Climatologies et tendances de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère - basse stratosphère, vues par les mesures IAGOS et le modèle MOCAGE

Yann Cohen

▶ **To cite this version:**

Yann Cohen. Climatologies et tendances de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère - basse stratosphère, vues par les mesures IAGOS et le modèle MOCAGE. Climatologie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30288 . tel-02382985

HAL Id: tel-02382985

https://theses.hal.science/tel-02382985

Submitted on 27 Nov 2019

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *(30/11/2018)* **par :**

YANN COHEN

Climatologies et tendances de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère – basse stratosphère, vues par les mesures IAGOS et le modèle MOCAGE

JURY

JEAN-LUC ATTIÉ	Professeur	Président du Jury
SOPHIE GODIN-BEEKMANN	Directeur de recherche	Rapporteur
DIDIER HAUGLUSTAINE	Directeur de recherche	Rapporteur
GAËLLE DUFOUR	Directeur de recherche	Examinateur
EMMANUEL RIVIÈRE	Maître de conférence	Examinateur
VALÉRIE THOURET	Directrice	Membre du jury
VIRGINIE MARÉCAL	Co-directrice	Membre du jury
BÉATRICE JOSSE	Encadrante	Invité

École doctorale et spécialité :
SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat

Unité de Recherche :
Laboratoire d'Aérologie (UMR 5560) et CNRM-GAME Météo-France (UMR 3589)

Directeur(s) de Thèse :
Valérie THOURET et *Virginie MARÉCAL*

Rapporteurs :
Sophie GODIN-BEEKMANN et *Didier HAUGLUSTAINE*

Résumé

L'objectif général de la thèse est de caractériser la distribution géographique, les cycles saisonniers et l'évolution récente de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère–basse stratosphère (UT–LS) au-dessus de huit régions d'intérêt, aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Pour cela, nous avons analysé les observations aéroportées IAGOS. Nous avons montré une tendance positive de l'ozone dans l'UT sur 1994–2013, et une tendance négative du monoxyde de carbone liée à la décroissance des émissions en surface. Nous avons comparé les mesures à la simulation de composition chimique sur le climat récent issue du modèle MOCAGE dans l'exercice d'intercomparaison CCMI. Pour ce faire, nous avons développé une nouvelle méthode permettant de projeter les mesures IAGOS sur le maillage du modèle et de traiter ainsi 20 ans d'observations. Cette méthode s'est révélée pertinente pour évaluer la simulation et pourrait être étendue à d'autres simulations et d'autres modèles.

Mots-clés : Ozone, haute troposphère, basse stratosphère, monoxyde de barbone, mesures IAGOS, modèle MOCAGE.

Abstract

The overall objective of the thesis is to characterize the geographical distribution, seasonal cycles and recent trends of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere – lower stratosphere (UT–LS) over eight regions of interest, in the northern mid-latitudes. For this purpose, we first analyzed the IAGOS airborne observations. We have shown a positive trend in ozone in the UT over 1994–2013, and a negative trend in carbon monoxide, the latter being linked to the decrease in surface emissions. We then compared the observations to the recent climate chemical composition simulation performed by the MOCAGE model in the CCMI intercomparison exercise. To do this, we have developed a new method to project IAGOS measurements onto the model grid, allowing us to process long observation periods. This method has proven to be relevant for evaluating the simulation and could be extended to other simulations and models.

Keywords : Ozone, upper troposphere, lower stratosphere, carbon monoxide, IAGOS measurements, MOCAGE model.

Remerciements

Ma faiblesse m'est chère. Je tiens à mon imperfection comme à ma raison d'être.

Anatole France - Le jardin d'Épicure

L'heure des remerciements. L'écriture de cette page me fait réaliser seulement maintenant que ma thèse se termine. Je ne pensais pas voir cette étape venir aussi rapidement. J'ai encore l'impression d'avoir un travail en cours, toujours quelque chose à faire... D'accord, c'est le cas.

Je remercie tout d'abord mes quatre encadrants, qui m'ont fourni les pistes nécessaires pour avancer, et m'ont aidé à comprendre l'importance de mes résultats... chose pas évidente pour un jeune doctorant. En soulignant les particularités du travail d'encadrement de chacun, je remercie Valérie de m'avoir laissé l'occasion de rencontrer la majorité de la communauté de chercheurs dédiée à l'UTLS, avec l'opportunité de participer au programme OCTAV-UTLS, et pour tout le soutien qu'elle a su m'apporter lors de la préparation des oraux de conférences. Je remercie Virginie pour sa disponibilité et sa réactivité à apporter des corrections, ainsi que des suggestions d'amélioration, pendant la rédaction de l'article et celle de ce manuscrit de thèse, malgré un emploi du temps pour le moins chargé. L'assiduité de ses relectures a été déterminante pour la clarté et la rigueur de ces écrits. Par ses remarques constructives, j'ai aussi pu comprendre des éléments de ma façon de fonctionner. Merci à Béatrice pour sa bonne humeur et son soutien, notamment dans la préparation de la soutenance et dans la prise en main des fichiers relatifs au modèle. Je remercie également Hervé, pour la transmission d'une part de ses compétences informatiques, pour son assistance indispensable dans la chasse au bug, pour ses conseils en vue de la préparation de la première conférence.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble de l'équipe IAGOS au LA, pour la plupart co-auteurs de l'article, et qui y ont apporté leur contribution, qu'il s'agisse de la qualité de l'article ou de la qualité des données : Bastien, Hannah, Romain, Philippe, Jean-Marc, Gilles, Damien. De même, je remercie les membres des équipes de chimie atmosphérique au CNRM (COMETS et PLASMA), volontaires pour de nombreux services allant de l'assistance informatique (Joaquim, Jonathan, Françoise) à la préparation de gâteaux pour le pot de thèse (Sophie), en passant par des explications en réponse à mes questions scientifiques (Philippe). Thanks to all my of-

ficemates (Thomas, Flore, Frédéric, Martin, Joaquim) for their good mood, and the exchanges we had [1] Mes remerciements s'adressent maintenant aux nombreux doctorants, post-docs et stagiaires que j'ai pu cotoyer, dont je ne peux pas faire de liste exhaustive ici. Je ne pourrai en citer que quelques-uns : Iris, Edouard, Bojan, Samuel, Yannick, Nizar, Laura, Jasmine, Maxence, Abdel, Rachid, Thierno (grâce à qui je me suis senti accueilli et à l'aise dès mon arrivée au CNRM), César, Hélène, Guillaume, Hugo (pour les nombreuses parties de ping pong le soir), ainsi que Damien, Judith, Matteo, Xavier (avec qui j'ai aussi passé du bon temps en dehors du travail), Irene, Thibaut, Fabien, Félix, Maria (collègues du LA avec qui j'ai pu passer d'excellentes soirées et week-ends), et tous les joueurs de futsal.

Enfin, merci à la famille, aux amis, à Marion, qui m'ont apporté un soutien indispensable.

1. Yes, Tom, this sentence is written in English just for you !

Table des matières

Introduction **1**

1 Ozone et processus physico-chimiques dans l'atmosphère **7**

1.1 Structure de l'atmosphère 8

1.1.1 Structure thermique 8

1.1.1.1 De l'ionosphère à la stratopause 9

1.1.1.2 Stratosphère et rayonnement 9

1.1.1.3 Troposphère et convection 10

1.1.2 Structure dynamique 10

1.1.2.1 Circulation troposphérique 10

1.1.2.2 Circulation stratosphérique 13

1.1.2.3 Interface et barrière dynamique : la tropopause 14

1.1.2.3.a Tropopauses thermiques 17

1.1.2.3.b Tropopause dynamique 19

1.1.2.3.c Tropopause chimique 20

1.2 L'ozone dans l'atmosphère 23

1.2.1 L'ozone stratosphérique 23

1.2.1.1 Cycle de Chapman 23

1.2.1.2 Cycles catalytiques : HO_x, NO_x et Cl_x/Br_x 24

1.2.2 L'ozone troposphérique 28

1.2.2.1 Production photochimique de l'ozone troposphérique 29

1.2.2.2 Destruction photochimique de l'ozone 32

1.2.2.3 Devenir des NO_x à l'issue de la photochimie 33
1.2.2.4 Un régime photochimique variable suivant l'altitude 34
1.2.2.5 Secteurs d'émission des précurseurs 34
1.3 L'UTLS, sous l'influence des deux couches 41
1.3.1 Importance de l'UTLS pour le bilan radiatif troposphérique 41
1.3.2 Processus dynamiques, impacts sur la composition chimique 43
1.3.3 Ozone, tendances observées 50

2 Outils à disposition & méthodologie **59**
2.1 L'infrastructure de recherche IAGOS 59
2.1.1 Introduction 59
2.1.2 Historique 60
2.1.3 Instrumentation de la flotte IAGOS 61
2.1.4 Qualité des données 63
2.1.5 Densité de la base de données 65
2.1.6 Place de IAGOS dans les programmes de recherches internationaux . . 66
2.1.7 Utilisation des données IAGOS dans la recherche scientifique 67
2.2 Les simulations CCMI et le modèle MOCAGE 69
2.2.1 La place des modèles dans les sciences de l'atmosphère 70
2.2.2 L'exercice CCMI et le choix des simulations 70
2.2.3 Description de MOCAGE 72
2.2.3.1 Transport 74
2.2.3.2 Chimie 75
2.2.3.3 Dépôts 76
2.2.3.3.a Dépôt sec 76
2.2.3.3.b Dépôts humides 77
2.2.3.4 Emissions 77
2.2.3.4.a Emissions dynamiques 77
2.2.3.4.b Cadastres d'émissions 78

2.2.3.5 Géométrie 80

3 Climatologies et tendances observées **83**

3.1 Résumé de l'article 83

3.2 Article 85

3.2.1 Abstract 85

3.2.2 Introduction 86

3.2.3 Data and methodology 91

3.2.3.1 IAGOS data set 91

3.2.3.2 Methodology 92

3.2.3.2.a Definition for the upper troposphere and the lower stratosphere 92

3.2.3.2.b IAGOS data analysis 94

3.2.4 Results 100

3.2.4.1 Horizontal distributions of O_3 and CO 100

3.2.4.2 Regional seasonal cycles 106

3.2.4.2.a Northeast Asia, northwest America, and Siberia . . . 112

3.2.4.2.b The Western Mediterranean basin and the Middle East 114

3.2.4.3 Trends : comparison and characterization 118

3.2.4.3.a Trends in O_3 120

3.2.4.3.b Trends in CO 127

3.2.5 Summary and conclusions 129

3.2.6 Appendix 135

3.2.6.1 Horizontal distributions : O_3/CO ratio 135

3.2.6.2 Time series : monthly and yearly means 136

3.2.6.3 Monthly anomalies 142

3.2.6.4 Tables of trends 146

4 Analyse des simulations CCMI de MOCAGE **155**

4.1 Redistribution des observations sur la grille du modèle 156

4.2 Comparaison IAGOS – MOCAGE 161
4.2.1 Cartes de climatologie en O_3 et CO 161
4.2.2 Profils verticaux régionaux 166
4.2.3 Etude de l'UT / la LS 176
4.2.3.1 Séparation UT/LS 176
4.2.3.2 Comparaison IAGOS–HR et IAGOS–DM 177
4.2.3.2.a Cycles saisonniers 177
4.2.3.2.b Séries temporelles 180
4.2.3.3 Comparaison IAGOS–DM et simulations 186
4.2.3.3.a Cycles saisonniers 186
4.2.3.3.b Evolution des émissions de surface 190
4.2.3.3.c Séries temporelles 194
4.3 Conclusion sur la méthode 202

Conclusions et perspectives **205**

Appendices **241**

A Climatologies saisonnières IAGOS–DM et MOCAGE–M **243**

B Profils verticaux saisonniers IAGOS–DM et MOCAGE–M **253**

Introduction

L'atmosphère terrestre est constituée de plusieurs couches distinctes de par leur structure dynamique et leur composition chimique. La majorité des problématiques environnementales sont concentrées sur les deux couches inférieures : troposphère et stratosphère. Comme l'indique son nom, la stratosphère présente des mouvements d'air essentiellement horizontaux, sous l'effet de sa forte stabilité verticale. A l'inverse, la troposphère est caractérisée par d'importants mouvements verticaux, régime convectif lié au chauffage de la surface terrestre et aux grandes quantités d'eau qui s'y trouvent. Bien qu'elles soient toutes deux constituées majoritairement de diazote (N_2) et de dioxygène (O_2), leurs compositions chimiques diffèrent par leurs concentrations en gaz traces. Parmi ceux-ci, l'ozone (O_3) est une espèce importante dans chacune des deux couches, et ce, pour des raisons différentes.

La découverte de l'ozone remonte en 1839, lorsque le chimiste allemand Christian Schönbein, au cours de ses expériences sur l'électrolyse de l'eau, reconnaît l'odeur caractéristique des émanations provenant des machines électriques (signalées depuis 1775). Inspiré par son nez, Schönbein puise alors dans le grec ancien ὄζω ("qui sent") pour baptiser ce gaz, réduisant définitivement l'une des espèces terrestres des plus salutaires en un critère olfactif peu valorisant. Une ingratitude cependant innocente, excusée par la méconnaissance d'antan. On sait à présent qu'il intervient dans diverses problématiques environnementales selon son altitude. Ses fortes concentrations stratosphériques, environ 90 % de sa quantité au sein de l'atmosphère, en font le principal absorbant des rayons ultraviolets les plus nocifs (UV-B et UV-C), constituant un écran indispensable pour la vie sur les continents. Cette caractéristique a abouti à l'appellation de couche d'ozone. Un siècle après la découverte de son rôle primordial (Hartley, 1880), l'ozone stratosphérique a été l'objet d'un focus médiatique important suite à la découverte du

trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique (Farman et al., 1985). Plus récemment, une grande attention a été portée sur les $\sim$10 % restants contenus dans la troposphère, où l'ozone renforce le caractère oxydant de l'air. Il modifie donc les équilibres chimiques en phase gazeuse dans l'ensemble de la troposphère, tout en dégradant la qualité de l'air en surface de par sa toxicité. Au niveau du sol, l'ozone favorise les problèmes respiratoires et cutanés chez les espèces animales (Yan et al., 2016), cause le dysfonctionnement des stomates chez les végétaux chlorophylliens, et réduit la qualité des produits agricoles (Soja et al., 2004), faisant intervenir des enjeux sanitaires, écologiques et économiques. Enfin, l'ozone troposphérique figure parmi les principaux gaz à effet de serre. A l'instar du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4), ses quantités ont augmenté de façon importante depuis l'ère pré-industrielle, en lien direct avec l'accroissement des activités humaines. Le monoxyde de carbone (CO) en est l'un des principaux précurseurs. Il est émis par combustion, et sa durée de vie relativement longue (en moyenne annuelle : 2 mois) en fait un bon traceur de sources de pollution. Il modifie les équilibres chimiques, de sorte à augmenter la durée de vie du méthane et, de ce fait, à accroître le forçage radiatif de l'atmosphère (IPCC, 2013).

Un changement de concentration en ozone exercera un plus grand impact sur la température de surface s'il a lieu à l'interface des deux couches (Riese et al., 2012), désignée par l'acronyme UTLS (*Upper Troposphere – Lower Stratosphere*), communément décrite comme une enveloppe transitoire de part et d'autre de la tropopause. De par sa forte stabilité dynamique, cette dernière se comporte comme une barrière de transport. Ses variations, géographiques et temporelles, modulent les échanges entre troposphère et stratosphère, de sorte qu'elles se répercutent sur la composition chimique de ces deux couches. L'UTLS étant influencée par ces échanges, sa composition chimique est donc un outil efficace pour étudier les processus dynamiques dans cette zone. Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif général d'étudier la composition chimique (sa moyenne et son évolution) sur des échelles de temps longues, dans la haute troposphère et la basse stratosphère. Il s'agit d'y calculer et de caractériser des climatologies et des tendances récentes de l'ozone à partir de mesures et de la modélisation, notamment au-dessus de plusieurs régions d'intérêt.

L'UTLS constitue désormais un domaine de recherches à part entière. Plusieurs programmes

scientifiques (SPARC, IGAC) ont, parmi leurs objectifs, de mieux caractériser l'évolution temporelle (tendances et variabilité interannuelle) de sa composition chimique, particulièrement en vapeur d'eau et en ozone, deux des principaux gaz à effet de serre. La communauté scientifique qui lui est dédiée dispose de plusieurs systèmes d'observations. Chaque semaine, des ballons-sondes sont envoyés depuis de nombreuses stations d'observations, générant des profils verticaux avec la précision des données *in situ*. Quelques instruments LiDAR (*Light Detection And Ranging*) permettent de sonder de façon précise l'ensemble de la troposphère et la stratosphère depuis le sol, avec une fréquence plus élevée. Cependant, les mesures depuis le sol se limitent à une couverture géographique ponctuelle. A l'opposé, les instruments basés sur satellites offrent une couverture globale, mais avec une résolution verticale insuffisante pour cerner une région aussi fine que l'UTLS : ils sont trop sensibles au signal provenant de la stratosphère ou la moyenne troposphère. D'autres données *in situ* sont collectées à partir d'avions de recherches pouvant sonder jusqu'à 16 km d'altitude. Qu'il s'agisse d'observations *in situ*, LiDAR ou tomographiques, elles bénéficient d'une bonne précision dans l'UTLS et documentent une grande diversité d'espèces chimiques. Cependant, elles ne sont enregistrées qu'au cours de campagnes de mesures, trop éphémères pour pouvoir identifier une composition chimique moyenne ou son évolution sur le long terme. De façon complémentaire à tous ces jeux de données, l'infrastructure de recherche IAGOS (*In-service Aircraft for a Global Observing System*, Petzold et al., 2015) repose, depuis 1994, sur des mesures aéroportées, automatiques et *in situ*, à bord de plusieurs avions commerciaux. Il s'agit de mesures simultanées d'ozone, de vapeur d'eau et, depuis 2001, de monoxyde de carbone. En dehors des profils verticaux mesurés près des aéroports, il s'agit donc exclusivement de données récoltées dans l'UTLS. De ce fait, IAGOS est un compromis entre satellites, campagnes de mesures et observations depuis le sol (LiDAR, ballons sondes et stations de mesures en altitude). Il présente une précision fine, une fréquence d'échantillonnage élevée, ainsi qu'une longue période d'observations quasi continue sur une vaste couverture géographique dans les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Sa précision en fait un jeu de données de référence pour la validation des mesures basées sur satellites (e.g. Borsdorff et al., 2017). Son étendue géographique et sa durée permettent aux campagnes de mesures, ponctuelles et plus locales, d'estimer la part du signal de fond dans leurs observations.

C'est sur ce jeu de données que s'appuie ce travail de thèse, essentiellement ciblé sur les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, c'est-à-dire là où les mesures sont les plus abondantes. Plus spécifiquement, un premier volet est dédié à leur analyse sur des échelles de temps décennales, comprenant les calculs et la caractérisation des climatologies et des tendances. Concernant l'ozone, il s'agit de la première analyse de données aéroportées qui s'étende sur deux décennies. C'est également une première analyse pour des mesures simultanées de l'ozone et du monoxyde de carbone sur une douzaine d'années. Les résultats sont alors mis en comparaison avec ceux des autres bases de données d'observations, disponibles dans la bibliographie.

Le deuxième objectif de cette thèse se base sur la modélisation numérique, outil indispensable pour une meilleure compréhension des observations. Celles-ci sont, à leur tour, un élément de référence servant à valider les résultats de simulations. Il s'agit donc de deux types de données complémentaires dont l'intercomparaison génère une plus-value. Les critères de comparaison peuvent se baser sur plusieurs échelles spatiales et temporelles. Le but de cette deuxième partie est de comparer les sorties de simulations d'un modèle global aux observations IAGOS, sur de longues périodes. Pour les données IAGOS, dont la durée dépasse maintenant les vingt ans, la comparaison sur ces échelles de temps est encore inédite. Concernant la modélisation, nous avons choisi d'utiliser les données de l'exercice de modélisation CCMI (*Chemistry–Climate Models Initiative*, Eyring et al., 2013). Il s'agit d'une initiative commune de SPARC et IGAC, qui vise à intercomparer des simulations issues de modèles de chimie globaux pour l'étude de la composition troposphérique et stratosphérique au cours des climats passé (récent) et futur. Ainsi, la base de données CCMI fournit des champs chimiques de résolution mensuelle, incluant la période de mesures IAGOS. La simulation REF-C1SD vise à reproduire le climat passé, récent (de 1980 à 2010), avec un champ dynamique le plus proche possible de la réalité. Le forçage météorologique à intégrer aux modèles est alors issu de la réanalyse ERA-Interim. Cette simulation a été réalisée à partir du modèle MOCAGE (*MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle*), développé au CNRM.

L'exercice CCMI rassemble en grande majorité des modèles de chimie–climat (CCM), à l'exception de deux modèles de chimie–transport (CTM) dont MOCAGE (*MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle*). De base, les CTM bénéficient d'un forçage dynamique plus

réaliste que les CCM : l'étude de la rétroaction de la composition atmosphérique sur le climat ne figurant pas dans leurs objectifs (contrairement aux CCM), leurs champs météorologiques sont alors issus directement d'une réanalyse. C'est pourquoi, dans le cadre du deuxième volet de cette thèse, le choix d'un CTM comme support de travail pour tester la méthode de comparaison avec IAGOS est pertinent. Dans un premier temps, le deuxième volet de cette thèse vise à mettre en place une méthode de comparaison entre les observations et les résultats d'une simulation globale de type CCMI. Dans un deuxième temps, la méthode de comparaison mise en place au cours de cette thèse est appliquée à la simulation de MOCAGE dans CCMI. Il s'agit d'évaluer la capacité de cette simulation à reproduire les principales caractéristiques de long terme pour l'ozone et le CO, mises en avant dans le premier volet de la thèse, à partir des observations IAGOS.

Le présent manuscrit s'organise comme suit. Le premier chapitre restitue les connaissances actuelles sur l'UTLS et ses composés chimiques en lien avec l'ozone, situant le sujet de thèse dans son contexte scientifique et environnemental. Le deuxième chapitre offre une présentation détaillée des moyens matériels mis à disposition pour la thèse (le jeu d'observations IAGOS et la simulation REF-C1SD du modèle MOCAGE dans CCMI), ainsi que les contextes dans lesquels ils s'inscrivent. Le troisième chapitre est dédié à l'analyse des observations, premier volet de cette thèse. Le quatrième chapitre présente l'étude menée sur la comparaison entre la simulation CCMI du modèle et les observations, expliquant en premier lieu la méthodologie nouvellement mise en place à cet effet.

Chapitre 1

Ozone et processus physico-chimiques dans l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est une enveloppe constituée de gaz et d'aérosols. En comparaison à un rayon planétaire avoisinant les 6400 km, elle est extrêmement fine. Une majeure partie de sa masse est concentrée dans les premières dizaines de kilomètres seulement, à raison de 99 % en dessous des 30 km d'altitude. Néanmoins, on lui attribue un rôle primordial dans l'apparition et le maintien de la vie sur Terre. Elle agit sur la température de surface, *via* l'effet de serre et la redistribution de l'énergie solaire vers les pôles. Elle constitue également un écran face au rayonnement énergétique extraterrestre, qu'il soit véhiculé par des rayons cosmiques, vents et éruptions solaires ou par les ultraviolets stellaires, lesquels sont majoritairement interceptés entre 15 et 40 km par la couche d'ozone (O_3). Sous l'effet de sa densité décroissante avec l'altitude et du rayonnement solaire incident, l'atmosphère est organisée en quatre couches principales. Chacune possède ses propres caractéristiques en matière de composition chimique, de structure dynamique et de processus physico-chimiques associés. Cette stratification est communément illustrée par un profil vertical de température, tel celui de la figure 1.1. La brève description qui suit est organisée des hautes vers les basses altitudes.

1.1 Structure de l'atmosphère

1.1.1 Structure thermique

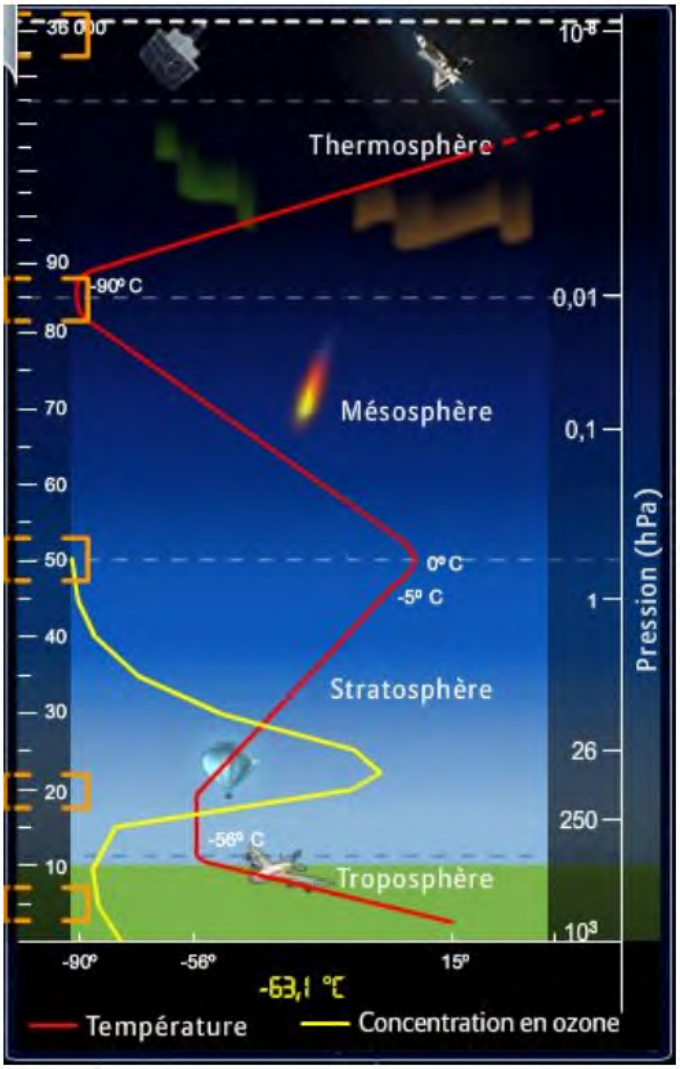

FIGURE 1.1 – Schéma de la structure thermique de l'atmosphère. De manière simplifiée, la courbe rouge représente le profil vertical de température. Sa partie supérieure est tracée en pointillé, indiquant qu'à partir de ces altitudes, la densité n'est plus suffisante pour pouvoir considérer une définition de température unique. La courbe jaune schématise le profil vertical moyen de l'ozone atmosphérique. Sur l'axe de gauche, les altitudes sont exprimées en km.

1.1.1.1 De l'ionosphère à la stratopause

Le spectre du rayonnement solaire s'étend du domaine infrarouge aux ultraviolets les plus énergétiques. Désignés par UV-C dans certaines disciplines, qualifiés d'UV lointains dans d'autres, ces derniers ont pour effet de dissocier les molécules et d'ioniser la matière. Leur influence s'opère sur la couche externe de l'atmosphère, appelée en conséquence ionosphère, ainsi caractérisée par les phases ionisée et atomique les plus abondantes. Elle coïncide principalement avec la thermosphère, dont le gradient positif de température naît de l'absorption du champ UV de faible longueur d'onde ($\lambda < 200$ nm) qui s'atténue vers les profondeurs atmosphériques.

Dans la couche inférieure, à laquelle le statut de zone intermédiaire a valu la dénomination de mésosphère, l'influence directe du rayonnement solaire est négligeable. Elle laisse ainsi place à un autre mécanisme dans le contrôle de la structure thermique. L'atmosphère étant de plus en plus ténue avec l'altitude, le taux de collisions entre molécules s'en voit affaibli en conséquence. Il s'ensuit la présence d'un régime radiatif, sous lequel les molécules excitées de dioxyde de carbone (CO_2) perdent davantage leur excès d'énergie par émission spontanée que par collision. Ce régime favorise l'export de chaleur vers les autres couches, et il est d'autant plus prononcé que la densité de l'air est faible. Ainsi, bien que composé minoritaire, c'est le rayonnement infrarouge du CO_2 qui, dans cette couche, est associé au gradient négatif de température. Un maximum d'environ 0 °C est atteint dans les bas étages de la mésosphère, au voisinage de la stratopause.

1.1.1.2 Stratosphère et rayonnement

A l'inverse, la stratosphère est définie par un gradient vertical de température positif. Elle doit sa structure thermique – et donc son existence – aux fortes quantités d'ozone siégeant à ces altitudes. En effet, les UV solaires pénétrant la haute stratosphère sont de nouveau soumis à un filtrage. Celui-ci fait intervenir la photodissociation du dioxygène et l'absorption par les molécules d'ozone. En raison de sa densité plus élevée, la stratosphère est dominée par le régime collisionnel, soit l'opposé du régime radiatif. Par conséquent, à l'inverse du CO_2 mésosphérique, les molécules excitées suite à l'absorption des UV ont une durée d'émission spontanée trop longue : la désexcitation se fait donc par collision, favorisant une redistribution

locale de l'énergie solaire. Comme le rayonnement UV s'atténue au fil de sa traversée dans la stratosphère, la génération de chaleur est moindre dans les bas niveaux. De par le gradient vertical positif de température qui en découle, l'ozone est alors responsable de l'existence de cette couche stable, au sein de laquelle le transport est essentiellement horizontal. Cette caractéristique se retrouve dans l'étymologie même du nom de stratosphère, le terme latin *stratus* évoquant ce qui est étendu.

1.1.1.3 Troposphère et convection

A l'entrée de la troposphère, les UV énergétiques (UV-B et C) ont été atténués dans leur quasi-globalité, diminuant drastiquement l'influence de la photochimie sur la structure thermique. S'étendant des UV-A aux infrarouges, le rayonnement solaire résiduel est partiellement absorbé par la surface terrestre, laquelle redistribue la chaleur depuis la basse troposphère par convection. Dans la majorité des cas, il s'ensuit un gradient négatif de température.

1.1.2 Structure dynamique

La structure verticale de l'atmosphère a été présentée dans les grandes lignes. Elle permet de visualiser le type de transport dominant au sein de chaque couche, mais ne suffit pas à expliquer l'intégralité des processus dynamiques qui s'y opèrent. A cette fin, la section ci-dessous propose une description plus poussée de la météorologie dans la troposphère et la stratosphère, en lien direct avec la présente étude.

1.1.2.1 Circulation troposphérique

La description suivante retrace l'organisation interne de la troposphère dans ses caractéristiques majeures. Elle s'appuie sur les figures 1.2 et 1.3, où sont respectivement représentés les schémas convectifs dans les tropiques et, de façon plus globale, de l'équateur au pôle. C'est cette organisation en cellules de convection que traduit l'étymologie de *troposphère*, dans laquelle $\tau\rho\acute{o}\pi\eta$ (prononcé "*tropéin*") désigne un mouvement rotatoire.

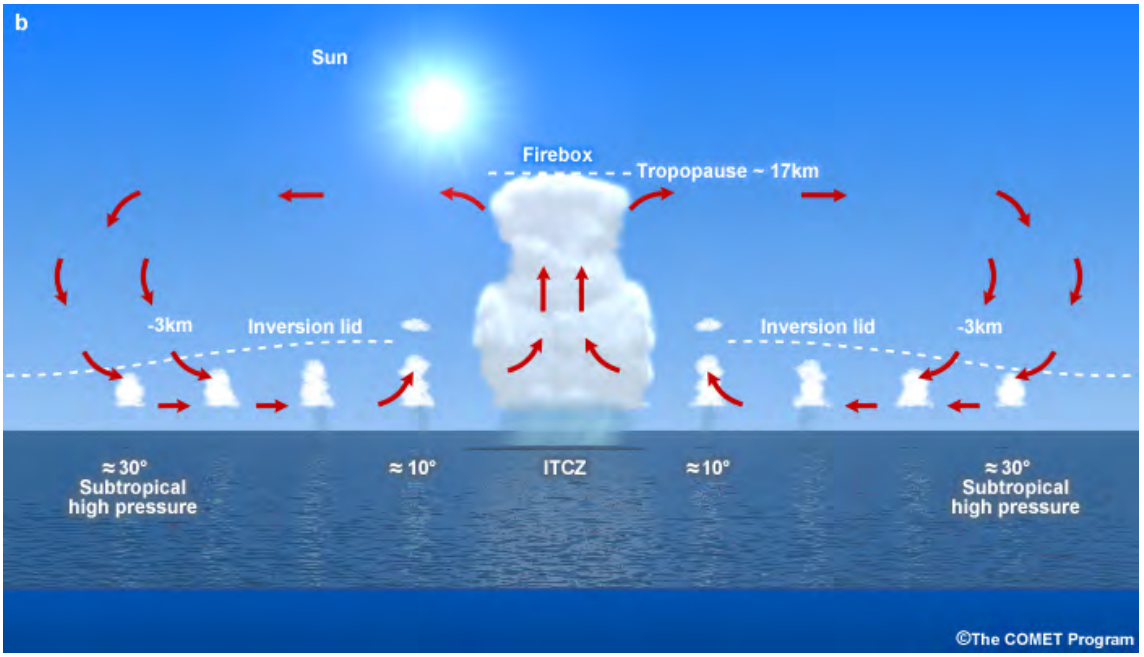

FIGURE 1.2 – Schéma en coupe zonale de la cellule de Hadley. D'après Simpson (1992).

