainsi, la PV est un traceur dynamique et permet par exemple de discriminer les masses d'air troposphériques des masses d'air stratosphériques.

### 2.1.2 Tropopause thermique

La différenciation entre la stratosphère et la troposphère peut se faire à partir du profil vertical de la température, on parle de stratification thermique de l'atmosphère. En

effet, la température décroît dans la troposphère et augmente en stratosphère. Le gradient négatif de température de la troposphère provient de l'absorption du rayonnement infra-rouge terrestre par les gaz dits gaz à effet de serre, $H_2O$ principalement, dont la concentration diminue avec l'altitude. Inversement, la couche d'ozone assure le chauffage de la stratosphère par l'absorption des rayons ultra-violet solaires. En première approximation, la tropopause correspond à un changement du gradient vertical de la température La Figure 3-3 montre les profils verticaux de température au niveau de la région équatoriale (5°S, Teresina, Brésil) et au niveau de la région polaire (68°N, Kiruna, Suède) couplés aux gradients verticaux de température (K.km$^{-1}$).

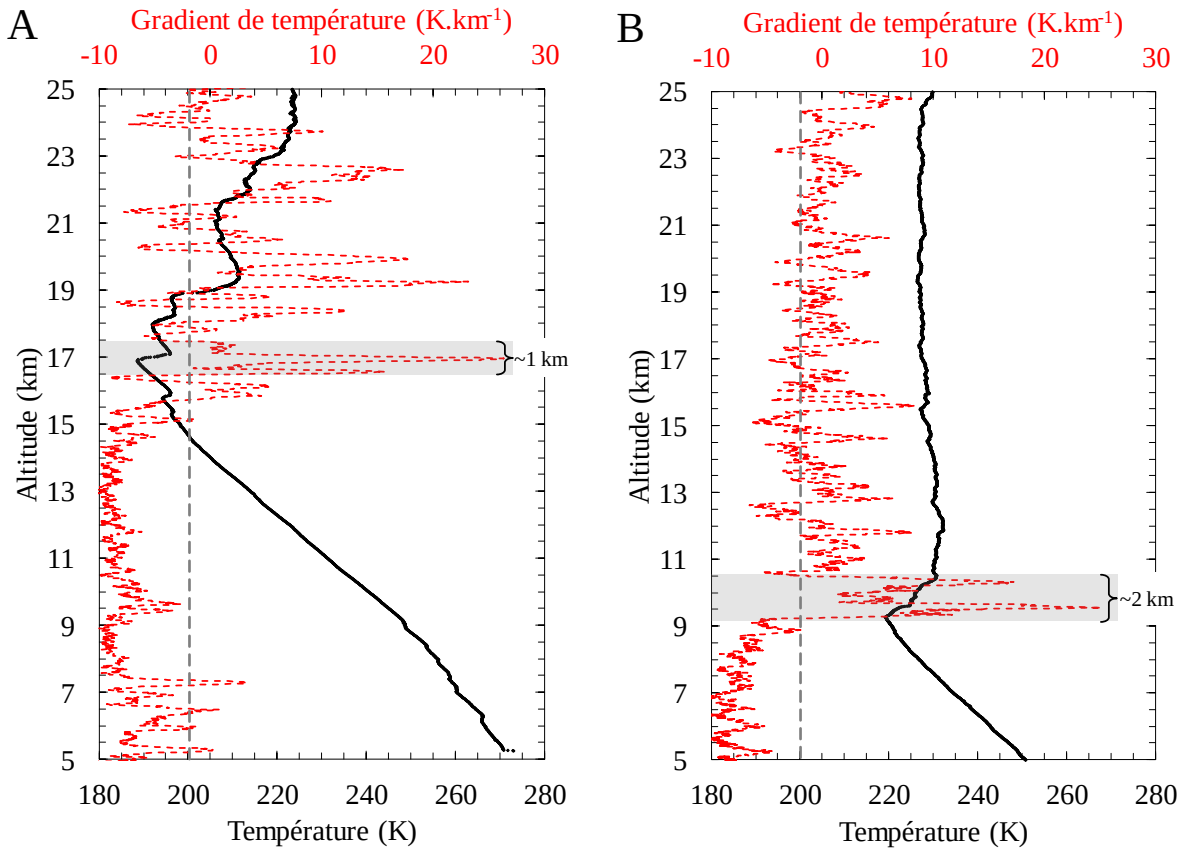


*Figure 3-3 : Profils verticaux de la température (en K ; en noirs) et gradient de la tempèrature (en K.km$^{-1}$ ; en rouges) ; A : au-dessus de Teresina au Brésil (5°S) en juin 2008 mesurés par SPIRALE et B : au-dessus de Kiruna en Suède (68°N) en août 2009 mesuré par une radiosonde Vaisala (type RS92).*

Ainsi, le rapport WMO (1957) définit la tropopause thermique (Tp) comme l'altitude la plus basse où le gradient de température est supérieur à -2 K.km$^{-1}$ sur une hauteur d'au moins 2 kilomètres.

Le gradient vertical de température a été calculé pour deux latitudes à partir de la température mesurée par SPIRALE à 5°S de latitude en juin 2008 et par un sondage météorologique d'une sonde Vaisala à 68°N de latitude en août 2009 (Figure 3-3). On remarque que le gradient de température est négatif (~ -5 K.km$^{-1}$) dans la troposphère et a des valeurs plus élevées dans la stratosphère oscillant entre ~ -5 K.km$^{-1}$ et ~ +5 K.km$^{-1}$ pour

les deux latitudes. Le gradient de température en stratosphère est plus variable aux latitudes équatoriales (Figure 3-3 de gauche). Cette variabilité ne permet pas d'atteindre la condition du WMO (1957) pour la définition de la tropopause thermique (-2 $K.km^{-1}$ sur au moins 2 km d'altitude). Cette condition est respectée uniquement sur 1 km d'altitude. En revanche, cette condition est respectée pour la latitude de 68°N et la transition entre la tropopshère et la stratosphère est nettement visible.

Cette définition est facilement applicable pour des études locales, en effet le calcul pouvant être fait à l'aide par exemple de mesures sous ballons. Cette approche de la définition de la tropopause est utilisée par la suite pour l'étude des vols de SPIRALE en région polaire en 2009 pendant la campagne StraPolEté (section 3.3.2).

#### 2.1.3 Tropopause du point froid (CPT : cold point tropopause)

La définition de la tropopause à partir du minimum de température ou point froid s'utilise principalement au niveau de la région équatoriale. En effet, la détermination de la tropopause thermique peut être difficile au niveau de l'équateur, où le gradient de température est très variable dans la région de la tropopause comme illustré la Figure 3-3. Au contraire, le minimum de température est plus facile à déterminer et désignera la tropopause. Dans la plupart des cas, l'altitude de la tropopause à partir du point froid et à partir de la surface $\theta$=380K sont similaires au niveau de l'équateur comme le montre l'étude de la tropopause au niveau du Brésil de la section 3.2.1.1.

#### 2.1.4 Tropopause dynamique

La vorticité potentielle permet la discrimination entre les masses d'air troposphériques et stratosphériques. La PV est dépendant de la stabilité verticale qui, à partir de la tropopause et dans la stratosphère, augmente fortement. Ainsi, La vorticité potentielle est forte dans la stratosphère comparée à la troposphère (Reed et Danielsen, 1959). Ainsi à l'aide de cette propriété, on peut définir la tropopause dynamique Dp comme une surface d'iso-vorticité potentielle séparant la troposphère de la stratosphère. La Dp se situe aux surfaces d'iso-vorticités égales à 1,5, 2 ou 3 PVU (Hoerling et al., 1991 ; Wernli et al., 2002 ; Gettelman et al., 2011), avec la surface à 2 PVU plus couramment utilisée.

Cependant cette définition n'est pas applicable au niveau des basses latitudes, environ 10°S – 10°N, où le gradient de PV au niveau de la tropopause est quasiment nul. Dans ce cas, on peut donc définir la tropopause dynamique comme la surface où $\theta$=380K.

#### 2.1.5 La tropopause chimique

La tropopause est une barrière dynamique entre la stratosphère et la troposphère. Ainsi, de fortes contraintes pour la répartition des gaz traces dans l'atmosphère sont présentes à ce niveau. Certaines espèces sont préférentiellement produites dans la stratosphère comme l'ozone, ou dans la troposphère comme le monoxyde de carbone, et présenterons donc un fort gradient au niveau de la tropopause. La tropopause chimique, parfois appelée chemopause, est moins marquée au niveau de l'équateur à cause de la présence de la couche de transition tropicale (TTL).

### 2.1.6 La couche de transition tropicale : TTL

La TTL est la couche de transition entre la troposphère et la stratosphère au niveau de la région équatoriale. La TTL est le chemin préférentiel pour le passage des gaz traces et aérosols de la troposphère à la stratosphère (Fueglistaler et al., 2009). Elle est l'intermédiaire entre un régime troposphérique, où le transport vertical s'effectue par convection, et un régime radiatif stratosphérique où le transport vertical est régi par la circulation méridienne de Brewer-Dobson. En conséquence, la séparation entre la troposphère et la stratosphère n'est pas une frontière bien délimitée comme pour les hautes et moyennes latitudes, mais plutôt une couche de transition. La compréhension de la composition et du transport au sein de la TTL est nécessaire afin de prédire au mieux l'évolution de l'ozone de la stratosphère au niveau global. Plusieurs définitions ont été proposées pour déterminer les frontières de la TTL basées sur la convection (Sherwood et Dessler, 2001, Fueglistaler et al., 2009), les caractéristiques chimiques (Tuck et al., 1997 ; Folkins et al., 1999) ou la structure thermique (Gettelman et Forster, 2002). Nous avons réalisé une étude sur les frontières de la TTL à partir des caractéristiques chimiques (Marécal V., Krysztofiak G., et al., 2011). Celle-ci est résumée dans la section 3.2.1.2.

## 2.2 Définition de l'UTLS extra-tropicale

La haute troposphère – basse stratosphère (en anglais, upper troposphere – lower stratosphere : UTLS) est définie comme une couche de couplage entre la troposphère et la stratosphère qui s'étend dans une région située à ±5 km autour de la tropopause (Gettelman et al., 2011). Cette région est favorable aux échanges bidirectionnels troposphère/stratosphère au travers de la tropopause, influençant la chimie de l'UTLS.

L'UTLS extratropicale (Ex-UTLS) est définie comme la région au nord ou au sud du jet subtropical (respectivement +30°N ou +30°S) (Figure 3-4). L'une des différences fondamentales entre l'UTLS équatoriale et l'UTLS extra-tropicale se décrit à l'aide des processus physiques dominant chaque région : une transition entre régime convectif et régime radiatif au sein de l'UTLS équatoriale, et une dynamique dominée par les ondes en région extra-tropicale. La deuxième différence se trouve au niveau de la circulation stratosphérique : la région équatoriale subit la phase ascendante de la circulation de Brewer-Dobson alors que la région extra-tropicale subit la phase descendante (grosses flèches rouges). Ces deux différences vont aussi influencer la chimie résidant dans l'UTLS.

L'Ex-UTLS est bornée entre la base de la stratosphère dite « overworld » (Hoskins, 1991) c'est-à-dire la surface isentrope à ~400 K et la haute troposphère, c'est-à-dire ~5 km en dessous de la tropopause (Gettelman et al., 2011). L'Ex-UTLS est influencée par des échanges bidirectionnels entre la troposphère et la stratosphère le long des surfaces isentropes à proximité des courants jets (flèches ondulées rouges). L'étude de la corrélation entre deux traceurs, comme CO-$O_3$ (Hoor et al., 2002 ; notre étude section 3.3.5.3), $N_2O$-$CH_4$ (Huret et al., 2006) ou comme $H_2O$-$O_3$ (Hegglin et al., 2009 ), permet de mettre en évidence les échanges au sein de l'UTLS par la présence d'une couche de mélange nettement visible sur les corrélations.

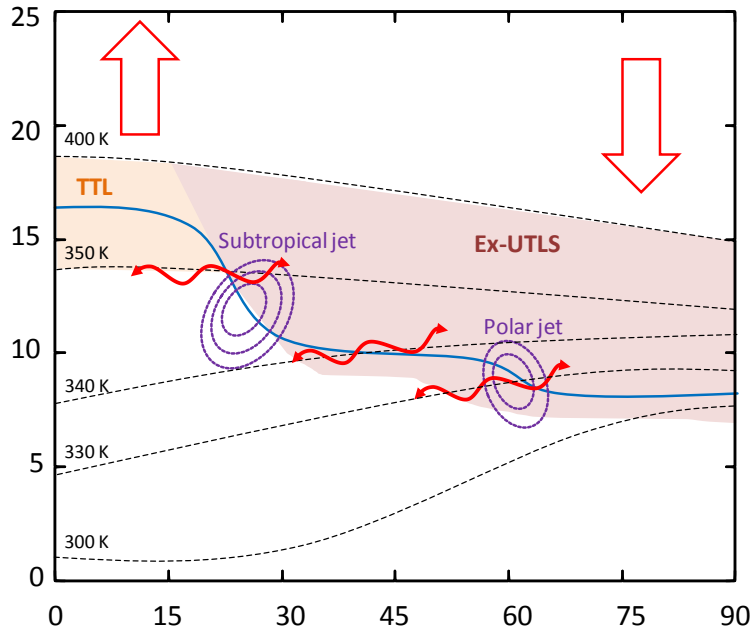


*Figure 3-4 : Schéma simplifié de l'UTLS extra-tropicale de l'hémisphère nord en rouge clair. Les vents fort représentant les courants jets (cercles pointillés violet), la tropopause (ligne bleu), les surfaces isopotentielles (lignes pointillées à 300 K, 330 K, 340 K, 350 K et 400 K), le transport isentrope (flèches ondulantes rouge) et transport dû à la circulation de Brewer-Dobson (flèches rouges) y sont représentés (source : schéma simplifié inspiré de la figure 1 de Gettelman et al., 2011).*

# 3. Etude du transport dans l'atmosphère via l'observation de traceurs chimiques

## 3.1 Les traceurs chimiques

### 3.1.1 Définition générale

Les traceurs chimiques sont des espèces représentatives d'une couche ou d'un régime de l'atmosphère car produits principalement ou présents en abondance dans celle-ci. La présence en excès ou en défaut de l'espèce dans une autre couche pourra marquer la présence d'une masse d'air provenant de la couche initiale du traceur. Ainsi, l'étude de la répartition dans l'atmosphère de traceurs chimiques est un outil efficace pour la mise en évidence du transport dans la troposphère ou de l'échange entre la troposphère et la stratosphère des masses d'air polluées. SPIRIT et SPIRALE permettent la mesure de différents traceurs chimiques tels que le monoxyde de carbone (CO), le méthane ($CH_4$) et l'ozone ($O_3$).

Le méthane est principalement émis dans la troposphère. Les procédés anthropiques de production sont principalement la combustion, l'agriculture, l'élevage et le traitement des déchets. Le méthane est aussi émis en grande quantité de manière naturelle par les zones humides et les océans. Le méthane est principalement détruit par oxydation par le radical OH en troposphère et en stratosphère. Le méthane ne possède pas de sources dans la stratosphère et a une durée de vie dans la troposphère de l'ordre de 10 ans. Ainsi, le profil vertical du méthane dans l'atmosphère est constant dans la troposphère (entre 1774 ppbv en

2005 et 1786 ppbv en 2008 dans WMO 2011 (Montzka et Reimann, 2011)), puis décroît dans la stratosphère.

Le monoxyde de carbone possède une forte concentration en basse troposphère avec un rapport de mélange volumique (vmr) supérieur à 90 ppbv, où il est principalement formé par des procédés industriels, la combustion incomplète et l'oxydation du méthane. A plus haute altitude dans la stratosphère, CO est principalement produit par l'oxydation du méthane (Seinfeld et Pandis, 2006). La réaction avec OH est son puits principal, amenant à une concentration plus faible en haute troposphère qu'en basse troposphère. La concentration de CO décroît avec l'altitude dans la basse stratosphère, atteignant un minimum de vmr d'environ 10 – 15 ppbv vers 19 – 22 km mais remonte au-delà car l'augmentation de la température de la stratosphère entraîne une augmentation de la vitesse de production de CO (par les réactions des composés organiques avec OH) au contraire de la perte (par réaction avec OH), très peu dépendante de la température. Le profil de CO en région équatoriale mesuré par SPIRALE, représenté dans la Figure 3-5, illustre cette situation. La prédominance des sources et puits de CO y est résumée.

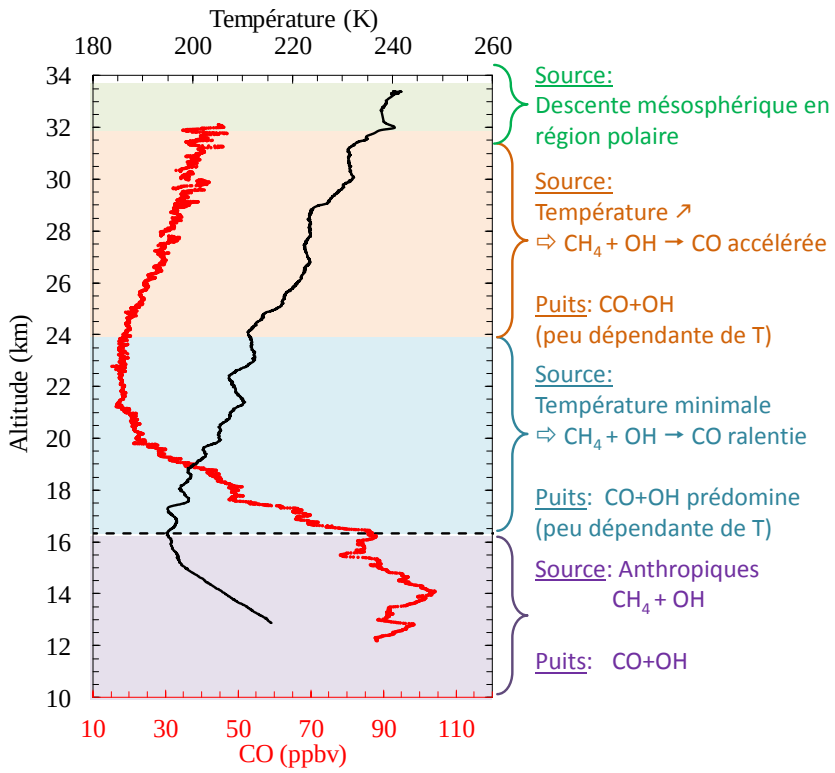


*Figure 3-5 : Profils verticaux de CO et de la tempèrature au-dessus de Teresina au Brésil (5°S) en juin 2005 mesurés par SPIRALE. La prédominance des sources et puits de CO est résumée selon l'altitude.*

CO possède un temps de vie d'environ 2 mois (Seinfeld et Pandis, 2006 ; défini en section 3.1.2) dans la troposphère, permettant son transport sur de longues distances. Une élévation de la concentration de CO dans les hautes couches de la troposphère, voire la basse stratosphère, est un indice majeur de la présence d'un transport de masse d'air provenant des basses couches de l'atmosphère.

La corrélation entre deux traceurs est un bon outil pour l'étude du transport en stratosphère et l'analyse des mélanges entre deux couches de l'atmosphère telles que la troposphère et la stratosphère (Fisher et al., 2000 ; Hoor et al., 2002 ; Brioude et al., 2006 ; Huret et al., 2006). Nous nous sommes principalement intéressés à la corrélation entre CO et $O_3$ très couramment utilisée pour l'étude du transport dans l'UTLS (Fischer et al., 2000; Hoor et al., 2002 ; Pan et al., 2004 ; Pirre et al., 2008 ; Hegglin et al., 2009 ; Roiger et al., 2011). Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le monoxyde de carbone est principalement produit et émis dans la troposphère. Contrairement à CO, l'ozone est principalement produit dans la stratosphère et possède par conséquent un rapport de mélange faible dans la troposphère (inférieure à 100 ppbv ; Bethan et al., 1996). Sans aucun mélange entre la stratosphère et la troposphère, la corrélation entre CO et $O_3$ prendrait la forme d'un "L". La ligne verticale se nomme la branche stratosphérique et se situe au minimum de la concentration de CO dans la stratosphère (10 -15 ppbv). La branche horizontale se nomme la branche troposphérique et est définie pour un rapport de mélange volumique en ozone inférieur à 100 ppbv (Hegglin et al., 2009). Les couples ayant des valeurs en CO $>$ 20 ppbv et en $O_3$ $>$ 100 ppbv sont situés dans une couche de mélange entre la stratosphère et la troposphère (Hoor et al., 2002 ; Hegglin et al., 2009). Dans le cas d'une corrélation au niveau de la région équatoriale, la couche de mélange inclura la TTL (section 2.1.6). Les études qui suivent sont basées sur l'étude des trois traceurs chimiques CO, $CH_4$ et $O_3$.

### 3.1.2 Durée de vie et temps de transport d'un traceur chimique

La distribution d'une espèce dans un réservoir atmosphérique est influencée par le bilan entre production (production chimique et émissions naturelles ou anthropiques), puits (chimique et dépôts sec ou humides) et transport de l'espèce au sein de l'atmosphère, illustrée dans la Figure 3-6.

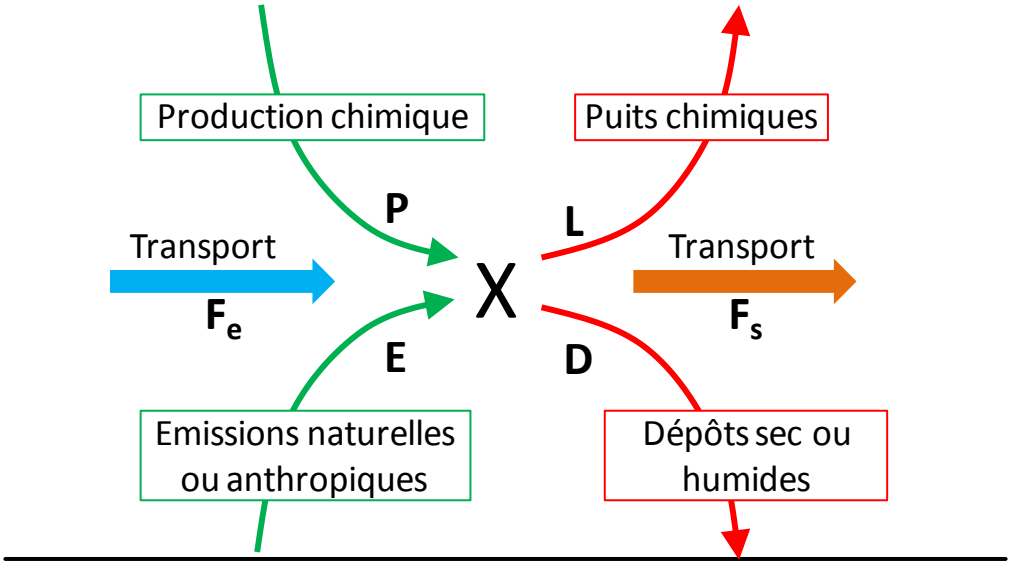


*Figure 3-6 : Processus physico-chimiques influençant le temps de mélange et la durée de vie d'une espèce X dans un réservoir de l'atmosphère.*

Le temps de résidence ou durée de vie d'une espèce X dans l'atmosphère, noté $\tau_X$, est le temps nécessaire pour que la concentration initiale de X soit divisée par e (~2,7). Ainsi, il est conditionné par l'efficacité de la production de l'espèce, comparée à l'efficacité des puits (dépôt de surface et réactions chimiques) dans le réservoir de l'atmosphère considéré.
Au sein d'un réservoir, le principe fondamental de conservation de la masse s'applique sous la forme de l'équation suivante (Seinfeld et pandis, 2006) :

$$(P+E+F_e)-(L+D+F_s)=\frac{dC_X}{dt} \quad (3\text{-}1)$$

P et L sont respectivement la production chimique et la perte (loss) par réaction chimique de X. E et D représentent respectivement l'émission et le dépôt de surface de X. $F_e$ est le flux d'entrée, $F_s$ est le flux de sortie dans le réservoir, et $\frac{dC_X}{dt}$ est la variation de la quantité totale de X dans le volume du réservoir en fonction du temps.

Si la quantité de l'espèce est constante en fonction du temps alors $\frac{dC_X}{dt}=0$, et la somme des sources est égale à la somme des puits. L'espèce se trouvera alors en condition stationnaire ("steady-state" conditions) (Seinfeld et Pandis, 2006). Si le volume considéré est l'atmosphère, alors le flux d'entrée et de sortie seront égaux à zéro ($F_e=0$ et $F_s=0$). Ainsi, sous condition stationnaire et pour toute l'atmosphère, le temps de vie d'une espèce X est égal à (Seinfeld et Pandis, 2006) :

$$\tau_X=\frac{C_X}{P+E}=\frac{C_X}{L+D} \quad (3\text{-}2)$$

Considérons maintenant uniquement la destruction de X par réaction chimique (L) ou par dépôt de surface (D). Ces deux processus agissent indépendamment sur le temps de vie de X et sont eux-mêmes composés de différents processus indépendants : par exemple, X peut être détruit par réaction chimique avec un oxydant de l'atmosphère et par photodissociation contribuant pour la perte par réaction chimique (L) et peut être détruit par dépôt sec (D). Ainsi, le temps de vie total de X sera défini par (Seinfeld et Pandis, 2006):

$$\frac{1}{\tau_{total}}=\frac{1}{\tau_{photochimique}}+\frac{1}{\tau_{réaction\ avec\ oxydant}}+\frac{1}{\tau_{dépôt}} \quad (3\text{-}3)$$

Les puits sont conditionnés par la vitesse de diminution de la concentration de X dans le réservoir au cours du temps $\left(\frac{-dC_X}{dt}\right)$. Et le temps de vie de X pourra s'exprimer par la relation suivante :

$$\tau_X=\frac{C_X}{-(dC_X/dt)} \quad (3\text{-}4)$$

Pour le cas de réactions chimiques, $\left(\frac{-dC_X}{dt}\right)$ est directement liée à la vitesse de réaction. Par exemple, pour une réaction du premier ordre (X → Produits), ayant pour constante de vitesse $k_1$, $\left(\frac{-dC_X}{dt}\right)$ s'exprime sous la forme :

$$\frac{-dCX}{dt}=k_1 C_X \quad (3\text{-}5)$$

Et le temps de vie du à la réaction chimique d'ordre 1 sera donc défini par :

$$\tau_{X\ (réaction\ chimique)}=\frac{C_X}{-(dC_X/dt)}=\frac{C_X}{k_1\times C_X}=\frac{1}{k_1} \quad (3\text{-}6)$$

En outre, la répartition des espèces au sein de l'atmosphère va dépendre des temps de transport horizontaux et verticaux. La Figure 3-7 résume la durée de vie de plusieurs espèces atmosphériques (échelle temporelle) et la distance potentiellement parcourue au sein de l'atmosphère. Les espèces à long temps de vie, telles que $CH_4$ ou les CFC, ne sont pas dépendantes du temps de transport dans l'atmosphère et possédent une concentration

quasiment uniforme dans la troposphère. Les espèces à temps de vie de l'ordre du mois ou moins, telles que CO ou $O_3$, possèdent une répartition dans l'atmosphère moins homogène car leur temps de vie est inférieur au temps de mélange inter-hémisphérique (Delmas et al., 2005). Ces espèces sont d'excellents traceurs atmosphériques car elles permettront de détecter une intrusion de pollution provenant par exemple d'une autre latitude.

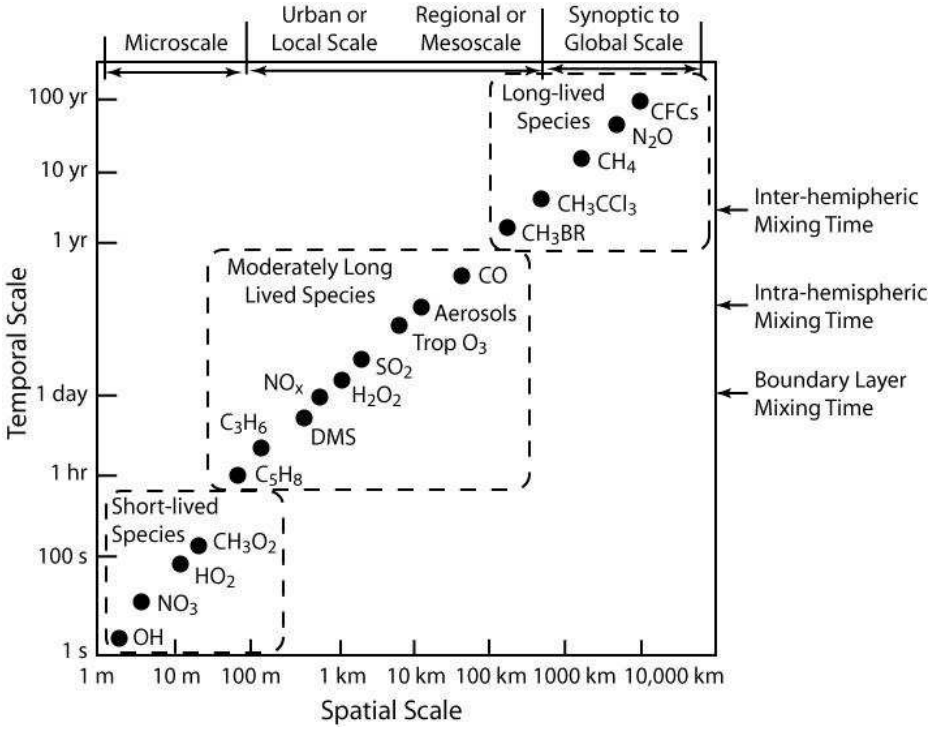


*Figure 3-7 : Echelle spatiale et temporelle pour les constituants de l'atmosphère (source : Seinfeld et Pandis, 2006)*

Dans les sections qui suivent, les traceurs chimiques sont utilisés afin de mettre en évidence le transport au sein de l'atmosphère. Dans un premier temps, un exemple de transport rapide de la basse troposphère à la TTL en région équatoriale sera détaillé. Puis, un exemple de transport de la basse troposphère extra-tropicale vers l'UTLS polaire sera mis en évidence.

## 3.2 Transport de la basse troposphère à la stratosphère équatoriales

### 3.2.1 Mise en évidence de la frontière entre la troposphère et la stratosphère au niveau de l'équateur

#### 3.2.1.1 Etude de la tropopause

Deux campagnes de mesures sous ballons se sont déroulées au-dessus de Teresina au Brésil (5,1°S – 42,9°W) en juin 2005 dans le cadre de la validation du satellite ENVISAT (Cortesi et al., 2007), et en juin 2008 dans le cadre du projet SCOUT-O3 (http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout_o3/). SPIRALE a effectué un vol le 22 juin 2005 et un vol pendant la nuit du 9 au 10 juin 2008.

La tropopause est définie à l'aide du point froid (CPT) dans le profil vertical de température ou par l'altitude de la surface isentrope à 380 K au niveau de la région équatoriale. La Figure 3-8 montre les profils verticaux de température et de l'ozone pour les deux vols de SPIRALE en juin 2005 et 2008 au-dessus de Teresina. L'altitude de la tropopause au niveau du point froid et selon l'isentrope à 380 K y sont annotées.

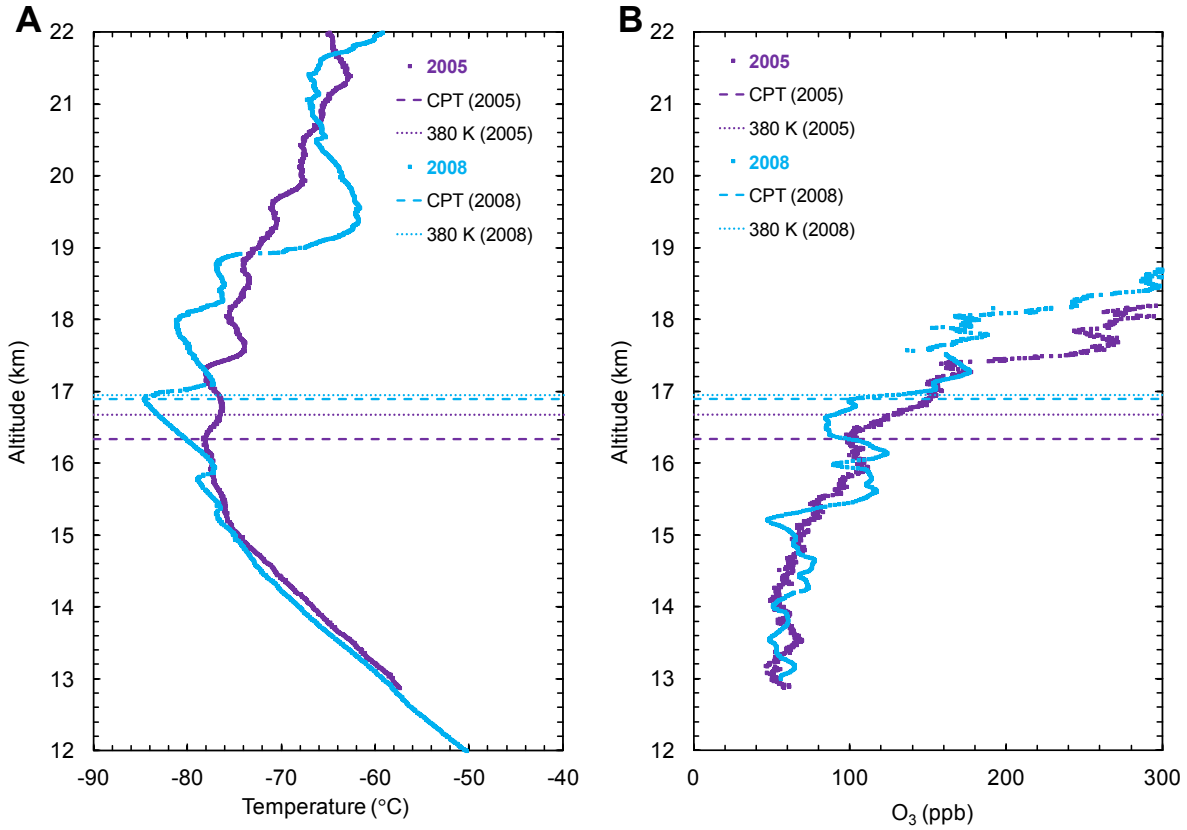


*Figure 3-8 : Mesures de SPIRALE en 2005 (violet) et 2008 (bleu) de la température (A) et de l'ozone (B). La tropopause au point froid est indiquée en tirets et la tropopause à 380 K est indiquée en pointillées (Marécal et al., 2011).*

L'altitude de la tropopause au point froid (CPT) (16,95 km) et de la tropopause à 380 K (16,90 km) sont quasiment égales pour le vol en 2008. Cette correspondance n'est pas rencontrée pour le vol en 2005 où le CPT (16,34 km) possède une altitude inférieure à la tropopause à 380 K (16,68 km). On remarque dans le profil de l'ozone que le CPT correspond à une augmentation de sa concentration. Due à la présence de la TTL, la signature de la tropopause chimique est moins marquée au niveau de la région équatoriale, comparée aux hautes latitudes, mais on constate pour les deux vols que le CPT correspond réellement à un fort gradient d'ozone.

#### 3.2.1.2 Etude de la TTL

Les mesures de SPIRALE au cours de la campagne dans le cadre de la validation du satellite ENVISAT en Juin 2005 et dans le cadre du projet SCOUT-O3 en Juin 2008 sont de nouveau utilisées pour l'étude de la TTL. Le Tableau 3-1 donne le sommet et la base de la

TTL à partir des caractéristiques chimiques de l'atmosphère. Le CPT et la tropopause à 380 K sont décrits dans la section précédente.

*Tableau 3-1 : Altitude et température potentielle du sommet et de la base de la TTL, de la tropopause au point froid (CPT) et au niveau de l'isentrope 380 K (section 2.1.3).*

| | Sommet de la TTL | Base de la TTL | CPT | 380 K |
|---|---|---|---|---|
| 2005 | 17,7 km (405 K, 83 hPa) | 14 km (350 K, 157 hPa) | 16,34 km | 16,68 km |
| 2008 | 18 km (401 K, 77 hPa) | 15 km (353 K, 130 hPa) | 16,95 km | 16,90 km |

La Figure 3-9 montre les profils verticaux des traceurs chimiques ayant permis de situer le haut et la base de la TTL.

La base de la TTL est déterminée à l'aide des profils d'$O_3$ et de $CH_4$. Les altitudes de 14 km (350 K, 157 hPa) et 15 km (353 K, 130 hPa) caractérisent respectivement la base de la TTL pour les vols de 2005 et de 2008. A ~350 K, le profil de méthane varie de la valeur quasiment constante en troposphère à une décroissance plus marquée au-dessus de 350 K (symbolisé par le changement dans la pente du gradient de concentration : lignes en tirets sur la Figure 3-9). Cette décroissance est plus prononcée pour le vol en 2008. On remarque dans le profil d'ozone une faible transition allant des valeurs caractéristiques de la troposphère en dessous de 350 K à une augmentation au-dessus de 350 K.

Les masses d'air au-dessus de la TTL sont caractérisées par un régime purement stratosphérique. Ainsi, une augmentation de l'ozone est observée au-dessus de la TTL (Figure 3-9) et nous permet de définir le sommet de celle-ci à 17,7 km (405 K, 83 hPa) et 18 km (401 K, 77 hPa) pour les vols respectivement de 2005 et 2008. Le profil de $CH_4$ à cette altitude présente une décroissance du rapport de mélange volumique (vmr) plus prononcée à partir du sommet de la TTL. Le profil de CO présente au niveau de ces altitudes (17,7 km et 18 km) des structures faisant penser à la présence d'une barrière dynamique. En effet, la vmr de CO décroît au dessus de ces altitudes.

Cependant le vmr de CO reste élevé, comparé aux valeurs caractéristiques de la basse stratosphère (CO $<$ 20 ppbv) et peut amener à la réévaluation de l'altitude du sommet de la TTL. Le vmr de CO inférieur à 20 ppbv est atteint respectivement pour les altitudes de 20,6 km (480 K, 51 hPa) et 19,2 km (459 K, 64 hPa) pour les années 2005 et 2008, coïncidant avec un changement de gradient de vmr de CO.

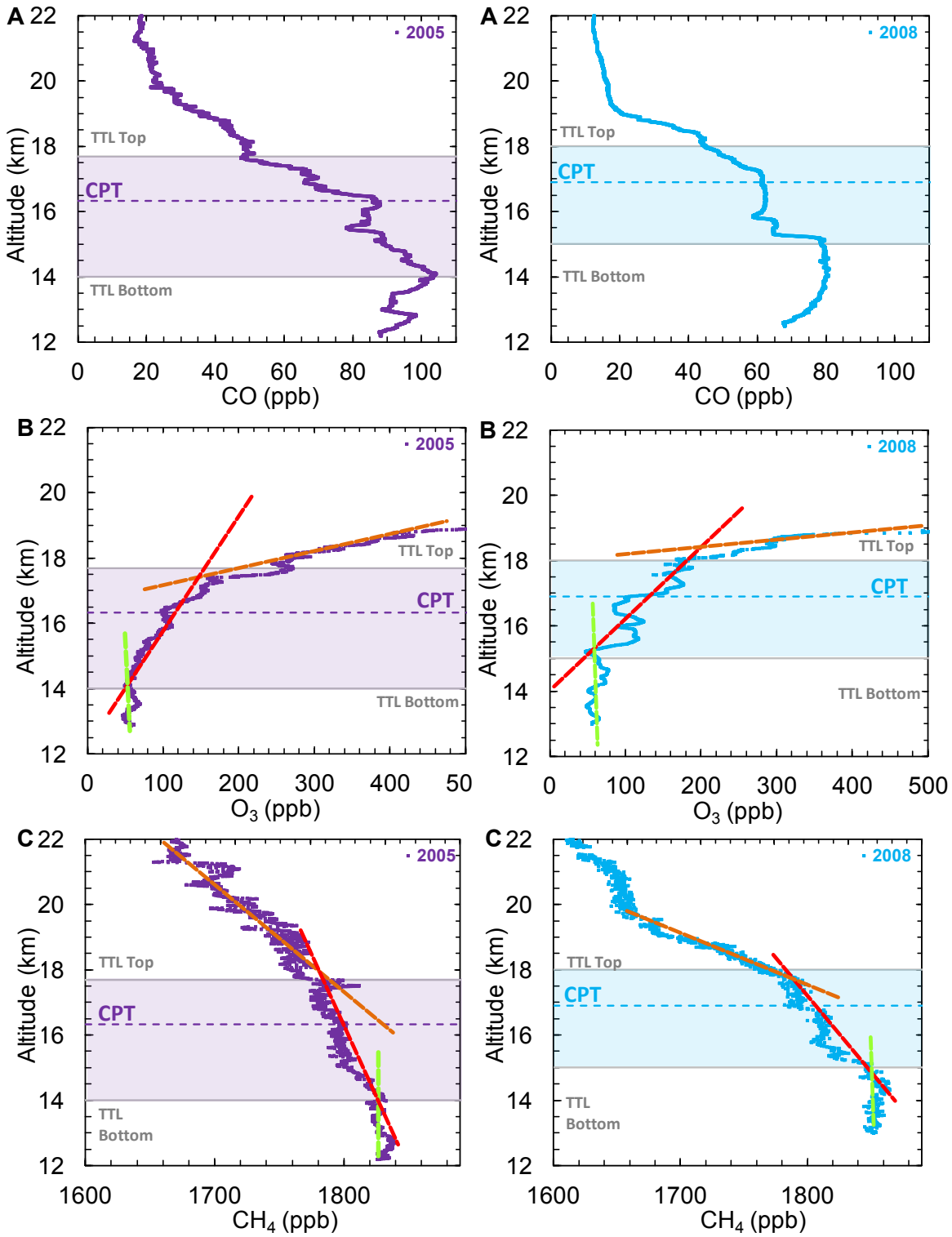


*Figure 3-9 : Profil vertical de CO (A), $O_3$ (B) et $CH_4$ (C) au-dessus de Teresina le 22 juin 2005 (violet) et le 9 juin 2008 (bleu). La tropopause au point froid est représentée en pointillées et la TTL est représentée en rectangle de couleur. Les pentes des gradients de concentrations des traceurs dans la haute troposphère (en vert) dans la TTl (en rouge) et dans la basse stratosphère (en orange) sont représentées en lignes en tirets.*

Fueglistaler et al. (2009) fixent les limites moyennes de la TTL entre 150 hPa et 70 hPa. La base de la TTL trouvée à l'aide des profils d'ozone et de méthane (130 – 157 hPa) correspond à celle trouvé par ces auteurs. Le sommet de la TTL de 70 hPa se situe entre la valeur fixée grâce aux profils d'ozone et de méthane (77 – 83 hPa) et celle fixée par le profil de monoxyde carbone (51 – 64 hPa).

La TTL est une couche aux dimensions variables dues à la longitude, à la saison mais aussi aux méthodes de détermination de ses limites. Fueglistaler et al. (2009) ont basé les limites de la TTL à partir des caractéristiques de la température et de la circulation atmosphérique. Nous avons basé notre définition sur les caractéristiques chimiques à l'aide de traceurs. Cependant, la répartition des espèces au sein de la TTL est nettement influencée par le transport par convection (Sherwood et Dessler, 2001). Nous pouvons donc étudier la variabilité des traceurs chimiques sous l'influence d'une masse convective. Nous allons maintenant nous intéresser au transport par convection dans les régions équatoriales, qui en outre influence la composition chimique de la TTL.

### 3.2.2 Transport par convection de la couche limite à la haute troposphère équatoriale

La convection permet le transport vertical rapide des masses d'air de la couche limite (0 – 2 km) à la haute troposphère (6 – 14 km) (rectangle 1 dans la Figure 3-2). Ce transport est une réponse au déséquilibre énergétique au sein de l'atmosphère (section 1.1). Le transport par convection profonde se produit préférentiellement dans les régions humides de l'équateur (Delmas et al., 2005).

En région extra-tropicale, la convection, dite restreinte car peu intense, est fréquente. Les nuages convectifs sont de deux types : les cumulus pour la convection restreinte (c'est-à-dire faible ou moyenne), et les cumulonimbus pour la convection profonde pouvant atteindre la haute troposphère. Les cumulonimbus sont déformés à leur sommet par les vents et prennent la forme d'une enclume (anvil en anglais).

La convection profonde est associée à des cellules orageuses plus ou moins étendues, et donc à de fortes pluies. Elle aura donc des effets de lessivage des espèces les plus solubles. L'étendue horizontale varie de 1 – 10 km pour l'échelle dite convective, à 10 – 100 km pour les agglomérats de nuages orageux (amas convectifs), et on parlera dans ce dernier cas de convection meso-échelle (Delmas et al., 2005). Le transport de la surface au sommet de la convection est de l'ordre de l'heure à quelques heures avec une vitesse moyenne de 15 $m.s^{-1}$ (Dye et al., 2000). Ainsi la convection permet le transport d'espèces à temps de vie court de leur lieu d'émission vers la haute troposphère.

La campagne de mesure aéroportée du projet européen SHIVA s'est déroulée en Malaisie entre le 16 novembre et le 11 décembre 2011. Parmi tous les vols, deux ont permis la mesure de CO au travers de "l'outflow" d'une cellule convective c'est-à-dire la partie haute du nuage, le 19 novembre après-midi (vol 2) et le 9 décembre après-midi (vol 2). Les résultats décrits dans les paragraphes qui suivent font l'objet d'un article en cours d'écriture (Catoire, Krysztofiak, et al., in preparation). Le vol du 19 novembre s'est déroulé aux alentours de Miri sur l'île de Bornéo en Malaisie entre 7h50 TU (Temps Universel, 15h50 locale) et 10h10 TU (18h10 locale). Pour des altitudes supérieures à 11 km, des variations du rapport de mélange (vmr) de CO de plusieurs ppbv ont été mesurés à plusieurs reprises pendant quelques minutes. Ces variations correspondent au passage de l'avion dans la même zone

atmosphérique (Figure 3-10). La Figure 3-10 présente le rapport de mélange de CO pour le vol du 19 novembre en fonction de l'altitude (entre 0 et 5 km) et en fonction du temps pour des altitudes supérieures à 8 km.

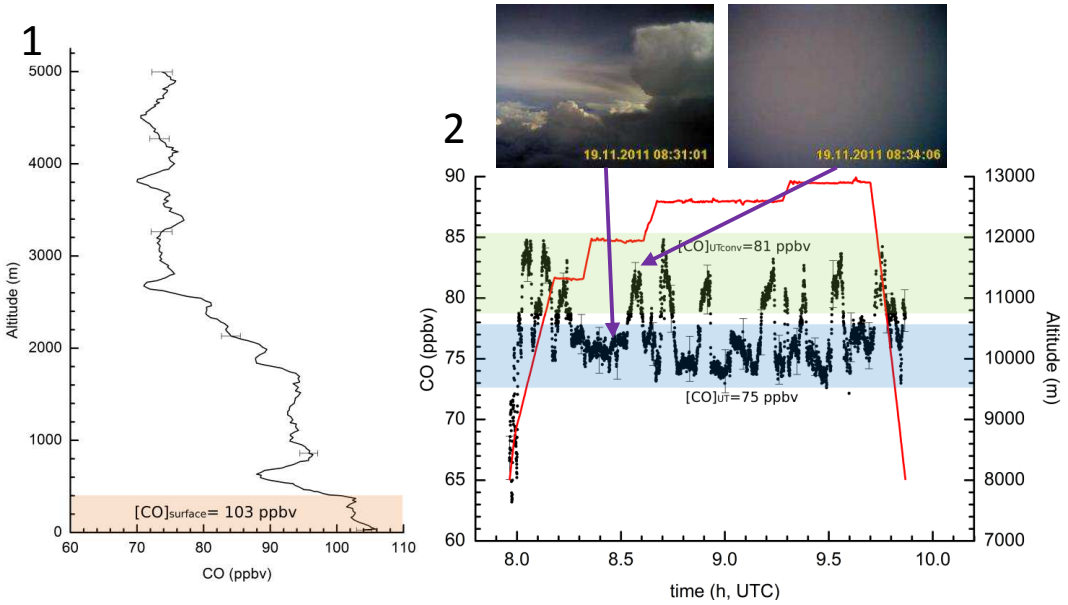


*Figure 3-10 : Rapport de mélange volumique de CO en ppbv pour le vol de l'après-midi du 19 novembre en fonction de l'altitude (entre 0 et 5 km) pendant la partie de l'ascension de l'avion (1), et en fonction du temps pour des altitudes supérieures à 8 km (2). Les photos proviennent de la webcam de K. Grossmann de l'Université de Heidelberg.*

Le vol du 9 décembre s'est déroulé entre Tawau et Miri sur l'île de Bornéo entre 8h15 TU (16h15 locale) et 10h50 TU (18h50 locale). De même, de fortes augmentations de vmr de CO ont été observées pour des altitudes supérieures à 11 km. De même, la Figure 3-11 montre le rapport de mélange de CO pour le vol du 19 novembre en fonction de l'altitude (entre 0 et 5 km) et en fonction du temps pour des altitudes supérieures à 8 km.

Dans la Figure 3-10 et la Figure 3-11 de droite, l'élévation du rapport de mélange de CO pour des altitudes supérieures à 11 km est nettement observable. Les concentrations de CO sans influence de la convection ($[CO]_{UT}$) comme le montre les photographies d'une webcam dans l'avion (K. Grossmann, Univ. Heidelberg) sont en moyenne de 75 ppbv et 69 ppbv pour respectivement les vols du 19 novembre et du 9 décembre. Une élévation du rapport de mélange de CO entre 6 et 10 ppbv est observée amenant à un rapport de mélange de 80 ppbv en moyenne pour le vol du 19 novembre allant jusqu'à 90 ppbv pour le vol du 9 décembre. Cette élévation correspond au passage de l'avion au cœur d'une masse nuageuse (photographie de la webcam).

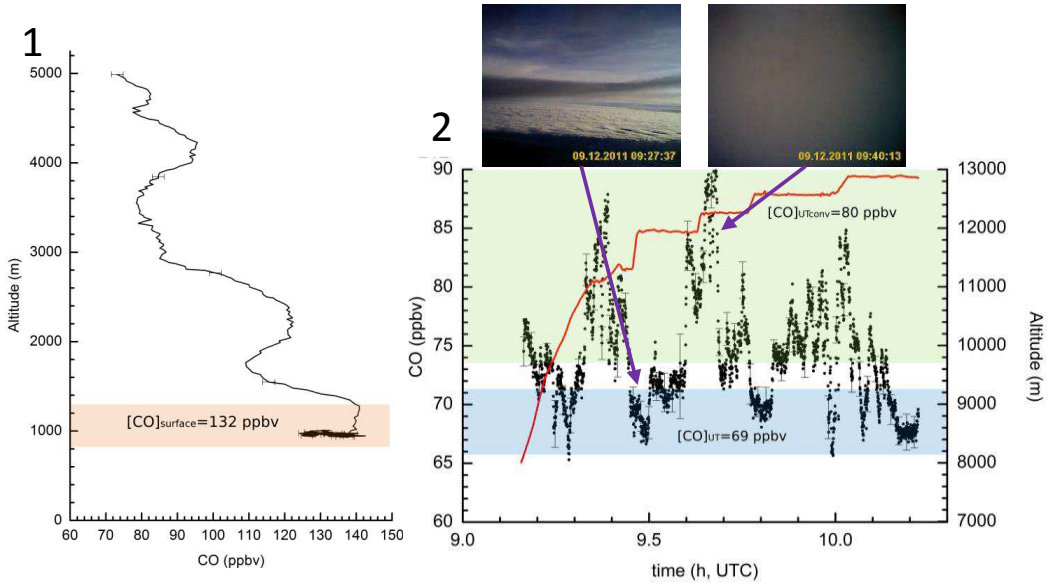


*Figure 3-11 : Même légende que pour la Figure 3-10 mais pour le vol du 9 décembre.*

La Figure 3-12 et la Figure 3-13 montrent le rapport de mélange de CO le long de la trajectoire de l'avion mesuré par l'instrument SPIRIT pour les 2 vols. On remarque que l'élévation du rapport de mélange de CO ($[CO]_{UTconv}$) correspond au passage de l'avion dans la même zone de l'atmosphère. Il est donc intéressant d'étudier le phénomène qui permet une élévation de la concentration de CO dans les hautes couches de la troposphère et pourrait indiquer un transport vertical de CO depuis la couche limite troposphérique.

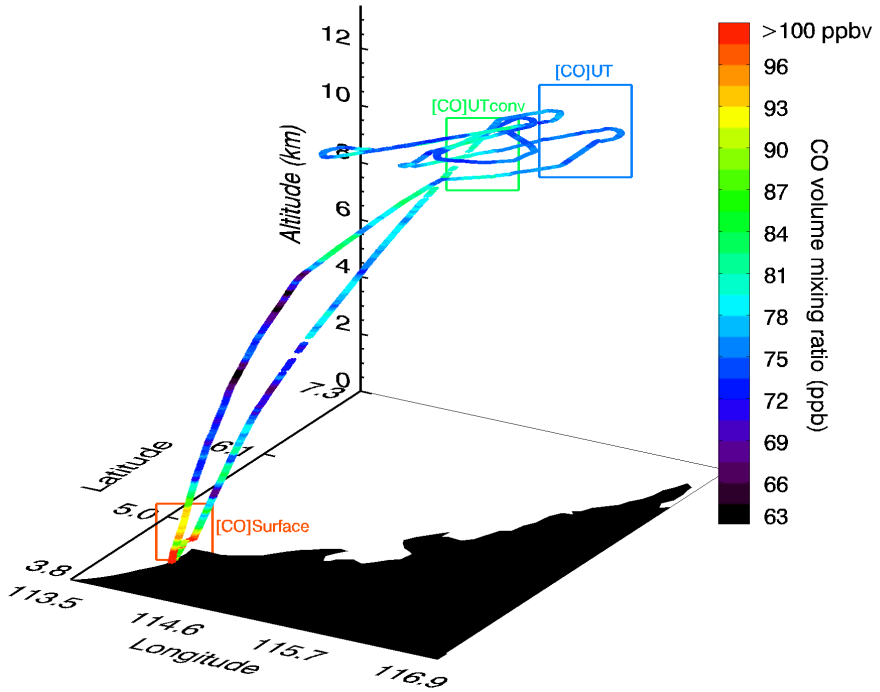


*Figure 3-12 : Rapport de mélange volumique de CO en ppbv le long de la trajectoire de l'avion Falcon du DLR mesuré par l'instrument SPIRIT pour le vol du 19 novembre 2011.*

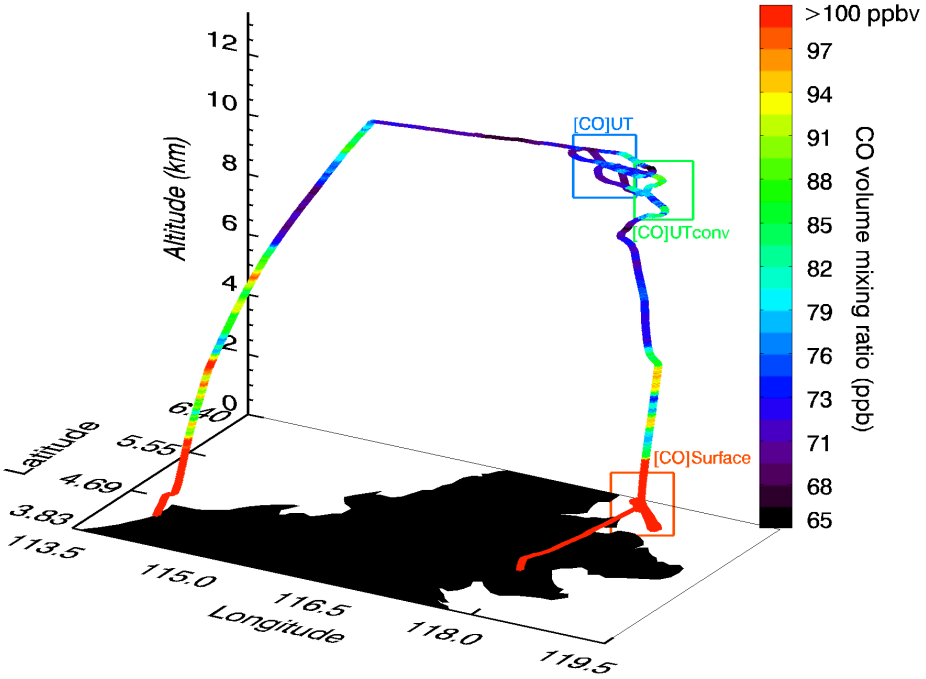


*Figure 3-13 : Même légende que la Figure 3-12 pour la mais pour le vol du 9 décembre 2011.*

La Figure 3-14 montre la température de brillance (pour une température inférieure à 258 K) des nuages au-dessus de l'île de Bornéo, pour les deux vols étudiés, mesurée par le satellite GMS-MTSAT (Geostationary Meteorological Satellite- Multi Functional Transport Satellite) pour le canal infra-rouge (10,3 µm – 11,3 µm) (www.satmos.meteo.fr) avec une résolution de 4 km.

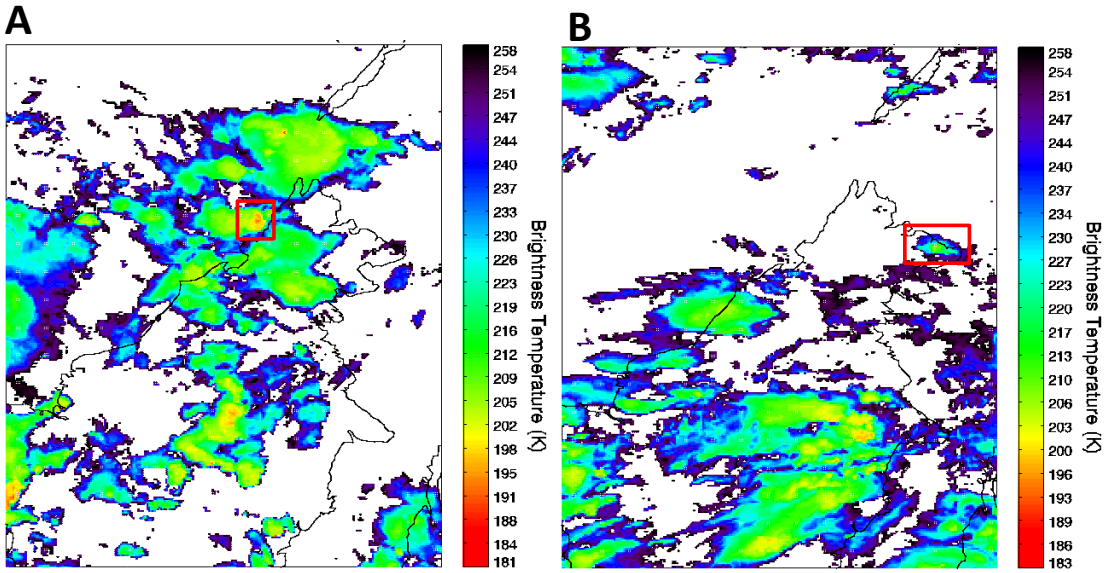


*Figure 3-14 : Températures de Brillance (pour des températures < 258 K) mesurées par le satellite GMS-MTSAT dans le canal Infra-rouge (10,3 µm – 11,3 µm) pour les vols du 19 novembre 2011 à 10 TU (A) et du 9 décembre 2011 à 10 TU (B). Le rectangle rouge indique l'emplacement du vol (www.satmos.meteo.fr).*

La température de brillance représente l'intensité radiative thermique émise par le sommet des nuages. La température de brillance des nuages est souvent utilisée pour la détection de l'activité convective générant les nuages (Udelhofen et Hartmann, 1995; Iwasaki et al., 2010). Plus l'agglomérat de nuages est froid, plus l'altitude du sommet du nuage est grande. Le rectangle rouge correspond à l'emplacement des vols. On remarque que pour les deux vols, l'élévation de la concentration de CO correspond à une zone d'activité convective. Ainsi SPIRIT a mesuré une augmentation de la concentration en monoxyde de carbone directement liée à un transport par convection

Afin de déterminer la fraction d'air (*f*) provenant de la couche limite présente au sein de la masse convective, le rapport de mélange de traceurs à temps de vie long est utilisé (Bertram et al., 2007). Ici pour le monoxyde de carbone :

$$[CO]_{UTconv}=f.[CO]_{surface}+(1-f).[CO]_{UT} \qquad (3\text{-}7)$$

$[CO]_{UT}$ est le vmr de CO en haute troposphère entre 8 et 15 km sans l'influence de la convection fraîche. Il est respectivement de 75 ppbv et 69 ppbv en moyenne pour les vols du 19 novembre (Figure 3-10) et du 9 décembre (Figure 3-11). $[CO]_{surface}$ est le vmr de CO au niveau de la couche limite (indiquée par un rectangle beige sur les profils verticaux). La hauteur de la couche limite sera déterminée en première approximation par l'altitude à partir de laquelle le profil vertical de CO commence à décroître. Pour le 19 Novembre, la couche limite s'étend de 0 à 500 m et de 0 à 1,2 km pour le 9 décembre. Le vol du Falcon du 9 décembre a permis la mesure directe de la concentration de CO au niveau de la couche limite par le passage de l'avion en dessous de la zone de convection (Figure 3-13). $[CO]_{surface}$ pour ce vol est de 132 ppbv en moyenne (Figure 3-11). Pour le vol du 19 novembre, la zone de convection est proche de Miri, lieu d'atterrissage et décollage de l'avion et le $[CO]_{surface}$ est de 103 ppbv en moyenne (Figure 3-10). Les fractions d'air présentes dans la masse convective et provenant de la couche limite sont respectivement de 21±6% et 17±5% (incertitudes à partir des erreurs totales sur la mesure) pour les vols du 19 novembre et du 9 décembre (Tableau 3-2).

*Tableau 3-2 : résumé du calcul de la fraction d'air provenant de la couche limite (f) dans une masse d'air convective fraîche, calculée à partir de la concentration de CO mesurée au sein de la masse convective ($[CO]_{UTconv}$), de la haute troposphère ($[CO]_{UT}$) et dans la couche limite ($[CO]_{surface}$) pour les deux vols de SPIRIT.*

| | Catoire et al. (in preparation) | | | | Cohan et al. (1999) | Ray et al. (2004) | Bertram et al. (2007) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CO]_{surface}$ (ppbv) | $[CO]_{UT}$ (ppbv) | $[CO]_{UTconv}$ (ppbv) | Fraction *f* | Fraction *f* | | |
| 19 nov. | 103 | 75 | 81 | 0,21± 0,11 | | | |
| 09 déc. | 132 | 69 | 80 | 0,17± 0,05 | | | |
| Moyenne | | | | 0,19 ± 0,08[1] | 0,36 – 0,68[2] | 0,20 – 0,45[3] | 0,17± 0,08[4] |

[1] Malaisie, incertitudes calculées à partir des incertitudes totales sur la mesure.

[2] Pacifique sud (60°S – 10°N)

[3] Golfe du Mexique (20°N)

[4] USA-Est et canada, incertitudes correspondant à l'écart type sur les différentes fractions *f* calculées.

Ces valeurs sont en accord avec celles de Bertram et al. (2007) qui trouvent en moyenne, à l'aide de CO, que 17% de l'air présent dans une masse convective provient de la

surface au niveau de l'Est des USA et du Canada. En revanche, ces fractions sont inférieures à celles trouvées par Cohan et al. (1999) (36 - 68%) au niveau du Pacifique Sud utilisant les mesures de $CH_3I$, $CH_3O_2H$ et $CHBr_3$ et de celles de Ray et al. (2004) (20 - 45%) au niveau du golfe du Mexique utilisant aussi les mesures de CO. Cependant, les résultats de Cohan et al. (1999) sont issus de moyennes sur tout le Pacifique Sud (60°S – 10°N), et pour trois espèces à courte durée de vie et différentes de CO.

L'étude de CO mesurée par SPIRIT a permis la détection du transport de masses d'air directement lié à une masse d'air convective. Après calculs entre 17% et 21% de l'air mesuré dans la haute troposphère dans la masse convective provient de la couche limite. L'ensemble de ces résultats implique que l'air de la surface entraîne l'air environnant au cours de son ascension et subit donc une dilution locale (Bertram et al., 2007). Ces calculs pourront être répétés avec les mesures de $CH_4$ du SPIRIT montrant aussi une augmentation de son vmr au cours des mêmes vols (résultats prochainement publiés dans Catoire et al., 2013).

## 3.3 Transport de la troposphère extra-tropicale à la stratosphère polaire

Dans cette partie, nous allons étudier un autre type de transport des masses d'air de la basse troposphère extra-tropicale à l'UTLS polaire (Krysztofiak et al., 2012a).

### 3.3.1 Introduction

La troposphère/stratosphère polaire a longtemps été connue pour être une atmosphère très propre. Pourtant, elle devient de plus en plus polluée à cause de l'augmentation des émissions de pollution provenant de l'hémisphère nord (Raatz et al., 1984 ; Rinke et al., 2004). Le monoxyde de carbone est l'un de ces polluants. Cependant, comme précédemment, CO sera surtout vu ici comme traceur chimique dans le suivi des masses d'air. Selon la latitude et les régions, le rapport de mélange de CO dans la basse troposphère peut varier de 40 à 200 ppbv (Seinfeld et Pandis, 2006). L'Asie de l'Est est une région de fortes émissions de CO (Elliott et al., 1997 ; Akimoto, 2003). De plus, le transport intercontinental de la pollution provenant de cette région peut impacter la troposphère et la stratosphère en différentes localisations telles que l'Amérique du Nord (Berntsen et al., 1999 ; Jaffe et al., 1999 ; Cooper et al., 2004) ou l'Europe (Stohl et al., 2007 ; Fiedler et al., 2009). En effet, l'Asie de l'Est est caractérisée par un important transport de la couche limite à la haute troposphère par des courants d'air chaud et humide associés aux fronts de moyennes latitudes tel que la "warm conveyor belt" (WCB ; définition dans la section 3.3.5.1; Stohl et al., 2001 ; Liang et al., 2004). La WCB est connue pour être le principal mécanisme pour le transport rapide intercontinental des masses d'air polluées (définition dans la section 3.3.5.1 qui suit) (Bethan et al., 1998; Cooper et al., 2004). Par exemple, de façon concomitante à notre étude, Roiger et al. (2011) ont étudié le transport des masses d'air de l'Asie de l'Est vers la basse stratosphère du Groenland (11,3 km d'altitude) à l'aide de la WCB.
La plupart de ces études utilisent des mesures satellites et des mesures par avions pour mettre en évidence le transport de la pollution via la détection de CO de la basse troposphère à la stratosphère polaire. Pour notre étude, les mesures de SPIRALE sous ballon stratosphérique au cours de la campagne StraPolEté ont été utilisées. Dans le cadre de l'année polaire internationale, le projet StraPolEté a débuté en janvier 2009 (http://strapolete.cnrs-orleans.fr/). Une campagne de mesures a été effectuée au-dessus de Kiruna (67,9°N – 21,1°E, Suède) avec la réussite de 8 lâchers de ballons stratosphériques du 2

août au 12 septembre 2009. Parmi ces vols, l'instrument SPIRALE a volé 2 fois, le 7 août (SPF07) et pendant la nuit du 24 au 25 août (SPF24) et l'instrument SWIR a volé le 14 août (SWF14). L'un des objectifs du projet StraPolEté était de combiner des mesures sous ballons, des observations satellites et des études par simulation pour caractériser l'état dynamique de la stratosphère polaire en été. Les deux vols de SPIRALE au cours de la campagne seront notés respectivement par la suite SPF07 et SPF24. Les mesures de SPIRALE sont complétées par des mesures satellites IASI-MeTop (section 4.3.1 du Chapitre 2) et par les modèles FLEXTRA, MIMOSA et REPROBUS (section 5 du Chapitre 2). Une étude de la hauteur de la tropopause sera préalablement faite, afin de mettre en évidence les échanges entre la troposphère et la stratosphère ayant eu lieu au cours de la campagne. Puis, nous nous intéresserons aux deux vols de SPIRALE ayant eu lieu dans des conditions dynamiques particulières.

### 3.3.2 Etude de la tropopause pendant la campagne StraPolEté

Pendant la campagne StraPolEté, une série de radiosondages (radiosondes Vaisala du type RS92) a été effectuée au-dessus de Kiruna permettant l'acquisition des profils verticaux de l'ozone, de la pression et de la température (Figure 3-15).

À l'aide des profils de gadient de température, nous avons calculé la hauteur de la tropopause thermique (Tp, ligne rouge). À l'aide des données ERA-interim de l'ECMWF, les surfaces d'iso-vorticité potentielle de 1,5, 2 et 3 PVU ont été tracées sur la figure et représentent la tropopause dynamique (Dp). La tropopause présente une large variabilité pendant le mois d'août 2009 variant de 500 hPa (~6 km) à 200 hPa (~12 km) pour la Dp et de 350 hPa (~8 km) à 200 hPa (~12 km) pour la Tp. Les Dp pour les 3 vols de SWIR et SPIRALE (SPF07, SWF14 et SPF24) sont respectivement comprises dans les intervalles [11,5 - 11,9] km, [8,0 - 8,4] km et [5,7 - 8,7] km. Les Tp pour les 3 vols (SPF07, SWF14 et SPF24) sont respectivement situées à 11,7, 9,0 et 9,5 km.

Dans la plupart des cas, comme le montre la Figure 3-15 A, les altitudes de la Dp et de la Tp sont en accord, associées à un fort gradient dans le rapport de mélange de l'ozone, de 0,1 à 0,3 ppmv, correspondant à la tropopause chimique.

Comme le montre la Figure 3-15 A, l'altitude de la tropopause des 7–9, 20–21 et 29 août est plus haute que pour les autres jours et possède un gradient d'ozone plus faible : ~0,06 ppmv.km$^{-1}$ pour ces dates, comparé à ~0,1 ppmv.km$^{-1}$ pour les autres jours. La frontière entre la troposphère et la stratosphère est marquée par un fort gradient dans la PV (Holton et al., 1995) qui est observé pour tout le mois d'août, excepté le 25 août où la transition est plus étendue.

Le 25 août, la Tp n'est pas en accord avec la Dp, qui montre une valeur très basse de l'altitude. De plus, de fortes valeurs de rapport de mélange de l'ozone ([0,1 - 0,35] ppmv) sont observées en dessous de la Tp le 25 – 26 août, caractéristiques des valeurs d'ozone trouvées dans la stratosphère. Ces résultats suggèrent la présence d'une intrusion d'air venant de la stratosphère dans la troposphère le 25 août 2009 perturbant l'altitude de la tropopause.

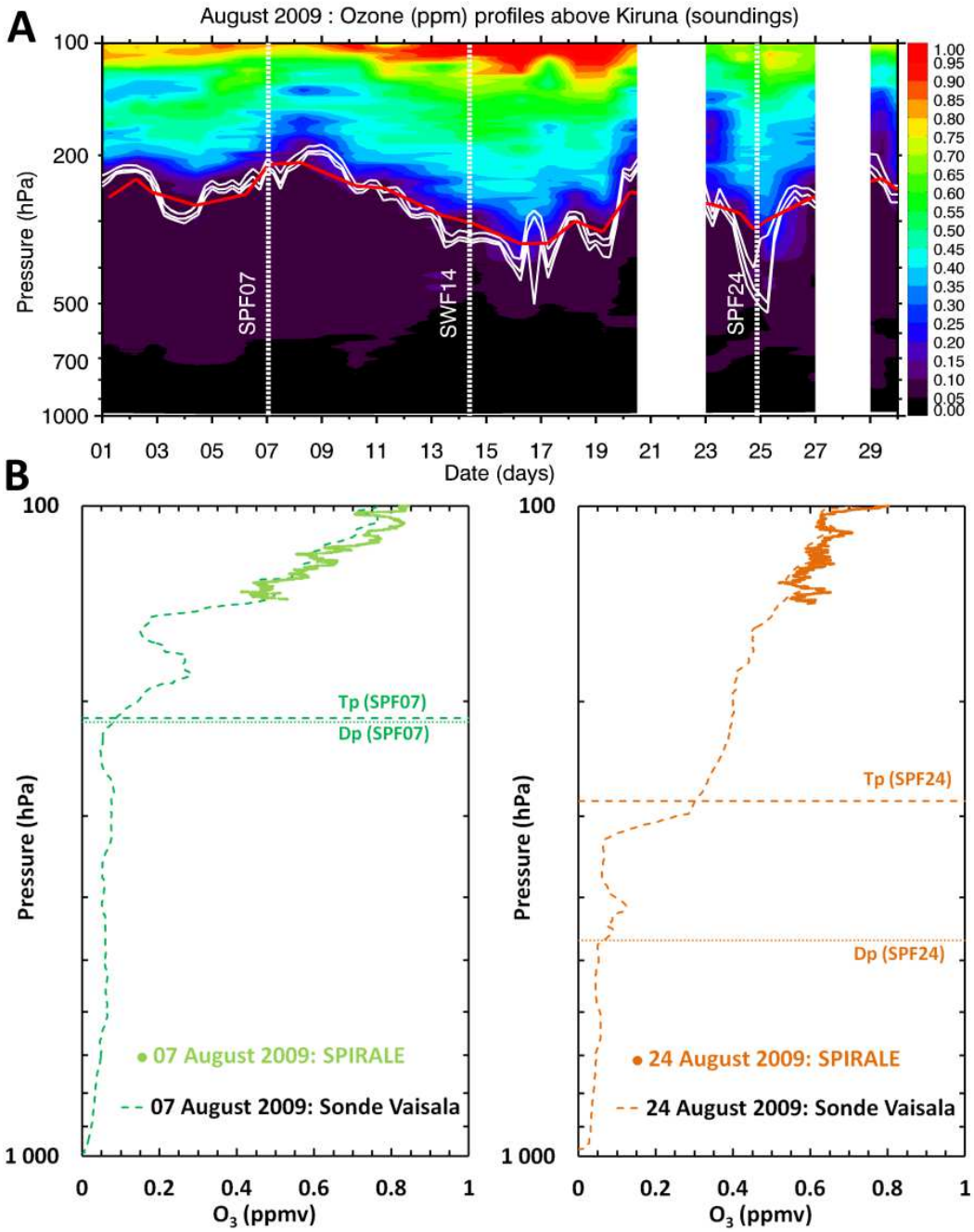


*Figure 3-15 : A : Profils verticaux du rapport de mélange de l'ozone en ppmv au-dessus de Kiruna à partir de radiosondages (Vaisala Radiosonde RS92) pendant août 2009. Les vols de SPIRALE des 7 et 24 août 2009 et de SWIR le 14 août 2009 sont représentés en lignes pointillées. Les trois lignes blanches de bas en haut correspondent respectivement aux surfaces d'iso-vorticité de 1,5, 2 et 3 PVU calculées à partir des données d'ECMWF ERA-interim et indiquent la tropopause dynamique (Dp). La ligne rouge indique la tropopause thermique (Tp) calculée à l'aide des gradients de température en fonction de l'altitude des radiosondages selon la définition du WMO (1957). B : profils verticaux de l'ozone au-dessus de Kiruna mesurés par SPIRALE (trait plein) et par les sondes Vaisala (lignes pointillées) le 7 août 2009 (en vert) et le 24 août 2009 (en orange). La Tp (ligne horizontale en tirets) et la Dp à 2 PVU (ligne horizontale pointillée) sont représentées pour les deux vols.*

Ainsi, les vols de SPIRALE SPF07 et SPF24 se sont déroulés pendant des événements dynamiques particuliers. Nous y reviendrons à la section 3.3.3. Afin de mieux comparer les deux vols de SPIRALE, les profils verticaux de CO seront tracés pour une altitude relative à la tropopause. Ainsi, nous pouvons déjà déterminer l'altitude de la tropopause pour ces deux vols, dans la suite logique du paragraphe précédent, permettant aussi de conforter les situations dynamiques liées à ces vols. La Figure 3-15 B représente le profil vertical de l'ozone mesuré par SPIRALE pour ces deux vols. Au cours de ces vols, la sonde ozone Vaisala a volé dans la nacelle de SPIRALE permettant des mesures simultanément (Figure 3-15 B). Nous pouvons noter que SPIRALE et la sonde Vaisala sont en excellent accord sur l'ozone, à moins de 5% près, qui est largement dans les incertitudes de ces instruments (SPIRALE : 2% à 10% ; Vaisala : moins de 10%), pour ces mesures dans la basse stratosphère. L'altitude de la tropopause est indiquée en tirets pour la Tp et en pointillées pour la Dp (2 PVU). Le vol SPF07 correspond à une situation dynamique où la tropopause est haute (210 hPa, 11,7 km), avec une légère diminution de l'ozone en dessous de la tropopause. Le vol SPF24 est caractérisé par une basse altitude de la Dp (465 hPa, 6,2 km) et des valeurs d'ozone légèrement plus élevées au-dessus de la Dp (le phénomène est plus marqué dans le radiosondage quelques heures plus tard). On remarque que pour les deux vols, la Tp est marquée par l'augmentation brusque de l'ozone entrant dans un régime stratosphérique caractéristique de la tropopause chimique.

La section suivante présente l'étude complète du transport de masses d'air polluées de la basse troposphère extra-tropicale vers l'UTLS polaire pendant le vol SPF07 de SPIRALE. L'étude complète est décrite dans l'article de Krysztofiak et al. (2012a).

### 3.3.3 Détection d'un panache de pollution au niveau de l'UTLS polaire

Les profils verticaux de CO au cours des deux vols de SPIRALE sont présentés dans la Figure 3-16 avec une altitude relative à la tropopause thermique (Tp). L'étude des altitudes de la tropopause a été présentée dans la section 3.3.2 et celles-ci se situent respectivement à 11,7 km et 9,5 km pour le 7 août (SPF07) et le 24 août (SPF24).

Le profil du SPF24 présente un rapport de mélange ~30–35 ppbv relativement constant au-dessus de la Tp avec une légère décroissance de la vmr de CO avec l'altitude. On observe un gradient dans la vmr de CO au niveau de la Tp et une augmentation en dessous de la Tp. Au contraire, pendant le SPF07, le profil de CO présente de fortes variations avec l'altitude et une vmr plus élevée de 50 ppbv, comparé au vol SPF24. Le profil du SPF07 est caractérisé par deux couches, une (L1) entre 10,7 et 12,6 km (1 km en dessous de la Tp et 0,9 km au-dessus) avec une vmr moyenne de 70–80 ppbv, donc localisée dans la haute troposphère et basse stratosphère, et la deuxième (L2) située entre 12,6 et 14,1 km (jusqu'à 2,4 km au-dessus de la Tp), localisée dans la basse stratosphère. Une grande quantité de fines structures est observable dans les deux couches mettant en évidence une perturbation des masses d'air dans ces couches. Pour une altitude supérieure à 2,4 km au-dessus de la Tp, les deux profils verticaux possèdent des vmr similaires (~30 ppbv).

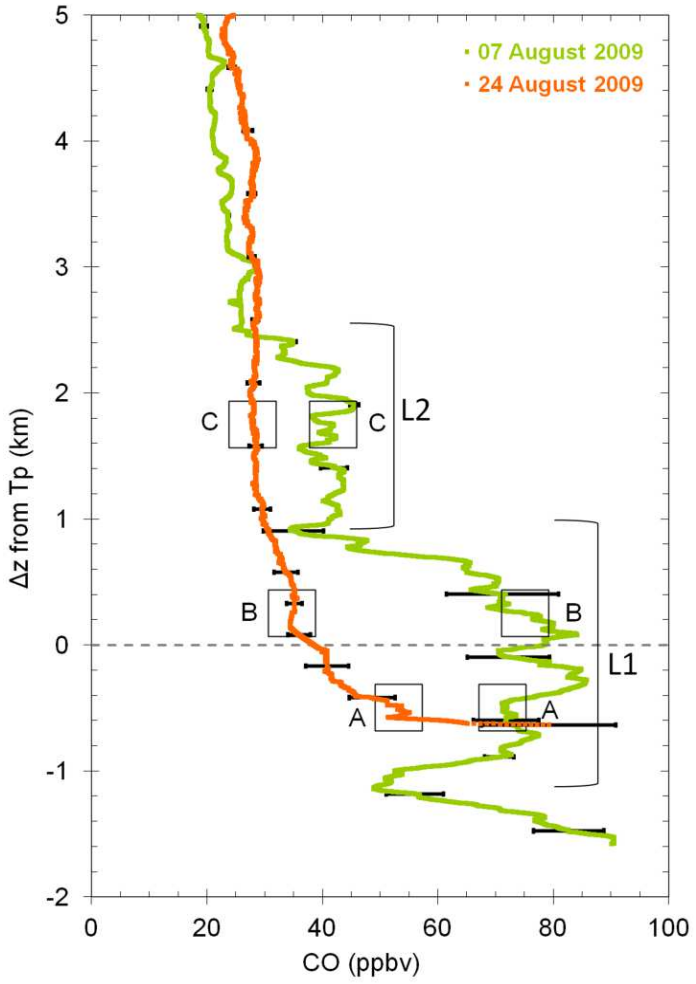


*Figure 3-16 : Profil vertical de CO (vmr en ppbv) avec les barres d'erreur au-dessus de Esrange (Suède, 67,9°N – 21,1°E) mesuré par SPIRALE le 7 (vert) et le 24 (orange) août 2009. L'axe vertical représente l'altitude relative à la tropopause thermique (Tp). Les carrés A, B et C représentent les altitudes de l'ensemble des points de départs (clusters) des rétro-trajectoires calculées sur la Figure 3-19 et Figure 3-20. L1 et L2 indiquent deux différentes couches.*

### 3.3.4 Interprétation des données

#### 3.3.4.1 Conditions dynamiques

Les conditions dynamiques dans la stratosphère sont examinées à l'aide du modèle MIMOSA (décrit dans le Chapitre 2 section 5.1) pour les vols SPF07 et SPF24. La Figure 3-17 et la Figure 3-18 représente la vorticité potentielle calculée par MIMOSA.

- Le 7 août pendant le SPF07 (Figure 3-17), une large intrusion d'air provenant de plus basses latitudes (PV $<$ 6 PVU) s'étend au-dessus de l'Europe du nord à une température potentielle de 340 K (i.e. 12 km, L1). A 380 K (i.e. 14 km, L2), une plus fine intrusion de masse d'air venant de plus basses latitudes est également visible.

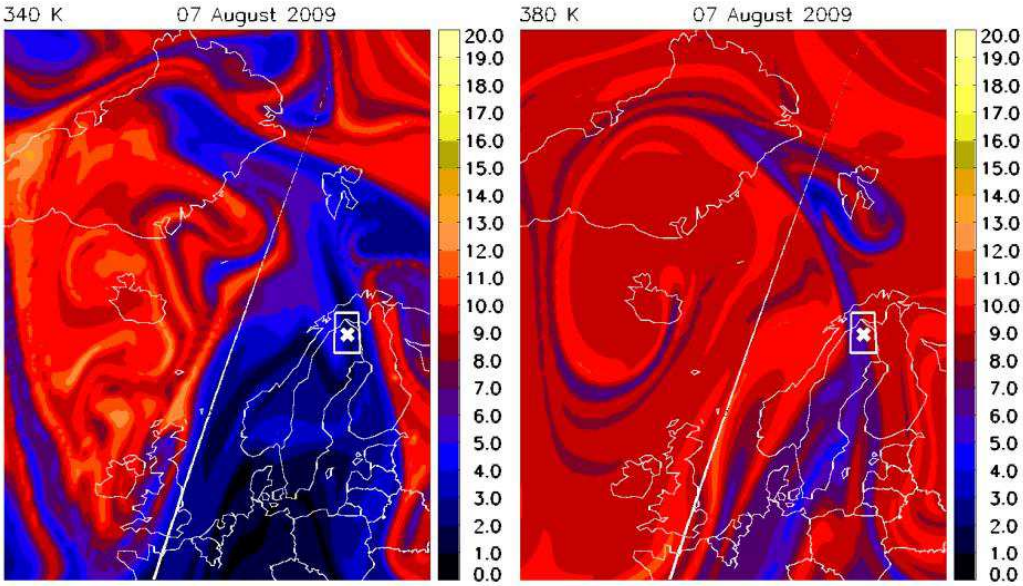


*Figure 3-17 : Cartes de vorticité potentielle provenant du modèle MIMOSA pour des niveaux isentropes à 340K (à gauche) et 380K (à droite) pour le 7 août 2009. La croix blanche et le rectangle blanc représentent Esrange-Kiruna et le lieu des vols*

- Le 24 août, la PV à 340 K (Figure 3-18 à gauche) montre que le vol du SPF24 s'est déroulé au sein d'un fin filament de haute PV localisé ente 2 longues langues de basse PV, suggérant la présence d'air provenant des latitudes polaires.

Le modèle MIMOSA permet la mise en évidence de masses d'air provenant de différentes latitudes au sein de la stratosphère polaire. Cependant, ce modèle ne permet pas de connaître l'origine des masses d'air et cet aspect est réalisé avec le modèle de trajectoires FLEXTRA (décrit au Chapitre 2 section 5.2).

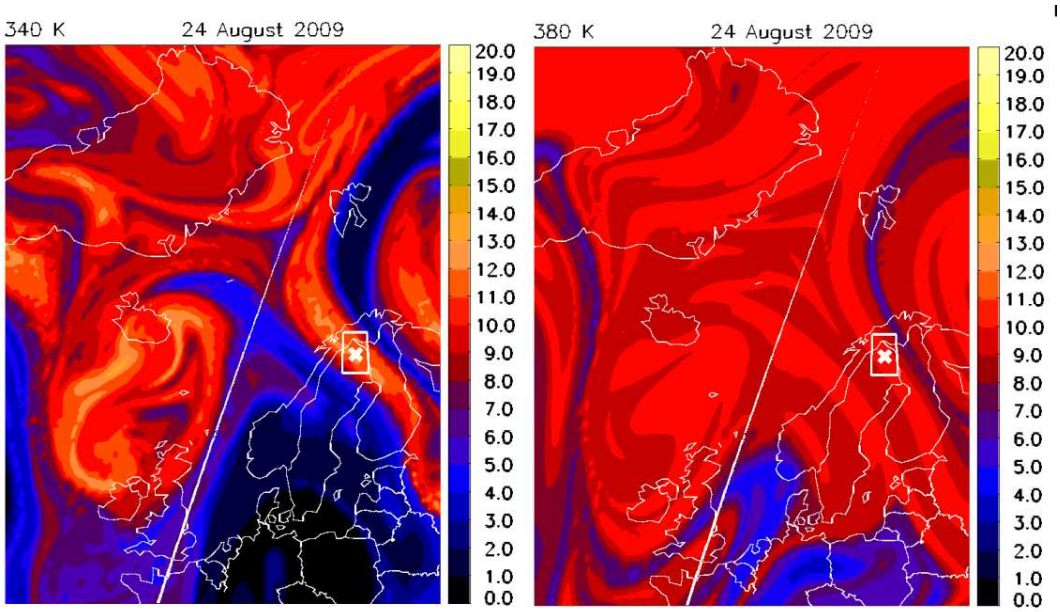


*Figure 3-18 : Même légende que pour la Figure 3-18 mais pour le 24 août 2009.*

#### 3.3.4.2 Calculs de trajectoires

Afin de connaitre l'origine des masses d'air pour les vols SPF07 et SPF24, les rétro-trajectoires sur 10 jours ont été calculées à l'aide du model FLEXTRA pour 3 clusters (ou boîtes) correspondant au bas et haut de la couche L1 (A et B) et le milieu de la couche L2 (C). La taille des boîtes est de 500 m en altitude et 1° en longitude et latitude. La résolution verticale (respectivement horizontale) à l'intérieur d'une boîte est de 50 m (respectivement 0,5°), permettant d'obtenir un ensemble de 99 rétro-trajectoires par boîte. Le module du vent horizontal (iso contours à 30 m.s$^{-1}$ et 50 m.s$^{-1}$) a été superposé à la figure afin d'indiquer la localisation des vents les plus forts et en particulier le jet-stream. L'altitude de chaque trajectoire est indiquée par un code couleur :

- Pour le SPF07, les rétro-trajectoires du cluster A (Figure 3-19 A, le bas de la couche L1) montrent que les masses d'air ont subi au-dessus de l'Amérique du Nord et de l'est du Japon un transport vertical de la surface à environ 10 km d'altitude en quelques jours. Après cette ascension, les masses d'air ont été advectées de l'ouest vers l'est dans la haute troposphère par le jet-stream de latitude moyenne. Le cluster B (Figure 3-19 B) montre que les rétro-trajectoires ont subi un transport le long du jet-stream pour une altitude variant peu, entre 10 et 14 km. Les trajectoires du cluster C (Figure 3-19 C, L2) semblent toujours être influencées par le jet mais pour des vents d'intensités réduites (30 m.s$^{-1}$). Les masses d'air de cette couche L2 sont donc bien liées à une intrusion d'air stratosphérique provenant de l'Amérique du Nord (30°-45°N, (-75°)-(-120°) E) dans la stratosphère polaire via un transport isentrope le long de la surface à 380 K.

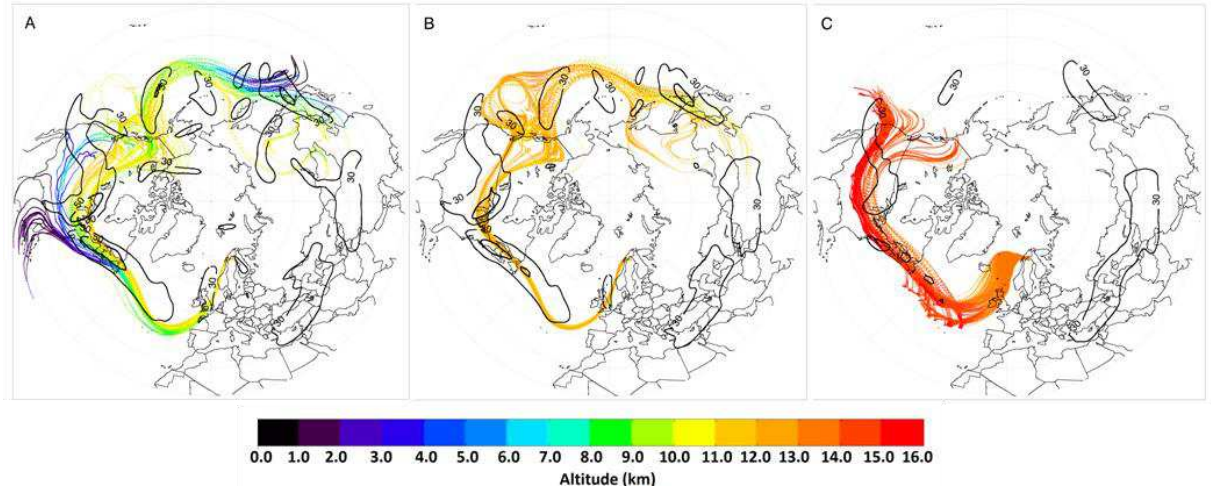


*Figure 3-19 : Rétro-trajectoires sur 10 jours calculées par le modèle FLEXTRA le 7 août 2009 pour les clusters centrés à A : -550 m, B :+250m et C :+1750m pour des altitudes relatives à la tropopause. Les rétro-trajectoires sont couplées au module du vent horizontal représenté par des iso-contours (ligne noires) en m.s$^{-1}$ à A : 225 hPa, B : 200 hPa et C : 150 hPa pour le 7 août (gauche) et A : 300 hPa, B : 250hPa et C : 225 hPa pour le 24 août (droite).*

- Les trajectoires pour le vol du SPF24 montrent que pendant les 10 jours de transport, les masses d'air sont restées confinées au nord du jet-stream polaire (latitude > 60°) et ont été directement advectées du nord de l'Asie (clusters A et B, Figure 3-20) ou du nord du

Canada (cluster C, Figure 3-20) vers le nord de l'Europe. L'évolution de l'altitude des trajectoires des clusters A et B révèle que les masses d'air ont subi une décroissance de ~2 km d'altitude ([10, 11] km à [8, 9] km et de [10, 12] km à [9, 10] km, respectivement). Cette évolution de l'altitude est consistante avec l'événement d'intrusion stratosphérique décrit précédemment (section 3.3.2). Les trajectoires du cluster C ne montrent pas de fluctuation dans leur altitude.

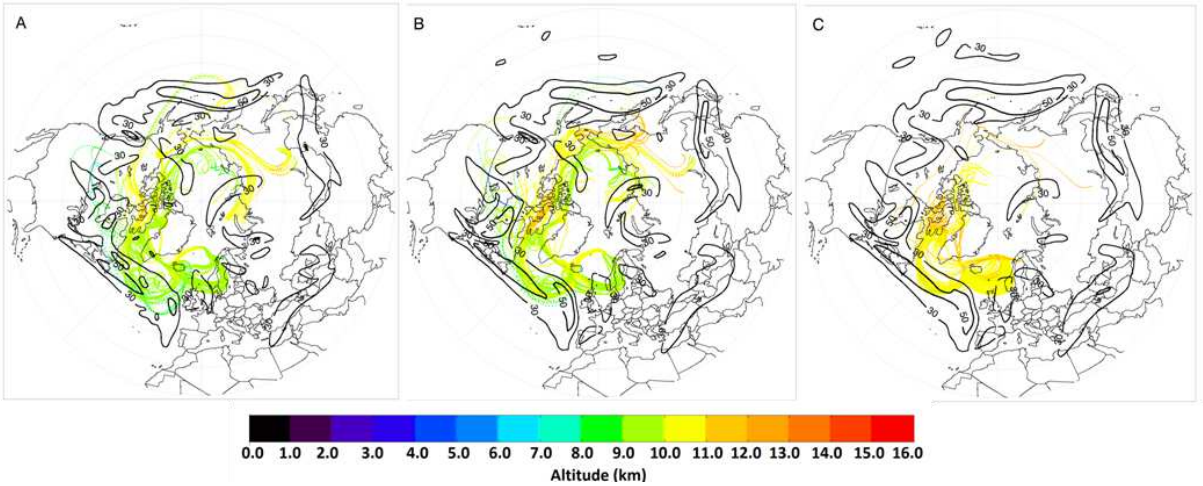


*Figure 3-20 : Même légende que pour la Figure 3-19 mais pour le vol SPF24.*

L'analyse du transport confirme que le vol SPF07 a permis l'échantillonnage de masses d'air provenant des latitudes moyennes résultant de processus de transport variés : à partir de la surface au niveau de l'Asie de l'Est et de l'Amérique du Nord, les masses d'air ont subi une ascendance sur quelques jours, suivie d'un transport isentrope par l'intermédiaire d'un transport rapide au sein du jet-stream.

### 3.3.5 Etude des différentes étapes du transport

La Figure 3-21 est un schéma simplifié du processus de transport des masses d'air troposphériques polluées des latitudes moyennes vers l'Ex-UTLS observé par SPIRALE le 7 août au cours de la campagne StraPolEté. Tout d'abord, (① dans la Figure 3-21) les masses d'air polluées ont subi un transport vertical pendant 2 jours au-dessus de l'Océan Pacifique (aux alentours des côtes du Japon) et au-dessus de l'Océan Atlantique (aux alentours de la côte est des USA) de la couche limite à des altitudes comprises entre 8 et 10 km par l'intermédiaire de la WCB. Puis, en haute troposphère, (② dans la Figure 3-21) les masses d'air ont été advectées en longitude le long du jet polaire vers l'Europe Occidentale. Puis, dû à un déferlement d'ondes planétaires rencontré fréquemment au voisinage du jet polaire (Peters and Waugh, 1996 et Thiéblemont, 2012, pour plus de précision), une intrusion de masse d'air provenant des latitudes moyennes est détectée dans l'UTLS polaire. Le transport méridien s'est effectué le long des surfaces isentropes entre 330 K et 380 K (③ dans la Figure 3-21). Les sections qui suivent, décrivent chaque étape de ce transport.

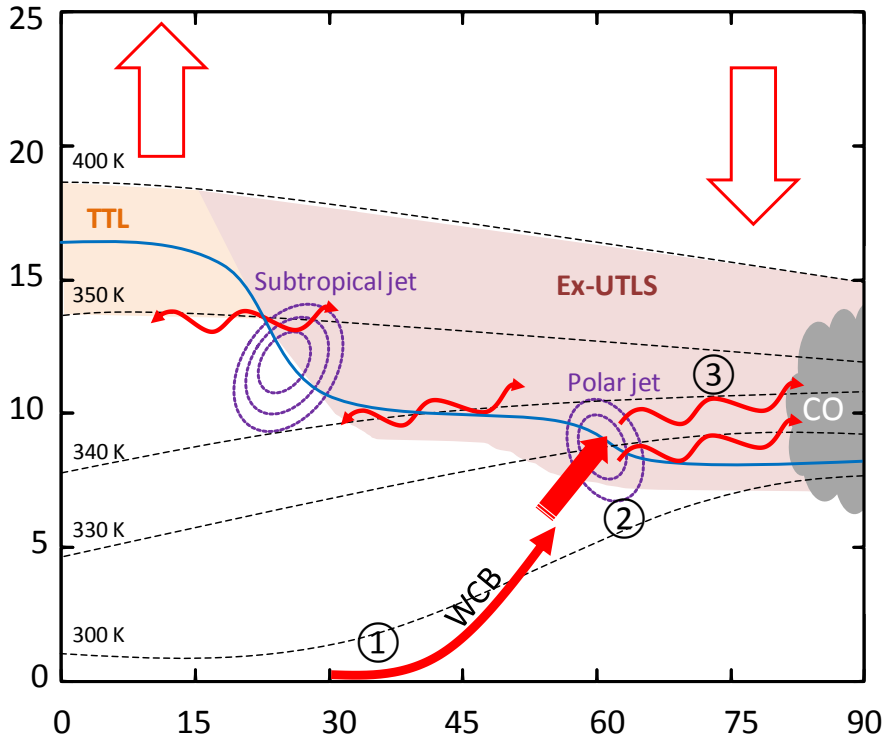


*Figure 3-21 : Schéma simplifié des processus de transport dans l'UTLS extra-tropicale. La signification des symboles est la même que pour la Figure 3-4. Les différentes étapes du transport de la pollution provenant des basses couches de latitudes moyennes sont numérotées de 1 à 3 : ① : transport vertical de la couche limite à la haute troposphère par la WCB, ② : transport longitudinal le long du jet polaire et ③: transport isentrope vers l'UTLS polaire. (source : schéma simplifié inspiré de la figure 1 de Gettelman et al., 2011).*

#### 3.3.5.1 Identification du transport de la couche limite à la troposphère

Les rétro-trajectoires calculées par FLEXTRA montrent que les masses d'air ont tout d'abord subi un transport vertical au niveau des côtes Pacifique de l'Asie de l'est et des côtes Atlantique de l'Amérique du Nord (A dans la Figure 3-19).

Les côtes de l'Asie de l'est et de l'Amérique du Nord sont caractérisées par la présence de forts systèmes dépressionnaires de latitudes moyennes (Calson, 1998 ; Kosaka et Nakamura, 2006). Les zones dépressionnaires sont associées à trois principaux mouvements d'air : la bande de transport d'air chaud ("warm conveyor belt", WCB), la bande de transport d'air froid ("cold conveyor belt", CCB) et l'intrusion d'air sec ("dry conveyor belt"), comme illustré dans la Figure 3-22 (Bethan et al., 1998).

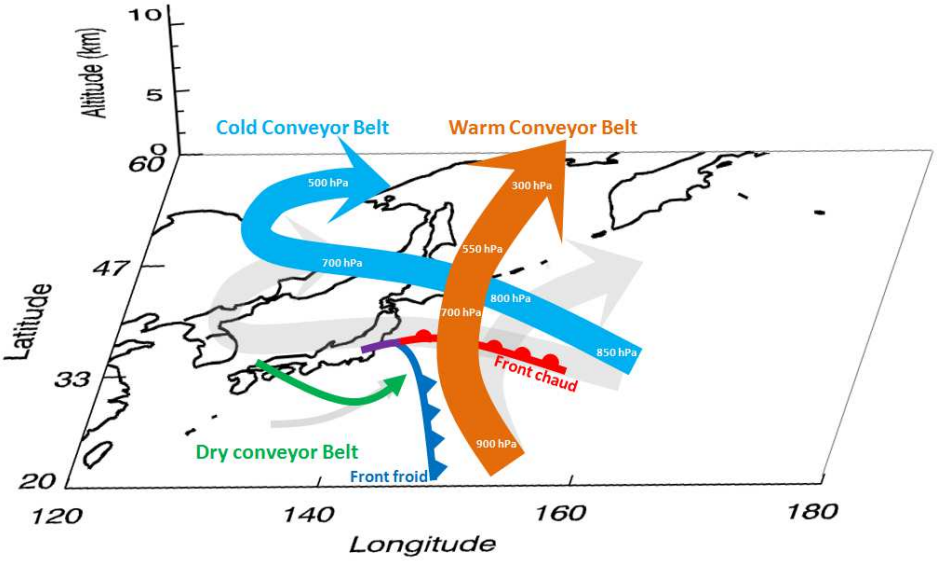


*Figure 3-22 : Schéma simplifié des 3 principaux écoulements d'air associés aux zones dépressionniares des latitudes moyennes : la warm conveyor belt, la cold conveyor belt et la dry conveyor belt. L'exemple est ici pour le Japon à titre indicatif (schéma inspiré de la publication de Bethan et al., 1998).*

La WCB prend naissance dans la couche limite au sud de la zone dépressionnaire et voyage rapidement le long d'un front froid de surface entre les zones de hautes pressions et de basses pressions. Elle s'élève au cours de son transport, permettant le transfert des masses d'air de la couche limite (900 hPa) à la haute troposphère (300 hPa) en quelques jours et formant une bande nuageuse.

La CCB prend naissance au niveau d'un front chaud de surface. Elle se déplace vers l'Ouest de la dépression et subit une ascension lente au cours de son voyage vers la moyenne troposphère verticalement sous la WCB.

L'intrusion d'air sec est une masse d'air descendante de la haute troposphère derrière le front froid.

Le transport vertical subi par les masses d'air au niveau de l'Asie de l'est et de la côte est des USA est directement lié à la WCB. Les Figure 3-23 de gauche montrent un zoom sur le Japon de l'est et la côte est des USA, de l'ascension effectuée par les masses d'air de la couche limite à 8 – 10 km d'altitude. L'ascension est illustrée à l'aide des rétro-trajectoires des masses d'air 10 jours avant le vol du SPF07 à Kiruna calculées par FLEXTRA (zoom du cluster A de la Figure 3-19).

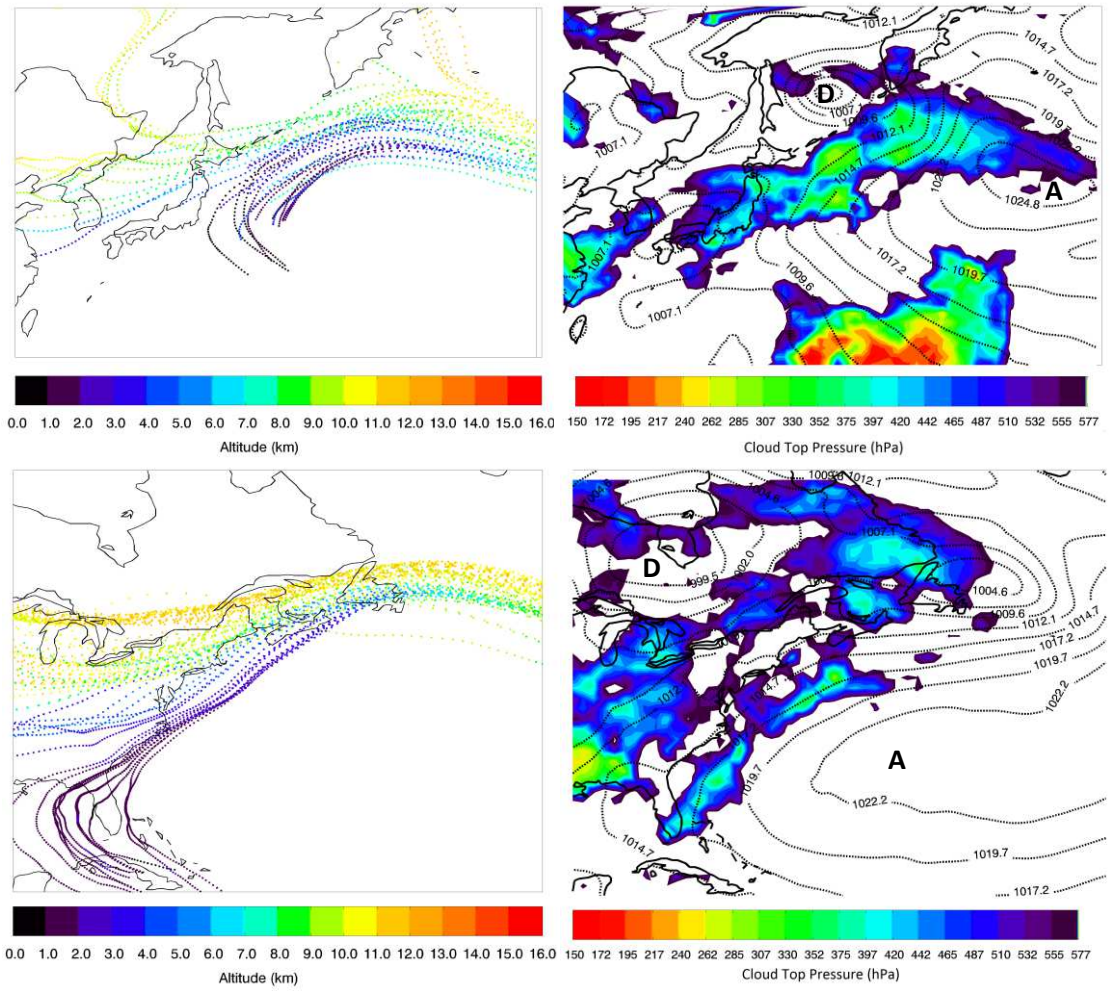


*Figure 3-23 : Rétro-trajectoires modélisées par FLEXTRA à partir de Esrange-Kiruna le 07/08/09 (à gauche) et couplage entre la pression du haut des nuages mesurée par le satellite MODIS sur Terra (Portail Giovanni - GES DISC) et la pression de surface (lignes pointillées) extraite du centre ECMWF. Zoom au-dessus de l'Asie de l'Est (en haut) et au-dessus de la côte Est des USA (en bas) pour le 29 juillet.*

Les Figure 3-23 de droite montrent la présence de nuages dans la moyenne troposphère au niveau des deux zones de transport (pression du haut des nuages de ~350 hPa, ~8km d'altitude), détectée par l'instrument MODIS à bord des satellites AQUA/TERRA et la pression de surface extraite du centre ECMWF. Le paragraphe précédent indique que la WCB voyage entre les zones de hautes pressions et de basses pressions (indiquées sur la Figure 3-23 de droite par les lettres A pour anticyclone et D pour dépression) de la couche limite vers la moyenne troposphère amenant à la formation de nuages. On remarque que la zone située entre les anticyclones et les dépressions correspond à la présence de nuages (détectée par MODIS). De plus, les localisations des rétro-trajectoires des masses d'air (figures de gauche) sont cohérentes avec celles des nuages et situées entre les zones de basses pressions (D) et de hautes pressions (A), indiquant ainsi la présence de la WCB. Ainsi, la bande d'air chaud et humide, la WCB, subit un transport vertical entraînant la formation de nuages et le transport des masses d'air de la basse troposphère à la troposphère libre.

Suite à leur ascension par la WCB, les masses d'air subissent un transport rapide au sein du jet-stream, suivi d'un transport isentrope vers l'UTLS polaire.

#### 3.3.5.2 Mise en évidence du transport le long du jet-stream

Les mesures de la colonne totale de CO par IASI-MetOp sont utilisées afin de mettre en évidence le transport des masses d'air le long du jet-stream polaire. Comme CO est principalement produit dans la troposphère, une variation dans la colonne totale indiquera une variation au niveau de la troposphère. Nous pourrons ainsi suivre la localisation du panache de pollution. La Figure 3-24 montre l'évolution de la colonne totale de CO mesurée par IASI-MetOp du 28 juillet (10 jours avant le vol) au 7 août dans l'hémisphère nord. À partir de la fin juillet, le transport des masses d'air de l'est de l'Asie est bien illustré par les figures avec la localisation des masses d'air (de la couche L1) représentée par les cercles noirs (cluster A des simulations FLEXART). Au début, le panache de pollution est localisé à 105-160°E et 30-65°N au-dessus de l'Asie de l'Est et de la Sibérie avec une colonne totale en CO supérieure à $3{,}25\times10^{18}$ molécules.cm$^{-2}$ (Figure 3-24 A). La Figure 3-24 B illustre le transport de la pollution au-dessus de l'océan Pacifique, de l'Asie (180°E – 40°N) à l'Amérique du Nord (-130°E – 65°N), pendant 2 jours (31 juillet au 1 août). Puis la pollution traverse l'Amérique du Nord vers l'océan Atlantique (Figure 3-24 C). À partir du 5 août 2009, une longue « langue » possédant des valeurs de colonne totale de CO supérieures à $2{,}25\times10^{18}$ molécules.cm$^{-2}$ est visible au-dessus de l'océan Atlantique (en vert dans la Figure 3-24 D). Deux jours avant le vol de SPIRALE, le panache de pollution est localisé au milieu de l'océan Atlantique (40°N – 50°N) et au-dessus de l'Europe de l'Ouest. Puis le panache de pollution traverse le nord de l'Europe avec une colonne totale de CO compris entre $2{,}00\times10^{18}$ et $2{,}50\times10^{18}$ molécules.cm$^{-2}$ (Figure 3-24 E).

Les Figure 3-24 mettent en évidence plusieurs zones de forte concentration en CO indiquant des zones de pollution le long des trajectoires des masses d'air. Les zones se situent au-dessus de l'Asie du Nord Est et au-dessus de l'Amérique du Nord. Nous savons que CO peut être émis par des processus de combustion industrielle ou urbain (pollution purement anthropique), ou bien par des feux de biomasse (naturelle ou anthropique). Ces deux genres de pollution n'émettent pas le même type de constituants. La pollution urbaine et industrielle émettra des produits dus, par exemple, au trafic routier (NOx ...) ou encore des produits utilisés dans l'industrie. Les feux de biomasse émettront principalement des produits de combustion comme CO, $CO_2$ ou le méthane. Toutes ces sources de pollution vont s'intégrer au panache et ainsi atteindre la stratosphère polaire.

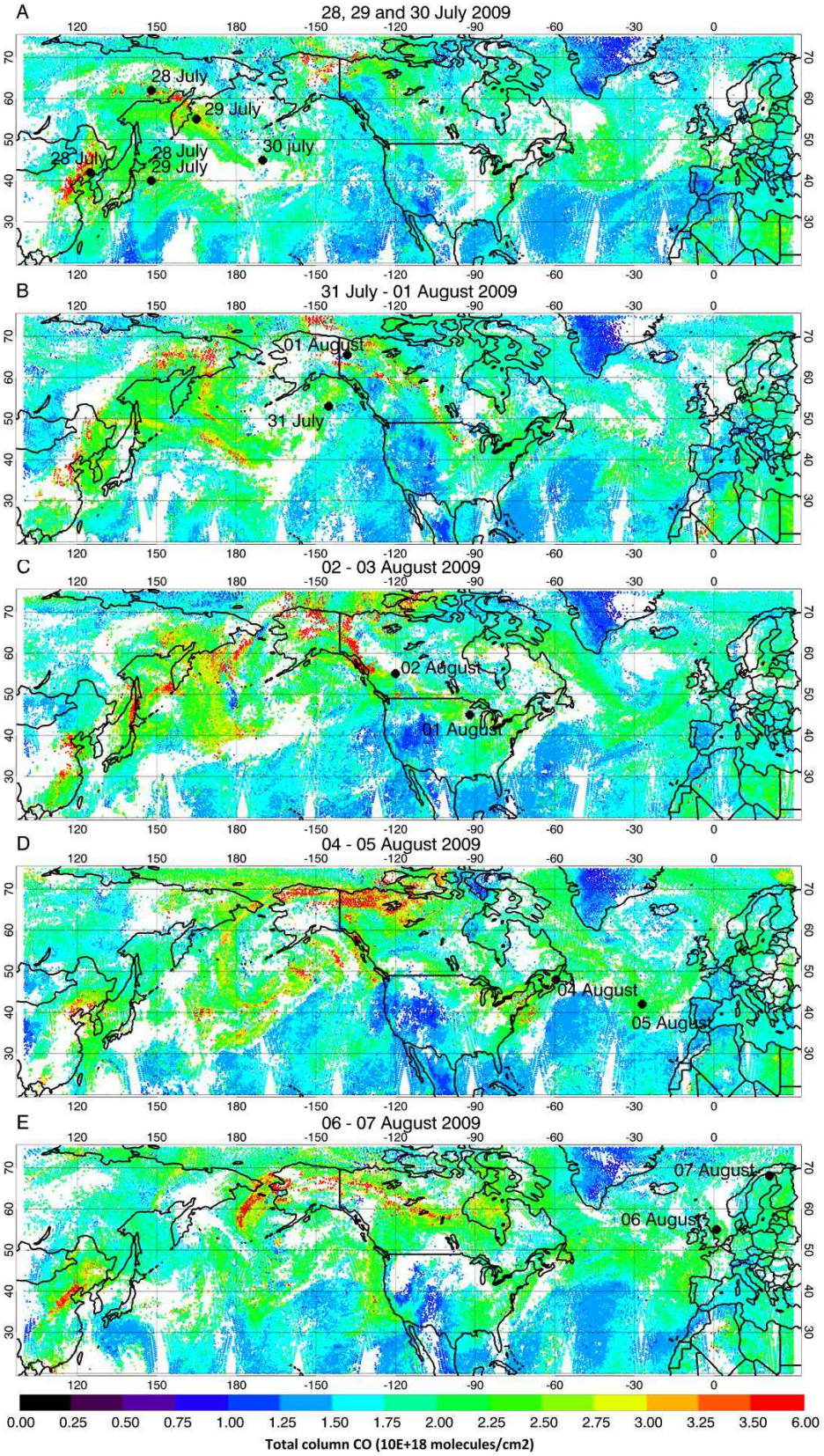


*Figure 3-24 : Evolution de la colonne totale de CO en molecules.cm$^{-2}$ mesurée par l'instrument IASI-MetOp du 28 juillet 2009 (A) au 7 août 2009 (E). Les points noirs datés indiquent la localisation des masses d'air avant le jour du vol (cluster A et B des rétro-trajectoires de FLEXTRA)*

Afin de déterminer le type de pollution rencontré par le panache au cours de son transport vers la stratosphère polaire, les mesures de CO de IASI sont couplées aux mesures de $NH_3$ de IASI et à la détection des feux de biomasse par MODIS (Giglio et al., 2003)(Figure 3-25). L'ammoniaque est principalement émis dans l'atmosphère par l'agriculture et par les feux de biomasse (Bouwman et al., 1997). Ainsi, CO et $NH_3$ ne possèdent qu'une seule source en commun, les feux de biomasse et les autres sources sont géographiquement incompatibles (pollution urbaine pour CO et agriculture pour $NH_3$).

Le couplage entre $NH_3$, CO et d'autres espèces émises par les feux de biomasse a déjà été utilisé afin d'étudier les feux au niveau du bassin méditerranéen en août 2007 (Coheur et al., 2009). Ces auteurs montrent une bonne corrélation entre l'émission de CO et de $NH_3$ par les feux de biomasse. De même, afin d'identifier les feux sur le chemin du panache de pollution, les feux détectés par MODIS sont utilisés et les mesures de $NH_3$ viendront uniquement confirmer les zones d'émissions des feux. La comparaison entre ces données est montrée dans la Figure 3-25 du haut et du milieu. La comparaison entre CO et $NH_3$ montre deux zones de forte concentration des deux espèces le long de la trajectoire des masses d'air (point noirs sur la Figure 3-25) : une au-dessus de la Sibérie (130–160°E, 60–65°N) et une autre au-dessus de l'Alaska – Canada ((-125)–(-155)°E, 50–70°N). La corrélation entre CO et $NH_3$ suggère donc un impact des feux de biomasse pour les fortes colonnes de CO détectées, et non une forte concentration en CO dans les régions des feux qui serait due au transport de CO provenant des autres régions. Les feux de biomasse détectés par MODIS (Figure 3-20 du bas) confirment cette hypothèse.

D'après cette étude, trois régions potentielles permettent d'expliquer l'origine du panache de pollution détecté par SPIRALE pendant le SPF07: une pollution anthropique provenant de l'Asie de l'est et une pollution due aux feux de biomasse provenant de la Sibérie et de l'Alaska/Canada. De plus, l'étude des trajectoires des masses d'air (section 3.3.4.2) montre que la pollution provient aussi de l'Amérique du Nord.

Après leur voyage au sein du jet polaire, les masses d'air polluées vont entrer dans l'UTLS polaire par un transport isentropique.

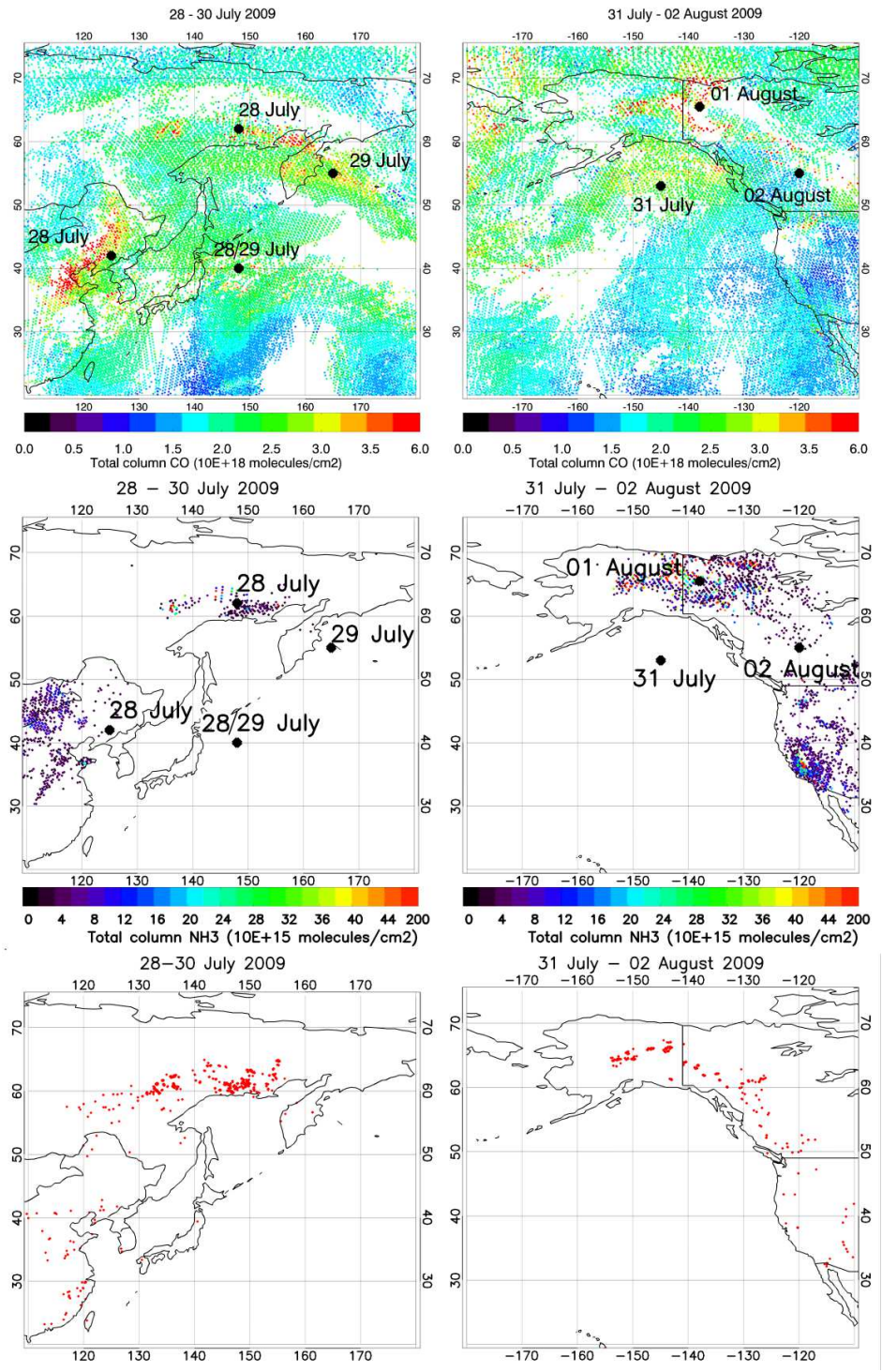


*Figure 3-25 : colonnes totales de CO et $NH_3$ en molécules.cm$^{-2}$ (figures du haut et du milieu) mesurées par l'instrument IASI-MetOp, et détection des feux par MODIS (Giglio et al., 2003 ; figures du bas) du 29 au 30 juillet 2009 au-dessus de l'Asie du Nord Est (figures de gauche) et du 31 juillet au 2 août au-dessus de l'Amérique du Nord (figures de droite).*

#### 3.3.5.3 Transport troposphère/stratosphère : corrélation entre CO et $O_3$

Comme expliqué précédemment (section 3.1.1), la corrélation entre deux traceurs chimiques permet l'étude de l'échange entre la troposphère et la stratosphère. La Figure 3-26 montre les corrélations entre CO et $O_3$ pour les vols du 7 août (A) et du 24 août 2009 (B) de SPIRALE. Cependant comme les mesures d'ozone de SPIRALE commencent à 14 km, en dessous de cette altitude les mesures d'ozone provenant de la sonde Vaisala située à bord de la nacelle SPIRALE sont utilisées. Les corrélations de la partie gauche sont divisées en plusieurs parties : la partie stratosphérique, la partie troposphérique et la couche de mélange. Les branches troposphérique et stratosphérique sont tracées en lignes grises. Les branches en lignes pleines représentent la moyenne et les lignes en pointillées sont tracées à $3\sigma$ de la moyenne. Tous les couples $CO/O_3$ dont les valeurs d'$O_3$ sont inférieures à 100 ppbv font partie de la troposphère (comme montré dans la section 3.3.2), et les couples dont les valeurs de CO sont inférieures à 20 ppbv font partie de la stratosphère (comme montré dans la section 3.1). Les couples ayant des valeurs de CO et d'ozone entre les deux valeurs sont situés dans une couche intermédiaire, la couche de mélange entre la troposphère et la stratosphère (Hegglin et al., 2009). Notons que pour le SPF24, la branche troposphérique n'a pas pu être tracée car aucun couple $CO/O_3$ pour des valeurs d'$O_3$ inférieures à 100 ppbv n'a été trouvé. En effet les mesures de CO par SPIRALE commencent à 0,6 km en dessous de la tropopause thermique Tp. En revanche, la sonde Vaisala permet des mesures de l'ozone plus basses que -0.6 km par rapport à la Tp. Ainsi, des valeurs d'ozone ayant une concentration inférieure à 100 ppbv sont mesurées pour une altitude de 0,8 km en dessous de la Tp (8,7 km).