En premier lieu, la figure 1.2 illustre l'organisation interne de la troposphère dans ses caractéristiques majeures, sur un profil méridien. Aux tropiques, l'inclinaison du rayonnement solaire est faible durant toute l'année. Le forçage radiatif y est donc maximal, et l'ascension convective de l'air plus rapide. Il s'ensuit une perte de pression au niveau de l'équateur, que des vents de surface viennent compenser depuis les subtropiques (autour des 30° en latitude). C'est en référence à ce mouvement d'échelle synoptique qu'a été choisie la dénomination de zone de convergence inter-tropicale (en anglais : ITCZ, à savoir *Inter-Tropical Convergence Zone*) pour désigner cette zone de forte activité convective.

Dans ces latitudes, en raison d'une surface océanique vaste et d'une végétation dense, l'évaporation et l'évapotranspiration poussent l'humidité ambiante à ses plus hauts niveaux. Or, une parcelle d'air qui s'élève voit sa température baisser, de même que sa pression de vapeur saturante. La convection tropicale est donc le siège d'une forte condensation de la vapeur d'eau. La chaleur latente (décrivant une énergie potentielle retenue par la phase d'un composé) ainsi relâchée fait s'accroître la température au sein de la masse d'air, et tend à accélérer son ascension. En première conséquence, la chaleur latente permet la redistribution verticale de l'énergie sur de plus grandes hauteurs. La tropopause, marquant la limite supérieure de l'influence de la

convection, est plus élevée aux tropiques ($\simeq$ 17 km) qu'aux moyennes latitudes ($\simeq$ 11 km) et aux pôles ($\simeq$ 8 km).

Les cas de convection profonde atteignent généralement la haute troposphère voire la tropopause, où la stabilité de la stratosphère restreint drastiquement le transport vertical. Par conservation de la masse, les parcelles d'air ainsi freinées au cours de leur ascension se redirigent vers les pôles. Lors de ce transport méridien, les particules sont accélérées vers l'est sous l'influence de la force de Coriolis, jusqu'à atteindre un maximum de vitesse zonale autour des 30° en latitude, donnant corps à un courant-jet (que l'on retrouve fréquemment sous sa dénomination anglophone *jet stream*). Il s'agit de la limite de la cellule de convection tropicale, où la composante méridienne de la vitesse s'annule. A ces latitudes, l'air s'est suffisamment refroidi par rayonnement infrarouge pour entamer une descente adiabatique et, de manière schématique, terminer la cellule de convection dite *de Hadley*.

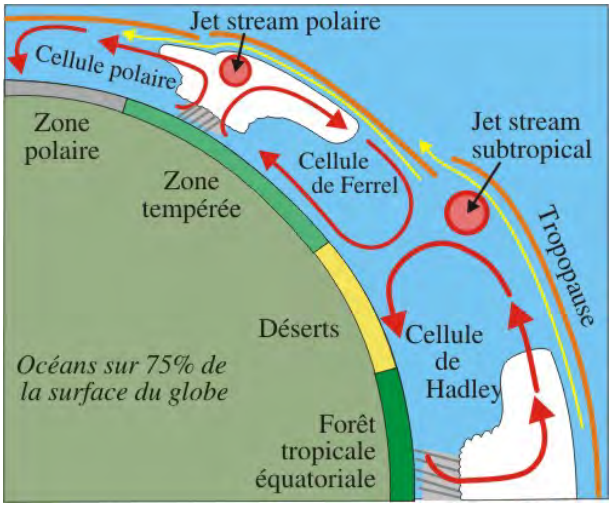

FIGURE 1.3 – Schéma en coupe zonale des cellules convectives de la troposphère (flèches rouges). Les courants-jets sont également représentés (cercles rouges), ainsi que la tropopause (lignes orange) et les climats régionaux (coloriage de la croûte terrestre).

Comme le montre la figure 1.3, l'effet inverse se produit au niveau du pôle, bien que sur des altitudes moins élevées, où les basses températures provoquent la subsidence de l'air. De la même façon, ce processus engendre une cellule de convection polaire qui s'étend jusqu'aux environs de 60° en latitude avec, quelquefois, la génération d'un courant-jet polaire en haute troposphère. Les moyennes latitudes sont caractérisées par la cellule de Ferrel, descendante aux

subtropiques et ascendante à l'entrée du pôle. La branche supérieure est caractérisée par des vents d'ouest.

Notons que l'ITCZ s'organise également en cellules de convection le long de l'équateur, sous l'appellation de *circulation de Walker*. Les branches ascendantes se dressent généralement au-dessus de l'Amazonie, de l'Afrique centrale et de l'Indonésie pendant l'hiver boréal, et au-dessus de l'Amérique centrale, du Sahel et de l'Inde pendant l'été boréal. Parmi les branches descendantes, l'une survient préférentiellement au large du Pérou, où la remontée des eaux profondes océaniques provoque une température de surface particulièrement basse. En réalité, elle suit une forme d'oscillation à l'échelle interannuelle, désignée par l'acronyme ENSO (*El Niño Southern Oscillation*). Cette variabilité influe sur la circulation tropicale, s'accompagnant d'un décalage zonal des cellules de Walker. Les épisodes extrêmes sont médiatiquement connus sous les noms d'El Niño et La Niña, traduisant respectivement le maximum et le minimum de température sur une région supposée représentative du Pacifique équatorial, dans toute son étendue. Leur impact sur la météorologie, et donc sur la chimie troposphérique, atteint systématiquement l'échelle globale. Ils modulent également la circulation stratosphérique (e.g. Diallo et al., 2018a), abordée dans le paragraphe suivant.

1.1.2.2 Circulation stratosphérique

Conformément à son appellation, la stratosphère se caractérise par des mouvements pour la plupart horizontaux. Cependant, comme il a été précisé plus haut, son fonctionnement interne ne peut être résumé par la description d'un profil vertical moyen. Sa "rigidité" en fait notamment un support favorable à la propagation de divers types d'ondes.

Les ondes de Rossby sont des oscillations méridiennes de parcelles d'air. Certaines sont qualifiées de libres, c'est-à-dire que leur propagation n'est pas contrainte par un forçage (leur équation d'onde est alors homogène). En opposition, les ondes forcées sont issues de la réponse du vent d'ouest troposphérique au relief. Celles-ci sont générées dans la troposphère et se propagent vers les hauteurs. Aux moyennes latitudes, les courtes longueurs d'ondes (d'échelle synoptique, caractérisées par un nombre d'onde supérieur à 2) sont réfléchies au niveau de la transition troposphère–stratosphère, ou dissipées. La transmission dans la stratosphère a lieu

pour les plus grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire les ondes planétaires (leur nombre d'onde s'élève jusqu'à $k = 2$). Suivant l'intensité du vortex polaire (présent en hiver et au printemps), l'amplitude de ces ondes de Rossby s'accroît au cours de leur propagation verticale. Lorsqu'elle atteint un ordre de grandeur comparable à la longueur d'onde, des mouvements méridiens irréversibles s'initient, résultant en un déferlement de ces ondes. Ce processus a deux conséquences majeures. La première, plus anecdotique dans cette thèse, est qu'il génère un mélange méridien, s'ensuivant d'une zone de transition – nommée *surf zone* en anglais – entre stratosphère polaire et stratosphère subtropicale le long d'une isentrope donnée. L'autre conséquence notable se résume au freinage de l'écoulement zonal, entraînant une lente subsidence par effet radiatif. Ce mouvement descendant aux moyennes latitudes est à l'origine d'une circulation diabatique nommée Brewer–Dobson.

Il s'agit d'un transport interne à la stratosphère, reliant les tropiques aux moyennes latitudes. Elle est qualifiée de résiduelle, en contraste au transport par advection ou par convection. Elle s'organise en deux branches, comme l'illustre la figure 1.4 : une branche supérieure, dite profonde, et une branche inférieure, qualifiée de superficielle. Celle-ci consiste en un transport plus rapide vers la basse stratosphère subtropicale, actif tout au long de l'année. Celle-là, exclusivement hivernale et printanière, se résume à un transport ascendant aux tropiques et descendant aux moyennes latitudes. On dénote également une voie qui s'élève jusque dans la mésosphère, plutôt liée au déferlement des ondes de gravité dans cette couche, dans l'hémisphère d'hiver également. Une description détaillée est donnée dans la revue de Butchart (2014), dédiée à la circulation de Brewer–Dobson.

1.1.2.3 Interface et barrière dynamique : la tropopause

La tropopause marque le seuil où la température est influencée de façon équivalente par la convection et l'absorption des UV. Il s'agit généralement de l'endroit le plus froid de la basse et moyenne atmosphère, à raison d'une température avoisinant les -65 °C. Comme il a été souligné précédemment, le gradient thermique positif qui la surplombe lui vaut le descriptif de barrière de transport vertical. Elle empêche donc le mélange entre les deux couches par transport adiabatique vertical.

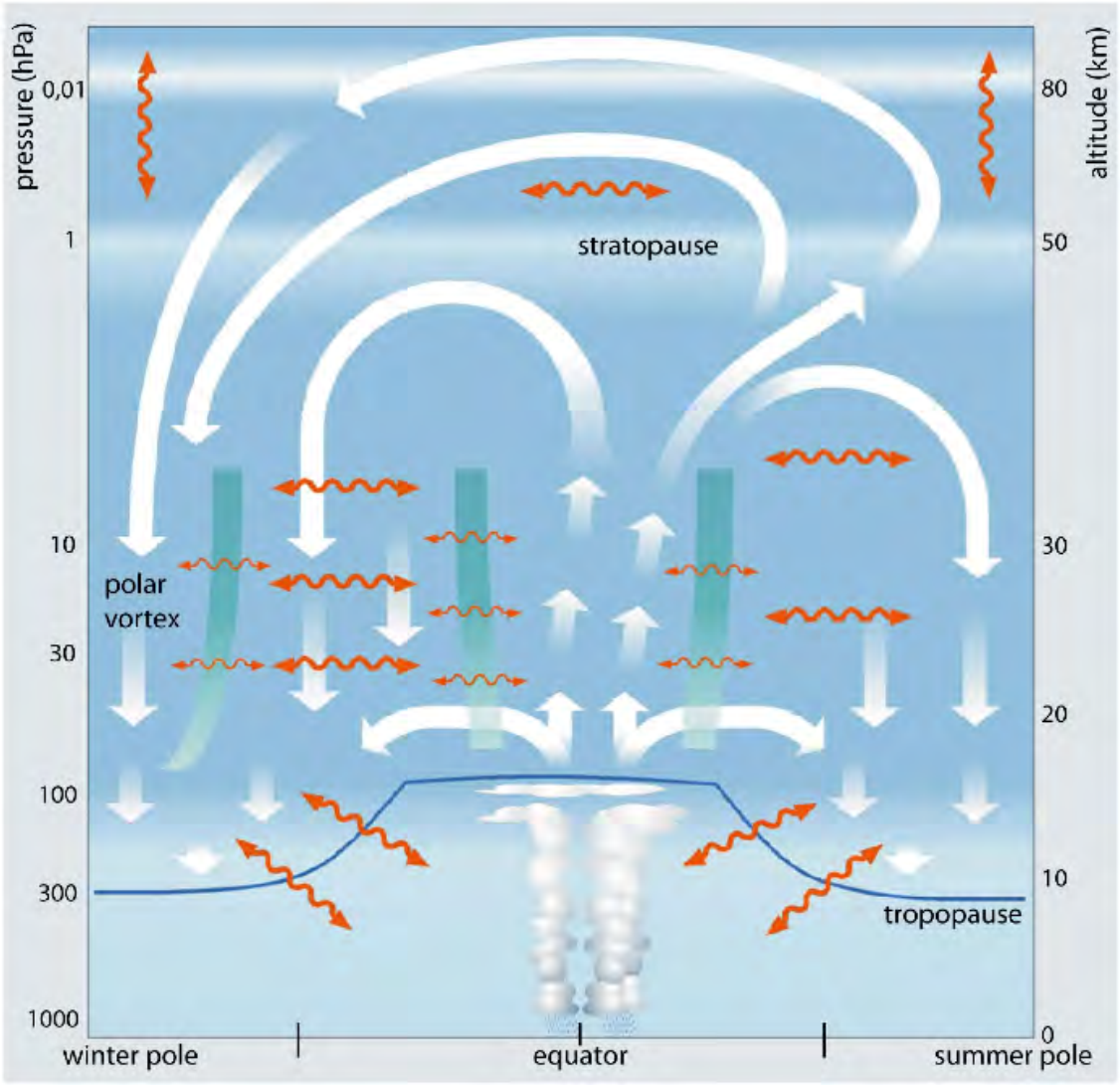

FIGURE 1.4 – Coupe zonale illustrant certains aspects dynamiques de la stratosphère. Les flèches blanches représentent le transport résiduel, propre à la circulation de Brewer–Dobson. Les flèches orange, ondulantes, représentent le transport bidirectionnel par turbulence. Les barres quasi verticales schématisent des barrières de transport méridien. Celles situées de part et d'autre des tropiques délimitent une région isolée, nommée *tropical pipe*. Celle à la frontière du pôle d'hiver matérialise le vortex polaire. Ces obstacles apparaissent en dégradé, la partie blanche montrant une zone moins robuste de la barrière de transport. Au pôle, elle est appelée *subvortex*. D'après Bönisch et al. (2011).

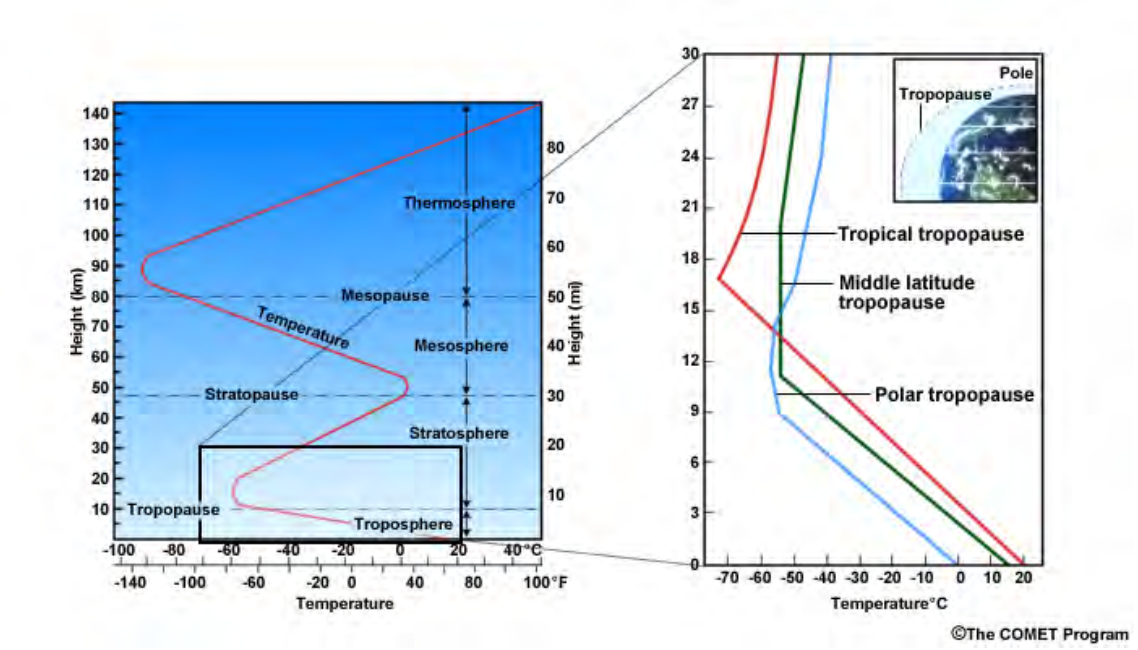

FIGURE 1.5 – Profil vertical typique de la température. La figure de droite, centrée sur la troposphère – moyenne stratosphère, distingue les profils suivant le domaine de latitudes. Image disponible sur http://comet.ucar.edu/.

Dans les tropiques, la hauteur de la tropopause avoisine les 17 km. Elle y est parfois associée à l'isentrope 380 K. Elle est essentiellement modulée par des ondes de gravité issues de la convection. Aux moyennes latitudes, on la retrouve aux alentours des 11 km, soit environ 345 K. Son altitude est influencée par les ondes de gravité principalement forcées par le relief, ainsi que par les ondes de Rossby et les instabilités baroclines. Elle est caractérisée par une fine couche d'inversion de température (d'abréviation anglophone TIL, i.e. *Tropopause Inversion Layer*), affectée d'une stabilité statique particulièrement élevée. Elle peut être générée par le biais d'effets radiatifs, moyennant un réchauffement par l'ozone au-dessus et un refroidissement par la vapeur d'eau en dessous (e.g. Randel et al., 2007b). La dynamique stratosphérique peut aussi contribuer à sa mise en place (e.g. Birner, 2010). Dans les moyennes latitudes, la TIL présente une plus grande extension verticale en hiver et davantage de stabilité en été. Ces caractéristiques figurent parmi les facteurs régissant les échanges entre la troposphère et la stratosphère, et donc de leurs compositions chimiques respectives. Ce transport demeure parfois difficile à quantifier, faute d'une séparation nette entre les deux couches.

Plusieurs définitions ont été attribuées à la tropopause. Elle peut être vue de façon simplifiée comme une surface ou, de façon plus réaliste et donc plus complexe, comme une mince zone de transition entre troposphère et stratosphère. En effet, son imperméabilité au transport adiabatique n'est pas constante géographiquement, ni temporellement (voir le paragraphe précédent). Elle représente donc une zone de mélange, d'épaisseur variable. A son tour, ce critère d'épaisseur de transition est utile pour quantifier les échanges entre les deux couches, mais n'est pas suffisant pour tenir compte de toutes les situations fréquemment rencontrées. La pertinence du choix de modèle théorique définissant la tropopause relève du phénomène étudié. Après l'introduction des grandeurs physiques mises en jeu, seront présentées les définitions de la tropopause les plus communément utilisées.

1.1.2.3.a Tropopauses thermiques

L'air étant mauvais conducteur thermique, une masse d'air dans l'atmosphère suivra une évolution adiabatique dans la plupart des cas, c'est-à-dire en l'absence de source de chaleur. C'est pourquoi la stabilité est déterminée par un profil de température potentielle de l'air, soit la température qu'aurait le gaz s'il suivait une compression adiabatique jusqu'à la pression atmosphérique de surface $P_0 \simeq 1013$ hPa :

$$\theta = T \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\frac{R_a}{c_P}} \tag{1.1}$$

où $R_a \equiv \frac{R}{M_a}$ correspond à la constante des gaz parfaits relative à la composition de l'air ambiant – M_a étant la masse molaire moyenne de l'air (en g.mol^{-1}), P la pression (en Pa), T la température (en K) et c_P à la capacité calorifique massique de l'air à pression constante (en J.K^{-1}.kg^{-1}), quantifiant l'énergie que peut stocker ce dernier sous une forme autre que de l'excitation thermique.

L'équilibre est instable lorsque la masse d'air, en changeant d'altitude, voit sa température varier plus faiblement que celle de son environnement. La température potentielle est alors décroissante en fonction de l'altitude. C'est la condition du brassage vertical par convection, qui se fait généralement de jour lorsque le sol, sous l'action du rayonnement solaire, chauffe l'air à

basse altitude. Lorsqu'une inversion de température prend place, soit à l'entrée de la stratosphère ou en couche limite – lorsque le sol est assez froid pour favoriser le refroidissement des niveaux inférieurs, la température potentielle suit un gradient positif, garantissant la stabilité verticale de l'air situé à l'intérieur. Cette stabilité verticale se quantifie par la fréquence d'oscillation – dite de Brunt–Väisälä – d'une masse d'air autour de son altitude d'équilibre, soit de flottabilité nulle. En supposant l'absence de frottement, son carré s'exprime de la façon suivante :

$$N^2 = \frac{g}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \tag{1.2}$$

où g désigne l'accélération gravitationnelle terrestre (en m.s^{-2}) et z l'altitude (en m). Notons que cette équation est valable pour les situations stables et instables également. La fréquence de Brunt–Väisälä est un nombre réel dans les cas de stabilité verticale, et traduit une accélération systématique vers la position d'équilibre, résultant effectivement en une oscillation. Elle est un imaginaire pur en milieu instable, auquel cas la parcelle d'air décrit une accélération monotone dans le temps, s'éloignant continuellement de sa position initiale.

Les propriétés calorifiques d'un gaz dépendent de sa teneur en vapeur d'eau (plus généralement, en molécules à trois atomes et plus). Il est donc pertinent d'exprimer N^2 en fonction d'un comparatif entre les valeurs absolues du gradient vertical observé $\Gamma = -\dfrac{\partial T}{\partial z}$ et du gradient adiabatique sec $\Gamma_d = \dfrac{g}{c_P} \simeq 9.8$ K.km^{-1} :

$$N^2 = \frac{g}{T}(\Gamma_d - \Gamma) \tag{1.3}$$

La variable Γ, ou *lapse rate*, est estimée en moyenne à 6 K.km^{-1} dans la troposphère et avoisine la valeur nulle dans la stratosphère, comme l'illustre la figure 1.5. L'Organisation Météorologique Mondiale (*World Meteorological Organisation*, WMO) se base sur cette grandeur pour situer la tropopause, d'où l'appellation *Lapse Rate Tropopause* (LRT). Dans le souci d'établir un compromis entre troposphère et stratosphère, elle a été définie comme l'altitude la plus basse vérifiant $\Gamma < 2$ K.km^{-1}, sous réserve que cette inégalité se prolonge au moins 2 km plus haut. Le dernier critère sert à confirmer que la tropopause ainsi choisie correspond bien à la frontière entre troposphère et stratosphère, et pas à une conséquence de la variabilité verticale à petite

échelle. Les cas de double tropopause sont identifiés si l'on détecte la présence d'un "gradient troposphérique" ($\Gamma > 3$ K.km^{-1}) étendu sur au moins 1 km au-dessus, lui-même surplombé par une deuxième LRT (WMO, 1957).

D'autres études se réfèrent au point froid, soit le minimum de température sur l'axe vertical. Sa terminologie anglophone lui vaut l'acronyme de CPT (*Cold Point Tropopause*). Sa valeur fixe la pression de vapeur saturante à l'entrée de la stratosphère, régissant la déshydratation de l'air au sein de flux convectifs profonds. Le point froid est donc utile dans les tropiques pour étudier les processus relatifs à la formation des cirrus, et à l'injection d'eau dans la stratosphère.

1.1.2.3.b Tropopause dynamique

La stabilité statique n'est pas responsable de toutes les barrières de transport dans l'atmosphère, y compris au niveau de la tropopause. Un gradient de vitesse du vent s'opposera au transport, dans la direction de ce gradient spécifiquement. L'exemple le plus notable se trouve au niveau des vortex stratosphériques polaires, où le cisaillement méridien de la vitesse zonale du vent isole la stratosphère polaire à celle des moyennes latitudes en périodes hivernale et printanière. Aux alentours de la tropopause, ce sont les courants-jets qui agissent en défaveur des échanges entre la haute troposphère tropicale et la basse stratosphère extratropicale. De façon analytique, l'existence d'un cisaillement au sein d'un champ de vecteurs se traduit par un rotationnel non nul. Concernant la vitesse du vent $\vec{u}$ dans le référentiel tournant, ce rotationnel correspond à la vorticité $\vec{\omega} = \vec{rot}\vec{u}$. Comme les mouvements adiabatiques se font, par définition, le long des isentropes, c'est le cisaillement du vent le long de ces surfaces qui tend à empêcher ce type de transport. Sur une isentrope θ, c'est donc la composante normale ζ_θ qui est utilisée pour quantifier une barrière de transport dynamique.

L'aspect dynamique fait généralement intervenir le tourbillon potentiel d'Ertel. Dénommé *potential vorticity* (PV) en anglais, il est défini tel que :

$$PV \equiv \frac{\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}\theta}{\rho} = N^2 \frac{\theta}{\rho g}(\zeta_\theta + f) \tag{1.4}$$

où ρ est la masse volumique de l'air, et $f = 2\Omega \sin\phi$ est le paramètre de Coriolis (Ω étant la fré-

quence de rotation de la Terre, et ϕ la latitude). Elle est exprimée en unités de tourbillon potentiel (PVU), telles que 1 PVU $\equiv 10^{-6}$ K.m^2.kg^{-1}.s^{-1}. La grandeur PV est donc composée d'un terme d'échelle synoptique (ζ_θ) et d'un terme d'échelle planétaire (f). Ainsi, comme l'illustre la figure 1.6, loin des courants-jets, les surfaces d'iso-PV épousent la forme des isentropes, résultant en un gradient vertical. A proximité des courants-jets, où le terme de cisaillement ζ_θ est plus important, les surfaces d'iso-PV sont fortement inclinées, montrant un gradient essentiellement méridien. La tropopause dynamique se base sur une surface de tourbillon potentiel constant, tenant ainsi compte de la stabilité statique autant que du cisaillement de la vitesse du vent. Comme la stabilité dynamique est régie par le gradient de PV, lui-même plus élevé entre 2 et 5 PVU (voir la figure 1.6), c'est dans cette gamme de valeurs que le seuil de PV est généralement choisi pour la tropopause.

1.1.2.3.c Tropopause chimique

Bien que les barrières de transport s'opposent aux échanges entre deux réservoirs, elles ne leur sont pas totalement imperméables. L'échange est minime et se fait sur des processus diabatiques, moyennant des échelles de temps plus longues. Ainsi, au niveau de la transition entre troposphère et stratosphère, les espèces de durée de vie relativement courte suivent un fort gradient local. De nombreux travaux contribuent à la caractérisation de cette zone de transition, un aspect qui sera décrit ultérieurement.

La troposphère et la stratosphère ont deux compositions bien distinctes, notamment en ozone, en vapeur d'eau et en monoxyde de carbone. La composition chimique permet de reconnaître une masse d'air provenant d'une autre couche, pour peu qu'elle ne soit pas trop impactée par le vieillissement ou par le mélange turbulent. Plusieurs critères ont été proposés par Bethan et al. (1996), visant la séparation de ces deux couches. En se basant sur des caractéristiques observées au cours d'études précédentes, ils ont défini une tropopause chimique à partir d'un gradient vertical en ozone à 60 ppb.km^{-1}, sous la condition d'un rapport de mélange supérieur à 110 ppb immédiatement au-dessus, et d'un rapport de mélange supérieur à 80 ppb à l'altitude en question.

Qu'il s'agisse de régions tropicales ou extratropicales, l'altitude de la tropopause oscille

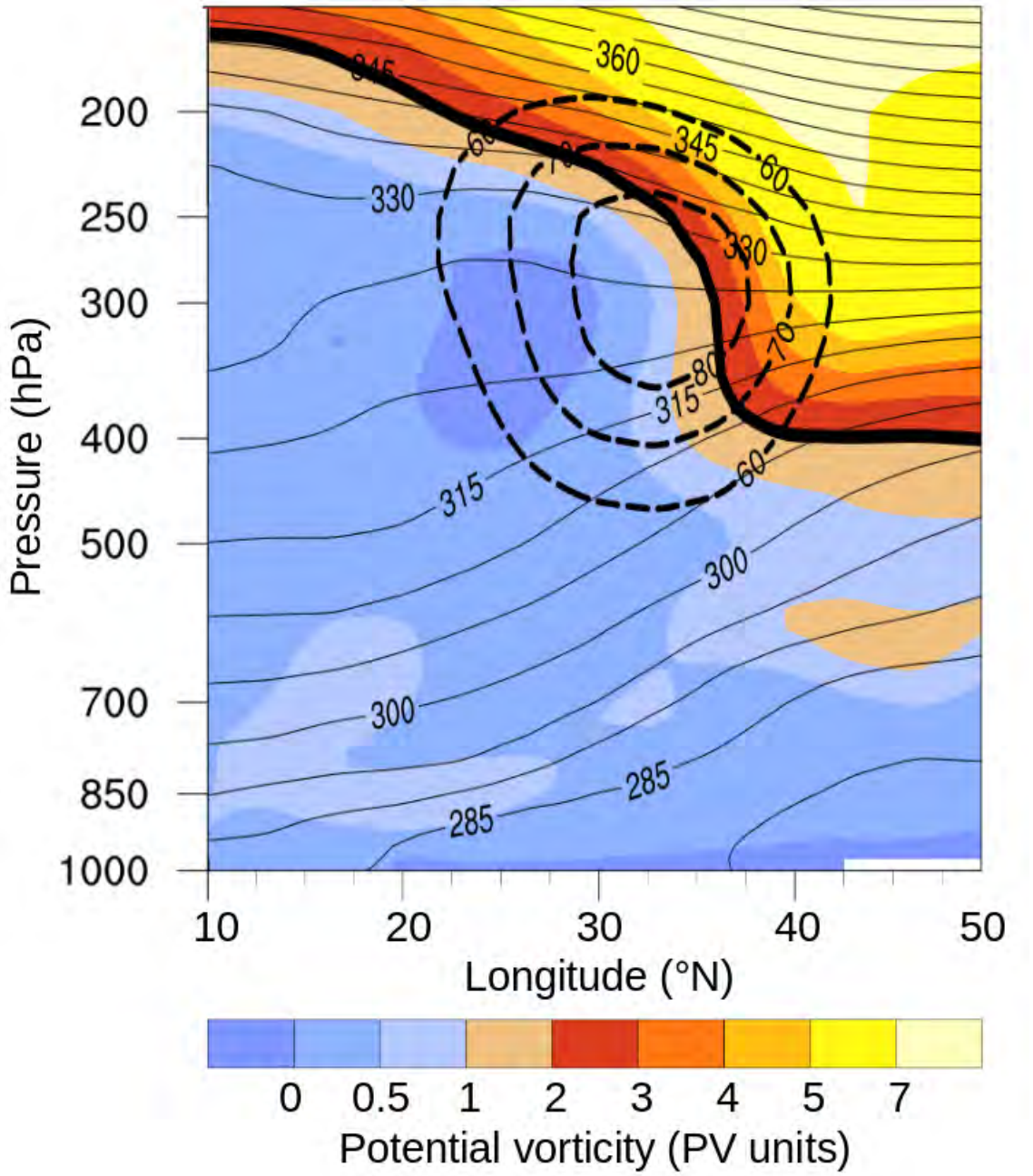

FIGURE 1.6 – Coupe zonale du champ de tourbillon potentiel (en couleurs, exprimé en PVU) et de température potentielle (trait fin continu, exprimée en K), issus de l'analyse opérationnelle du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT soit, en anglais, ECMWF pour *European Center for Mesoscale Weather Forecast*). Les tirets représentent les surfaces de vitesse zonale du vent, exprimées en m.s^{-1}. Elles définissent le jet subtropical. La courbe en gras retrace la surface définie par $PV = 2$ PVU. Réadaptée depuis une figure de Christian Grams.

suivant la longitude ainsi que dans le temps. Ces ondulations diffèrent d'un domaine de latitudes à l'autre par leurs causes. Dans l'UTLS extratropicale (souvent désignée par l'acronyme Ex-UTLS), les instabilités baroclines liées aux ondes de Rossby et aux systèmes frontaux en sont les principaux acteurs, tandis que la tropopause tropicale est principalement modelée par la convection, au travers des ondes de gravité. Bien qu'elle soit pertinente pour les tropiques, la définition thermique de la tropopause (WMO, 1957) n'est pas adaptée aux autres domaines : des subtropiques aux moyennes latitudes, elle est discontinue, et les situations de double tropopause thermique sont fréquentes en hiver dans l'hémisphère Nord (Randel et al., 2006). A ces latitudes, la LRT peut désigner la tropopause tropicale prolongée vers le pôle par advection, ou la tropopause extratropicale prolongée vers l'équateur, les deux étant verticalement très éloignées (elles culminent aux alentours de 12 et 17 km, respectivement). Enfin, dans le cercle polaire d'hiver, le profil vertical de température décroît sur de longues distances au-dessus de la LRT, ce qui rend incertaine sa localisation. Le tourbillon potentiel s'avère être un critère plus approprié, réunissant un terme de stabilité statique (gradient vertical de température potentielle) et un terme de stabilité dynamique (gradient quasi horizontal de la vitesse du vent). La figure 1.6 en expose certaines propriétés. Loin du courant-jet troposphérique subtropical, le terme de cisaillement est négligeable et le tourbillon potentiel reflète entièrement la stabilité statique. Les surfaces de tourbillon potentiel constant épousent alors la forme des isentropes. Lorsque l'on se rapproche de l'équateur, le fort gradient méridien de la vitesse zonale du vent, inhérent à la définition du courant-jet, se reflète dans le fort gradient méridien de tourbillon potentiel, négatif en direction de l'équateur. Par conséquent, les surfaces de tourbillon potentiel constant s'inclinent fortement, celles à 2 PVU et davantage contournant le cœur du jet par le dessus pour rejoindre les altitudes typiques de la tropopause tropicale. Suivant cette définition, la limite entre tropopause tropicale et tropopause extratropicale suit l'évolution du courant-jet.

Outre le fait de définir une surface d'iso-PV continue entre les deux domaines, le gradient méridien de tourbillon potentiel permet donc de tenir compte de la barrière dynamique que représente le courant-jet. Egalement, le tourbillon potentiel se conserve lors d'un déplacement adiabatique. Il s'agit donc généralement d'un traceur de l'origine des masses d'air. Les intrusions stratosphériques dans la troposphère sont alors systématiquement caractérisées par un fort

PV, contrairement aux intrusions troposphériques dans la stratosphère.