La couche de mélange, déduite des corrélations (Figure 3-26 de gauche en bleu), est différente pour les deux vols. Pour le SPF07, elle s'étend de la Tp à ~4,8 km au-dessus de la Tp. Pour le SPF24, elle est présente de ~0,8 km en dessous de la Tp à ~7km au-dessus de la Tp. L'origine des masses d'air dans cette couche est aussi très différente (section 3.3.4.2). La Figure 3-26 de droite représente la fonction de distribution des couples $CO/O_3$ en pourcentage de toutes les mesures entre 8 km au-dessus de la Tp et 0,6 km en dessous de la Tp. 0,6 km en dessous de la Tp correspond à l'altitude minimule des couples $CO/O_3$ de SPIRALE pour le SPF24. Et l'altitude de 8 km correspond à une altitude située dans la stratosphère et non dans la couche de mélange pour les deux vols.

La distribution des points de corrélation dans la couche de mélange est plus étalée pour le SPF07 que pour le SPF24 avec des points compris entre 20 et 80 ppbv de CO et 100 et 700 ppbv d'$O_3$ pour le premier vol, alors qu'ils sont compris entre 20 et 40 ppbv de CO et 300 et 700 ppbv d'$O_3$ pour le second. Comme vu dans la section 3.3.4.2 sur le calcul des trajectoires, les masses d'air du SPF07 sont originaires de la troposphère et stratosphère des latitudes moyennes, ce qui explique les vmr de CO plus élevés), alors que l'air est plus d'origine stratosphérique pour le SPF24, d'où les vmr d'$O_3$ plus élevés.

Les corrélations entre CO et $O_3$ ont permis l'étude de la couche de mélange entre la troposphère et la stratosphère. Son étendue et sa composition ont pu être déterminées et elle apparaît comme très dépendante des conditions dynamiques de l'atmosphère :

- pour le SPF07, la couche de mélange s'étend sur ~5 km exclusivement au-dessus de la Tp et est caractérisée par de fortes valeurs en CO et de faibles valeurs en $O_3$. Nous avons vu que le SPF07 s'est déroulé au cours d'une intrusion extra-tropicale ;

- pour le SPF24, elle s'étend sur 8 km et est caractérisé par de fortes valeurs en ozone. Nous avons vu que le SPF24 s'est déroulé au cours d'une intrusion stratosphérique.

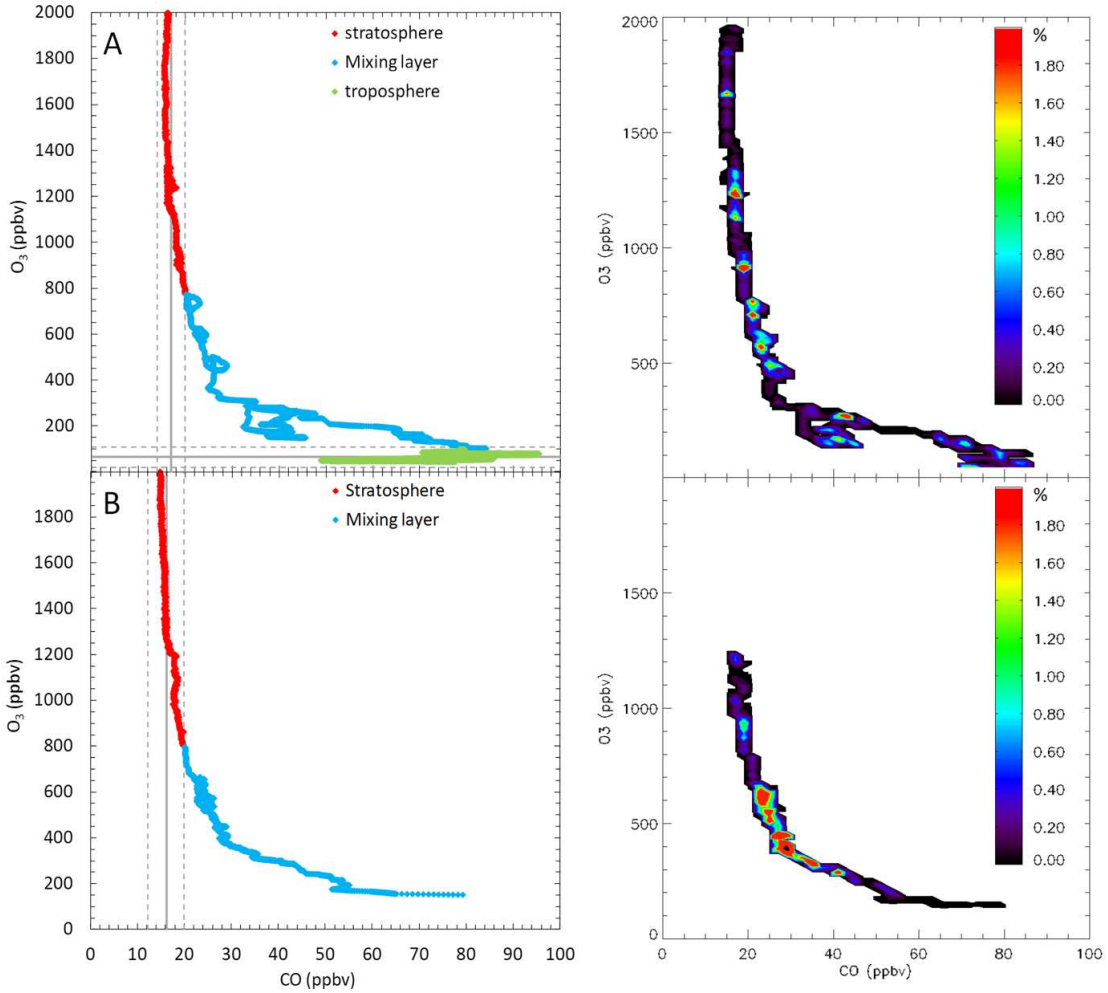


*Figure 3-26 : Corrélation entre CO et $O_3$ mesurée par SPIRALE : (A) le 7 août 2009 et (B) le 24 août 2009. Panneaux de gauche : corrélations divisées en 3 parties : les mesures dans la stratosphère (en rouge), dans la couche de mélange (en bleu) et dans la troposphère (en vert). Les lignes grises verticales et horizontales représentent les branches stratosphériques et troposphériques avec les lignes en pointillées représentant l'écart type (3σ) sur la linéarisation des branches. Panneaux de droite : corrélations avec la fonction de probabilité de distribution (PDF) représentée en fonction de la barre de couleur en % du nombre total de paires CO-$O_3$ entre 8 km au-dessus de la Tp et 0,6 km en dessous de la Tp.*

### 3.3.6 Identification des régions sources de pollution

D'après l'étude de la section 3.3.5.2, il y a trois régions potentielles permettant d'expliquer l'origine du panache de pollution détecté par SPIRALE pendant le SPF07: une pollution anthropique provenant de l'Asie de l'est, une pollution due aux feux de biomasse provenant de la Sibérie et de l'Alaska/Canada et une pollution provenant de l'Amérique du Nord. Nous allons dans cette section déterminer l'impact de chaque région sur la pollution détectée par SPIRALE le 7 août 2009 au-dessus de la Laponie suédoise (Esrange-Kiruna). Le

modèle REPROBUS est utilisé dans cette section. REPROBUS initialise le CO à 500 hPa à l'aide d'une climatologie basée sur les mesures du satellite MOPITT (Drummond et al., 1995). Trois masques sont utilisés pour trois simulations différentes prenant en compte l'émission de CO provenant tour à tour des trois régions de pollution, c'est-à-dire que les émissions du monde entier sont masquées, sauf des régions en question. Dans les simulations #1, #2 et #3, seules les émissions anthropiques de l'Asie de l'Est (105-150°E, 20-45°N), de l'Amérique du Nord ((-75)-(-120)°E, 30-45°N), et des feux de biomasse de Sibérie-Alaska-Canada sont respectivement prises en compte. De plus, une simulation de contrôle prenant en compte les émissions globales a été effectuée (control run). La Figure 3-27 montre l'étendue géographique des différents masques et le Tableau 3-3 montre les résultats des différentes simulations pour deux altitudes différentes correspondant à la couche L1 (Figure 3-16). Les simulations de FLEXTRA avaient montré que les masses d'air du vol SPF24 proviennent exclusivement de latitudes polaires. Par conséquent, nous considérons les masses d'air du SPF24 comme étant représentatives des masses d'air polaires de fond. Ainsi l'excès de CO détecté au-dessus de Kiruna pour le SPF07 par rapport à la concentration de CO pour le SPF24 (valeur polaire de fond) sera attribué à l'intrusion des masses d'air des latitudes moyennes.

La simulation #1 teste l'impact de la pollution anthropique de l'Asie de l'est sur l'UTLS polaire. La valeur du 7 août 2009 est plus grande de 7 ppbv à 250 m au-dessus de la Tp et de 8,8 ppbv à 500 m en-dessous de la Tp, comparée à la valeur du 24 août 2009, que l'on considère comme valeur représentative des masses d'air polaire. Dans la simulation de contrôle, la différence est 4 fois plus grande (écart de 30 ppbv entre les deux vols, 40 ppbv pour le cas des mesures du SPIRALE) et par conséquent la pollution détectée n'est pas exclusivement expliquée par les émissions provenant de l'Asie de l'Est. Comme la différence dans le rapport de mélange de CO du SPF07 est uniquement due à l'intrusion de masses d'air provenant des latitudes moyennes, la proportion d'air provenant d'Asie de l'Est peut être déduite. 22% et 29% des masses d'air présentes dans la couche L1 (250 m au-dessus de la Tp et 500 m en dessous) sont originaires de l'Asie de l'Est.

*Tableau 3-3 : Excès du rapport de mélange de CO (en ppbv) présent dans l'intrusion du 7 août 2009 (différence entre le CO du 07 août (SPF07) et le CO du 24 août (SPF24)), à -500 m (L1 A, Figure 3-16) et +250 m (L1 B, Figure 3-16) d'altitude relative à la Tp. Simulation #1 avec le masque 1 au-dessus de l'Asie de l'Est, simulation #2 avec le masque 2 au-dessus de l'Amérique du Nord, et simulation #3 avec le masque 3 au-dessus des zones de feux de biomasse.*

| | | +250 m | -500 m |
|---|---|---|---|
| Simulation | Région | CO(SPF07) – CO(SPF24) | CO(SPF07) – CO(SPF24) |
| Control run | monde | 32 (100%) | 30 (100%) |
| 1 | Asie de l'Est | 7 (22%)[a] | 8,8 (29%)[a] |
| 2 | Amérique du Nord | 1 (3%)[a] | 19 (63%)[a] |
| 3 | Feux de biomasse | 0 (0%) | 0 (0%) |

[a] *proportion d'air venant de la région source dans l'intrusion au-dessus de Kiruna pendant le SPF07.*

De même, la simulation #2 (masque 2) teste l'impact de la pollution anthropique d'Amérique du Nord sur l'UTLS polaire. Le rapport de mélange de CO est 1 ppbv plus grand à 250 m au-dessus de la Tp et 19 ppbv plus grand à 500 m en-dessous de la Tp pour le vol du SPF07 comparé au vol SPF24. On en déduit que 3% et 63% (500 m au-dessus de la Tp et 500 m en dessous) de l'air présent dans l'UTLS polaire pendant le SPF07 sont originaires de l'Amérique du Nord.

Pour finir, la simulation #3 (masque 3) teste l'impact des feux de biomasse au niveau de la Sibérie et au niveau de l'Alaska/Canada. Aucune différence n'est observée entre les deux vols. Les feux provenant de ses régions ont le même impact pour les 2 vols de SPIRALE.

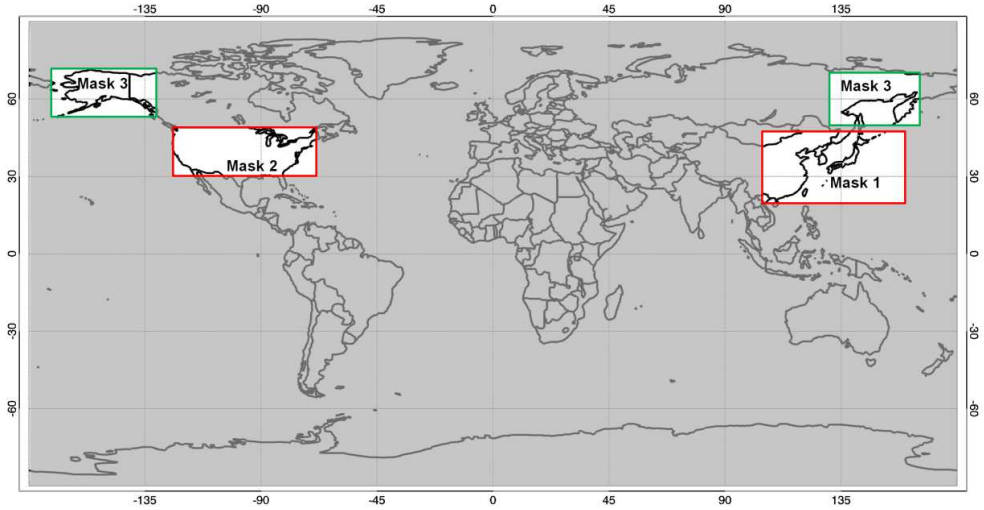


*Figure 3-27 : Extension spatiale des masques #1, #2 et #3 : les émissions de CO dans la partie grise ne sont pas prises en compte pour les simulations 1, 2 ou 3 selon le masque. Le masque en vert prend plus en compte les émissions du aux feux de biomasse et les masques en rouges les émissions anthropogéniques.*

Pour conclure, nous avons donc identifié les régions sources de la pollution détectée dans l'UTLS polaire. Le bas de la couche L1 est nettement influencé par la pollution provenant d'Amérique du nord (63% (Tableau 3-3) du rapport de mélange du CO provient de cette région). Seulement 29% de la vmr de CO est dû à la pollution de l'Asie de l'est. Le haut de la couche L1 est influencé à 22% par la pollution de l'Asie de l'est et très peu par la pollution d'Amérique du nord. Enfin, les feux de biomasse ont autant d'impact sinon aucun impact (aucune différence observée entre les deux vols) sur la vmr de CO pour les deux vols de SPIRALE, SPF07 et SPF24.

Cependant certaines précautions sont à prendre dans l'interprétation de ces simulations. REPROBUS initialise le CO à 500 hPa. Le CO à cette altitude peut avoir différentes régions d'origine, dû au transport, autre que la région située juste au-dessous de la zone d'initialisation. Ainsi les masques prennent en compte toutes les émissions de CO provenant des régions voisines traversant le masque pendant les simulations. Par exemple, il y a transport de pollution provenant des feux de biomasse d'Alaska vers l'Amérique du Nord à basse altitude (Wotawa et al., 2000) ou encore le transport de pollution provenant de l'Asie

à travers le Pacifique (Liang et al., 2004). Ces transports sont donc pris en compte dans nos calculs qui devront être pris comme des valeurs maximales.

## 4. Conclusions sur le transport

SPIRALE et SPIRIT sont des instruments de mesures développés par le LPC2E dans le but de mesurer, dans l'atmosphère, notamment la température et des traceurs tels que $CH_4$, CO et $O_3$. Ces espèces sont utilisées dans ce chapitre dans l'étude du transport des espèces de la troposphère à la stratosphère. A l'aide de ces traceurs, nous avons mis en évidence la frontière entre la troposphère et la stratosphère : la tropopause et la couche de transition tropicale (TTL). Deux études détaillées sur deux types de transport ont été établies : le transport rapide par convection de la troposphère vers la TTL, et le transport de la basse troposphère extra-tropicale vers l'UTLS polaire. Toutes ces études ont montré l'intérêt de l'utilisation de traceurs chimiques dans l'étude du transport dans l'atmosphère.

Au niveau de la région équatoriale, à l'aide des mesures de SPIRALE au Brésil (Teresina, 5°S) en juin 2005 et 2008, l'altitude de la tropopause selon 2 définitions (température potentielle de 380 K et point froid) a été etablie pour les deux dates. A l'aide de ces mêmes mesures, les limites de la couche de transition tropicale ont été établies. Les limites de la TTL à partir de la mesure de traceurs chimiques se révèlent très variables, oscillant entre 157 et 83 hPa le 22 juin 2005 et entre 130 et 77 hPa le 10 juin 2008. La répartition des traceurs chimiques au sein de la TTL est très dépendante du transport rapide de ces espèces par convection. A l'aide de la mesure de CO par SPIRIT à bord de l'avion allemand Falcon-20 pendant le mois de Novembre 2011 au cours de la campagne SHIVA, le transport par convection a été mis en évidence. Au cours de deux vols, la concentration de CO, pour des altitudes supérieures à 8 km, se révèle supérieure à la concentration en CO moyenne rencontrée dans la haute troposphère correspondant au passage de l'avion dans un outflow de nuages convectifs. Après calculs, entre 17% et 21% de l'air mesuré par SPIRIT dans la haute troposphère dans la masse convective provient de la couche limite. Cette étude montre l'influence localement du transport par convection sur la composition de la haute troposphère.

Au niveau de la région polaire, à l'aide des mesures de SPIRALE et de radiosondages, l'altitude de la tropopause pendant le mois d'août 2009, au cours de la campagne StraPolEté, a été établie. Cette étude montre que les deux vols de SPIRALE se sont déroulés au cours d'un événement dynamique particulier. Les profils verticaux de CO le 7 août 2009 et le 24 août 2009 sont très différents l'un par rapport à l'autre. Le profil de CO le 7 août 2009 possède de fortes concentrations situées dans l'UTLS. Cette forte concentration n'est pas présente dans le profil de CO du 24 août 2009 qui montre des valeurs de vmr proches de celles habituellement trouvées en stratosphère polaire. Cette étude est complétée par l'utilisation de résultats provenant de modèles (MIMOSA, FLEXTRAT, REPROBUS) et de mesures par satellites (IASI, MODIS). Ces résultats montrent que les fortes concentrations mesurées par SPIRALE sont dues au transport de pollution de la basse troposphère au niveau de l'Asie de l'est et de l'Amérique du Nord, élevée dans la haute troposphère à l'aide de la Warm Conveyor Belt, puis transportée au sein de la haute troposphère dans le jet stream et enfin advectée par transport isentropique dans l'UTLS polaire. Cette étude met en

évidence que la composition de la basse stratosphère en été peut être affectée par des émissions anthropiques de surfaces à l'aide de transport à longue distance.

Cependant, le temps de transport de la couche limite troposphérique à la TTL peut varier de quelques jours à quelques heures. Le transport de la basse troposphère de latitude moyenne vers l'UTLS polaire s'est déroulé en 10 jours environ, alors que le transport par convection au niveau de la Malaisie en seulement quelques heures. Le temps de transport des espèces est un facteur crucial dans la détermination de la quantité de polluants atteignant la stratosphère. Les espèces à temps de vie long ou moyennement long comme les CFCs ou encore OCS ne sont pas dépendants du temps de transport car elles se dégradent peu ou pas dans la troposphère. En revanche, les espèces à très court temps de vie (temps de vie $< 6$ mois) sont très dépendantes du temps de transport des masses d'air au sein de la troposphère. Le schéma de la Figure 3-28, extraite du rapport WMO 2007 (Law et Sturges, 2007), résume la problématique liée aux VSLS. Le transport par convection au niveau de la région équatoriale ("tropical convection") et le transport de la basse troposphère des latitudes moyennes vers la basse stratosphère polaire ("frontal uplift") y sont illustrés.

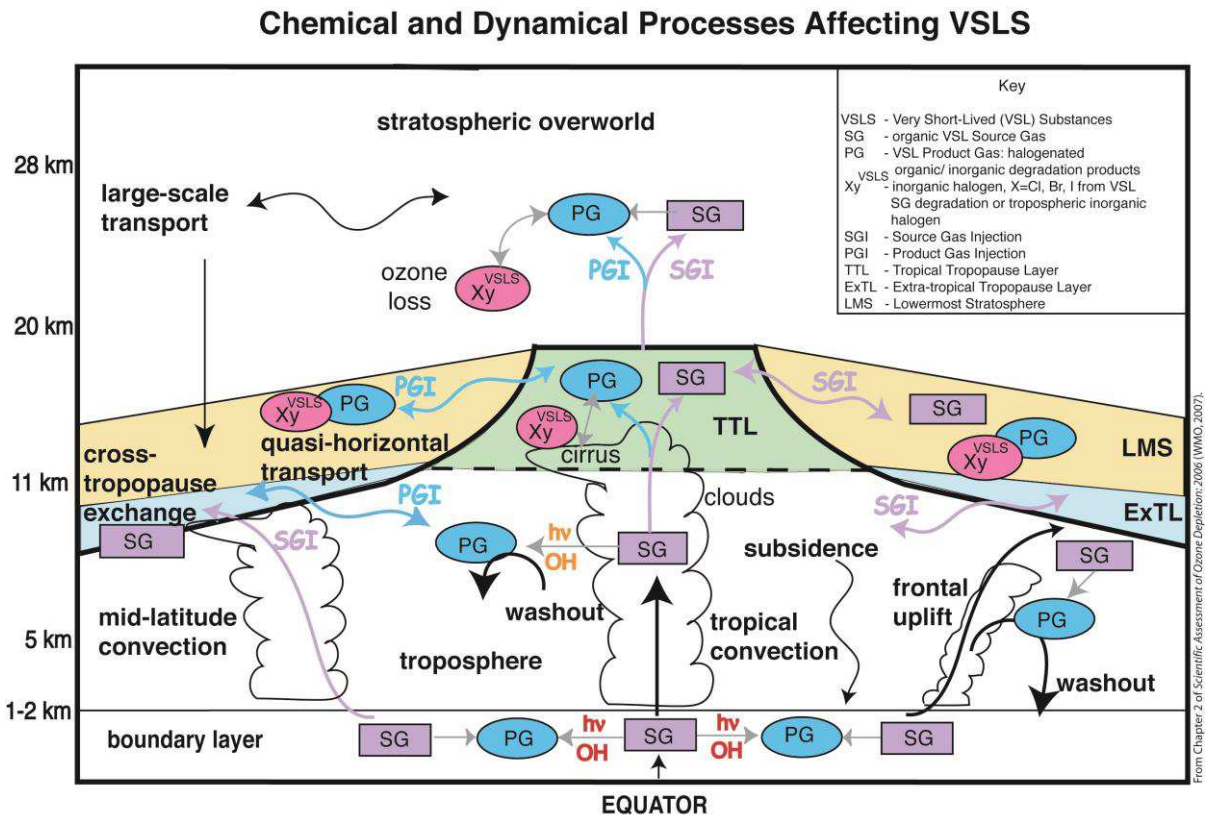


*Figure 3-28 : Représentation schématique du transport des espèces dans l'atmosphère de la basse troposphère à la stratosphère. SG : gaz sources, PG : gaz issue de la dégradation des SGs, SGI et PGI : injection des gaz sources et produits de dégradation (source : Law et Sturges, WMO 2006)*

Les VSLS gaz sources (SGs) vont subir diverses transformations au cours de leur transport entraînant la formation de produits gazeux (PGs) plus ou moins solubles. En effet, la plupart des transports entraîne la formation de nuages et de précipitation et donc la

formation de lieux propices au lessivage des espèces les plus solubles. Ainsi, un transport rapide entraîne l'injection d'une grande quantité de gaz source dans la TTL.

Les chapitres qui suivent montrent l'étude de deux types d'espèces influencant l'ozone : OCS et les VSLS bromés. OCS est une espèce à long temps de vie et ne sera pas influencée par le temps de transport. Le chapitre sur les VSLS bromées est une étude complète de leur réactivité chimique en phases gazeuse et hétérogène au cours de leur transport.

# Chapitre 4 Variabilité atmosphérique du sulfure de carbonyle (OCS) avec la saison, la latitude et l'altitude

Comme présenté au Chapitre 1 (section 4.2), le sulfure de carbonyle est l'un des précurseurs pour la formation de la couche d'aérosols sulfatés présente dans la stratosphère et par conséquent, une espèce clé dans le processus de destruction de l'ozone.

Les instruments SPIRALE et SWIR ont effectué des vols sous ballons stratosphérique en régions équatoriales et polaire permettant l'acquisition de nouvelles mesures d'OCS dans l'atmosphère. Elles sont complétées par les mesures au niveau du sol de l'instrument STF du LPMAA au-dessus de Paris. Les colonnes et les profils verticaux d'OCS sont utilisés afin d'étudier sa variabilité dans l'atmosphère en fonction de la saison, la latitude et de l'altitude. Les colonnes totales sont comparées à plusieurs mesures provenant des stations NDACC (http://www.ndacc.org), de mesures sous ballons et de mesures par avions. Enfin à l'aide de la corrélation entre OCS et $N_2O$, le temps de vie d'OCS dans l'atmosphère est calculé et le flux annuel de soufre dans la stratosphère provenant du puits d'OCS est en extrait.

La dernière section constituera un début de réponse sur la problématique de la contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés.

Cette étude fait l'objet d'un article dans le journal "Atmosphere Ocean" dans l'issue spéciale du "Quadrennial Ozone Symposium" 2012. Suite à la sortie de la nouvelle base de données spectrométrique HITRAN 2012, certaines figures sont susceptibles de changer. Cependant, après vérifications, ces modifications n'entraînent aucun changement dans l'interprétation des résultats.

# 1. Le sulfure de carbonyle (OCS) dans l'atmosphère

## 1.1 Sources et puits d'OCS

Le sulfure de carbonyle est le plus abondant composé soufré dans l'atmosphère, hors période proche post-éruption volcanique majeure. La Figure 4-1 résume les différentes sources et différents puits d'OCS dans l'atmosphère selon trois références ; Chin et Davis (1995) utilisent un modèle 1D couplé à des mesures atmosphériques et en laboratoire afin de déterminer le bilan d'OCS dans l'atmosphère principalement en déterminant son temps de vie dans l'atmosphère ; Kettle et al. (2002a) combinent toutes les données (modèles, mesures) concernant les sources et puits d'OCS dans un modèle afin de prédire la prédominance des sources dans le cycle saisonnier d'OCS ; enfin, Montzka et al. (2007) regroupent toutes les mesures d'OCS (au sol, aéroportées, ballon, satellites) afin de réévaluer la prédominance des sources et des puits selon la latitude.

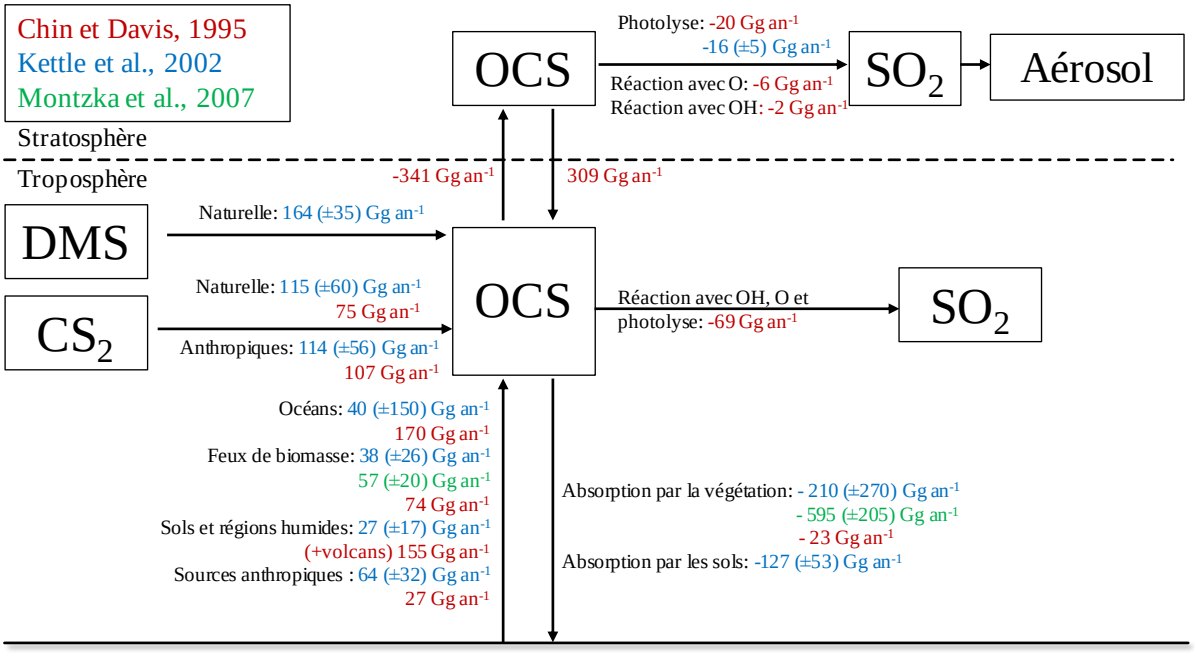


*Figure 4-1 : Sources et puits d'OCS dans la troposphère et la stratosphère selon 3 références : en rouge selon Chin and Davis (1995), en bleu selon Kettle et al. (2002a) et en vert selon Montzka et al. (2007).*

OCS est principalement émis dans la troposphère par les océans, soit directement par des processus biogéniques (de 40 Gg.an$^{-1}$ (Kettle et al., 2002a) à 170 Gg.an$^{-1}$ (Chin and Davis, 1995)), soit indirectement par l'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS) (164 Gg.an$^{-1}$ (Kettle et al., 2002a)) ou du disulfure de carbone ($CS_2$) (de 75 Gg.an$^{-1}$ (Chin and Davis, 1995) à 115 Gg.an$^{-1}$ (Kettle et al., 2002a)) qui sont eux-mêmes émis par des processus biogéniques. Les sources anthropiques sont aussi une source importante d'OCS dans l'atmosphère. Les feux de biomasse sont la plus grosse source primaire dans l'atmosphère (entre 38 Gg.an$^{-1}$ (Kettle et al., 2002a), 57 Gg.an$^{-1}$ (Montzka et al., 2007) et 74 Gg.an$^{-1}$ (Chin and Davis, 1995)). L'oxydation de $CS_2$ venant de sources anthropiques est la deuxième source

d'OCS. $CS_2$ est principalement émis par rejet par l'industrie chimique et l'exploitation et le brulage du gaz naturel.

L'absorption par la végétation, par les sols, les réactions avec les radicaux hydroxyles (OH) et l'oxygène atomique (O) sont les principaux puits d'OCS dans la troposphère (Kettle et al., 2002a):

$$OCS+OH \rightarrow CO_2+HS \quad (4\text{-}1)$$
$$OCS+O \rightarrow CO+SO \quad (4\text{-}2)$$

Mais OCS reste une espèce peu réactive dans la troposphère, et ainsi atteint facilement la stratosphère où il réagit principalement par photodissociation (Chin et Davis, 1995 ; Sander et al., 2011) :

$$OCS+h\nu \rightarrow CO+S \ (\lambda \leq 300nm) \quad (4\text{-}3)$$

Les composés soufrés S, HS et SO produits sont rapidement oxydés par $O_2$, O, OH, $O_3$ ou $HO_2$ pour former $SO_2$. Pour finir, $SO_2$ est converti en $H_2SO_4$ par des réactions avec le radical OH selon la série suivante :

$$SO_2+OH+M \rightarrow HSO_3+M \quad (4\text{-}4)$$
$$HSO_3+O_2 \rightarrow SO_3+HO_2 \quad (4\text{-}5)$$
$$SO_3+H_2O+H_2O \rightarrow H_2SO_4+H_2O \quad (4\text{-}6)$$

$H_2SO_4$ est le principal précurseur gazeux pour la formation des aérosols sulfatés (Chin et Davis, 1993 & 1995, Notholt et Bingemer (SPARC, 2006)) catalysant la destruction de l'ozone de la stratosphère (voir le Chapitre 1, section 2.2). Néanmoins, le bilan d'OCS dans l'atmosphère et sa contribution à la formation des aérosols sulfatés sont difficiles à estimer, principalement à cause des éruptions volcaniques récurrentes perturbant la quantité de soufre dans l'atmosphère par l'injection directe de $SO_2$ dans la stratosphère (Vernier et al., 2011). Ces questions sont l'objet de l'étude qui suit.

## 1.2 Répartition d'OCS dans l'atmosphère

### 1.2.1 Variation saisonnière

La Figure 4-2 représente la moyenne mensuelle de la colonne totale et du rapport de mélange volumique d'OCS que nous avons calculée à partir des mesures de l'instrument STF du LPMAA (décrit dans le Chapitre 2) au-dessus de Paris, incluant la couche limite polluée, pour les années 2010 et 2011 dans le cadre du projet de la qualité de l'air sur Paris. Ces données sont utilisées afin de connaitre la variabilité d'OCS sur une année et connaitre l'influence des saisons sur les mesures d'OCS. Une variation saisonnière semble apparaître dans l'évolution des données au cours de l'année. On observe un maximum entre les mois de avril et juin ($10{,}9\times10^{15}$ molécules.cm$^{-2}$ et 544 pptv) et un minimum entre novembre et janvier ($9{,}8\times10^{15}$ molécules.cm$^{-2}$ et 507 pptv). D'après Griffith et al. (1998), la variabilité saisonnière d'OCS est inférieure à 10%. Pour le cas de Paris, la variation saisonnière du maximum au minimum (pic à pic) est de 10%, donc en accord avec ces auteurs. En outre, la période d'observation du maximum est consistante avec l'étude de Lejeune et al. (2011) à la station Jungfraujoch (46,6°N, station de mesures NDACC) qui l'observaient en avril – juin. Cependant, ces auteurs observent un minimum pendant les mois d'octobre – décembre au lieu de novembre – janvier pour notre étude. Lejeune et al. (2011) ont une variation pic à pic de 7,9%. Similairement, Notholt et Bingemer (SPARC, 2006) observent un minimum en

octobre – décembre et une variation saisonnière de 10% à Izana (28,3°N, station de mesures NDACC). Un minimum dans la même période que notre étude (novembre – janvier) est observé à Kitt Peak (32°N) avec une variation annuelle de 12% (Rinsland et al., 2002).

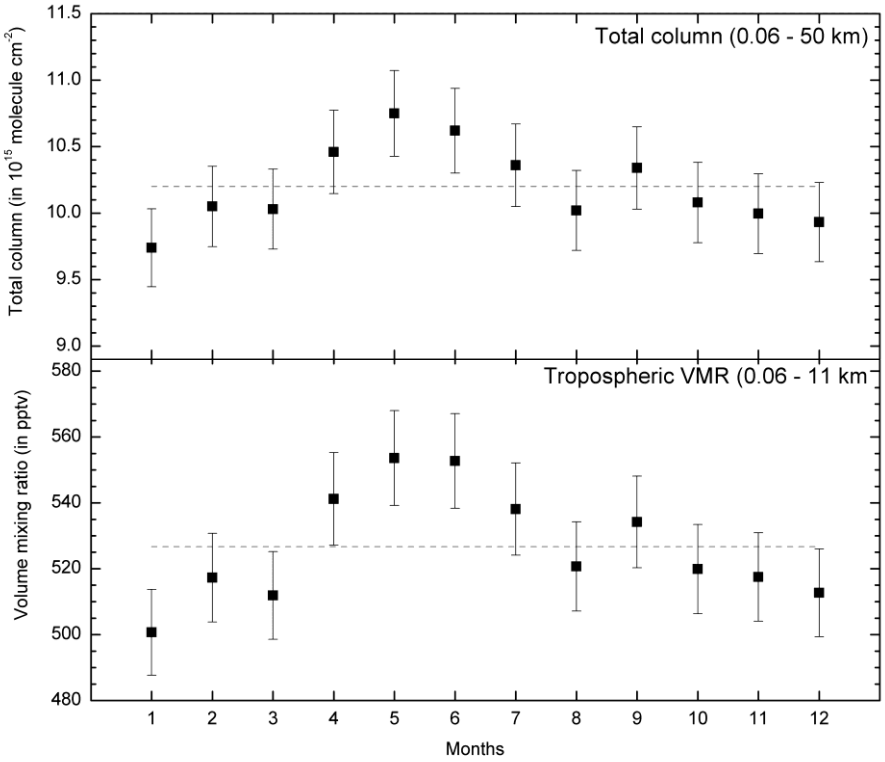


*Figure 4-2: Colonne totale d'OCS et rapport de mélange volumique dans la basse troposphère avec leur barre d'erreur (1σ) au-dessus de Paris pendant 2010 et 2011 mesurés par l'instrument STF du LPMAA. Les lignes pointillées grises représentent la moyenne annuelle.*

En résumé, dans l'ensemble, une forte variation saisonnière existe pour de nombreux sites de mesures au niveau de la surface dans l'hémisphère Nord avec un minimum de concentration entre octobre et janvier et un maximum entre avril et juin et une variation allant jusqu'à 25 – 30% pour tous les sites de l'hémisphère Nord (Notholt et Bingemer, 2006).

La variation saisonnière est directement liée à l'équilibre entre les sources naturelles et les puits d'OCS (Kettle et al., 2002b). La Figure 4-3 nous montre les sources et puits d'OCS en fonction de l'année pour l'hémisphère Nord. L'amplitude de la variation dépend fortement des processus de surface, tels que l'absorption par les sols et la végétation et l'émission par les océans. Le maximum dans la colonne d'OCS a lieu pendant la période de forte production par les océans à la fin du printemps et au début de l'été (Kettle et al., 2002b), juste avant le maximum d'absorption d'OCS par la végétation pendant juillet – septembre (Kettle et al., 2002b). D'après la Figure 4-3, un minimum pendant août – septembre devraît être observé pendant la période de forte absorption par la végétation et de production réduite par les océans. Cependant, pour nos données, le minimum est rencontré pendant novembre – janvier. Pour l'expliquer, il faudrait prendre en compte l'importance des émissions anthropiques influencant nos mesures d'OCS. En effet, nos mesures se sont déroulées à Paris.

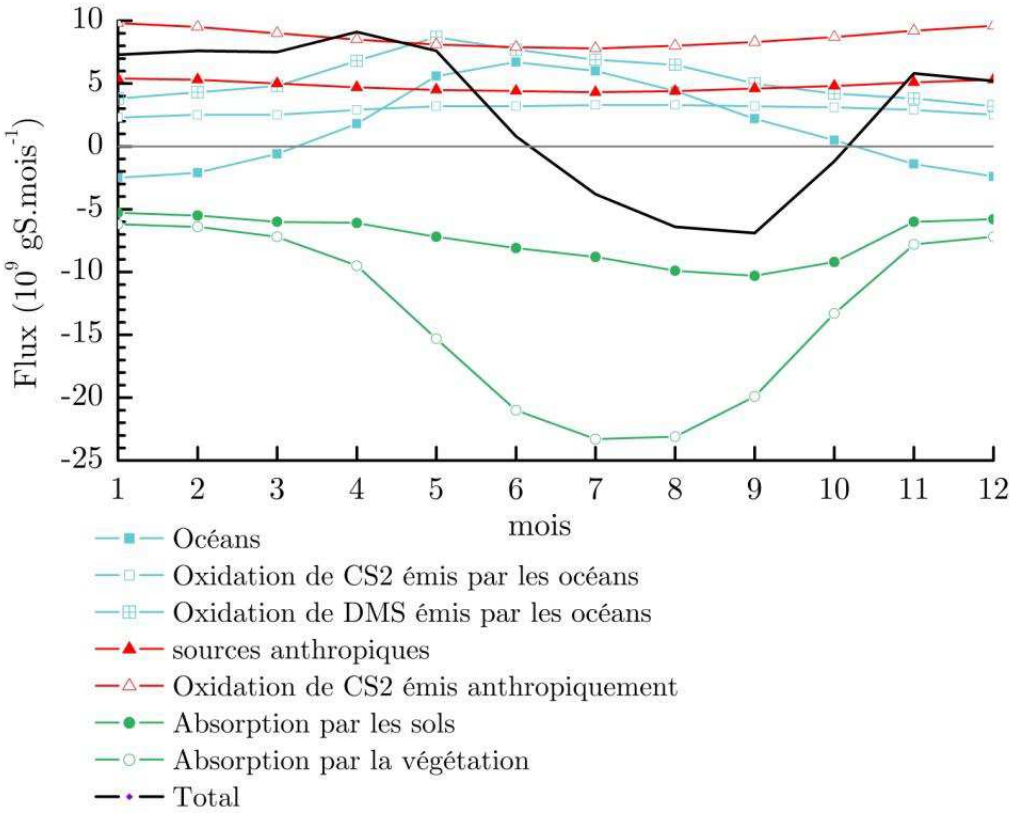


*Figure 4-3 : Flux de soufre provenant d'OCS (en Gg de S/mois) en fonction des mois de l'année pour l'hémisphère Nord. Les flux négatifs représentent des puits pour OCS alors que les flux positifs représentent des sources. La couleur bleue a été choisie pour définir les sources ou puits relatif à l'océan, le rouge pour les sources anthropiques, le vert pour l'absorption par les sols et la végétation (données provenant de Kettle et al., 2002b).*

### 1.2.2 Variabilité de la colonne d'OCS avec la latitude et les saisons

Une étude à long terme de la colonne totale d'OCS n'a révélé aucune tendance significative entre le milieu des années 90 et 2010 (Lejeune et al., 2011). Par conséquent, pour le reste de cette étude, la variation interannuelle sera considérée comme négligeable et les mesures de différentes années seront comparées mutuellement. La colonne totale d'OCS a été extraite des mesures de l'instrument SWIR sous ballon pendant la campagne StraPolEté à Kiruna en Suède (68°N) en août 2009 et à partir des mesures au sol du spectromètre à transformée de Fourier (STF) au-dessus de Paris pendant le programme QualAir. Ces colonnes ont été comparées à des colonnes totales extraites des mesures des stations NDACC (http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/), des mesures de la campagne NDSC/POLARIS, et des mesures en bateau du Polarstern au cours de plusieurs campagnes (Notholt et al., 2000 ; Xu et al., 2001). Toutes ces comparaisons sont montrées dans la Figure 4-4.

La figure est divisée en 4 parties selon la variation saisonnière d'OCS décrite dans la section précédente : janvier/ février/ mars (JFM), avril/ mai/ juin (AMJ), juillet/ août/ septembre (JAS) et octobre/ novembre/ décembre (OND).

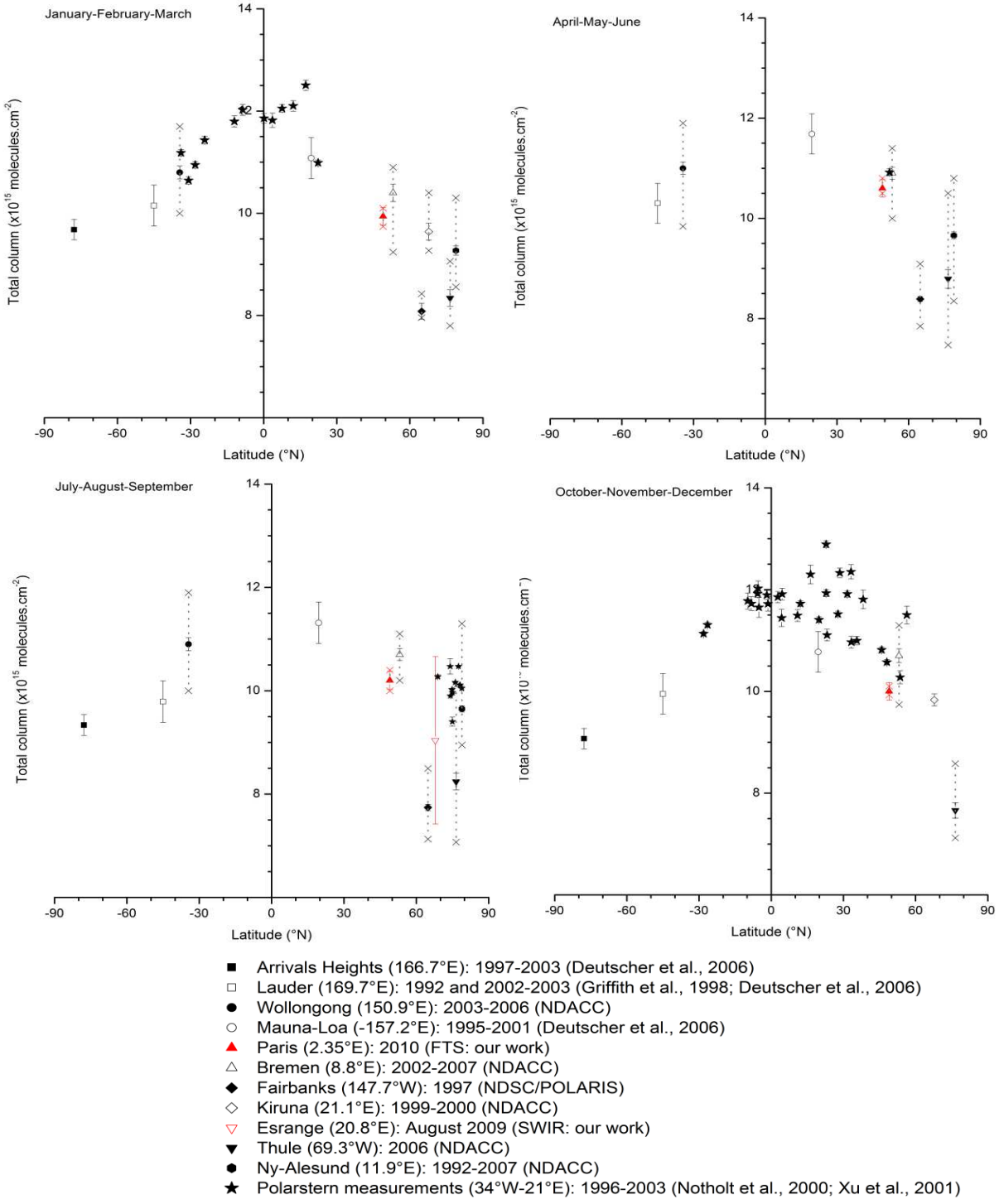


*Figure 4-4: Moyennes pondérées par l'erreur de la colonne totale d'OCS avec les barres d'erreur (1 écart-type σ) en fonction de la latitude (°N) pour différentes stations NDACC et pour Paris (STF du LPMAA) mesurées par FTIR. Le minimum et le maximum de chaque série sont représentés par des croix et une ligne en pointillée. En plus, les colonnes totales d'OCS avec les barres d'erreurs (1σ) provenant : (1) des campagnes du Polarstern mesurées par l'interféromètre Bruker1 20M (Notholt et al., 2000 ; Xu et al., 2001), (2) de la campagne NDSC/POLARIS mesurée par l'interféromètre MkIV (Toon et al., 1991) et (3) de la campagne ballons StraPolEté mesurée par l'instrument SWIR-balloon.*

Plusieurs observations sont identifiables dans la variation de la colonne totale d'OCS en fonction de la latitude et de la saison :

-Une variation selon la latitude est observable dans les mesures de la colonne totale quelle que soit la saison. La colonne d'OCS décroît de l'équateur aux latitudes polaires, de (11-13)×$10^{15}$ molécules.$cm^{-2}$ à (7-10)×$10^{15}$ molécules.$cm^{-2}$. Les mesures de SWIR à Esrange-Kiruna et les mesures de STF à Paris (en rouge sur la Figure 4-4) sont en accord avec la tendance observée selon la latitude.

-Les hautes latitudes semblent plus affectées par les variations saisonnières d'OCS. La variation saisonnière observée à Thule (76,53°N) est de 13% entre les mois OND et AMJ. Cela correspond à une valeur minimum de 7,7×$10^{15}$ molécules.$cm^{-2}$ mesurée à Thule en OND comparée à la valeur maximale de 8,8×$10^{15}$ molécules.$cm^{-2}$ en AMJ. Au contraire, une valeur moyenne de 12×$10^{15}$ molécules.$cm^{-2}$ sans variation significative entre JFM et OND est observée entre 20°S et 20°N alors qu'une variation est observable entre les mêmes mois dans les mesures à Thule. À partir des mesures d'OCS de l'instrument ACE-FTS à bord de SCISAT, Barkley et al. (2008) arrivent à la même constatation en observant aucune variation significative dans les profils d'OCS entre 20°N et 20°S selon la saison. Mais il est à souligner le manque de données pour les mois JAS et AMJ, où ces derniers étant la saison du maximum permettraient de conclure plus fermement à cette quasi-absence de variation.

- Pour finir, les données du Polarstern (symboles en étoile sur la figure) mettent en évidence, en fonction de la latitude, un maximum dans la colonne d'OCS, proche de 20°N dans l'Océan Atlantique (17°N – 21°W pour les mois de JFM et 23°N – 30°W pour les mois de OND). Il est donc intéressant d'étudier les sources en fonction de la latitude afin d'expliquer ce maximum au niveau de 20°N.

La Figure 4-5 montre le flux d'émission de soufre excepté $SO_2$ (OCS + $CS_2$ + DMS + $H_2S$ + DMDS) en fonction de la latitude pour différentes sources (océaniques, terrestres, volcaniques et feux de biomasse) provenant de l'étude de Bates et al. (1992). Ces auteurs montrent un maximum dans les émissions de soufre venant des océans pour les latitudes comprises entre 5°N et 20°N. De plus, l'atmosphère au-dessus de l'Océan Atlantique est largement affectée par les feux de biomasse provenant de l'Afrique et de l'Amazonie (Junkermann et Stockwell, 1999).

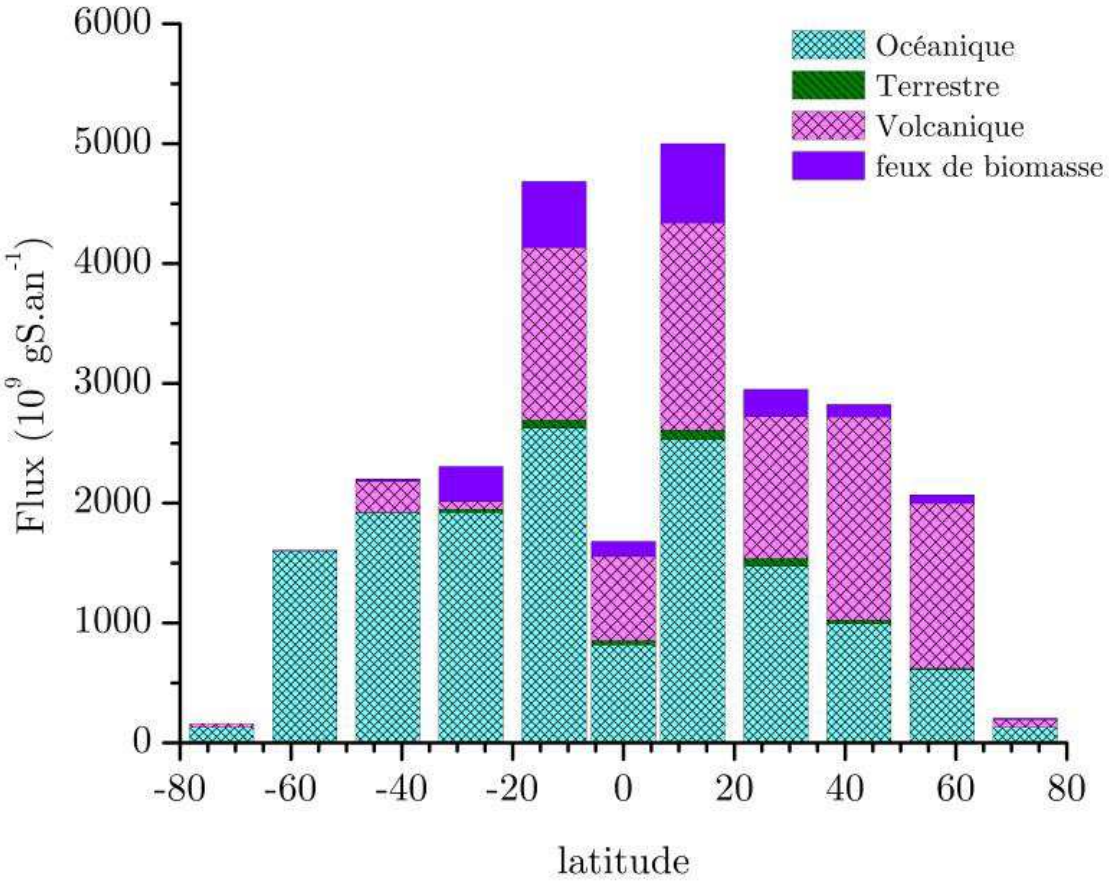


*Figure 4-5: Emission de soufre (OCS + $CS_2$ + DMS + $H_2S$ + DMDS (diméthyle disulfide)) en Gg de soufre par an selon la latitude pour différents types de sources : océaniques, terrestres, volcaniques, et feux de biomasse (Données de Bates et al., 1992).*

OCS est une espèce à long temps de vie (que nous déterminerons à la section 1.3.1) ayant pour conséquence une quasi-uniformité de son vmr dans la troposphère. Ainsi, la variation de la colonne d'OCS selon la latitude est-elle observable dans la haute troposphère et dans la stratosphère ? La Figure 4-6 montre les variations de la colonne partielle d'OCS au-dessus de 13 km selon la latitude pour différentes campagnes aéroportées ou ballons mesurées par l'instrument SWIR (StraPolEté) et l'interféromètre MkIV (SOLVE I et II, STRAT, AASE II et POLARIS, http://espoarchive.nasa.gov/) et par le spectromètre FTS (P-AVE, Coffey et Hannigan, 2010). Les campagnes SOLVE I et II, P-AVE et AASE II se sont déroulées en décembre et sont représentées en noir sur la figure. Les campagnes POLARIS, STRAT et StraPolEté se sont déroulées entre juin et août et sont représentées en bleu sur la figure.

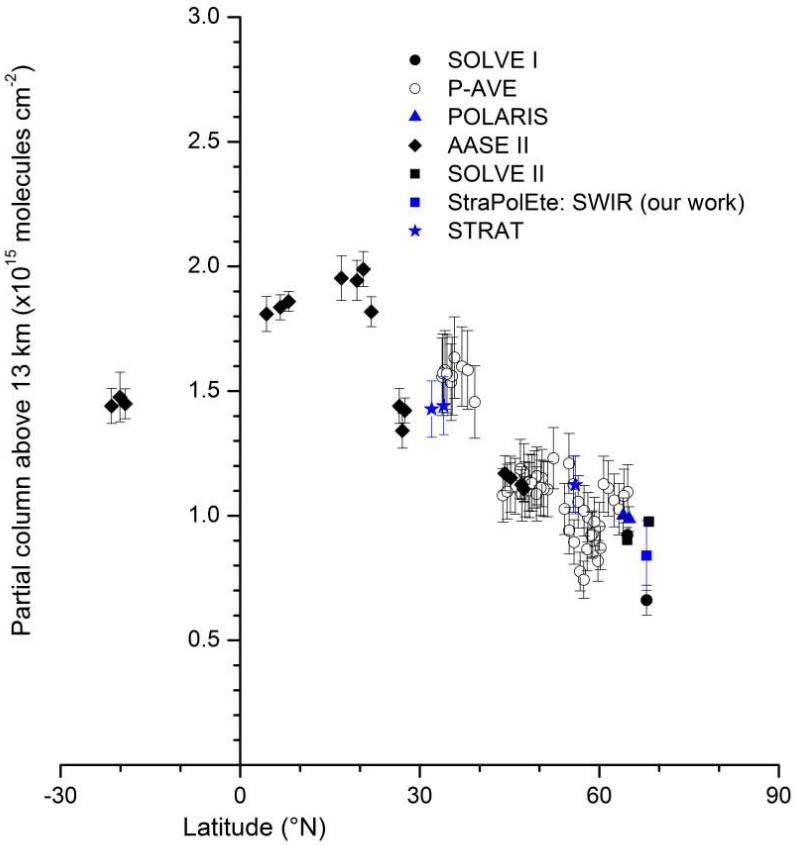


*Figure 4-6: Colonne partielle d'OCS au-dessus de 13 km en fonction de la latitude (°N) provenant des compagnes STRAT, POLARIS, SOLVE I et II et AASEII mesurée par l'interféromètre MkIV avec les barres d'erreurs totales (Toon et al., 1991, 1993), P-AVE mesurée par le spectromètre FTIR avec les barres d'erreurs (Coffey et Hannigan , 2010) et de la campagne ballons StraPolEté mesurée par SWIR-balloon avec les barres d'erreur (1σ) (Té et al., 2002). Les valeurs dont les campagnes ont eu lieu entre juin et août apparaissent en bleu, et celles entre janvier et mars en noir.*

Comme pour la colonne totale, une tendance en fonction de la latitude apparaît dans les données de la colonne partielle d'OCS au-dessus de 13 km. Elle varie de $0{,}6\times10^{15}$ molécules.cm$^{-2}$ à haute latitude à $2{,}0\times10^{15}$ molécules.cm$^{-2}$ à basse latitude. Un facteur supérieur à 3 est donc observé entre les colonnes partielles à haute latitude et les colonnes partielles à basse latitude. Un facteur inférieur à 2 était observé dans les mesures de la colonne totale. Nous avons vu que OCS est principalement détruit dans la stratosphère. Les sources d'OCS influençant la colonne partielle stratosphérique observée à haute latitude est uniquement due au transport d'OCS via la circulation de Brewer-Dobson et via la circulation isentrope des moyennes latitudes, et est peu influencée par les sources troposphériques des hautes latitudes comme cela était le cas pour la colonne totale.

Le fait d'observer cette tendance avec la latitude aussi pour des altitudes supérieures à 13 km montre que l'UTLS equatoriale est composée d'air jeune venant de la basse troposphère équatoriale au niveau des sources et la stratosphère polaire est composée d'air préalablement transporté par la circulation atmosphérique.

Comme précédemment pour la colonne totale, un maximum dans la colonne partielle est observable au niveau de 17°N au-dessus de l'océan Atlantique (17°N – 66°W, près de la République Dominicaine). On attribuera donc encore ce maximum aux fortes émissions océaniques de cette région (Figure 4-5) transportées par convection et aux émissions de feux de biomasse transportées au-dessus de l'océan Atlantique (Ricaud et al., 2007).

En conclusion, une variabilité d'OCS selon la latitude est démontrée dans la colonne totale et dans la colonne partielle au-dessus de 13 km, dans l'UTLS. La colonne est maximum vers 20°N puis décroît avec la latitude. Ainsi, la section qui suit permet une étude plus précise d'OCS dans l'UTLS selon l'altitude et pour deux latitudes différentes : à haute et basse latitudes.

### 1.2.3 Variabilité verticale d'OCS

La Figure 4-7 montre des profils *in situ* d'OCS obtenus pour la première fois à très haute résolution verticale entre 14 et 28,5 km d'altitude, pour deux latitudes différentes : équatoriale (5°S) et polaire (68°N). Ces profils correspondent aux mesures de notre instrument SPIRALE le 9 juin 2008 à Teresina (Brésil) pendant la campagne SCOUT-O3, le 24 août 2009 pendant StraPolEté à Esrange-Kiruna (Suède), et le 20 avril 2011 pendant la campagne ENRICHED à Esrange-Kiruna. Les tropopauses thermiques pour ces campagnes sont situées à 16,4 km, 9,5 km et 9,3 km pour respectivement le 9 juin 2008, le 24 août 2009 et le 20 avril 2011. Par conséquent, uniquement le profil en région équatoriale contient des données situées en troposphère et en stratosphère, mais plus particulièrement dans la TTL (description section 2.1.6 du Chapitre 3). Pendant la campagne SCOUT-O3, la TTL était située entre 14,6 et 18 km (Marécal, Krysztofiak, et al., 2011). La transition entre la TTL et la stratosphère est clairement marquée par la décroissance du rapport de mélange d'OCS de 550 pptv à 500 pptv. Comme expliqué dans le Chapitre 3, section 2.1.6, la TTL est une couche de transition entre un régime purement troposphérique et un régime purement stratosphérique. Ainsi, le bas de la TTL est nettement affecté par le transport de masse d'air par convection et permet un rapport de mélange d'OCS relativement constant et proche de celui trouvé dans la troposphère. Par opposition, le haut de la TTL est moins marqué par le transport convectif et est soumis aux puits d'OCS telles que les réactions avec O et OH et la photodissociation.

La distribution verticale d'OCS est bien représentée dans la Figure 4-7. Le rapport de mélange d'OCS pour la latitude équatoriale est relativement constant entre 14 et 17 km, environ 550 pptv, puis commence à décroître au-dessus de la Tp de 520 pptv à 17 km à 34 pptv à 28,5 km. En effet, OCS est principalement détruit par photodissociation (Notholt et Bingemer, 2006) avec un maximum d'absorption pour une longueur d'onde supérieure à 250 nm (Molina et al., 1981). D'après DeMore et al. (1997), le flux actinique (solaire) est maximum pour une altitude supérieure à 20 km. Le comportement du rapport de mélange d'OCS à latitude polaire est similaire à celui en région équatoriale. À cause de problèmes instrumentaux, le profil au niveau polaire est plus bruité que celui de la région équatoriale. On observe au niveau polaire une constance du rapport de mélange, autour de 400±100 pptv, pour des altitudes inférieures à 17 km, puis une décroissance jusqu'à 150 pptv à 22 km d'altitude. Pendant la campagne STRAT en juillet 1996, MkIV observe un comportement similaire dans le rapport de mélange d'OCS avec une valeur constante de 440 pptv en dessous de 14 km puis une baisse jusqu'à 120 pptv à 22 km (Leung et al., 2002).

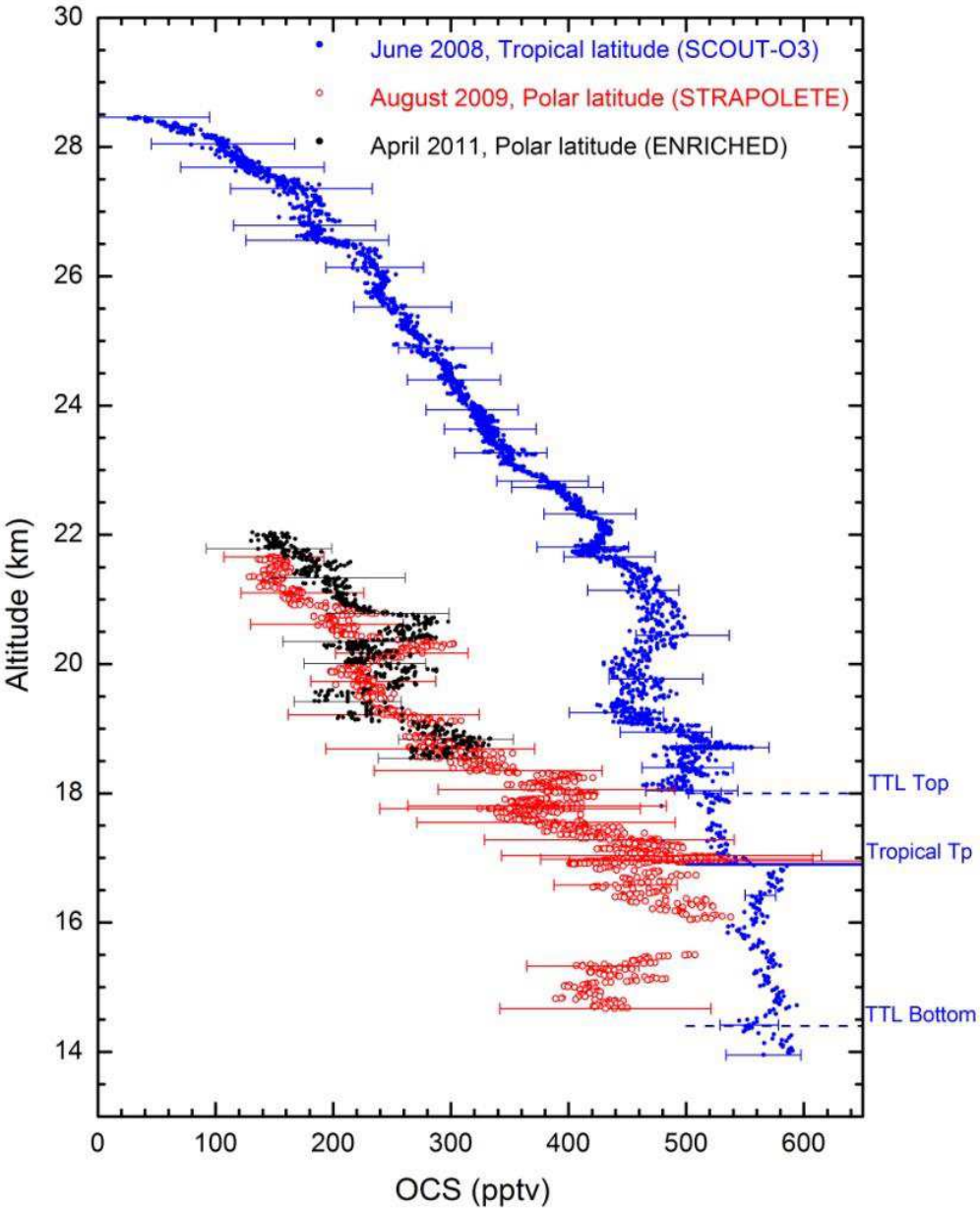


*Figure 4-7 : Rapport de mélange d'OCS (en pptv) avec les barres d'erreur totale (voir section 2.2 du Chapitre 2) mesuré par SPIRALE, le 9 juin 2008 (en bleu) en région équatoriale (5.1°S – 42.9°W, Teresina, Brésil), et le 24 août 2009 (en rouge) et le 20 avril 2011 (en noir) en région polaire (Esrange-Kiruna, Suède, 67,9°N-21,1°E). La tropopause thermique (Tp) et le haut et le bas de la TTL sont représentés par des lignes bleues pointillées et pleines pour le vol en région équatoriale. Les Tp polaires ne sont pas indiquées car situées à 9,5 et 9,3 km d'altitude pour respectivement les 24 août 2009 et 20 avril 2011.*

La variation en latitude du rapport de mélange d'OCS dans la stratosphère est significative, avec une large différence, croissant de 150 à 300 pptv entre les deux latitudes pour une altitude comprise entre la tropopause et 22 km. L'étude de Barkley et al. (2008) avec les profils d'OCS mesurés par ACE-FTS montre une différence similaire, de 250 pptv, entre la région équatoriale et les pôles. Ce phénomène se répercute dans les colonnes totale et partielle d'OCS. OCS est principalement produit dans la troposphère et principalement au niveau des tropiques (Figure 4-5), puis il est transporté via la circulation de Brewer – Dobson pendant laquelle il subit surtout la photodissociation. Les intrusions des basses et moyennes latitudes vers les pôles sont aussi des sources possibles de pollution dans les régions polaires (Roiger et al., 2011 ; Krysztofiak et al., 2012a, section 3.3 du Chapitre 3).

### 1.2.4 Comparaison avec les mesures de ACE-FTS

Les seuls profils verticaux d'OCS disponibles par satellites sont ceux de l'instrument FTS version 3.0 (v.3.0) du satellite ACE. Afin de mieux comparer les profils d'ACE-FTS avec ceux de SPIRALE, la différence de résolution verticale est prise en compte. En effet, ACE-FTS a une résolution verticale de 2 – 6 km alors que celle de SPIRALE est de quelques mètres. Nous utiliserons les profils d'ACE-FTS extraits et interpolés sur une grille de 1 km de 0,5 km à 149,5 km d'altitude. Le vmr d'OCS de SPIRALE est préalablement moyenné avec une fonction poids triangle ayant une largeur de 3 km et centrée sur les altitudes de ACE-FTS (illustrée dans Figure 4-8). Chaque vmr de SPIRALE à la même altitude qu'ACE-FTS est obtenu en effectuant une moyenne pondérée selon une fonction de poids triangle (Figure 4-8) de tous les vmr à ± 1,5 km autour du point central. Cette méthode a déjà été appliquée dans Kerzenmacher et al. (2008) pour la comparaison des mesures de $NO_2$ de ACE-FTS et de SPIRALE.

Comme indiqué dans la section 1.2.2 précédente, nous admettons une variation négligeable d'OCS pendant les 30 dernières années, donc entre 2003 (date de mise en fonctionnement d'ACE-FTS) et les années des vols de SPIRALE. Cependant, OCS possède une variation saisonnière. Par conséquent, pour la comparaison du profil SPIRALE, les profils d'ACE-FTS seront la moyenne des mois proches du mois du vol de SPIRALE. Cette technique permet de pallier le manque de données d'ACE-FTS au niveau de nos latitudes pendant les mois de mesures de SPIRALE (respectivement juin et août) tout en respectant la variation saisonnière. Pour le vol de SPIRALE en juin 2008 à Teresina (5°S), les profils d'ACE-FTS des mois d'avril et mai seront utilisés, et pour la comparaison du profil d'août 2009 à Esrange-Kiruna (68°N), les profils d'ACE-FTS de juillet et septembre seront utilisés. Le critère de la latitude est aussi important afin d'éviter la variation d'OCS en fonction de la latitude. Il y a peu de profils d'ACE-FTS au niveau de la région équatoriale : six profils ont pu être utilisés (entre 2004 et 2007) compris dans une latitude de 5±6°S et 43±20°W, comme montrés sur la Figure 4-9. Pour la comparaison à Kiruna, 56 profils sont utilisés, compris entre 67,9±6°N et 21,1±10°E, indiqués sur la Figure 4-9. La validation d'ACE par Velazco et al. (2011) s'était effectuée par des profils provenant d'ACE et du MkIV non coïncidant. Les profils d'ACE était choisis dans les 6° de latitude et 6 semaines autour du vol du MkIV.

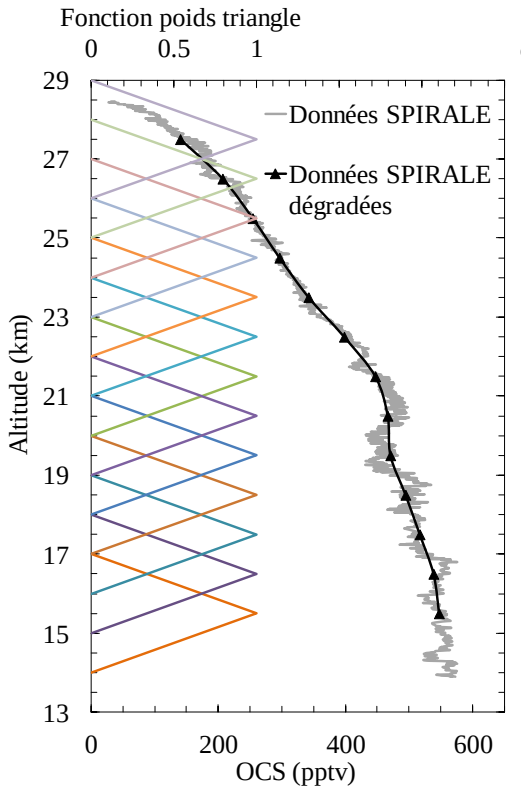


*Figure 4-8 : Profil d'OCS mesuré par SPIRALE le 9 juin 2008 (en gris) en région équatoriale (5,1°S – 42,9°W, Teresina, Brésil) et dégradé (en triangles noirs) avec la fonction poids triangle (en couleur) de largeur de 3 km centrée au niveau de l'altitude des vmr mesurés par l'instrument ACE-FTS.*

La Figure 4-9 montre les comparaisons entre SPIRALE et ACE-FTS. Une moyenne pondérée sur l'erreur a été calculée pour l'ensemble des profils ACE-FTS et le minimum et le maximum de vmr d'OCS ont été représentés par des lignes pointillées sur la Figure 4-9 de gauche. Le pourcentage de différence entre SPIRALE et ACE-FTS est représenté dans la Figure 4-9 de droite. A latitude équatoriale (figure du haut), pour des altitudes inférieures à 22,5 km, ACE-FTS sous-estime le rapport de mélange d'OCS, comparé à SPIRALE. La différence entre les deux instruments est entre 15 et 20%. Pour des altitudes supérieures à 22,5 km, SPIRALE et ACE-FTS sont en bon accord.

A latitude polaire, SPIRALE et ACE-FTS sont en bon accord avec un pourcentage de différence inférieure à 10% dans l'ensemble. Le maximum de différence est observé à 17,5 km d'altitude avec un pourcentage égal à 11%. Il est à noter que les comparaisons entre MkIV et ACE-FTS (Velazco et al., 2011 ; figure 18) montrent un biais similaire de 15% pour des altitudes comprises entre 12 et 23 km (350 K – 550 K) pour une latitude de 35°N. Il semble donc qu'ACE-FTS présente un biais sur le vmr d'OCS à basse latitude et basse altitude.

Pour conclure, SPIRALE et ACE-FTS sont en bon accord pour toutes les altitudes d'observation à latitude polaire en prenant en compte les incertitudes et pour les altitudes supérieures à 22 km au niveau des latitudes équatoriales.

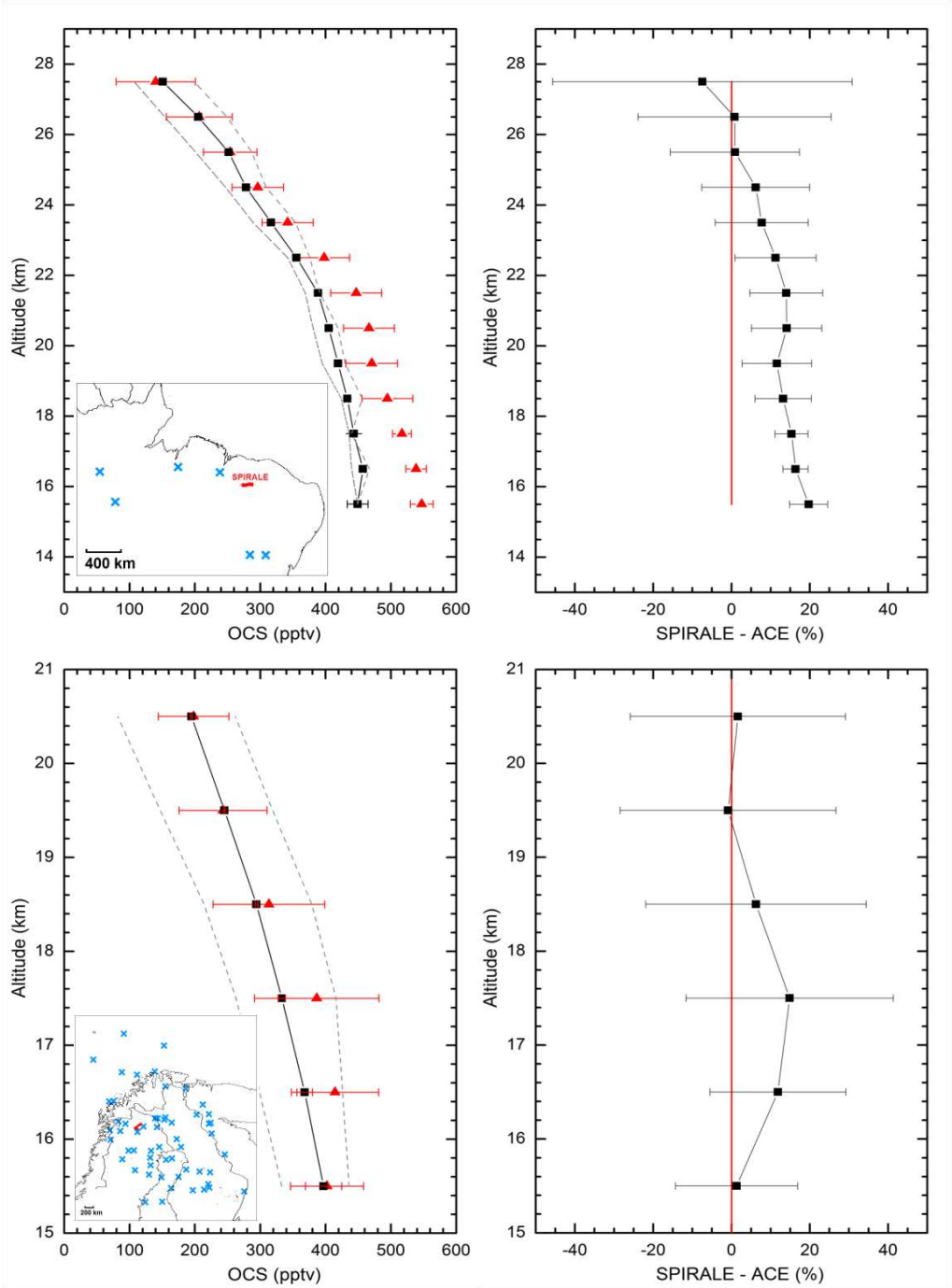


*Figure 4-9: A gauche: Rapport de mélange (pptv) d'OCS mesuré par SPIRALE avec les barres d'erreurs (triangle rouge) comparé à la moyenne (pondérée par l'erreur) des profils mesurés par ACE-FTS avec les barres d'erreurs (erreur pondérée). Les profils en pointillés gris représentent le minimum et le maximum dans les profils d'ACE-FTS. A droite : Pourcentage de différence entre SPIRALE et ACE-FTS. Les figures du haut sont pour le vol de SPIRALE du 9 juin 2008 à Teresina et les figures du bas pour le vol du 24 août 2009 à Kiruna. Une carte, montrant les latitudes et longitudes des profils d'ACE-FTS utilisés, est indiquée.*

## 1.3 Temps de vie d'OCS dans l'atmosphère

### 1.3.1 Détermination du temps de vie d'OCS

Plumb et Ko (1992) ont mis en évidence l'utilisation de la corrélation entre deux traceurs afin de déterminer le temps de vie d'espèces dans l'atmosphère. Des mesures de $N_2O$ par SPIRALE ont été réalisées simultanément à OCS. Comme OCS, $N_2O$ est produit exclusivement dans la troposphère (Seinfeld et Pandis, 2006) et possède un temps de vie relativement long, comparé au temps de transport vertical et horizontal de l'atmosphère. Ainsi, pour deux traceurs possédant une longue durée de vie, les gradients vertical et horizontal de leur concentration sont comparables l'un avec l'autre. Les concentrations auront une configuration dite de "gradient equilibrium" et la corrélation entre ces deux traceurs est linéaire. Donc la corrélation entre OCS et $N_2O$ dans la basse stratosphère (en dessous de 22 km) devrait être linéaire (pente A). D'après Plumb et Ko (1992), cette corrélation est contrôlée par les puits des deux espèces et la pente (A) sera une expression du rapport des pertes (L) des deux espèces du réservoir considéré :

$$A = \frac{\Delta\ vmr_{N_2O}}{\Delta\ vmr_{OCS}} = \frac{L_{N_2O}}{L_{OCS}} \qquad (4\text{-}7)$$

Dans le Chapitre 3, section 3.1.2, nous avons vu que le temps de vie $\tau$ d'une espèce chimique en condition stationnaire (concentration qui n'évolue pas dans le réservoir considéré) est égale au rapport entre sa concentration dans le réservoir ($C_{OCS}$) et la perte de l'espèce dans le réservoir ($L_{OCS}$) :

$$\tau_{OCS} = \frac{C_{OCS}}{L_{OCS}} \qquad (4\text{-}8)$$

Ainsi, la perte L pour chaque espèce peut être substituée en $C/\tau$, et d'après Plumb et Ko (1992), la relation entre le temps de vie ($\tau$) et le rapport de mélange dans la troposphère (vmr) d'espèces possédant des puits uniquement dans la stratosphère et en conditions stationnaires est décrite par:

$$\frac{\tau_{OCS}}{\tau_{N_2O}} = A \times \frac{vmr_{OCS}}{vmr_{N_2O}} \qquad (4\text{-}9)$$

A décrit la pente de la corrélation entre les deux traceurs. La Figure 4-10.A représente la corrélation entre $N_2O$ et OCS dans la basse stratosphère à latitude équatoriale en 2008 et la Figure 4-10.B à latitude polaire en 2009. Les deux corrélations montrent une assez bonne linéarité avec des coefficients de corrélation ($r^2$) supérieurs à 0,75.

Due à l'absence de données en dessous de 18 km pour le vol de SPIRALE à Esrange-Kiruna le 21 avril 2011, la corrélation en basse stratosphère n'a pu être établie et le temps de vie d'OCS n'a pas pu être déduit.

En utilisant le temps de vie de $N_2O$ de 117±20 ans (Montzka et Fraser, 2003) et les rapports de mélange en troposphère de 311±8 ppbv pour $N_2O$ et 550±40 pptv pour OCS mesurés par SPIRALE, les temps de vie d'OCS dans la basse stratosphère pour les deux latitudes peuvent être évalués. Des temps de vie de 68±20 ans en région polaire et de 58±14 ans en région équatoriale ont été trouvés, amenant à un temps de vie moyen global de 63±15 ans.

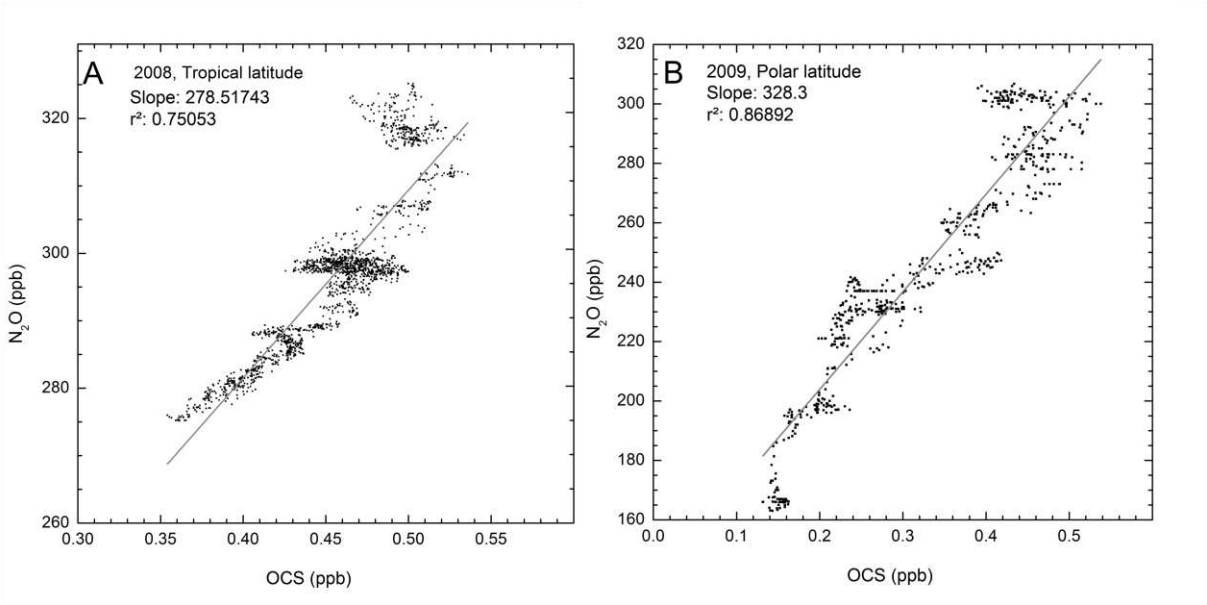


*Figure 4-10: Corrélations entre $N_2O$ et OCS établies à partir du rapport de mélange de ces espèces mesuré par SPIRALE dans la basse stratosphère (en dessous de 22 km). A : le 9 juin 2009 au-dessus de Teresina (5,1°S – 42,9°W, Brésil) et B : le 24 août 2008 au-dessus d'Esrange-Kiruna (67,9°N-21,1°E, Suède)*

La valeur du flux actinique pour une longueur d'onde inférieure à 250 nm (valeur pour la photodissociation d'OCS) et pour une altitude supérieure à 20 km est différente selon la latitude (Finlayson et Pitt, 2000). En effet, pour la même heure de la journée et le même mois que les vols de SPIRALE (ici juin et août), l'angle solaire zénithal est plus petit à latitude équatoriale comparé au pôle nord et le flux actinique augmente avec la décroissance de l'angle zénithal (pour $\lambda < 250$ nm). Par conséquent, OCS subit une photodissociation plus rapide au niveau de l'équateur amenant à un temps de vie plus petit.

Nous pouvons comparer notre temps de vie moyen global de 63±15 ans trouvé par SPIRALE avec les valeurs de la littérature. En utilisant la corrélation avec $CFCl_3$ (temps de vie de 55 ans), Engel et Schmidt (1994) ont trouvé un temps de vie d'OCS moyen de 69±28 ans pour des latitudes de 43°N et 69°N. De même, par l'utilisation des corrélations d'OCS avec $CF_2Cl_2$ et $CFCl_3$ mesurées par l'instrument ACE-FTS, Barkley et al. (2008) ont trouvé un temps de vie global de 64±21 ans. Toutes ces valeurs sont très cohérentes avec notre valeur globale. Malheureusement, Barkley et al. (2008) n'estiment pas la valeur du temps de vie au niveau de l'équateur et nous ne pouvons comparer notre valeur trouvée pour cette latitude.

Enfin, les profils d'OCS et de $N_2O$ dans la région de Kiruna mesurés par ACE-FTS (précédemment utilisés pour la comparaison avec SPIRALE), et les mesures d'OCS et de $N_2O$ par MkIV au-dessus de Kiruna pendant la campagne SOLVE I et II (Source : Toon G. et http://mark4sun.jpl.nasa.gov/m4data.html) sont utilisés afin d'extraire le temps de vie d'OCS dans la région de Esrange-Kiruna (autour de 68°N, 21°E). Les temps de vie d'OCS trouvés dans la région de Kiruna par les mesures de SPIRALE, ACE-FTS, MkIV et trouvés dans la littérature sont rassemblés dans le Tableau 4-1. Les valeurs du temps de vie d'OCS s'étendent de 68 ans à 76 ans et sont toutes concordantes aux incertitudes près.

*Tableau 4-1 : Valeurs du temps de vie d'OCS en années dans la région de Kiruna (68°N, 21°E) trouvées par les mesures de l'instrument SPIRALE, par les mesures de l'instrument ACE-FTS (mesures utilisées dans la section 1.2.4) et de l'instrument MkIV (Source : G. Toon et http://mark4sun.jpl.nasa.gov/m4data.html) comparée à d'autres études.*

| | Engel et Schmidt (1994) | Barkley et al. (2008) | ACE-FTS | MKIV | **SPIRALE** |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de vie (ans) | 69±28 [1] | 76±32 [1] | 70±16 [2] | 74±24 [2] | **68±20 [2]** |

[1] *Corrélation CFC-12/OCS*
[2] *Corrélation $N_2O$/OCS*

### 1.3.2 Quantités de soufre émis par la dégradation stratosphérique d'OCS

A partir du temps de vie d'OCS, la quantité de soufre émis par la destruction d'OCS en basse stratosphère peut être estimée. La quantité totale d'OCS présente dans l'atmosphère, $5{,}86\times10^{12}$ g (déduite de la masse totale de l'atmosphère de $5{,}148\times10^{21}$ g (Trenberth et Smith, 2005) et du rapport de mélange d'OCS (550 pptv de SPIRALE)), est divisée par notre temps de vie global trouvé précédemment. Un puits stratosphérique global de 92±26 Gg OCS.an$^{-1}$ est trouvé par ce calcul, correspondant à 49±14 Gg S.an$^{-1}$. Le Tableau 4-2 rassemble toutes les données trouvées sur la quantité de soufre émise par OCS dans la stratosphère lors de sa dégradation. En général, notre valeur est en accord, aux incertitudes près, avec celles de la littérature. Les valeurs s'étendent de 30 à 80 Gg S.an$^{-1}$, avec une moyenne (excluant notre valeur) de 50±15 (1σ), ainsi proche de la nôtre : 49±14 Gg S.an$^{-1}$.

*Tableau 4-2 : tableau comparatif des puits stratosphériques d'OCS en Gg S.an$^{-1}$ pour différentes études.*

| | Crutzen (1976) | Turco et al. (1980) | Crutzen et Schmailzl (1983) | Engel et Schmidt (1994) | Chin et Davis (1995) | Weisenstein et al. (1997) | Barkley et al. (2008) | **Notre travail** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Puits stratosphérique d'OCS (Gg S.an$^{-1}$) | 50 | 80 | 43 | 49±20 | 30 | 49 | 50±16 | **49±14** |

## 2. Contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés de la stratosphère

Comme expliqué précédemment, OCS est un des prinicipaux precurseurs d'aérosols sulfatés. L'ensemble des processus amenant à leur formation sont résumés dans la Figure 4-11.

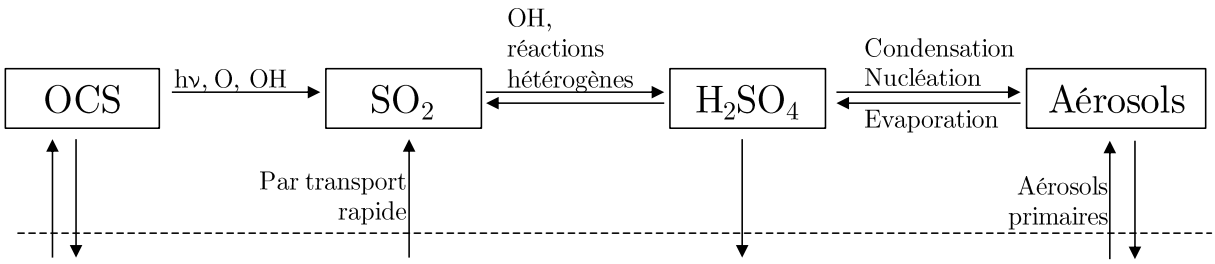


*Figure 4-11: Résumé des processus de production d'aérosols comportant tous les échanges possibles (D'après Weisenstein et Bekki, SPARC 2006).*

La concentration d'aérosols dite de fond, c'est-à-dire en période d'activité volcanique faible, est difficile à déterminer et ainsi la contribution d'OCS à cette couche est toujours une question ouverte. Au début des recherches sur les aérosols, Crutzen et al. (1976) proposent la contribution significative d'OCS à la formation de la couche d'aérosols en période non-volcanique. Cependant depuis quelques années, les recherches montrent que $SO_2$ contribuerait aussi de manière non négligeable à la quantité de soufre dans les aérosols de fond et OCS ne contribuerait qu'à 50% (Martinsson et al., 2005). De même, Pitari et al. (2002) estiment la contribution à 43% pour OCS, 27% pour $SO_2$, et 30% pour les aérosols primaires venant de la troposphère. En revanche, Kjellström et al. (1998) estiment la contribution d'OCS à seulement 9%. Hofman et al. (2009) suggèrent qu'il faut 300-400 Gg S.an$^{-1}$ afin de maintenir la concentration de soufre de la couche d'aérosols de fond, alors que selon Chin et Davis (1995), entre 30 et 170 Gg S.an$^{-1}$ suffirait.

Emettons l'hypothèse que l'intégralité du soufre émis par la destruction d'OCS en stratosphère produit des aérosols, c'est-à-dire 49 Gg S.an$^{-1}$ pour notre étude. Cette hypothèse se révèle judicieuse grâce à l'étude comparative de différents modèles de Weisenstein et Bekki (2006). En effet, le lessivage de $H_2SO_4$ dans la stratosphère est estimé à 0,1 Gg S.an$^{-1}$ et peut donc être négligé devant les 49 Gg S.an$^{-1}$. En prenant en compte les valeurs de Hofman et al. (2009) de la concentration de soufre permettant le maintien de la couche d'aérosol, nous trouvons que 12% à 16% de la couche d'aérosols de fond est produit par OCS (49 Gg S.an$^{-1}$ sur 300-400 Gg S.an$^{-1}$). Ces pourcentages rejoignent l'hypothèse de Kjellström et al. (1998) qui estiment une faible contribution d'OCS (9%) à la couche d'aérosol. En revanche, en prenant en compte les valeurs de Chin et Davis (1995), plus de 29% de la couche d'aérosols est due à OCS (49 Gg S.an$^{-1}$ sur 170 Gg S.an$^{-1}$), ce qui est concordant avec la valeur de 43% trouvée par Pitari et al. (2002).

Ainsi entre 12% et 29% de la couche d'aérosols sulfatés sont produits par la dégradation d'OCS dans la stratosphère, d'après les mesures de SPIRALE. Notre étude montre que le temps de vie et le puits stratosphérique d'OCS sont relativement bien connus maintenant. L'incertitude vient surtout de la quantité de soufre pour maintenir la couche d'aérosols de fond : 30 à 400 Gg.an$^{-1}$ selon les auteurs. L'implémentation d'une chimie détaillée du soufre dans un modèle chimie-transport afin de déterminer la quantité d'aérosols sulfatés stratosphériques de fond, c'est à dire en période non volcanique est en cours au LPC2E. Ainsi, la contribution d'OCS sera mieux évaluée.

# Chapitre 5 La dégradation des espèces bromées à très courte durée de vie (VSLS bromées)

Alors que les espèces à temps de vie long comptent pour une majorité de la quantité d'halogène présent dans la stratosphère, de récentes mesures montrent que les espèces à très courte durée de vie (very short-lived species : VSLS) et leurs produits de dégradations contribuent aussi à cette quantité (Ko et Poulet, WMO 2003 ; Law et Sturges, WMO 2007 ; Montzka et Reimann, WMO 2011). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux VSLS bromées les plus abondantes dans l'atmosphère : le bromoforme ($CHBr_3$) et le dibromométhane ($CH_2Br_2$). Leur chimie de dégradation dans l'atmosphère sera étudiée par simulation par le modèle Chemistry-CATT-BRAMS (CCATT-BRAMS) pour différentes conditions atmosphériques : atmosphère stable propre, atmosphère stable polluée, dégradation au sein d'un nuage convectif. Le but de cette étude est de déterminer la contribution de $CHBr_3$ et de $CH_2Br_2$ au brome de la stratosphère. Ceci sera réalisé à la fin de ce chapitre, à l'aide du modèle CCATT-BRAMS et de l'analyse des résultats de la littérature récente, obtenus notamment dans le cadre du projet européen SHIVA auquel nous avons participé.

Ces études sont détaillées dans deux articles : l'un est publié dans le journal "Atmospheric Environment" (Krysztofiak et al., 2012b) et le deuxième, auquel j'ai contribué, est publié dans le journal "Atmospheric Chemistry and Physics" (Marécal et al., 2012).

## 1. Sources et concentration de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ dans l'atmosphère

Contrairement aux VSLS chlorées, la majorité des VSLS bromées sont émises par des sources naturelles. Une petite quantité de $CHBr_3$ provient de la chloration de l'eau potable et des centrales d'énergie à condensation (Worton et al., 2006). La faible variabilité de $CH_2Br_2$ depuis le début du 20ème siècle montre une origine naturelle majoritaire. Les sources naturelles de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ sont principalement océaniques, due aux phytoplanctons marins et aux algues au niveau des côtes.

Les mesures de la concentration des VSLS au niveau de la surface des océans indiquent que les émissions sont plus grandes le long de côtes, comparées au large (Quark et Wallace, 2003), comme indiqué dans le Tableau 5-1. De plus, les mesures indiquent que les émissions sont plus fortes au niveau intertropical (20°N – 20°S), comparées aux hautes latitudes (Liang et al., 2010 ; Warwick et al., 2006 ; Ordonez et al., 2012), et plus fortes au niveau du Pacifique.

Les émissions globales de $CHBr_3$ varient de 430 Gg Br/an (Liang et al., 2010) à 822 Gg Br/an$^{-1}$ (Quack et Wallace, 2003). Le rapport de mélange de $CHBr_3$ dans la couche limite océanique est en moyenne de 1,6 pptv (Montzka et Reimann, WMO 2011). Cependant, Yokouchi et al. (2005) observent des concentrations en $CHBr_3$ variant de 4,2 pptv à 43,6 pptv au niveau des îles San Cristobal dans le Pacifique Est. Mais ils observent un rapport de mélange moyen pour le Pacifique similaire à celui de Montzka et Reimann (WMO 2011).

*Tableau 5-1: Flux annuels de bromoforme et dibromométhane en Gg Br/an (Montzka et Reimann, WMO 2011).*

| Références | $CHBr_3$ (Gg Br/an$^{-1}$) | | | $CH_2Br_2$ (Gg Br/an$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Global | Océan | Côtes | Global | Océan | Côtes |
| Butler et al. (2007) | 800 | 150 | 650 | 280 | 50 | 230 |
| Liang et al. (2010) | 430 | 260 | 170 | 57 | 34 | 23 |
| Quack et Wallace (2003) | 822 | | | | | |
| Yokouchi et al. (2005) | 820 | | | | | |
| Warwick et al (2006) | 560 | 280 | 280 | 100 | | |

## 2. Etude par modélisation de la dégradation chimique atmosphérique de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$

La chimie de dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ est étudiée dans cette section dans une atmosphère sèche et stable pour deux conditions de pollution : dans une atmosphère propre et dans une atmosphère moyennement polluée. Le schéma complet de dégradation de ces espèces est tout d'abord établi en prenant en compte toutes les réactions des radicaux peroxyles avec NO, $NO_2$, $HO_2$ et $CH_3O_2$. Ces réactions aboutissent à la formation d'espèces plus ou moins solubles. La solubilité d'une espèce est régie par sa constante de solubilité ou de Henry. Les constantes de Henry des produits organiques seront estimées par des méthodes empiriques et toutes les espèces organiques et inorganiques seront classées en deux catégories : les espèces solubles et les espèces non solubles. Les espèces les moins solubles sont considérées comme capables d'atteindre la TTL en cas de convection profonde.

## 2.1 Schéma chimique détaillé

Cette section présente les différents chemins de dégradation du bromoforme et du dibromométhane dans l'atmosphère et les outils ayant permis, dans un premier temps, d'établir le schéma chimique, et dans un deuxième temps, d'établir la solubilité des différentes espèces organiques produites. Le mécanisme est basé sur le schéma général de dégradation des halocarbures proposé par Ko et Poulet (WMO 2003). La première étape de dégradation des espèces gaz sources (SGs) se produit par réaction avec OH et Cl ou par photodissociation. Les radicaux peroxyles ($RO_2$, où R=$CBr_3$, $CHBr_2$ ou $CH_2Br$) formés par cette étape vont réagir principalement avec NO, $NO_2$, $HO_2$ et $CH_3O_2$ pour former des aldéhydes, des cétones, des hydroperoxydes et des alcools halogénés comme espèces organiques intermédiaires.

Le schéma de réaction est complexe et dépend des conditions atmosphériques, et en particulier de la concentration en $NO_x$ dans l'atmosphère (Tyndall et al., 2001). Quand il y a abondance en $NO_x$ (> quelques ppbv), la réaction entre $RO_2$ et NO prédomine. Avec des conditions où le niveau de $NO_x$ est bas (< quelques dizaines de pptv), les réactions croisées entre $RO_2$ et $HO_2$ ou $CH_3O_2$ dominent. Quand les conditions de pollution se situent entre ces deux niveaux, toutes ces réactions sont en compétition. Enfin, l'oxydation des VSLS se termine par réactions entre les intermédiaires organiques et OH ou par leurs photodissociations. L'ensemble de ces schémas chimiques aboutis à la formation d'espèces plus ou moins solubles. Les constantes de Henry des espèces organiques ne sont pas connues et seront estimées à l'aide de méthodes empiriques.

Les mécanismes de dégradation atmosphérique des composés chlorés analogues aux radicaux peroxyles bromés, et plus particulièrement la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$, ont été étudiées en laboratoire (Catoire et al., 1994 & 1996 ; Wallington et al., 1997) et par des méthodes de calculs numériques (Hou et al., 2005), ce qui n'est pas le cas pour les composés bromés. Par conséquence, des calculs numériques ont été réalisés afin d'établir les chemins prédominants dans les réactions entre $RO_2$ bromés et $HO_2$. Les calculs numériques d'enthalpies de formation et les méthodes d'estimation des constantes de Henry sont présentés dans les paragraphes qui suivent avant de présenter le mécanisme détaillé de dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$.

### 2.1.1 Enthalpies de réactions à 298K des réactions $RO_2$ + $HO_2$.

Afin de déterminer les chemins les plus énergétiquement favorables dans les réactions entre $RO_2$ et $HO_2$, des calculs *ab initio* des enthalpies standard de réactions ont été réalisés par l'équipe du laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, CNRS, Lille). Les logiciels GAUSSIAN03 (Frisch et al., 2004) et GAUSSIAN09 (Frisch et al., 2009) ont été utilisés pour ces calculs. Les paramètres utilisés pour ces calculs sont décrits plus en détail dans Krysztofiak et al. (2012b). Le Tableau 5-2 listes les enthalpies standard de réaction à 298 K calculées au niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ.

*Tableau 5-2: Enthalpies standard de réactions des $RO_2$ bromés avec $HO_2$ à 298 K calculées au niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ.*

| Réaction | | $\Delta_r H^\circ_{298K}$ (kcal mol$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Ce travail | McGivern et al. (2004) | Composé chloré analogue (Hou et al., 2005) |
| $CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O_2H + O_2$ | 5-10 a | -44,3 | -44,2 | -44,2 |
| $CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O + HOBr + O_2$ | 5-11 b | -77,2 | | -71,8 |
| $CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O + OH + O_2$ | 5-12 b' | -3,7 | -6,5 | -6,2 |
| $CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O_2H + O_2$ | 5-30 a | -43,5 | -43,8 | -43,6 |
| $CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBrO + HOBr + O_2$ | 5-31 b | -68,2 | | -63,2 |
| $CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O + OH + O_2$ | 5-33 b' | -0,3 | -2,7 | -5,5 |
| $CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O + H_2O + O_2$ | 5-32 c | -107,7 | | -109,9 |
| $CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CH_2BrO_2H + O_2$ | 5-51 a | -42,7 | -39,2 | -42,7 |
| $CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CH_2O + HOBr + O_2$ | 5-52 b | -55,0 | | -47,7 |
| $CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CH_2BrO + OH + O_2$ | 5-52 b' | 1,3 | 1,6 | -5,8 |
| $CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CHBrO + H_2O + O_2$ | 5-53 c | -101,7 | | -103,6 |

[a] L'oxygène moléculaire est au niveau électronique fondamentale.

Les résultats indiquent que les réactions de $CH_2BrO_2$, $CHBr_2O_2$ et $CBr_3O_2$ avec $HO_2$ sont extrêmement exothermiques sauf pour les chemins (5-12 b'), (5-33 b') et (5-52 b') (réactions décrites par la suite). De plus, on observe une exothermicité croissante avec le nombre d'atomes de brome dans la molécule. Les valeurs trouvées pour les réactions (5-10 a), (5-12 b'), (5-30 a), (5-33 b'), (5-51 a) et (5-52 b') sont en bon accord avec les calculs de McGivern et al. (2004) pour un niveau de théorie différent (CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2(Full)/6-311+G(d)). Nos résultats sont aussi très proches de ceux de Hou et al. (2005) calculés pour les molécules analogues chlorées ($CH_2ClO_2$, $CHCl_2O_2$ et $CCl_3O_2$). Tous ces résultats sont utilisés par la suite pour l'établissement du schéma chimique en faisant l'approximation raisonnable que les radicaux peroxyles chlorés et bromés réagissent de la même manière car le mécanisme fait intervenir, dans chaque cas, le groupement COO du peroxyle influencé similairement par les atomes halogènes (à tendance électronégative).

### 2.1.2 Estimation des constantes de Henry

La constante de Henry permet de définir la solubilité d'une espèce et est définie par le ratio entre la concentration de l'espèce dans l'eau ($C_w$) en mol.L$^{-1}$ d'eau et la concentration de l'espèce dans l'air ($C_g$) en mol.L$^{-1}$ d'air. Ce ratio peut s'exprimer sous la forme d'une base logarithmique décimale, le LWAPC (en anglais : log water to air partition coefficient) :

$$LWAPC = log\left(\frac{Cw}{Cg}\right) \qquad (5\text{-}1)$$

Puis, la constante de Henry ($k^\circ_H$) en mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ est déduite en divisant le coefficient de partition air/eau par la constante des gaz parfaits (R) et la température T :

$$\frac{C_w}{C_g} = R.T.k^\circ_H \qquad (5\text{-}2)$$

Les espèces organiques intermédiaires produites par la dégradation des VSLS sont plus ou moins solubles et leurs constantes de Henry ne sont pas connues. Par conséquent, la "Bond Contribution Method" (BCM) (Meylan and Howard, 1991) ou la méthode "Molecular Connectivity Index" (MCI) (Nirmalakhandan and Speece, 1988) ont été utilisées afin de les estimer. Ces méthodes, empiriques, attribuent un facteur de contribution à chaque atome

et/ou liaison présent dans la molécule dont on veut estimer la constante de solubilité. Ce facteur dépend de la nature chimique de l'atome et/ou de la liaison.

Meylan et Howard (1991 ; BCM) attribuent un facteur de contribution pour chaque liaison de la molécule (C-C, C-H, C-O, C-Br...) et appliquent des facteurs correctifs uniquement pour certaines classes chimiques telles que les alcools, les alcanes cycliques, etc... Puis en sommant toutes ces contributions et facteurs correctifs, le LWAPC est calculé et la constante de Henry déduite.

Nirmalakhandan et Speece (1988 ; MCI) estiment le LWAPC en prenant en compte 3 paramètres : le paramètre de polarisation ($\Phi$), l'index de connexion moléculaire ($\chi$) et l'indice de liaison hydrogène (I) :

$$LWAPC=1,29+1,005.\Phi-0,468.\chi-1,258.I \qquad (5\text{-}3)$$

$\Phi$ est déterminé à partir d'une table créée par les auteurs qui prend en compte les atomes et les fonctions (aldéhydes, cétones...) présentes dans la molécule. $\chi$ est fonction du nombre et du type de liaisons dans la molécule. Enfin I est égal à 1 si la molécule contient un élément électronégatif possédant une liaison avec un atome de carbone portant un hydrogène, sinon 0.

Avant d'estimer les constantes de Henry pour les composés organiques bromés, les deux méthodes sont testées avec des molécules dont les constantes de Henry sont connues (Sander et al., 1999a). Le Tableau 5-3 regroupe les comparaisons.

*Tableau 5-3: Comparaison entre les constantes de Henry de plusieurs molécules référencées par Sander et al. (1999a) et estimées par les méthodes BCM et MCI.*

| | BCM | MCI | Expérimentales (Sander et al., 1999a) |
|---|---|---|---|
| Aldéhydes | | | |
| $CH_3CHO$ | 15 | 15 | 17 |
| $C_2H_5CHO$ | 11 | 12 | 13 |
| $C_4H_9CHO$ | 4,8 | 7,5 | 6,4 |
| Cétones | | | |
| $CH_3COCH_3$ | 20 | 18 | 27 |
| $C_2H_5COCH_3$ | 15 | 15 | 20 |
| Peroxydes | | | |
| $CH_3O_2H$ | 147 | 1501 | 310 |
| $C_2H_5O_2H$ | 110 | 1327 | 340 |
| $OHCH_2O_2H$ | $4,0\times10^6$ | $7,5\times10^6$ | $1,7\times10^6$ |
| Alcools | | | |
| $CH_3OH$ | 235 | 195 | 230 |
| $C_2H_5OH$ | 176 | 167 | 160 |
| $C_3H_7OH$ | 132 | 131 | 130 |
| Composés bromés | | | |
| $CHBr_3$ | 8,9 | 2,4 | 1,9 |
| $CH_2Br_2$ | 1,0 | 1 | 1,1 |
| $C_2H_4Br_2$ | 0,8 | 0,8 | 1,5 |

On remarque que les constantes de Henry des petits peroxydes ($RO_2H$) et des alcools (ROH) sont mieux estimées par la méthode BCM. En effet, la méthode MCI a tendance à surestimer les constantes pour les peroxydes et les sous-estimer pour les alcools. Par conséquent, la BCM sera choisie pour le calcul avec les peroxydes bromés et les alcools bromés ($CH_nBr_{3-n}O_2H$ et $CH_nBr_{3-n}OH$, avec n = 0, 1, ou 2). Les deux méthodes sont en accord pour l'estimation des constantes de Henry des aldéhydes et des cétones. La méthode BCM estime les constantes à partir des liaisons entre chaque atome et considère le groupe carbonyle C=O comme un atome à part entière (« CO »). Cependant, les auteurs n'ont pas établi de contribution pour la liaison Br–CO. La méthode MCI estime les constantes à partir de chaque atome individuel (C, O et Br) et attribue des contributions pour les groupes aldéhydes et cétones. Par conséquent, la méthode MCI sera employée pour l'estimation des constantes de Henry pour les aldéhydes et cétones bromés.

L'utilisation de ces deux méthodes nous donne accès à la constante de Henry $k°_H$ à 298,15 K. Or, la solubilité des espèces dépend de nombreux facteurs et est un processus complexe. La cinétique de solubilisation dépend du coefficient d'accommodation de l'espèce α, c'est-à-dire la probabilité que l'espèce subisse une collision avec la surface, suivie d'une incorporation dans une phase aqueuse, de la température et de la cinétique de réaction en phase aqueuse, donc pour le cas des acides de la constante d'acidité à 298 K, $K_{298}$. La constante de Henry effective $k_H$ peut s'écrire en fonction de $K_{298}$ la constante d'acidité à 298K, $\alpha_K$ le coefficient pour la dépendance en température de $K_{298}$ et de l'enthalpie de solubilisation $\Delta_{sol}H$ (Sander, 1999a):

$$k_H = k°_H . exp\left[\frac{\Delta_{sol}H}{R} . \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T°}\right)\right]\left[1 + \frac{K_{298}}{[H^+]}\right] . exp\left[a_K . \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T°}\right)\right] \qquad (5\text{-}4)$$

La dépendance en température sera estimée à l'aide des tables de Sander (1999a). La dépendance en température de $CH_3O_2H$ est utilisée pour tous les peroxydes bromés, les moyennes des dépendances connues des aldéhydes (RHCO), des cétones (RR'CO) et des alcools (RR'R''COH) sont respectivement utilisées pour les aldéhydes, les cétones et les alcools bromés et celle de $CClF_2OONO_2$ est utilisée pour les peroxynitrates bromés.

Toutes les estimations pour les composés bromés ainsi que les valeurs déjà référencées sont reprises dans le Tableau 5-4. Pour l'étude qui suit, seules les constantes de Henry seront utilisées, mais non intégrées au modèle dans l'interprétation des résultats. Les autres facteurs (α, $K_{298}$, $\alpha_K$) et les constantes de Henry sont intégrés dans les simulations de la section 2.3 pour l'étude de la dégradation de $CHBr_3$ à l'échelle d'un nuage.

Ces méthodes d'estimation nous donnent accès à un ordre de grandeur pour la constante de Henry. Les espèces organiques les plus solubles sont $CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CBr_3OH$ et $CHBr_2OH$ avec une constante de Henry supérieure à $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ alors que les espèces les moins solubles sont $CBr_2O$, CHBrO et les peroxynitrates bromés ($RO_2NO_2$) avec une constante de Henry inférieure à $10^3$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$. Bien que la constante de Henry de HBr soit basse (0,71 mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$), sa constante d'acidité très élevée (Ka=$10^9$) conduit à une constante de Henry effective très élevée. En effet, HBr se dissociera instantanément dans les gouttelettes d'eau, l'équilibre de solubilisation étant en faveur de la phase aqueuse.

*Tableau 5-4: Coefficient d'accommodation pour les espèces utilisées dans la section 2.3, constantes de Henry en mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ pour les différents composés bromés et leur dépendance en température $\frac{\Delta_{sol}H}{R}$ en Kelvin et constante d'acidité à 298 K et sa dépendance en température $a_K$.*

| Espèces | Coefficient d'accommodation $\alpha$ [a] | $k^{\circ}_H$ (298 K) (mol L$^{-1}$ atm$^{-1}$) | $\frac{\Delta_{sol}H}{R}$ (K) | $K_{298}$, $\alpha_K$ (mol.L$^{-1}$), (K) |
|---|---|---|---|---|
| HBr | 0,2 | 0,71 [b] | 10000 [b] | $10^9$ [c], 0 [c] |
| HOBr | 0,2 | $6{,}1\times10^3$ [b] | 5900 [b] | |
| $Br_2$ | 0,05 | 0,76 [c] | 4177 [c] | |
| $CHBr_3$ | | 1,9 [b] | 4700 [b] | |
| $CH_2Br_2$ | | 1,1 [b] | 4000 [b] | |
| $CBr_3O_2H$ | 0,2 | $1{,}9\times10^5$ [d] | 5200 [b] | |
| $CHBr_2O_2H$ | 0,2 | $2{,}24\times10^4$ [d] | 5200 [b] | |
| $CH_2BrO_2H$ | 0,2 | $2{,}58\times10^3$ [d] | 5200 [b] | |
| CHBrO | 0,05 | 74 [e] | 5800 [b] | |
| $CBr_2O$ | 0,05 | 21,5 [e] | 5400 [b] | |
| $CBr_3O_2NO_2$ | | 401 [d] | 5900 [b] | |
| $CHBr_2O_2NO_2$ | | 304 [d] | 5900 [b] | |
| $CH_2BrO_2NO_2$ | | 35[d] | 5900[b] | |
| $CBr_3OH$ | | $1{,}5\times10^5$ [d] | 6300 [b] | |
| $CHBr_2OH$ | | $1{,}73\times10^4$ [d] | 6300 [b] | |
| $CH_2BrOH$ | | $2{,}0\times10^3$ [d] | 6300 [b] | |

[a] Barth et al. (2001)
[b] Sander, 1999a: à partir de $CH_3O_2H$ pour les peroxydes, la moyenne des RHCO pour les aldéhydes, RR'CO pour les cétones, RCOH pour les alcools et $CClF_2OONO_2$ pour les peroxynitrates bromé.
[c] Yang et al. (2005)
[d] Bond Contribution Method (BCM: Meylan and Howard, 1991).
[e] Molecular Connectivity Index (MCI: Nirmalakhandan and Speece, 1988).

Seinfeld et Pandis (2006) proposent que les espèces ayant une constante de Henry inférieure à $10^3$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ soient considérées comme les moins solubles, celles dont la constante est comprise entre $10^3$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ et $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ sont modérément solubles, et enfin celles avec une constante supérieure à $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ sont les plus solubles. Pour l'étude qui suit, nous considérons seulement 2 catégories : les espèces avec une constante inférieure à $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ sont les moins solubles, et celles avec une constante supérieure à $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ sont les plus solubles. En effet pour un nuage avec un contenu en eau de 1 g.m$^{-3}$ (concentration typique ; Seinfeld et Pandis, 2006), une constante de $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ correspond à une fraction molaire de l'espèce en phase aqueuse de 20% comme le montre la Figure 5-1.

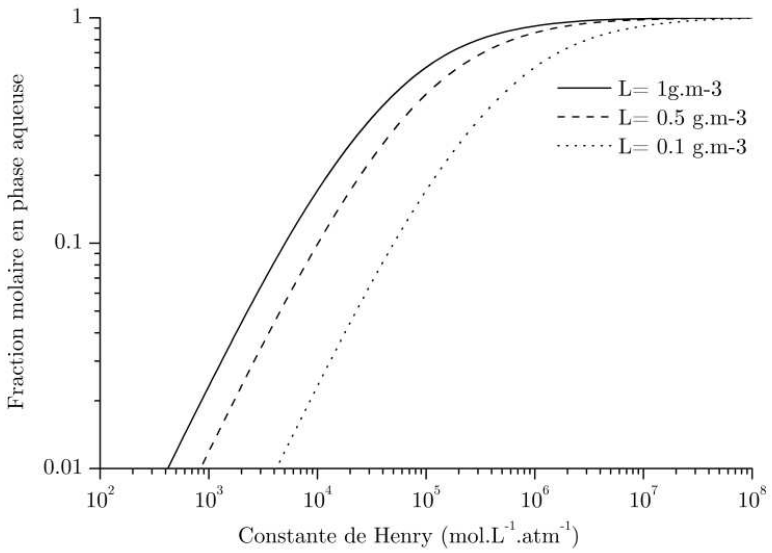


*Figure 5-1: Fraction molaire en phase aqueuse en fonction de la constante de Henry à 298K pour 3 teneurs en eau du nuage : 1 g.m$^{-3}$ (ligne pleine), 0,5 g.m$^{-3}$ (ligne en tirets) et 0,1 g.m$^{-3}$ (ligne pointillée) (Reproduction de la figure de Seinfeld et Pandis (2006))*

### 2.1.3 Schéma de dégradation du bromoforme

La première étape de la dégradation du bromoforme $CHBr_3$ se produit par réaction avec OH ou Cl et par photolyse. Ces 2 réactions ne forment pas le même produit intermédiaire : $CBr_3O_2$ pour l'oxydation par OH et $CHBr_2O_2$ pour la photodissociation. D'après Ko et Poulet (WMO 2003), $CHBr_3$ est le seul VSLS (avec $CHBr_2Cl$) pour lequel la photodissociation est significative vis-à-vis de l'oxydation par OH, par opposition aux autres où la réaction avec OH prédomine.

#### 2.1.3.1 OH ou Cl oxydation de $CHBr_3$

• L'oxydation de $CHBr_3$ par OH ou Cl (Ko and Poulet, WMO 2003; Kamboures et al., 2002) entraîne l'élimination de l'hydrogène pour former le radical $CBr_3$ qui est rapidement converti en $CBr_3O_2$ en présence de l'oxygène ambiant :

$$CHBr_3 + OH + O_2 \rightarrow CBr_3O_2 + H_2O \qquad (5\text{-}5)$$
$$CHBr_3 + Cl + O_2 \rightarrow CBr_3O_2 + HCl \qquad (5\text{-}6)$$

Puis selon les conditions atmosphériques de pollution, le radical peroxyle bromé $CBr_3O_2$ peut réagir avec NO, $NO_2$, $HO_2$ et $CH_3O_2$ :

• La réaction avec NO produit exclusivement le radical $CBr_3O$ (Mc Givern et al., 2002 et 2004; Wallington et al., 1997) qui se dissocie rapidement en éliminant un atome de brome comme la réaction analogue avec $CH_2BrO$ car la liaison C-Br est similairement faible (Chen et al., 1996; Orlando et al., 1996) :

$$CBr_3O_2 + NO \rightarrow CBr_3O + NO_2 \qquad (5\text{-}7)$$
$$CBr_3O \rightarrow CBr_2O + Br \qquad (5\text{-}8)$$

• La réaction entre $CBr_3O_2$ et $NO_2$ se produit via une réaction trimoléculaire de recombinaison (Wallington et al., 1997):

$$CBr_3O_2 + NO_2 + M \leftrightarrow CBr_3O_2NO_2 + M \qquad (5\text{-}9)$$

• La réaction entre le peroxyle bromé et $HO_2$ conduit à la formation d'un hydroperoxyde $CBr_3O_2H$ et/ou d'une cétone $CBr_2O$:

$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O_2H + O_2 \qquad (5\text{-}10\ a)$$
$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O + HOBr + O_2 \qquad (5\text{-}11\ b)$$

Mc Givern et al. (2004) considèrent un autre chemin réactionnel (5-12 b') possédant aussi pour produit final la cétone $CBr_2O$ comme la réaction (5-11 b) après élimination rapide du brome du radical $CBr_3O$:

$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O + OH + O_2 \qquad (5\text{-}12\ b')$$

Les réactions similaires pour les radicaux peroxyles chlorés ont été très étudiées, soit en laboratoire par Catoire et al. (1994 & 1996), soit par calculs théoriques par Hou et al. (2005) apportant des données cinétiques supplémentaires (rapport de branchement). Seuls Mc Givern et al. (2004) par calculs théoriques "Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus" (RRKM) ont étudié les réactions des composés bromés peroxyles, mais ces auteurs ne considèrent pas tous les chemins réactionnels.

Les résultats expérimentaux de Catoire et al. (1996) montrent que $CCl_2O$ est le seul produit pour la réaction entre $CCl_3O_2$ et $HO_2$ dans des conditions de laboratoire. De plus, les auteurs observent la formation de HOCl suggérant que le chemin (5-11 b) est majoritaire.

Nos calculs d'enthalpie de réaction présentés dans la section 2.1.1, sont en bon accord avec les travaux de Mc Givern et al. (2004) pour les composés bromés et de Hou et al. (2005) pour les analogues chlorés. Ils suggèrent que $CBr_3O_2H$ (réaction 5-10 a) et $CBr_2O$+HOBr (réaction 5-11 b) pourraient être les produits majoritaires de la réaction entre $CBr_3O_2$ et $HO_2$ car issus des réactions les plus exothermiques. De plus, selon Hou et al. (2005), le produit principal serait $CBr_3O_2H$ car la réaction analogue produisant $CCl_3O_2H$ possède la barrière énergétique la plus faible. Ces auteurs expliquent les résultats expérimentaux de Catoire et al. (1996) par le fait que la réaction (5-10 a) est assez exothermique (-44,2 kcal.mol$^{-1}$) pour permettre la dissociation de $CCl_3O_2H$ en $CCl_2O$ et HOCl (réaction endothermique de 38 kcal.mol$^{-1}$) dans des conditions de laboratoire. Ainsi, par analogie aux composés chlorés, nous considérons que la réaction entre $CBr_3O_2$ et $HO_2$ forme exclusivement $CBr_3O_2H$ et le rapport de branchement pour la réaction (5-10 a) égal à 1.

• Pour finir, la réaction croisée entre $CBr_2O_2$ et $CH_3O_2$ se produit selon 2 chemins réactionnels différents (Wallington et al., 1992; Shallcross et al., 2005):

$$CBr_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CBr_3O + CH_3O + O_2 \qquad (5\text{-}13)$$
$$CBr_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CBr_3OH + CH_2O + O_2 \qquad (5\text{-}14)$$

La réaction (5-13) produit tout d'abord 2 radicaux alcoxyles $CBr_3O$ et $CH_3O$ qui forment rapidement, respectivement, le carbonyle $CBr_2O$ (par élimination d'un brome) et le formaldéhyde $CH_2O$ (par réaction avec $O_2$). On notera son rapport de branchement

radicalaire $r_{5\text{-}13}$. La réaction (5-14) forme un alcool perbromé $CBr_3OH$ et le formaldéhyde et son rapport de branchement moléculaire se notera $m_{5\text{-}14} = 1 - r_{5\text{-}13}$.