1.2 L'ozone dans l'atmosphère

Comme il a été évoqué dans l'introduction, une diversité de rôles est attribuée à l'ozone suivant son domaine d'altitude. Nous rappellerons les mécanismes relatifs à sa formation et sa destruction dans les différentes couches. Il s'agit, à terme, de présenter les différents facteurs pouvant influencer la composition chimique de l'UTLS, en focalisant l'étude sur les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord.

1.2.1 L'ozone stratosphérique

L'ozone est présent en grandes quantités dans la stratosphère, à raison de 90 % de sa colonne totale. Ses bandes d'absorption dans l'ultraviolet en font le filtre principal de la fraction la plus énergétique du rayonnement solaire, représentée par les UV-B et C ($\lambda < 320$ nm). C'est sur cette caractéristique que se base la découverte de la couche d'ozone, au vu du déficit ultraviolet relatif au spectre d'émission du corps noir associé à la photosphère solaire.

1.2.1.1 Cycle de Chapman

Des couches externes jusqu'à la haute et moyenne stratosphère, le champ UV comprend des longueurs d'onde suffisamment faibles pour provoquer la photolyse du dioxygène. Ainsi, la réaction

$$\mathrm{O_2} + \mathrm{h}\nu \xrightarrow{\lambda < 242\ \mathrm{nm}} \mathrm{O} + \mathrm{O} \tag{1.5}$$

permet à la phase atomique de l'oxygène, extrêmement réactive, de subsister en quantité non négligeable malgré sa faible durée de vie. Le diazote N_2 restant inerte, O_2 s'impose comme le principal constituant de l'atmosphère réagissant avec l'oxygène atomique. Dans la moyenne stratosphère, où l'air devient plus dense et les collisions avec O_2 de ce fait plus fréquentes, la

réaction

$$\mathrm{O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M^*} \tag{1.6}$$

y atteint un taux maximum, la phase atomique de l'oxygène se raréfiant vers la basse stratosphère. De loin, l'équation 1.6 constitue la principale source d'alimentation de la couche d'ozone. Cependant, bien que les mécanismes de production (équations 1.5 et 1.6), proposés par Sydney Chapman en 1930, se soient avérés suffisants pour expliquer ce pic en ozone, il n'en est pas de même pour les mécanismes de destruction, à savoir :

$$\mathrm{O_3 + h\nu \xrightarrow{\lambda < 320\ nm} O_2 + O} \tag{1.7}$$

$$\mathrm{O_3 + O \longrightarrow 2O_2} \tag{1.8}$$

Confrontés aux observations, les calculs basés sur le cycle de Chapman surestimaient le profil vertical de l'ozone. Il fallut attendre la fin des années 1950 pour que les cycles catalytiques fussent mis en évidence, et les années 1970 pour que le terme d'espèces destructrices de l'ozone stratosphérique apparût. On les désigne à présent par l'acronyme anglophone ODS, signifiant *Ozone Depleting Substances*.

1.2.1.2 Cycles catalytiques : HO_x, NO_x et Cl_x/Br_x

En premier lieu, il fut proposé le rôle de la vapeur d'eau stratosphérique, issue de l'oxydation du méthane, dans l'apport de radicaux hydroxyle (OH) :

$$\mathrm{H_2O + O(^1D) \longrightarrow 2OH} \tag{1.9}$$

participant au cycle catalytique suivant :

$$\mathrm{OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2} \tag{1.10}$$

$$HO_2 + O_3 \longrightarrow OH + 2O_2 \tag{1.11}$$

puis, au vu de la surestimation persistante – bien que réduite – des quantités d'ozone suite à la prise en compte des espèces hydrogénées, de nouvelles familles de catalyseurs furent proposées. Il y eut d'abord les oxydes d'azote au début des années 1970, provenant de l'oxydation du protoxyde d'azote (N_2O) injecté dans la stratosphère.

$$N_2O + O(^1D) \longrightarrow 2NO \tag{1.12}$$

donnant suite à l'oxydation du monoxyde d'azote :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \tag{1.13}$$

Ce cycle se termine de deux façons concurrentes, reconvertissant une fraction du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote par consommation d'oxygène atomique :

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \tag{1.14}$$

et l'autre fraction par photolyse, annulant l'effet de la réaction 1.13 :

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda < 420\ \text{nm}} NO + O \tag{1.15}$$

En 1974 furent ajoutés les cycles catalytiques à base d'espèces chlorées (Cl_x).

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \tag{1.16}$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \tag{1.17}$$

De la même façon que la famille des NO_x, mais de façon plus efficace (Stolarski and Cicerone, 1974), ces catalyseurs sont produits dans la stratosphère. Leurs précurseurs sont généralement émis par les activités humaines dans la troposphère, où leur longue durée de vie leur permet

d'être transportés au-delà de la tropopause.

Parmi ces précurseurs halogénés, l'Histoire retient la catégorie des chlorofluorocarbures (CFC), et parmi eux, principalement le CFC-11 (trichlorofluorométhane, de formule chimique $CFCl_3$), le CFC-12 (dichlorodifluorométhane, de formule chimique CF_2Cl_2) et le CFC-113 (trichlorotrifluoroéthane, de formule chimique $CFCl_2CF_2Cl$). Elle retient également le tétrachlorométhane (CCl_4) et le méthylchloroforme (CH_3CCl_3). Utilisées dans les systèmes de réfrigération et de climatisation, il s'agit des espèces halogénées anthropiques ayant été émises en plus grandes quantités. On découvrit accidentellement leur présence dans la troposphère d'abord au large de l'Irlande, sur un site isolé des activités humaines (Lovelock et al., 1973).

C'est à partir de cette découverte, et des travaux qui suivirent, que l'accumulation des CFC fut mise en évidence à l'échelle globale, suggérant ainsi leur pénétration dans la stratosphère et la libération d'atomes de chlore par leur photolyse, pouvant permettre la destruction de l'ozone (Stolarski and Cicerone, 1974; Molina and Rowland, 1974). L'impact que peuvent avoir certains composés bromés sur l'ozone stratosphérique, comme le bromure de méthyle (CH_3Br) issu de pesticides, fut mis en valeur peu après celui du chlore (e.g. Wofsy et al., 1975). Les recherches effectuées dans ce domaine sont relatées de façon plus approfondie dans la revue historique de Solomon (1999). La découverte des risques liés aux émissions de plusieurs espèces halogénées donna lieu à la Convention de Vienne sur la protection de la couche d'ozone (22 mars 1985), reconnaissant notamment la nécessité de mesures prises à l'échelle internationale pour limiter les effets néfastes imputables aux activités humaines sur cette dernière. En parallèle, les études de Farman et al. (1985) ont mis en avant l'existence du trou de la couche d'ozone en Antarctique lors du printemps austral, cas extrême de l'impact des émissions anthropiques sur l'ozone stratosphérique. Elles donnèrent suite au Protocole de Montréal, entré en vigueur le 1er janvier 1989. Il interdit les émissions d'un ensemble d'espèces nouvellement défini – les ODS, qui incluent les CFC – à partir de 1996 (année suivant celle de l'attribution du prix Nobel de chimie à Paul Crutzen, Mario Molina et Franck Rowland en reconnaissance de leur contribution à la compréhension des puits d'ozone stratosphérique) pour les pays développés et de 2010 pour les pays en voie de développement. Plus précisément, il s'agit d'interdire la production de ces gaz pour une utilisation nécessitant leur émission. Il ne régule cependant pas les émis-

sions des espèces halogénées de courte durée de vie (*very short-lived substances*, VSLS), dont on a récemment observé l'accumulation en haute troposphère tropicale (Oram et al., 2017), ni les émissions de protoxyde d'azote, devenu le facteur de destruction de l'ozone stratosphérique le plus important depuis le début du XXI^{ème} siècle (Ravishankara et al., 2009). Ces derniers éléments peuvent compromettre le retour des quantités d'ozone stratosphérique à leurs valeurs précédant les années 1980.

1.2.2 L'ozone troposphérique

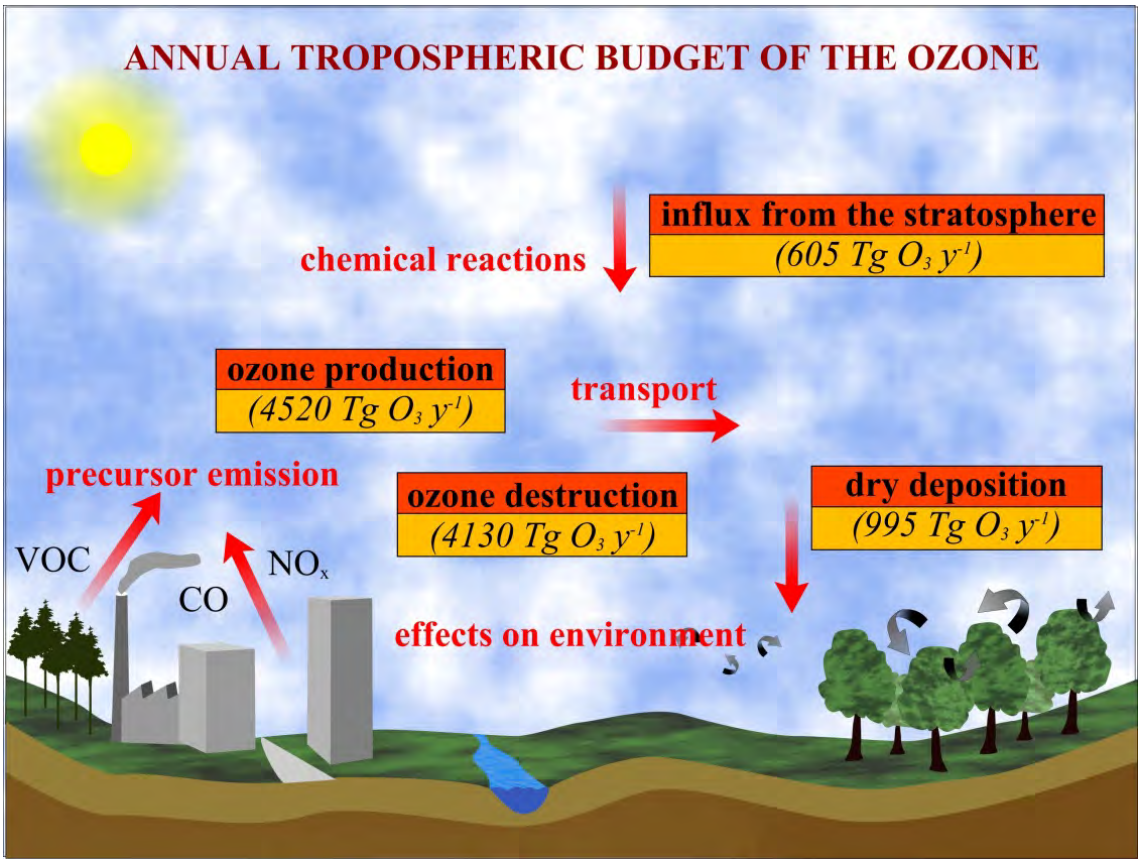

FIGURE 1.7 – Sources et puits de l'ozone troposphérique, en moyennes annuelles. Image reprise du livre de Lagzi et al. (2013). Les valeurs indiquées sont basées sur les résultats de Guicherit and Roemer (2000).

La figure 1.7 illustre le bilan annuel de l'ozone, décomposé en différentes sources et puits. D'après ces données, les apports stratosphériques contribuent à environ 12 % à la source d'ozone troposphérique, le reste provenant de production photochimique. Les puits se répartissent entre le dépôt sec ($\simeq$ 19%, défini comme l'adsorption sur une surface autre que de l'aérosol et de l'hydrométéore) et la destruction photochimique, laquelle regroupe les réactions chimiques et la photolyse. La faible solubilité de l'ozone fait du dépôt humide (piégeage dans les gouttes de pluie) un puits négligeable.

Au premier abord, troposphère et stratosphère sont de composition chimique très semblable au vu des espèces majoritaires (N_2 et O_2). Toujours est-il que la troposphère contient la quasi-

intégralité de la colonne en vapeur d'eau, ainsi que des 10 % restants de la colonne totale d'ozone. Elle est le lieu principal des émissions de gaz et de particules, si l'on met de côté le trafic aérien. Elle est aussi caractérisée par le dépôt sec et le lessivage par les précipitations. De ce fait, on ne dénote que peu de similitudes entre les mécanismes chimiques de la troposphère et ceux de la stratosphère. La troposphère reste néanmoins un siège de production d'ozone. Ne disposant pas d'ultraviolets suffisamment énergétiques pour dissocier les molécules de dioxygène (réaction 1.5), la photochimie troposphérique fait intervenir une diversité d'espèces chimiques que nous regroupons sous le descriptif de précurseurs, qu'ils soient naturels ou anthropiques.

1.2.2.1 Production photochimique de l'ozone troposphérique

Seules deux réactions produisent un atome d'oxygène isolé, nécessaire à la création d'ozone par collision avec le dioxygène : la photolyse de l'ozone lui-même, et celle du dioxyde d'azote (NO_2), déjà décrite par la réaction 1.15. La production de NO_2 est donc indispensable pour un bilan positif en ozone. Elle s'effectue principalement par le biais de l'oxydation du NO, *via* la titration de l'ozone :

$$\mathrm{O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2} \tag{1.18}$$

et la réduction de certains composés organiques volatils (COV) :

$$\mathrm{RO_2 + NO \longrightarrow RO + NO_2} \tag{1.19}$$

où R désigne un radical organique ou un atome d'hydrogène, et RO_2 son péroxyde. La première réaction termine le cycle dit *de Leighton*, lequel résulte en l'absence de production nette de l'ozone. C'est la deuxième qui aboutit à un bilan positif en ozone et, par ailleurs, participe à la décomposition des COV. L'effet de ces deux équations couplées est présenté dans la figure 1.8 ci-dessous.

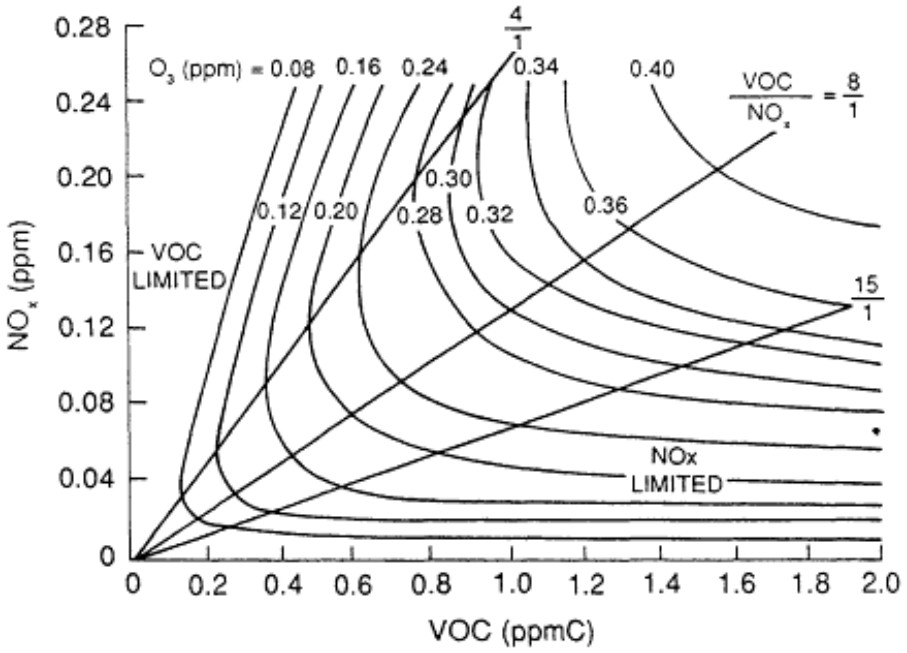

FIGURE 1.8 – Taux de production d'ozone en fonction du rapport de mélange en NO_x (axe des ordonnées) et en COV (axe des abscisses). Graphique issu du livre de Dodge (1977).

Comme le suggère cette figure, le comparatif des rapports de mélange en COV et en NO_x donne lieu à une classification en régimes chimiques. Le régime limité en NO_x correspond à un faible rapport $\frac{[NO_x]}{[COV]}$. La production d'ozone y est peu sensible à l'injection de COV, mais très sensible à l'injection de NO_x. Du point de vue de la réaction 1.19, l'intégralité du NO est mise à contribution, rendant son efficacité optimale. En revanche, le régime saturé en NO_x se traduit par une baisse de production nette d'ozone lorsque la quantité de NO_x augmente. Conformément à la réaction 1.18, l'excès de NO, ainsi que les plus fortes concentrations d'ozone qui l'accompagnent souvent, contribuent à un plafonnement de la quantité d'ozone.

La production des espèces RO_2 est essentiellement due à la décomposition en chaîne de COV par le radical hydroxyle (OH). Cette réaction a pour effet de convertir OH en HO_2, lequel permet la régénération du NO_2 *via* la réaction (1.19). Ainsi, les espèces OH et HO_2 (regroupées sous la notation HO_x) décrivent alors un cycle catalytique aboutissant à la décomposition des chaînes carbonées. Ils sont produits de jour, par l'ozone et la vapeur d'eau :

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \tag{1.20}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \tag{1.21}$$

et par la décomposition de certains COV, qui se termine généralement par la création de formaldéhyde (HCHO). Ce dernier se détériore en produisant, au final, soit une molécule de HO_2, soit une molécule de monoxyde de carbone (CO).

Parmi les précurseurs de l'ozone, le monoxyde de carbone et le méthane (CH_4) sont les espèces carbonées les plus abondantes. Elles sont surtout détruites en réagissant avec OH. La réaction du méthane mène à la production de vapeur d'eau :

$$\mathrm{CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O} \tag{1.22}$$

et d'un péroxyde, CH_3 étant extrêmement réactif :

$$\mathrm{CH_3 + O_2 + M \longrightarrow CH_3O_2 + M^*} \tag{1.23}$$

La durée de vie du méthane vis-à-vis de la réaction 1.22 est estimée à environ 8 ans dans la troposphère. La production d'ozone qui en découle, suite à la création d'un RO_2 depuis la réaction 1.23, a donc lieu sur le long terme.

Le CO possède la particularité d'être oxydé par OH quand toutes les autres espèces sont réduites. Il en résulte l'isolation de l'atome d'hydrogène :

$$\mathrm{CO + OH \longrightarrow CO_2 + H} \tag{1.24}$$

extrêmement réactif, de sorte qu'il entraîne instantanément la formation d'un HO_x :

$$\mathrm{H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M^*} \tag{1.25}$$

Plus éphémère que le méthane, le CO a une durée de vie intermédiaire face au radical OH. Elle s'étale de quelques semaines en été à quelques mois en hiver. En moyenne annuelle et dans la troposphère, Lelieveld et al. (2016) l'ont estimée à 38 jours dans les tropiques. En dehors, elle s'élève à 65 jours dans l'hémisphère Nord et à 86 jours dans l'hémisphère Sud. Cette variabilité

spatiale est affectée par la distribution géographique des émissions de COV et de NO_x, en raison de leur impact sur la production de OH.

De façon réciproque, le monoxyde de carbone constitue le puits principal du radical OH. En moyenne annuelle et globale, Lelieveld et al. (2016) ont calculé sa contribution à 39 % dans la totalité des puits de OH, suivie par celle du méthane, à 12 %. Outre la formation de l'ozone, le CO a donc une influence notable sur la chimie atmosphérique. Son impact sur les quantités de radicaux hydroxyle contribue à augmenter la durée de vie du méthane, de sorte que ses émissions exercent un forçage radiatif positif indirect, d'une façon qualifiée de "quasi certaine" (IPCC, 2013).

1.2.2.2 Destruction photochimique de l'ozone

Au cours de la photochimie, l'ozone troposphérique intervient également en tant que réactif. De jour, en plus de sa photolyse (réaction 1.20), sa consommation chimique permet de limiter sa production nette. De nuit, elle permet de réduire drastiquement ses quantités, et ce, de façon systématique. Pendant la journée, l'ozone peut être détruit *via* la titration par le monoxyde d'azote (réaction 1.18), surtout dans le cas d'un régime saturé en NO_x. Il peut aussi être détruit en réagissant avec les radicaux péroxydes, notamment HO_2 :

$$\mathrm{O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2\,O_2} \tag{1.26}$$

et avec le radical OH :

$$\mathrm{O_3 + OH \longrightarrow HO_2 + O_2} \tag{1.27}$$

Ces deux réactions peuvent même entraîner une perte d'ozone si les quantités de NO_x sont suffisamment faibles, la régénération du NO_2 (réaction 1.19) étant alors trop rare pour compenser la consommation de l'ozone.

Pendant la nuit, l'absence de photolyse permet au NO_2 de s'accumuler et, par conséquent, au NO de s'amenuir. La destruction de l'ozone peut donc avoir lieu également par le biais de la réaction :

$$\mathrm{O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3 + O_2} \tag{1.28}$$

1.2.2.3 Devenir des NO_x à l'issue de la photochimie

Lors d'un pic de pollution photochimique, l'excès de NO_x favorise la création d'espèces réservoirs (notées NO_z). Celles-ci ne participent pas à la formation d'ozone tant qu'elles ne sont pas reconverties en NO_x. De jour, on retrouve principalement l'acide nitrique, le réactif OH étant une espèce diurne :

$$NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3 + M^* \tag{1.29}$$

Le dépôt humide et le piégeage par l'aérosol sont des puits importants pour cette espèce. L'acide nitrique possède donc une courte durée de vie dans la couche limite, où l'aérosol est concentré. Ces processus n'aboutissant pas à la libération de NO_x *a posteriori*, à l'inverse de la destruction photochimique, ils éliminent les NO_x de façon irréversible.

En revanche, le nitrate de péroxyacétyle (PAN) est l'espèce réservoir la plus abondante en haute troposphère. Il n'est pas propice au dépôt, et réagit peu avec OH. Il est généré au cours de la décomposition des hydrocarbures *via* la réaction suivante :

$$CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M \longrightarrow PAN + M^* \tag{1.30}$$

A 25 °C, sa durée de vie face à la thermolyse [1] est d'une heure seulement. Dans cette condition, la réaction 1.30 est réversible. En dessous des 10 °C, la thermolyse est un puits négligeable, permettant au PAN son transport jusqu'en haute troposphère. A ces altitudes de basse température, la photolyse devient le principal puits chimique, lui conférant une durée de vie de plusieurs mois. Elle entraîne la libération de NO_x en altitude, de façon modérée. Bien qu'il soit généré en quantités semblables par rapport aux autres nitrates organiques, le PAN est, de loin, le réservoir de NO_x le plus abondant en haute troposphère. Il est aussi détruit s'il est ramené aux basses altitudes au cours d'une subsidence, la thermolyse redevenant un puits majeur.

Il est représenté en figure 1.9, en moyennes saisonnières et aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Bien que sa production se concentre autour des 90 °W (côte est de l'Amérique du Nord) et des 120 °E (moitié nord du littoral chinois, avec la Mandchourie et la péninsule

1. Thermolyse : destruction d'une molécule causée par l'excitation thermique.

coréenne), il est estimé plus abondant sur l'ensemble des longitudes en haute et moyenne troposphère, où sa durée de vie est plus longue.

1.2.2.4 Un régime photochimique variable suivant l'altitude

Les NO_x jouent un rôle particulier dans la production d'ozone, dans le sens où leur courte durée de vie ($\tau \approx 6$ h) résulte en des quantités plus grandes en couche limite atmosphérique, où ils sont émis en majorité. Dans cette couche, on rencontre quelquefois un régime saturé en NO_x (en référence à la figure 1.8) dans les zones urbaines et près des feux de biomasse. Dans la troposphère libre, en revanche, et davantage en haute troposphère, le régime de production d'ozone est limité en NO_x. C'est pourquoi les éclairs et le transport aérien, seuls émetteurs en altitude, ont un impact plus important sur la production d'ozone, relativement à la quantité de NO_x émise.

1.2.2.5 Secteurs d'émission des précurseurs

Les émissions anthropiques de précurseurs d'ozone regroupent la majorité des processus de combustion. On y retrouve la consommation des carburants fossiles par l'industrie et le transport, et la combustion de biomasse, qu'elle se fasse au travers d'un usage agricole ou domestique (chauffage, écobuage). Dans le même type de processus, mais considérés comme étant de cause naturelle, on dénote les feux de forêt et de savane. Le monoxyde de carbone, précurseur principal de l'ozone, ainsi que plusieurs hydrocarbures (dont les COV) sont émis à l'issue de combustions incomplètes, lesquelles accompagnent systématiquement toute combustion.

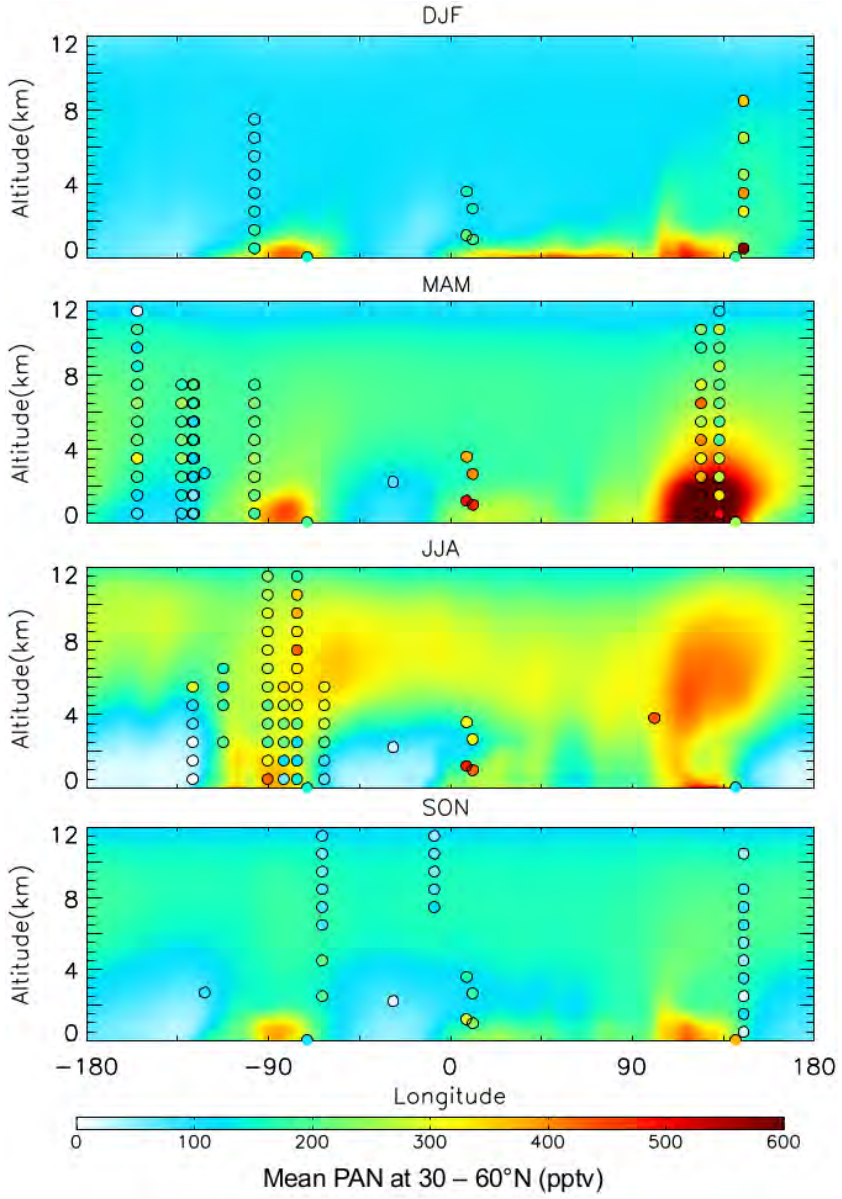

FIGURE 1.9 – Coupe méridienne des concentrations saisonnières du PAN (en ppt), aux moyennes latitudes (30–60 °N), simulées depuis le modèle GEOS-Chem sur l'année 2008. D'après Fischer et al. (2014).

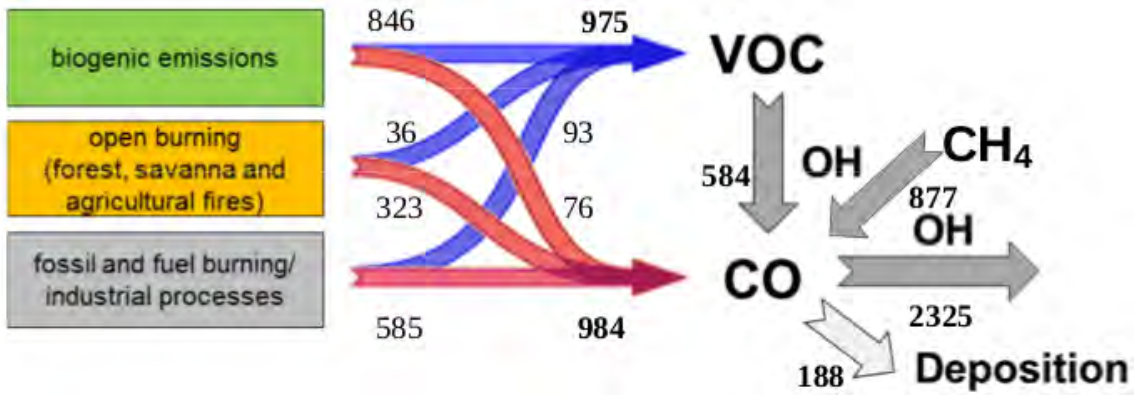

FIGURE 1.10 – Diagramme des sources et des puits globaux de CO. Leurs quantités respectives sont exprimées en $Tg.yr^{-1}$. Elles ont été estimées depuis les inventaires d'émissions GFAS, MACCity et MEGAN pour l'année 2008. D'après Stein et al. (2014).

A titre d'illustration dans ce manuscrit, la figure 1.10 présente des estimations faites par Stein et al. (2014) pour les sources et puits de CO, au cours d'une année. Les feux de biomasse (naturels, agricoles et domestiques), ainsi que les secteurs de l'industrie et du transport en sont les principaux émetteurs. Le milieu biogénique contribue à une grande part des émissions de composés organiques volatils. Outre ses propriétés chimiques particulières, le méthane d'origine anthropique trouve sa distinction aux autres COV en son origine essentiellement agricole, notamment à travers l'élevage, la riziculture et la combustion de biomasse. Les oxydes d'azote sont produits lors des combustions ainsi que par les éclairs.

Les inventaires ont pour objectif de quantifier les émissions dans différentes régions et au cours du temps. Il est important qu'ils soient aussi précis que possible car leurs résultats sont, entre autres, un paramètre clé pour les modèles numériques.

Les feux de végétation ont le plus souvent lieu lors des saisons sèches. Dans les forêts boréales, les inventaires correspondants (GFAS [2] et GFED [3]) montrent un maximum d'émission de CO en été pour l'Amérique du Nord, et de fortes valeurs à la fois au printemps et en été pour l'Asie (Andela et al., 2013).

Les émissions anthropiques de CO et de NO_x sont comparées entre 1980 et 2010, suivant différents inventaires, dans l'étude de Granier et al. (2011). Généralement, l'ensemble des in-

2. Global Fire Assimilation System (Kaiser et al., 2012)
3. Global Fire Emissions Database (van der Werf et al., 2010)

ventaires s'accorde sur une baisse des émissions de CO à partir du début des années 1990 en Europe (ouest et centre) et aux Etats-Unis. Au niveau des NO_x, la décroissance est estimée à partir du début des années 1990 en Europe, et à partir du début des années 2000 pour les Etats-Unis. Notons que ces deux polluants sont émis constamment en plus grandes quantités depuis cette dernière région. Comparées à l'Europe de l'ouest, les émissions de CO y sont estimées de deux à trois fois plus importantes (en début et fin de période, respectivement). Quant aux NO_x, on les y retrouve avec un taux d'émission entre 1.5 et 2 plus élevé. Du côté de l'Europe, les émissions depuis l'ouest sont, au moins, trois fois supérieures à celles depuis le centre.