Pour les réactions chlorées analogues ($CCl_3O_2$ + $CH_3O_2$), le rapport de branchement expérimental a été trouvé comme étant égal à 0,5±0,2 pour les deux chemins réactionnels (Catoire et al., 1996). Aucun article ne fait référence aux composés bromés, par conséquent, nous avons décidé de suivre les indications de Madronich et Calvert (1990) afin d'estimer les rapports de branchement de cette réaction. Madronich et Calvert (1990) proposent une méthode pour estimer les rapports de branchement de réactions croisées ($RO_2$ + $R'O_2$) : utiliser les rapports de branchement des réactions mutuelles (dites "self reactions") $RO_2$ + $RO_2$ et $R'O_2$ + $R'O_2$. Pour notre étude, $RO_2$ est égal à $CH_3O_2$ et $R'O_2$ à $CBr_3O_2$. La réaction mutuelle de $CH_3O_2$ se produit selon deux chemins réactionnels avec un rapport de branchement de $r_{5\text{-}15}$=0,4 pour la réaction 5-15 et de $m_{5\text{-}16}$=0,6 pour la réaction 5-16 (Tyndall et al., 1998) :

$$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2\ CH_3O + O_2 \qquad (5\text{-}15)$$
$$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2 \qquad (5\text{-}16)$$

La plupart des réactions mutuelles des radicaux peroxyles halogénés comme $CF_2ClCH_2O_2$, $CFCl_2CH_2O_2$ (Tuazon et al., 1994), $CH_3CHClO_2$ (Maricq et al., 1993), $CH_2ClO_2$ et $CHCl_2O_2$ (Niki et al., 1980; Catoire et al., 1996) et $CCl_3O_2$ (Catoire et al., 1996) se produisent exclusivement selon le chemin réactionnel de formation des radicaux alcoxyles R'O :

$$R'O_2 + R'O_2 \rightarrow 2\ R'O + O_2 \qquad (5\text{-}17)$$
$$R'O_2 + R'O_2 \rightarrow R'OH + R'(=O) + O_2 \qquad (5\text{-}18)$$

On suppose donc raisonnablement que le rapport de branchement pour cette réaction est égal à $r_{5\text{-}17}$=1 (et $m_{5\text{-}18}$=0).

Ainsi, selon Madronich et Calvert (1990) $m_{5\text{-}14}$= ($m_{5\text{-}16}$ + $m_{5\text{-}18}$)/2 = 0,3 et $r_{5\text{-}13}$ =1 - $m_{5\text{-}14}$ = 0,7 (=($r_{5\text{-}15}$ + $r_{5\text{-}17}$)/2). Ces rapports de branchement (0,3 et 0,7) seront utilisés pour la suite.

• L'ensemble de toutes ces réactions forme différents produits intermédiaires organiques: $CBr_2O$, $CBr_3O_2NO_2$, $CBr_3O_2H$ et $CBr_3OH$. Ces composés sont plus ou moins solubles selon leur constante de Henry, comme expliqué dans la section 2.1.2. D'autres puits atmosphériques en phase gazeuse existent pour ces molécules :

$$CBr_2O + h\nu \rightarrow CO + 2\ Br \qquad (5\text{-}19)$$

- pour $CBr_3O_2NO_2$, basé sur les analogues chlorés (Köppenkastrop et Zabel, 1991):

$$CBr_3O_2NO_2 + M \rightarrow CBr_3O_2 + NO_2 + M \qquad (5\text{-}20)$$

- et par analogie avec $CH_3O_2NO_2$ (Atkinson et al., 2006):

$$CBr_3O_2NO_2 + h\nu \rightarrow CBr_3O_2 + NO_2 \qquad (5\text{-}21)$$
$$CBr_3O_2NO_2 + h\nu \rightarrow CBr_2O + Br + NO_3 \qquad (5\text{-}22)$$

- pour $CBr_3O_2H$, basé sur la réaction de $CH_3O_2H$ (Atkinson et al., 2006):

$$CBr_3O_2H + h\nu \rightarrow CBr_2O + Br + OH \qquad (5\text{-}23)$$
$$CBr_3O_2H + OH \rightarrow CBr_3O_2 + H_2O \qquad (5\text{-}24)$$

- pour $CBr_3OH$:

$$CBr_3OH + OH \rightarrow CBr_2O + Br + H_2O \qquad (5\text{-}25)$$

Ce schéma réactionnel est résumé dans la Figure 5-2 et toutes les constantes de vitesse sont rassemblées dans le Tableau 5-5. Les références pour les données cinétiques sont détaillées dans la section 2.2.1.1.

#### 2.1.3.2 Photodissociation de $CHBr_3$

- La photolyse de $CHBr_3$ conduit à l'élimination directe d'un brome et à la formation du radical peroxyle $CHBr_3O_2$:

$$CHBr_3 + h\nu \rightarrow CHBr_2O_2 + Br \qquad (5\text{-}26)$$

- De même que $CBr_3O_2$, $CHBr_2O_2$ va réagir avec NO pour former $CHBr_2O$ (Mc Givern et al., 2004; Wallington et al., 1997) puis CHBrO:

$$CHBr_2O_2 + NO \rightarrow CHBr_2O + NO_2 \qquad (5\text{-}27)$$
$$CHBr_2O \rightarrow CHBrO + Br \qquad (5\text{-}28)$$

- La réaction trimoléculaire entre $CHBr_2O_2$ et $NO_2$ produit le peroxynitrate bromé $CHBr_2O_2NO_2$:

$$CHBr_2O_2 + NO_2 + M \leftrightarrow \mathrm{CHBr}_2O_2NO_2 + M \qquad (5\text{-}29)$$

- Pour la réaction entre $CHBr_2O_2$ et $HO_2$, trois chemins réactionnels sont possible:

$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O_2H + O_2 \qquad (5\text{-}30a)$$
$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBrO + HOBr + O_2 \qquad (5\text{-}31b)$$
$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O + H_2O + O_2 \qquad (5\text{-}32c)$$

Comme précédemment, Mc Givern et al. (2004) considèrent un autre chemin réactionnel:

$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O + OH + O_2 \qquad (5\text{-}33b')$$

Mc Givern et al. (2004) ont étudié uniquement les chemins (5-30 a) et (5-33 b') et trouvent un rapport de branchement de 0,59 et 0,41 respectivement. Mais ils ne considèrent pas le chemin (5-32 c), comme suggéré par les études de Wallington et al. (1996) pour les composés chlorés. Nos calculs d'enthalpie de réactions (section 2.1.1) donnent des résultats similaires à ceux de Hou et al. (2005) pour les composés chlorés. Comme expliqué précédemment, la réaction croisée se produit selon un intermédiaire tétra-oxydé, ici $CHBr_2OOOOH$ et selon sa géométrie, les chemins réactionnels seront différents. Hou et al. (2005) trouve que $CHCl_2O_2H$ est le produit principal de la réaction entre $CHCl_2O_2$ et $HO_2$ car la réaction est la plus exothermique et possède la barrière énergétique la plus basse. De même, ces auteurs expliquent les résultats expérimentaux de Catoire et al. (1996), qui observent CHClO en majorité (à 70%), par la décomposition de $CHCl_2O_2H$ en ce composé (très exothermique). Ainsi, des rapports de branchement de 0,7 pour la réaction (5-30 a) et 0,3 pour la réaction (5-32 c) sont utilisés pour l'étude qui suit.

- La réaction entre $CHBr_2O_2$ et $CH_3O_2$ se produit selon 3 chemins réactionnels :

$$CHBr_2O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CHBrO + Br + CH_2O + HO_2 \quad (5\text{-}34)$$
$$CHBr_2O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CHBr_2OH + CH_2O + O_2 \quad (5\text{-}35)$$
$$CHBr_2O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CBr_2O + CH_3OH + O_2 \quad (5\text{-}36)$$

De même, en utilisant les approximations de Madronich et Calvert (1990), les rapports de branchement pour ces réactions sont de $r_{5\text{-}34}$=0,7, $m_{5\text{-}35}$=0,3 et $m_{5\text{-}36}$=0.

- Enfin, ces produits intermédiaires organiques vont réagir en phase gazeuse, soit par réaction avec OH, soit par photodissociation, soit par décomposition thermique :

- pour $CBr_2O$ (Libuda et al. 1991) :

$$CBr_2O + h\nu \rightarrow CO + 2Br \quad (5\text{-}37)$$

- pour CHBrO (Libuda et al. 1991) :

$$CHBrO + h\nu + O_2 \rightarrow CO + Br + HO_2 \quad (5\text{-}38)$$

- pour $CHBr_2O_2NO_2$, par analogie aux composés chlorés (Köppenkastrop and Zabel, 1991):

$$CHBr_2O_2NO_2 + M \rightarrow CHBr_2O_2 + NO_2 + M \quad (5\text{-}39)$$

- et par analogie avec $CH_3O_2NO_2$ (Atkinson et al., 2006):

$$CHBr_2O_2NO_2 + h\nu \rightarrow CHBr_2O_2 + NO_2 \quad (5\text{-}40)$$
$$CHBr_2O_2NO_2 + h\nu \rightarrow CHBrO + Br + NO_3 \quad (5\text{-}41)$$

- pour $CHBr_2O_2H$, basé sur la réaction de $CH_3O_2H$ (Atkinson et al., 2006):

$$CHBr_2O_2H + h\nu \rightarrow CHBrO + Br + OH \quad (5\text{-}42)$$
$$CHBr_2O_2H + OH \rightarrow CHBr_2O_2 + H_2O \quad (5\text{-}43)$$

- pour $CHBr_2OH$, on suppose que la réaction se produits selon le même mécanisme que le méthanol (Atkinson et al., 2006):

$$CHBr_2OH + OH + O_2 \rightarrow CBr_2O + HO_2 + H_2O \quad (5\text{-}44)$$

La globalité de ces réactions est reprises dans le Tableau 5-5 et la Figure 5-2.

### 2.1.4 Schéma de dégradation du dibromométhane

L'oxydation par le radical OH est le procédé majoritaire dans l'initiation de la dégradation de $CH_2Br_2$. La description qui suit est organisée de la même manière que pour $CHBr_3$.

#### 2.1.4.1 OH ou Cl oxydation de $CH_2Br_2$

L'oxydation de $CH_2Br_2$ par OH ou Cl conduit à l'élimination d'un hydrogène pour former $CHBr_2$, puis $CHBr_2O_2$ après réaction rapide avec $O_2$ :

$$CH_2Br_2 + OH + O_2 \rightarrow CHBr_2O_2 + H_2O \quad (5\text{-}45)$$
$$CH_2Br_2 + Cl + O_2 \rightarrow CHBr_2O_2 + HCl \quad (5\text{-}46)$$

Le radical peroxyle formé est le même que pour la photolyse de $CHBr_3$. Les mécanismes de dégradation sont décrits dans la section 2.1.3.2 et résumé par le Tableau 5-5 et la Figure 5-2.

*Tableau 5-5: Résumé des paramètres cinétiques des réactions pour les dégradations de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$*

| N° | Réactions | Constantes de vitesse ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) | Commentaires | Références |
|---|---|---|---|---|
| 5-5 | $CHBr_3 + OH$ | $1,35\times10^{-12}\exp(-600/T)$ | | Sander et al.(2011) |
| 5-6 | $CHBr_3 + Cl$ | $4,85\times10^{-12}\exp(-850/T)$ | | Kambanis et al. (1997) |
| 5-7 | $CBr_3O_2 + NO$ | $7,3\times10^{-12}\exp(270/T)$ | De $k(CCl_3O_2+NO)$ | Dognon et al. (1985) |
| 5-9 | $CBr_3O_2 + NO_2$ | $k_0=2,9\times10^{-29}\ (T/300)^{-6.8}$<br>$k_\infty=1,3\times10^{-11}\ (T/300)^{-1}$ | De $k(CCl_3O_2+NO_2)$ | Caralp et al. (1988) |
| 5-10<br>5-11 | $CBr_3O_2 + HO_2$ | $4,8\times10^{-13}\exp(706/T)$ | De $k(CCl_3O_2+HO_2)$, rapport de branchement, section 0 | Catoire et al. (1996) |
| 5-13<br>5-14 | $CBr_3O_2 + CH_3O_2$ | $6,6\times10^{-12}$ | $k(CCl_3O_2+CH_3O_2)$ at 298 K, ~ constant avec la température | Catoire et al. (1996) |
| 5-19 | $CBr_2O + h\nu$ | | Section efficace d'absorption | Sander et al.(2011) |
| 5-20 | $CBr_3O_2NO_2 + M$ | $k_0=6,3\times10^{-3}\exp(-10235/T)[N_2]$<br>$k_\infty=1,42\times10^{16}\exp(-1500/T)$ | De $k(CCl_3O_2NO_2+M)$ | Köppenkastrop and Zabel (1991) |
| 5-21<br>5-22 | $CBr_3O_2NO_2 + h\nu$ | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2NO_2$ | Atkinson et al. (2006) |
| 5-23 | $CBr_3O_2H + h\nu$ | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2H$ | Vaghjiani et al. (1989) |
| 5-24 | $CBr_3O_2H + OH$ | $1,9\times10^{-12}\exp(190/T)$ | De $RO_2H + OH$ | Jenkin et al. (1997) |
| 5-25 | $CBr_3OH+OH$ | $3,6\times10^{-14}$ | $k(CCl_3O_2 + OH)$ à 298 K, ~ constant avec la température | Jenkin et al. (1997) |
| 5-26 | $CHBr_3 + h\nu$ | | Section efficace d'absorption | Sander et al.(2011) |
| 5-27 | $CHBr_2O_2 + NO$ | $3,81\times10^{-12}\exp(360/T)$ | De $k(CHCl_2O_2 + NO)$<br>(De $k(RO_2 + NO)\times1,5$) | Jenkin et al. (1997) |
| 5-29 | $CHBr_2O_2 + NO_2$ | $2,9\times10^{-29}\ (T/300)^{-6,8}$<br>$1,3\times10^{-11}\ (T/300)^{-1}$ | De $k(CCl_3O_2 + NO_2)$ | Caralp et al. (1988) |
| 5-30<br>5-32 | $CHBr_2O_2 + HO_2$ | $5,6\times10^{-13}\exp(700/T)$ | De $k(CHCl_2O_2 + HO_2)$ rapport de branchement, section 0 | Catoire et al. (1996) |
| 5-34<br>5-35 | $CHBr_2O_2 + CH_3O_2$ | $1,2\times10^{-12}$ | $k(CHCl_2O_2+CH_3O_2)$ à 298 K, ~ constant avec la température | Shallcross et al. (2005) |
| 5-38 | $CHBrO + h\nu$ | | Section efficace d'absorption | Sander et al.(2011) |
| 5-39 | $CHBr_2O_2NO_2 + M$ | $k_0=6,3\times10^{-3}\exp(-10235/T)[N_2]$<br>$k_\infty=1,42\times10^{16}\exp(-1500/T)$ | De $k(CCl_3O_2NO_2+M)$ | Köppenkastrop and Zabel (1991) |
| 5-40<br>5-41 | $CHBr_2O_2NO_2 + h\nu$ | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2NO_2$ | Atkinson et al. (2006) |
| 5-42 | $CHBr_2O_2H + h\nu$ | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2H$ | Vaghjiani et al. (1989) |
| 5-43 | $CHBr_2O_2H + OH$ | $1,9\times10^{-12}\exp(190/T)$ | De $RO_2H + OH$ | Jenkin et al. (1997) |
| 5-44 | $CHBr_2OH+OH$ | $9,34\times10^{-13}$ | $k(CHCl_2O_2 + OH)$ à 298 K, ~ constant avec la température | Jenkin et al. (1997) |

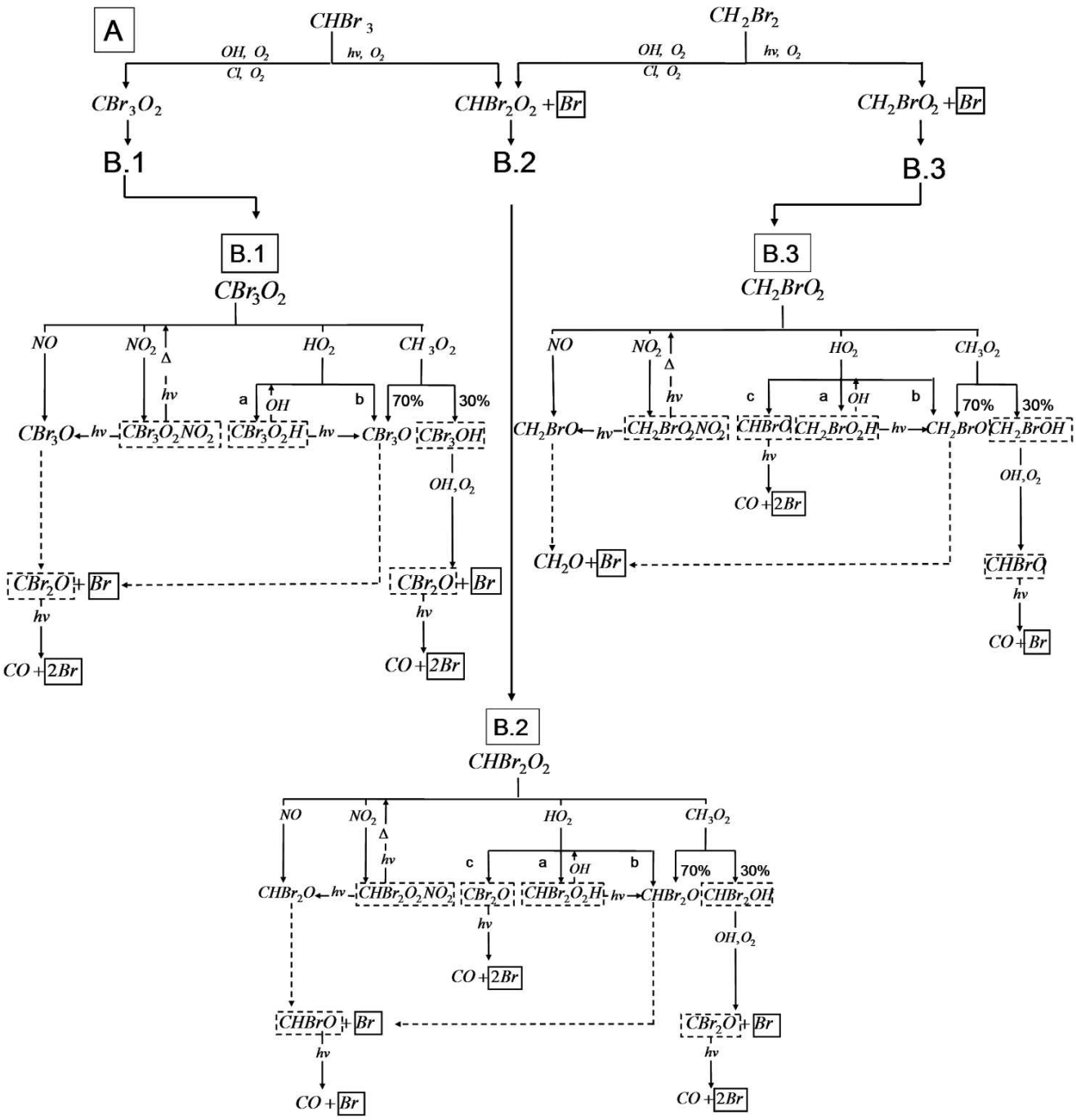


*Figure 5-2: Schéma chimique de dégradation du bromoforme ($CHBr_3$) et du dibromométhane ($CH_2Br_2$). A : étape initiale (réaction avec OH, Cl et photolyse), B : réaction des intermédiaires peroxyles bromés, B.1 : $CBr_3O_2$, B.2 : $CHBr_2O_2$ (communs à $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$) et B.3 : $CH_2BrO_2$. Les intermédiaire stables sont encadrés en pointillées et les produits inorganiques finaux sont encadrés en ligne pleine. Les réactions de décompositions sont indiquées par des lignes pointillées.*

#### 2.1.4.2 Photodissociation de $CH_2Br_2$

• La photodissociation de $CH_2Br_2$ permet l'élimination d'un brome pour former, par réaction rapide avec $O_2$, le radical $CH_2BrO_2$ :

$$CH_2Br_2 + h\nu \rightarrow CH_2BrO_2 + Br \qquad (5\text{-}47)$$

• $CH_2BrO_2$ peut réagir avec NO pour former $CH_2BrO$ (Mc Givern et al., 2004; Wallington et al., 1997) puis $CH_2O$ (Chen et al. 1995) par élimination de Br :

$$CH_2BrO_2 + NO \rightarrow CH_2BrO + NO_2 \qquad (5\text{-}48)$$
$$CH_2BrO \rightarrow CH_2O + Br \qquad (5\text{-}49)$$

• La réaction entre $CH_2Br_2O_2$ et $NO_2$ est une réaction trimoléculaire :

$$CH_2BrO_2 + NO_2 + M \rightarrow CH_2BrO_2NO_2 + M \qquad (5\text{-}50)$$

• La réaction entre $CH_2BrO_2$ et $HO_2$ possède 3 chemins possibles:

$$CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CH_2BrO_2H + O_2 \qquad (5\text{-}51a)$$
$$CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CH_2O + HOBr + O_2 \qquad (5\text{-}52b)$$
$$CH_2BrO_2 + HO_2 \rightarrow CHBrO + H_2O + O_2 \qquad (5\text{-}53c)$$

Les résultats expérimentaux de Chen et al. (1995) suggèrent indirectement la formation quasi-exclusive ($> 85\%$) de $CH_2BrO_2H$, confirmés par les calculs théoriques de Wei et Zheng (2007) avec l'analogue chloré $CH_2ClO_2$. Par conséquent, le rapport de branchement 0,9 pour la réaction (5-51 a) et 0,1 pour la réaction (5-53 c) sera pris en considération pour des tests dans la section 2.2.1. Mais nos calculs théoriques sur les composés bromés et ceux de Hou et al. (2005) sur les composés chlorés suggèrent la formation de CHBrO principalement. Ainsi le rapport de branchement selon Hou et al. (2005), de 0,2 pour la réaction (5-51 a) et 0,8 pour la réaction (5-53 c), sera testé dans les simulations de référence de la section 2.2.1.

• La réaction entre $CH_2BrO_2$ et $CH_3O_2$ se produit selon trois chemins possibles. Comme précédemment, la méthode proposée par Madronich et Calvert (1990) est utilisée pour estimer les rapports de branchement : 0,7, 0,3 et 0 pour respectivement les réactions (5-54), (5-55) et (5-56):

$$CH_2BrO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + Br + CH_3O + O_2 \qquad (5\text{-}54)$$
$$CH_2BrO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2BrOH + CH_2O + O_2 \qquad (5\text{-}55)$$
$$CH_2BrO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CHBrO + CH_2OH + O_2 \qquad (5\text{-}56)$$

• Puis, $CH_2BrO_2NO_2$, $CH_2BrO_2H$, CHBrO et $CH_2BrOH$ sont transformés par réactions avec OH, décomposition thermique ou photolyse :

- pour CHBrO (Libuda et al. 1991) :

$$CHBrO + h\nu + O_2 \rightarrow CO + Br + HO_2 \qquad (5\text{-}57)$$

- pour $CH_2BrO_2NO_2$, par analogie aux composés chlorés (Köppenkastrop and Zabel, 1991) :

$$CH_2BrO_2NO_2 + M \rightarrow CH_2BrO_2 + NO_2 + M \quad (5\text{-}58)$$

- et par analogie avec $CH_3O_2NO_2$ (Atkinson et al., 2006) :

$$CH_2BrO_2NO_2 + h\nu \rightarrow CH_2BrO_2 + NO_2 \quad (5\text{-}59)$$
$$CH_2BrO_2NO_2 + h\nu \rightarrow CH_2O + Br + NO_3 \quad (5\text{-}60)$$

- pour $CH_2BrO_2H$, basé sur le mécanisme de $CH_3O_2H$ (Atkinson et al., 2006) :

$$CH_2BrO_2H + h\nu \rightarrow CH_2O + Br + OH \quad (5\text{-}61)$$
$$CH_2BrO_2H + OH \rightarrow CH_2BrO_2 + H_2O \quad (5\text{-}62)$$

- pour $CH_2BrOH$, basé sur le mécanisme de $CH_3OH$ + OH (Atkinson et al., 2006) :

$$CH_2BrOH + OH + O_2 \rightarrow CHBrO + H_2O + HO_2 \quad (5\text{-}63)$$

Toutes les réactions sont résumées dans le Tableau 5-6 et la Figure 5-2.

*Tableau 5-6: Résumé des paramètres cinétiques de la dégradation de $CH_2Br_2$*

| N° | Réactions | Constantes de vitesse ($cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$) | Commentaires | Références |
|---|---|---|---|---|
| 5-45 | $CH_2Br_2$ + OH | $2\times10^{-12}\exp(-840/T)$ | | Sander et al.(2011) |
| 5-46 | $CH_2Br_2$ + Cl | $6{,}3\times10^{-12}\exp(-800/T)$ | | Sander et al.(2011) |
| 5-47 | $CH_2Br_2$ + hν | | Section efficace d'absorption | Sander et al.(2011) |
| 5-48<br>5-49 | $CH_2BrO_2$ + NO | $4\times10^{-12}\exp(300/T)$ | Dépendance en température de k($RO_2$ + NO) | Sander et al.(2011) |
| 5-50 | $CH_2BrO_2$ + $NO_2$ | $9{,}2\times10^{-29}\ (T/300)^{-6}$<br>$1{,}5\times10^{-11}\ (T/300)^{-0{,}7}$ | De k($CCl_3O_2$ + $NO_2$) | Caralp et al. (1988) |
| 5-51<br>5-53 | $CH_2BrO_2$ + $HO_2$ | $3{,}3\times10^{-13}\exp(822/T)$ | De k($CH_2ClO_2$ + $HO_2$) rapport de branchement, section 2.1.4.2 | Catoire et al. (1994) |
| 5-54<br>5-55 | $CH_2BrO_2$ + $CH_3O_2$ | $2{,}51\times10^{-12}$ | De k($CH_2ClO_2$ +$CH_3O_2$) at 298 K, ~ constant avec la température | Villenave et al. (1996) |
| 5-57 | CHBrO + hν | | Section efficace d'absorption | Sander et al.(2011) |
| 5-58 | $CH_2BrO_2NO_2$ + M | $k_0=6{,}3\times10^{-3}\exp(-10235/T)[N_2]$<br>$k_\infty=1{,}42\times10^{16}\exp(-1500/T)$ | De k($CCl_3O_2NO_2$+M) | Köppenkastrop and Zabel (1991) |
| 5-59<br>5-60 | $CH_2BrO_2NO_2$ + hν | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2NO_2$ | Atkinson et al. (2006) |
| 5-61 | $CH_2BrO_2H$ + hν | | Section efficace d'absorption de $CH_3O_2H$ | Vaghjiani et al. (1989) |
| 5-62 | $CH_2BrO_2H$ +OH | $1{,}9\times10^{-12}\exp(190/T)$ | De $RO_2H$ + OH | Jenkin et al.(1997) |
| 5-63 | $CH_2BrOH$+OH | $1{,}8\times10^{-12}$ | De k($CH_2ClO_2$ + OH) à 298 K, ~ constant avec la température | Jenkin et al.(1997) |

## 2.2 Modélisation du schéma chimique réactionnel

### 2.2.1 Etude par modélisation de la dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$

#### 2.2.1.1 Description du modèle

Le modèle utilisé pour l'étude de la dégradation du bromoforme et du dibromométhane dans des conditions atmosphériques est le modèle CCATT-BRAMS déjà décrit dans le Chapitre 2. Pour cette étude, le CCATT-BRAMS, habituellement utilisé comme un modèle 3D régional, est utilisé comme un modèle pseudo 1D vertical.

Pour ce faire, le modèle est exécuté pour un domaine géographique très petit et les conditions initiales sont choisies pour une atmosphère stable à l'aide de paramètres météorologiques horizontalement uniformes et de radiosondages verticaux. Les conditions initiales sont telles que l'atmosphère reste stable pour toute la durée de la simulation. Ainsi, l'étude de la dégradation chimique du bromoforme et du dibromométhane se fait sans perturbation comme le transport convectif. Une étude complémentaire (Marécal et al., 2011) sera présentée par la suite dans la section 2.3 pour l'étude de la chimie pendant le transport dans un nuage.

Dans l'étude qui suit, des conditions cycliques de surface pour les variables météorologiques et chimiques sont utilisées dans un petit domaine horizontalement. Ces conditions permettent des champs de simulation 3D quasi-uniforme. Avec cette configuration, le modèle est moins coûteux en mémoire et permet la simulation d'une grande quantité de réactions pour l'étude du schéma de réactions chimiques détaillé de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ dans des conditions atmosphériques réalistes de la surface à la haute troposphère.

La configuration commune (taille du domaine, chimie générale, initialisation des conditions météorologiques...) à toutes les simulations est décrite ci-dessous. En revanche, les caractéristiques spécifiques (initialisation chimique, chimie spécifiques VSLS...) aux différentes simulations sont données dans la section suivante. Le modèle utilise 33 niveaux verticaux de la surface à 24 km avec un pas d'altitude de 48 m près de la surface puis 1 km au-dessus de 5,36 km d'altitude sur un domaine vertical de 2° par 2° (environ 200 km par 200 km en région équatoriale). Le modèle est initialisé en pression, température et humidité relative par les radiosondages au-dessus de Darwin (Australie, 12°S - 131°E) le 16 novembre 2005 à 23:00 TU réalisés dans le cadre du projet européen SCOUT-O3 (http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout o3/). Darwin est une région côtière proche de l'océan où les émissions de VSLS sont fortes (Quack and Wallace, 2003). Toutes les simulations sont lancées à partir de la date du radiosondage pendant 10 jours pour l'étude de $CHBr_3$ et 50 jours pour $CH_2Br_2$, correspondant à leur temps de vie. Mis à part le schéma détaillé de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$, le modèle inclut la chimie de CO, $CH_4$, des oxydes d'azote totaux ($NO_y$) et des radicaux hydrogénés ($HO_x$) précédemment utilisée par Barth et al. (2007). Le schéma complet utilisé dans le modèle est exposé dans l'Annexe A. La dégradation des hydrocarbures non méthaniques (en anglais, non methane hydrocarbone NMHC) n'est pas pris en compte dans cette étude. Cependant, les calculs sont initialisés par les sorties d'un modèle 3D global (voir ci-après) utilisant la chimie des NMHC afin de prendre en compte des niveaux réalistes de $NO_x$, $O_3$ $HO_x$, CO et $CH_4$.

La chimie du chlore n'a pas été prise en compte. La réaction avec Cl est un puits pour $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$. La constante de vitesse de la réaction entre $CHBr_3$ et Cl est 1,5 fois plus grande que celle de la réaction entre $CHBr_3$ et OH, et 3,5 fois plus grande pour le cas de

$CH_2Br_2$ dans la basse atmosphère. La concentration de Cl dans la basse atmosphère est comprise entre $10^3$ et $10^6$ molécules.cm$^{-3}$ (Chang et al., 2004 ; Finlayson-Pitts, 1993) alors que la concentration de OH est supérieure à $10^6$ molécules.cm$^{-3}$. Ainsi, pour nos simulations, la dégradation des VSLS par Cl pourra être négligée. Pour les cas où la concentration de Cl est grande, la dégradation des VSLS par Cl amène à la formation du même intermédiaire que pour l'oxydation par OH (arrachement d'un H). Ainsi, les conséquences de cette oxydation seront les mêmes que pour une augmentation artificielle de OH dans les simulations.

Afin d'empêcher une forte augmentation de la concentration de OH au niveau de la surface, un dépôt sec de $HNO_3$ et $O_3$ a été appliqué. En effet, le dépôt sec de $HNO_3$ dans les basses couches entraîne la réduction des $NO_y$, et en particulier des $NO_x$, diminuant la production d'ozone. La production d'ozone est aussi diminuée par le dépôt sec. L'ozone est une source de $O(^1D)$ permettant la production du radical OH. La chimie détaillée du brome a été implémentée dans le modèle. Elle prend en compte 19 produits bromés dérivant de la dégradation des espèces sources ($CHBr_3$ et $CH_2Br_2$), incluant 14 produits intermédiaires organiques ($CBr_3O_2$, $CHBr_2O_2$, $CH_2BrO_2$, $CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CH_2BrO_2H$, $CBr_3O_2NO_2$, $CHBr_2O_2NO_2$, $CH_2BrO_2NO_2$, $CBr_2O$, CHBrO, $CBr_3OH$, $CHBr_2OH$ et $CH_2BrOH$) et 5 produits inorganiques (Br, BrO, $BrONO_2$, HOBr et HBr).

L'initialisation de la concentration des espèces s'effectue au début de chaque simulation à l'aide de profils verticaux de concentrations issus du modèle global de chimie transport MOCAGE (Josse et al., 2004; Bousserez et al., 2007). Ces profils fournissent les conditions chimiques de fond dans lesquelles les dégradations de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ se produiront. MOCAGE est basé sur le schéma chimique RACM (Stockwell et al. 1997) pour la chimie troposphérique et REPROBUS (Lefèvre et al. 1994) pour la chimie stratosphérique. Il inclut les paramètres de convection, de diffusion turbulente ainsi que le dépôt sec. Ainsi, le modèle est initialisé avec le rapport de mélange de $CH_4$, $HNO_3$, NO et $NO_2$, $O_3$ et CO provenant des sorties de MOCAGE avec une résolution horizontale de 2°×2° et de 47 niveaux verticaux s'étendant du sol à 5 hPa. Les émissions de MOCAGE sont directement données par l'Intergouvernemental Panel on Climate Change (IPCC) sauf pour les émissions biogéniques données par l'inventaire Global Emissions Inventory Activity (GEIA, http://www.geiacenter.org/). Comme MOCAGE est un modèle de chimie transport (CTM), un forçage externe des champs météorologiques est nécessaire et pour ce faire, le modèle de prévision ARPEGE de météo-France a été utilisé. Après un mois de "spin up" (temps d'équilibre de l'atmosphère), une simulation pour le mois de novembre 2005 a été réalisée afin de fournir les conditions initiales pour le model CCATT-BRAMS. Pour les études qui suivent, deux scenarios ont été considérés, appelés CLEAN et MODERATE car correspondant à des conditions troposphériques d'une atmosphère propre et d'une atmosphère modérément polluée. L'initialisation pour 1 km d'altitude est donnée dans le Tableau 5-7. Toutes les simulations se produisent à la même latitude et longitude (12°S, 131°E). Cependant, afin d'initialiser les simulations avec des conditions d'atmosphères modérément polluée et propre réalistes, les sorties de modèle MOCAGE pour Darwin (12°S, 131°E) et pour l'océan pacifique (5°N, 149°E) ont été utilisées respectivement. Le milieu pollué diffère du milieu propre principalement par la concentration en $NO_x$ et en $HNO_3$, respectivement multipliée par ~2 et par ~3.

*Tableau 5-7: Rapport de mélange initial à 1 km d'altitude en ppbv utilisé par le modèle pour les 2 scenarios provenant des sorties de modèle de MOCAGE.*

| Paramètre à 1km | Scenario | |
|---|---|---|
| | CLEAN | MODERATE |
| $O_3$ | 26 | 29 |
| $NO_x$ | 0,036 | 0,061 |
| $HNO_3$ | 0,78 | 2,5 |
| CO | 62 | 64 |
| $CH_4$ | 1590 | 1557 |

Le bromoforme a été initialisé de 2 manières différentes, comme montré dans Figure 5-3, en utilisant la moyenne des concentrations de $CHBr_3$ au niveau des tropiques (Montzka et Reimann, WMO 2011 ; Figure 5-3A) et en utilisant le maximum de la concentration en $CHBr_3$ mesurée par Yokouchi et al. (2005) le long des côtes des îles de l'océan Pacifique (23,8 pptv pour Kiribati, 1,9°N-157°W) et pour l'initialisation dans la haute troposphère (10-17 km) les valeurs référencées par Montzka et Reimann (WMO 2011) (Figure 5-3B).

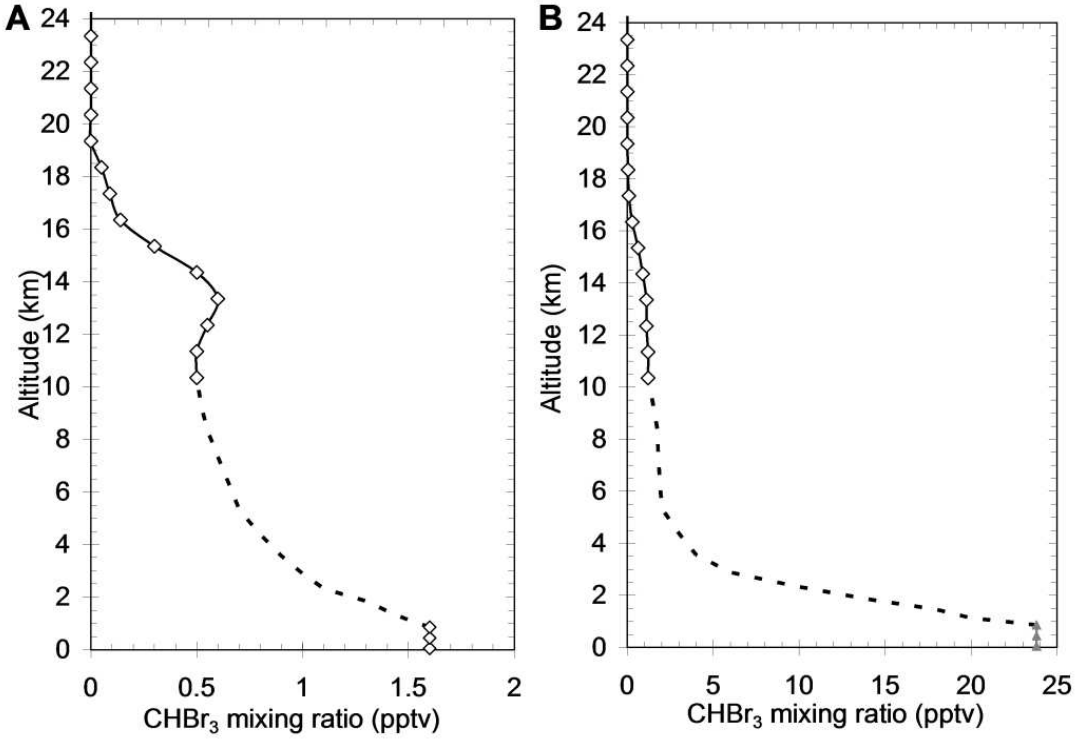


*Figure 5-3: Profils verticaux du bromoforme utilisés pour l'initialisation des simulations, A : moyenne des concentrations au niveau des tropiques (Montzka and Reimann, WMO 2011), B : Concentration maximale au niveau des tropiques publiée par Montzka and Reimann (WMO 2011, losange), par Yokouchi et al. (2005, triangle gris) et par Hossaini et al. (2010, lignes pointillées)*

Le dibromométhane a été initialisé par les valeurs référencées par Montzka et Reimann (WMO 2011) et son profil est montré dans la Figure 5-4. Toutes les valeurs manquantes (entre 2 km et 10 km) ont été interpolées à partir des profils observés par simulation (Hossaini et al., 2010).

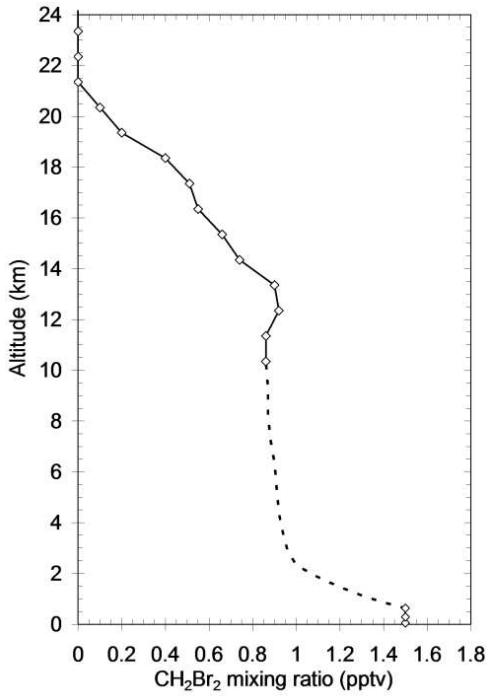


*Figure 5-4 : Profil vertical du dibromométhane utilisé pour l'initialisation des simulations provenant de Montzka et Reimann et al. (WMO 2011; losanges), la ligne en pointillées est une interpolation provenant du profil vertical observé par modèle (Hossaini et al., 2010).*

La dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ a été étudiée sans autres sources de brome que celles citées précédemment. Par conséquent, la quantité de brome total pendant la simulation représente le brome introduit initialement.

La plupart des constantes de vitesse ont été référencées par le JPL (Sander et al., 2011), l'IUPAC (Aktinson et al., 2006) ou le MCM (Master Chemical Mechanism ; Jenkin et al., 1997). Les constantes de photodissociation sont calculées en ligne en utilisant le modèle Fast-TUV (Tie et al., 2003) en cohérence avec le modèle météorologique de calcul radiatif de Toon et al. (1989). Les paramètres cinétiques pour les VSLS bromées sont peu connus. Par conséquent, les constantes de vitesse des composés chlorés analogues ont été appliquées aux réactions des composés bromés quand elles étaient disponibles. Pour les réactions suivantes : $CHBr_2O_2$ + NO, $CH_2BrO_2$ + NO, $CBr_3O_2$ + OH, $CHBr_2O_2H$ + OH et $CH_2BrO_2H$ + OH, les constantes des composés chlorés ne sont pas connues et les constantes des réactions généralisées $RO_2$ + NO et $RO_2$ + OH proposées par Jenkin et al. (1997) ont été utilisées. Toutes les constantes sont rassemblées dans le Tableau 5-5 et le Tableau 5-6. Les données de photodissociations sont extraites du JPL (Sander et al., 2011) ; cependant, pour les $RO_2H$ et $RO_2NO_2$ bromés, les sections efficaces d'absorption respectivement de $CH_3O_2H$ et $CH_3O_2NO_2$ ont été utilisées.

#### 2.2.1.2 Description des paramètres propres aux simulations

Tout d'abord, les deux scenarios pour des atmosphères modérément polluée et propre ont été testés pour la simulation de référence incluant toutes les réactions décrites précédemment et pour les deux initialisations de $CHBr_3$ (1,6 et 23,8 pptv, Figure 5-3 A et B). Puis l'influence des réactions entre $RO_2$ et $NO_2$ (simulation #1), et entre $RO_2$ et $CH_3O_2$ (simulation #2) a été testée par rapport à la simulation de référence. Dans la simulation #3, l'influence des rapports de branchement pour les réactions croisées entre $RO_2$ et $HO_2$ a été analysée. Ainsi, le rapport de branchement de la simulation de référence cité dans la section 2.1.3 a été comparé aux rapports de branchement utilisés par Hossaini et al. (2010), c'est-à-dire 50/50 pour les réactions 5-10a et 5-12b' ($CBr_3O_2$ + $HO_2$) et 50/50 pour les réactions 5-30 et 5-33b' ($CHBr_2O_2$ + $HO_2$). Tous ces tests de sensibilité ont été réalisés dans une atmosphère propre (pour laquelle ces réactions prennent une importance relative plus grande) et avec l'initialisation du bromoforme de la Figure 5-3B. Les paramètres des simulations pour l'étude de la dégradation de $CHBr_3$ sont résumés dans le Tableau 5-8.

*Tableau 5-8: Résumé des tests de sensibilité pour la dégradation du bromoforme.*

| Simulation | Scenario | Initialisation de $CHBr_3$ | $RO_2$+ $NO_2$ | $RO_2$+ $CH_3O_2$ | $RO_2$ + $HO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | (a) | (b) | (c) |
| Référence | CLEAN and MODERATE | Figure 5-3 A et B | incluse | incluse | 1[1]<br>0,7[2] | 0[1]<br>0[2] | /<br>0,3[2] |
| #1 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | incluse | 1[1]<br>0,7[2] | 0[1]<br>0[2] | /<br>0,3[2] |
| #2 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | non incluse | 1[1]<br>0,7[2] | 0[1]<br>0[2] | /<br>0,3[2] |
| #3 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | non incluse | 0,5[1]<br>0,5[2] | 0,5[1]<br>0,5[2] | /<br>0[2] |

*(a), (b), (c): Rapports de branchement des chemins de la réaction $RO_2$ + $HO_2$ comme définie dans la Figure 5-2 : (a) $RO_2H$ + $O_2$, (b) $CBr_2O$ ou $CHBrO$ + $HOBr$ et (c) $CBr_2O$ + $H_2O$*
*/: Chemin impossible*
*[1]: $RO_2$ = $CBr_3O_2$*
*[2]: $RO_2$ = $CHBr_2O_2$*

Pour la dégradation de $CH_2Br_2$, les deux scenarios pour une atmosphère modérément polluée et propre ont été testés pour la simulation de référence pour l'initialisation de la Figure 5-4. Un test de sensibilité sur l'effet du rapport de branchement dans la réaction entre $CH_2BrO_2$ et $HO_2$ a été réalisé dans une atmosphère propre. Comme expliqué dans la section 2.1.4.2, certaines incertitudes demeurent sur la valeur du rapport de branchement de cette réaction. Les études expérimentales de Chen et al. (1995) et théoriques de Wei et Zheng (2007) suggèrent une formation exclusive de $CH_2BrO_2H$ et nos résultats théoriques suggèrent la formation de HCHO et $H_2O$ en plus grande quantité. Les simulations réalisées utilisent donc deux couples de valeurs de rapports de branchement quasi symétriques : 0,7/0,3 et 0,2/0,8. Les paramètres pour la dégradation de $CH_2Br_2$ sont résumés dans le Tableau 5-9.

*Tableau 5-9: Résumé des tests de sensibilité pour la dégradation du dibromométhane*

| n° | Scenario | $RO_2$+$NO_2$ | $RO_2$+$CH_3O_2$ | $RO_2$ + $HO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | (a) | (b) | (c) |
| Ref | CLEAN et MODERATE | incluse | incluse | 0,7[a]<br>0,2[b] | 0 [a]<br>0[b] | 0,3[a]<br>0,8[b] |
| #1 | CLEAN | incluse | incluse | 0,7[a]<br>0,9[b] | 0 [a]<br>0[b] | 0,3[a]<br>0,1[b] |

*(a), (b), (c): Rapport de branchement pour la réaction $RO_2$ + $HO_2$ comme définie dans la Figure 5-2*
*/: Chemin impossible,*
*[a]: $RO_2$ = $CHBr_2O_2$ ,*
*[b]: $RO_2$ = $CH_2BrO_2$*

#### 2.2.1.3 Dégradation de $CHBr_3$

- *Impact de la pollution sur la dégradation chimique de $CHBr_3$*

L'influence de l'augmentation de la concentration en $NO_y$ ($NO_x$ et $HNO_3$) sur la dégradation de $CHBr_3$ a été considérée pour la simulation de référence. Le temps de vie de $CHBr_3$ dépend de la réaction avec OH et de la photodissociation. La Figure 5-5 montre le temps de vie de $CHBr_3$ due à la réaction avec OH, à la photodissociation et le temps de vie totale ($1/\tau_{total}=1/\tau_{photolyse}+1/\tau_{OH}$) pour les deux scénarios.

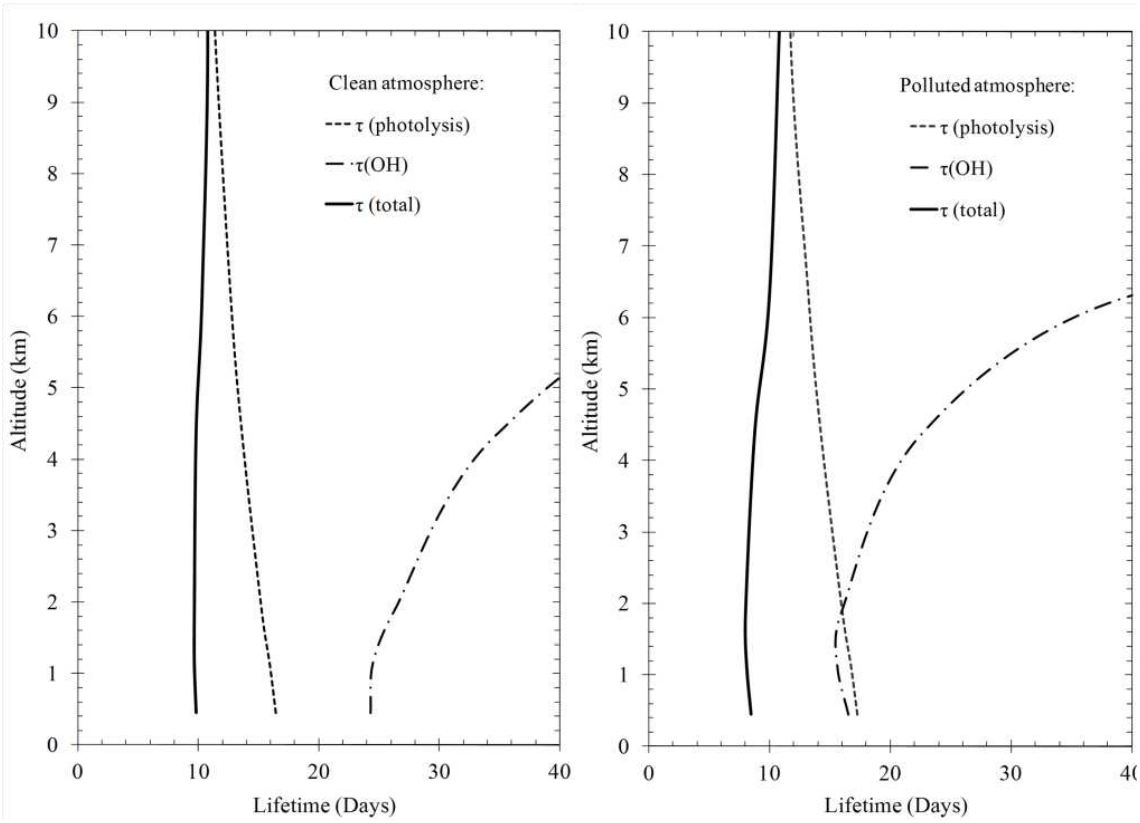


*Figure 5-5 : Temps de vie total de $CHBr_3$ $\tau_{total}$ (ligne noir en gras) dans tout le domaine de simulation influencé par la réaction avec OH (ligne en tiret-point) et par la photodissociation (ligne pointillée) pour une atmosphère propre (figure de gauche) et pour une atmosphère modérément polluée (figure de droite).*

Une réduction du temps de vie photochimique avec l'augmentation de l'altitude est observée, directement liée à l'augmentation du flux actinique solaire avec l'altitude. Au contraire, une augmentation du temps de vie $\tau_{OH}$ est observée avec l'altitude, liée directement à la diminution de la concentration de OH avec l'altitude (Figure 5-6). Ceci signifie que la contribution de la réaction avec OH au temps de vie totale décroît avec l'altitude pour devenir quasiment négligeable pour une altitude supérieure à 10 km. Par conséquent, le temps de vie total devient quasiment similaire au temps de vie dû à la photolyse. La même tendance est observée pour les deux scénarios (propre et pollué). Cependant, les valeurs des temps de vie divergent selon les scénarios. Les simulations montrent qu'une augmentation de la pollution du milieu induit une augmentation de la concentration en OH (Figure 5-6).

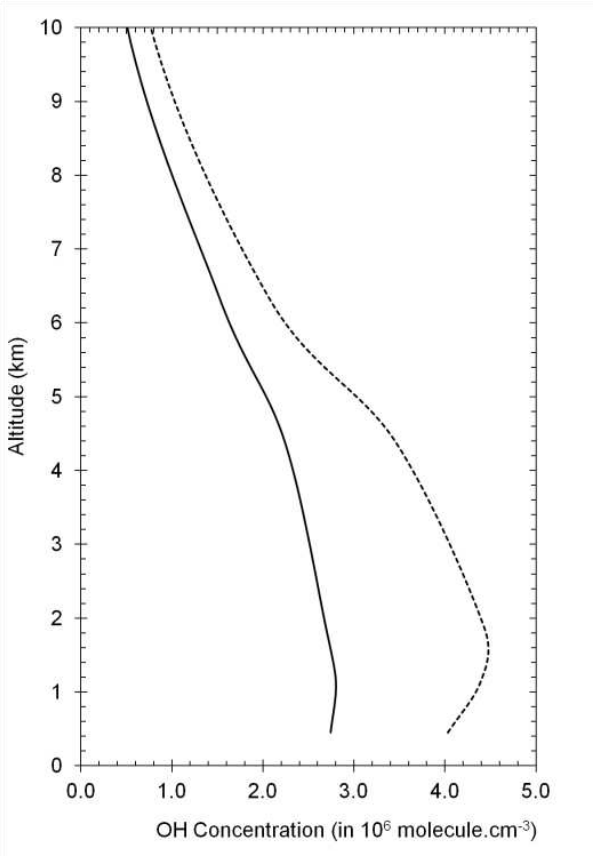


*Figure 5-6 : Profils verticaux d'OH en molécules.cm$^{-3}$ moyennés pour une simulation de 10 jours dans un milieu propre (ligne pleine) et dans un milieu pollué (ligne pointillées)*

Par conséquent, le temps de vie de $CHBr_3$ dû à la réaction avec OH est réduit dans un milieu plus pollué pour les basses couches de l'atmosphère (Figure 5-5). Par exemple, le temps de vie $\tau_{OH}$ à 5 km d'altitude décroît de 45,2 jours dans une atmosphère propre à 31,8 jours dans une atmosphère modérément polluée ayant pour conséquence une réduction du temps de vie totale de 10,1 à 9,4 jours. Ces temps de vie sont bien inférieurs au temps de vie de $CHBr_3$ de 26 jours, donné par Ko et Poulet (WMO 2003) à 5 km d'altitude. Ceci est dû à la concentration plus élevée du radical OH ($3{,}6\times10^6$ molecules.cm$^{-3}$, comparée à $1\times10^6$ molecules.cm$^{-3}$ dans Ko et Poulet, WMO 2003) et au plus fort flux solaire (proche du

maximum annuel en novembre à une latitude équatoriale : 12,4°S) utilisés dans nos simulations.

La Figure 5-7 montre les profils verticaux du rapport de mélange de l'atome Br contenu dans le bromoforme, dans la somme des produits organiques, dans HBr et dans la somme des produits inorganiques sauf HBr pour 4 dates différentes (17 novembre 2005 c'est-à-dire 1 jour après le début de la simulation, puis les 20, 23 et 26 novembre 2005) pour l'initialisation en bromoforme de la Figure 5-3A (1,6 pptv). Pour le reste de l'étude, la plupart des résultats sont exprimés en rapport de mélange de brome contenu dans une espèce qui sera, pour plus de facilité, exprimé sous la forme "Br contenu dans ...".

La Figure 5-7 du haut montre que le brome contenu dans $CHBr_3$ décroît avec le temps, et cela de manière plus efficace dans une atmosphère moyennement polluée (dû à l'augmentation de la concentration d'OH). Par la dégradation de $CHBr_3$, le brome contenu dans les produits organiques ($CBr_3O_2$, $CHBr_2O_2$, $CBr_2O$, CHBrO, $CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CBr_3O_2NO_2$, $CHBr_2O_2NO_2$, $CBr_3OH$ or $CHBr_2OH$) augmente avec le temps au début de la simulation, puis commence à décroître vers la fin de la simulation (entre le 23 et le 26 novembre). Dans un milieu pollué, la production et la dégradation des produits organiques est plus rapide. Pour finir, la dégradation des produits organiques entraîne la production de produits inorganiques (HBr, BrO, $BrONO_2$, HOBr et Br). La production de HBr est plus efficace dans un milieu non pollué, en particulier à la fin de la simulation. Au contraire, les autres produits inorganiques sont produits en plus grande quantité en milieu pollué avec un maximum de production à 1,5 km. HBr est le produit final de la dégradation des PGs. Il est formé par les réactions entre le brome et $HO_2$ ou HCHO. Le temps pour atteindre l'état final de dégradation dépend étroitement de la formation des réservoirs de brome inorganique HOBr et $BrONO_2$. Dans une atmosphère propre, la production de HOBr est plus importante, comparée à la production de $BrONO_2$. Au contraire, dans un milieu pollué, le réservoir de brome est principalement composé de $BrONO_2$ car la réaction entre BrO et $NO_2$ est plus efficace que la réaction entre BrO et $HO_2$ (formation de HOBr). Or, le temps de vie de $BrONO_2$ est plus grand que celui de HOBr : 1,5 h comparé à 15 min. Par conséquence, HBr est plus rapidement produit dans une atmosphère propre, comparée à une atmosphère polluée. L'allure du profil avec l'altitude des inorganiques (sauf HBr) est directement liée à l'allure du profil d'OH. En effet la concentration d'OH est directement liée à $O_3$ et $HNO_3$ qui subissent un dépôt sec au niveau de la surface, et donc une décroissance de leur concentration au niveau des basses couches. Toutes ses conclusions sont similaires pour la deuxième initialisation de $CHBr_3$ (Figure 5-3B). L'altitude de 1 km a été choisie pour les interprétations qui suivent correspondant au maximum de concentration observée pour les PGs organiques et inorganiques.

La dégradation de $CHBr_3$ produit des espèces organiques et inorganiques plus ou moins solubles. Les constantes de Henry déterminées précédemment (section 2.1.2) pour chaque produit organique intermédiaire sont prises en compte dans l'interprétation des résultats qui suivent

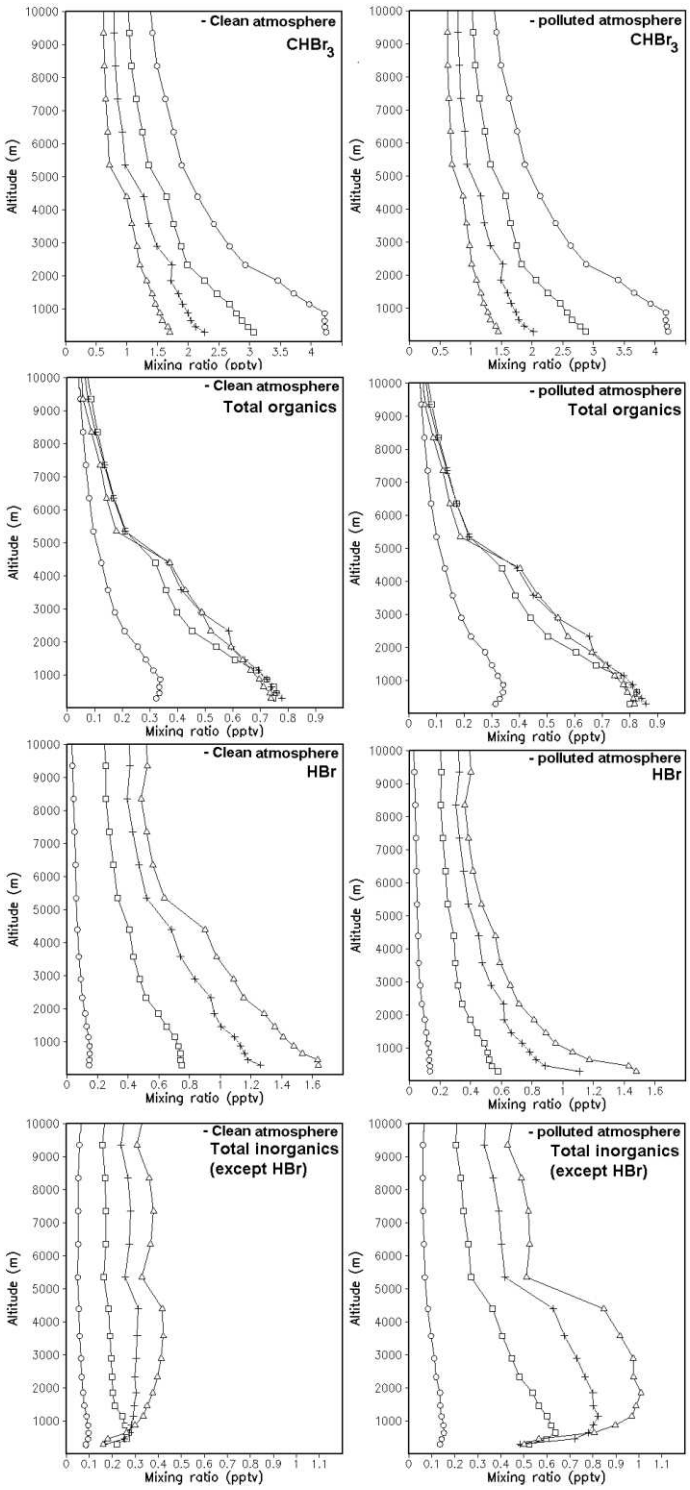


*Figure 5-7 : Profils verticaux du rapport de mélange (en pptv) du brome contenu dans $CHBr_3$ (en haut), dans la somme des produits organiques (milieu en haut), dans HBr (milieu en bas) et dans la somme des produits inorganiques excepté HBr (en bas), le 17/11 (cercle), 20/11 (carré), 23/11 (croix) et le 26/11 (triangle) pour une atmosphère propre (figures de gauche) et une atmosphère polluée (figures de droite) pour l'initialisation en bromoforme de 1,6 pptv (Figure 5-3A).*

. L'évolution temporelle de chaque espèce ainsi que sa solubilité sont analysées pour conclure sur les effets de la pollution sur la dégradation de $CHBr_3$. Pour ce faire, la quantité maximale de brome pouvant atteindre la TTL en cas de convection profonde est calculée et correspond à la somme de la concentration de toutes les espèces peu solubles, c'est-à dire ayant leur constante de Henry inférieure à $10^4$ mol.L$^{-1}$.atm$^{-1}$ (les PGs inorganiques Br, BrO, HOBr, et les PGs organiques $CBr_2O$, CHBrO ; et pour le dibromométhane, $CH_2BrOH$ and $CH_2BrO_2H$). Cependant, bien que soluble, $BrONO_2$ sera pris en compte dans ce calcul. En effet, $BrONO_2$ subit une hydrolyse au sein de nuages et des gouttelettes de pluie, amenant à la libération de HOBr (Yang et al., 2005) :

$$BrONO_2 + H_2O_{(aq)} \rightarrow HOBr + HNO_3 \qquad (5\text{-}64)$$

D'après les critères établis dans la section 2.1.2, HOBr est considéré comme peu soluble. D'autre part, HBr n'est pas pris en compte dans les espèces les moins solubles même si sa constante de Henry répond à nos critères. En effet comme mentionné dans la section 2.1.2, HBr possède une constante d'acidité très forte amenant à une constante de Henry effective très grande (Yang et al., 2005).

La Figure 5-8 montre la somme du brome contenu dans les espèces les plus solubles ($CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CBr_3OH$, $CHBr_2OH$, HBr) et les moins solubles (BrO, $BrONO_2$, Br, HOBr, $CBr_2O$, CHBrO, $CBr_3O_2NO_2$ et $CHBr_2O_2NO_2$) pour les deux scénarios à 1 km d'altitude. Les figures A correspondent à l'initialisation en bromoforme de la Figure 5-3A et les figures B celle de la Figure 5-3B.

Au début de la simulation, les espèces les plus solubles et les moins solubles ont des concentrations comparables pour une dégradation dans un milieu propre (figures du haut). Après 3 jours de simulation, la concentration des espèces les plus solubles devient plus importante et continue d'augmenter pour le reste de la simulation. Au contraire, dans un milieu plus pollué, les espèces les moins solubles dominent tout le long de la simulation. La concentration des espèces les moins solubles augmente puis devient quasiment stable après quelques jours de simulation pour les 2 scenarios. Comme explicité dans les paragraphes précédents, un milieu pollué entraîne la formation plus importante de $BrONO_2$, comparé à HOBr (formation des espèces inorganiques bromées dans le schéma complet de l'Annexe A). $BrONO_2$ possède un temps de vie plus long, comparé à HOBr. Par conséquent, dans un milieu pollué, la production de HBr est plus faible. HBr étant un composé très soluble, la production d'espèces plus solubles est moins importante dans un milieu pollué.

On remarque une proportionnalité (facteur 10) entre les résultats de la Figure 5-8A et de la Figure 5-8B correspondant aux deux initialisations en $CHBr_3$ de la Figure 5-3A (~24 pptv) et de la Figure 5-3B (~1,6 pptv). Toutes les réactions en phase gazeuse de la dégradation de $CHBr_3$ amènent à la production de PGs linéairement proportionnelle selon l'initialisation.

On remarque une stabilisation du vmr de Br à partir de 5 jours après le début de la simulation. Ainsi, les résultats qui suivent seront ceux à 10 jours, c'est-à-dire pour la fin de la simulation. Ce temps correspond au temps de vie de $CHBr_3$, nos conclusions à dix jours seront donc aussi valables pour des temps plus importants.

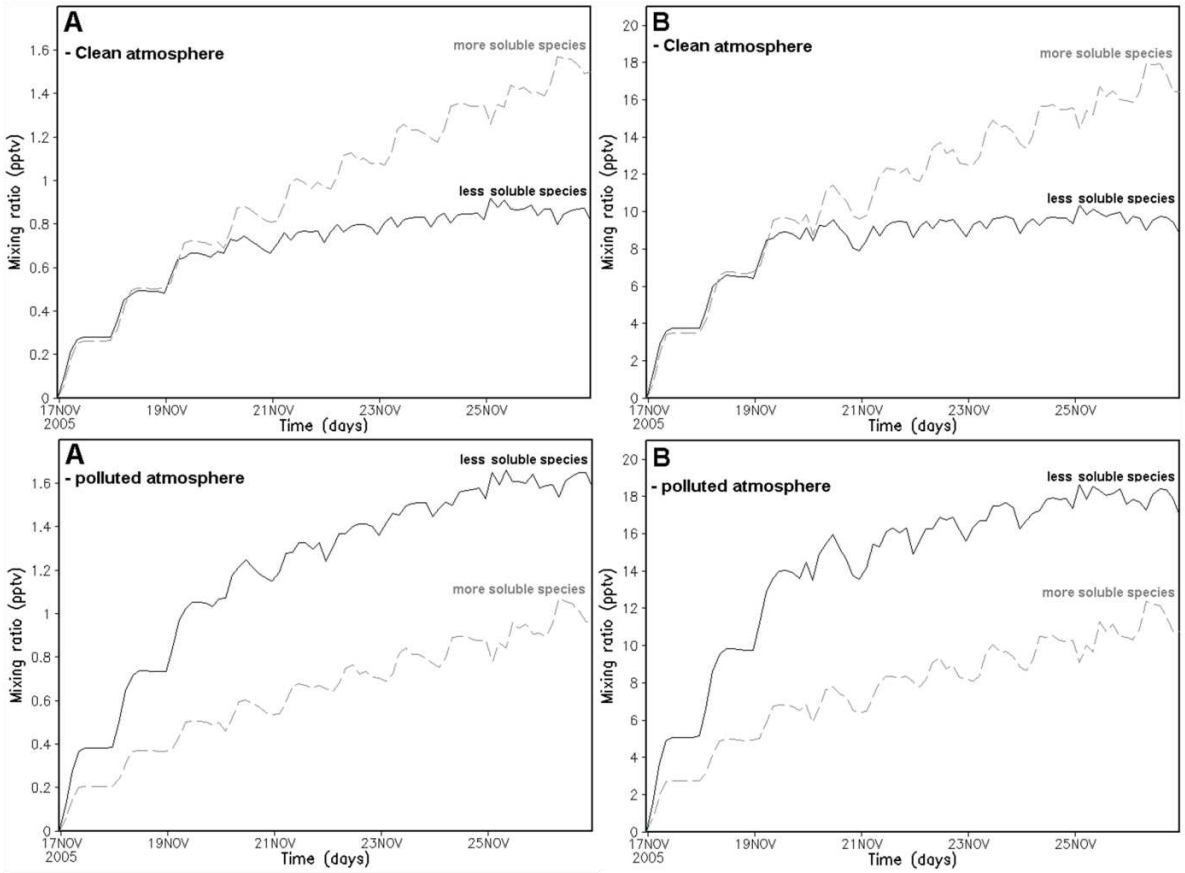


*Figure 5-8 : Rapport de mélange volumique (pptv) en atome de brome contenu dans les espèces les plus solubles ($CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CBr_3OH$, $CHBr_2OH$, HBr) et les moins solubles (BrO, $BrONO_2$, Br, HOBr, $CBr_2O$, CHBrO, $CBr_3O_2NO_2$ et $CHBr_2O_2NO_2$) en fonction du temps à 1 km d'altitude pour la simulation de référence dans une atmosphère propre (figures du haut) et une atmosphère polluée (figures du bas) pour l'initialisation en $CHBr_3$ de la Figure 5-3A (Figures A) et de la Figure 5-3B (figures B).*

Le Tableau 5-10 montre la répartition relative du brome à la fin de la simulation à 1 km pour les différentes espèces bromées. Environ 48 % (45,3 et 49,9 %) du brome total est sous forme inorganique pour les deux scénarios (amosphères propre et polluée) pour la simulation de référence. Comme décrit précédemment, en milieu propre les produits inorganiques sont principalement composés de HBr (36% sur 45,3%), qui est fortement lessivé par les précipitations.

Dans une atmosphère polluée, la contribution des autres espèces inorganiques que HBr (HOBr, Br, $BrONO_2$, BrO représentent 26,4% sur 49,9%) est similaire à celle de HBr (23,5%). Les espèces inorganiques sont principalement composées de $BrONO_2$.

Après 10 jours de simulation de référence pour les 2 scenarios (propres et pollués), environ 18 % (17,1% et 19,2%) du brome est organique. Cependant, une étude détaillée des espèces organiques montre une différence de répartition entre les espèces les plus solubles et les moins solubles selon le scénario. La production des espèces organiques les plus solubles ($CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CBr_3OH$ et $CHBr_2OH$) décroît de 3,9% à 2,6% en passant d'une atmosphère propre à une atmosphère polluée. En effet, les réactions croisées produisant ces espèces ($RO_2$ + $HO_2$ ou + $CH_3O_2$) sont plus importantes dans une atmosphère propre que dans une atmosphère polluée. Au contraire, la production des espèces organiques les moins

solubles (CHBrO, $CBr_2O$, $CBr_3O_2NO_2$ et $CHBr_2O_2NO_2$) augmentent de 13,2% à 16,6% du brome total avec la pollution. Parmi ces espèces, on notera les quantités négligeables de $CBr_3O_2NO_2$ et $CHBr_2O_2NO_2$ qui seront donc, par la suite, négligées. Ainsi, une atmosphère polluée entraine la formation plus importante d'espèces organiques et inorganiques peu solubles.

*Tableau 5-10: Répartition relative du brome à la fin de la simulation (10 jours) à 1 km d'altitude, contenu dans $CHBr_3$, dans les produits organiques et les produits inorganiques pour la simulation de référence, les simulations #2 et #3 pour une atmosphère propre, et pour la simulation de référence dans une atmosphère moyennement polluée.*

| | Atmosphère propre | | | Atmosphère polluée |
|---|---|---|---|---|
| | Simulation de référence | Simulation #2 | Simulation #3 | Simulation de référence |
| Gaz source | | | | |
| $CHBr_3$ | 37,5 % | 40,9 % | 40,9 % | 31 % |
| Produits Organiques | 17,1 % | 16,3 % | 12,9 % | 19,2 % |
| $CBr_2O$ | 11,8 % | 12,8 % | 9,6 % | 15,3 % |
| CHBrO | 1,4 % | 1,5 % | 1,9 % | 1,3 % |
| $CBr_3O_2H$ | 0,6 % | 1,0 % | 0,6 % | 0,4 % |
| $CHBr_2O_2H$ | 0,8 % | 1,0 % | 0,8 % | 0,3 % |
| $CBr_3OH$ | 2,3 % | / | / | 1,8 % |
| $CHBr_2OH$ | 0,2 % | / | / | 0,1 % |
| $CBr_3O_2$ | < 0,01 % | < 0,01 % | < 0,01 % | < 0,01 % |
| $CHBr_2O_2$ | < 0,01 % | < 0,01 % | < 0,01 % | < 0,01 % |
| $CBr_3O_2NO_2$ | < 0,01 % | / | / | < 0,01 % |
| $CHBr_2O_2NO_2$ | < 0,01 % | / | / | < 0,01 % |
| Produits inorganiques | 45,3 % | 42,9 % | 46,1 % | 49,9 % |
| HBr | 36 % | 33,5 % | 36,1 % | 23,5 % |
| BrO | 1,1 % | 1,0 % | 1,0 % | 1,6 % |
| HOBr | 3,0 % | 2,9 % | 3,1 % | 5,2 % |
| $BrONO_2$ | 5,1 % | 5,4 % | 5,8 % | 19,5 % |
| Br | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % | 0,1 % |
| **$Br_{max}$[a] (pptv)** | 22,5 % (0,9 – 9,3) (Figure 5-3A - Figure 5-3B) | 23,7 % (10,3) (Figure 5-3B) | 21,5 % (8,8) (Figure 5-3B) | 43 % (1,6 – 17,7) (Figure 5-3A - Figure 5-3B) |

[a]: *Br maximum (en %) pouvant atteindre la TTL*

- *Influence des réactions des radicaux peroxyles*

Le Tableau 5-8, présenté auparavant et à nouveau ci-dessous, résume les tests de sensibilités effectués avec le schéma de dégradation de $CHBr_3$. La simulation #1 testera

l'impact de la réaction entre $RO_2$ et $NO_2$. La simulation #2 testera l'impact de la réaction entre $RO_2$ et $CH_3O_2$. Enfin, la simulation #3 testera l'impact des changements de rapport de branchement dans la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$.

Tableau 5-8 *: Résumé des tests de sensibilité pour la dégradation du bromoforme.*

| Simulation | Scenario | Initialisation de $CHBr_3$ | $RO_2$+ $NO_2$ | $RO_2$+ $CH_3O_2$ | $RO_2 + HO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | (a) | (b) | (c) |
| Référence | CLEAN and MODERATE | Figure 5-3 A et B | incluse | incluse | 1 [1]<br>0,7 [2] | 0 [1]<br>0 [2] | /<br>0,3 [2] |
| #1 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | incluse | 1 [1]<br>0,7 [2] | 0 [1]<br>0 [2] | /<br>0,3 [2] |
| #2 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | non incluse | 1 [1]<br>0,7 [2] | 0 [1]<br>0 [2] | /<br>0,3 [2] |
| #3 | CLEAN | Figure 5-3B | non incluse | non incluse | 0,5 [1]<br>0,5 [2] | 0,5 [1]<br>0,5 [2] | /<br>0 [2] |

*(a), (b), (c): Rapports de branchement des chemins de la réaction $RO_2 + HO_2$ comme définie dans la Figure 5-2 : (a) $RO_2H + O_2$, (b) $CBr_2O$ ou $CHBrO + HOBr$ et (c) $CBr_2O + H_2O$*
*/: Chemin impossible. [1]: $RO_2 = CBr_3O_2$. [2]: $RO_2 = CHBr_2O_2$.*

- L'impact de la réaction $RO_2 + NO_2$ a été étudié dans la simulation #1. L'importance de ces réactions dépend du niveau de concentration en $NO_x$. Pour des niveaux élevés en $NO_x$, la réaction entre $RO_2$ et $NO_2$ peut entrer en compétition avec la réaction entre $RO_2$ et NO. De plus, bien que les espèces telles que $CH_3O_2NO_2$ soient instables, la substitution d'un hydrogène par un halogène entraîne un temps de vie de l'espèce plus long (Kirchner et al., 1998, Köppenkastrop et al., 1991). Ainsi les peroxynitrates méthylbromés peuvent être des réservoirs temporaires de brome. Cependant, dans les conditions de $NO_x$ testées (0,036 ppbv et 0,061 ppbv), les réactions entre $CHBr_2O_2$ ou $CBr_3O_2$ et $NO_2$ n'ont pas d'influence sur la dégradation du bromoforme. Une prochaine étape consisterait à tester cette réaction dans une atmosphère très polluée (niveau en NO supérieur à quelques ppbv). Par contre, ce test entraînerait l'introduction de la chimie des NMHC, jouant un rôle capital dans une atmosphère de type urbaine. D'après une étude de Poppe et al. (2001), les concentrations du radical OH, d'$O_3$ et des $NO_x$ dans la couche limite d'une atmosphère urbaine sont supérieures à celles trouvées dans la couche limite d'une atmosphère marine (Tableau 5-11).

*Tableau 5-11: Rapport de mélange à 1 km d'altitude en ppbv utilisé par le modèle pour le scenario CLEAN correspondant à une atmosphère en milieu océanique, comparé au rapport de mélange déduit de l'étude de Poppe et al. (2001) pour une atmosphère océanique et une atmosphère urbaine.*

| | Scenario (our study) | Scenario (Poppe et al., 2001) | |
|---|---|---|---|
| | CLEAN | MARINE[1] | URBAN[2] |
| $O_3$ | 26 | 32 | 50-200 |
| $NO_x$ | 0,036 | 0,04 | 5-10 |
| OH ($\times 10^{-4}$) | 2 | 3 | 2 - 8 |

*[1] Couche limite au dessus de l'Océan [2] Couche limite en milieu urbain*

Ainsi, on peut aisément émettre l'hypothèse que les réactions entre $RO_2$ et $NO_2$ auront plus d'importance et pourront constituer un réservoir de brome stable car peu soluble (constante de Henry des $RO_2NO_2 < 10^3$ mol $L^{-1}$ $atm^{-1}$). De plus, la concentration en radical OH étant plus importante dans une atmosphère urbaine, les conclusions trouvées dans la section 2.2.1.3 et 2.2.1.4 sur l'impact de la pollution sur la dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ seront applicables.

- La réaction entre $RO_2$ et $CH_3O_2$ est prise en considération dans la simulation de référence, et afin de tester son impact, a été supprimée dans la simulation #2. Comme l'indique le Tableau 5-10, la production de $CBr_3O_2H$ et $CHBr_2O_2H$ par la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$ est plus élevée lorsque la réaction entre $RO_2$ et $CH_3O_2$ n'est pas prise en compte (simulation #2). En effet, ces 2 réactions sont en compétition lorsque le niveau de $NO_x$ est faible. Les constantes de vitesse pour la réaction entre $CBr_3O_2$ et $CH_3O_2$ et entre $CBr_3O_2$ et $HO_2$ sont respectivement de $6{,}6\times10^{-12}$ et $5{,}1\times10^{-12}$ $cm^3$.$molécule^{-1}$.$s^{-1}$ à 298 K. Si on considère la concentration moyenne de $HO_2$ et de $CH_3O_2$ sur 10 jours, c'est-à-dire 10,9 pptv et 1,8 pptv, la réaction $RO_2 + CH_3O_2$ est 5 (pour $RO_2$=$CBr_3O_2$) à 30 fois (pour $RO_2$=$CHBr_2O_2$) plus lente que la réaction $RO_2 + HO_2$, et pourtant induit une diminution de la production des espèces issues de la réaction la plus rapide, $CBr_3O_2H$ et $CHBr_2O_2H$. Pour conclure, comme indiqué aux dernières lignes du Tableau 5-10, la réaction $CH_3O_2 + RO_2$ a pour effet de diminuer le brome pouvant atteindre la TTL de 23,7 % du brome total (simulation #2) à 22,5 % du brome total (simulation de référence), pour la dégradation de $CHBr_3$ dans une atmosphère propre. En effet, les espèces les plus solubles telles que $CBr_3OH$ et HBr sont produites en plus grande quantité dans la simulation de référence, alors que les espèces les moins solubles sont plus produites dans la simulation #2.

- Nous avons aussi étudié la différence entre le schéma chimique décrit dans les sections précédentes et celui proposé par Hossaini et al. (2010) dans la simulation #3. La seule différence entre la simulation #2 et #3 est le rapport de branchement de la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$ (Tableau 5-8). Dans la simulation #2, la réaction entre $CBr_3O_2$ et $HO_2$ produit exclusivement $CBr_3O_2H$ et la réaction entre $CHBr_2O_2$ et $HO_2$ produit à 70% $CHBr_2O_2H$ et à 30% $CBr_2O$. Dans la simulation #3, ($CBr_3O_2 + HO_2$) produit à 50% $CBr_3O_2H$ et à 50% $CBr_2O$ et ($CHBr_2O_2 + HO_2$) produit à 50% $CHBr_2O_2H$ et 50% CHBrO.

Le Tableau 5-10 montre que les modifications dans la simulation #3 réduisent la production de $CBr_2O$ (de 12,8% à 9,6%), $CBr_3O_2H$ (de 1% à 0,6%) et $CHBr_2O_2H$ (de 1% à 0,8%), mais augmentent la production de CHBrO (de 1,5% à 1,9%) comme produits organiques. En regardant plus précisément le schéma chimique (Figure 5-2), nous remarquons que pour la simulation #2, la réaction entre $CBr_3O_2$ et $HO_2$ produit à 100% $CBr_3O_2H$ qui se décompose en $CBr_2O$ et Br :

$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O_2H \rightarrow CBr_2O + Br \quad (100\%) \qquad (5\text{-}65)$$

La simulation #3 produit à 50% $CBr_3O_2H$ puis $CBr_2O$, et à 50% directement $CBr_2O$ :

$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_3O_2H \rightarrow CBr_2O + Br \quad (50\%) \qquad (5\text{-}65)$$
$$CBr_3O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O + Br \quad (50\%) \qquad (5\text{-}66)$$

Par conséquent, la production de $CBr_3O_2H$ décroît dans la simulation #3 à 0,6%. Similairement, dans la simulation #2, la réaction entre $CHBr_2O_2$ et $HO_2$ produit $CBr_2O$ et principalement $CHBr_2O_2H$ puis CHBrO :

$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O_2H \rightarrow CHBrO + Br \quad (70\%) \quad (5\text{-}67)$$
$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CBr_2O \quad (30\%) \quad (5\text{-}68)$$

La simulation #3 produit autant de $CHBr_2O_2H$ (puis CHBrO) que de CHBrO :

$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBr_2O_2H \rightarrow CHBrO + Br \quad (50\%) \quad (5\text{-}67)$$
$$CHBr_2O_2 + HO_2 \rightarrow CHBrO \quad (50\%) \quad (5\text{-}69)$$

Par conséquent, la production de $CHBr_2O_2H$ décroît dans la simulation #3 comparé à la simulation #2. De plus, la production de $CBr_2O$ diminue et la production de CHBrO augmente dans la simulation #3.

Pour les produits inorganiques, quelques changements sont observables entre les deux simulations : on observe une augmentation de la production des produits inorganiques de 42% à 46,1% en passant de la simulation #2 à #3.

Globalement, les changements dans les rapports de branchement de la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$ diminuent la quantité de brome pouvant atteindre la stratosphère de 23,7 % du brome total (10,3 pptv) (simulation #2) à 21,5 % (8,8 pptv) (simulation #3), principalement à cause de la plus grande production de HBr très soluble dans la simulation #3 et de la production plus importante de $CBr_2O$ peu soluble dans la simulation #2.

La différence entre la simulation de référence et la simulation #3 est la suppression de la réaction entre $CH_3O_2$ et $RO_2$ et les changements dans le rapport de branchement dans la réaction entre $RO_2$ et $HO_2$. Tous ces changements de la simulation #3 réduisent principalement la production des produits organiques (de 17,1% pour la simulation de référence à 12,9% pour la simulation #3) principalement sous la forme d'espèces peu solubles comme $CBr_2O$ et donc réduisent la quantité de brome pouvant atteindre la TTL de 22,5% (9,3 pptv, simulation de référence) à 21,5% (8,8 pptv) pour la simulation #3.

- Pour conclure, comme montré dans le Tableau 5-10 et détaillé ci-dessus, l'ensemble des résultats de ces simulations s'explique très logiquement, ce qui donne confiance en leur validité. Cependant, les changements dans les réactions croisées, même dans les conditions les plus favorables d'atmosphère propre, ont peu d'influence dans la distribution des produits organiques et inorganiques. Le rapport de mélange maximum du brome pouvant atteindre la stratosphère est environ de 22,5 % du brome total initial en atmosphère propre, et quasi double en atmosphère modérément polluée.

#### 2.2.1.4 Dégradation de $CH_2Br_2$

De même que pour $CHBr_3$, l'influence d'une augmentation de la concentration en $NO_x$ sur la dégradation de $CH_2Br_2$ a été testée dans la simulation de référence. Puis, un changement dans le rapport de branchement de la réaction entre $CH_2BrO_2$ et $HO_2$ a été testé dans la simulation #1, comme indiqué dans le Tableau 5-9 déjà présenté.

D'après Montzka et Reimann et al. (WMO 2011), $CH_2Br_2$ possède un temps de vie total plus long que celui de $CHBr_3$. Nos changements dans les conditions de pollution augmentent la concentration du radical OH, et donc diminuent le temps de vie de $CH_2Br_2$, de 72 jours dans une atmosphère propre à 53 jours dans une atmosphère polluée. De même qu'avec $CHBr_3$, le temps de vie simulé de $CH_2Br_2$ est donc différent de celui référencé par Ko et Poulet (2003) à 5 km de 120 jours.

*Tableau 5-9: Résumé des tests de sensibilité pour la dégradation du dibromométhane*

| n° | Scenario | $RO_2$+$NO_2$ | $RO_2$+$CH_3O_2$ | $RO_2$ + $HO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | (a) | (b) | (c) |
| Ref | CLEAN et MODERATE | incluse | incluse | 0,7[a] | 0 [a] | 0,3[a] |
| | | | | 0,2[b] | 0[b] | 0,8[b] |
| #1 | CLEAN | incluse | incluse | 0,7[a] | 0 [a] | 0,3[a] |
| | | | | 0,9[b] | 0[b] | 0,1[b] |

*(a), (b), (c): Rapport de branchement pour la réaction $RO_2$ + $HO_2$ comme définie dans la Figure 5-2 /: Chemin impossible. [a]: $RO_2$ = $CHBr_2O_2$. [b]: $RO_2$ = $CH_2BrO_2$*

La Figure 5-9 montre l'évolution (pendant 50 jours, du 17 novembre au 5 janvier) du profil vertical du brome contenu dans les différentes espèces. Le rapport de mélange du brome contenu dans $CH_2Br_2$ au cours du temps décroît. Le brome contenu dans les espèces organiques augmente pendant les 5 premiers jours de la simulation, puis diminue pour former des produits inorganiques.

HBr est formé très rapidement dans les premiers jours, puis commence à diminuer à partir du 20 décembre. La quantité des autres produits inorganiques augmente pour les premiers jours de la simulation, puis se stabilise ensuite au cours de la simulation. Le rapport de mélange de $CH_2Br_2$ décroît plus rapidement dans un milieu plus pollué qu'en atmosphère propre, comme vu sur les Figure 5-9 de droite et de gauche. La production des espèces organiques est plus efficace dans un milieu pollué, particulièrement en début de simulation. La production de HBr est aussi plus efficace en milieu pollué contrairement au cas de $CHBr_3$. HBr est le produit final de la dégradation de PGs. La différence de temps de vie de $CH_2Br_2$ selon les conditions de pollution (20 jours de différence) est plus grande que celle observé pour $CHBr_3$ (1 jour de différence), car $CH_2Br_2$ est principalement dégradé par réaction avec OH dont la concentration est variable selon les conditions de pollution.

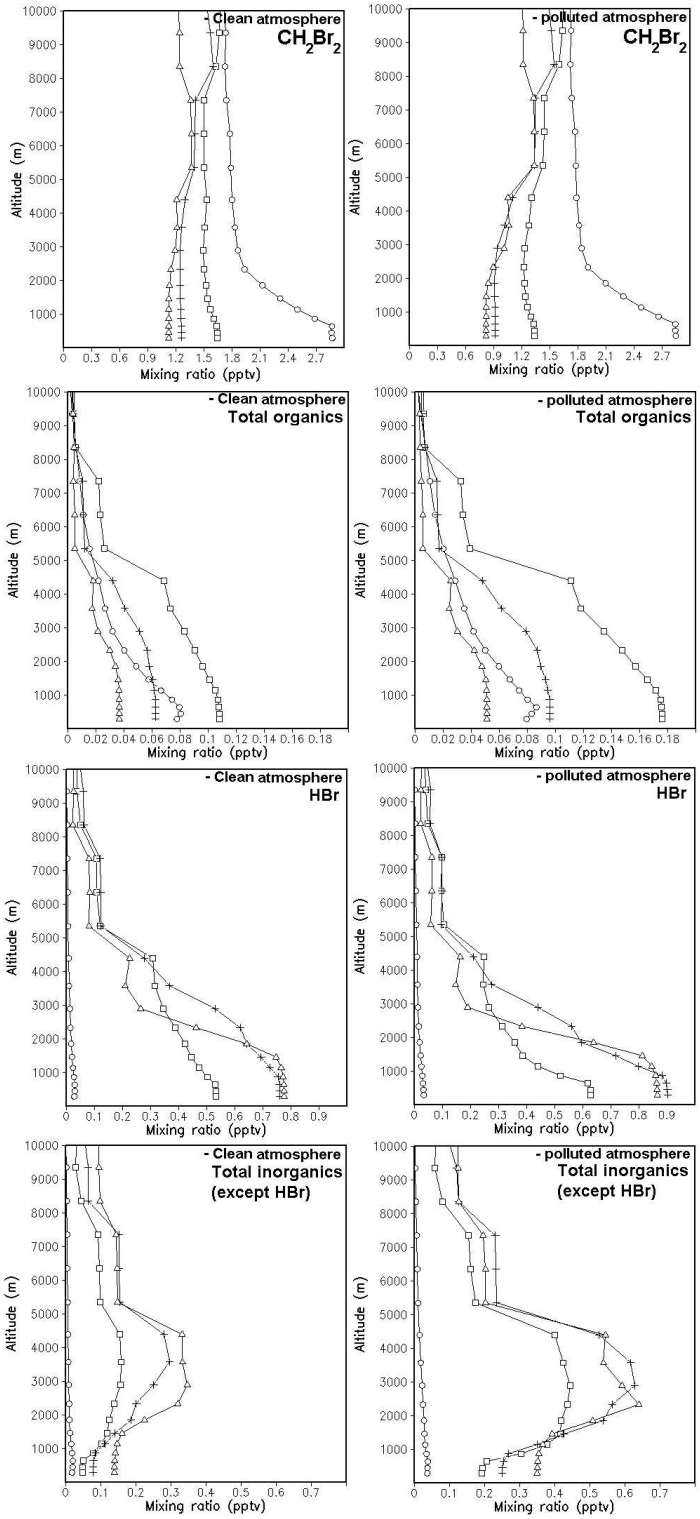


*Figure 5-9 : Profils verticaux du brome contenus dans $CH_2Br_2$ (en haut), dans la somme des produits organiques (milieu en haut), dans les produits inorganiques sauf HBr (milieu bas) et HBr (en bas), le 17/11 (cercles), le 3/12 (carrés), le 20/12 (les croix) et le 5/01 (triangle) pour une atmosphère propre (figures de gauche) et pour une atmosphère polluée (figures de droite).*

Comme pour $CHBr_3$, les résultats qui suivent concernent uniquement l'altitude de 1 km. La Figure 5-10 montre la somme des espèces les moins solubles ($CBr_2O$, CHBrO, $CH_2BrO_2H$, $CH_2BrOH$, HOBr, Br, BrO et $BrONO_2$) et la somme des produits les plus solubles ($CHBr_2O_2H$, $CHBr_2OH$ et HBr) pour les 2 scénarios (atmosphère propre et polluée) à 1 km.

Au tout début de la simulation, pour une atmosphère propre (Figure 5-10 de gauche), les espèces les plus solubles et les moins solubles possèdent des rapports de mélange équivalents. Après 3 jours de simulation, les espèces les plus solubles deviennent plus importantes et leurs vmr continuent d'augmenter pour le reste de la simulation, contrairement aux espèces les moins solubles, dont le rapport de mélange reste stable après 3 jours de simulation.

Au début de la simulation, dans une atmosphère polluée (Figure 5-10 de droite), le vmr des espèces les moins solubles est supérieur comparé aux espèces les plus solubles. Puis après 20 jours de simulation, les espèces les plus solubles dominent. L'augmentation de la pollution entraîne la formation plus importante des espèces les moins solubles.

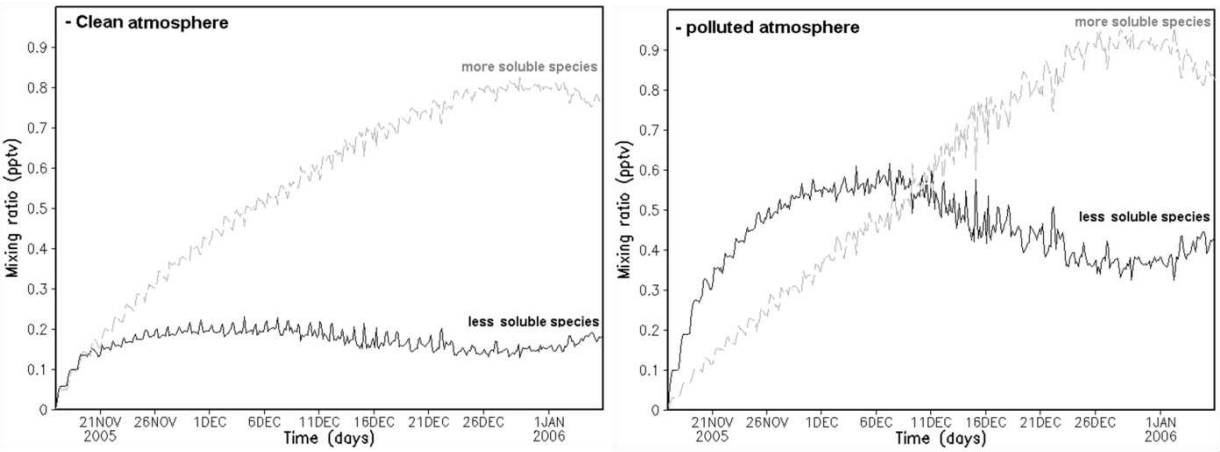


*Figure 5-10 : Brome contenu dans les espèces les plus solubles ($CHBr_2O_2H$, $CH_2BrO_2H$, $CHBr_2OH$, $CH_2BrOH$, HBr, en gris clair) et les moins solubles (BrO, $BrONO_2$, Br, HOBr, $CBr_2O$, CHBrO, $CHBr_2O_2NO_2$ and $CH_2BrO_2NO_2$, en noir) en fonction du temps à 1 km d'altitude pour la simulation de référence dans une atmosphère propre (figure de gauche) et une atmosphère polluée (figure de droite).*

Comme pour $CHBr_3$, le brome total maximum provenant de la dégradation de $CH_2Br_2$ pouvant atteindre la TTL est calculé à partir de la somme des rapports de mélange des espèces les moins solubles ($CBr_2O$, CHBrO, Br, BrO, $BrONO_2$ et HOBr). Ainsi entre 8,8% (0,19 pptv) pour une atmosphère propre, et 20,2 % (0,42 pptv) pour une atmosphère plus polluée, du brome total initial issu de la dégradation de $CH_2Br_2$ peuvent atteindre la TTL. Dans le cas de $CH_2Br_2$, les espèces les moins solubles sont principalement composées d'espèces inorganiques. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5-12.

*Tableau 5-12: Répartition relative du brome à la fin de la simulation (50 jours) à 1 km d'altitude, contenue dans $CH_2Br_2$, dans les espèces organiques et les espèces inorganiques pour la simulation de référence pour une atmosphère propre et pour une atmosphère moyennement polluée.*

| | Atmosphère propre | Atmosphère polluée |
|---|---|---|
| | Simulation de référence | |
| Gaz source | | |
| $CH_2Br_2$ | 54,4 % | 39,5 % |
| Produits organiques | | |
| $CBr_2O$ | 1,0 % | 1,0 % |
| CHBrO | 0,3 % | 0,3 % |
| $CHBr_2O_2H$ | 0,3 % | 0,2 % |
| $CHBr_2OH$ | 0,1 % | 0,1 % |
| Produits inorganiques | | |
| HBr | 36,3 % | 40,1 % |
| BrO | 1,5 % | 2,8 % |
| HOBr | 3,3 % | 8,6 % |
| $BrONO_2$ | 2,6 % | 7,4 % |
| Br | 0,1 % | 0,1 % |
| $\mathbf{Br_{max}}$[a] | 8,8 % | 20,2 % |
| **(pptv)** | (0,19) | (0,42) |

[a]*: Br maximum (en %) pouvant atteindre la TTL.*

Enfin, la modification dans le rapport de branchement de la réaction $CH_2BrO_2 + HO_2$ a été testée dans la simulation #1. Les résultats expérimentaux de Chen et al. (1995) ont été testés. Au lieu d'une formation quasiment exclusive de HCHO et $H_2O$, Chen et al (1995) observent la formation de $CH_2BrO_2H$ à 90 %. Ce changement dans le rapport de branchement n'a aucun impact sur la dégradation de $CH_2Br_2$. En effet, la photodissociation de $CH_2Br_2$ est négligeable devant la dégradation par OH.

#### 2.2.1.5 Réalisation d'un schéma simplifié de dégradation

Les tests de sensibilité réalisés dans les sections 2.2.1.3 pour $CHBr_3$ et 2.2.1.4 pour $CH_2Br_2$ nous ont permis de réaliser un schéma simplifié de dégradation. Pour la dégradation de $CHBr_3$, la réaction entre $RO_2$ et $NO_2$ est considérée comme négligeable pour les conditions de $NO_x$ utilisées. La réaction entre $CHBr_2O_2$ et $CH_3O_2$ peut être négligée car cette réaction produits des espèces contribuant à moins de 0,2% du brome total. Pour les réactions entre $RO_2$ et $HO_2$, seuls les chemins réactionnels (a) et (c) (Figure 5-2) avec les rapports de branchement de 100% pour la voie (a) entre $CBr_3O_2 + HO_2$ et le rapport de branchement de 70 % ($CHBr_2O_2H$) pour la voie (a) et 30 % ($CBr_2O$) pour la voie (c) de la réaction entre $CHBr_2O_2 + HO_2$ sont utilisés. Le schéma de dégradation simplifié de $CHBr_3$ est décrit dans la Figure 5-11.

Le schéma de dégradation de $CH_2Br_2$ peut aussi être simplifié. La photodissociation de $CH_2Br_2$ est négligée. La réaction de $CH_2Br_2$ avec OH aboutit au même produit ($CHBrO_2$) que la photodissociation de $CHBr_3$ et aura donc les mêmes simplifications (Figure 5-11).

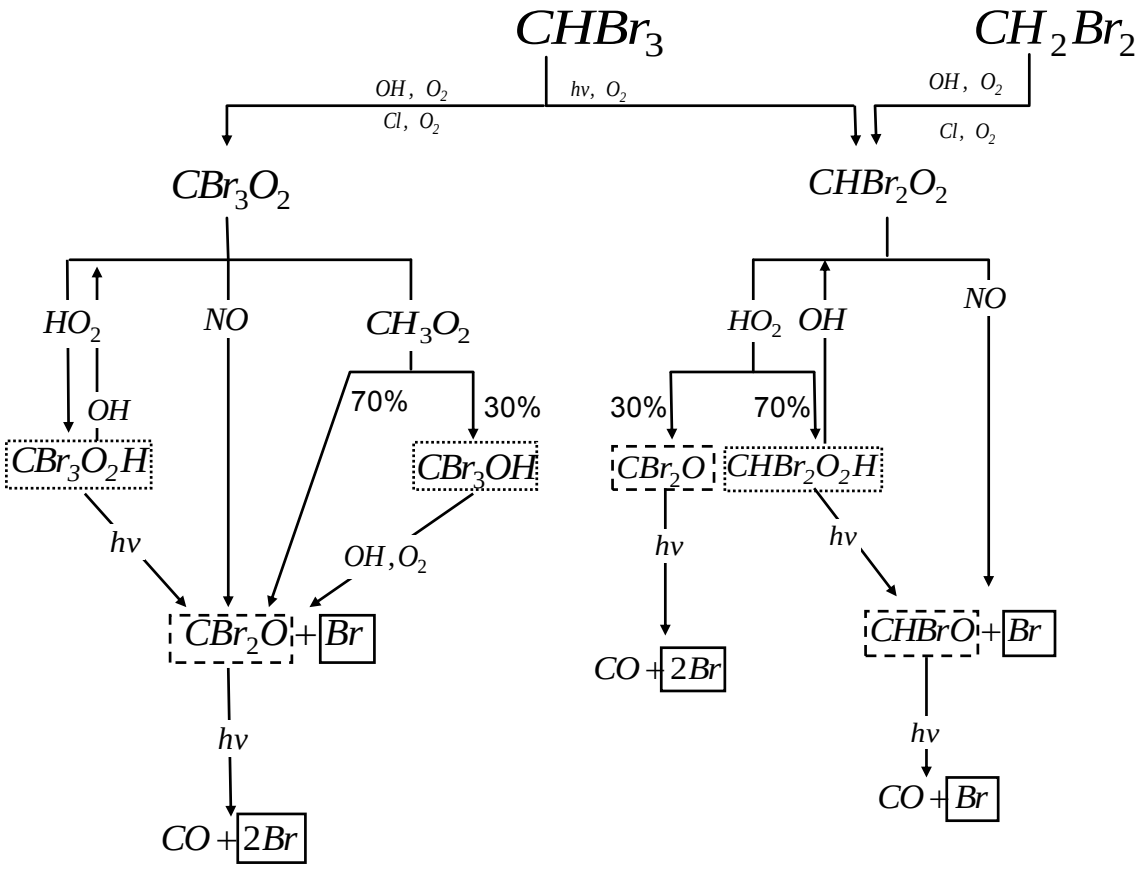


*Figure 5-11 : Schéma simplifié de dégradation du bromoforme et du dibromométhane. Les intermédiaires stables sont en pointillés avec les produits les moins solubles entourés par des tirets et les plus solubles entourés par des points. Les produits inorganiques sont entourés en noir.*

Cependant, les tests de sensibilité sur les réactions croisées montrent des faibles impacts. Pour conclure, un dernier test est effectué sur la dégradation de $CHBr_3$ négligeant totalement la formation des PGs organiques. Le schéma de $CHBr_3$ est simplifié par la formation de 3 atomes de brome. Cette simplification a déjà été utilisé dans les modèle de type CTM global (Kerkweg et al., 2008, avec ECHAM5/MESSy ; Hossaini et al., 2012, avec TOMCAT/SLIMCAT) :

$$CHBr_3 + OH \rightarrow 3Br \qquad (5\text{-}70)$$

avec une constante cinétique égale à $1{,}35\times10^{-12}\times\exp(-600/T)$ (Sander et al., 2011) et pour la photodissociation :

$$CHBr_3 + h\nu \rightarrow 3Br \qquad (5\text{-}71)$$

La Figure 5-12 montre la quantité de brome capable d'atteindre la TTL en cas de convection pour les deux types de schéma pour la dégradation de $CHBr_3$ et pour les deux scenarios de pollution.

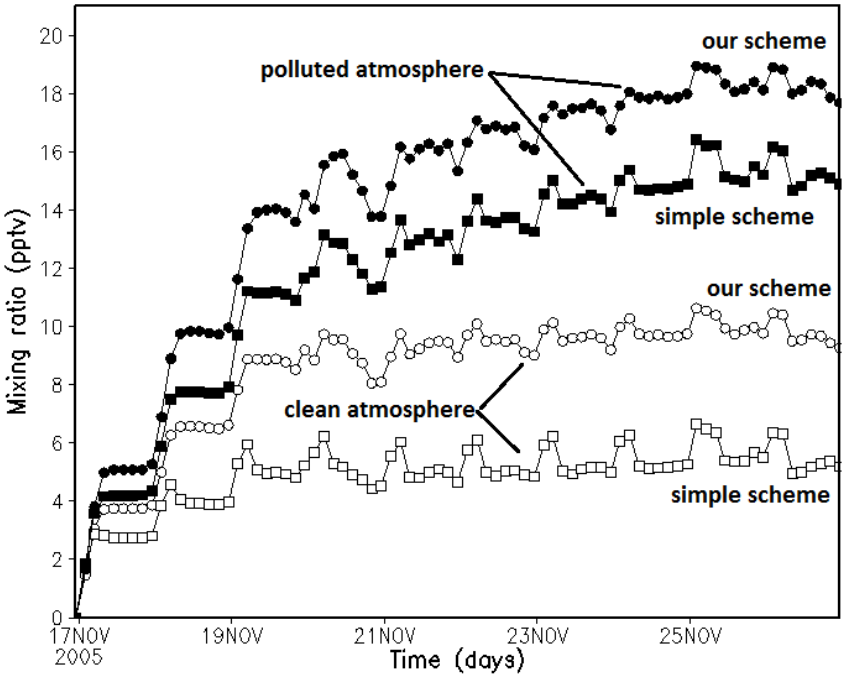


*Figure 5-12 : Rapport de mélange du brome pouvant atteindre la TTL à la fin de la simulation de 10 jours pour le schéma prenant en compte la production d'espèces organiques ('our scheme', en cercles) et avec le schéma simplifié ('simple scheme' : $CHBr_3 \rightarrow 3Br$, en carrés) pour les deux scenarios (atmosphère propre (en noir) et atmosphère polluée (en blanc).*

La simplification du schéma de dégradation de $CHBr_3$ en négligeant la formation des produits organiques amène à une sous-estimation du brome maximum pouvant atteindre la TTL de 17 % à 44% selon les conditions de pollution, comme l'indique la Figure 5-12 dans laquelle les vmr(Br) varient respectivement de ~18 à ~15 pptv en milieu pollué et de ~9 à ~5 pptv en milieu propre.

Le même test a été effectué pour la dégradation de $CH_2Br_2$ uniquement avec la réaction de dégradation avec OH (constante égal à $2\times10^{-12}\times\exp(-840/T)$ (Sander et al., 2011) :

$$CH_2Br_2 + OH \rightarrow 2Br \qquad (5\text{-}72)$$

Selon ce nouveau test, la production des produits organiques peut être négligée, donnant des résultats provenant du schéma complet et du schéma simplifié similaires. Le schéma de dégradation de $CH_2Br_2$ pourra donc être réduit à la réaction simplifiée (5-72).

En conclusion, la dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ dans une atmosphère stable et sèche a été réalisée pour deux conditions de pollution. Aucun transport n'a été considéré au cours de ces simulations. La somme des espèces les plus solubles a été établie et considérée comme la quantité de brome maximale capable d'atteindre la TTL en cas de transport vertical. En cas d'augmentation de la pollution du milieu d'un facteur 2 pour les $NO_x$ et 3 pour $HNO_3$, où se dégradent les VSLS, la quantité de brome capable d'atteindre la TTL est multipliée par 2.

Nous allons maintenant, étudier la dégradation de $CHBr_3$ au cours d'un transport réel par convection au sein d'un nuage. Le transport vertical des espèces et la chimie hétérogène

seront maintenant pris en compte. La dégradation de $CHBr_3$ se fera dans une atmosphère propre, similaire à celle utilisée dans l'étude précédente.

## 2.3 Chimie et transport du bromoforme à l'échelle d'un nuage

Plusieurs études récentes montrent le rôle important de la convection profonde sur l'injection des halogènes dans l'UTLS (Gettelman et al., 2009 ; Brioude et al., 2010 ; Hossaini et al., 2010 ; Pisso et al., 2010 ; Aschmann et al., 2011). Des modèles 3D globaux ou des modèles Lagrangien sont généralement utilisés avec des paramètres de convection possédant de grosses incertitudes pour le transport des espèces par convection (Zhang et al., 2008; Arteta et al., 2009; Hoyle et al., 2011). De plus, les réactions entre les gaz traces de l'atmosphère et les hydrométéores (glace et gouttelettes d'eau dans l'atmosphère) sont souvent représentées de manière simplifiée. Par exemple, Hossaini et al. (2010) supposent que toutes les espèces bromées inorganiques $Br_y$ sont lessivées avec un temps de vie unique. Aschmann et al. (2011) améliorent le modèle en prenant en compte l'activation du brome par chimie hétérogène sur les aérosols de type NAT (acide nitrique trihydraté) et les particules de glace. Une étude détaillée à plus fine échelle permet d'améliorer la chimie hétérogène des VSLS et de paramétrer plus correctement les processus de convection. L'objectif de la section qui suit est l'étude à l'échelle locale de l'impact d'un nuage convectif sur la chimie de $CHBr_3$ et de ses PGs organiques et inorganiques. L'étude complète à laquelle j'ai collaboré en réalisant et interprétant certaines simulations est incluse dans la publication de Marécal et al. (2012).

### 2.3.1 Description du modèle

#### 2.3.1.1 Paramètres et météorologie du modèle

Le modèle utilisé est le modèle 3D régional CCATT-BRAMS couplé à un modèle de chimie (Chapitre 2). Pour cette étude, les paramètres choisis permettent l'utilisation d'un modèle de type "cloud-resolving model". Un domaine de 100 km par 100 km horizontalement avec une résolution de 1 km avec 48 niveaux verticaux s'étendant de la surface à 24,5 km est utilisé. Les niveaux verticaux sont espacés de 200 m dans la couche limite, de 500 m dans la troposphère libre et la TTL et de 1 km dans la basse stratosphère. Dans l'étude précédente, la même étendue verticale était utilisée (du sol à 24.5 km) mais sur 33 niveaux verticaux et sur un domaine de 200 km par 200 km. Comme pour l'étude précédente (section 2.2), l'initialisation est supposée uniforme et s'effectue au début de la simulation par le radiosondage au-dessus de Darwin du 16 novembre 2005 à 23:00 TU. Deux types de simulation ont été effectuées pendant une durée de 10 jours chacune. La première s'appelle BG pour Background et correspond à des conditions stables pendant toute la simulation. Comme pour l'étude précédente, aucun nuage ne se formera au cours de cette simulation. Dans la deuxième simulation, appelé PERT pour perturbation, un phénomène de convection profonde est créé par l'ajout de perturbations de l'humidité et des températures au centre du domaine sur un diamètre de 30 km. La perturbation est appliquée dans les 2 premiers km de l'atmosphère après 5 jours et 6h de la simulation BG ($t_0$). Il s'agit du développement de la convection pendant l'après-midi, comme dans le cas des régions équatoriales. Les processus microphysiques (paramètres d'après Walko et al., 1995) prennent en compte 7 types

d'hydrométéores : nuage, pluie, glace pure, neige, agrégats, graupel (neige roulée ou grêle molle) et grêle. Le modèle radiatif CARMA (Community Aerosol and Radiation Model for Atmosphere. Toon et al., 1989) est utilisé pour le schéma radiatif prenant en compte les effets des hydrométéores et des aérosols.

#### 2.3.1.2 Modèle chimique

Le modèle chimique couplé au CATT-BRAMS inclut la chimie gazeuse, la photolyse, l'hydrolyse de $BrONO_2$, la chimie aqueuse des espèces bromées et le dépôt sec. Comme précédemment dans l'étude de la section 2.2, la chimie gazeuse est la chimie précédemment utilisée par Barth et al. (2007). Cette étude ayant été menée en parallèle de celle de la section 2.2, la chimie de $CHBr_3$ utilisée est décrite par Hossaini et al. (2010). La chimie de $Cl_y$ et NMHC n'est pas incluse. Cependant $Cl_y$ a un impact sur la chimie du brome en phase gazeuse et aqueuse. Son impact sur la chimie aqueuse sera testé dans la section 2.3.2.2. Comme précédemment, les constantes de photodissociation sont calculées par le modèle Fast-TUV (Tie et al., 2003) et les sections efficaces d'absorption sont extraites du JPL (Sander et al., 2006) et de l'IUPAC (Atkinson et al., 2007).

Le modèle inclut l'hydrolyse de $BrONO_2$ dans les gouttelettes d'eau amenant à la formation de HOBr et $HNO_3$. La dissolution des espèces solubles est prise en compte. L'évolution au cours du temps des vmr des espèces aqueuses et gazeuses est calculée à chaque pas de temps par des équations cinétiques contrôlées par les constantes de Henry et les coefficients d'accommodation (section 2.1.2) (Barth et al, 2007). Les réactions dans les gouttelettes de nuages et de pluie de HOBr et $Br_2$ sont prises en compte :

$$HOBr_{(aq)} + Br^- + H^+ \rightarrow Br_{2(aq)} + H_2O \qquad (5\text{-}73)$$

$$Br_{2(aq)} + H_2O \rightarrow HOBr_{(aq)} + Br^- + H^+ \qquad (5\text{-}74)$$

Cependant, ces réactions ont principalement été étudiées dans les aérosols sulfatés et non dans les hydrométéores liquides. Ainsi la réaction (5-74) est souvent négligée car $Br_2$ est une espèce peu soluble et est donc directement libérée en phase gazeuse avant réaction. La libération se fait d'autant plus facilement que l'aérosol est petit et donc le temps de résidence de $Br_2$ est faible. Le temps de résidence de $Br_2$ dans les gouttelettes de nuages est inférieur (~ $3\times10^{-4}$ s) au temps de la réaction (5-74) ($9\times10^{-3}$ s) amenant à une libération de $Br_2$ dans la phase gazeuse. Au contraire, le temps de résidence de $Br_2$ dans les gouttelettes de pluie (~ 0,1 s) est plus grand, entraînant une libération de $Br_2$ en phase gazeuse négligeable.

Notons enfin que le dépôt sec de HBr, HOBr et des espèces bromés solubles est pris en compte.

L'initialisation chimique s'effectue au début de la simulation et est uniforme horizontalement. Comme précédemment, les profils verticaux provenant du modèle MOCAGE (Josse et al., 2004 ; Bousserez et al., 2007) sont utilisés pour l'initialisation amenant à des conditions d'atmosphère propre (section 2.2.1.1). Afin de visualiser plus correctement les résultats pour les espèces bromées, des conditions extrêmes de concentration de $CHBr_3$ (40 pptv) observé en couche limite par Yokouchi et al. (2003) sont utilisées (Figure 5-13). L'initialisation en brome s'effectue uniquement en début de simulation. Le dépôt sec sera la seule perte en brome pour la simulation BG.

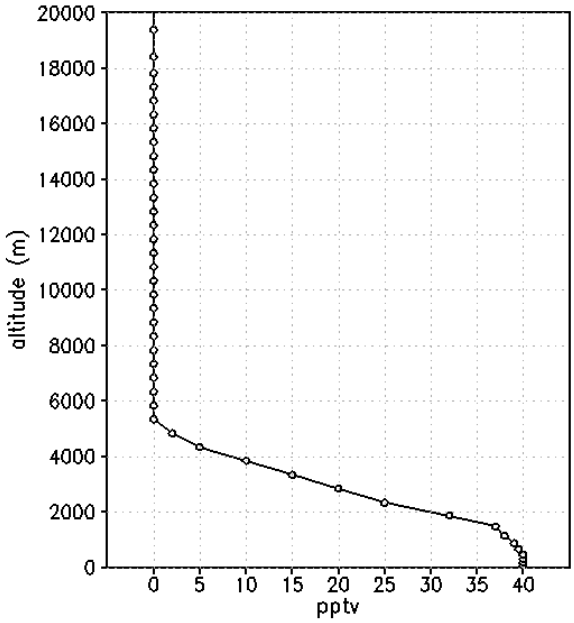


*Figure 5-13 : Profil de $CHBr_3$ utilisé pour l'initialisation des simulations. Le profil est considéré homogène horizontalement sur tout le domaine (Marécal et al., 2012).*

### 2.3.2 Résultats

#### 2.3.2.1 PERT simulation

Regardons tout d'abord l'évolution de $CHBr_3$ dans la simulation PERT, c'est à dire avec transport par convection. $CHBr_3$ est transporté rapidement dans les hautes couches (13 – 16 km), comme l'illustre la Figure 5-14, 30 min après l'introduction de la perturbation ($t_0$ + 30 min) correspondant au maximum de formation de la convection (Marécal et al., 2012).

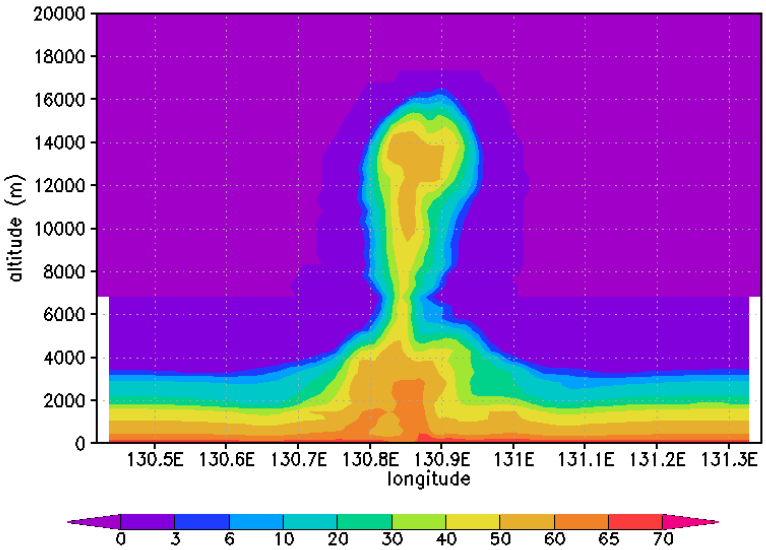


*Figure 5-14 : Rapport de mélange de Br contenu dans $CHBr_3$ à 12,4°S à $t_0$+30 min pour la simulation PERT (Marécal et al., 2012).*

Un maximum de ~55 pptv du vmr en brome dans $CHBr_3$ est observé à 13,5 km d'altitude. Si on compare au rapport de mélange dans les basses couches, 65 – 70 pptv, et au brome initialement introduit, 120 pptv, ~45% du brome initial est transporté dans la TTL sous forme de $CHBr_3$. De plus $CHBr_3$ est peu soluble et est donc peu lessivé par le nuage.

La distribution des espèces PGs bromées dépend de la cinétique de solubilisation décrite dans la section 2.1.2. La distribution du brome pour deux espèces organiques bromées $CHBr_2O_2H$ et $CBr_2O$ est présentée dans la Figure 5-15.

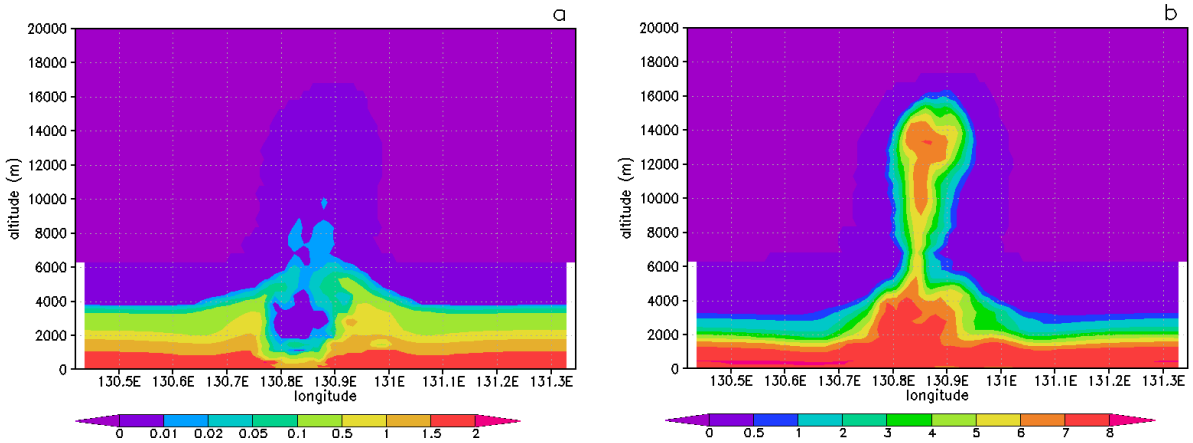


*Figure 5-15 : Rapport de mélange de Br contenu dans $CHBr_2O_2H$ (a) et $CBr_2O$ (b) à 12,4°S à $t_0$+30 min pour la simulation PERT (Marécal et al., 2012).*

Le vmr du Br provenant de $CHBr_2O_2H$ est négligeable dans la TTL car cette espèce est largement lessivée. Parmi les espèces organiques, le vmr en brome provenant de $CBr_2O$ est le plus élevé, atteignant un maximum de 7 pptv pour $t_0$ + 30 min (c'est-à-dire 5,8% du brome initial) à une altitude de 13,5 km. Dans l'étude précédente sans transport par convection (section 2.2, simulation #3), 9,6% du brome initial potentiellement transporté dans la TTL provient de $CBr_2O$. Ainsi, l'introduction d'un nuage engendre le lessivage d'une partie de $CBr_2O$ ou appauvrit sa formation.

L'analyse des espèces inorganiques est plus complexe. En effet, en plus des réactions en phase gazeuse, certaines subissent une hydrolyse et des réactions en phase aqueuse. Après la formation du nuage et de la pluie, la concentration de $BrONO_2$ diminue sévèrement, due à son hydrolyse et entraîne donc la formation de HOBr. Simultanément, la majorité de HBr est lessivé par les gouttelettes de pluie.

La Figure 5-16 montre le rapport de mélange de HBr au maximum de formation de la convection ($t_0$ + 30 min). Une très petite quantité de Br venant de HBr est observable dans la TTL (moins de 0,1 pptv). HBr est un acide fort et par conséquent, dans les gouttelettes d'eau, forme instantanément $H^+$ et $Br^-$. Ces deux espèces vont réagir avec HOBr pour former $Br_2$ (réaction 5-73 : $HOBr_{(aq)}+Br^-+H^+ \rightarrow Br_{2(aq)}+H_2O$). Si la réaction entre HBr et HOBr se produit dans les gouttelettes de nuages, cela entraînera la libération de $Br_2$ en phase gazeuse. En présence de Soleil, $Br_2$ subit une photodissociation qui aboutit à la formation rapide de Br, BrO et HOBr. Ce phénomène, appelé "bromine explosion" a été étudié dans les aérosols marins (Barrie et al., 1988).