Les mêmes inventaires retracent une croissance quasi monotone des émissions en Chine et en Inde, sur toute la période 1980–2010. A partir des années 1990, les émissions de CO en Chine sont estimées supérieures à celles des Etats-Unis. Une étude récente (Jiang et al., 2017) en montre cependant une baisse significative depuis le milieu des années 2000, comme l'illustre la figure 1.11. Les émissions anthropiques de CO sont donc actuellement considérées en baisse dans les régions les plus émettrices des moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Cependant, l'industrialisation relativement récente de l'Inde et des pays de l'Asie du Sud-Est a causé une hausse considérable des émissions de CO dans les latitudes subtropicales, entraînant une modification importante dans la distribution spatiale des émissions. Le méthane, en moyenne globale, est vu en augmentation depuis des décennies, comme le montre la figure 1.12. Il suit une forte hausse du début des observations jusqu'en 1992, laquelle est freinée jusqu'en 2008 pour reprendre jusqu'en 2018. L'étude de Saunois et al. (2017) sur les émissions 2000–2012 suggère une contribution majoritairement tropicale à cette hausse, avec une composante non négligeable des moyennes latitudes. La même étude estime, entre 2000 et 2006, une hausse des émissions anthropiques à peu près compensée par une baisse des émissions naturelles, contrastant avec la période 2008–2012 où les deux types d'émissions sont estimées en augmentation. Les émissions du secteur aérien sont composées à 70 % de CO_2, à 30 % de vapeur d'eau et, pour le reste, de NO_y (regroupant les NO_x avec leurs réservoirs, les NO_z), hydrocarbures imbrûlés, CO et aérosol. Toutefois, la figure 1.13 montre qu'aux alentours des altitudes de croisière (8–12 km), dans les moyennes latitudes et en 2006, l'augmentation des quantités de NO_x et de NO_y liée à ce secteur a été évaluée jusqu'à 80 % (ou 100 ppt) et 45 % (ou 400 ppt) respectivement, par

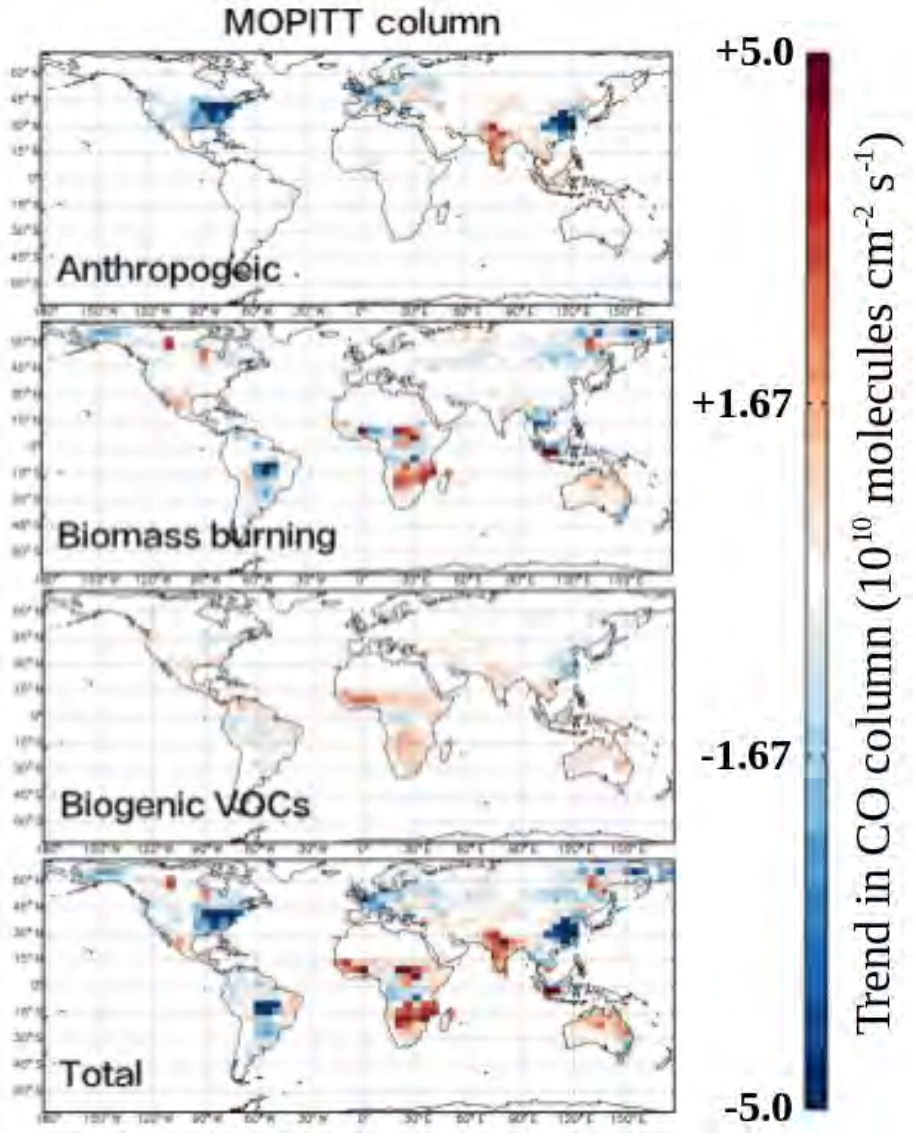

FIGURE 1.11 – Distribution de la tendance des émissions de CO (en molécules.cm^{-2}.s^{-1}) sur la période 2001–2015, suivant plusieurs types de sources. Ces émissions sont estimées à partir des observations de l'instrument MOPITT (*Measurements Of Pollution In The Troposphere*) basé sur satellite. Figure réadaptée depuis Jiang et al. (2017).

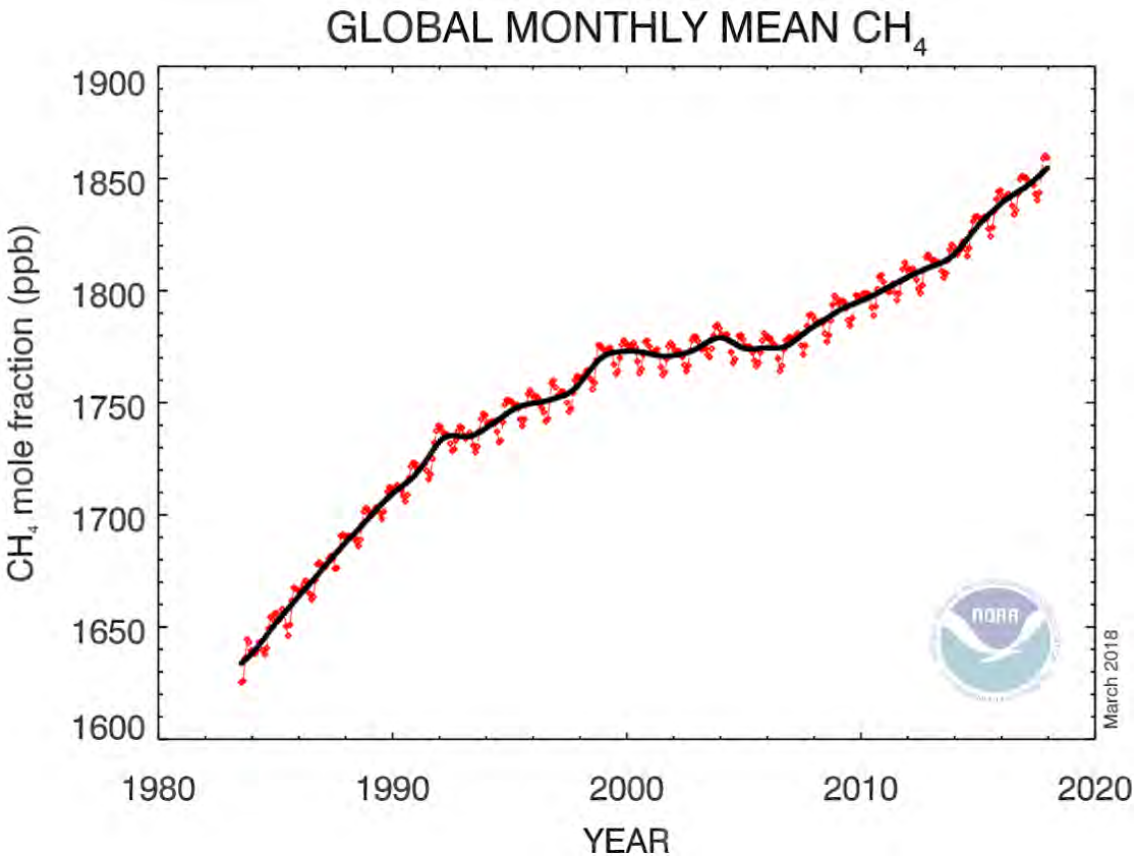

FIGURE 1.12 – Evolution temporelle du méthane en moyenne globale, représentée en moyennes mensuelles (en rouge) et en moyenne glissante sur 12 mois (en noir). Disponible sur le site de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*).

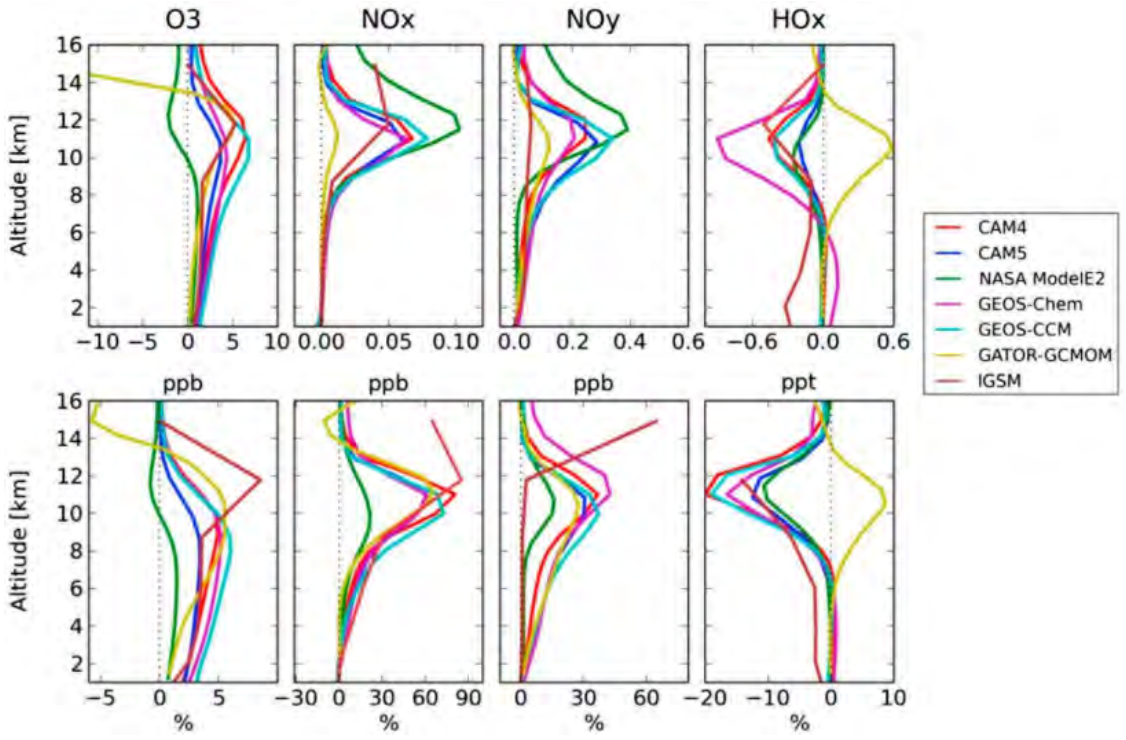

FIGURE 1.13 – Profils verticaux de la contribution des émissions des avions au rapport de mélange ambiant de différentes espèces (de gauche à droite), en quantités absolues (ppb) et relatives (de haut en bas), simulés depuis différents modèles. Ils représentent des moyennes zonales entre 30 et 60 °N au cours de l'année 2006. D'après Olsen et al. (2013b).

rapport aux quantités estimées en supposant l'absence de ces émissions. Bien que la plupart des modèles de cette étude (Olsen et al., 2013b) semblent s'accorder sur l'impact au niveau des espèces azotées, l'impact sur l'ozone (et les HO_x) est marqué par d'importantes incertitudes. Complétant la catégorie des émissions en altitude, on désigne les NO_x issus des éclairs par l'abréviation LNO_x ou $LiNO_x$ (*Lightning* NO_x). Ils sont produits dans les systèmes orageux, que l'on retrouve préférentiellement sur les parties continentales de l'ITCZ et, pendant les moussons d'été, au-dessus du Golfe du Mexique et de l'Inde (voir la figure 1.14). Bien que le déclenchement d'un éclair soit un phénomène naturel, il peut être influencé par les activités humaines. Une étude récente (Thornton et al., 2017) a montré une augmentation de la fréquence des éclairs en Mer de Chine et à l'est de l'Océan Indien entre 2005 et 2016 incluses, surtout lors des saisons humides. Elle pointe sur l'impact des particules fines issues d'un trafic maritime en plein essor, ajoutant une nouvelle dimension à la problématique environnementale de l'aérosol

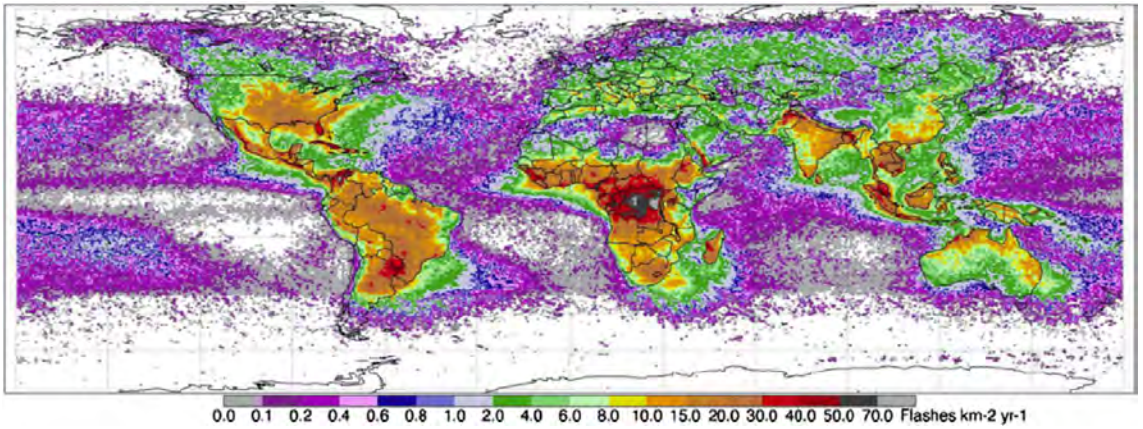

FIGURE 1.14 – Carte des moyennes annuelles de la fréquence des éclairs, détectés de 1995 à 2010 par les instruments-satellite LIS (*Lightning Imaging Sensor*) et OTD (*Optical Transient Detector*). D'après Cecil et al. (2014).

anthropique en atmosphère marine.

1.3 L'UTLS, sous l'influence des deux couches

Comme l'indique son nom, l'UTLS (*Upper Troposphere – Lower Stratosphere*) est une couche à l'interface entre troposphère et stratosphère. Sa structure thermique se décrit généralement par une stabilité statique faible dans la haute troposphère (UT), faisant un bond au niveau de la tropopause dynamique puis s'accroissant progressivement avec l'altitude à partir de la basse stratosphère (LS). La tropopause est donc la surface de référence sur laquelle se base la délimitation de l'UTLS, séparant une zone inférieure instable d'une zone supérieure transitoire, de forte stabilité statique. La figure 1.15 en illustre plusieurs processus caractéristiques, dans les différents domaines de latitudes.

1.3.1 Importance de l'UTLS pour le bilan radiatif troposphérique

Les études sur l'UTLS se justifient par la sensibilité du climat de surface à la composition chimique de cette couche. Il s'agit de l'un des résultats clés de l'étude de Riese et al. (2012), illustré en figure 1.16.

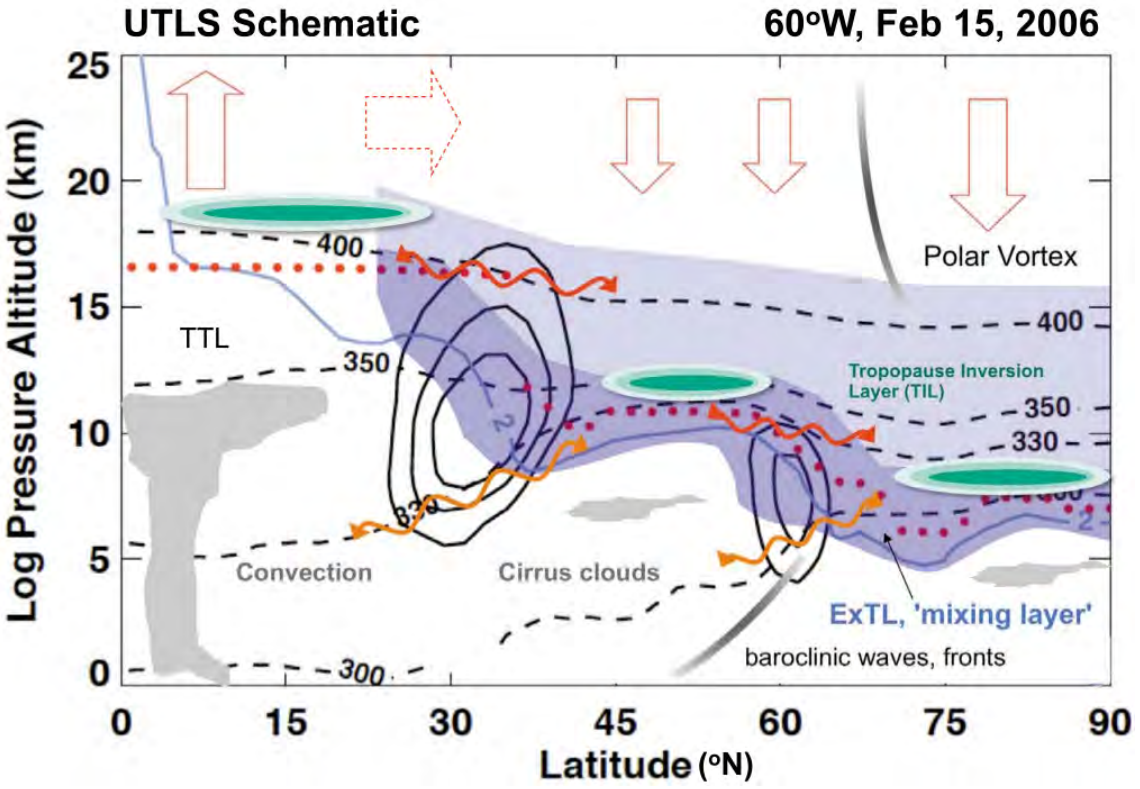

FIGURE 1.15 – Coupe zonale schématisée de la basse atmosphère, sur l'hémisphère Nord. Les processus relatifs au transport (adiabatique *via* les flèches ondulantes rouges et orange, diabatique *via* les flèches larges dans la stratosphère) et à la stabilité de l'air (couches d'inversion de tropopause, en vert) sont illustrés. Le schéma présente aussi les surfaces isentropes de 300 à 400 K (en tireté noir), la surface de tourbillon potentiel constant à 2 PVU (trait continu bleu), la tropopause thermique selon la WMO (en pointillé rouge) et les surfaces de vitesse zonale constante. La zone violette la plus foncée correspond à une zone de mélange entre troposphère et stratosphère, à l'extérieur des tropiques (*extratropical transition layer*, ExTL). La zone la plus claire représente la très basse stratosphère (*lowermost stratosphere*, LMS). Sa limite supérieure partage l'isentrope 380 K avec le sommet de la couche de transition tropicale (*Tropical Tropopause Layer*, TTL). La réunion de l'ExTL et de la LMS constitue l'UTLS extratropicale (Ex-UTLS). On peut associer cette dernière au *middle-world*, domaine d'altitudes où les iso-PV croisent les isentropes. Figure issue de Gettelman et al. (2011).

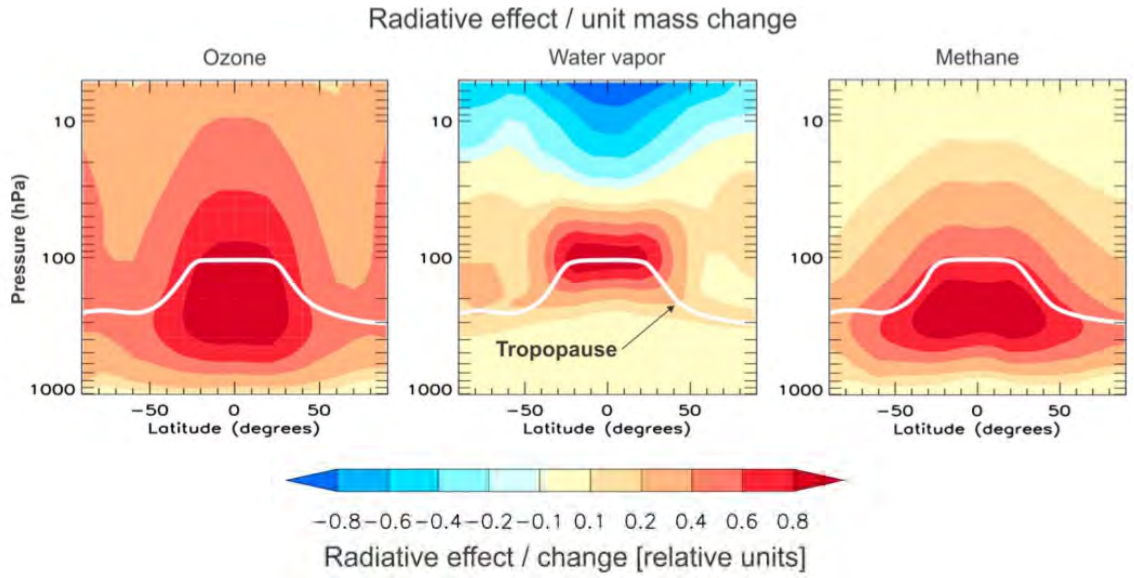

FIGURE 1.16 – Sensibilité de la température de surface aux quantités d'ozone, de vapeur d'eau et de méthane, en fonction de l'altitude et la latitude. Elle est calculée à l'aide du modèle lagrangien CLaMS (*Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere*). Pour chacun de ces gaz, les effets radiatifs ont été normalisés sur leur valeur maximale respective. D'après Riese et al. (2012).

Le forçage radiatif exercé au niveau du sol est plus sensible aux quantités d'ozone et de vapeur d'eau autour de la TTL, et dans la haute troposphère tropicale pour le méthane. Néanmoins, dans les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, l'impact de ces trois constituants atteint son maximum autour de la tropopause. C'est dans ces altitudes que les incertitudes liées au mélange de l'air limitent le plus nos connaissances sur l'effet radiatif de l'ozone, d'après la même étude (Riese et al., 2012).

1.3.2 Processus dynamiques, impacts sur la composition chimique

Une variété de processus atmosphériques exercent un contrôle sur la chimie dans l'UTLS. La convection turbulente permet l'apport en haute troposphère des espèces à durée de vie relativement longue depuis la couche limite.

Quant à la convection profonde, des espèces de plus courte durée de vie peuvent, par son biais, atteindre l'UT (e.g. Oram et al., 2017, concernant les VSLS) à l'instar des masses d'air de surface, relativement pauvres en ozone. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la

convection profonde est plus intense et plus fréquente dans les tropiques, mais aussi dans les subtropiques lors des moussons. Par son biais, une fraction des polluants de surface s'accumulent dans l'UT, dominée par un anticyclone caractéristique d'une mousson d'été, et peuvent de ce fait en augmenter les concentrations en ozone (e.g. Barret et al., 2016, concernant la mousson d'été asiatique). Dans un deuxième temps, la convection profonde peut également impacter la composition chimique de la LS (Park et al., 2008) en générant des *overshoots* et des ondes de gravité, ainsi qu'un mélange de plus fine échelle par turbulence. Bien que les *overshoots* au-dessus des zones continentales constituent un facteur d'échange influent pour la composition chimique de la LS tropicale (Ricaud et al., 2007), l'impact des deux autres facteurs sur la formation de cirrus dans la TTL ont fait l'objet d'une thèse récemment publiée (Podglajen, 2017). L'impact radiatif des cirrus se répercute sur les échanges à travers la tropopause dans cette région (Jensen et al., 2011). D'autre part, des masses d'air extrêmement pauvres en ozone, typiques de la couche limite atmosphérique au-dessus de l'océan Pacifique, sont entraînées dans les branches ascendantes de la circulation de Walker. Leur faible teneur en ozone est notamment mise à profit dans la campagne aéroportée POSIDON [4], car elle permet de distinguer les cirrus formés par convection profonde (20 ppb seulement) de ceux formés par le trafic aérien. Ces masses d'air ascendantes ne sont le siège que d'une faible production de radicaux OH, prolongeant ainsi la durée de vie des espèces émises en surface, alors accumulées dans l'UT tropicale. Cette circulation favorise ainsi l'injection d'espèces polluantes dans la stratosphère (Rex et al., 2014).

Par ailleurs, le rôle que jouent les cellules de Walker dans la composition chimique de l'UTLS ne se limite pas au transport, car elles modulent également certaines sources d'émissions. Comme le montre le schéma en figure 1.17, elles contrôlent le climat tropical, divisant le cycle météorologique annuel en saisons sèches et saisons humides (ou saisons des pluies) : celles-ci minimisent l'occurrence des feux de végétation, celles-là la maximisent. Ainsi, l'apport des produits de la combustion de biomasse en UT (voire en LS) s'élève à son maximum lorsque la saison humide commence, c'est-à-dire lorsque les feux de végétation sont toujours actifs et qu'en même temps, la convection profonde se met en place (Livesey et al., 2013). C'est

4. *Pacific Oxidants, Sulfur, Ice, Dehydration, and cONvection*

aussi par ce contrôle sur les précipitations que les événements El-Niño extrêmes, provoquant des saisons anormalement sèches à l'ouest du Pacifique, favorisent les feux de biomasse sur le Continent Maritime. De la même façon, les événements La-Niña extrêmes favorisent les feux de forêt en Amérique du Sud.

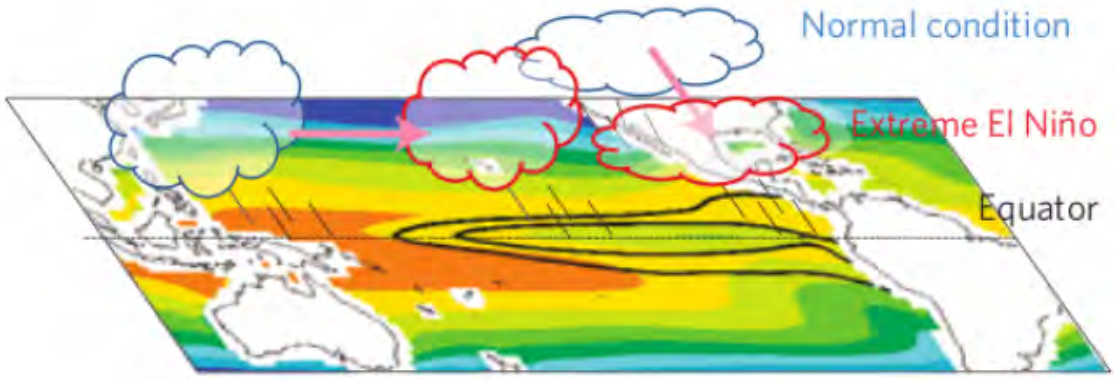

FIGURE 1.17 – Schéma représentant le décalage des zones de précipitation dans la circulation de Walker – soit des branches convectives – entre une période normale (où les nuages sont représentés en bleu) et un épisode El Niño (en rouge). Les couleurs représentent la moyenne climatologique de la température de surface de la mer, et les contours noirs représentent les zones d'anomalies positives lors d'un épisode El Niño. Figure adaptée depuis Cai et al. (2014).

Dans l'UT des moyennes latitudes, le transport rapide depuis la couche limite s'effectue à travers la convection profonde et des *warm conveyor belts* (notées WCB par la suite). Les masses d'air élevées par ces courants frontaux sont généralement d'origine subtropicale en été, et des moyennes latitudes en hiver (Madonna et al., 2014). C'est durant cette saison que les WCB sont les plus fréquentes.

Du côté de la basse stratosphère, la composition chimique est principalement contrôlée par la circulation de Brewer–Dobson, qui contribue à diminuer les quantités d'ozone en stratosphère tropicale pour les augmenter dans les moyennes et hautes latitudes. La branche profonde prend place dans l'hémisphère d'hiver. Etant donné que l'ozone stratosphérique voit son maximum saisonnier en été, le transport vertical depuis la haute et moyenne stratosphère provoque un maximum saisonnier d'ozone en LS au cours du printemps. Ce mode de transport a des répercutions jusque dans l'UT. Se basant sur des observations TES et MLS de mi-2005 jusqu'en décembre 2010, Neu et al. (2014a) se sont intéressés à l'influence de la circulation de Brewer–

Dobson sur l'ozone dans la moyenne troposphère extratropicale. Cette étude a mis à profit la forte variabilité interannuelle de l'intensité de cette circulation pour déduire qu'un changement de 25 % en ozone dans la LS extratropicale (à 150 hPa, 40–50 °N) induisait une variation de 2 % en moyenne troposphère (à 510 hPa, 30–50 °N). Plus récemment, dans le cadre de l'impact de la circulation de Walker sur l'UTLS, Diallo et al. (2018b) ont montré que l'événement El Niño extrême de l'hiver 2015–2016 a causé un renforcement de la branche superficielle de la circulation de Brewer–Dobson, accompagné d'une anomalie négative en ozone troposphérique tropical et positive dans l'UTLS extratropicale.

La distribution verticale des gaz traces dans l'UTLS dépend fortement des échanges entre troposphère et stratosphère. Aux moyennes latitudes, ils surviennent plus souvent lors d'un épisode de double tropopause (du point de vue thermique, selon l'OMM), plus fréquent lors du déferlement des ondes de Rossby. Un événement de ce type est mis en évidence dans la figure 1.18. Il s'ensuit une intrusion de la troposphère tropicale dans la stratosphère des moyennes latitudes (aire bleue dans le graphique b, entre 13 et 15 km d'altitude), et réciproquement (même graphique, aire bleue et verte, entre 10 et 13 km d'altitude). Au vu de leurs concentrations d'ozone intermédiaires (graphique a), on peut noter que ces parcelles d'air intrusives montrent des propriétés de mélange entre troposphère et stratosphère. Parmi ceux observés pendant l'hiver dans l'hémisphère Nord, la moitié de ces épisodes peuvent être associés directement au prolongement par advection de l'une des deux tropopauses, voire des deux. Il en résulte une configuration telle que la stratosphère extratropicale est partiellement surplombée de la troposphère subtropicale. Une autre part de ces épisodes peuvent s'expliquer par une perte de stabilité statique au-dessus de la tropopause (que l'on qualifie alors de tropopause primaire), processus nécessitant la formation d'une TIL [5] (Liu and Barnes, 2018).

5. *Tropopause Inversion Layer*

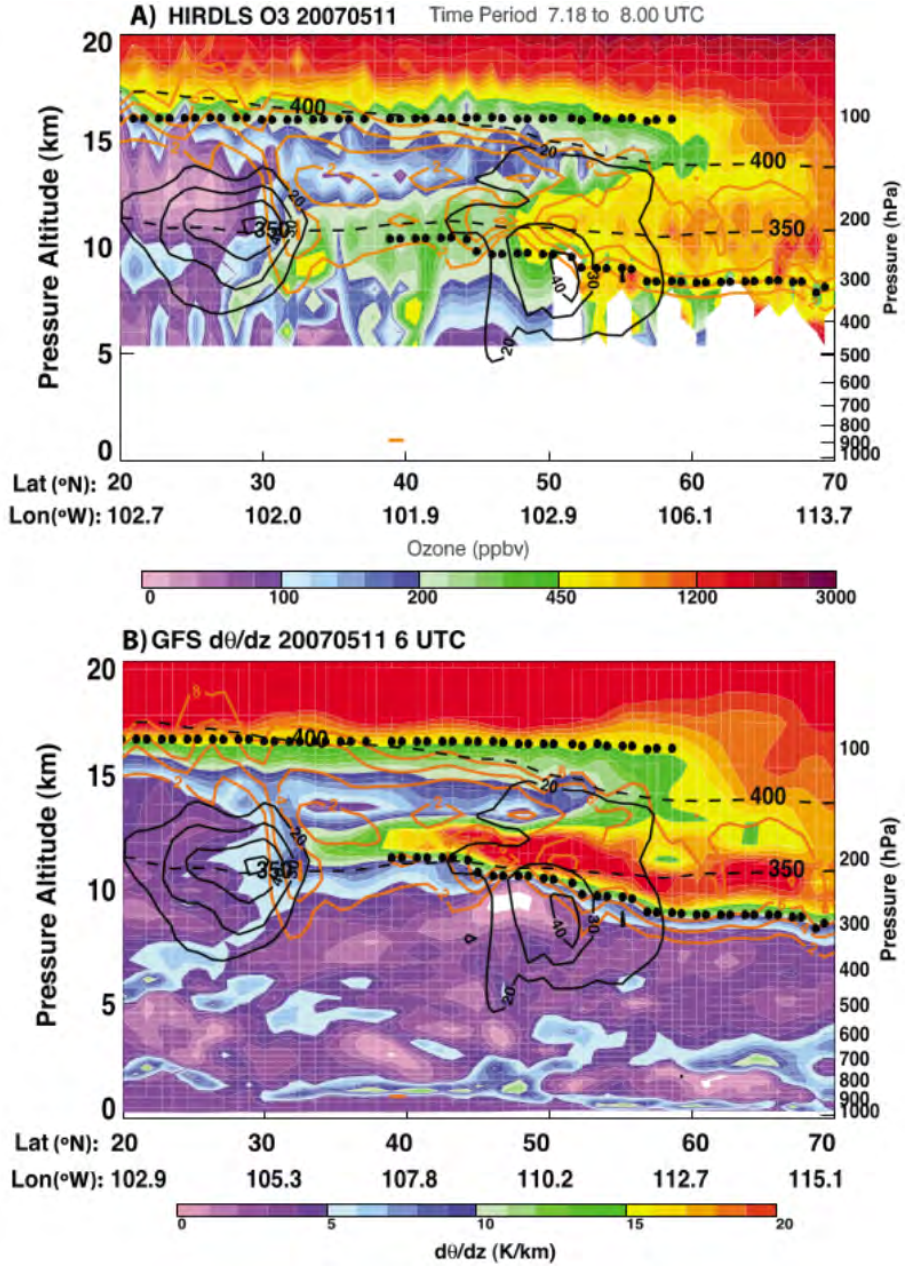

FIGURE 1.18 – Coupes zonales : rapport de mélange en ozone, calculé à partir des mesures HIRDLS (a) et gradient vertical de température potentielle (b), lors d'une double tropopause accompagnée d'une intrusion stratosphérique. Dans les deux figures sont représentées la LRT, en pointillé noir, et les surfaces de tourbillon potentiel en trait continu orange. D'après Pan et al. (2009).