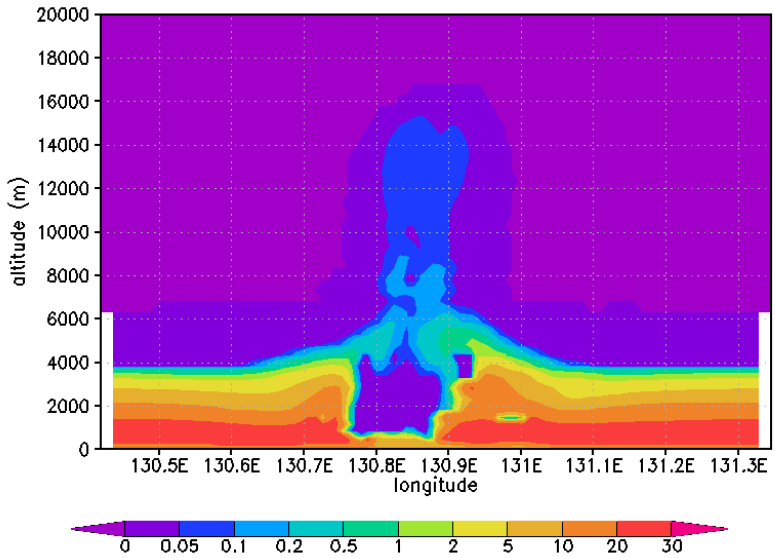


*Figure 5-16 : Rapport de mélange de Br contenu dans HBr à 12,4°S à $t_0$+30 min pour la simulation PERT (Marécal et al., 2012).*

La formation de $Br_2$ dans les gouttelettes dépend du pH de ces gouttelettes car $Br_2$ est formé par la réaction entre $HOBr_{(aq)}$, $Br^-$ et $H^+$. La Figure 5-17 montre la somme du rapport de mélange de Br dans $Br_x$ (Br + BrO + HOBr + 2×$Br_2$) pour une simulation dans deux conditions de pH : 4 (à gauche) et 5 (à droite). pH=5 correspond au pH des nuages et pluies dans des conditions standard et pH=4 correspond à une atmosphère polluée. La production de $Br_x$ est plus efficace pour un pH=4 car la cinétique de la réaction (5-73 : $HOBr_{(aq)}+Br^- +H^+ \rightarrow Br_{2(aq)}+H_2O$) est plus grande pour un pH faible (expression de la constante de vitesse dans Marécal et al., 2012). $Br_x$ est produit en plus grande quantité sur les bords de la masse convective, comparé au centre. Ceci est dû au fait que HBr et HOBr, responsables de la formation de $Br_2$, sont majoritairement lessivés par les pluies au centre de la convection. De plus, les ascendances de masse d'air sont plus importantes au centre de la masse convective, entraînant le transport des espèces les moins solubles vers la haute troposphère. Par conséquent, la formation de $Br_x$ dans la basse atmosphère est importante mais le transport de $Br_x$ vers la haute atmosphère l'est moins.

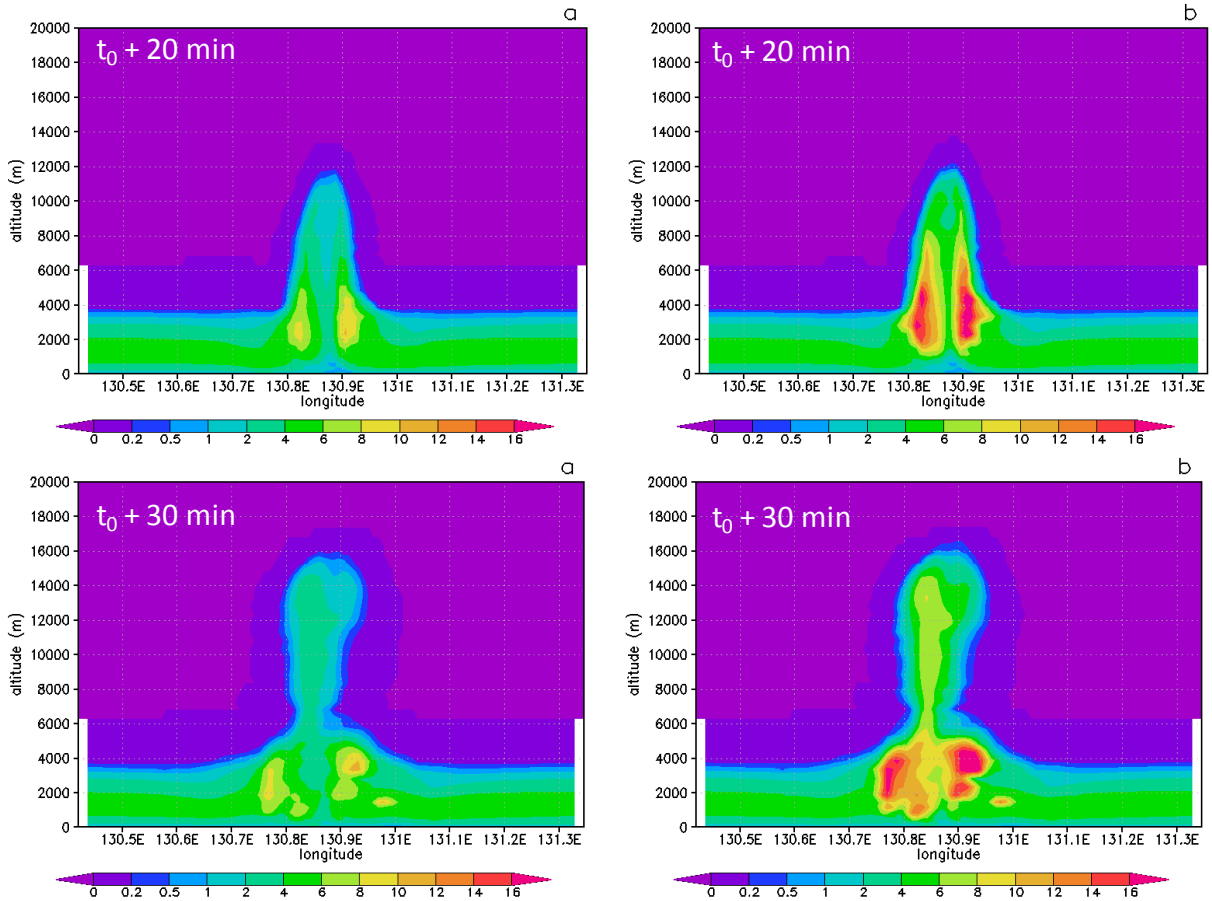


*Figure 5-17 : Rapport de mélange de Br contenu dans $Br_x$ (Br + BrO + HOBr + 2×$Br_2$) à 12,4°S à $t_0$+20 min (figures du haut) et $t_0$+30 min (figures du bas) pour la simulation PERT à pH=4 (a) et pH=5 (b) (Marécal et al,, 2012).*

Le Tableau 5-13 montre la contribution de $CHBr_3$, de la somme des espèces organiques et de la somme des espèces inorganiques sur le brome présent dans la haute troposphère et dans la TTL pour la simulation PERT.

*Tableau 5-13: Contributions de $CHBr_3$, de la somme des espèces organiques et de la somme des espèces inorganiques (en %) sur le brome total présent à 12 km ou dans la TTL moyennée sur tout le domaine pour les simulations PERT à pH=5 et pH=4.*

| | pH=5 | | pH=4 | |
|---|---|---|---|---|
| | 12 km | TTL | 12 km | TTL |
| $CHBr_3$ | 82,2% | 82,7% | 78% | 80% |
| Espèces organiques | 13,3% | 13,8% | 12,5% | 13,3% |
| Espèces inorganiques | 4,5% | 3,5% | 9,5% | 6,6% |

Le brome est présent majoritairement sous sa forme source, $CHBr_3$. Parmi les espèces organiques, $CBr_2O$ est présent en majorité à cause de sa faible solubilité. $CBr_3O_2H$ et $CHBr_2O_2H$ sont en quantité négligeable. Br et BrO domine les produits inorganiques car ils sont formés en majorité par la photodissociation de $Br_2$. Due à sa grande solubilité, HBr

possède une concentration plus faible, comparée aux autres produits inorganiques. Le changement de pH affecte principalement les espèces inorganiques.

#### 2.3.2.2 Le rôle du chlore dans la chimie en phase aqueuse

La prise en compte du chlore en phase aqueuse rend plus complexe la chimie de dégradation de $CHBr_3$. Il peut y avoir formation de BrCl :

$$HOCl_{(aq)} + Br^- + H^+ \rightarrow BrCl + H_2O \quad (5\text{-}75)$$
$$HOBr_{(aq)} + Cl^- + H^+ \rightarrow BrCl + H_2O \quad (5\text{-}76)$$

Puis en phase aqueuse, BrCl peut réagir avec $H_2O$, $Br^-$ et $Cl^-$ (Wang et al., 1994):

$$BrCl + H_2O \rightarrow HOBr_{(aq)} + Cl^- + H^+ \quad (5\text{-}77)$$
$$BrCl + Br^- \rightarrow Br_2Cl^- \rightarrow Br_2 + Cl^- \quad (5\text{-}78)$$

La concentration en ion chlorure ($Cl^-$) dans les précipitations varie de $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$ à $10^{-4}$ mol.L$^{-1}$ (Graedel et Keene, 1995). Le maximum de concentration est observé au-dessus de l'océan, dû au lessivage des aérosols des sels marins. Pour prendre en compte la réaction (5-78) il faut que deux conditions soient respectées :

- que $[Br^-] > 10^{-4} \times [Cl^-]$ afin d'éviter que BrCl réagisse préférentiellement avec $Cl^-$ ($BrCl + Cl^- \rightarrow BrCl_2$)
- que la réaction (5-78) soit plus rapide que la diffusion de BrCl dans la gouttelette de nuage.

La 1ère condition est respectée dans les conditions d'initialisation choisies. En revanche, seule la constante de vitesse minimale pour la réaction entre BrCl et $Br^-$ ($k_{5\text{-}78} > 1\times10^8$ L.mol$^{-1}$.s$^{-1}$) est connue. En prenant cette valeur minimale, la 2ème condition n'est pas respectée, et donc la réaction (5-78) est négligée dans la simulation PERT. La réaction (5-75) est aussi négligée car $Br^-$ réagit préférentiellement avec HOBr (réaction 5-73) (Marécal et al., 2012). Les autres réactions seront prises en compte par le modèle. La concentration de $Cl^-$ est fixé à $5\times10^{-4}$ mol.L$^{-1}$ correspondant à son maximum observé, et le pH sera fixé à 5. La Figure 5-18 présente le Br contenu dans $Br_x$ dans la phase gazeuse à $t_0$ + 30 min sans (a) et avec (b) la prise en compte des réactions chimiques impliquant le chlore.

On remarque qu'il y a légèrement plus de $Br_x$ dans la haute troposphère dans la simulation prenant en compte la chimie du chlore. En effet l'ajout de la réaction (5-76) convertit HOBr en BrCl, qui est moins soluble, et aboutit donc à plus de $Br_x$ (gazeux). En revanche, on remarque qu'il y a moins de $Br_x$ dans la basse troposphère pour la simulation avec la chimie du chlore (visible au niveau de 130,75-130,80°E). La prise en compte de la réaction (5-76) (HOBr + $Cl^-$) amène à une augmentation de la production de BrCl au détriment de la production de $Br_2$ produit par la réaction (5-73) (HOBr + $Br^-$) et donc réduit le phénomène de "bromine explosion".

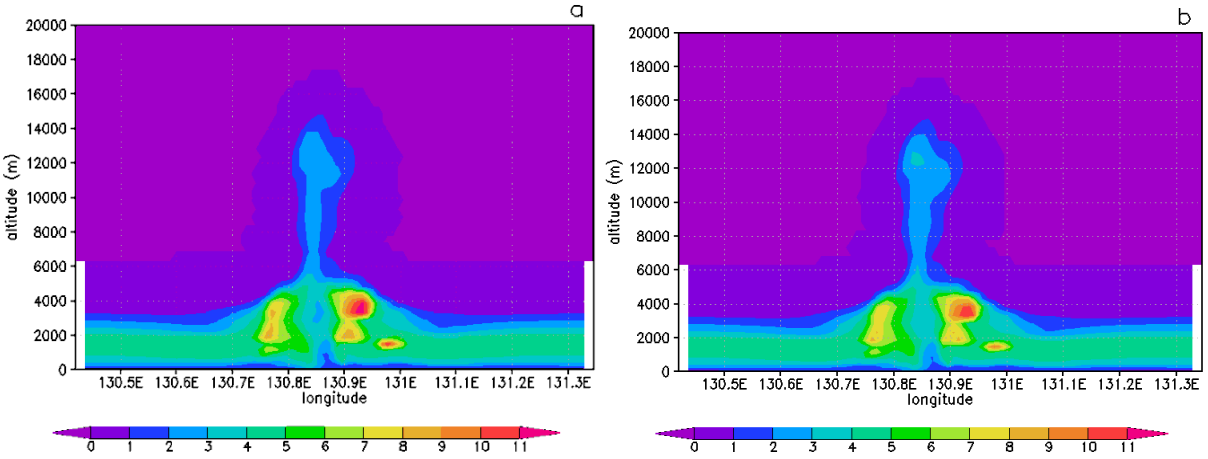


*Figure 5-18 : (a) Rapport de mélange de Br contenu dans $Br_x$ (Br + BrO + HOBr + 2×$Br_2$) et (b) rapport de mélange de Br contenu dans $Br_x$ (Br + BrO + HOBr + 2×$Br_2$ + BrCl) à 12,4°S à $t_0$+30 min pour la simulation PERT à pH=5 (Marécal et al., 2012).*

### 2.3.3 Conclusion de l'étude et comparaison avec l'étude précédente

L'application d'une perturbation amenant à la formation d'un nuage convectif permet le transport de l'espèce source $CHBr_3$, mais aussi de ses produits de dégradation PGs organiques et inorganiques. La majorité du brome transporté est sous forme source $CHBr_3$ et ~13% sous forme de PGs organiques. L'étude de la répartition des PGs inorganiques est plus complexe, et dépend fortement des conditions de solubilité des espèces et du pH du nuage. Les résultats montrent que la formation de $Br_2$ à partir de HOBr et HBr contenue dans les gouttelettes de nuages est un processus important dans la répartition des espèces inorganiques les plus solubles et les moins solubles au sein de la masse convective.

D'autre part, la dégradation des VSLS est très dépendante des conditions de pollution, que ce soit au niveau de la couche limite (pollution en $NO_x$) ou au niveau du nuage (diminution du pH). Pour les deux études, une augmentation de la pollution entraîne la production d'espèces moins solubles et donc une augmentation de brome dans la TTL.

Le Tableau 5-14 compare les résultats des simulations avec transport par convection (simulation PERT, atmosphère perturbée) et de la simulation #3 (atmosphère stable, section 2.2) pour une dégradation dans une atmosphère stable. Les deux résultats correspondent à la dégradation de $CHBr_3$ dans une atmosphère propre. La dégradation chimique de $CHBr_3$ pour les deux simulations correspond au schéma chimique proposé par Hossaini et al. (2010). Par contre, l'initialisation en $CHBr_3$ est différente. L'initialisation de PERT correspond au maximum observé par Yokouchi et al. (2005) proche des îles San Cristobal (-1°N, -90°E). L'initialisation de la simulation #3 correspond au maximum observé au niveau des îles Christmas Kiribati (1.8°N,-157°E) par Yokouchi et al. (2005). Par conséquent pour la comparaison des deux simulations, les résultats sont exprimés en pourcentage du vmr du brome total présent à 12 km d'altitude ou dans la TTL au bout de 10 jours de simulation. La simulation #3 de l'étude de la section 2.2 n'inclut pas de transport ni de chimie hétérogène sur les nuages. Ainsi, pour la simulation #3, le pourcentage du brome présent dans la haute troposphère correspond à la somme du vmr du brome contenu dans les espèces les moins solubles (BrO, $BrONO_2$, Br, HOBr, $CBr_2O$, CHBrO) plus $CHBr_3$ à 1 km d'altitude.

Pour les deux simulations du Tableau 5-14 (atmosphère perturbée/PERT et atmosphère stable/simulation#3), $CHBr_3$ reste le composé majoritaire dans la haute troposphère. Cependant, on remarque qu'il se dégrade plus rapidement dans la simulation #3. Pour les deux simulations, les produits organiques sont les deuxièmes espèces présentes en haute troposphère en termes d'abondance. Le pourcentage des espèces organiques dans une atmosphère stable (#3) est plus élevé que dans une atmosphère perturbée ; ceci est dû principalement à la dégradation plus rapide de $CHBr_3$ dans une atmosphère stable. La contribution des espèces inorganiques est nettement plus élevée pour la simulation #3. Cette différence vient du fait que la réactivité des espèces inorganiques dans les gouttelettes de nuage est complexe. Pour la simulation #3, les espèces inorganiques ont été classées en deux catégories : les espèces peu solubles ($BrONO_2$, Br, HOBr et BrO) et les espèces très solubles (HBr). La simulation #3 considère uniquement les espèces peu solubles comme capables d'atteindre la TTL. Cependant, $BrONO_2$, Br, HOBr et BrO subissent des réactions hétérogènes amenant à leur lessivage ou leur transformation. La simulation PERT prend en compte cette réactivité complexe et inclus en plus la production de $Br_2$.

L'approche utilisée dans la simulation #3 (et dans l'ensemble de l'étude de la section 2.2) reste une bonne approximation pour estimer la quantité de brome hypothétiquement présent dans la TTL en cas de transport. Cette première approche est principalement valable pour les espèces organiques subissant moins de réactions hétérogènes. Ainsi, l'étude effectuée pour la simulation PERT permet l'aquisition d'une chimie hétérogéne et ainsi l'étude plus poussée de la répartition des espèces inorganiques.

*Tableau 5-14: Contributions de $CHBr_3$, de la somme des espèces organiques et de la somme des espèces inorganiques (en %) sur le brome total présent à 12 km ou dans la TTL moyennée sur tout le domaine pour les simulations PERT à pH=5 et pour l'étude de la section 2.2, simulation #3.*

| | PERT | | Simulation #3 (section 2.2) |
|---|---|---|---|
| | 12 km | TTL | |
| $CHBr_3$ | 82,2% | 82,7% | 65,5% |
| Espèces organiques | 13,3% | 13,8% | 18,4% |
| Espèces inorganiques | 4,5% | 3,5% | 16% |

# 3. Etude de l'impact de VSLS sur le brome de la stratosphère

## 3.1 Modélisation CCATT-BRAMS de l'impact de $CHBr_3$

Dans le cadre du projet SHIVA, une grande campagne de mesures aéroportées et par bateau a eu lieu en novembre 2011 au large de l'île de Bornéo en Malaisie (section 3.2 du Chapitre 2 pour la description). Ces mesures sont couplées à des modèles afin de répondre à la question de l'impact des VSLS sur la quantité d'halogènes présent dans la stratosphère. Parmi les modèles utilisés, le CCATT-BRAMS a été utilisé afin de réaliser des simulations reproduisant les conditions de la campagne de mesures. Ces simulations ont été préalablement réalisées par Paul Hamer, post-doctorant à Météo France (paramétrage du modèle et réalisation des premières simulations effectués par lui) puis reproduite sur une

période de temps plus courte (5 jours) et avec un pas de temps chimique plus court (pour eviter la formation anormalement importante et non expliquée en haute troposphère de $Br_y$ rencontrée dans les premiéres simulations). Les sorties du modèle CCATT-BRAMS seront ici utilisées afin de comparer avec la simulation précédente pour une convection locale créée (section 2.3 : Chimie et transport du bromoforme à l'échelle d'un nuage) et avec la littérature. Nous conclurons sur la quantité de bromoforme et la quantité de brome dans les PGs organiques et inorganiques présents dans les couches de l'atmosphère.

### 3.1.1 Paramètres du modèle

Pour cette étude, les paramètres choisis dans le modèle 3D régional CCATT-BRAMS (Chapitre 2) permettent de reproduire les conditions météorologiques de la campagne SHIVA (du 16 novembre au 11 décembre). La simulation a été lancée pour 5 jours du 19 novembre 2011 au 24 Novembre 2011. Deux grilles imbriquées ont été utilisées centrées sur l'île de Bornéo (centré en 5°N et 113°E). La première grille possède une résolution de 50 km par 50 km horizontalement avec 101 points de grille en longitude et 86 points de grille en latitude. La deuxième grille possède une résolution de 10 km par 10 km horizontalement avec 202 points de grille en longitude et 157 points de grille en latitude. Les deux grilles possèdent 53 niveaux verticaux s'étendant de la surface à 26,6 km avec des espacements plus petits pour l'étude de la TTL (c'est-à-dire entre 14 km et 18 km d'altitude).

La météorologie du modèle est initialisée sur tout le domaine et forcée au niveau des bords de la grille toutes les 6 heures en utilisant les champs de vents, température, humidité relative et pression de l'ECMWF. La chimie précédemment décrite pour la dégradation de $CHBr_3$ ainsi que la chimie hétérogène et les constantes de Henry sont utilisées (Krysztofiak et al., 2012b ; Marécal et al., 2012). La convection est paramétrée (Grell et Dévényl, 2002 pour plus de détail), et non créée à un moment choisi, à l'aide de perturbations au niveau de la température et l'humidité comme dans la section précédente (Marécal et al., 2012). Ceci implique que $Br_2$ est bien créé au sein de certains nuages par la réaction entre HBr(aq) et HOBr(aq), mais sa réémission par les gouttelettes de nuages n'est pas prise en compte pour le cas de précipitation convective. La réémission de $Br_2$ de la phase aqueuse à la phase gazeuse sera prise en compte uniquement dans le cas de précipitation à grande échelle contrôlée par sa constante de Henry et son coefficient d'accommodation.

L'émission de $CHBr_3$ au niveau du sol (flux de $CHBr_3$) est initialisée tout le long de la simulation grâce à l'étude de Warwick et al. (2006). Les rapports de mélange des différents composés chimiques dans l'atmosphère ($NO_x$, $O_3$, CO, VOCs, VSLS et brome inorganique) sont initialisés dans tout le domaine et forcés au bord du domaine toutes les 6 heures à l'aide des sorties de modèle de TOMCAT (référence pour le modèle : Chipperfield, 2006).

### 3.1.2 Résultats

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'une des différences entre cette nouvelle étude et l'étude de la section 2.3 est la manière dont la convection est introduite et la prise en compte d'une chimie aqueuse plus détaillée dans l'étude précédente. Dans la section 2.3, elle était créée par l'introduction de perturbations dans la température et l'humidité alors que dans cette nouvelle étude, la convection est paramétrée. Comme pour l'étude de la section 2.3, le brome est principalement transporté sous forme de gaz source

($CHBr_3$) (plus de 80% à 12 km d'altitude). La principale différence entre ces deux études est observable dans la répartition des espèces PGs organiques et inorganiques. Pour l'étude précédente, les PGs sont principalement sous forme organique (13% pour les PGs organiques contre 4.5% pour les PGs inorganiques du brome présent à 12 km d'altitude), ce qui est le contraire pour cette nouvelle étude (seulement 4% du brome à 12 km pour les PGs organiques contre 10% pour les PGs inorganiques). En effet, les résultats précédents montrent que la formation et la réémission de $Br_2$ contenue dans les gouttelettes de nuage convectif (prise en compte dans l'étude précédente) est un processus important dans la répartition des espèces inorganiques les plus solubles et les moins solubles. Cependant, la comparaison des deux études ne pourra aller plus loin car trop de différences existent au niveau des paramètres du CCATT-BRAMS utilisés (taille de la grille, initialisation ...).

Le Tableau 5-15 présente les résultats de la simulation CCATT-BRAMS pour cette nouvelle étude en comparant la quantité de brome moyennée sur tout le domaine pendant les 5 jours de simulation provenant de $CHBr_3$ et de ses produits de dégradation (PGs) aux données de la littérature. La quantité de brome provenant des PGs organiques est de 0,105 pptv au niveau de la haute troposphère et décroît en arrivant dans la TTL pour atteindre 0,06 pptv au niveau de la haute TTL. On peut conclure à la mise en évidence du transport des PGs organiques mais en quantité faible. La quantité de brome inorganique augmente avec l'altitude. En effet, le brome inorganique est le produit final de la dégradation de $CHBr_3$. On sait d'ailleurs que BrO devient majoritaire au niveau de la stratosphère. La quantité de $CHBr_3$ diminue avec l'altitude, due à sa dégradation au cours de son transport. Elle est comprise entre 2 et 13 pptv de Br au niveau de la couche limite, atteint les 2,5 pptv au niveau de la haute troposphère et 1,5 pptv dans la haute TTL.
Les valeurs de la quantité de brome dans $CHBr_3$ provenant du CCATT-BRAMS sont comparées aux valeurs référencées par le WMO 2011 (Montzka et Reimmen, 2011), mesurées par le projet CARABIC depuis 1998 (http://www.caribic-atmospheric.com/) et modélisées par le modèle TOMCAT/SLIMCAT (extraite de Hossaini et al., 2012) (Tableau 5-15). La quantité au niveau de la couche limite provenant du CCATT-BRAMS est plus élevée que les valeurs du WMO. En effet, les valeurs du WMO sont issues de moyenne dans toute la région équatoriale, et pas uniquement de la région de la Malaisie. Les valeurs dans la haute troposphère du CCATT-BRAMS (2,5 pptv) sont comparables aux valeurs du WMO (2 pptv), mais pas à celles venant de CARIBIC (1,35 pptv). Cependant, la quantité provenant de CARIBIC prend en compte des quantités pour des hautes latitutes de l'hémisphère sud, donc des émissions de VSLS plus faibles. La quantité de Br provenant de $CHBr_3$ du CCATT-BRAMS (2 pptv) au niveau de la basse TTL est comparable à celle du WMO (2,1 pptv). Enfin au niveau de la haute TTL, la quantité de Br provenant de $CHBr_3$ du CCATT-BRAMS (1,1-1,9 pptv) est comprise dans l'étendue de la quantité mesurée par CARABIC (0,02-1,42 pptv), mais pas dans celle du WMO (0,1-0,9 pptv) qui reste inférieure à celle trouvée par le CCATT-BRAMS. Les quantités de SGs ($CHBr_3$ : 1,5 pptv) et de PGs (organiques + inorganiques : 1,0 pptv) dans la haute TTL sont comparables à celles modélisées par le modèle global TOMCAT/SLIMCAT au niveau de la région équatoriale (Hossaini et al., 2012) avec 1,41 pptv provenant de $CHBr_3$ et 0,91 pptv provenant des PGS.

*Tableau 5-15: Quantité de brome (pptv de Br) provenant de $CHBr_3$ et de ses produits de dégradation organiques et inorganiques (sauf HBr) à partir des sorties de modèle du CCATT-BRAMS pour cette nouvelle étude sur toute la Malaisie sur 5 jours de simulation (convection paramétrée). Elle est comparée aux données du modèle TOMCAT/SLIMCAT (Hossaini et al., 2012), du projet CARABIC (résultats provenant de la réunion annuelle SHIVA, Potsdam, 2013) et du rapport WMO 2011 (Montzka et Reimmen, WMO 2011) pour différentes altitudes. Les données correspondent à la moyenne avec l'étendue des données (minimum et maximum).*

| | | Couche limite | Haute troposphère 12 km | Basse TTL 14 km | Haute TTL 16 km |
|---|---|---|---|---|---|
| Notre étude | PGs organiques [3] | | 0,105 ± 0,03 | 0,09 ± 0,02 | 0,06 ± 0,02 |
| | PGs inorganiques [3] | | 0,30 ± 0,15 | 0,55 ± 0,30 | 0,95 ± 0,20 |
| | SGs : $CHBr_3$ [3] | 2 – 13 | 2,5 ± 0,5 | 2,0 ± 0,5 | 1,5 ± 0,4 |
| PGs (TOMCAT/SLIMCAT) | | | | | 0,91 |
| SGs (TOMCAT/SLIMCAT) | | 3,6 | | | 1,41 |
| SGs : $CHBr_3$ (CARIBIC) [5] | | | 1,35 ± 0,95 | | 0,72 ± 0,7 |
| SGs : $CHBr_3$ (WMO 2011) [6] | | 1,5 – 7,2 | 2,0 ± 1,6 | 2,1 ± 1,2 | 0,5 ± 0,4 |

[1] Valeur moyenne sur tout le domaine en début de simulation (CCATT-BRAMS)
[2] Valeur au niveau du maximum de convection $t_0$+30min (voir section 2.3 pour plus de détail) (CCATT-BRAMS)
[3] Min et max sur tout le domaine (CCATT-BRAMS) à partir de la moyenne des 5 jours
[4] résultats au niveau de la région équatoriale. Modélisation globale (TOMCAT/SLIMCAT ; Hossaini et al., 2012)
[5] Mesure aéroportées pour l'ensemble des données pour une latitude < 23°N, CARIBIC
[6] Valeurs référencées provenant de campagnes de mesures par ballons et aéroportées pour la région équatoriale (Montzka et Reimmen, WMO 2011).

Pour conclure, le modèle régional CCATT-BRAMS permet une étude détaillée de la chimie et du transport des VSLS à différentes échelles (à l'échelle d'un nuage jusqu'à une grille de 5000 km pour nos études). La comparaison des résultats entre ces différentes études montre de la cohérence en prenant en compte les différences de paramétrages. D'après le Tableau 5-15, les résultats du modèle au niveau de la région de la Malaisie sont en bon accord avec les résultats observés pendant des campagnes de mesures aéroportées (CARIBIC et WMO 2011, Montzka et Reimmen, 2011) et des résultats modélisés au niveau de la région équatoriale (TOMCAT/SLIMCAT ; Hossaini et al., 2012).

Cependant, toutes ces études ont uniquement étudié le transport de $CHBr_3$ (et uniquement la chimie de $CH_2Br_2$, section 2.2.1). Ainsi, afin de conclure sur ce chapitre, la section suivante propose un aperçu des résultats de la littérature concernant la totalité des VSLS bromés.

### 3.2 Etude de l'impact de l'ensemble des VSLS : résultats de la campagne SHIVA

Les différentes simulations effectuées dans les sections précédentes ne permettent pas de répondre à la question de l'impact de la totalité des VSLS bromées sur le brome de la stratosphère. La section qui suit est un aperçu des résultats de la littérature, en particulier les résultats du projet SHIVA.

La campagne aéroportée SHIVA a permis la mesure des VSLS bromées entre la couche limite et la haute troposphère à l'aide de l'instrument GHOST (PI de l'instrument : A. Engel et H. Bönisch ; Université Johann Wolfgang Goethe de Francfort-sur-le-Main). D'après la moyenne de toutes les mesures effectuées au cours des 16 vols de la campagne SHIVA, 4,1 ± 0,6 pptv du brome de la haute troposphère est dû aux VSLS bromées. D'après le WMO 2011 (Montzka et Reimmen, 2011) la totalité des VSLS bromés ($CHBr_3$, $CH_2Br_2$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CH_2BrCl$) compte pour 3,5 pptv (1,7 – 7,4 pptv) du brome total de la haute troposphère équatoriale. Les données de la campagne SHIVA sont donc en bon accord avec celles du WMO 2011.

Les mesures de GHOST estiment le brome total dans la haute troposphère de 20,0 ± 1,6 pptv. D'après le WMO (Montzka et Reimmen, 2011), le brome total de la haute troposphère est évalué à 18,1 pptv. Ainsi les VSLS participent à hauteur de 20 - 25% au brome total de la haute troposphère.

Cependant les mesures au cours de la campagne SHIVA atteignent une altitude maximum de 13 km et ne permettent pas de conclure sur la quantité totale de brome due au VSLS bromées dans la basse stratosphère. Hossaini et al. (2012) au cours du projet SHIVA, à l'aide du modèle TOMCAT/SLIMCAT, ont évalué la quantité de brome provenant de la totalité des VSLS bromées au niveau de la basse stratosphère. Ils estiment la contribution des VSLS au brome de la basse stratosphère à 5,24 pptv sur une concentration totale de brome de 20 pptv (soit 26.2 %). Cette valeur est contenue dans les estimations du WMO 2011 (Montzka et Reimmen, 2011) prenant en compte mesures et modèle. Les auteurs estiment qu'entre 1 et 8 pptv de brome de la stratosphère proviennent des VSLS dépendant directement du type de mesures (mesures sous ballons, e.g. Dorf et al. 2008, satellite, e.g. Sinnhuber et al. 2005).

## 4. Conclusions

Tout d'abord, un schéma détaillé de dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ a été établi et implanté dans le modèle CCATT-BRAMS. Puis à l'aide de tests de sensibilité, un schéma simplifié de dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ a été établi, négligeant les réactions entre $RO_2$ et $NO_2$, la réaction entre $CHBr_2O_2$ et $CH_3O_2$ et tout le schéma de réactions chimiques consécutif à la photodissociation de $CH_2Br_2$.

La dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ a été étudiée dans deux scénarios possibles de pollution : dans une atmosphère propre et dans une atmosphère moyennement polluée. Une augmentation de la pollution entraîne la production d'espèces moins solubles et donc une augmentation de la quantité de brome produite par la dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ capable d'atteindre la TTL.

Puis, la dégradation de $CHBr_3$ a été étudiée uniquement dans une atmosphère propre par le CCATT-BRAMS utilisé en « cloud resolving model », incluant le transport par

convection et la chimie hétérogène dans les nuages et les gouttelettes de pluie. Les résultats montrent qu'en majorité, l'espèce source $CHBr_3$, est transportée à plus de 70% dans la TTL et qu'une faible quantité de PGs organiques et inorganiques atteignent la TTL, directement dépendant du pH des nuages. En effet, de même que pour l'étude précédente, l'augmentation de la pollution impliquant la diminution du pH du nuage fait augmenter la quantité de brome présent dans la haute troposphère.

Pour finir, l'ensemble des mesures au cours du projet européen SHIVA, montre que 4,1 ± 0,6 pptv du brome de la haute troposphère est due aux VSLS bromées et les études par modélisation estiment la contribution des VSLS au brome de la basse stratosphère à 5,2 pptv (Hossaini et al., 2012). Cependant, le WMO (2011) estime la contribution des VSLS entre 1 et 8 pptv incluant les mesures de BrO dans la stratosphère et les résultats par modélisation. Ainsi, la contribution des VSLS au brome de la stratosphère posséde des incertitudes liées principalement à la différence entre les modèles et aux scenarios d'émission utilisés par les modèles (Hossaini et al., 2013).

# Conclusions générales et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés à l'aide de mesures provenant d'instruments sous ballons et par avion, appuyés par des résultats de mesures satellites et de modélisation.

SPIRALE et SPIRIT sont des instruments de mesures développés par le LPC2E dans le but de mesurer dans l'atmosphère des espèces en traces, telles que $CH_4$, CO et $O_3$. Ces espèces sont utilisées dans cette thèse en tant que traceurs chimiques dans l'étude de la frontière et du transport des masses d'air entre la troposphère et la stratosphère. Deux études détaillées sur deux types de transport ont été présentées dans le **Chapitre 3** : le transport rapide par convection de la troposphère à la couche de transition tropicale (TTL), et le transport de la basse troposphère de latitudes moyennes vers l'UTLS polaire.

Au niveau de la région équatoriale, à l'aide des mesures de SPIRALE, l'altitude de la tropopause et les limites de la TTL ont été établies pour deux vols dans la région de Teresina au Brésil. Les limites de la TTL déterminées par la mesure de traceurs chimiques se révèlent variables, oscillant entre 130 hPa (~15 km d'altitude) et 157 hPa (~14 km) pour sa base, et 77 et 83 hPa (17,5 - 18 km) pour son sommet. La répartition des composés chimiques au sein de la TTL est très dépendante de leur transport rapide par convection. A l'aide de la mesure aéroportée de CO par SPIRIT pendant le mois de novembre 2011, le transport par convection a été mis en évidence. Une augmentation de la concentration de CO est observée, correspondant au passage de l'avion dans un courant ascendant du sommet d'un nuage convectif. Entre 17% et 21% de l'air mesuré par SPIRIT dans la haute troposphère dans la masse convective provient de la couche limite. Cette étude montre l'influence localement du transport par convection sur la composition de la haute troposphère, en accord avec de précédentes études de Bertram et al. (2007).

Au niveau de la région polaire, à l'aide des mesures de SPIRALE et de radiosondages, l'altitude de la tropopause pendant le mois d'août 2009 a été établie. Les mesures de SPIRALE indiquent que les deux vols se sont déroulés au cours de deux événements dynamiques différents. Les profils verticaux de CO au cours des deux vols montrent en effet un écart de 40 ppbv à 11-12 km d'altitude. Complétée par des résultats provenant de modèles (MIMOSA, FLEXTRAT, REPROBUS) et des mesures par satellites (IASI, MODIS), cette étude montre que les fortes concentrations mesurées par SPIRALE au cours du 1$^{er}$ vol dans l'UTLS polaire sont dues au transport sur de longues distances de pollution provenant de la basse troposphère de l'Asie de l'est et de l'Amérique du Nord. Cette étude met ainsi en évidence que la composition de la basse stratosphère en été peut être affectée par des émissions de surfaces à l'aide de transport à longue distance.

Toutes ces études ont montré l'intérêt de l'utilisation de mesures à haute résolution spatiale de traceurs chimiques dans l'étude du transport dans l'atmosphère. SPIRALE a effectué de nombreux vols amenant à une bibliothèque de données de traceurs chimiques pour trois latitudes différentes. SPIRIT commence seulement sa vie d'instrument de mesure. Cet instrument a permis la mesure de $N_2O$, $CH_4$, CO et $CO_2$ au cours de 16 vols dans la région de

la Malaisie. Un début d'analyse a été effectué au cours de cette thèse pour l'étude de la convection au cours de deux vols de cette même campagne. Mais d'autres analyses peuvent encore être effectuées. Par exemple, au cours de cette thèse, nous avons vu que l'utilisation de la corrélation entre deux traceurs chimiques était un outil efficace pour l'étude de la couche de mélange entre la troposphère et la stratosphère, ou encore dans l'établissement du temps de vie d'une espèce chimique. La corrélation entre deux traceurs est aussi un bon outil afin de caractériser le type de pollution détecté dans une couche de l'atmosphère. Cette approche sera appliquée sur les mesures de SPIRIT. Ce travail est en cours d'écriture et sera prochainement publié dans l'édition spéciale de SHIVA dans Atmospheric Chemistry and Physics (Krysztofiak et al., to be submitted).

L'étude du transport, en particulier du temps de transport de la troposphère à la stratosphère, est un facteur clé dans l'étude de la répartition des espèces dans l'atmosphère. Les espèces à très courte durée de vie (VSLS) sont très dépendantes du temps de transport dans l'atmosphère. En effet, leur abondance dans l'atmosphère est directement liée à leur temps de résidence dans la troposphère où elles sont dégradées en espèces plus ou moins solubles. Ainsi, les produits de dégradation les plus solubles produits dans la troposphère seront principalement lessivés au cours du transport et n'atteindront pas la stratosphère. Les espèces à plus long temps de vie ne sont pas dépendantes du temps de transport et atteindront la stratosphère en étant peu dégradées. Dans cette optique, cette thèse s'intéresse à deux type d'espèces intervenant dans le processus de destruction de l'ozone, et principalement émis de manière naturelle par des processus biogéniques des océans. Le sulfure de carbonyle (OCS) possédant un long temps de vie, et le bromure de méthyle ($CHBr_3$) et le dibromométhane ($CH_2Br_2$) considérés comme des VSLS.

OCS est le plus abondant composé soufré dans l'atmosphère hors période d'éruptions volcaniques majeures. Grâce à son long temps de vie, OCS peut facilement atteindre la stratosphère et est, avec $SO_2$, un précurseur d'aérosols sulfatés catalysant la destruction de la couche d'ozone. Par conséquent, OCS est une espèce clé dans le phénomène de destruction de l'ozone. Cependant, la contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés est difficile à déterminer. En effet, la concentration en soufre de cette couche est très variable et dépend fortement de la fréquence des éruptions volcaniques. Le **Chapitre 4** rapporte l'étude de la variabilité d'OCS dans l'atmosphère et apporte une réponse à sa contribution à la couche d'aérosols sulfatés.

Bien qu'OCS possède un temps de vie long, sa variabilité dans la troposphère et la stratosphère n'est pas nulle et le transport au sein de l'atmosphère joue un rôle dans cette variabilité. D'une part, une variation saisonnière d'OCS a été détectée à l'aide des mesures de la colonne totale et du vmr troposphérique d'OCS au-dessus de Paris par l'instrument STF du LPMAA. Un maximum entre mai et juin et un minimum entre décembre et janvier avec une variation de 10% sont observés dans les mesures. D'autre part, une variation de la colonne d'OCS en fonction de la latitude a été mise en évidence à l'aide des mesures par STF au-dessus de Paris, par l'instrument SWIR au-dessus de Kiruna en Suède (campagne StraPolEté), par des stations NDACC, par des mesures à bord du bateau Polarstern et pendant plusieurs campagnes sous ballons. La colonne d'OCS décroît des latitudes équatoriales vers les latitudes polaires, comme prévu par la théorie du transport (circulation de Brewer-Dobson) et son temps de vie. Enfin, la variabilité verticale en fonction de la latitude au travers des premières mesures d'OCS in situ à haute résolution verticale est aussi

mise en évidence. La variabilité verticale d'OCS est similaire pour les deux latitudes avec une décroissance significative du rapport de mélange au-dessus de 20 km, due à l'augmentation du rayonnement solaire induisant la photodissociation d'OCS. Ainsi, OCS est principalement détruit dans la stratosphère.

A l'aide des corrélations entre OCS et $N_2O$ de SPIRALE, un temps de vie global de 64±17 ans a été extrait. On déduit ainsi que 54±14 Gg S.an$^{-1}$ sont émis par la destruction d'OCS en basse stratosphère. Nous avons émis l'hypothèse que la totalité de la quantité de soufre émis par la destruction d'OCS par an sert à alimenter la couche d'aérosols sulfatés de la stratosphère. OCS contribuerait entre 14% et 43% à l'alimentation de cette couche hors période volcanique majeure. L'incertitude vient surtout de la quantité de soufre estimée pour maintenir la couche d'aérosols de fond : 30 à 400 Gg.an$^{-1}$ selon les auteurs. Une meilleure évaluation de cette quantité permettra de mieux estimer la contribution d'OCS à la couche d'aérosols sulfatés. Ainsi, dans cette optique, l'implémentation d'une chimie détaillée du soufre dans un modèle chimie transport, afin de diminuer l'incertitude liée à la quantité d'aérosols sulfatés stratosphériques de fond, est en cours au LPC2E. Cependant, une attention plus particulière devrait être portée sur l'impact de l'émission croissante de $SO_2$ au niveau de l'Asie de l'est. $SO_2$ est une espèce à temps de vie court (7 jours ; Seinfeld et Pandis, 2006), et par conséquent son abondance est très dépendante du temps de transport.

$CHBr_3$ et $CH_2Br_2$ sont les deux plus abondantes VSLS bromées dans l'atmosphère. Leur temps de vie très court ne leur permet pas d'atteindre directement la stratosphère sans être dégradé. Seul un transport rapide, telle la convection en région équatoriale ou un transport se produisant en moins de 10 jours (temps de vie de $CHBr_3$), peut leur permettre d'atteindre la stratosphère et contribuer au brome total stratosphérique.

Un schéma détaillé de dégradation de ces deux espèces a été établi dans le **Chapitre 5**, et implanté dans le modèle CCATT-BRAMS incluant un ensemble de réactions chimiques de $CH_4$, CO, $HO_x$, $NO_x$, $NO_y$ et $O_x$. Le schéma de dégradation prend en compte toutes les réactions possibles entre les radicaux peroxyles ($RO_2$ avec R = $CH_2Br$, $CHBr_2$ ou $CBr_3$) et NO, $NO_2$, $HO_2$ et $CH_3O_2$. A l'aide du calcul des enthalpies standard de réaction à 298 K et de résultats de la littérature, les rapports de branchement des réactions entre $RO_2$ et $HO_2$ ont été établis. L'utilisation de tests de sensibilités, réalisés avec le CCATT-BRAMS en version 1D, a permis d'établir un schéma simplifié de dégradation de $CHBr_3$ et $CH_2Br_2$. Il s'est avéré que la réaction entre $RO_2$ et $NO_2$, la réaction entre $CHBr_2O_2$ et $CH_3O_2$ et tout le schéma de réactions chimiques consécutif à la photodissociation de $CH_2Br_2$ peuvent être négligés. La dégradation de $CHBr_3$ et de $CH_2Br_2$ amène à la formation d'espèces intermédiaires (PGs) organiques et inorganiques plus ou moins solubles. A l'aide de méthodes empiriques, les constantes de Henry des PGs organiques ont été estimées. La dégradation de $CHBr_3$ et de $CH_2Br_2$ a été étudiée dans une atmosphère stable sans aucun transport convectif et sans formation de nuages. Les espèces PGs organiques et inorganiques ont été classées en deux catégories : les espèces les plus solubles ($CBr_3O_2H$, $CHBr_2O_2H$, $CH_2BrO_2H$, $CBr_3OH$, $CHBr_2OH$, $CH_2BrOH$ et HBr) et les espèces les moins solubles ($CBr_2O$, CHBrO, HOBr, $BrONO_2$ et Br). La somme du rapport de mélange du brome contenu dans les espèces les moins solubles est considérée comme la quantité de brome capable d'atteindre la TTL en cas de transport par convection. La dégradation a été étudiée dans deux scénarios possibles de pollution : dans une atmosphère propre et dans une atmosphère moyennement polluée, correspondant à des initialisations basées sur les sorties du modèle MOCAGE. Une

augmentation de la pollution entraîne la production d'espèces moins solubles et donc une augmentation de brome dans la TTL.

Puis, la dégradation de $CHBr_3$ a été étudiée dans une atmosphère propre par le CCATT-BRAMS utilisé en modèle 3D à l'échelle d'un nuage, incluant le transport par convection et la chimie hétérogène dans les nuages et gouttelettes de pluie. Les résultats montrent qu'une quantité très importante d'espèces sources est transportée dans la TTL, car $CHBr_3$ est peu soluble. Les PGs organiques sont aussi transportées dans la TTL de manière efficace, principalement sous forme de $CBr_2O$ et CHBrO. La quantité d'espèces inorganiques atteignant la TTL est très dépendante des réactions en phase gazeuse et aqueuse. Les résultats indiquent également que la formation de $Br_2$ à partir de HOBr et HBr contenu dans les gouttelettes de nuages est un processus important dans la répartition des espèces inorganiques les plus solubles et les moins solubles au sein de la masse convective. Cette formation est d'ailleurs très dépendante du pH des nuages. De même que pour l'étude précédente, l'augmentation de la pollution impliquant la diminution du pH du nuage fait augmenter la quantité de brome présent dans la haute troposphère. Même si cette étude montre un faible transport de brome inorganique dans la TTL due à l'activation de brome via la formation de $Br_2$, les conclusions de cette étude à fine échelle doivent prendre en compte le fait que peu de données sont connues sur la cinétique du brome dans une masse nuageuse. Par exemple, une étude complémentaire sur la cinétique de la réaction $BrCl+Br^- \rightarrow Br_2Cl^-$ permettrait de réduire les incertitudes liées à notre étude. De plus des mesures in situ de la concentration de chlorure ($Cl^-$) présent dans les gouttelettes de nuages permettraient d'évaluer au mieux l'impact des réactions chlore/brome sur l'activation du brome à proximité des nuages convectif.

Il est clair maintenant que la contribution des halons et $CH_3Br$ ne suffit pas à expliquer la concentration de brome total de la stratosphère. L'ensemble des mesures au cours du projet européen SHIVA, montre que 4,1 ± 0,6 pptv du brome de la haute troposphère est dû aux VSLS bromées (instrument GHOST, Engel A., Université de Francfort-sur-le-Main) et les études par modélisation estiment la contribution des VSLS au brome de la basse stratosphère à 5,24 pptv (Hossaini et al., 2012). Ainsi, afin de réduire les incertitudes liées au manque de mesures des VSLS bromées dans la basse stratosphère, les travaux concernant leur impact sur le brome total stratosphérique continuent. L'impact de l'Homme et du changement climatique sur les émissions des VSLS sont aussi en cours d'étude. Il est pertinent que de nouvelles investigations se tournent vers l'émission de composés halogénés provenant des volcans au cours d'émissions mineures (n'atteignant pas directement la stratosphère). Une fois de plus, le transport rapide au niveau des tropiques jouera un rôle capital.

# Références


Abbatt, J. P. D., and Molina, M. J. : The heterogeneous reaction of HOCl + HCl → $Cl_2$ + $H_2O$ on ice and nitric acid trihydrate: Reaction probabilities and stratospheric implications, Geophys. Res. Lett., 19, 461 – 464, DOI: 10.1029/92GL00373, 1992.

Akimoto, H.: Global Air Quality and Pollution. Science, 302, 1716-1719, 2003.

Arteta J., Marécal, V. and Rivière, E. D.: Regional modelling of tracer transport by tropical convection. Part 1: Sensitivity to convection parameterization, Atmos. Chem. Phys., 9, 7081-7100, 2009.

Aschmann, J., Sinnhuber, B.-M., Chipperfield, M. P., and Hossaini, R.: Impact of deep convection and dehydration on bromine loading in the upper troposphere and lower stratosphere, Atmos. Chem. Phys., 11, 2671-2687, 2011.

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., and Troe J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, Atmos. Chem. Phys., 6, 3625 – 4055, 2006.

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III gas phase reactions of inorganic halogens, Atmos. Chem. Phys., 7, 981-119, 2007.

Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A.: Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere, Nature, 334, 138-141, 1988.

Barkley, M. P., Palmer, P. I., Boone, C. D., Bernath, P. F., and Suntharalingam, P. : Global distributions of carbonyl sulfide in the upper troposphere and stratosphere, Geophys. Res. Lett., 35, L14810, doi:10.1029/2008GL034270, 2008.

Barth, M.C., Stuart, A.L., and Skamarock, W.C.: Numerical simulations of the July 10,1996, Stratospheric-Tropospheric experiment: Radiation, aerosols and ozone (STERAO)-Deep convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers, J. Geophys. Res., 106, D12, 12,381-12,400, 2001.

Barth, M.C., Kim, S-W., Skamarock, W.C., Stuart, A.L., Pickering, K.E., and Ott, L.E.: Simulations of the redistribution of formaldehyde, fomic acid, and peroxides in the July 1996 stratospheric-tropospheric experiment: radiation, aerosols and ozone deep convection storm, J. Geophys. Res., 112, D13310, doi:10.1029/2006JD008046, 2007.

Bates, D. R., and Dalgarno, A. : The altitudes of the luminous layers in the earth's atmosphere. J. Atm. Terr. Phys., 4, 112, 1953.

Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J, and Stoiber, R.E : Sulfur Emissions to the Atmosphere from Natural Sources, J. Atmos. Chem., 14, 315-337, 1992.

Bekki, S., and Pyle, J. A.: Potential impact of combined NOx and SOx emissions from future high speed civil transport aircraft on stratospheric aerosols and ozone, Geophys. Res. Lett., 20(8), 723-726, 1993.

Bernath, P., McElroy, C.T., Abrams, M.C., Boone, C.D., Butler, M., Camy-Peyret, C., et al.: Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, Geophys. Res. Lett., 32, L15S01, doi: 10.1029/2005GL022386., 2005.

Berntsen, T. K., Karlsdottir, S., Jaffe, D. A.: Influence of Asian emissions on the composition of air reaching the North Western United States, J. Geophys. Res., 26, 2171-2174, 1999.

Berthet, G., Esler, J.G., and Haynes, A.: Lagrangien perspective of the tropopause and the ventilation of the lowermost stratosphere. J. Geophys., Res, 112, D18102, doi: 10.1029/2006JD008295, 2007.

Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crounse, J. D., Kwan, A. J., Wennberg, P. O., Scheuer, E., Dibb, J., Avery, M., Sachse, G., Vay, S. A., Crawford, J. H., McNaughton, C. S., Clarke, A., Pickering, K. E., Fuelberg, H., Huey, G., Blake, D. R., Singh, H. B., Hall, S. R., Shetter, R. E., Fried, A., Heikes, B. G., and Cohen R. C. : Direct Measurements of the Convective Recycling of the Upper Troposphere, Science, 315, 816-820, Doi: 10.1126/science.1134548, 2007.

Bethan, S., Vaughan, G., and Reid, S. J.: A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone C5694 content of the troposphere, Q. J. R. Meteorol. Soc., 122, 929– 944, 1996.

Bethan, S., Vaughan, G., Gerbig, C., Volz-Thomas, A., Richer, H., and Tiddeman, D.A. : Chemical air mass differences near fronts, J. Geophys. Res., 103, 13413 – 13434, 1998.

Boone, C. D., Nassar, R., Walker, K. A., Rochon, Y., McLeod, S. D., Rinsland, C. P., and Bernath, P. F.: Retrievals for the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer, Appl. Optics, 44, 7218–7231, 2005.

Bousserez, N., Attié, J.-L., Peuch, V.-H., Michou, M., Pfister, G., Edwards, D., Avery, M., Sachse, G., Browell, E., Ferrare, E.: Evaluation of MOCAGE chemistry and transport model during the ICARTT/ITOP experiment, J. Geophys. Res., 112 (D120S42), doi:10.1029/2006JD007595, 2007.

Bouwman, A. F, Lee, D. S, Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek K. W., and Olivier, J. G. J.: A global high-resolution emission inventory for ammonia. Global Biogeochemical cycles, 11, 561-587, 1997.

Brasseur, G.P., Granier, C., and Walters, S. : Future changes in stratospheric ozone and the role of heterogeneous chemistry. Nature, 348, 626-628, doi:10.1038/348626a0, 1990.

Brewer, A. W. : Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, Q.J.R. Meteorol. Soc., 75: 351–363. doi: 10.1002/qj.49707532603, 1949.

Brioude, J., Cammas, J.-P., and Cooper, O. R.: Stratosphere-troposphere exchange in a summertime extratropical low: analysis, Atmos. Chem. Phys., 6, 2337-2353, doi:10.5194/acp-6-2337-2006, 2006.

Brioude, J., Portmann, R. W., Daniel, J. S., Cooper, O. R., Frost, G. J., Rosenlof, K. H., Granier, C., Ravishankara, A. R., Montkza, S. A., and Sthol, A.: Variations in ozone depletion potentials of very short-lived substances with season and emission region, Geophys. Res. Lett., 37, L19804, doi:10.1029/2010GL044856, 2010.

Burkholder, J.B, Ravishankara, A.R. and Solomon, S.: UV/visible and IR absorption cross section of BrONO2. J. Geophys. Res., 100, 16793 – 16800, doi: 10.1029/95JD01223, 1995.

Butler, J.H., Battle, M., Bender, M.L., Montzka, S.A., Clarke, A.D., Saltzman, E.S., Sucher, C.M., Severinghaus, J.P., and Elkins, J.W. : A record of atmospheric halocarbons during

the twentieth century from polar firn air, Nature, 399 (6738), 749- 55, doi: 10.1038/21586, 1999.

Butler, J.H., King, D.B., Lobert, J.M., Montzka, S.A., Yvon-Lewis, S.A., Hall, B.D., Warwick, N.J., Mondeel, D.J., Aydin, M., and Elkins, J.W. : Oceanic distributions and emissions of short-lived halocarbons, Global Biogeochem. Cycles, 21, GB1023, doi: 10.1029/2006GB002732, 2007.

Caralp, F., Lesclaux, R., Rayez, M.-T., Rayez, J.-C., Forst, W. : Kinetics of the Combination Reactions of Chlorofluoromethylperoxy Radicals with NO, in the Temperature Range 233-373 K. Journal of the Chemical Society - Faraday Transaction II 84, 569 – 585, 1988.

Carslaw, K.S., B. Lou and T. Peter, An analytical expression for the composition of aqueous $HNO_3$-$H_2SO_4$ stratospheric aerosols including gas phase removal of $HNO_3$ gas phase depletion from coupled $HNO_3$ and water uptake by liquid particles, Geophys. Res. Lett., 22, 1877-1880, 1995.

Carslaw, K.S., and Kärcher, B. : Stratospheric Aerosol Processes, SPARC (report No. 4), Chapter 1, 1 - 24, 2006.

Catoire, V., Lesclaux, R., Lightfoot, P. D., Rayez, M.-T. : Kinetic Study of the Reactions of $CH_2ClO_2$ with Itself and with $HO_2$, and Theoretical Study of the Reactions of $CH_2ClO$, between 251 and 600 K, J. Phys. Chem., 98, 2889 – 2898, 1994.

Catoire, V., Lesclaux, R., Schneider, W.F., Wallington, T.J. : Kinetics and Mechanisms of the Self-Reactions of $CCl_3O_2$ and $CHCl_2O_2$ Radicals and Their Reactions with $HO_2$, J. Phys. Chem., 100, 14356 – 14371, 1996.

Catoire, V., Krysztofiak, G., Robert, C. and Chartier, M., Airborne infrared lasers spectrometry for trace gas measurements applied to convection case studies, to be submitted to Atmos. Meas. Techn., Special Issue for The EU Project SHIVA, in preparation.

Chang C.T., Liu, T.H., Jeng, F.-T. : Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer, Environ. Res., 94, 67–74, 2004.

Chapman, S. : A theory of upper atmospheric ozone, Mem. Roy. Meteoro. Soc, 3, 103 – 125, 1930.

Chen, J., Catoire, V., Niki, H.: Mechanistic study of $BrCH_2O$ radical degradation in 700 Torr air, Chem. Phys. Lett., 245, 519 – 528, 1995.

Chin, M, and Davis, D.D.: Global sources and sinks of OCS and $CS_2$ and their distributions, Global Biogeochem. Cycle, 7, 321-337, 1993.

Chin, M., and Davis, D. D.: A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol, J. Geophys. Res., 100(D5), 8993–9005, doi:10.1029/95JD00275, 1995.

Chipperfield, M.: New version of the TOMCAT/SLIMCAT offline chemical transport model: intercomparison of stratospheric tracer experiments, Q. J. Roy. Meteor. Soc., 132, 1179–1203, doi:10.1256/qj.05.51, 2006.

Clarisse, L., Shephard, M.W., Dentener, F., Hurtmans, D., Cady-Pereira, K., Karagulian, F., Van Damme, M., Clerbaux, C., and. Coheur, P.F: Satellite monitoring of ammonia: A case study of the San Joaquin Valley, J. Geophys. Res., 115, doi:10.1029/2009JD013291, 2010.

Clarisse, L., R'Honi, Y., Coheur, P.F., Hurtmans, D., and Clerbaux, C: Thermal infrared nadir observations of 24 atmospheric gases, Geophys. Res. Lett., 38. doi:10.1029/2011GL047271, 2011.

Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., Payan, S., Camy-Peyret C., and Mégie, G.: Retrieval of CO columns from IMG/ADEOS spectra, IEEE transactions on geoscience and remote sensing, 37, 1657-1661, 1999.

Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Herbin, H., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., and Coheur, P.-F.: Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/METOP sounder, Atmos. Chem. Phys., 9, 6041–6054, 2009.

Cloern, J.E. : Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems : a review with some general lessons from sustained investigation of san francisco bay, california, Rev. Geophys., 34(2), 127–168, doi:10.1029/96RG00986, 1996.

Coffey, M. T., and Hannigan, J. W.:The temporal trend of stratospheric carbonyl sulphide, J. Atmos. Chem., 67, 61-70, doi: 10.1007/s10874-011-9203-4, 2010.

Cohan, D.S., Schultz, M.G., Jacob, D.J., Heikes, B.G, and Blake, D.R. : Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: Methyl iodide as a tracer of marine convection, J. Geophys. Res., 104, 5717 – 5724, 1999.

Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D. and Clerbaux, C.: IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes, Atmos. Chem. Phys., 9, 5655–5667, 2009.

Cooper, O. R., Forster, C., Parrish, D., Trainer, M., Dunlea, E., Ryerson, T., Hübler, G., Fehsenfeld, F., Nicks, D., Holloway, J., de Gouw, J., Warneke, C., Roberts, J. M., Flocke, F., and Moody, J.: A case study of transpacific warm conveyor belt transport: Influence of merging airstreams on trace gas import to North America, J. Geophys. Res., 109, D23S08, doi:10.1029/2003JD003624, 2004.

Cortesi, U., Lambert, J. C., De Clercq, C., Bianchini, G., Blumenstock, T., Bracher, A., Castelli, E., Catoire, V., Chance, K.V., De Mazière, M., et al. Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data, J. Phys. Chem., 7, 4807-4867, 2007.

Crassier, V., Suhre, K., Tulet, P., and Rosset, R.: Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models, Atmos. Environ., 34, 2633-2644, 2000.

Crutzen, P.J. : The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, Geophys. Res. Lett., 3, 73 – 76, 1976.

Crutzen, P.J., and Schmailzlz, U. : Chemical budget of the atmosphere. Plant. Space. Sci., 31, 1009 – 1032, 1983.

Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., P. Berrisford, Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., M. Beljaars, A. C., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Holm, E. V., Isaksen, L., Kallberg, P., Kohler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz , B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thepaut, J.-N., and Vitart, F.: The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system, Q. J. R. Meteorol. Soc. 137: 553–597, 2011.

Defoor, T. E., Robinson, E., and Ryan, S. : Early lidar observations of June 1991 Pinatubo eruption plume at Mauna Loa Observatory, Hawaii. J. Geophys. Res., 19, 187 – 190, doi : 10.1029/91GL02791, 1992.

Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.-H. : Physique et chimie de l'atmosphère. Paris : Belin. 639 p. (Collection Échelles), 2005.

DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., et al.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. in JPL Publication 97-4, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1997.

Deutscher, N. M., Jones, N. B., Griffith, D. W. T., Wood, S. W., and Murcray, F. J.: Atmospheric carbonyl sulfide (OCS) variation from 1992–2004 by ground-based solar FTIR spectrometry, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 6, 1619-1636, doi:10.5194/acpd-6-1619-2006, 2006.

Divakarla, M., et al. : Evaluation of Atmospheric Infrared Sounder ozone profiles and total ozone retrievals with matched ozonesonde measurements, ECMWF ozone data, and Ozone Monitoring Instrument retrievals, J. Geophys. Res., 113, D15308,doi:10.1029/2007JD009317, 2008.

Dobson, G. M.: Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere, Proc. Roy. Soc. Ldn., A236, 187–193, 1956.

Dognon, A.M., Caralp, F., Lesclaux, R. : Réactions des radicaux chlorofluoromethyl peroxyles avec NO: Etude cinetique dans le domaine de température compris entre 230 et 430 K, Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique 82, 349–352, 1985.