Les systèmes de mousson impactent les échanges entre stratosphère et troposphère par la convection profonde, mais également par la circulation anticyclonique qu'ils génèrent dans

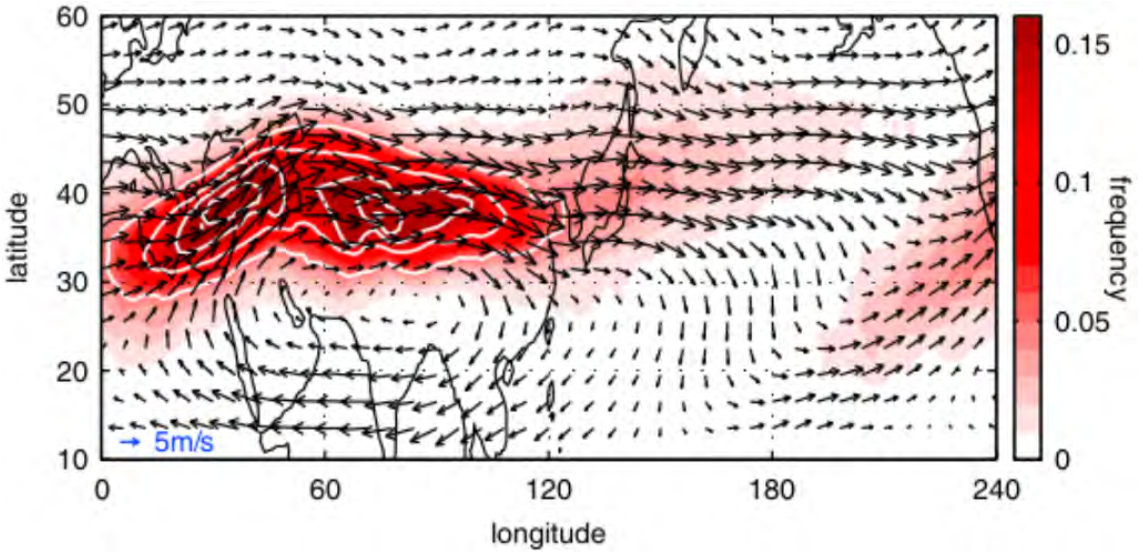

FIGURE 1.19 – Distribution horizontale de la fréquence des foliations de tropopause (en couleurs) superposée au champ de vitesses horizontales du vent à 200 hPa, au-dessus de l'Asie et de l'Océan Pacifique durant l'été, calculées depuis la réanalyse ERA-Interim. Les contours blancs délimitent les zones où la fréquence est multiple de 5 %. D'après Wu et al. (2018).

l'UT. L'anticyclone de la mousson d'été américaine, surplombant le Golfe du Mexique, se caractérise par l'accumulation dans l'UT des LNOx émis localement. Sa branche ouest transporte des masses d'air de forte activité photochimique dans l'UT au sud des Etats-Unis, contribuant à une augmentation systématique des quantités d'ozone (Cooper et al., 2009). L'anticyclone de la mousson d'été asiatique contribue au transport horizontal de masses d'air de l'UT tropicale (en Asie du Sud) dans la LS extratropicale (jusqu'en bordure du Bassin Méditerranéen). Ces masses d'air constituent un vecteur de transport de la pollution sud-asiatique dans la LS (Ricaud et al., 2014).

L'anticyclone de la mousson asiatique joue un rôle sur la composition de l'UT extratropicale également, en favorisant les foliations de tropopause et donc l'apport d'ozone stratosphérique. Comme l'illustre la figure 1.19, leur occurrence est plus élevée au nord-ouest de l'anticyclone, avec un maximum supérieur à 20 % sur l'est méditerranéen. Leur apparition est généralement associée à une subsidence plus intense, elle-même causée par un renforcement de la circulation de mousson (Wu et al., 2018). On retrouve également des intrusions stratosphériques en accompagnement des cyclones extratropicaux, sur leur côté sud-ouest dans l'hémisphère Nord,

avec un diamètre d'environ 1000 km. Se basant sur les $\simeq$16000 cas enregistrés de 2005 jusqu'en 2012, Jaeglé et al. (2017) ont évalué les maxima saisonniers de l'augmentation en ozone dans ces zones de subsidence : +210 ppb en avril à 261 hPa (soit aux environs de la tropopause dynamique à 2 PVU durant ce mois) et +27 ppb en mai à 424 hPa (soit en moyenne troposphère). En notant que les foliations de tropopause peuvent être favorisées par les WCB, la composition chimique de l'UT peut donc être influencée de plusieurs façons par les processus frontaux propres aux systèmes dépressionnaires.

Beaucoup d'études ayant fait suite à des campagnes aéroportées ont contribué à caractériser le mélange, transport irréversible et bidirectionnel, à travers la tropopause. La plupart ont rapporté les propriétés de la zone de transition notée ExTL [6], dont l'épaisseur croît avec l'efficacité du mélange. Elle est centrée sur la tropopause thermique, et sa base se situe sur la tropopause dynamique. Ainsi, comme il est expliqué dans la revue de Gettelman et al. (2011) et références comprises, des mesures aéroportées de CO (Hoor et al., 2004) et d'acétone CH_3COCH_3 (Sprung and Zahn, 2010) ont montré une ExTL épaisse d'environ 2 km en moyenne. En matière de saisonnalité, cette couche transitoire est plus large en été qu'en hiver (Tilmes et al., 2010), alors que la durée de vie chimique du CO est plus faible en été. L'ExTL est donc caractérisée par un mélange plus rapide durant cette saison. En tenant compte des processus météorologiques, elle est plus haute, plus stable et plus fine sous des conditions anticycloniques (Wirth, 2003).

Toujours concernant les échanges entre troposphère et stratosphère, plusieurs études sont basées sur des résultats de réanalyses. Celle de Škerlak et al. (2014) en dresse une climatologie détaillée issue d'ERA-Interim, de 1979 jusqu'en 2011. En termes de masse, le flux d'air provenant de la stratosphère atteint son pic en hiver, avec des maxima géographiques de $\simeq 500$ kg m^{-2} s^{-1} au nord du Pacifique, et de $\simeq 550$ kg m^{-2} s^{-1} au nord de l'Atlantique. Dans les moyennes latitudes, le flux d'air depuis la stratosphère est vu en augmentation progressive par les réanalyses ERA-Interim et JRA-55 (*Japanese Meteorological Agency*) sur la période 1996–2010 (Boothe and Homeyer, 2017), favorisant une augmentation des quantités d'ozone troposphérique sur une échelle de temps sesqui-décennale.

6. *Extratropical Transition Layer*

1.3.3 Ozone, tendances observées

La composition de la LS extratropicale est influencée directement par l'évolution du contenu en ozone de la stratosphère sur toute sa hauteur, des tropiques aux moyennes latitudes, par le biais de la circulation de Brewer–Dobson. Les mesures régulières par des ballons sondes ont débuté au milieu des années 1970 dans la plupart des stations, et celles depuis les satellites ont démarré à la fin de cette même décennie, dans l'optique de surveiller le comportement de la couche d'ozone. Plusieurs de ces jeux de données satellitaires sont rassemblés dans l'étude de Steinbrecht et al. (2017). Comme l'indique la figure 1.20, des moyennes latitudes de l'hémisphère Sud à celles de l'hémisphère Nord, la haute stratosphère a vu ses quantités d'ozone diminuer drastiquement (entre 6 et 8 % par décennie) de 1980 à 1997, pour ensuite décrire une remontée progressive encore d'actualité. Il est reconnu que les émissions des composés halogénés, régulées par le protocole de Montréal (établi en 1987, mais devenu effectif en 1995 pour les pays industrialisés), sont le facteur dominant de cette évolution. Il n'est pas établi pour autant que la teneur en ozone finisse par retrouver son niveau d'avant 1985. Plusieurs études récentes invitent la communauté scientifique à garder du recul sur ce point. Vollmer et al. (2018) ont signalé que les teneurs observées en CFC-13, CFC-114 (et isomères) et CFC-115 dans la stratosphère ont augmenté davantage que prévu, c'est-à-dire en supposant une baisse de leurs émissions conforme aux protocoles. Par ailleurs, Park et al. (2018) se sont basés sur les fortes valeurs de CCl_4 fréquemment enregistrées à la station coréenne Gosan, de type *background*, pour déduire des émissions de 23.6 ± 7.1 kt.an^{-1} depuis la Chine, entre 2011 et 2015. La différence avec l'approche *bottom-up* (basée sur les émissions déclarées) est d'environ 19 kt.an^{-1}, soit plus de la moitié des émissions globales. Ces surplus peuvent provenir des impuretés dans les HFC – communément utilisés en remplacement des CFC – et des fuites, ces deux types d'émissions n'étant pas concernées par les règles en vigueur. De leur côté, Oram et al. (2017) ont attiré l'attention sur l'augmentation de plusieurs composés chlorés de courte durée de vie (c'est-à-dire inférieure à 6 mois, comme le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le 1,2-dichloro-éthane CH_2ClCH_2Cl) dans la haute troposphère tropicale. Depuis l'Asie de l'Est et du Sud-Est, leurs émissions suivent une augmentation rapide, et certains systèmes météorologiques ainsi que la convection tropicale leur permet d'atteindre la TTL rapidement. Les auteurs soulignent le risque

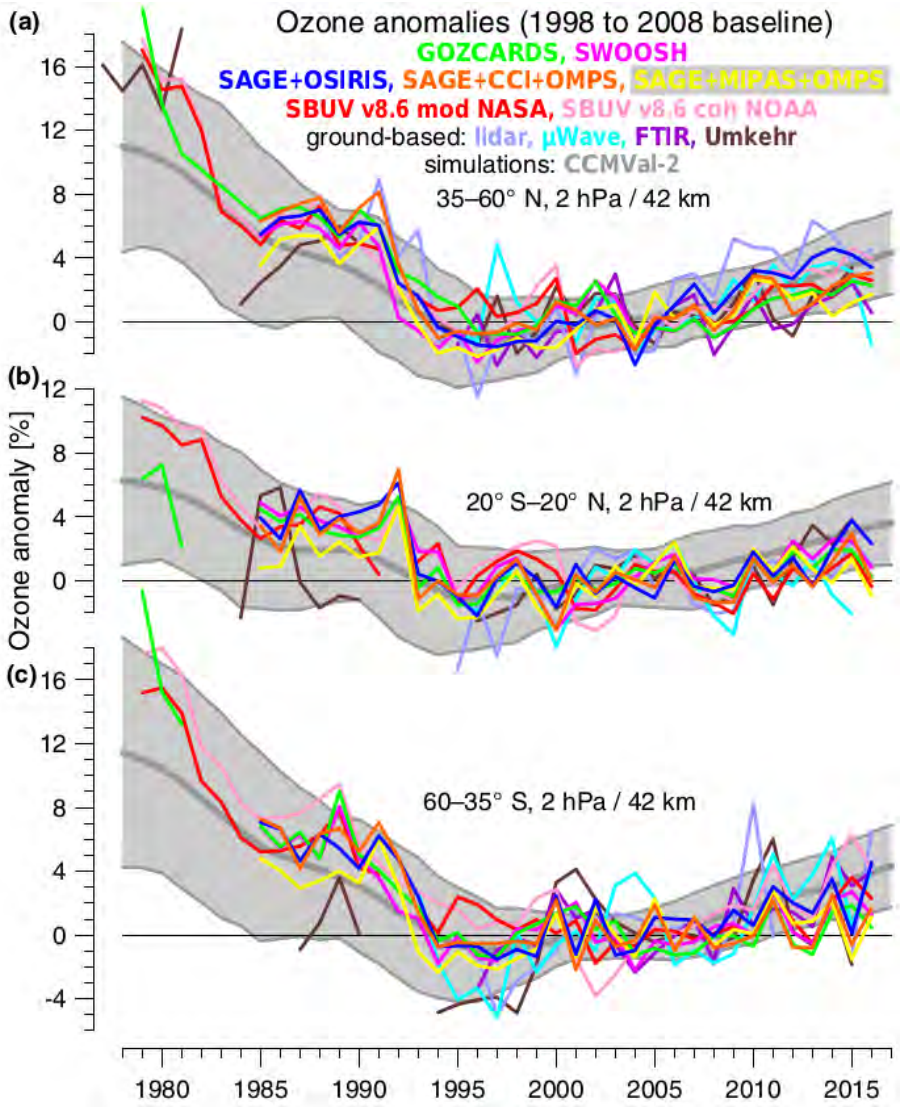

FIGURE 1.20 – Anomalies du rapport de mélange de l'ozone suivant divers instruments et modèles, à 2 hPa (ou à 42 km, suivant l'instrument de mesure), moyennées dans trois bandes zonales différentes : moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, tropiques et moyennes latitudes de l'hémisphère Sud. Elles sont calculées en moyennes annuelles. D'après Steinbrecht et al. (2017).

lié à l'absence de réglementation à leur effet, c'est-à-dire une recrudescence imminente de plusieurs composés halogénés dans la stratosphère. La mise en place d'une réglementation sur leurs émissions, ainsi que sur celles du protoxyde d'azote, pourrait être nécessaire pour le rétablissement de l'ozone stratosphérique sur le long terme.

Actuellement, la composition chimique des niveaux supérieurs de la stratosphère n'est pas le seul paramètre en évolution. Des tendances ont été reconnues dans l'intensité de la circulation de Brewer–Dobson, différentes suivant les régions. Garfinkel et al. (2017) et Diallo et al. (2017) ont montré un ralentissement de la branche supérieure, contrastant avec une intensification au niveau de la basse stratosphère extratropicale, depuis la fin des années 1980. L'étude de Garfinkel et al. (2017) a suggéré que le ralentissement était plutôt lié aux émissions d'ODS et aux éruptions volcaniques. La zone d'accélération, en revanche, est surtout liée aux émissions de gaz à effet de serre et à l'augmentation des températures de la surface océanique tropicale. L'étude de Diallo et al. (2017) a montré que l'aérosol émis par les éruptions volcaniques mineures depuis 2008, qui contribue significativement à l'épaisseur optique de l'aérosol stratosphérique volcanique (voir, par exemple, Andersson et al., 2015), constitue le principal facteur du ralentissement de la branche supérieure de la circulation de Brewer–Dobson.

Une autre étude récente montre des tendances contraires de l'ozone entre la basse et la haute stratosphère (Ball et al., 2018), comme l'illustre la figure 1.21. Elles sont calculées à partir de 1998 pour caractériser au mieux la redressement des quantités d'ozone stratosphérique. A côté du résultat attendu qui consistait en une augmentation significative de l'ozone en haute stratosphère, ils ont décelé une décroissance significative en basse stratosphère, quelle que soit la latitude. Le fait que les modèles utilisés ne parviennent pas à reproduire cette décroissance attire l'attention sur les processus particulièrement mal représentés. Dans cette optique, les auteurs se tournent vers l'hypothèse d'une accélération de la branche superficielle de la circulation de Brewer–Dobson avec, pour conséquence, un transport facilité de la LS tropicale pauvre en ozone à la LS des moyennes latitudes. Ils évoquent également l'abondance des VSLS rapportée par Oram et al. (2017). Le caractère de tendance a finalement été remis en question par l'étude de Chipperfield et al. (2018), suggérant plutôt celui de variabilité interannuelle.

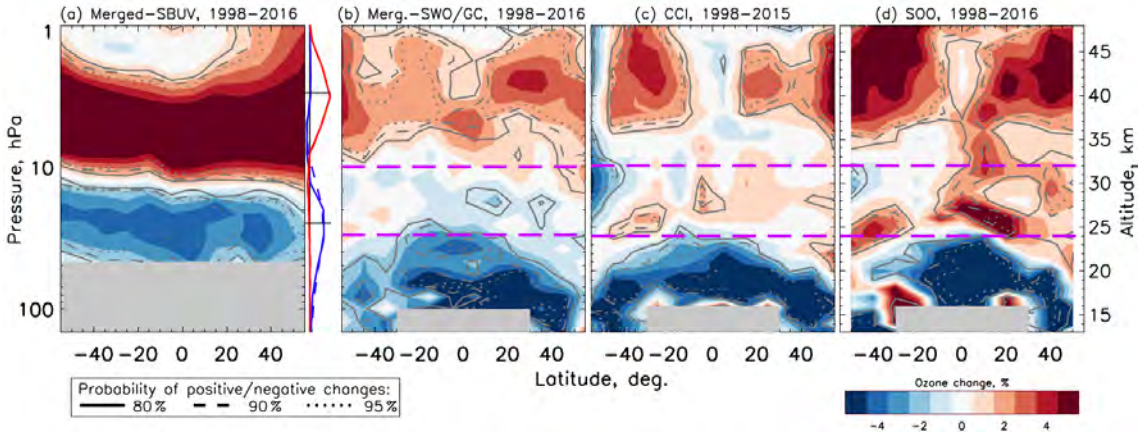

FIGURE 1.21 – Coupe zonale de la tendance de l'ozone stratosphérique entre 1998 et 2016, moyenné sur l'axe zonal, suivant différents regroupements de bases de données. D'après Ball et al. (2018).

A l'instar de nombreuses études visant à caractériser la stratosphère, quel que soit le statut attribué à ce signal, la région qu'ils définissent comme la basse stratosphère, en dehors des tropiques (147–32 hPa), demeure loin au-dessus de la tropopause à 2 PVU, et n'est donc pas forcément représentative des plus bas niveaux de la stratosphère. En d'autres termes, la LS qu'ils décrivent n'a que peu, voire pas du tout, d'altitudes en commun avec l'UTLS telle qu'elle est envisagée dans ce manuscrit. En effet, les observations qui interviennent dans cette étude ne dépassent pas l'altitude des 170 hPa.

La découverte du phénomène de smog photochimique a fortement contribué à multiplier les observations dans la troposphère, de par les enjeux sanitaires, écologiques et économiques de la pollution à l'ozone. De nombreuses études sont à présent publiées afin de reporter et de caractériser des tendances en ozone troposphérique. Concernant les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, la plupart de ces études montrent une tendance positive et significative dans la troposphère libre. Dans cette même région du globe, la plupart des études ciblant le CO troposphérique s'accordent sur une tendance négative et significative. Notamment, les résultats de Worden et al. (2013) confirment cette décroissance sur 2001–2011 de la colonne totale de CO sur de plus petites échelles. Celles-ci comprennent l'est des Etats-Unis, l'Europe et l'est de la Chine, ce que permettait de prévoir, intuitivement, la réduction des émissions dans ces régions. Cependant, la même étude montre aussi une décroissance au-dessus de l'Inde, dans

laquelle les émissions ont augmenté depuis le début des années 2000. Cette baisse du CO dans la troposphère libre reflète donc davantage l'évolution des émissions à grande échelle plutôt que celle des émissions locales. En outre, la redistribution spatiale des émissions de surface de 1980 à 2010 a été proposée comme le facteur anthropique le plus influent sur les changements en quantités d'ozone troposphérique, en comparaison avec l'augmentation globale des émissions et celle du taux global de méthane dans l'atmosphère, sur la même période (Zhang et al., 2016). La figure 1.22 illustre bien cette caractéristique. On y voit une différence très marquée dans les tropiques, et faible dans les moyennes latitudes, où les trois facteurs sont d'influence comparable. Notons que, dans cette étude, seule la part anthropique des sources d'ozone est testée. Parmi les sources d'émissions biogéniques liées à l'activité humaine, une étude récente (Harper and Unger, 2018) s'est intéressée à l'impact de la déforestation et de l'expansion des plantations d'huile de palme – le palmier étant un puissant émetteur d'isoprène (C_6H_8) – en Asie du Sud-Est sur l'ozone dans l'UT et son forçage radiatif induit, au cours de la période 1990–2010. Selon le modèle CCM ModelE2-YIBS, la tendance de +6.5 $TgC.yr^{-1}$ en isoprène, accompagnée d'une tendance négative de -0.5 $TgC.yr^{-1}$ en monoterpènes, a provoqué une augmentation de +0.6 ppb en ozone dans l'UT. Le forçage radiatif associé à l'extension de 16 millions d'hectares des cultures d'huile de palme sur le sud-est maritime de l'Asie (principalement l'Indonésie et la Malaisie), de 1990 à 2010, a été évalué à plus de 35 $mW.m^{-2}$ sur une majeure partie de l'océan Indien, l'Asie du Sud-Est ainsi que sur le nord de l'Australie.

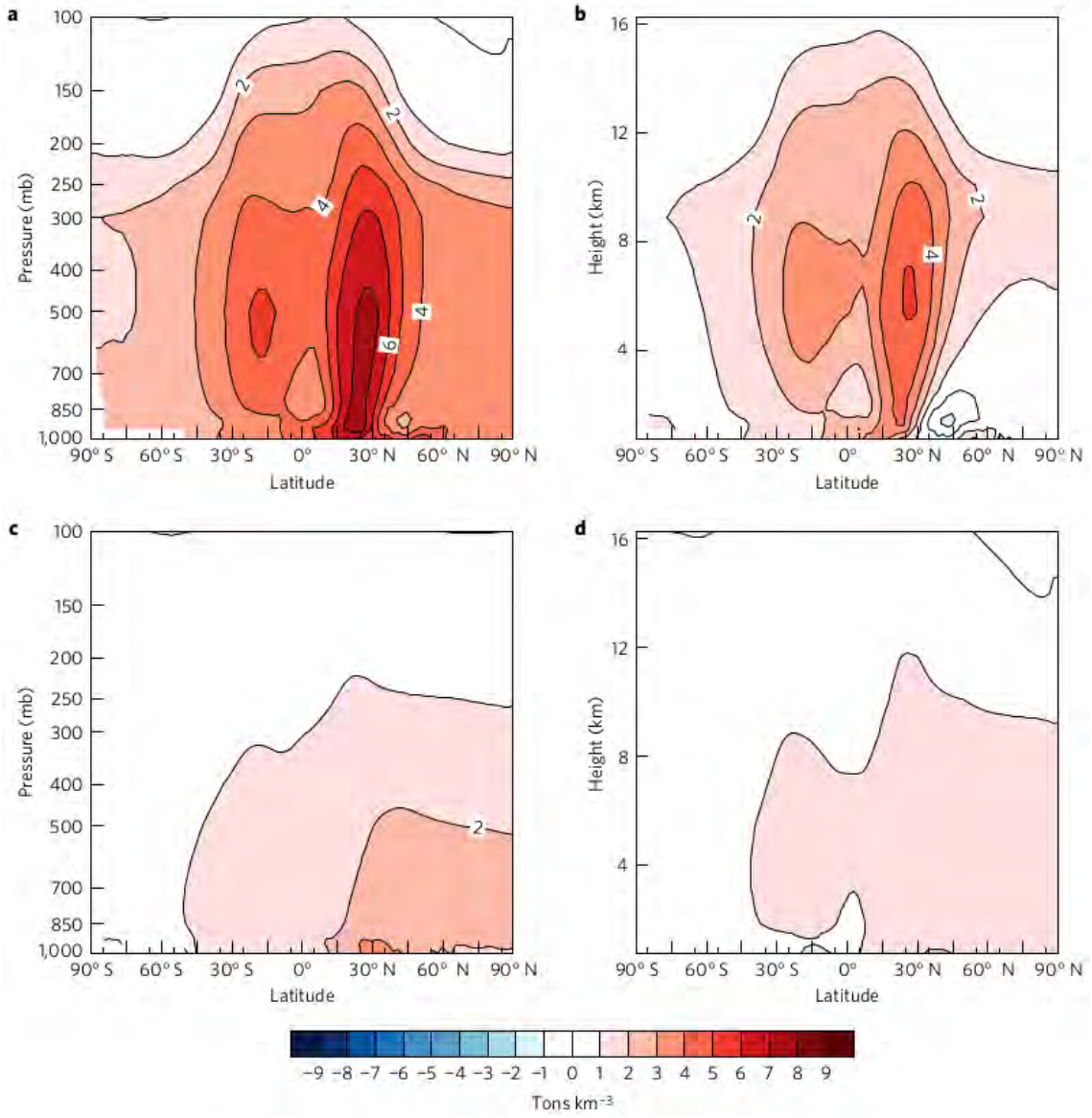

FIGURE 1.22 – Coupes zonales des tendances de l'ozone de 1980 jusqu'en 2010 (a), et de l'influence de l'évolution suivie par la distribution spatiale des émissions (b), par le total des émissions (c) et par le rapport de mélange en CH_4, en moyenne globale (d). Simulations réalisées à partir du modèle CTM global CAM-Chem. D'après Zhang et al. (2016).

Dans leur grande majorité, les publications sur les tendances de l'ozone troposphérique concernent la couche limite, ou la troposphère libre. Divers jeux de données permettent le calcul de tendances de l'ozone dans la troposphère et dans la stratosphère, mais peu d'entre eux sont à même de calculer des tendances robustes dans l'UT ou la LS précisément.

Les systèmes d'observation ciblant prioritairement l'UTLS sont apparus récemment (années

1990), relativement aux deux champs d'étude explicités précédemment (stratosphère et troposphère). Plusieurs campagnes aéroportées ont enrichi de façon considérable les connaissances sur les processus au sein de l'UTLS, notamment ceux qui contrôlent la distribution spatiale et l'évolution temporelle de l'ozone. Les instruments satellitaires offrent une couverture globale avec une résolution verticale cependant limitée, tandis que les sondes, les mesures LiDAR (*Light Detection And Ranging*) et les mesures *in situ* aéroportées – pendant les phases de montée et de descente – permettent une vue précise du profil vertical sur une aire restreinte. Neu et al. (2014b) ont récemment présenté une intercomparaison complète des climatologies de l'ozone depuis des données satellites actuellement disponibles (rassemblant des observations au limbe et au nadir), dans l'intervalle 300–70 hPa. Malgré une faible résolution verticale, une telle analyse procure une base de comparaison des caractéristiques spatio-temporelles à grande échelle de la distribution en O_3 (par exemple, coupes zonales moyennes, variabilité saisonnière, variabilité interannuelle). Les auteurs soulignent de larges différences entre ces climatologies satellitaires dans l'UTLS. L'observation de cette couche requiert souvent une vue détaillée, de par une résolution spatio-temporelle supérieure et plusieurs espèces mesurées simultanément. Ces conditions peuvent être atteintes à l'aide de plate-formes d'aéronefs.

L'étude de Tilmes et al. (2010) comprend des climatologies en O_3, CO et H_2O au-dessus de l'hémisphère Nord, principalement représentatives de l'Amérique du Nord et de l'Europe, basées sur des campagnes d'avions de recherche. Ils fournissent un rare ensemble de données représentant les gradients verticaux de H_2O, O_3 et CO dans trois régimes : les tropiques, les subtropiques et la région polaire de l'hémisphère Nord. Comparativement aux avions commerciaux, les avions de recherche peuvent voler à des altitudes plus élevées. Cette étude a donc tiré le meilleur parti de cet avantage, suivant trois atouts. Elle offre des profils de traceurs référencés à la tropopause ainsi que des corrélations entre traceurs, et met en évidence les processus de transport et de mélange sur un domaine vertical plus large.

Cependant, elles ne permettent pas l'établissement de bases de données suffisamment longues pour des calculs de tendances. Le programme IAGOS, utilisant des avions commerciaux, mesure plusieurs espèces depuis 1994. La base de données actuelle est principalement composée de mesures dans l'UTLS, correspondant aux phases de croisière. Elle est dotée d'une large cou-

verture spatiale et d'un échantillonnage fréquent, permettant des calculs robustes de tendances en haute troposphère et en basse stratosphère, ainsi qu'une meilleure caractérisation des différences inter-régionales. Cette infrastructure de recherche est complémentaire aux autres jeux de données d'observations sur le plan de l'information verticale, et autorise un ciblage plus précis des processus environnant la tropopause. L'étude de Thouret et al. (2006) présente une analyse des observations IAGOS de 1994 jusqu'en 2003 sur trois régions du secteur atlantique (est des Etats-Unis, Atlantique Nord, Europe de l'Ouest). Des tendances positives et significatives en O_3 y ont été mises en avant, dans l'UT ($+0.99 \pm 0.82\%$ yr^{-1}, $+1.12 \pm 0.86\%$ yr^{-1}, $+1.00 \pm 0.90\%$ yr^{-1} respectivement) et dans la LS ($+1.54 \pm 1.37\%$ yr^{-1} sur l'Atlantique Nord et $+1.99 \pm 1.21\%$ yr^{-1} sur l'Europe). A présent, la base de données couvre une durée deux fois plus longue, une étendue géographique sur toutes les longitudes aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, et elle est renforcée par des mesures d'autres espèces chimiques. Elle permet d'étendre l'étude de Thouret et al. (2006) sur le plus long terme, sur une plus grande surface, et avec davantage d'outils d'analyse (mesures du CO depuis 2001). L'infrastructure de recherche IAGOS est décrite en détails dans le chapitre suivant, et l'analyse de sa base données est présentée dans le chapitre 3.

Chapitre 2

Outils à disposition & méthodologie

Cette thèse comprend deux volets : l'un s'appuie sur l'analyse de la base de données d'observations IAGOS (*In-service Aircraft for a Global Observing System*, `www.iagos.org`), l'autre sur la mise en place d'une comparaison avec des données issues du modèle numérique MOCAGE (*MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle*) réalisées dans le cadre du programme international CCMI.

2.1 L'infrastructure de recherche IAGOS

2.1.1 Introduction

IAGOS est une infrastructure de recherche visant à produire continûment des données *in situ* dans la troposphère et dans l'UTLS, en y sondant la composition chimique et les propriétés thermodynamiques de l'air. Ces mesures s'effectuent de façon automatique sur des avions commerciaux. Leurs altitudes de croisière (entre 9 et 12 km) permettent un échantillonnage intensif dans l'UTLS. Bien que leur gamme d'altitude soit limitée par rapport à celle des avions de recherche et ne permette donc pas l'étude de la LMS (*lowermost stratosphere*, illustrée dans la figure 1.15) sur toute sa hauteur, la fréquence des vols commerciaux est suffisamment soutenue pour pouvoir établir des statistiques robustes sur les concentrations en espèces chimiques dans plusieurs régions du globe. La diversité de leurs destinations offre la possibilité de dresser des

caractéristiques régionales sur la quasi-totalité des moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Les avions du secteur Pacifique ont été équipés plus récemment (depuis juillet 2012) et la base de données y est donc moins dense. Enfin, la période d'observations qui a débuté en août 1994 permet, à présent, de calculer des tendances sur des échelles de temps décennales.

2.1.2 Historique

Les observations à bord d'avions commerciaux ont démarré en août 1994 pour l'ozone et la vapeur d'eau, puis en décembre 2001 pour le monoxyde de carbone, dans le cadre du programme MOZAIC (*Measurements of water vapor and OZone by Airbus In-service airCraft*). Les débuts de ce projet se placent dans le contexte d'un besoin considérable de mesures de l'ozone stratosphérique à la suite du protocole de Montréal (1987). Cherchant à mettre en place une flotte de type Concorde, la compagnie Airbus s'est adressée à la communauté scientifique pour estimer l'impact des rejets de NO_x et de H_2O de ses appareils sur l'ozone. Le programme MOZAIC a été lancé en janvier 1993, lorsque les scientifiques, manquant de connaissances suffisantes sur l'UTLS, ont proposé à la compagnie d'installer des instruments de mesure *in situ* sur leurs propres appareils afin d'améliorer les modèles de chimie atmosphérique. Par la suite, il est vite apparu qu'en dehors de l'estimation de l'impact des avions, le jeu de données produit par MOZAIC permettait d'améliorer considérablement la connaissance sur la physicochimie de l'UTLS et de la troposphère. Les objectifs du programme ont alors évolué, reprenant notamment ceux de précédentes campagnes aéroportées comme STRATOZ (1978) et TROPOZ (1987), c'est-à-dire l'étude de l'ozone et de ses précurseurs dans la stratosphère et la troposphère pour le premier, et l'étude de la distribution méridienne de l'ozone et de ses précurseurs dans la troposphère pour le second (Marenco, 1986; Marenco and Said, 1989; Gouget, 1996; Jonquières, 1996).

Les premières mesures de traceurs chimiques à bord d'avions commerciaux avaient eu lieu en 1968 avec le monoxyde de carbone (Seiler and Junge, 1970), sur des B-707 de la compagnie Lufthansa. Dans le même contexte, les mesures d'ozone ont suivi de 1970 à 1974 *via* le programme TROZ (*Tropospheric Ozone*, Fabian and Pruchniewicz, 1977). Par la suite, l'ozone et d'autres espèces (CO, vapeur d'eau, aérosols) ont été mesurés à bord de quatre Boeing 747

de 1975 à 1976 par le biais du programme GASP (*Global Atmospheric Sampling Program*, e.g. Schnadt Poberaj et al., 2007, 2009), financé par la NASA. D'autres projets européens à bord d'avions commerciaux sont apparus dans le sillage de MOZAIC. NOXAR (*Nitrogen Oxides and ozone along Air Routes*, Brunner et al., 1998; Dias-Lalcaca et al., 1998) a réalisé des mesures de NO_x et d'O_3 aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord à bord d'un Boeing 747 de la compagnie Swissair, de 1995 à 1996. Encore en activité, CONTRAIL (*Comprehensive Observation Network for Trace gases by AirLiner*, Machida et al., 2008) véhicule des analyseurs de CO_2 et de CO depuis 2002, à présent *via* huit Boeing 777-200ER et trois Boeing 777-300ER.