Dorf, M., Butler, J.H., Butz, A., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M.P., Kritten, L., Montzka, S.A., Simmes, B., Weidner, F., and Pfeilsticker, K. : Long-term observations of stratospheric bromine reveal slow down in growth, Geophys. Res. Lett., 33, L24803, doi: 10.1029/2006GL027714, 2006.

Dorf, M., Butz, A., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M. P., Kritten, L., and Pfeilsticker, K.: Bromine in the tropical troposphere and stratosphere as derived from ballon-borne BrO observations, Atmos. Chem. Phys. 8, 7265-7271, doi:10.5194/acp-8-7265-2008, 2008.

Douglas, A., Fioletov, V. (lead authors) et al.: Stratospheric Ozone and Surface Ultraviolet Radiation. Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52, World Meteorological Organization, Geneva, 2011.

Drummond, J. R., L. Pan, D. P. Edwards, J. C. Gille, and M. W. Smith : Satellite remote sensing of tropospheric CO and CH4: forward model studies of the MOPITT instrument, App. Opt., 34, 6976, 1995.

Dye, J.E., Ridley, B.A., Skamarock, W., Barth, M., Venticinque, M., Defer, E., Blanchet, P., Thery, C., Laroche, P., Baumann, K., Hubler, G., Parrish, D.D., Ryerson, T., Trainer, M., Frost, G., Holloway, J.S., Matejka, T., Bartels, D., Fehsenfeld, F.C., Tuck, A., Rutledge, S.A., Lang, T., Stith, J. and Zerr, R. : An overview of the Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment with results for the July 10, 1996 storm, J. Geophys. Res., 105: doi: 10.1029/1999JD901116, 2000.

Elliott, S., Blake, D. R., Duce, R. A., Lai, C. A., McCreary, I., McNair, L. ARowland, F. S., Russell, A. G., Streit, G. E., and Turco, R. P.: Motorization of China implies changes in

Pacific air chemistry and primary production, Geophys. Res. Lett., 24(21), 2671–2674, doi:10.1029/97GL02800, 1997.

Engel, A., and Schmidt, U.: vertical profile measurements of carbonylsulfide in the stratosphere, Geophys. Res. Lett., 21, 2219-2222, 1994.

Farman, J.C., Gardiner, B.G. and Shanklin, J.D. : Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal CLOx/NOx interaction, Nature, 315, 207-10, 1985.

Fiedler, V., Nau, R., Ludmann, S., Arnold, F., Schlager, H., and Stohl, A.: East Asian $SO_2$ pollution plume over Europe – Part 1: Airborne trace gas measurements and source identification by particle dispersion model simulations, Atmos. Chem. Phys., 9, 4717-4728, doi:10.5194/acp-9-4717-2009, 2009.

Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere - theory, experiments and applications, chapter 3, Academic Press, San Diego, 2000.

Fischer, H., Wienhold, G., Hoor, P., Bujok, O., Schiller, C., Siegmund, P., Ambaum, M., Scheeren, H.A., and Lelieveld, J.: Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross tropopause masse exchange, Geophys. Res. Lett., 27, 97-100, 2000.

Folkins, I., Loewenstein, M., Podolke, J. Oltmans, S. J., and Proffitt, M.: A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: evidence from ozonesondes and aircraft measurements, J. Geophys. Res., 104, 22095-22102, 1999.

Fraser, P.J., Oram, D.E., Reeves, C.E., Penkett, S.A., and McCulloch, A. : Southern Hemispheric halon trends (1978–1998) and global halon emissions, J. Geophys. Res., 104 (D13), 15985-15999, doi: 10.1029/1999JD900113, 1999.

Freitas, S. R., Longo, K. M., Silva Dias, M. A. F., Chatfield, R., Silva Dias, P., Artaxo, P., Andreae, M. O., Grell, G., Rodrigues, L. F., Fazenda, A., Panetta, J.: The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments of the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS). Part 1: model description and evaluation, Atmos. Chem. Phys. 9, 2843–2861, 2009.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr. J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., et al.: Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., et al.: Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Fueglistaler, S., Wernli, H., and Peter, T. : Tropical troposphere-to-stratosphere transport inferred from trajectory calculations, J. Geophys. Res., 109, 2004.

Fueglistaler, S., Dessler, A. E., Dunkerton, T. J., Folkins, I., Fu, Q., and Mote,P. W.: Tropical tropopause layer, Rev. Geophys., 47, RG1004, doi:10.1029/2008RG000267, 2009.

George, M., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Turquety, S., Coheur, P.-F., Pommier, M., Hadji-Lazaro, J., Edwards, D. P., Worden, H., Luo, M., Rinsland, C., and McMillan, W.: Carbon monoxide distributions from the IASI/METOP mission: evaluation with other space-borne remote sensors, Atmos. Chem. Phys., 9, 8317-8330, 2009.

Gettelman, A., Hoor, P., Pan, L.L., Randel, W.J., Hegglin, M.I., and Birner, T.: The extratropical upper troposphere and lower stratosphere, Rev. Geophys., 49, RG3003, 2011.

Giglio, L., Descloitres, J., Justice, C. O., and Kaufman, Y. J.: An enhanced contextual firedetection algorithm for MODIS, Remote Sensing of Environ., 87, 273–282, 2003 and http://modis-fire.umd.edu.

Grell, G. A., et Dévényi D.: A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques, Geophys. Res. Lett., 29(14), doi:10.1029/2002GL015311, 2002.

Griffith, D.W.T., Jones, N.B., and Matthews, W.A.: Interhemispheric ratio and annual cycle of carbonyl sulfide (OCS) total column from ground-based solar FTIR spectra, J. Geophys. Res., 103(D7): 8447-8454, doi: 10.1029/97JD03462, 1998.

Guimbaud, C., Catoire, V., Gogo, S., Robert, C., Chartier, M., Laggoun-Défarge, F., Grossel, A., Albéric, P., Pomathiod, L., Nicoullaud, B., and Richard, G. : A portable infrared laser spectrometer for flux measurements of trace gases at the geosphere–atmosphere interface, Meas. Sci. Technol. 22 075601 doi:10.1088/0957-0233/22/7/075601, 2011.

Hains, J. C. : A chemical climatology of lower tropospheric trace gases and aerosols over the mid-Atlantic region, Ph.D. diss., Univ. Of Md., College Park, 2007

Hase, F., Hannigan, J.W., Coey, M.T., Goldman, A., Höpfner, M., Jones, et al.: Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution: ground-based FTIR measurements, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 87, 25-52, 2004.

Hauchecorne, A., Godin, S., Marchand, M., Heese, 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., Vol. 107, No. D20, 8289, doi :10.1029/2001JD000491, 2002.

Hegglin, M. I., C. D. Boone, G. L. Manney, K. A. Walker, A global view of the extratropical tropopause transition layer from Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer $O_3$, $H_2O$, and CO, J. Geophys. Res., 114, D00B11, doi:10.1029/2008JD009984, 2009.

Hendrick, F., P.V. Johnston, M. De Mazière, C. Fayt, C. Hermans, K. Kreher, N. Theys, A. Thomas, and M. Van Roozendael, One-decade trend analysis of stratospheric BrO over Harestua (60°N) and Lauder (45°S) reveals a decline, Geophys. Res. Lett., 35, L14801, doi: 10.1029/2008GL034154, 2008.

Hoerling, M. P., Schaack, T. K., and Lenzen, A. J.: Global objective tropopause analysis, Mon. Weather Rev., 119, 1816–1831, doi:10.1175/ 1520-0493(1991)119<1816:GOTA>2.0.CO;2, 1991.

Hofmann, D., Barnes, J., O'Neill, M., Trudeau, M., and R. Neely: Increase in background stratospheric aerosol observed with lidar at Mauna Loa Observatory and Boulder, Colorado, Geophys. Res. Lett., 36, L15808, doi:10.1029/2009GL039008, 2009.

Holton, J. R., Haynes, P. H., Mcintyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., and Pfister, L.: Stratosphere-troposphere exchange. Rev. Geophys., 33, 403-439, 1995.

Hoor P., Fischer, H., Lange, L., Lelieveld J., and Brunner, D.: Seasonal variation of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-$O_3$ correlation from in situ measurements, J. Geophys. Res., 107, 2002.

Hossaini, R., Mantle, H., Chipperfield, M. P., Montzka, S. A., Hamer, P., Ziska, F., Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E., Sala, S., Engel, A., Bönisch, H., Keber, T., Oram, D., Mills, G., Ordóñez, C., Saiz-Lopez, A., Warwick, N., Liang, Q., Feng, W., Moore, F., Miller, B. R., Marécal, V., Richards, N. A. D., Dorf, M., and Pfeilsticker, K.: Evaluating global emission inventories of biogenic bromocarbons, Atmos. Chem. Phys., 13, 11819-11838, doi:10.5194/acp-13-11819-2013, 2013.

Hossaini, R., Chipperfield, M.P., Monge-Sanz, B.M., Richards, N.A.D., Atlas, E., and Blake, D. R.: Bromoform and dibromethane in the tropics: a 3-D model study of chemistry and transport, Atmos. Chem. Phys., 10, 719–735, 2010.

Hossaini, R., Chipperfield, M.P., Feng, W., Breider, T. J., Atlas, E., Montzka, S. A., Miller, B. R., Moore, F., et Elkins, J. : The contribution of natural and anthropogenic very short-lived species to stratospheric bromine. Atmos. Chem. Phys., 12, 371–380, 2012.

Hou, H., Deng, L., Li, J., Wang, B.: A Systematic Computational Study of the Reactions of $HO_2$ with $RO_2$: The $HO_2$ + $CH_2ClO_2$, $CHCl_2O_2$, and $CCl_3O_2$ Reactions, J. Phys. Chem., A 109, 9299–9309, 2005.

Hoyle, C. R., Marécal, V., Russo, M. R., Allen, G., Arteta, J. Chemel, C. Chipperfield, M. P., D'Amato, F., Dessens, O., Feng, W., Hamilton, J. F., Harris, N. R., Hosking, A. C., Lewis, J. S., Morgenstern, O., Peter, T., Pyle, J. A. ,Reddmann, T., Richards, N. A. D., Telford, P. J., Tian, W., Viciani, S., Volz-Thomas, A., Wild, O., Yang, X., and Zeng, G.: Representation of tropical deep convection in atmospheric models. Part 2: Tracer transport. Atmos. Chem. Phys., 11, 8103–8131, 2011.

Hoyle, C. R., Engel, I., Luo, B.P., Pitts, M.C., Poole, L.R., Grooβ, J.U, and Peter, T. : Heterogeneous formation of polar stratospheric clouds – Part 1 : Nucleation of nitric acid trihydrate (NAT). Atmos. Chem. Phys., 13, 9577–9595, 2013

Huret, N., Pirre, M., Hauchecorne, A., Robert, C. and Catoire, V.: On the vertical structure of the stratosphere at midlatitudes during the first stage of the polar vortex formation and in the polar region in the presence of a large mesospheric descent, J. Geophys. Res., 111(D06111), doi:10.1029/2005JD006102, 2006.

Hurtmans, D., Coheur, P.F., Wespes, C., Clarisse, L., Scharf, O., Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., George, M., Turquety, S.: FORLI radiative transfer and retrieval code for IASI, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 113(11), 1391-1408, doi:10.1016/j.jqsrt.2012.02.036, 2012.

Iwasaki, S., Shibata, T., Nakamoto, J., Okamoto, H., Ishimoto, H., and Kubota, H. : Characteristics of deep convection measured by using the A-train constellation, J. Geophys. Res., 115, D06207, doi:10.1029/2009JD013000, 2010

Jaffe, D., Anderson, T., Covert, D., Kotchenruther, R., Trost, B., Danielson, J., Simpson, W., Berntsen,T., Karlsdottir, S., Blake, D., Harris, J., Carmichael, G., and Uno, I.: Transport of Asian Air Pollution to North America, Geophys. Res. Lett., 26, 711-714, 1999.

Jégou, F., Urban, J., de La Noë, J., Ricaud, P., Le Flochmoën, E., Murtagh, D. P., Eriksson, P., Jones, A., Petelina, S., Llewellyn, E. J., Lloyd, N. D., Haley, C., Lumpe, J., Randall, C., Bevilacqua, R. M., Catoire, V., Huret, N., Berthet, G., Renard, J. B., Strong, K.,

Davies, J., Mc Elroy, C. T., Goutail, F., and Pommereau, J. P.: Technical Note: Validation of Odin/SMR limb observations of ozone, comparisons with OSIRIS, POAM III, ground-based and balloon-borne instruments, Atmos. Chem. Phys., 8, 3385-3409, doi:10.5194/acp-8-3385-2008, 2008.

Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, Atmos. Environ., 31, 81–104, 1997.

Josse, B., Simon, P., Peuch, V.H. : Radon global simulations with the multiscale chemistry and transport model MOCAGE, Tellus B 56, 339–356, 2004.

Jourdain, L., Bekki, S., Lott, F., and. Lefèvre, F.: The coupled chemistry-climate model LMDz-REPROBUS: description and evaluation of a transient simulation of the period 1980-1999, Ann. Geophys., 26, 1391-1413, 2008.

Junkermann, W., and W. R. Stockwell: On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, J. Geophys. Res., 104(D7), 8039–8046, doi:10.1029/1998JD100060, 1999.

Junge, C.E., and Manson, J.E.: Stratospheric aerosol studies, J. Geophys. Res., 66:2163-2182, 1961.

Kambanis, K. G., Lazarou, Y. G., Papagiannakopoulos, P. J. : Absolute Rate Constants for the Reactions of Cl Atoms with $CH_3Br$, $CH_2Br_2$, and $CHBr_3$, J. Phys. Chem., 101, 8496-8502, 1997.

Kamboures, M.A., Hansen, J.C., Francisco, J.S.: A study of the kinetics and mechanism involved in the atmospheric degradation of bromoform by atomic chlorine, Chem. Phys. Lett., 353, 335–344, 2002.

Kerkweg, A., Jöckel, P., Warwick, N., Gebhardt, S., Brenninkmeijer, C. A. M., Lelieveld, J.: Consistent simulation of bromine chemistry from the marine boundary layer to the stratosphere – Part 2: Bromocarbons, Atmos. Chem. Phys., 8, 5919–5939, 2008.

Kerr,J.B, Wardle, D. I., and Tarasick, D.W.: Record low ozone values over cana in Early 1993. Geophys. Res. Lett., 20, 1979 – 1982, doi : 10.1029/93GL01927, 1993.

Kerzenmacher, T., Wolff, M. A., Strong, K., Dupuy, E., Walker, K. A., Amekudzi, L. K., Batchelor, R. L., Bernath, P. F., Berthet, G., Blumenstock, T., Boone, C. D., Bramstedt, K., Brogniez, C., Brohede, S., Burrows, J. P., Catoire, V., et al. : Validation of $NO_2$ and NO from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), Atmos. Chem. Phys., 8, 5801-5841, doi:10.5194/acp-8-5801-2008, 2008.

Kettle, A. J., Kuhn, U., von Hobe, M., Kesselmeier, J., and Andreae, M. O.: Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks, J. Geophys. Res., 107, 4658, doi:10.1029/2002JD002187, 2002a.

Kettle, A. J., Kuhn, U., von Hobe, M., Kesselmeier, J., Liss, P. S., and Andreae, M. O.: Comparing forward and inverse models to estimate the seasonal variation of hemisphere-integrated fluxes of carbonyl sulphide. Atmos. Chem. Phys., 2, 343-361, doi:10.5194/acp-2-343-2002, 2002 b.

Kjellström, E. : A ThreeDimensional Global Model Study of Carbonyl Sulfide in the Troposphere and the Lower Stratosphere. J. Atmos. Chem., 29: 151–177, 1998.

Klimont, Z., Cofala, J., Xing, J., Wei, W., Zhang, C., Wang, S., Kejun, J., Bhandari, P., Mathur, R., Purohit, P., Rafaj, P., Chambers, A., Amann, M., and Hao, J. : Projections

of $SO_2$, $NO_x$ and carbonaceous aerosols emissions in Asia, Tellus, 61B (4), 602-617, doi: 10.1111/j.1600-0889.2009.00428.x, 2009.

Ko, M.K.W, Poulet, G. (leads authors) et al.: Very Short-Lived Halogen and Sulfur Substances. Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 47, World Meteorological Organization, Geneva, 2003.

Köppenkastrop, D., Zabel, F.: Thermal decomposition of chlorofluoromethyl peroxynitrates, Int. J. Chem. Kinetics, 23, 1, 1991.

Kirchner, F., Mayer-Figge, A., Zabel, F., Becker, K.H.: Thermal Stability of Peroxynitrates, International Journal of Chemical Kinetics 31, 127–144, 1998.

Krysztofiak, G., Thiéblemont, R., Huret, N., Catoire, V., Té, Y., Jégou, F., Coheur, P. F., Clerbaux, C., Payan, S., Drouin, M.A., Robert, C., Jeseck, P., Attié, J.L., and Camy-Peyret, C., Detection in the summer polar stratosphere of air plume pollution from East Asia and North America by balloon-borne in situ CO measurements, Atmos. Chem. Phys., 12, 11889–11906, 2012, 2012a.

Krysztofiak, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., and Josse, B., Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species, Atmos. Environ., 59, 514-532, 2012b.

Krysztofiak, G., Catoire, V., Grossmann, K., Hamer, P.D., Marécal, Dorf, M., V., Reiter, A., Schlager, H., Eckhardt, S., Jurkat, T., Oram, D., Quack, B., Atlas, E., and Pfeilsticker, K., Regional air pollution over Malaysia, to be submitted to Atmos. Chem. Phys., Special Issue for The EU Project SHIVA, in preparation.

Laube, J. C., Keil, A., Bönisch, H., Engel, A., Röckmann, T., Volk, C. M., and Sturges, W. T.: Observation-based assessment of stratospheric fractional release, lifetimes, and ozone depletion potentials of ten important source gases, Atmos. Chem. Phys., 13, 2779-2791, doi:10.5194/acp-13-2779-2013, 2013

Law, K.S., Sturges, W.T. (leads authors) et al.: Halogenated Very Short-Lived Substances Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 50, WorldMeteorological Organization, Geneva, Switzerland, pp. 572, 2007.

Lee, C., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Lee, H., Dickerson, R. R., Hains, J. C., Krotkov, N., Richter, A., Vinnikov, K., and Schwab, J. J. : $SO_2$ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations, J. Geophys. Res., 116, D06304, doi:10.1029/2010JD014758, 2011.

Lefèvre, F., Brasseur, G. P., Folkins, I., Smith, A. K., and Simon P.: Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, J. Geophys. Res., 99(D4), 8183–8195, 1994.

Lejeune, B., Mahieu, E., Suntharalingam, P., Duchatelet, P., Servais, C., and Demoulin, P. : Trend evolution and seasonal variation of tropospheric and stratospheric carbonyl sulfide (OCS) above Jungfraujoch, EGU General Assembly 2011, Vol. 13, EGU2011-3536, 2011.

Lefèvre, F., Brasseur, G. P., Folkins, I ., Smith, A . K., and Simon, P.: Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, J. Geophys. Res., 99, NO. D4, 8183-8195, 1994.

Leung, F. T., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R., and Toon, G. C.: Isotopic fractionation of carbonyl sulfide in the atmosphere: Implications for the source of background stratospheric sulfate aerosol, Geophys. Res. Lett., 29(10), doi:10.1029/2001GL013955, 2002.

Liang, Q., Jaegle, L., Jaffe, D. A., Weiss-Penzias, P., Heckman, A., and J. A. Snow: Long-range transport of Asian pollution to the northeast Pacific: Seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide, J. Geophys. Res., 109, D23S07, doi:10.1029/2003JD004402, 2004.

Liang, Q., Stolarski, R.S., Kawa, S.R., Nielsen, J.E., Rodriguez, J.M., Douglass, A.R., Rodriguez, J.M., Blake, D.R., Atlas, E.L., and Ott, L.E., Finding the missing stratospheric Bry: A global modeling study of $CHBr_3$ and $CH_2Br_2$, Atmos. Chem. Phys., 10 (5), 2269-2286, doi: 10.5194/acp-10-2269-2010, 2010.

Libuda, H. G., Zabel, F., Becker, K. H.: UV spectra of some organic chlorine and bromine compounds of atmospheric interest. Kinetics and Mechanisms for the Reactions of Halogenated Organic Compounds in the Troposphere, STEP-HALOCSIDE/AFEAS WORKSHOP, Dublin, Ireland, 1991.

Longo, K. M., Freitas, S. R., Andreae, M. O., Setzer, A., Prins, E., and Artaxo, P.: The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT–BRAMS) – Part 2: Model sensitivity to the biomass burning inventories, Atmos. Chem. Phys., 10, 5785–5795, doi:10.5194/acp-10-5785-2010, 2010.

Longo, K. M., Freitas, S. R., Pirre, M., Marécal, V., Rodrigues, L. F., Panetta, J., Alonso, M. F., Rosário, N. E., Moreira, D. S., Gácita, M. S., Arteta, J., Fonseca, R., Stockler, R., Katsurayama, D. M., Fazenda, A., and Bela, M.: The chemistry CATT–BRAMS model (CCATT–BRAMS 4.5): a regional atmospheric model system for integrated air quality and weather forecasting and research, Geosci. Model Dev. Discuss., 6, 1173-1222, doi:10.5194/gmdd-6-1173-2013, 2013.

Madronich, S., Calvert, J.G.: Permutation Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Troposphere, J. Geophys. Res., 95, 5697–5715, 1990.

Madronich, S. and S. Flocke : The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in Handbook of Environmental Chemistry (P. Boule, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 1-26, 1999.

Marchand, M., Godin, S., Hauchecorne, A., F. Lefèvre, Bekki, S., and Chipperfield, M.: Influence of polar ozone loss on northern midlatitude regions estimated by a high-resolution chemistry transport model during winter 1999/2000, J. Geophys. Res., 108(D5), 8326, doi:10.1029/2001JD000906, 2003.

Marécal, V., Krysztofiak, G., Mébarki, Y., Catoire, V., Lott, F., Attié, J.L., Arteta, J., Freitas, S., Longo, K. Renard, J.-B., and Robert, C., Impact of deep convection on the tropical tropopause layer composition in Equatorial Brazil, Atmos. Chem. Phys., submitted, 2011.

Marécal, V., Pirre, M., Krysztofiak, G., Hamer, P.D., Josse, B.: What do we learn on bromoform transport and chemistry in deep convection from fine scale modelling?, Atmos. Chem. Phys., 12, 6073–6093, 2012.

Maricq, M. M., Shi, J., Szente, J. J., Rimai, L., Kaiser, E. W.: Evidence for the three-center elimination of hydrogen chloride from 1-chloroethoxy, J. Phys. Chem., 97, 9686, 1993.

Martinsson, B. G., Nguyen, H. N., Brenninkmeijer, C. A. M., Zahn, A., Heintzenberg, J., Hermann, M., and van Velthoven, P. F. J.: Characteristics and origin of lowermost stratospheric aerosol at northern midlatitudes under volcanically quiescent conditions based on CARIBIC observations, J. Geophys. Res., 110, D12201, doi:10.1029/2004JD005644, 2005.

McGivern, W. S., Kim, H., Francisco, J. S., and North, S. W.: Investigation of the Atmospheric Oxidation Pathways of Bromoform: Initiation via OH/Cl reactions, J. Phys. Chem., A, 106, 6395-6400, 2002.

McGivern, W. S., Kim, H., Francisco, J. S., and North, S. W.: Investigation of the Atmospheric Oxidation Pathways of Bromoform and Dibromomethane: Initiation via UV Photolysis and Hydrogen Abstraction, J. Phys. Chem., A, 108, 7247-7252, 2004.

Mébarki, Y.: Mesures du chlorure d'hydrogène (HCl) et du formaldéhyde (H2CO) sous ballon stratosphérique en région intertropicale et interprétations, Thèse, 147p, Univ. Orléans, Décembre 2009, 2009.

Meyer, E. : Über die Absorption der ultravioletten strahlung in ozon. Ann. Der Phys. IV, t, XII, 849, 1903.

Meylan, W.M., Howard, P.H.: Bond contribution method for estimating Henry's law constants, Environ. Tox. Chem., 10, 1283–1293, 1991.

Molina, L. T., Lamb, J. J., and Molina, M. J.: Temperature dependent UV absorption cross sections for carbonyl sulfide, Geophys. Res. Lett., 8(9), 1008–1011, doi:10.1029/GL008i009p01008, 1981.

Montzka S. A., Fraser, P.J. (lead authors) et al.: Controlled substances and other source gases. Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 47, World Meteorological Organization, Geneva, 2003.

Montzka, S. A., Reimann, S. (lead authors) et al.: Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Related Chemicals. Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52, World Meteorological Organization, Geneva, 2011.

Moreau, G., Robert, C., Catoire, V., Chartier, M., Camy-Peret, C., Huret, N., Pirre, M., Pomathiod, L., and Chalumeau, G.: A multispecies in situ balloon-borne experiment with six tunable diode laser spectrometers, Appl. Opt., 44(28), 5972-5989, 2005.

Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., Breitenbach, L. P.: FTIR studies of the kinetics and mechanism for the reaction of Cl atom with formylchloride, Int. J. Chem. Kin., 12, 915–920, 1980.

Nirmalakhandan, N. N., Speece, R.E.: Prediction of Aqueous Solubility of Organic Chemicals Based on Molecular Structure, Environ. Sci. Tech. 22, 328–338, 1988.

Notholt, J., Toon, G. C., Rinsland, C. P., Pougatchev, N. S., Jones, N. B., Connor, B. J, ... Schrems, O.: Latitudinal variations of trace gas concentrations in the free troposphere measured by solar absorption spectroscopy during a ship cruise. J. Geophys. Res., 105(D1), 1337–1349, doi:10.1029/1999JD900940, 2000.

Notholt, J. and Bingemer, H.: Precursor gas measurements, SPARC (report No.4), Chapter 2, 29-76, 2006.

Orlando, J.J., Tyndall, G.S., and Wallington, T.J.: Atmospheric Oxidation of $CH_3Br$: Chemistry of the $CH_2BrO$ Radical, J. Phys.Chem., 100, 7026–7033, 1996.

Ordornez, C., Lamarque, J.-F., Tilmes, S., Kinnison, D. E., Atlas, E. L., Blake, D. R., Sousa Santos, G., Brasseur, G., and Saiz-Lopez, A.: Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources, Atmos. Chem. Phys., 12, 1423–1447, 2012.

Orsolini, Y.J.: Long-lived tracer patterns in the summer polar stratosphere, Geophys. Res. Lett., 28, No. 20, 3855-3858, 2001.

Pan, L. L., Randel, W. J., Gary, B. L., Mahoney, M. J., and Hintsa, E. J.: Definitions and sharpness of the extratropical tropopause: A trace gas perspective, J. Geophys. Res., 109, D23103, doi:10.1029/2004JD004982, 2004.

Pfeilsticker, K. , Sturges,W. T.,Bösch, H. ,Camy-Peyret, C. , Chipperfield, M. P.,Engel, A. , Fitzenberger, R.,Müller, M. ,Payan, S. , and Sinnhuber, B.-M.: Lower stratospheric organic and inorganic bromine budget for the Arctic winter 1998/99. Geophys. Res. Lett., 27, 3305 – 3308, doi: 10.1029/2000GL011650, 2000.

Pirre, M., Pisso, I., Marecal, V., Catoire, V., Mebarki, Y., and Robert, C.: Intrusion of recent air in midlatitude stratosphere revealed by in situ tracer measurements and trajectory calculations, J. Geophys. Res., 113, D11302, doi: 10.1029/2007JD009188, 2008.

Pisso, I., Haynes, P. and law, K. S.: Emission location dependent ozone depletion potentials for very short-lived halogenated species, Atmos. Chem. Phys., 10, 12025-12036, 2010.

Pitari, G., Mancini, E., Rizi, V., and Shindell, D.T. : Impact of future climate and emission changes on stratospheric aerosols and ozone, J. Atmos. Sci., 59, 414-440, 2002.

Plumb, R. A., and Ko, M. K. W.: Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, J. Geophys. Res., 97, 10,145– 10,156, 1992.

Poppe, D., Aumont, B., Ervens, B., Geiger, H., Herrmann, H., Röth, E.-P., Seidl, W., Stockwell, W.,R., Vogel, S. Wagner, and Weise, D. : Scenarios for modeling Multiphase Tropospheric Chemisrty. J. of Atm. Chem., 40, 77 – 86, 2001.

Quack, B., and Wallace, D. W. R.: Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications, Global Biogeochem. Cycles, 17(1), 1023, doi:10.1029/2002GB001890, 2003.

Raatz, W. E. and Shaw, G. E.: Long-range tropospheric transport of pollution aerosols in the Alaskan Arctic, J. Clim. Appl. Meteorol., 23, 1052–1064, 1984.

Ray, E. A., Rosenlof, K. H., Richard, E. C., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Loewenstein, M., Jost, H.-J., Lopez, J., Ridley, B., Weinheimer, A., Montzka, D., Knapp, D., Wofsy, S. C., Daube, B. C., Gerbig, C., Xueref, I., and Herman, R. L. : Evidence of the effect of summertime midlatitude convection on the subtropical lower stratosphere from CRYSTAL-FACE tracer measurements, J. Geophys. Res., 109, D18304, doi:10.1029/2004JD004655, 2004.

Reed, R. and Danielsen, E.F. : Fronts in the vivinity of the tropopause. Arch. Meteor. Geophys. Bioklimatol., A11, 1 -17, 1959

Revercomb, H. E., Buijs, H., Howell, H. B., LaPorte, D. D., Smith, W. L., and Sromovsky, L. A: Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers: solution to a problem with the High-resolution Interferometer Sounder, Appl. Opt., 27, 3210-3218, 1988.

Ricaud, P., Barret, B., Attié, J.-L., Motte, E., Le Flochmoën, E., Teyssèdre, H., et al. : Impact of land convection on troposphere-stratosphere exchange in the tropics, Atmos. Chem. Phys., 7, 5639-5657, doi:10.5194/acp-7-5639-2007, 2007.

Rinke, A., Dethloff, K., and Fortmann, M.: Regional climate effects of Arctic haze, Geophys. Res. Lett., 31, L16202, 2004.

Rinsland, C. P., Goldman, A., Mahieu, E., Zander, R., Notholt, J., Jones, N. B., et al.: Ground-based infrared spectroscopic measurements of carbonyl sulfide: Free tropospheric trends from a 24-year time series of solar absorption measurements, J. Geophys. Res., 107(D22), 4657, doi:10.1029/2002JD002522, 2002.

Robert, C. : Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths Appl. Opt. 46 5408–18, 2007.

Roiger, A., Schlager, H., Schäfler, A., Huntrieser, H., Scheibe, M., Aufmhoff, H., Cooper, O. R., Sodemann, H., Stohl, A., Burkhart, J., Lazzara, M., Schiller, C., Law, K. S., and Arnold, F.: In-situ observation of Asian pollution transported into the Arctic lowermost stratosphere, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 16265–16310, 2011.

Rosàrio, N. E., Longo, K. M., Freitas, S. R., Yamasoe, M. A., and Fonseca, R. M.: Modeling South America regional smoke plume: aerosol optical depth variability and shortwave surface forcing, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 12, 17465–17501, doi:10.5194/acpd-12-17465-2012, 2012.

Rossby, C.G.: Dynamics of steady ocean currents in the light of experimental fluid dynamics. Papers in Physical Oceanography and Meteorology, 5, 1-43, 1936.

Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barbe, A., Benner, D.C., Bernath, P.F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L.R., Campargue, A., Champion, J.-P., et al. : The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer, 110, 533–572. 2009.

Rowland, S.F.: Stratospheric ozone depletion. Ann. Rev. of phys. Chem., 42, 731 – 768, doi: 10.1146/annurev.pc.42.100191.003503

Sander, R. Modeling atmospheric chemistry: Interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles, Surv. Geophys., 20, (1), 1-31 1999.

Sander, R.: Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3), 1999 b. http://www.henrys-law.org.

Sander, S. P., Ravishankara, A. R., Golden, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Finlayson-Pitts, B. J., Wine P. H., Huie R. E.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15. JPL Publication 06-2, 2006.

Sander, S. P., Friedl, R.P., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Burkholder, J.B., Golden, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Huie, R. E., Orkin, V.L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 17. JPL Publication 10-6, 2011.

Schauffler,S. M., Atlas,E. L., Flocke, F., Lueb, R. A., Stroud, V.,Travnicek, W.: Measurements of bromine containing organic compounds at the tropical tropopause. Geophys. Res. Lett., 25, 317 – 320, doi: 10.1029/98GL00040, 1998.

Schœnbein, C.F. : Beobachtungen über den bei der elektrolysation des wassers und dem ausströmen der gewöhnlivhen electrizitat aus spitzen eich entwichelnden geruch. Ann. Phys. Chem., 50, 616, 1840.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics: from Air Pollution to Climate Change, Second edition, John Wiley and Sons Ed, Inc., New York, 2006.

Shallcross, D.E., Raventos-Duran, M. T., Bardwell, M.W., Bacak, A., Solman, Z., Percival, C. J.: A semi-empirical correlation for the rate coefficients for cross- and self-reactions of peroxy radicals in the gas-phase, Atmos. Environ. 39, 763–771, 2005.

Sherwood, S.C., and Dessler, A.E.: A model for transport across the tropical tropopause, J. Atmos. Sci., 58:765-779, 2001.

Sinnhuber, B.-M., Rosanov, A., Sheode, N., Afe, O. T., Richter, A., Sinnhuber, M., Wottrock, F., Burrows, J. P., Stiller, G. P., von Clarmann, T., Linden, A.: Global observations of stratospheric bromine monoxide from SCIAMACHY, Geophys. Res. Lett., 32 (L20810). doi :10.1029/2005GL023829, 2005.

Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Alley, R.B., Berntsen, T., Bindoff, N.L., Chen, Z., Chidthaisong, A., Gregory, J.M., Hegerl, G.C., Heimann, M., Hewitson, B., Hoskins, B.J., Joos, F., Jouzel, J., Kattsov, V., Lohmann, U., Matsuno, T., Molina, M., Nicholls, N., Overpeck, J., Raga, G., Ramaswamy, V., Ren, J., Rusticucci, M., Somerville, R., Stocker, T.F., Whetton, P., Wood, R.A., and Wratt, D.: Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Stern, D.I., Global sulfur emissions from 1850 to 2000, Chemosphere, 58 (2), 163-175, doi: 10.1016/j.chemosphere. 2004.08.022, 2005.

Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S.: A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, J. Geophys. Res., 102, 25847–25879, 1997.

Stohl, A., Wotawa, G., Seibert, P., and Kromp-Kolb, H.: Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories, J. Appl. Meteor. 34, 2149-2165, 1995.

Stohl, A., and Seibert, P.: Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers. Q. J. Roy. Met. Soc. 124, 1465-1484, 1998.

Stohl, A.: A 1-year Lagrangian "climatology" of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere, J. Geophys. Res., 106, 7263-7279, 2001.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G.: Technical Note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, Atmos. Chem. Phys. 5, 2461-2474, 2005.

Stohl, A., Forster, C., Huntrieser, H., Mannstein, H., McMillan, W. W., Petzold, A., Schlager, H., and Weinzierl, B.: Aircraft measurements over Europe of an air pollution plume from Southeast Asia – aerosol and chemical characterization, Atmos. Chem. Phys., 7, 913-937, doi:10.5194/acp-7-913-2007, 2007.

Té, Y., Jeseck, P., Camy-Peyret, C., Payan, S., Perron, G., and Aubertin, G.: Balloonborne calibrated spectroradiometer for atmospheric nadir sounding, Appl. Opt., 41, 6431-6441, 2002.

Té, Y., Jeseck, P., Pépin I., Camy-Peyret C.: A method to retrieve blackbody temperature errors in the two points radiometric calibration, Infrared Phys. Techn., 52, 187-192, doi:10.1016/j.infrared.2009.07.003., 2009.

Té, Y., Jeseck, P., Payan, S., Pépin, I., and Camy-Peyret, C.: The Fourier transform spectrometer of the UPMC University QualAir platform, Rev. Sci. Instrum., 81, 103102, doi:10.1063/1.3488357, 2010.

Thiéblemont, R., Dynamique de la stratosphère au printemps et en été : étude des couplages tropiques/pôlesThèse, 276p, Univ. Orléans, Décembre 2009, 2009.

Tie, X., Madronich, S., Walters, S., Zhang, R., Rasch, P., and Collins, W.: Effects of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere, J. Geophys. Res., 108, 4642, doi:10.1029/2003JD003659, 2003.

Toon, O.B., Hamill, P., Turco, R.P., Pinto, J.: Condensation of HNO3 and HCl in the winter polar stratospheres. Geophys. Res. Lett., 13, 1284-1287, doi : 10.1029/GL013i012p01284, 1986.

Toon, O.B., McKay, C.P., Ackerman, T.P., and Santhanan, K.L.: Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres. J. Geophys. Res., 94, 16287-16301, 1989.

Toon, G.C. : The JPL MkIV Interferometer. Opt. Photonics News, 2, 19-21, 1991.

Toon, G.C., Blavier, J .-F., Solario, J. N., and Szeto, J .T. : Airborn observations of the composition of the 1992 tropical stratosphere by the FTIR solar absorption spectrometry, Geophys. Res. Lett., 20, 2503 – 2506, 1993.

Trenberth, K.E., and Smith, L. : The mass of the atmosphere : A constraint on global analyses. J. of Clim., 18, 864 – 875., 2005.

Tuazon, E.C, Atkinson, R.: Tropospheric Reaction Products and Mechanisms of the Hydrochlorofluorocarbons 141b, 142b, 225ca, and 225cb, Environ. Sci. Techn., 28, 2306–2313, 1994.

Turco, R.P., Whitten, R.C., Toon, O.B., Pollack, J.B., and Hamill, P. : OCS, stratospheric aerosols and climate, Nature, 283, 283 – 286, 1980.

Tuck, A. F., Baumgardner, D., Chan, K. R., Dye, J. E., Elkins, J. W., Hovde, S. J., Kelly, K. K., Loewenstein, M., Margitan, J. J., May, R. D., Podolske, J. R., Proffitt, J. R., Rosenlof, K. H., Smith, W. L., Webster, C. R., and Wilson, J. C.: The Brewer-Dobson circulation in the light of high altitude in situ aircraft observations, Q. J. Roy. Meteorol. Soc., 123, 1-69, 1997.

Tyndall, G. S., Wallington, T. J., Ball, J. C.: FTIR Product Study of the Reactions $CH_3O_2$ + $CH_3O_2$ and $CH_3O_2$ + $O_3$, J. Phys. Chem., A 102, 2547–2554, 1998.

Tyndall, G.S., Cox, R.A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G.K., Pilling, M.J., Ravishankara, A.R., Wallington, T.J.: Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals, J. Geophys. Res., 106, 12157–12182, 2001.

Udelhofen, P.M. and Hartmann, D.L. : Influence of tropical cloud systems on the relative humidity in the upper troposphere, J. Geophys. Res., 1000, 7423 – 7440, 1995.

Vaghjiani, G. L., Ravishankara, A. R.: Absorption Cross Sections of $CH_3O_2H$, $H_2O_2$, and $D_2O_2$ Vapours between 210 and 365 nm at 297 K, J. Geophys. Res., 94, 3487–3492, 1989.

Velazco, V. A., Toon, G. C., Blavier, J.-F. L., Kleinböhl, A., Manney, G. L., Daffer, W. H.: Validation of the Atmospheric Chemistry Experiment by noncoincident MkIV balloon profiles, J. Geophys. Res., 116, D06306, doi:10.1029/2010JD014928, 2011.

Vernier, J.-P., Thomason, L. W., Pommereau, J.-P., Bourassa, A., Pelon, J., Garnier, A. : Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade, Geophys. Res. Lett., 38, L12807, doi:10.1029/2011GL047563, 2011.

Villenave, E., Lesclaux, R.: Kinetics of the Cross Reactions of $CH_3O_2$ and $C_2H_5O_2$ Radicals with Selected Peroxy Radicals. J. Phys. Chem., 100, 14372–14382, 1996.

Walko, R. L., Cotton, W. R., Meyers, M. P., and Harrington, J.Y.: New RAMS cloud microphysics parameterization, Part I: the single-moment scheme, Atmos. Res., 38, 29–62, 1995.

Walko, R., Band, L., Baron, J., Kittel, F., Lammers, R., Lee, T., Ojima, D., Pielke, R., Taylor, C., Tague, C., Tremback, C., and Vidale, P.: Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modeling, J. Appl. Meteorol., 39, 6, 931–944, 2000.

Wallington, T.J., Dagaut, P., Kurylo, M.J.: Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase, Chem. Rev., 92, 667–710, 1992.

Wallington, T.J., Hurley, M.D., Schneider, W.F.: Atmospheric chemistry of $CH_3Cl$: mechanistic study of the reaction of $CH_2C1O_2$ radicals with $HO_2$, Chem. Phys. Lett., 251, 164–173, 1996.

Wallington, T.J., Nielsen, O.J., Sehested, J.: Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Gas Phase. In: Alfassi, Z.B. (Eds.), Peroxyl Radicals, Wiley, New York, pp. 81–112, 1997.

Wamsley, P. R., Elkins, J. W., Fahey, D. W., Dutton, G. S., Volk, C. M., Myers, R. C., Montzka, S. A., Butler, J. H., Clarke, A. D., Fraser, P. J. et al.: Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget, J. Geophys. Res., 103(D1), 1513–1526, doi:10.1029/97JD02466, 1998.

Wang, T.X., Kelley, M.D., Cooper, J.N., Beckwith, R.C., and Margerum, D.W., Equilibrium, Kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species, Inorg. Chem., 33, 5872-5878, 1994.

Warwick, N. J., Pyle, J. A., Carver, G. D., Yang, X., Savage, N. H., O'Connor, F. M., and Cox, R. A.: Global modeling of biogenic bromocarbons, J. Geophys. Res., doi:10.1029/2006JD007264, 2006.

Wei, W.-M., Zheng, R.-H.: Theoretical study on the reaction mechanism of $CH_2ClO_2$ with $HO_2$. Journal of Molecular Structure, Theochem. 812, 1-11, 2007.

Weisenstein, D. K., Yue, G. K., Ko, M. K. W., Sze, N. D., Rodriguez, J. M. and Scott, C. J. : A two-dimensional model of sulfur species and aerosol, J. Geophys. Res., 102, 13019-13035, 1997.

Weisenstein, D., Bekki, S.: Modeling of Stratospheric aerosols, SPARC (report No. 4), Chapter 6, 219-319, 2006.

Wernli, H., and Bourqui, M.: A Lagrangian "1-year climatology" of (deep) cross-tropopause exchange in the extratropical Northern Hemisphere, J. Geophys. Res., 107, 4021, doi:10.1029/2001JD000812, 2002.

Wildi, F.P.: New concepts and performances in azimuth control of large balloon gondolas. ESA publications, SP-317, pp. 357-361, 1991.

Williamson, D. L., and Rasch, P.J. : Two-dimensional semi-lagrangian transport with shape-preserving interpolation, Mon. Weather Rev., 117, 102-129, 1989.

World Meteorological Organization (WMO): Meteorology: A threedimensional science. WMO Bull., 4, 134–138, Geneva, Switzerland, 1957.

Wotawa, G., and Trainer, M.: The Infuence of Canadian Forest Fires on Pollutant Concentrations in the United States, Science 288, 324, DOI: 10.1126/science.288.5464.324, 2000.

Worton, D.R., Sturges, W.T., Schwander, J., Mulvaney, R., Barnola, J.-M., and Chappellaz, J. : 20th century trends and budget implications of chloroform and related tri- and dihalomethanes inferred from firn air, Atmos. Chem. Phys., 6 (10), 2847-2863, doi: 10.5194/acp-6-2847-2006, 2006.

Xu, X., Bingemer, H. G., Georgii, H.-W., Schmidt, U., and Bartell, U.: Measurements of carbonyl sulfide (COS) in surface seawater and marine air, and estimates of the air-sea flux from observations during two Atlantic cruises, J. Geophys. Res., 106, 3491–3502, doi:10.1029/2000JD900571, 2001.

Yang, X, Cox, R.A., Warwick, N.J., Pyle, J.A., Carver, G.D., O'Connor, F.M., and Savage, N.H.: Tropospheric bromine chemistry and its impact on ozone: A model study, J. Geophys. Res., 110, D23311, doi: 10.1029/2005JD006244, 2005.

Yang, M., Howell, S.G., Zhuang, J., and Huebert, B.J. : Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China – interpretations of atmospheric measurements during EASTAIRE, Atmos. Chem. Phys., 9 (6), 2035-2050, doi: 10.5194/acp-9-2035-2009, 2009.

Yokouchi, Y., Hasebe, F., Fujiwara, M., Takashima, H., Shiotani, M., Nishi, N., Kanaya, Y., Hashimoto, S., Fraser, P., Toom-Sauntry, D., Mukai, H., and Nojiri, Y.: Correlations and emission ratios among bromoform, dibromochloromethane, and dibromomethane in the atmosphere, J. Geophys. Res., 110, D23309, doi:10.1029/2005JD006303, 2005.

Zhang, K., Wan, H., Zhang, M., and Wang, B.: Evaluation of the atmospheric transport in a GCM using radon measurements: sensitivity to cumulus convection parameterization, Atoms. Chem. Phys., 8, 2811–2832, 2008.

# Annexe A : Schéma chimique complet

- ***Réactions des Ox***

$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$
$O_3 + h\nu \rightarrow O^3P + O_2$
$O(^1P) + h\nu \rightarrow HCHO + HO_2 + HO$

$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$
$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2.0\ O_2$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P)$
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$

- ***Réactions des HOx***

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO + HO$
$HO + h\nu \rightarrow HO_2 + H_2O$

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2.\ HO$
$O_3 + HO \rightarrow HO_2 + O_2$
$O_3 + HO_2 \rightarrow HO + 2O_2$
$HO + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
$H_2O_2 + HO \rightarrow HO_2 + H_2O$
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

- ***Réactions des NOx***

$NO_2 + h\nu \rightarrow O^3P + NO$
$HONO + h\nu \rightarrow HO + NO$
$HNO_3 + h\nu \rightarrow HO + NO_2$
$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$

$O(^3P) + NO \rightarrow NO_2$
$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO$
$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO_3$
$HO + NO \rightarrow HONO$
$HO + NO_2 \rightarrow HNO_3$
$HO + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2$
$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$
$HO_2 + NO_2 \rightarrow HO_2NO_2$

$HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$
$O_2 + NO_3 \rightarrow 0.3\ HNO_3 + 0.7\ NO_2 + 0.7\ HO$
$HO + HONO \rightarrow NO_2 + H_2O$
$HO + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$
$HO + HO_2NO_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + H_2O$
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$
$NO + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$
$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$
$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2$
$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$
$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$

- ***<u>Réactions des composés organiques :</u>***

$HCHO + h\nu \rightarrow HO_2 + HO_2 + CO$
$HCHO + h\nu \rightarrow CO$

$CO + HO \rightarrow HO_2 + CO_2$
$CH_4 + HO \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$
$HCHO + HO \rightarrow HO_2 + CO + H_2O$
$OP1 + HO \rightarrow .65\ CH_3O_2 + .35\ HCHO + 0.35\ HO$
$HCHO + NO_3 \rightarrow HO2 + HNO_3 + CO$
$CH_3O_2 + NO \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$
$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow O(^1P)$
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow HCHO + 0.66\ HO_2$
$CH_3O_2 + NO_3 \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$

- ***<u>Réaction des BrOx</u>***

$HOBr + h\nu \rightarrow Br + HO$
$BrO + h\nu \rightarrow Br + O(^3P)$

$HCHO + Br \rightarrow HO_2 + CO + HBr$
$Br + O_3 \rightarrow BrO$
$BrO + O(^3P) \rightarrow Br$
$BrO + NO \rightarrow NO_2 + Br$
$BrO + BrO \rightarrow Br + Br$
$Br + HO_2 \rightarrow HBr$
$BrO + HO \rightarrow Br + HO_2$
$HO + HBr \rightarrow Br + H_2O$
$BrO + NO_2 \rightarrow BrONO_2$
$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2$
$HOBr + O(^3P) \rightarrow HO + BrO$

# Publications et communications

- **Articles dans des revues internationales à comité de lecture de rang A (ACL)**

Bartels-Rausch, T., **Krysztofiak**, G., Bernhard, A., Schläppi, M., Schwikowski, and M., Amman, M., Photoinduced reduction of divalent mercury in ice by organic matter, Chemosphere, 82, 199-203, 2011.

Marécal, V., **Krysztofiak**, G., Mébarki, Y., Catoire, V., Lott, F., Attié, J.L., Arteta, J., Freitas, S., Longo, K. Renard, J.-B., and Robert, C., Impact of deep convection on the tropical tropopause layer composition in Equatorial Brazil, Atm. Chem. Phys., submitted, 2011.

Marécal, V., Pirre, M., **Krysztofiak**, G., Hamer, P. D., and Josse, B., What do we learn on bromoform transport and chemistry in deep convection from fine scale modelling?, Atm. Chem. Phys., 12, 6073-6093, 2012.

**Krysztofiak**, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., and Josse, B., Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species, Atmos. Environ., 59, 514-532, 2012.

**Krysztofiak**, G., Thiéblemont, R., Huret, N., Catoire, V., Té, Y., Jégou, F., Coheur, P. F., Clerbaux, C., Payan, S., Drouin, M.A., Robert, C., Jeseck, P., Attié, J.L., and Camy-Peyret, C., Detection in the summer polar stratosphere of air plume pollution from East Asia and North America by balloon-borne in situ CO measurements, Atmos. Chem. and Phys., 12, 11889–11906, 2012, 2012.

Jégou, F., Berthet, G., Brogniez, C., Renard, J.-B., François, P., Haywood, J.M., Jones, A., Bourgeois, Q., Lurton, T., Auriol, F., Godin-Beekmann, S., Guimbaud, C., **Krysztofiak**, G., Gaubicher, B., Chartier, M., Lieven, C., Clerbaux, C., Balois, J.Y., and Verwaerde, C., Stratospheric aerosols from the Sarychev volcano eruption in the 2009 Arctic summer. Atmos. Chem. Phys., 13, 6533–6552, 2013.

**Krysztofiak**, G., Catoire, V., Té, Y., Jégou, F., Berthet, G. and Toon, G., Carbonyl sulfide variability with latitude, Atmos. –Ocean, , 1-13, 2014..

Hamer, P. D., Marécal, V., Hossaini, R., Warwick, N., Chipperfield, M., Sala, S., Keber, T., Bönisch, H., Engel, A., Samah, A.A., Subramaniam, K., Pirre, M., Harris, N., Robinson, A., Peng, L.K., Nadzir, M.S.M., Oram, D., Mills, G., Leedham, E., Atlas, E., Krüger, K., Schlager, H., Catoire, V., **Krysztofiak**, G., and Quack, B., Case Study of the Chemistry and Transport of Bromoform within a Sea Breeze Driven Convective System During the SHIVA Campaign, submitted to Atmos. Chem. Phys., Special Issue for The EU Project SHIVA.

**Krysztofiak**, G., Catoire, V., Grossmann, K., Hamer, P.D., Marécal, Dorf, M., V., Reiter, A., Schlager, H., Eckhardt, S., Jurkat, T., Oram, D., Quack, B., Atlas, E., and Pfeilsticker, K., Regional air pollution over Malaysia, to be submitted to Atmos. Chem. Phys., Special Issue for The EU Project SHIVA.

Catoire, V., **Krysztofiak**, G., Robert, C. and Chartier, M., Airborne infrared lasers spectrometry for trace gas measurements applied to convection case studies, to be submitted to Atmos. Meas. Techn., Special Issue for The EU Project SHIVA, in preparation.

- **Articles dans un journal de conférence de rang B**

**Krysztofiak**, G., Thiéblemont, R., Huret, N. , Catoire, V., Jégou, F. , Payan, S. , and Drouin, M.-A., Intrusion of recent air in polar stratosphere during summer 2009 revealed by balloon-borne in situ CO measurements, ESA special publication SP-700, proceedings of the conference: 20th ESA symposium on European Rocket and Balloon, Hyères, 2011.

- **Communications orales avec actes dans un congrès international (ACTI)**

Krysztofiak, G., Thiéblemont, R., Huret, N. , Catoire, V., Jégou, F. , Payan, S. , and Drouin, M.-A., Intrusion of recent air in polar stratosphere during summer 2009 revealed by balloon-borne in situ CO measurements, ESA special publication SP-700, proceedings of the conference: 20th ESA symposium on European Rocket and Balloon, Hyères, 2011.

- **Communications orales sans actes dans un congrès national (COM)**

Krysztofiak, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., Hamer, P.D., Josse, B. : Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species (VSLS). "Groupe Français de Cinétique et Photochimie en phase gazeuse du CNRS", Orléans, juin, 2013.

- **Communications par affiche dans un congrès international (AFF)**

Bartels-Rausch, T., Krysztofiak, G., Bernhard, A., Schläppi, M., Schwikowski, M., Amman, M., The light-driven Mercury Reduction in Ice: The Effect of Organic Matter. IPY Oslo 2010, T1-8 0476, 2010, Poster.

Bartels-Rausch, T., Krysztofiak, G., Bernhard, A., Schläppi, M., Schwikowski, M., Amman, M., Photochemistry of Mercury and Organics in Sea Ice – Laboratory Investigations, EGU General Assembly 2010, Cryospheric Sciences, 2010, Poster.

Krysztofiak, G., Pirre, M., Marecal, V., Catoire, V., Poulet, G., A model study of the chemistry of bromoform in the tropics: preliminary results of the VSLS impact on stratospheric ozone, 2nd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Progress and prospects at atmospheric environmental science in the context of climate change, Orléans (France), 6-9 December 2010, poster.

Catoire, V., Huret, N., Berthet, G., Krysztofiak, G., Thiéblemont, R., Robert, C., Preliminary results from SPIRALE balloon-borne in situ stratospheric measurements during 2009 polar summer, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (U.S.A.), 13-17 December 2010, poster.

Jégou, F., Berthet, G. , Renard, J.–B. , Brogniez, C. , François, P. , Haywood, J. M., Jones, A. , Bourgeois, Q. , Lurton, T., Drouin, M.-A. , Krysztofiak, G. , Catoire, V. , Robert, C. , Gaubicher, B. , Clerbaux, C. , George, M. , Lefèvre, F., Bekki, S., Huret, N., Impact of the Sarychev eruption during the 2009 StraPolÉté campaign, 2011 NDACC Symposium, Réunion island (France) , 7–10 November 2011, poster.

Krysztofiak, G., Thiéblemont, R., Catoire, V., Huret, N., Payan, S., Té, Y., Jégou, F., Drouin, M.-A., Robert, C., Detection in the summer polar stratosphere of air plume pollution from East Asia by balloon-borne in situ CO measurement, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (U.S.A.), 5-9 December 2011, poster.

Krysztofiak, G., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., Catoire, V., Atmospheric degradation of two short-lived brominated hydrocarbons ($CHBr_3$ and $CH_2Br_2$), 22nd International Symposium on Gas Kinetics, Boulder (Co, U.S.A.), 18-22 June 2012, poster.

Krysztofiak, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Louis, F., Canneaux, S., Josse, B., Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species (VSLS), 22th Quadrennial Ozone Symposium 2012, Toronto (Canada), 27-31 August 2012, poster.

Krysztofiak, G., Catoire, V., Té, Y., Jégou, F., Berthet, G., Carbonyl sulfide variability with latitude in the atmosphere, 22th Quadrennial Ozone Symposium 2012, Toronto (Canada), 27-31 August 2012, poster.

Krysztofiak, G., Catoire, V., Dorf, M., Grossmann, K., Hamer, P.D., Marécal, V., Reiter, A., Schlager, H., Eckhardt, S., Jurkat, T., Oram, D., Quack, B., Atlas, E., and Pfeilsticker, K., Regional air pollution over Malaysia, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (U.S.A.), 3-7 December 2012, poster.

Catoire, V., Krysztofiak, G., Robert, C., Chartier, M., An airborne spectrometer with three infrared lasers for trace gas measurements applied to convection case studies, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (U.S.A.), 3-7 December 2012, poster.

Jégou, F., Berthet, G., Brogniez, C., Renard, J.-B., Krysztofiak, G., Catoire V., Té, Y.V., Boucher, O., François, P., Haywood, J. M., Jones, A., Bourgeois, Q., Lurton, T., Auriol, F., Godin-Beekmann, S., Guimbaud, C., Gaubicher, B., Chartier, M., Clarisse, L., Clerbaux, C., Balois, J. Y., and Verwaerde, C., stratospheric aerosols and its precursors during the 2009 Arctic summer, WCRP, Kyoto, 2013.

- **Communications par affiche dans un congrès national (AFF)**

Krysztofiak, G., Catoire, V., Poulet, G., Marécal, V., Pirre, M., Modélisation à l'échelle régionale de la dégradation chimique d'espèces bromées à très courte durée de vie, Réunion annuelle du "Groupe Français de Cinétique et Photochimie en phase gazeuse du CNRS", Lille, 30-31 Mai 2011, poster.

Berthet, G., Jégou, F., Renard, J.-B., Brogniez, C., François, P., Lurton, T., Catoire, V., Krysztofiak, G., Gaubicher, B., Chartier, M., et Auriol, F., Contribution de l'éruption du volcan Sarychev à la charge en aérosols sulfatés dans la stratosphère – mesures par instruments embarqués sous ballons, CNFGG, Clermont-ferrand, France, 2012.

**Gisèle KRYSZTOFIAK**

# Transport et chimie d'espèces soufrées et bromées dans la haute troposphère et basse stratosphère diagnostiqués par des mesures sous ballon et en avion et par modélisation

Résumé :
Le phénomène de destruction de l'ozone est un sujet vaste mettant en scène de nombreux processus. Il a pour origine l'émission de composés dits gaz sources (SGs) dans la troposphère. Récemment, les espèces à très courte durée de vie (VSLS) ont été identifiées comme SGs possibles. Cependant, elles ne possèdent pas un temps de vie suffisamment long pour atteindre directement la stratosphère. Les VSLS se dégradent au cours de leur transport, conduisant à des composés intermédiaires, les gaz produits (PGs). Les SGs et les PGs des VSLS vont entrer dans la stratosphère au niveau des régions équatoriales où règne un transport vertical rapide, la convection. Les SGs à temps de vie plus long peuvent accéder à la stratosphère par tous les types de transport possibles. Une fois dans la stratosphère, les SGs et PGs vont être convertis en espèces réactives capables de détruire l'ozone. Cette thèse présente l'étude des différentes étapes se produisant avant la destruction de l'ozone : l'émission et le transport des SGs dans l'atmosphère, leur chimie de dégradation au cours de leur transport et enfin leur contribution à la destruction de l'ozone. Les traceurs chimiques tels que CO sont tout d'abord utilisés pour mettre en évidence le transport des SGs et PGs de la troposphère à la stratosphère. Puis, deux études décrivant 2 types d'espèces différentes, entrant dans le processus de destruction de l'ozone, sont présentées : pour OCS (sulfure de carbonyle) et les VSLS bromés ($CHBr_3$ et $CH_2Br_2$). OCS est l'un des principaux précurseurs d'aérosols sulfatés présents dans la stratosphère catalysant la destruction de l'ozone par chimie hétérogène. Cependant, sa contribution à cette couche comporte de nombreuses incertitudes. Ses sources d'émissions, sa répartition avec la latitude et sa contribution à la couche d'aérosols sulfatés sont présentées. La contribution des VSLS bromées au brome de la stratosphère est une question en cours de résolution. Leur chimie au cours de leur transport dans l'atmosphère est décrite de manière détaillée.
Mots clés : Echange troposphère-stratosphère, traceurs chimiques, VSLS bromées, espèces soufrées, modélisation atmosphérique, spectrométrie in situ infrarouge sous ballon et en avion.

# Transport and chemistry of sulfur and bromine compounds in the upper troposphere and lower stratosphere diagnosed by balloon and aircraft measurements and modelling

Abstract :
Ozone depletion is a complex subject involving several processes starting by the emission of the sources gases (SGs) in the lower troposphere. Recently the VSLS (very short lived substances) have been identified as potential SGs. However they do not have a lifetime long enough to reach directly the stratosphere. During the transport, the VSLS undergo degradation leading to products gases (PGs). The SGs and PGs of the VSLS reach the stratosphere in the Tropical region where a rapid vertical transport occurs, the convection. The SGs with longer lifetime can reach the stratosphere by any transport pathway from the location of their emissions. Once in stratosphere the SGs and PGs will be converted into reactive species able to deplete ozone. This thesis presents the study of the several steps occurring before the ozone depletion: SGs emission, SGs and PGs transport into the atmosphere, the chemical degradation occurring during their transport and finally their contribution to the ozone depletion. First, chemical tracers, as CO, are used to highlight the main pathways from the troposphere to the stratosphere. Then two studies of two different types of species entering in the process of ozone destruction are presented: for OCS (carbonyl sulfide) and the brominated VSLS ($CHBr_3$ et $CH_2Br_2$). OCS is one of the sulfate aerosols precursors catalyzing the ozone depletion. However, OCS contribution to this layer has some uncertainties. OCS emission sources, the latitude repartition and the contribution to the sulfate aerosols are presented. The contribution of the brominated VSLS to the stratospheric bromine is a key issue that being almost resolved. The brominated VSLS chemical degradation during the atmospheric transport will be described in detail.
Keywords : troposphere-stratosphere exchange, chemical tracers, brominated VSLS, sulphur species, atmospheric modelling, balloon-borne and aircraft in situ infrared spectrometry.

LPC2E-CNRS
3A, Av. de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2, FRANCE