En 2008, le service d'observation MOZAIC s'est associé au programme CARIBIC (*Civil Aircraft for the Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container*), lequel consiste en des mesures *in situ* d'une grande diversité d'espèces chimiques à bord d'un Boeing 767 (Brenninkmeijer et al., 1999), puis d'un Airbus 340. Ce dernier, dont les parois de la soute ont été modifiées afin de permettre l'alimentation en air extérieur des 15 instruments de mesures chimiques ainsi transportés, effectue quatre vols intercontinentaux par mois avec cet équipement. L'association des deux programmes a donné naissance à l'infrastructure de recherche IAGOS, leur valant les nouvelles appellations respectives IAGOS-CARIBIC et IAGOS-Core. Notamment, la disposition des instruments de mesure a été modifiée lors de la transition de MOZAIC à IAGOS-Core, mais l'étude de Nédélec et al. (2015) a montré que le biais entre les deux séries de données consécutives pouvait être négligé, et que l'on pouvait donc considérer ces deux jeux de données comme un seul, alors nommé MOZAIC–IAGOS. Par souci de simplicité, il est commun de s'y référer seulement par l'acronyme IAGOS, comme il est fait dans ce manuscrit en gardant à l'esprit que, dans le contexte de cette thèse, cela ne concerne pas les données CARIBIC.

2.1.3 Instrumentation de la flotte IAGOS

Les instruments sont répartis en plusieurs ensembles, régulièrement désignés par le terme anglais de *Package*. Le *Package* 1, sur lequel cette thèse se base, est présent sur tous les avions équipés. Il regroupe les analyseurs d'ozone depuis août 1994 (début des observations), de CO depuis décembre 2001, ainsi que le système d'acquisition, lui-même connecté aux capteurs

de température et d'humidité (fournissant ainsi les données de vapeur d'eau depuis 1994), et un instrument mesurant la taille et la densité en nombre des particules nuageuses depuis la transition MOZAIC–IAGOS. Depuis juillet 2017, huit avions en sont équipés. Le *Package* 2, dont le concept a été introduit pendant cette transition, consiste en un choix (individuellement selon l'avion concerné) entre quatre options, à savoir : NO_y, NO_x, taille et distribution des particules fines, ou gaz à effet de serre (principalement CO_2 et CH_4). Comme l'illustre la figure 2.1, un objectif d'atteindre une flotte de vingt avions a été fixé pour 2025. Il est prévu que chaque option du *Package* 2 soit présente sur un quart des avions équipés.

Les observations IAGOS sont basées sur des instruments thermiques pour la vapeur d'eau, optiques pour l'O_3 et le CO. Les dispositifs optiques mesurent l'absorption d'un échantillon de l'air ambiant à différentes longueurs d'ondes. Des mesures auxiliaires de température et de pression permettent de déduire automatiquement un rapport de mélange.

Concernant l'ozone, il s'agit d'un instrument à absorption UV à double colonne (*Thermo Scientific*, modèle 49-103 ; Thouret et al., 1998). Le coefficient d'absorption à 253.7 nm est mesuré à travers un échantillon d'air ambiant, et comparé à celui d'un échantillon d'air issu d'un épurateur en ozone. En termes de rapport de mélange, l'appareil présente une erreur de ± 2 ppb liée au bruit instrumental, une erreur de ± 2 % liée à la calibration, une limite de détection de 2 ppb et un temps de réponse de 4 secondes.

Concernant le CO, on utilise un instrument à absorption infrarouge à 4.67 mm (version améliorée du modèle 48CTL, *Thermo Environmental Instruments* ; Nédélec et al., 2003). L'appareil présente une erreur de ± 5 ppb liée au bruit instrumental, une erreur de ± 5 % liée à la calibration, une limite de détection de 10 ppb et un temps de réponse de 30 secondes (Nédélec et al., 2015).

Les deux appareils effectuent une mesure toutes les 4 secondes. Avec une vitesse de croisière de 250 m.s^{-1}, il s'agit d'une mesure tous les kilomètres. A partir du temps de réponse des deux instruments, la résolution horizontale est d'1 km pour l'ozone et de 7.5 km pour le CO. Lors des phases de montée et de descente, la vitesse verticale maximale de 15 m.s^{-1} entraîne une résolution verticale majorée à 50 et à 450 mètres, respectivement.

2.1.4 Qualité des données

Assurer la qualité des données est une activité indispensable à toute infrastructure de recherche. Dans le cas de IAGOS, elle est régulièrement contrôlée au Laboratoire d'Aérologie pour O_3 et CO, et au FZJ (*Forschungzentrum*, Jülich, Allemagne) pour la vapeur d'eau et l'aérosol. La linéarité de chaque analyseur est testée par le biais d'un générateur d'ozone, exposant l'instrument à différents rapports de mélange (0, 100 et 500 ppb pour l'ozone, avec une marge d'erreur estimée à 15–20 %). Ce processus a lieu automatiquement avant le décollage, toutes les deux heures pendant la phase de croisière et après l'atterrissage. La reproductibilité d'un même signal selon différents instruments est testée régulièrement, en comparant les données des avions se trouvant à proximité d'un même aéroport, avec une marge de quelques heures. Un calibrage est effectué au Laboratoire d'Aérologie, avant et après chaque étape de maintenance des analyseurs, soit tous les six mois.

Les analyseurs à bord d'un avion sont pilotés par un ordinateur central. Simultanément aux mesures, celui-ci reçoit les paramètres de vol depuis l'ordinateur de bord. Comme l'illustre la figure 2.2, après leur transfert, les données sont soumises à plusieurs étapes de validation. Celles en temps quasi réel (*Near Real Time)* sont envoyées moins de trois jours après l'atterrissage aux utilisateurs opérationnels, notamment CAMS [1], validées mais non calibrées. Les données entièrement validées et calibrées sont stockées dans la base de données, gérée par le CNRS [2]. Elles sont alors accompagnées de données auxiliaires (telles le champ tridimensionnel de tourbillon potentiel, et l'altitude de différentes isosurfaces de tourbillon potentiel) interpolées sur la trajectoire des avions, et issues de l'analyse opérationnelle du CEPMMT ou de la réanalyse ERA-Interim. Elles sont disponibles gratuitement sur `iagos.sedoo.fr/portal.html`.

1. *Copernicus Atmosphere Monitoring Service*
2. *Centre National de la Recherche Scientifique*

FIGURE 2.1 – Schéma de l'évolution de la flotte IAGOS. Pour chaque mesure, il est précisé l'année de son ajout. Un icône plus grand représente l'avion équipé de l'instrumentation CARIBIC. Les 20 icônes au-delà de l'année 2020 illustrent l'objectif d'expansion de la flotte IAGOS pour 2025. Depuis Petzold et al. (2015).

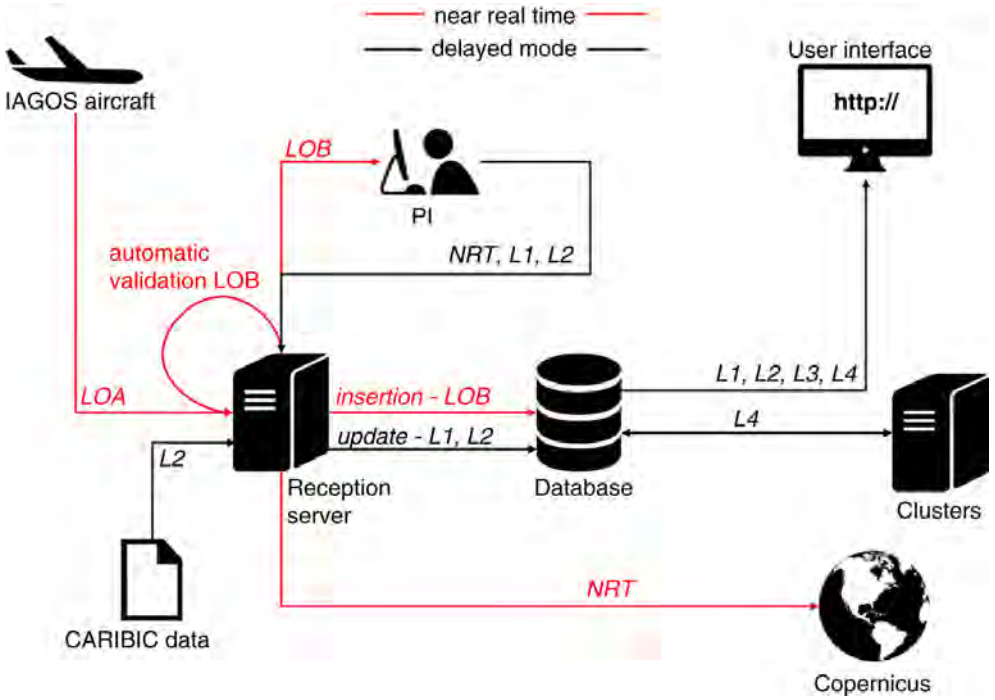

FIGURE 2.2 – Schéma explicatif de la validation des données. Les flèches rouges représentent le transfert en temps quasi réel (*Near real-time*, ou NRT) : il s'agit des données envoyées aux utilisateurs opérationnels 12 heures après l'atterrissage. Depuis Petzold et al. (2015).

2.1.5 Densité de la base de données

La base de données IAGOS compte à présent plus de 50 000 vols enregistrés, moyennant environ 500 vols par an et par avion. Au total, 10 compagnies aériennes ont été associées à IAGOS (voir la figure 2.3). A ce jour, les mois dont les données sont intégralement validées et calibrées sont compris entre août 1994 et mars 2016. Au début de ma thèse, cette période se terminait en décembre 2013 inclus. L'analyse des données IAGOS n'a donc pas tenu compte des mois qui ont suivi. Ainsi, sur la période août 1994 – décembre 2013, la base de données comprend 182.5 millions de mesures d'ozone validées, et 83.1 millions pour le CO. 77 % de ces données ont été échantillonnées dans l'UTLS. Dans le contexte de cette thèse, les mesures validées dans l'UTLS extratropicale de l'hémisphère Nord s'élèvent à 121.9 millions pour l'O_3 et à 55.1 millions pour le CO. Les mesures au-dessus du Pacifique sont relativement récentes : elles ont démarré en 2011 *via* la compagnie China Airlines, complétées en 2013 par Cathay Pacific et en juillet 2017 par Hawaiian Airlines.

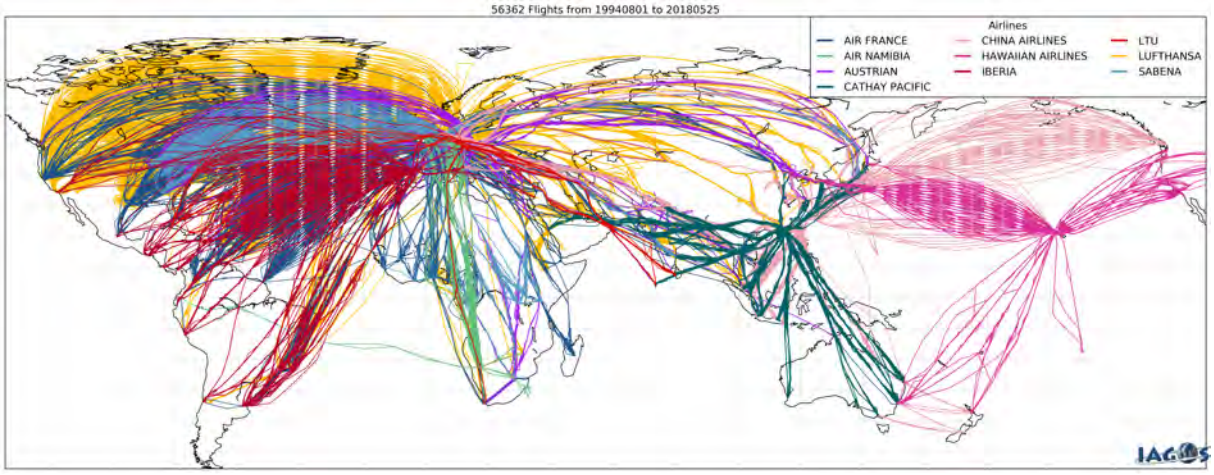

FIGURE 2.3 – Carte des vols IAGOS de 1994 à 2018, chaque couleur correspondant à l'une des dix compagnies aériennes partenaires (anciennes et actuelles) du projet. Image extraite du site `www.iagos.org`.

2.1.6 Place de IAGOS dans les programmes de recherches internationaux

Plusieurs programmes de recherches sont apparus en réponse aux principales thématiques environnementales. Créé en 1980, WCRP [3] a pour rôle de faciliter l'analyse et la prévision de la variabilité et des changements climatiques à long terme. Ses deux objectifs principaux résident dans la détermination de la prévisibilité du climat et dans l'impact des activités humaines sur ce dernier. Il comprend à présent 4 projets centraux dont SPARC [4] qui, créé en 1992, a pour rôle majeur de faciliter la coopération internationale des activités de recherches sur la façon dont les processus physiques et chimiques interagissent avec le climat et avec son changement. SPARC présente 15 activités sur des thèmes spécifiques, notamment sur la QBO (QBOi), sur le système de la mousson asiatique (ACAM), sur l'intercomparaison des réanalyses (S-RIP) et sur l'intercomparaison de modèles de climat (CCMI). D'autres activités sont émergentes, dont OCTAV–UTLS (*Observed Composition Trends And Variability in the UTLS*). Celle-ci répond au besoin de caractériser les biais entre les observations des différents instruments basés sur satellites, atteignant généralement leur maximum dans l'UTLS. Différents jeux de données y sont mis à contribution dans une optique d'intercomparaison, parmi lesquels IAGOS présente un échantillonnage à la fois dense et précis aux altitudes ciblées.

Mis en place en 1990, le projet IGAC [5] est spécifique à la chimie atmosphérique, parmi les composantes d'IGBP [6], dont la création en 1986 répondait à la nécessité d'une organisation mettant en jeu la compréhension des mécanismes à l'origine du changement climatique, et la génération d'informations utiles aux gouvernements pour adapter leur politique à ce nouveau contexte.

Plus précisément dans le contexte de l'ozone troposphérique à l'échelle globale, IGAC est à l'initiative du premier rapport d'évaluation de l'ozone troposphérique (TOAR, *Tropospheric Ozone Assessment Report*, dont TOAR-Climate : Gaudel et al., 2018). Celui-ci vise à établir des distributions et tendances de l'ozone sur des centaines de sites, urbains et ruraux, afin de fournir des données utilisables à la recherche sur l'impact de l'ozone sur le climat, la santé humaine et

3. *World Climate Research Program*
4. *Stratosphere–troposphere Processes And their Role in Climate*
5. *International Global Atmospheric Chemistry*
6. *International Geosphere–Biosphere Program*, programme parallèle à WCRP

la productivité des plantations et des écosystèmes. Il se base sur un ensemble de jeux de données disponibles à distance et *in situ*. Les données IAGOS y jouent un rôle important, car il s'agit du seul jeu de données *in situ*, dense et étendu sur une grande surface dans l'UTLS, et sondant régulièrement toute la colonne troposphérique proche d'une centaine d'aéroports. De même qu'au sein du programme OCTAV-UTLS mentionné précédemment, IAGOS est complémentaire aux données satellites et aux réseaux de radiosondages.

2.1.7 Utilisation des données IAGOS dans la recherche scientifique

A présent, la base de données IAGOS permet l'établissement d'une climatologie et de calculs de tendances sur le long terme (de la dizaine à la vingtaine d'années) de l'ozone, du CO et de la vapeur d'eau en haute troposphère et en basse stratosphère, principalement aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Comme le montre la figure 2.4, elles servent aussi de référence pour les études visant à évaluer la précision des mesures basées sur satellites de la composition chimique de l'UTLS, ainsi que la capacité des modèles à la reproduire (e.g. Gaudel et al., 2015b). Elles représentent les seules mesures *in situ* au-dessus de plusieurs régions, notamment des océans. En outre, étant donné qu'elles couvrent une période relativement longue ainsi qu'une aire géographique importante, elles fournissent à des campagnes de mesures (de plus courte durée, et plus locales) des estimations de concentrations de fond et de moyennes climatologiques.

Plusieurs études ont été réalisées à partir de cette base de données, une majeure partie étant référencées dans Petzold et al. (2015). Elle a notamment permis des études sur l'impact des éclairs sur l'ozone dans l'UTLS (e.g. Gressent et al., 2014), sur le transport des émissions de feux de biomasse au-dessus du Pacifique (Clark et al., 2015) et sur l'impact des saisons de feux de biomasse en Afrique Equatoriale et en Afrique de l'Ouest sur la distribution saisonnière de l'ozone dans la troposphère (e.g. Sauvage et al., 2005). Des caractéristiques à long terme ont pu être étudiées à partir de profils verticaux près d'aéroports, dont des cycles saisonniers (Zbinden et al., 2013) et des tendances (Petetin et al., 2016) en ozone et monoxyde de carbone. Dans le cadre des données de croisière, Petzold et al. (2017) ont présenté une climatologie de la vapeur d'eau (juillet 2014–octobre 2015) et Berkes et al. (2017) une tendance de la température de l'air

(1995–2012).

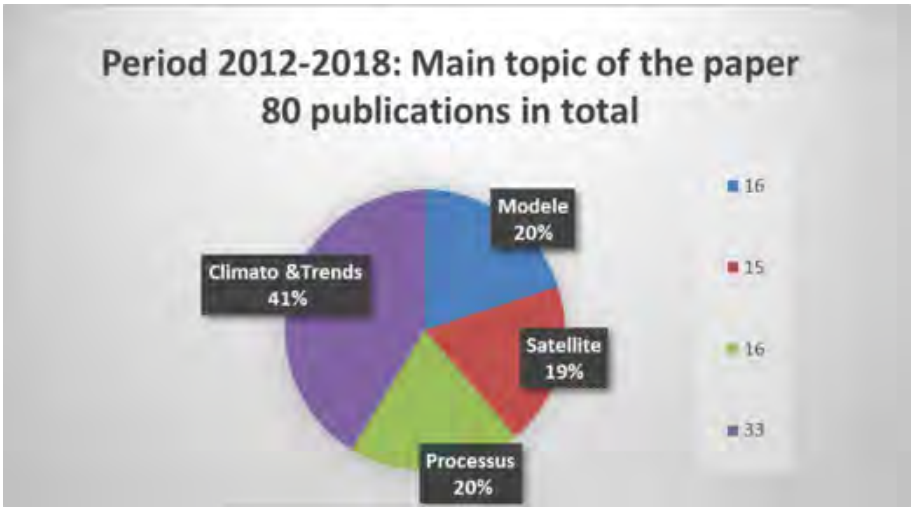

FIGURE 2.4 – Diagramme camembert des thématiques d'études auxquelles IAGOS a contribué entre 1012 et 2018, en nombre de publications.

Plus proche du cadre de cette thèse, une climatologie de l'ozone et ses tendances ont été présentées dans l'étude de Thouret et al. (2006) sur la période 1994–2003, lorsque les données étaient principalement concentrées sur le secteur Atlantique. En référant les coordonnées verticales à la tropopause dynamique de 2 PVU, il a été possible de différencier les mesures en UT, autour de la tropopause et dans la LS. Précisons que, dans le cadre des données IAGOS qui ne dépassent pas les 12 km d'altitude, la LS désignée ici est généralement plus basse que dans les autres jeux de données. L'étude de Thouret et al. (2006) a pu mettre en avant des tendances significatives en ozone dans l'UT et la LS d'au-dessus de l'est des Etats-Unis, du nord de l'océan Atlantique et de l'Europe de l'Ouest (+1 $\%.an^{-1}$), avec une forte anomalie positive en 1998–1999, en lien avec la NAO (*North Atlantic Oscillation*) dans le cas de l'UT et le NAM (*Northern Annular Mode*) pour la LS.

Avec une couverture spatiale plus grande, la base de données actuelle a permis, dans le cadre de ma thèse, d'étendre cette étude jusqu'à l'ouest de l'Amérique du Nord, et jusqu'au nord-est de l'Asie. Elle dispose également de dix années d'observations supplémentaires, qui permettront d'évaluer la représentativité des tendances de 1994 à 2003 dans les trois régions citées précédemment. En outre, 12 années de mesures de CO permettent de mieux interpréter

les résultats sur l'ozone en apportant une information supplémentaire sur l'origine des masses d'air échantillonnées.

2.2 Les simulations CCMI et le modèle MOCAGE

Le premier volet de cette thèse s'appuie sur des climatologies et tendances calculées depuis la série de données IAGOS, étendue sur une vingtaine d'années. Une meilleure compréhension des caractéristiques observées nécessite l'analyse de simulations sur une durée similaire. C'est le type de simulations produites dans le cadre de l'exercice CCMI, avec l'objectif d'intercomparer des modèles sur des critères climatologiques. Elles ont déjà été réalisées et sont actuellement disponibles. Celles-ci étant relativement longues, une comparaison sur un pas de temps horaire, même journalier, serait trop coûteuse en mémoire et poserait problème lors de l'archivage des données. Pour les variables en trois dimensions, c'est une résolution mensuelle qui est utilisée dans CCMI.

L'objectif général du travail de thèse pour le volet modélisation est d'évaluer la capacité de la simulation choisie à reproduire les caractéristiques de l'UTLS montrées par IAGOS. Comme il s'agit de critères aux échelles de temps longues (climatologies et tendances quasi bidécennales) sur le climat passé récent, la simulation REF-C1SD faite dans le cadre de l'exercice CCMI (explicitée plus bas) est la plus apte à répondre à la problématique. Ce travail a été réalisé sur la base du modèle MOCAGE, développé au CNRM [7], et participant à CCMI. Notre étude vise, dans un premier temps, à développer une méthode de comparaison adaptée sur des données de modèle mensuelles, là où les comparaisons en temps réel (vol par vol) seraient trop coûteuses. Une fois testée avec MOCAGE, celle-ci pourrait être utilisée pour d'autres modèles. Cette thèse s'inscrit donc, outre l'évaluation de la simulation REF-C1SD du modèle MOCAGE, dans la mise en place d'un outil applicable par l'ensemble des participants de CCMI.

7. Centre National de Recherches Météorologiques

2.2.1 La place des modèles dans les sciences de l'atmosphère

Complémentaire aux observations, la modélisation numérique intervient dans tous les contextes scientifiques environnementaux. La comparaison entre les modèles et les observations permet d'améliorer la connaissance scientifique que les deux domaines apportent séparément. Elle permet d'évaluer la capacité des modèles à reproduire l'état de l'atmosphère, et donc de quantifier les incertitudes quant aux résultats des simulations. Réciproquement, les modèles apportent une connaissance aux endroits et aux instants où il n'y a pas de mesures.

La modélisation possède un champ d'application à différentes échelles temporelles. La comparaison avec les observations passées permet d'en améliorer la compréhension par le biais de rétrotrajectoires, ou en modulant les forçages afin de calculer la contribution des différents processus atmosphériques, naturels ou anthropiques, aux quantités observées. De plus, dans le paragraphe précédent, nous avons déjà mentionné la création de données de modèle auxiliaires aux observations, comme le tourbillon potentiel ou la hauteur de la tropopause, permettant une analyse plus précise des observations. Enfin, la modélisation est un outil incontournable pour la prévision de l'état de l'atmosphère à court terme (météorologie, qualité de l'air) et à long terme, c'est-à-dire à l'échelle du changement climatique *via* les différents scénarios futurs possibles, comme ceux définis par les RCP (*Representative Concentration Pathway*, Moss et al., 2010) sur lesquels s'appuie notamment le GIEC. A court terme, elle aide également à l'adoption d'une politique efficace pour réduire les quantités de polluants présents dans l'air, en testant l'impact de changements de différentes émissions sur l'évolution de la qualité de l'air.

2.2.2 L'exercice CCMI et le choix des simulations

CCMI (*Chemistry-Climate Model Initiative*, Eyring et al., 2013) est une initiative commune de SPARC et IGAC, qui prend la suite de leurs activités respectives CCMVal (*Chemistry-Climate Model Validation*, SPARC, 2010) et ACCMIP (*Atmospheric Chemistry-Climate Model Intercomparison Project*, Lamarque et al., 2013), avec des objectifs plus étendus. Jusqu'en 2014, les activités CCMVal ont servi de base aux *Ozone Assessment Reports* de l'OMM, dont l'un des rôles est d'établir l'état de l'art sur l'ozone stratosphérique, son évolution actuelle et

future. ACCMIP, en lien avec le GIEC, visait à mieux comprendre le rôle des espèces d'effet radiatif à court terme, notamment l'ozone troposphérique et l'aérosol, leur évolution actuelle et future, dans le contexte du changement climatique. Le but principal de CCMI est de réduire les incertitudes sur une base multimodèle sur les projections concernant l'ozone stratosphérique, la composition chimique de la troposphère (y compris la qualité de l'air), le changement climatique, ainsi que d'améliorer la compréhension des différents processus associés et leurs interactions.

Créée en 2012, cette activité regroupe une communauté de 20 modèles globaux. Pour chaque exercice d'intercomparaison, qu'il s'agisse de reproduire l'état de l'atmosphère suivant un scénario passé récent (première phase) ou de le prévoir suivant un scénario futur (deuxième phase), un protocole de simulations est imposé à tous les modèles. Ce travail de thèse ne comprend que l'étude sur l'évolution passée récente de la composition de l'atmosphère. Dans ce cadre, la simulation REF-C1 consiste notamment à comparer l'évolution passée (1960 – 2010) de l'atmosphère sur des échelles climatiques (dresser des climatologies, tendances et variabilités interannuelles d'une diversité d'espèces chimiques à partir de données mensuelles) entre les modèles, ainsi qu'avec un jeu d'observations. Des forçages sont imposés au niveau des émissions anthropiques et naturelles. Plus spécifique, le protocole de REF-C1SD impose aux simulations d'être rappelées dynamiquement par ERA-Interim (le suffixe SD signifiant *specified dynamics*), de 1980 à 2010 (les champs météorologiques de la réanalyse ERA-Interim n'étant pas continus avant cette période). REF-C1SD a pour objectif de représenter l'atmosphère réelle durant cette période. En outre, plusieurs forçages externes sont imposés à la quasi-globalité des modèles participants : températures de surface de la mer (climatologie HadISST), concentrations de surface de certaines espèces (e.g. ODS [8], CH_4), émissions provenant de divers secteurs, dont l'inventaire MACCity pour les émissions anthropiques. SEN-C1SD est un test de sensibilité auxiliaire à REF-C1SD, qui consiste à simuler l'état de l'atmosphère de la même façon, mais avec des émissions constantes, correspondant à celles de l'année 1980. Ainsi, il permet de calculer la contribution de l'évolution temporelle des émissions anthropiques à l'évolution de la composition atmosphérique.

8. *Ozone depleting substances*, définies au paragraphe 1.2.1.1, chapitre précedent

En vue d'une représentation optimale de l'état de l'atmosphère, un jeu d'émissions a été créé spécialement pour CCMI. Ces émissions sont recalculées tous les dix ans et interpolées linéairement entretemps, réduisant la variabilité interannuelle à une tendance par décennie.

Parmi les vingt modèles participant à CCMI, 18 d'entre eux sont des modèles de chimie-climat, désignés par l'acronyme CCM (*Chemistry-Climate Model*). Ils sont dits *on-line*, c'est-à-dire qu'ils calculent eux-mêmes leurs champs météorologiques (voir la figure 2.5). Les deux restants, dont MOCAGE, sont de la catégorie des modèles de chimie-transport, dénommés CTM (*Chemistry-Transport Model*). Par opposition aux précédents, ils sont qualifiés d'*off-line*, c'est-à-dire qu'ils tiennent leurs champs météorologiques d'un autre modèle. Les CTM ne peuvent donc pas tenir compte de la rétroaction de leurs espèces chimiques sur le champ météorologique par effet radiatif, mais possèdent l'avantage de pouvoir se baser sur des champs météorologiques plus proches de la réalité comme, directement, les champs de ERA-Interim dans le cadre de la simulation REF-C1SD. Une revue détaillée des caractéristiques et performances des différents modèles est disponible dans Morgenstern et al. (2017).

2.2.3 Description de MOCAGE

MOCAGE est un modèle CTM tridimensionnel global, incluant une représentation de la troposphère et d'une partie de la stratosphère. Il est utilisé à des fins opérationnelles et de recherches scientifiques. Dans la première catégorie, il sert notamment à la prévision de la qualité de l'air dans le cadre du programme PREV'AIR (Rouil et al., 2009) et, à l'échelle européenne, du projet MACC/COPERNICUS (Marécal et al., 2015). Dans le domaine de la recherche scientifique, outre sa participation à des projets d'intercomparaison de modèles (Lamarque et al., 2013), il a contribué à diverses études. Par exemple, Guth et al. (2018) ont utilisé MOCAGE pour établir un bilan de l'aérosol primaire et de l'aérosol inorganique secondaire au-dessus de la Méditerranée au cours des années 2012–2013. Notamment, cette étude a permis d'estimer à environ un quart la contribution des émissions anthropiques locales à la formation des aérosols de nitrate (NO_3^-), de sulfate (SO_4^{2-}) et d'ammonium (NH_4^+). Sur le plus court terme, l'étude de Brocchi et al. (2018) a mis à profit les simulations de MOCAGE pour identifier un panache de feux de biomasse d'origine sibérienne en tant que cause d'une anomalie de CO, observée

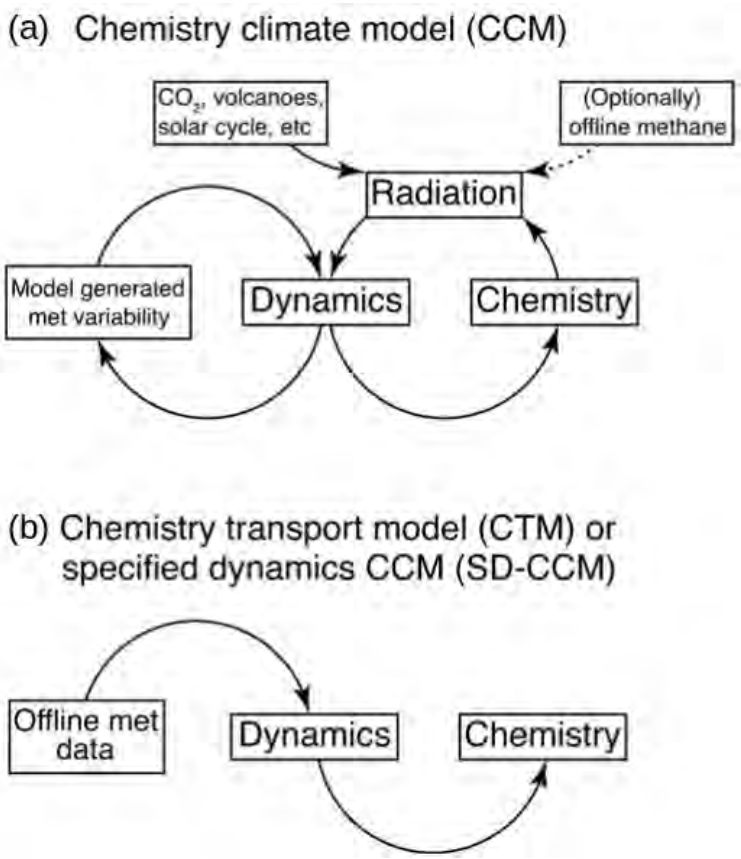

FIGURE 2.5 – Schéma explicatif de l'interaction des champs d'espèces chimiques et météorologiques dans différents types de modèles : d'une part, les CCM et, d'autre part, les CTM et les CCM dont la dynamique est imposée (SD-CCM). Réadapté de Young et al. (2018).

au-dessus de la Méditerranée au cours de la campagne ChArMEx.

Dans le cadre de REF-C1SD, le forçage dynamique de MOCAGE est directement issu d'ERA-Interim, étant donné qu'il s'agit d'un CTM. En revanche, les CCM produisent des champs météorologiques par *nudging* avec ERA-Interim, c'est-à-dire qu'ils effectuent une moyenne pondérée entre les champs dynamiques de cette réanalyse et ceux qu'ils calculent eux-mêmes. Pour une économie de temps de calcul, les équations chimiques prises en compte dans MOCAGE pour CCMI ne concernent que la phase gazeuse et excluent les réactions hétérogènes dans la troposphère.

Dans ce paragraphe, nous explicitons les différents processus implémentés dans MOCAGE : l'advection, la convection, la diffusion, les dépôts sec et humide, la chimie et les émissions. En chaque maille, l'évolution d'un constituant X est régie par l'équation :

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_X + \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} C_X) = P_X - L_X \tag{2.1}$$

où C_X est le rapport de mélange de l'espèce considérée. Le deuxième terme illustre le transport de quantité de mouvement (regroupant l'advection et la convection) pour un fluide incompressible, $\vec{u}$ étant la vitesse tridimensionnelle du vent. Le troisième terme représente le transport par diffusion, et donc κ le coefficient de diffusion. Le terme P_X quantifie la production totale de l'espèce X par l'ensemble des réactions chimiques prises en compte par le modèle, au cours du pas de temps donné. De la même façon, le terme L_X traduit la perte chimique totale de l'espèce X.

2.2.3.1 Transport

L'advection est gérée par un schéma semi-lagrangien : sur une maille donnée, les espèces chimiques ont les mêmes rapports de mélange qu'en amont des lignes de vent, au pas de temps précédent (Williamson and Rasch, 1989).

Les paramètres sous-maille visent à représenter des grandeurs que le modèle ne peut reproduire, à défaut d'une résolution suffisante. Notamment, dans les nuages convectifs, le transport vertical est bidirectionnel, et les courants qui le constituent sont trop localisés. Parmi ceux-ci,

l'*updraft* est un courant ascendant, généré par l'élévation de parcelles d'air moins denses que leur environnement. Au cours de cette ascension, le phénomène d'entraînement, par définition, importe de l'air depuis l'extérieur du nuage. Au même moment, de l'air du nuage est expulsé : c'est le phénomène de détraînement, particulièrement visible au sommet des cumulonimbus. D'autre part, le *downdraft* définit un courant subsident au sein du nuage. Un autre mouvement de subsidence se tient à l'extérieur du nuage, en compensation du mouvement globalement ascendant à l'intérieur. Dans le cas de MOCAGE, la prise en compte de ces quatre processus se fait à partir de paramètres sous-maille fournis par le schéma de Bechtold et al. (2001).

Les équations concernant la couche limite atmosphérique sont complexes et leur résolution nécessite des approximations. Les phénomènes de diffusion turbulente sous-maille sont pris en compte dans MOCAGE selon Louis (1979). Il s'agit d'un schéma relativement simple, permettant la prise en compte du mélange vertical par la turbulence. C'est un schéma du premier ordre où le coefficient d'échange turbulent κ dépend de la stabilité de l'atmosphère.

2.2.3.2 Chimie

La chimie de MOCAGE est représentée par le schéma RACMOBUS, issu du couplage de deux schémas distincts : REPROBUS (*Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere*, Lefèvre et al., 1994) simule la chimie stratosphérique et RACM (*Regional Atmospheric Chemistry Modeling*, Stockwell et al., 1997) la chimie troposphérique.

RACM dispose de 77 espèces chimiques et 237 réactions en phase gazeuse uniquement, dont 23 photolyses. Dans ce contexte, une espèce peut représenter un composé chimique précis ou un ensemble de composés possédant des propriétés similaires. Ces regroupements permettent de réduire le nombre de réactions à prendre en compte tout en traitant la grande diversité de composés, notamment parmi les COV. Concernant la stratosphère, le schéma REPROBUS possède 41 espèces, 23 réactions de photodissociation, 72 réactions en phase gazeuse et 7 réactions en phase hétérogène. Enfin, la résultante RACMOBUS présente 107 espèces, 55 réactions de photo-dissociation, 374 réactions en phase gazeuse et 7 réactions en phase hétérogène.

2.2.3.3 Dépôts

Les différents puits, autres que les transformations chimiques, marquent la fin de la résidence d'un composé dans l'atmosphère. Ils se divisent en deux catégories : le dépôt sec et le dépôt humide (ou lessivage).

2.2.3.3.a Dépôt sec

Le dépôt sec correspond à l'adsorption des constituants chimiques au niveau de la surface (sol, végétation, ...). Il se calcule à partir d'une vitesse de dépôt qui dépend de plusieurs paramètres physiques. Le dépôt sec, qui représente la quantité de matière adsorbée par unité de temps et de surface, est donné par la relation suivante :

$$F = -v_d C \tag{2.2}$$

où F représente le flux vertical du dépôt sec, v_d la vitesse de dépôt et C la concentration de l'espèce déposée à une hauteur de référence au-dessus de la surface. Théoriquement, la vitesse de dépôt peut se modéliser en séparant les contributions des différents processus entrant en compte. Il existe trois contributions à la vitesse de dépôt totale (Seinfeld and Pandis, 1998). Le dépôt sec peut être représenté à l'aide d'une analogie électrique, où la concentration C correspond au potentiel électrique, le flux déposé F à l'intensité du courant et la vitesse de dépôt v_d à la conductance. Les différents processus entrant en compte dans le phénomène global de dépôt sec sont donc considérés comme des résistances en parallèle. Il en existe trois différentes. La résistance aérodynamique (R_a) s'oppose au transfert vertical dans la couche limite atmosphérique. Elle dépend principalement de l'intensité de la turbulence. A proximité de la surface, on associe une résistance supplémentaire (R_b) au transfert à travers la couche quasi laminaire. Elle dépend à la fois de l'intensité de la turbulence et de la diffusion moléculaire de l'espèce considérée. Enfin, la résistance de surface (R_c) représente la résistance globale de la surface à l'adsorption ou à la destruction de l'espèce considérée. Elle constitue la partie la plus difficile à décrire, particulièrement s'il s'agit de surfaces végétales. La vitesse de dépôt (v_d) s'obtient alors comme

suit :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \tag{2.3}$$

Mise à part la résistance aérodynamique (R_a), les différentes résistances influençant la vitesse de dépôt dépendent de la nature du composé considéré.

2.2.3.3.b Dépôts humides

En ce qui concerne le dépôt humide, on distingue deux cas en fonction de la nature des précipitations, stratiformes ou convectives. Les précipitations stratiformes sont issues du modèle forceur et font partie des paramètres d'entrée du modèle, alors que les précipitations convectives sont estimées *via* la paramétrisation de la convection. Pour les gaz, le dépôt humide par les précipitations stratiformes et sous les nuages convectifs se fait suivant Liu et al. (2001). En ce qui concerne le dépôt humide par l'intermédiaire des précipitations convectives dans le nuage, il est géré en utilisant la paramétrisation de Mari et al. (2000). D'une manière générale, l'efficacité du dépôt humide dépend de la capacité d'un gaz à se dissoudre dans les gouttes d'eau que forment les nuages ou les précipitations.

2.2.3.4 Emissions

Dans MOCAGE, les émissions d'espèces chimiques sont traitées au préalable par le pré-processeur SUMO (*SUrface MOdel*) suivant deux catégories. Parmi celles-ci, on considère les émissions dynamiques, qui doivent leur épithète au fait qu'elles sont causées par l'action de la météorologie, et les émissions suivant des cadastres fournis en entrée de modèle.

2.2.3.4.a Emissions dynamiques

L'exemple des aérosols étant plus intuitif en matière d'émissions dynamiques, nous avons choisi, pour cette fois seulement, de l'employer à titre illustratif. Au niveau de la mer, le vent peut entraîner, en fonction de sa vitesse, la remise en suspension de particules désertiques (initiée par la saltation des grains de sable) ou la génération d'embruns marins (causée notamment

par le ressac). Dans ces deux cas, les émissions sont calculées directement à partir du champ météorologique, comprenant la vitesse du vent de surface.

En phase gazeuse, les émissions dynamiques comprennent essentiellement les oxydes d'azote produits par les éclairs, dont la quantité est calculée à partir des paramètres convectifs.

Dans un premier temps, la fréquence des éclairs est estimée selon Price et al. (1997), paramétrisation dans laquelle sont distingués les orages continentaux et les orages maritimes. Elles sont approchées par les équations :

$$F_c = 3.44 \times 10^{-5} H^{4.92} \tag{2.4}$$

$$F_m = 6.40 \times 10^{-4} H^{1.73} \tag{2.5}$$

où F_c et F_m sont les fréquences d'apparition des éclairs (en *flashes* par minute), respectivement continentaux et maritimes, et H la hauteur du nuage d'orage au-dessus de la terre (en km). Ce dernier paramètre est calculé par le modèle au moment de réaliser l'étape de convection. Une fois défini le nombre total d'éclairs, il s'agit ensuite de leur attribuer des quantités d'émissions individuelles en NO_x. Bien que l'intensité d'un éclair varie suivant sa catégorie (un éclair inter-nuage ou intra-nuage sera toujours moins puissant, donc moins émetteur, que la foudre), la méthode utilisée, proposée par Ridley et al. (2005), estime indifféremment les émissions individuelles à 2.2×10^{26} molécules/flash, soit 14 kg_{NO_x}/flash.

2.2.3.4.b Cadastres d'émissions

Les cadastres d'émissions sont des estimations des émissions sur le globe ou sur une zone donnée, suivant différents secteurs d'activité. Ils présentent souvent une résolution mensuelle ou annuelle. A partir des totaux, une désagrégation temporelle doit être effectuée afin de disposer d'une estimation de l'émission d'un composé à chaque instant. Pour ce faire, on utilise des profils temporels d'émissions propres à chaque secteur. La figure 2.6 présente les profils d'émissions au cours d'une journée utilisés dans le modèle MOCAGE, et les secteurs correspondants sont précisés dans le tableau 2.1.

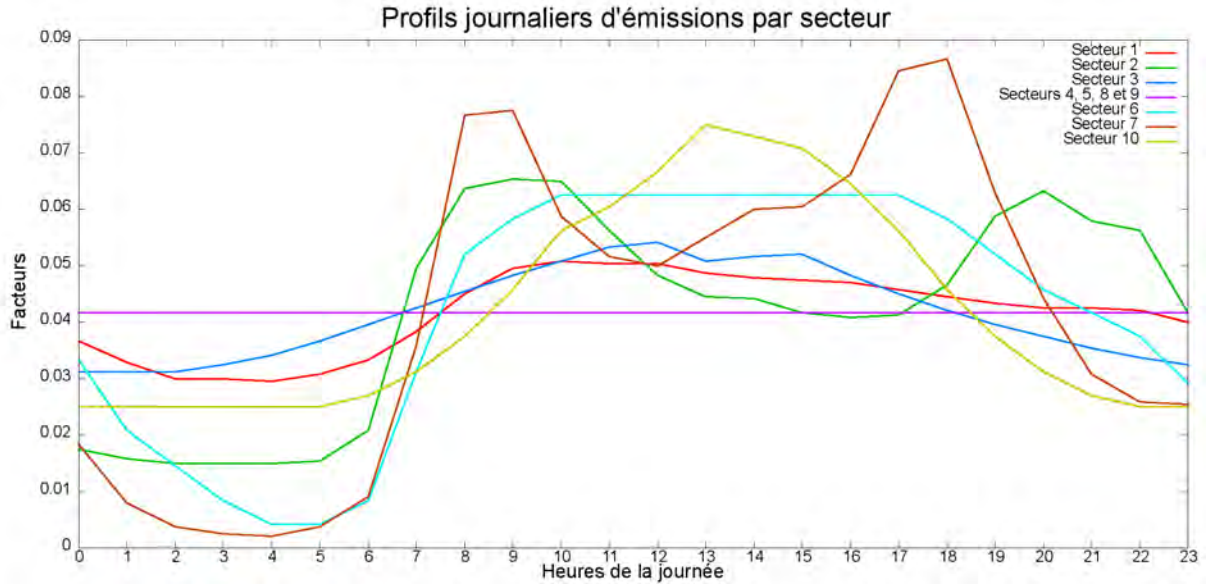

FIGURE 2.6 – Profils d'émissions journaliers tracés par secteur d'activité, relatifs à leur quantité émise sur l'intégralité de la durée. La correspondance entre les numéros et les secteurs d'activité se trouve dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Tableau des correspondances entre les numéros de secteurs et les secteurs d'activité pour la caractérisation des émissions.

Numéro du secteur	Secteur d'activité
1	Industrie énergétique
2	Combustion non industrielle
3	Combustion industrielle
4	Industriel
5	Extraction et distribution de produits pétroliers
6	Utilisation de solvants
7	Transport routier
8	Transport non routier
9	Traitement des déchets
10	Agriculture

Les cadastres d'émissions sont majoritairement issus de la plateforme ECCAD [9] (`http://eccad.sedoo.fr`). Celle-ci regroupe l'essentiel des inventaires d'émissions existants, mais également des données annexes nécessaires à leur développement (densité de population, couverture végétale, etc.). Elle permet d'accéder à des inventaires d'émissions globaux et régionaux dans un format standardisé, à une visualisation rapide des données disponibles et propose des outils en ligne permettant de réaliser des analyses et des comparaisons d'inventaires. Le projet ECCAD est une initiative française du pôle de données et services AERIS (`http://www.aeris-data.fr/`) fondé par le CNES [10] et l'INSU [11].

2.2.3.5 Géométrie

MOCAGE possède la fonctionnalité de grilles imbriquées. Dans le cadre de CCMI, seul le domaine global ($2° \times 2°$) est sollicité pour la simulation REF-C1SD. MOCAGE comprend également plusieurs grilles verticales. Celle utilisée dans le cadre de REF-C1SD est constituée de 47 niveaux, et s'étend jusqu'environ 5 hPa, incluant la moyenne stratosphère. Les niveaux verticaux suivent des coordonnées hybrides σ-pression. Ils sont d'abord définis à partir de demi-niveaux qui, pour une coordonnée horizontale quelconque, sont distribués suivant l'équation :

$$\forall i \in [\![1, N]\!], \tilde{P}_i(x, y, z, t) = A_i + B_i.P_s(x, y, t) \tag{2.6}$$

où P_s désigne la pression de surface, N le nombre de niveaux, et i l'indice d'un niveau suivant une numérotation de haut en bas : l'indice 1 correspond au niveau le plus haut, et l'indice N au niveau le plus proche du sol. Les coefficients A_i et B_i valent respectivement 0 et 1 près de la surface, et les coefficients B_i décroissent avec l'altitude. De ce fait, la grille s'adapte au relief (voir la figure 2.7). Les conditions aux limites sont telles que le demi-niveau le plus bas épouse la forme du sol, et que les plus hauts niveaux ne soient pas influencés par l'élévation du terrain

9. *Emissions of atmospheric Compounds and Compilation of Ancillary Data*
10. Centre National d'Etudes Spatiales
11. Institut National des Sciences de l'Univers

et suivent les niveaux de pression. Les niveaux pleins sont ensuite définis par l'équation :

$$\forall i \in [\![2, N]\!],\ P_i = P_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\tilde{P}_i \ln(\frac{\tilde{P}_i}{P_{\text{ref}}}) - \tilde{P}_{i-1} \ln(\frac{\tilde{P}_{i-1}}{P_{\text{ref}}})}{\tilde{P}_i - \tilde{P}_{i-1}} - 1 \right) \tag{2.7}$$

avec, dans le cas des 47 niveaux, $P_{i=1} = 5.2$ hPa. $P_{\text{ref}} = 1$ Pa est une constante nécessaire à l'homogénéité de l'équation.

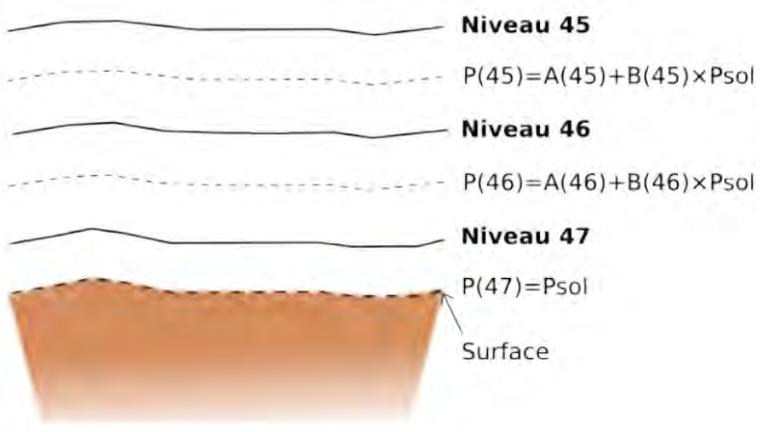

FIGURE 2.7 – Schéma représentant les trois niveaux de pression les plus bas (trait plein) et les demi-niveaux correspondants (trait pointillé), dans la configuration à 47 niveaux.

Le tableau 2.2 indique la pression sur les 47 niveaux hybrides et sur les demi-niveaux associés, en supposant une pression de surface de 1013 hPa. Ils sont indexés de haut en bas. Les niveaux de 1 à 29 sont régulièrement espacés ($\sim$800 m) en l'absence de relief. Ceux d'en dessous se rapprochent au fur et à mesure qu'ils sont près du sol. Cette configuration compte une vingtaine de niveaux dans la stratosphère, une autre vingtaine dans la troposphère libre et sept niveaux dans la couche limite atmosphérique.

TABLE 2.2 – Tableau de pression et d'altitude des niveaux hybrides dans MOCAGE pour une pression au sol de 1013 hPa.

Niveau	Niveaux pleins		Demi-niveaux	
	Pression (hPa)	Altitude (km)	Pression (hPa)	Altitude (km)
0			0.0	
1	5.2	35.5	14.1	28.8
2	15.1	28.3	16.0	27.9
3	16.9	27.6	17.9	27.2
4	19.1	26.8	20.3	26.4
5	21.5	26.0	22.8	25.6
6	24.2	25.2	25.8	24.8
7	27.4	24.4	29.1	24.0
8	31.0	23.6	32.9	23.3
9	32.9	23.3	34.9	22.9
10	39.5	22.1	42.0	21.7
11	44.7	21.3	47.5	20.9
12	50.6	20.5	53.7	20.1
13	57.2	19.7	60.8	19.3
14	64.9	18.9	69.0	18.5
15	73.5	18.1	78.1	17.7
16	83.3	17.3	88.6	16.9
17	94.4	16.5	100.2	16.2
18	106.8	15.8	113.5	15.4
19	120.9	15.0	128.4	14.6
20	136.8	14.2	145.4	13.8
21	154.9	13.4	164.6	13.0
22	175.4	12.6	186.4	12.2
23	198.6	11.8	211.0	11.4
24	224.8	11.0	239.0	10.7
25	254.1	10.3	269.7	9.9
26	286.6	9.5	303.8	9.1
27	322.3	8.7	341.2	8.3
28	361.5	7.9	382.2	7.5
29	404.5	7.1	427.2	6.7
30	450.0	6.3	472.8	6.0
31	495.5	5.6	518.5	5.3
32	541.2	5.0	564.2	4.7
33	586.6	4.4	609.3	4.1
34	631.4	3.8	653.7	3.5
35	678.2	3.3	697.0	3.0
36	717.8	2.8	739.0	2.6
37	758.8	3.4	779.0	2.2
38	797.9	2.0	817.1	1.8
39	834.8	1.6	852.7	1.4
40	869.2	1.3	885.7	1.1
41	900.6	0.98	915.6	0.85
42	928.9	0.73	942.2	0.61
43	953.6	0.51	965.0	0.41
44	974.5	0.33	983.9	0.25
45	991.2	0.19	998.5	0.12
46	1003.4	0.08	1008.3	0.04
47	1010.9	0.02	1013.3	0.00

Chapitre 3

Climatologies et tendances observées

3.1 Résumé de l'article

Dans le cadre de l'infrastructure de recherche IAGOS (In-service aircraft for a global observing system ; `http://www.iagos.org`), l'ozone (O_3) et le monoxyde de carbone (CO) font l'objet de mesures de routine – respectivement depuis 1994 et 2002 – le long des douze premiers kilomètres d'altitude. IAGOS offre donc une base de données *in situ*, à hautes résolutions spatiale et temporelle, particulièrement dense autour de la tropopause. Il s'agit d'une région critique où l'ozone se comporte comme un puissant gaz à effet de serre.

Grâce à plusieurs compagnies aériennes, partenaires du programme au cours des 24 dernières années (*Air France*, *Lufthansa*, *Austrian Airlines*, *Sabena*, *Iberia*, *Cathay Pacific*, *China Airlines*, *Hawaiian Airlines*), les données couvrent un grand intervalle de longitudes dans les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Elles s'étendent de la côte ouest de l'Amérique du Nord (125 °W) à la côte de l'Asie orientale (135 °E) et, plus récemment, au nord du Pacifique. De même, différentes régions tropicales sont fréquemment échantillonnées, telles que la côte est de l'Amérique du Sud, l'Afrique centrale et australe, l'Asie du Sud-Est et le Continent maritime occidental.

L'étude menée en collaboration entre le LA et le CNRM rend disponible un nouvel ensemble de climatologies pour l'ozone et pour le CO. Celles-ci caractérisent notamment deux couches distinctes : la haute troposphère et la (très) basse stratosphère. Aux moyennes latitudes de l'hé-

misphère Nord, cycles saisonniers et tendances ont pu être calculés au-dessus de huit régions fréquemment échantillonnées : l'ouest de l'Amérique du Nord, l'est des Etats-Unis, le nord de l'Atlantique, l'ouest de l'Europe, l'ouest du Bassin Méditerranéen, le Moyen-Orient (partie nord-ouest), la Sibérie centrale et le nord-est de l'Asie. Ils révèlent des caractéristiques de grand intérêt pour des utilisations telles que la validation des modèles numériques globaux. Il s'agit de la première analyse basée sur vingt années de données aéroportées, conciliant précision et longue durée.

Les cycles saisonniers montrent généralement un maximum d'ozone en été et un maximum de CO au printemps dans la haute troposphère. Ces résultats affichent donc un contraste avec la basse stratosphère, où l'on observe un maximum printanier systématique en ozone et une quasi-absence de cycle saisonnier en CO. Par ailleurs, cette étude met en évidence des variabilités régionales dans la haute troposphère, à savoir :

— concernant l'ozone, un gradient d'ouest en est pendant l'été boréal, à raison de 15 ppb supplémentaires en Russie centrale par rapport à l'Amérique du Nord,

— concernant le CO, un gradient systématique d'ouest en est, de 60 à 140 °E, atteignant les +5 ppb/10°E au printemps et en été,

— sur l'Asie du Nord-Est, un maximum printanier en CO prolongé jusqu'en été,

— sur l'ouest de l'Amérique du Nord, un maximum printanier en ozone se substituant aux maxima estivaux fréquemment rencontrés.

En été, les deux régions en bordure méditerranéenne (l'ouest du bassin Méditerranéen et le Moyen-Orient) voient leur haute troposphère particulièrement impactée par des intrusions stratosphériques subsidentes, et leur basse stratosphère par des intrusions troposphériques depuis les tropiques. En l'occurrence, dans la basse stratosphère du Moyen-Orient, l'impact du transport de polluants depuis l'Asie du Sud a pu être souligné.

Près de 20 années de mesures de l'ozone – et 12 années pour le CO – ont alimenté une base de données à présent unique, pour ce qui est de détecter des tendances dans la haute troposphère – basse stratosphère (UTLS en anglais). Les tendances de l'ozone calculées en haute troposphère sont positives et statistiquement significatives dans la plupart des régions, variant

de +0,25 à +0,45 ppb par an, caractérisées par l'augmentation des valeurs les plus faibles enregistrées chaque mois. Par contre, aucune tendance significative en ozone n'est détectée dans la basse stratosphère. Les tendances du CO, quant à elles, sont presque toutes négatives et statistiquement significatives dans chacune des deux couches. De l'ordre de -1,37 à -0,59 ppb par an, elles reflètent ainsi l'impact de la législation sur les émissions anthropiques.

3.2 Article

Climatology and long-term evolution of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) at northern midlatitudes, as seen by IAGOS from 1995 to 2013

Cohen Y., Petetin H., Thouret V., Marécal V., Josse B., Clark H., Sauvage B., Fontaine A., Athier G., Blot R., Boulanger D., Cousin J.-M., and Nédélec P. Atmos. Chem. Phys., 18, 5415–5453, https://doi.org/10.5194/acp-18-5415-2018, 2018

3.2.1 Abstract

In situ measurements in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) have been performed in the framework of the European research infrastructure IAGOS (In-service Aircraft for a Global Observing System) for ozone since 1994 and for carbon monoxide (CO) since 2002. The flight tracks cover a wide range of longitudes in the northern extratropics, extending from the North American western coast (125° W) to the eastern Asian coast (135° E) and more recently over the northern Pacific Ocean. Several tropical regions are also sampled frequently, such as the Brazilian coast, central and southern Africa, southeastern Asia, and the western half of the Maritime Continent. As a result, a new set of climatologies for O_3 (August 1994–December 2013) and CO (December 2001–December 2013) in the upper troposphere (UT), tropopause layer, and lower stratosphere (LS) are made available, including gridded horizontal distributions on a semi-global scale and seasonal cycles over eight well-sampled regions of interest in the northern extratropics. The seasonal cycles generally show a summertime maximum in O_3 and a springtime maximum in CO in the UT, in contrast to the systematic springtime maximum in O_3 and

the quasi-absence of a seasonal cycle of CO in the LS. This study highlights some regional variabilities in the UT, notably (i) a west–east difference of O_3 in boreal summer with up to 15 ppb more O_3 over central Russia compared with northeast America, (ii) a systematic west–east gradient of CO from 60 to 140° E, especially noticeable in spring and summer with about 5 ppb by 10 degrees longitude, (iii) a broad spring/summer maximum of CO over northeast Asia, and (iv) a spring maximum of O_3 over western North America. Thanks to almost 20 years of O_3 and 12 years of CO measurements, the IAGOS database is a unique data set to derive trends in the UTLS at northern midlatitudes. Trends in O_3 in the UT are positive and statistically significant in most regions, ranging from $+0.25$ to $+0.45$ ppb yr^{-1}, characterized by the significant increase in the lowest values of the distribution. No significant trends of O_3 are detected in the LS. Trends of CO in the UT, tropopause, and LS are almost all negative and statistically significant. The estimated slopes range from -1.37 to -0.59 ppb yr^{-1}, with a nearly homogeneous decrease in the lowest values of the monthly distribution (5th percentile) contrasting with the high interregional variability in the decrease in the highest values (95th percentile).

3.2.2 Introduction

Ozone plays an important role in the thermal structure of the stratosphere and in the oxidizing capacity of the troposphere as a major source of hydroxyl radicals (OH). Tropospheric ozone is also a strong greenhouse gas (IPCC, 2013, AR5). In contrast with carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4), the scientific understanding concerning its radiative forcing is still at a medium level. Nevertheless, its impact on surface temperature has been shown to reach its maximum when changes in O_3 mixing ratios occur in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) region (e.g. Riese et al., 2012). Carbon monoxide (CO) is a precursor for CO_2 and tropospheric O_3. It is also a major sink for OH radicals in an unpolluted atmosphere (Logan et al., 1981 ; Lelieveld et al., 2016), thus increasing the lifetime of CH_4, such that CO emissions are considered “virtually certain” to cause positive radiative forcing (IPCC, 2013, AR5). Because of its $\sim$2-month lifetime (Edwards et al., 2004), it can be used as a tracer of combustion processes, mainly anthropogenic emissions and biomass burning (Granier et al., 2011), although it is also a product of the oxidation of CH_4 and isoprene (C_6H_8). Identifying the contributions

from different factors to O_3 concentrations in the UTLS is more difficult than for CO. First, the O_3 mixing ratio is influenced by transport from both the stratosphere (e.g. Hsu and Prather, 2009 ; Stevenson et al., 2013) and the troposphere (e.g. Barret et al., 2016 ; Zhang et al., 2016). Second, tropospheric O_3 is produced from a wide variety of precursors (non-methane volatile organic compounds, CO, HO_2) emitted from numerous surface sources, both natural and anthropogenic. Third, nitrogen oxides (NO_x) implicated in the production of O_3 are not only emitted at the surface by combustion processes but are also produced in the free troposphere by lightning. In parallel, nitrogen oxides can be released by the decomposition of reservoir species such as peroxyacetyl nitrate (PAN), a long-lived species that can be transported at intercontinental scales in the free troposphere (e.g. Hudman et al., 2004).

Establishing trends in O_3 and CO with observations is important for evaluating the impact of the reduction in anthropogenic emissions in the northern midlatitudes on the atmospheric chemical composition. Trends in both gases are also important for assessing changes in atmospheric radiative forcing. Furthermore, both observed trends and climatologies (i.e. time-averaged data) are used as reference values in order to evaluate the ability of models to reproduce the past atmospheric composition and thus to forecast future changes. Consequently, assessing the mean distribution and the long-term evolution of O_3 and CO is within the focus of several research programs dealing with the understanding of atmospheric composition regarding air quality and climate issues.

The present study is based on the measurements of these two trace gases, available in one single data set : the IAGOS database (`http://www.iagos.org`). In the framework of the IAGOS program (In-service Aircraft for a Global Observing System ; Petzold et al., 2015), the measurements on board commercial aircraft at cruise levels (9–12 km above sea level) provide accurate sampling with a high frequency in the UTLS, particularly over northern midlatitudes. With a monitoring period reaching 19 years for O_3 and 12 years for CO in this area, the time series based on the IAGOS data set can provide helpful information for shorter aircraft campaigns, allowing the quantification of background values as an interannually variable signal. Also, with a dense geographical coverage spreading over the midlatitudinal zonal band (except the Pacific Ocean in so far as regular measurements only started in 2012), spatial distributions seen by IA-

GOS are a source of complementary information for local observations, quantifying the spatial variability at synoptic and intercontinental scales. The monitoring period is now sufficient to derive representative climatologies and long-term evolution of both species over different regions of interest.

Since the 1990s, several observation systems have been monitoring these two species, aiming at a better understanding of the processes controlling their spatial distribution and temporal evolution, (multi-)decadal trends and interannual variability in the UTLS. Satellite-based instruments provide global coverage but with limited vertical resolution while sondes, lidar (light detection and ranging), and aircraft in situ measurements during ascent and descent phases offer a precise view of the vertical profile over a limited area. Neu et al. (2014b) have recently presented a comprehensive intercomparison of currently available satellite O_3 climatologies (gathering limb and nadir viewing) in the 300–70 hPa range. Although suffering from a coarse vertical resolution, such an analysis offers a basis for a comparison of the large-scale spatio-temporal characteristics of the O_3 distribution (e.g. zonal mean cross sections, seasonal variability, interannual variability). The authors point out the large differences in these satellite-based climatologies in the UTLS. Observing this layer often requires a more detailed picture, with a higher spatio-temporal resolution and multiple species, which can all be addressed with aircraft platforms. Tilmes et al. (2010) proposed an integrated picture of O_3, CO, and H_2O climatologies over the Northern Hemisphere, mostly representative of North America and Europe, based on research aircraft campaigns. They provide a valuable data set representing the vertical gradients of H_2O, O_3, and CO in three regimes : tropics, subtropics, and the polar region in the Northern Hemisphere. Compared to commercial aircraft, research aircraft can fly at higher altitudes. Such a study has taken the most advantage of this, which has made tropopause-referenced tracer profiles and tracer–tracer correlations possible and has highlighted further the transport and mixing processes in a wider vertical range. However, the IAGOS program using commercial aircraft as a multi-species measurement platform enables a better characterization of interregional differences, given its higher spatio-temporal resolution. One of the objectives of the present study is to emphasize the use of IAGOS as a complementary database to the above-mentioned ones, allowing further investigations on composition and trends in O_3 and CO in the UTLS (8–12 km)

in the Northern Hemisphere.

Concerning carbon monoxide, previous studies using satellite measurements have shown a significant decadal decrease in the CO column at the global scale, with a higher sensitivity in the mid-troposphere. Worden et al. (2013) found a negative trend over several northern extra-tropical regions with Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) and the Atmospheric InfraRed Sounder (AIRS) respectively from 2000 to 2011 and from 2003 to 2011. Laken and Shahbaz (2014) derived a globally negative trend in the CO column with MOPITT from March 2000 to April 2012, despite significant increases in some tropical and subtropical regions. In the upper troposphere, aircraft measurements have also highlighted regional decreases in CO mixing ratios. A significant negative trend was derived with MOZAIC flights (Measurements of water vapor and Ozone by Airbus In-service airCraft) over western Europe from 2003 to 2009 (Gaudel et al., 2015b). More specifically above Frankfurt airport, Petetin et al. (2016) showed a decrease in CO using IAGOS data recorded during vertical ascents and descents from 2002 to 2012. Recently, Jiang et al. (2017) suggested that the trends in CO were likely to be caused by the decrease in emissions from the United States, eastern China, and Europe from 2001 to 2015, though CO emissions in the European region have levelled off since 2008.

Recent studies concerning O_3 trends show more varied results. Based on SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY) tropospheric column measurements during 2003–2011, Ebojie et al. (2016) derived increases over Alaska and decreases over the North American outflow, southern Europe and Siberia. The Tropospheric Ozone Mapping System (TOMS) showed an increasing tropospheric O_3 column in both the North and South Pacific Ocean at midlatitudes from 1979 to 2003. Neu et al. (2014a) highlighted an increase in mid-tropospheric O_3 (510 hPa) in the 30–50° zonal band from mid-2005 to 2010. Granados-Muñoz and Leblanc (2016) derived a 1σ significant increase between 7 and 10 km above sea level (a.s.l.) over the Table Mountain Facility (TMF; 35° N, 119° W; Jet Propulsion Laboratory, California) from 2000 to 2015 using lidar measurements. Gaudel et al. (2015a) combined lidar and ozonesondes measurements from 1991 until 2010 throughout the troposphere over the Observatoire de Haute-Provence (OHP, France). From 6 up to 8 km a.s.l., they found a 1σ significant positive trend. The increase is also observed in the lower part of

the free troposphere at some Global Atmospheric Watch stations (GAW). Most of the Northern Hemisphere GAW stations above 2 km a.s.l. show a significant positive trend (Oltmans et al., 2013), indicating that the increase probably occurs throughout the free troposphere. Free- and upper-tropospheric O_3 trends derived from various instruments are gathered in the reviews of Cooper et al. (2014) and Monks et al. (2015). Amongst the in situ observations, significant positive trends since 1971 are reported from ozonesonde data above western Europe and Japan and also from aircraft data in the upper troposphere above the northeastern USA, the North Atlantic Ocean, Europe, the Middle East, southern China, and Japan. More precisely, during the 1990–2010 decades, ozonesonde measurements above North America and the North Pacific Ocean showed positive trends. Thouret et al. (2006) highlighted significant positive trends for O_3 mixing ratios above the eastern United States, the North Atlantic, and Europe from 1994 to 2003 with the IAGOS data set, both in the upper troposphere and in the lower stratosphere. The IAGOS time series is now 10 years longer, and the present study brings crucial information to the interpretation of the previous trends.

Whereas the bulk of these studies shows an increase in O_3 and a decrease in CO in the free troposphere, there is no available study based on in situ measurements only in the UTLS on a decadal timescale, with a dense temporal and geographical sampling at the hemispheric scale. The objective of the present study is to examine climatologies for O_3 and CO derived from the whole set of IAGOS measurements at cruise levels, as well as the trends in these two trace gases at a regional scale in the northern midlatitudes. It is both an update and an extension of Thouret et al. (2006), with a broader climatology and longer time series to derive trends and a more complete data set with the addition of CO measurements. Today, the IAGOS database allows such an analysis using regular and high-resolution measurements in the UTLS, spanning 19 years for O_3 and 12 years for CO. This paper aims at providing the most complete picture of the O_3 and CO distributions at a hemispheric scale based on in situ measurements. We investigate regional differences in terms of seasonal cycles and trends over the northern midlatitudes. In Sect. 3.2.3 we describe the IAGOS program, the selected UTLS definition, and the methodology used to analyse the data. In Sect. 3.2.4 we present the climatologies, time series and analysis of the subsequent trends.

3.2.3 Data and methodology

3.2.3.1 IAGOS data set

The data used in this study are provided by the IAGOS European research infrastructure (www.iagos.org; Petzold et al., 2015). IAGOS consists in automatic measurements of several trace gases and aerosols on board commercial aircraft, aiming at a better understanding of the chemical composition of the atmosphere at the global scale.

IAGOS has partly taken over the MOZAIC program (Marenco et al., 1998). The measurements of ozone and water vapour started in August 1994 (Thouret et al., 1998; Helten et al., 1998). The measurements of CO started in December 2001 (Nédélec et al., 2003). Routine IAGOS-Core measurements started in July 2011, with a new concept of aircraft system (e.g. near-real-time data transmission) and instruments (e.g. combined ozone and CO in one single analyser, as detailed in Nédélec et al., 2015). Respectively, ozone and carbon monoxide have been monitored with dual-beam UV and IR absorption photometers. Measurements are affected by an uncertainty range of ± 2 % ± 2 ppb for ozone (Thouret et al., 1998) and ± 5 % ± 5 ppb for CO (Nédélec et al., 2003), with a temporal resolution of 4 and 30 s.

Although the technology remained the same, the consistency between MOZAIC and IAGOS-Core data sets raised questions, and the overlapping period (2011–2014) has been used to give the users the assurance that MOZAIC–IAGOS is a unique data set (referred to as IAGOS database hereafter). Indeed, it is of particular importance to make sure that the long-term evolutions of O_3 and CO distributions would not be biased by this technical change. A deep and thorough comparison between MOZAIC and IAGOS, based on several hundred vertical profiles over Frankfurt, has been summarized in Nédélec et al. (2015). The consistency between the two data sets has been demonstrated, and hence, the results in the present study can be considered independent of the transition from MOZAIC to IAGOS-Core. Thus, the recent study by Petetin et al. (2016), as well as the Tropospheric Ozone Assessment Report (Gaudel et al., 2018) analysis commonly known as TOAR, makes use of the MOZAIC–IAGOS database as a seamless one. The period of the present study spreads from the start of the MOZAIC program until December 2013, since the data from the following years are not fully calibrated yet.

3.2.3.2 Methodology

3.2.3.2.a Definition for the upper troposphere and the lower stratosphere

During each flight in extratropical latitudes, both tropospheric and stratospheric air masses are encountered. Their different properties make it necessary to distinguish between upper troposphere and lower stratosphere. Thus, we discriminate between the air masses with three varying pressure intervals, i.e. the upper troposphere (UT), the lower stratosphere (LS), and the tropopause layer (TPL) as a mixing region between.

In extratropical latitudes, the discrimination between the upper-tropospheric and the lower-stratospheric measurement points is based on the dynamical definition of the tropopause, adapted from Thouret et al. (2006) : it is centred on the isosurface of potential vorticity (PV) defined as PV = 2 pvu (1 potential vorticity unit $\equiv 10^{-6}\,\mathrm{K\,m^2\,kg^{-1}\,s^{-1}}$). The tropopause pressure is systematically defined as the highest level of the 2 pvu isosurface. As a consequence, the double tropopause events encountered at midlatitudes, more frequently in winter (Randel et al., 2007a), are not filtered out. This implies that air masses attributed to the upper troposphere are not purely tropospheric since they may include some stratospheric intrusions. As indicated in Fig. 3.1, the TPL is considered to be a 30 hPa thick layer, centred on this 2 pvu isosurface. The UT and the LS are defined as constant pressure intervals relative to the tropopause, respectively [$P_{2\,\mathrm{pvu}} + 75$ hPa, $P_{2\,\mathrm{pvu}} + 15$ hPa] and [$P_{2\,\mathrm{pvu}} - 45$ hPa, $P_{2\,\mathrm{pvu}} - 150$ hPa]. The large pressure interval of the LS gathers all the stratospheric data points. The choice of a transition layer rather than a surface for the tropopause definition is motivated by the need to lower the impact of the vertical uncertainties on the PV calculations. With a thickness as great as 30 hPa, the TPL provides a clear partitioning between the characteristics of the UT and the LS. Thus, the analysis focuses on the composition and trends in these two distinct layers. Note also that a comparison between the dynamical tropopause estimate based on the PV fields and the chemical tropopause estimate based on O_3 vertical profiles considering all IAGOS measurements near Frankfurt (where IAGOS data are the most numerous) have shown errors but a negligible systematic bias (Petetin et al., 2016).

The PV values have been derived using the European Centre for Medium-Range Weather

Forecasts (ECMWF) operational analysis since 2000, with a $1° \times 1°$ resolution, and interpolated along the aircraft trajectories. As for other ancillary data developed for the IAGOS database (`www.iagos.org`), the up-to-date better vertical resolution of the operational analysis since 2000 was clearly more relevant, e.g. for the representativeness of vertical transport processes and thus for the precision of the ancillary data itself. This has been demonstrated particularly for the coupling system (SOFT-IO) combining the FLEXPART Lagrangian particle dispersion model and emissions inventories to provide systematic origins of CO mixing ratio anomalies observed by IAGOS throughout the troposphere (see Sauvage et al., 2017, for further details).

Although this study focuses on the northern midlatitudes, we also present briefly some results from measurements in the tropics. In the 25° S–25° N band, the tropopause is higher than any commercial aircraft flight level, since they are bounded by the 196 hPa pressure level (below 12 km). Consequently, all the IAGOS measurement points recorded above 8 km a.s.l. are considered to belong to the tropical UT.

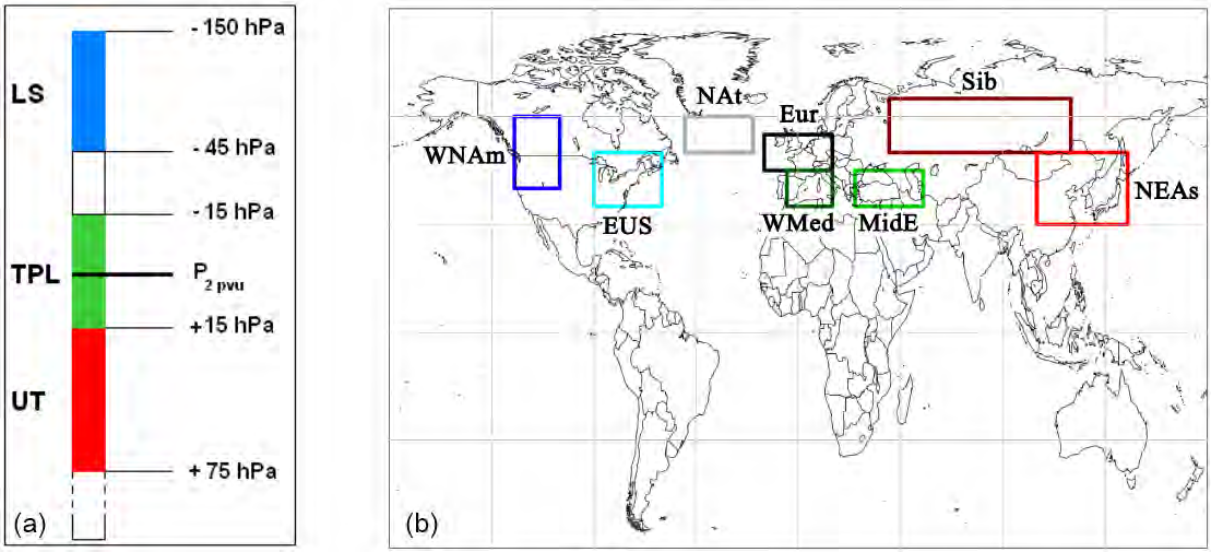

FIGURE 3.1 – **(a)** Schematic representation of the definition of the upper troposphere (UT), tropopause layer (TPL), and lower stratosphere (LS) in red, green, and blue respectively. The pressure levels are indicated on the right, relatively to the PV isosurface ($P_{2\,\mathrm{pvu}}$). **(b)** Map of the regions compared in this study. From west to east : western North America (WNAm), the eastern United States (EUS), the North Atlantic (NAt), Europe (Eur), the Western Mediterranean basin (WMed), the Middle East (MidE), Siberia (Sib), and northeastern Asia (NEAs).

3.2.3.2.b IAGOS data analysis

This study gathers climatological analyses in each layer, focusing on global horizontal distributions, latitudinal averages in the northern midlatitudes, and seasonal cycles at subcontinental scales. We also present monthly time series, anomalies and subsequent long-term trends. The following paragraph summarizes the processing applied to the data for each of these analyses.

Horizontal distributions of O_3 and CO are computed by gathering all IAGOS measurements recorded into $5^\circ \times 5^\circ$ cells, with respect to the season and the layer. Averages are calculated only in cells where the amount of observations exceeds 2000 (1000) for O_3 (CO) over the period 1995–2013 (2002–2013). The horizontal distribution of O_3/CO ratios is also computed by averaging the instantaneous O_3/CO ratios in each cell. The selected size of the cells and thresholds in the amount of data ensure a good representativeness of the time period, without filtering out too high a proportion of data.

TABLE 3.1 – Regional characteristics and data statistics in each layer. The third and fourth columns refer to the proportion of available monthly data relatively to the whole period : August 1994–December 2013 for O_3 and December 2001–December 2013 for CO. The fifth and sixth columns indicate the total number of selected flights. The seventh and eighth columns show the time interval Δt separating the first and the last days of measurements, averaged over the available data months.

Region	Layer	Avail. months (%)		No. of flights		Δt (days month^{-1})	
		O_3	CO	O_3	CO	O_3	CO
Western NAm (WNAm)	LS	53	65	1215	1160	21	22
$\begin{pmatrix} 125{-}105^\circ\,\mathrm{W} \\ 40{-}60^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	53	66	1402	1338	22	23
	UT	50	66	1471	1438	22	23
Eastern USA (EUS)	LS	94	92	8536	3701	27	26
$\begin{pmatrix} 90{-}60^\circ\,\mathrm{W} \\ 35{-}50^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	94	92	10 503	4418	27	27
	UT	94	92	11 607	4998	27	27
North Atlantic (NAt)	LS	94	92	9125	4149	27	27
$\begin{pmatrix} 50{-}20^\circ\,\mathrm{W} \\ 50-60^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	93	91	7706	3488	27	26
	UT	91	89	5299	2550	25	25
Europe (Eur)	LS	96	94	13 939	7217	29	28
$\begin{pmatrix} 15^\circ\,\mathrm{W}{-}15^\circ\,\mathrm{E} \\ 45{-}55^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	97	94	21 162	10 812	29	29
	UT	97	94	25 021	13 129	29	29
Western Med. (WMed)	LS	64	55	1806	1126	23	25
$\begin{pmatrix} 5^\circ\,\mathrm{W}{-}15^\circ\,\mathrm{E} \\ 35{-}45^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	69	60	2074	1305	23	25
	UT	70	60	2025	1182	24	24
Middle East (MidE)	LS	89	88	3516	2260	24	23
$\begin{pmatrix} 25{-}55^\circ\,\mathrm{E} \\ 35{-}45^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	88	85	3362	2107	24	23
	UT	82	76	2846	1713	23	23
Siberia (Sib)	LS	76	68	4615	2126	26	26
$\begin{pmatrix} 40{-}120^\circ\,\mathrm{E} \\ 50{-}65^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	76	65	3808	1779	26	25
	UT	72	61	2274	1159	24	24
Northeastern Asia (NEAs)	LS	74	65	3502	1676	26	25
$\begin{pmatrix} 105{-}145^\circ\,\mathrm{E} \\ 30{-}50^\circ\,\mathrm{N} \end{pmatrix}$	TPL	73	63	4326	2021	26	26
	UT	76	64	4834	2323	27	26

We perform a subcontinental-scaled analysis in order to take the zonal variability into account. Indeed, averages made in continental-sized regions or in zonal bands are not fitted for IAGOS data because of the high geographical variability in the measurements. In eight regions of interest (see Fig. 3.1), monthly time series are calculated by averaging all corresponding instantaneous observations (not by averaging the $5^\circ \times 5^\circ$ binned data). These monthly averages are calculated only when (i) the amount of available data points in a month exceeds 300 and (ii) the first and last measurements are separated by a 7-day period at least. These selected thresholds limit the influence of short-term events which are not representative of the whole month. The boundaries of each region are chosen as a compromise between a high level of sampling and a good representativeness of the expected impact of local surface emissions and meteorological conditions. Based on these monthly time series, mean seasonal cycles are computed over the period 1995–2013. In order to avoid inter-seasonal biases due to the interannual variability, we retained only the years with data available during 7 months distributed over at least three seasons. A test has been done that required available data for all four seasons. It slightly reduced the amount of complete years (2 years or less removed for each region), yielding quasi-identical results. The seasonal cycles have also been found to be poorly sensitive to a 2-month change in the amount of required months per year. These mean seasonal cycles in all regions are used to extract deseasonalized monthly anomalies from the original monthly time series. Based on the same population of data points as used for calculating the mean values, other useful metrics like the 5th and 95th percentiles of the O_3 and CO mixing ratios are also calculated, as well as the O_3/CO ratio.

Based on these monthly anomalies, the trends are computed using non-parametric Mann–Kendall analysis combined with a Theil–Sen slope estimate (Sen, 1968). Calculations are performed with the OpenAir R package dedicated to atmospheric sciences (Carslaw and Ropkins, 2012). The Theil–Sen slope estimate corresponds to the median of the slopes defined by each pair of points. In this paper, all trend uncertainties are given at a 95 % confidence interval (i.e. with a statistical significance above 2σ). The linear regression is based on the hypothesis that every point is independent of its neighbours. As a consequence, a positive (negative) autocorrelation can lead to an overestimation (underestimation) of the regression slope. In the aim of re-

ducing such kinds of bias, the method implemented in the OpenAir package applies a correcting factor to one half of the confidence interval depending on the autocorrelation. More details are available in the OpenAir Manual (`https://cran.r-project.org/web/packages/openair/openair.pdf`).

The statistics of IAGOS data are summarized in Table 3.1 for each region and each layer. Northwest America is the least sampled region ($\simeq 60\,\%$ of available months and $\simeq 1400$ flights in each layer) with a shorter time coverage per month ($\simeq 18$ days per month) : consequently, a mean value computed in this region is less likely to be a representative estimation of the monthly mean volume mixing ratio (VMR). Aside from this region, the next least sampled regions are the Western Mediterranean basin, Siberia, and northeast Asia ($\simeq 75\,\%$ of available months with $\simeq 3000$ flights in each layer), with a temporal range of 22 days per month on average. Finally, the eastern United States, the North Atlantic, and northwestern Europe – referred to as Europe hereafter – are the most sampled regions ($\simeq 96\,\%$ of available months with $\simeq 9000$ flights in each layer in the eastern United States and the North Atlantic and more than 10 000 in Europe) with a mean temporal range of 27 days per month.

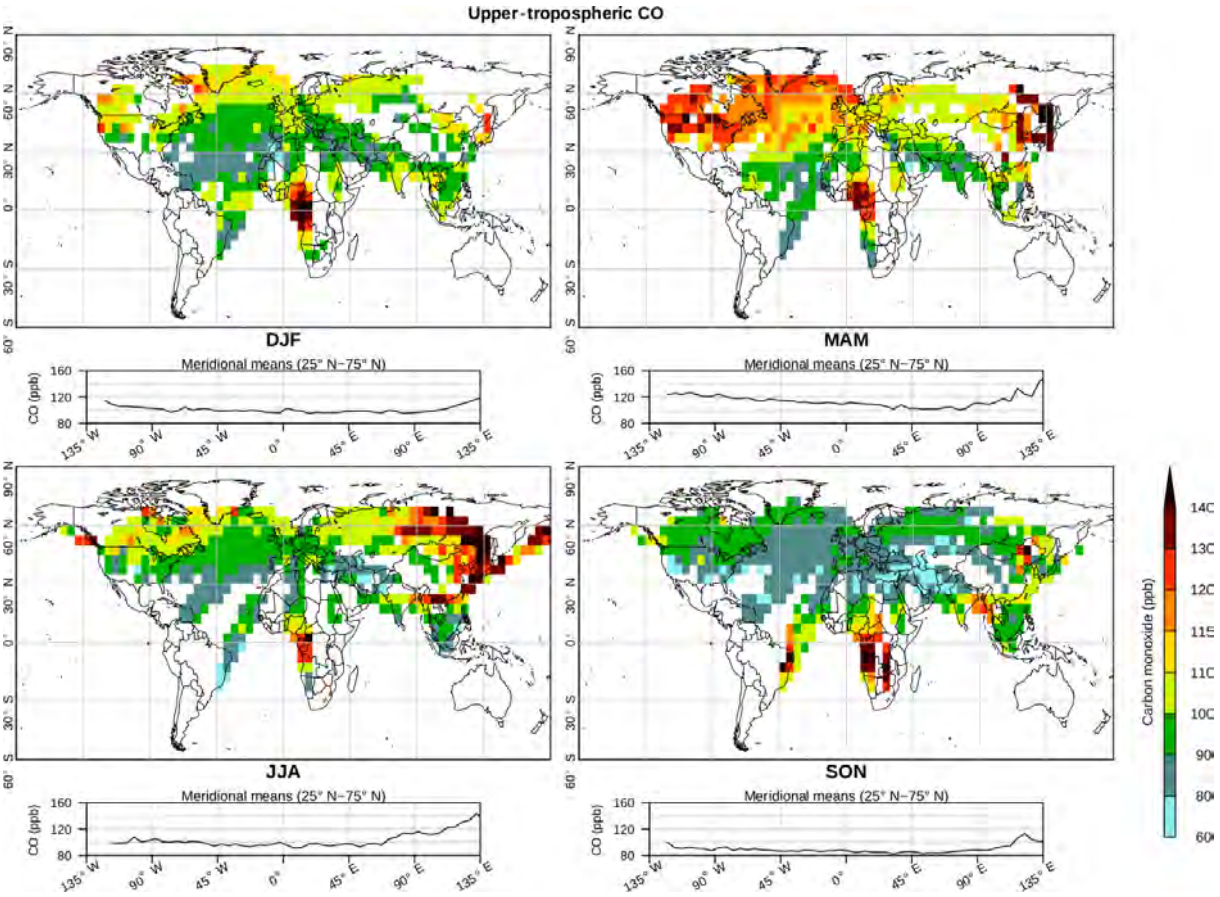

FIGURE 3.2 – Horizontal distributions of CO volume mixing ratios in the UT, averaged from December 2001 to November 2013 for each season. Each 2-D distribution is projected onto the zonal axis below, with a meridional average of the northern extratropical zonal band (from 25 to 75° N). The 2-D (1-D) distributions have a $5° \times 5°$ (5°) resolution. The x axes are the same in the maps and in the projections below. Note the larger colour interval from 60 to 80 ppb and the smaller intervals from 110 to 120 ppb.

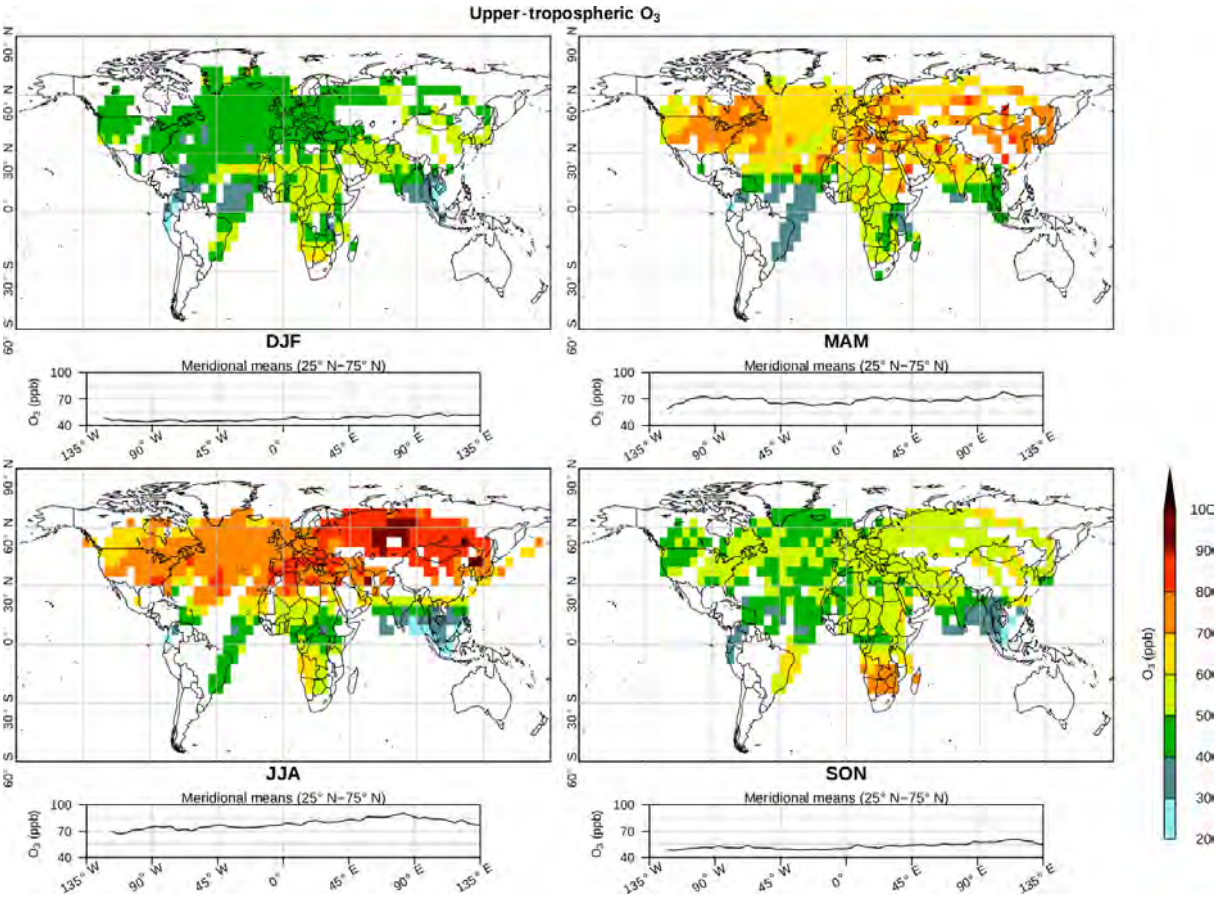

FIGURE 3.3 – Horizontal distributions of O_3 volume mixing ratios in the UT averaged from December 1994 to November 2013, in every season. Each 2-D distribution is projected onto the zonal axis below, with a meridional average of the northern extratropical zonal band (from 25 to 75° N). The 2-D (1-D) distributions have a $5° \times 5°$ (5°) resolution. The x axes are the same in the maps and in the projections below.

In order to ensure a good representativeness of the whole measurement period for the trend analyses, we consider the best estimate slope as realistic if the ratio of available months is higher than or equal to 60 %. Indeed, for each species and each layer, every region fulfilling that condition is sampled almost from the start to the end of the measurement period (as shown later). Consequently, our analysis includes neither the trends in O_3 in the whole UTLS above northwest America nor the trends in CO in the LS above the Western Mediterranean basin.

3.2.4 Results

We first present the analysis of the new set of climatologies as an update of previous studies made with a shorter data set, and based on the same tropopause definition (Thouret et al., 2006 ; Petzold et al., 2015) as described in Sect. 3.2.3.2.a. The present section starts with the characterization of the seasonal distributions at the global scale. It is followed by the analysis of the seasonal cycles over the eight regions defined in Fig. 3.1. Finally, we present the analysis of the regional long-term trends (12 years for CO, 19 years for O_3).

3.2.4.1 Horizontal distributions of O_3 and CO

Figures 3.2 and 3.3 show the seasonally averaged distribution of CO and O_3 respectively in the UT, in $5^\circ \times 5^\circ$ bins. We use the same colour scale for the four maps to highlight the seasonal and regional differences. By averaging over the latitude range 25–75° N all the cells for each 5° interval in longitude, we obtain a zonal distribution that is projected below each map. It allows us to examine the zonal gradients in O_3 or CO and to highlight intercontinental differences. The averaging interval has been chosen in order to include all upper-tropospheric IAGOS measurements in the area considered here as the extratropics. We sometimes refer to Appendix Fig. 3.15 as support for our analysis. It represents the seasonally averaged distribution of the O_3/CO ratio in the UT, following the same organization as in Figs. 3.2 and 3.3.

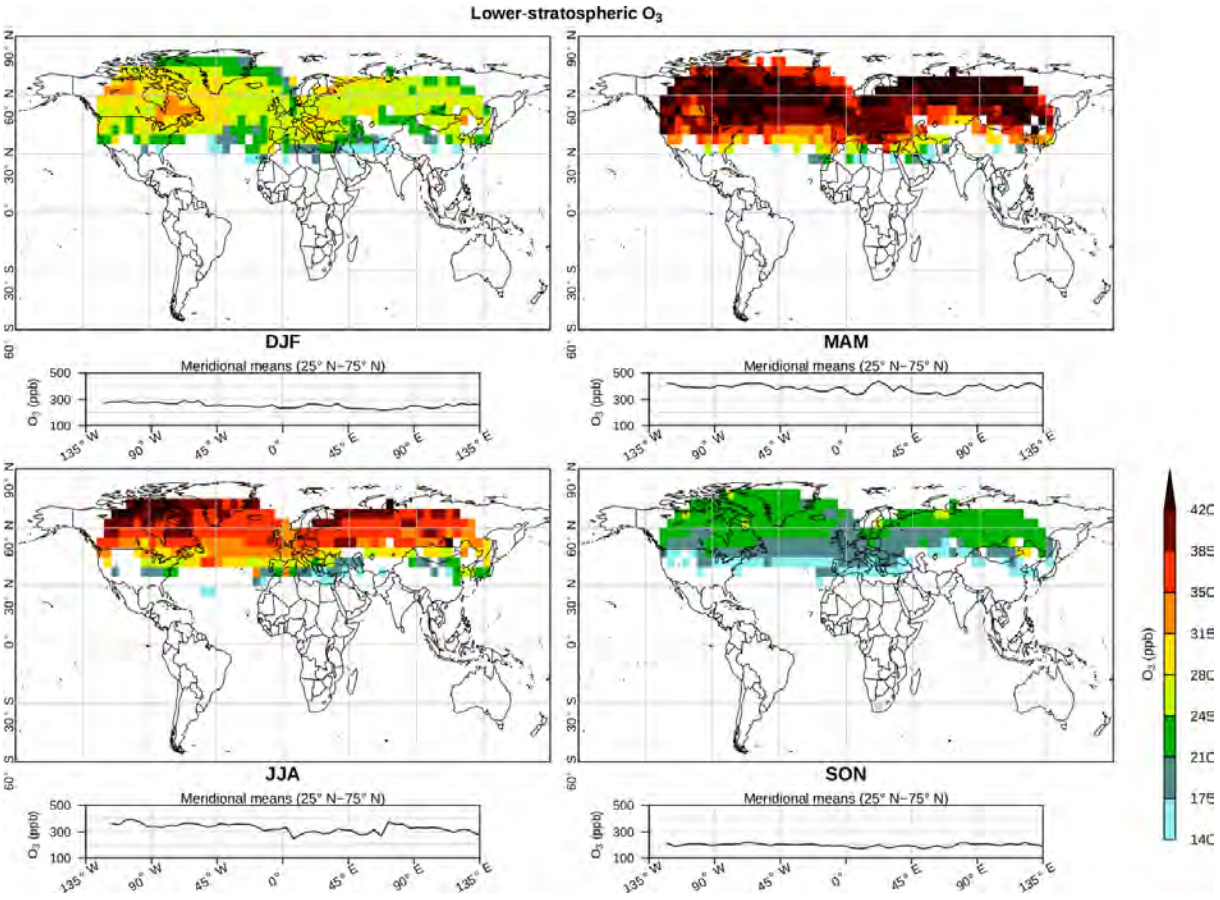

FIGURE 3.4 – Horizontal distributions of O_3 volume mixing ratios in the LS averaged from December 1994 to November 2013, in every season. Each 2-D distribution is projected onto the zonal axis below, with a meridional average of the northern extratropical zonal band (from 25 to 75° N). The 2-D (1-D) distributions have a 5° × 5° (5°) resolution. The x axes are the same in the maps and in the projections below. As explained in Sect. 3.2.3.2.a, there are no data in the subtropical stratosphere.

In Fig. 3.2, the horizontal distributions of CO mixing ratios reveal an overall spring maximum at northern midlatitudes, extending into summer over eastern Asia and the Bering Sea. There are also systematic maxima in the sampled tropical regions (i.e. Brazilian coast, central and southern Africa, southeast Asia), depending on their respective dry seasons. These features characterize the combination of the two most important sources, namely the anthropogenic emissions and the boreal/tropical biomass burning. At northern midlatitudes, in contrast to near-surface observations (e.g. Zbinden et al., 2013), the averaged CO mixing ratio is hi-

gher during spring in the UT. During winter, the weaker convection and the longer lifetime of CO allow the accumulation of this trace gas in the lower troposphere despite the stronger wintertime frequency of warm conveyor belts (e.g. Madonna et al., 2014), thus leading to a climatological maximum spread from late winter until early spring (e.g. in western Europe : Petetin et al., 2016). As the convection activity increases, the CO confined to the lower troposphere starts being uplifted to the UT. During summer, CO is less abundant in the lower layers, and photochemical activity reaches its maximum, acting as a major sink for CO by OH attack (e.g. Lelieveld et al., 2016). In the tropics, the local maxima occur during SON over the Brazilian coast, during the whole year over tropical Africa, and during JJA–SON over the Bay of Bengal–Southeast Asia. The maxima over tropical Africa are shifted northward during MAM and southward during SON. All these local maxima observed in the UT are not necessarily correlated with the dry seasons when biomass burning emissions are enhanced because surface emissions are uplifted more efficiently during the wet seasons within deep convection (Liu et al., 2010). Further details on the distribution of CO and O_3 near these locations, as seen by IAGOS, may be found in Sauvage et al. (2005, 2007a,c) and Yamasoe et al. (2015). Globally, the highest values are recorded over eastern Asia (up to 170 ppb), the Bering Sea (165 ppb), North America (150 ppb), subtropical Africa (145 ppb) and the Brazilian coast (145 ppb).

The horizontal distributions of the O_3/CO ratio in Fig. 3.15 are anticorrelated with most CO maxima in Fig. 3.2. In the tropics, low values between 0.4 and 0.5 are observed during the whole year over equatorial Africa and during JJA–SON over the Bay of Bengal–Southeast Asia. In the northern midlatitudes, the low ratios correlated with high CO values are found during the whole year over eastern Asia and during summer over the northernmost Pacific area, over the west coast of Canada, and, in the same country, over Nunavut and the northern Labrador peninsula. These CO maxima are characterized by a higher anticorrelation between O_3 and CO, showing a stronger impact of lower-tropospheric air masses.

Further vertical information is made available with the intercomparison between the IAGOS data set and several satellite-based instruments, which have different vertical sensitivity profiles. Laat et al. (2010) present the horizontal distribution of yearly averaged CO column from SCIAMACHY during 2004–2005 (see their Fig. 7, top left panel), with an almost vertically uniform

sensitivity. The maxima observed by IAGOS over central Africa and over Southeast Asia, the latter during summer, are well represented. Both reach more than 2.75×10^{18} molecules cm^{-2}. By contrast, the fall maximum over the Brazilian coast observed by IAGOS is not visible in the SCIAMACHY columns. All those three (sub)tropical maxima seen by IAGOS are visible in the seasonal climatologies of MOPITT total columns from 2001 to 2012 (Osman et al., 2016) and Aura Microwave Limb Sounder (Aura MLS) mixing ratios at 215 hPa (Huang et al., 2016). In the northern extratropics, the main difference to the MLS climatology by Huang et al. (2016) lies in the springtime and summertime maxima over eastern Siberia and Manchuria observed by IAGOS only. One possible reason is that the altitude level at 215 hPa in the extratropics is generally included in the LS according to our tropopause definition, despite the associated 5 km vertical resolution of MLS in the UTLS, which allows upper-tropospheric CO to impact the measurements at 215 hPa.

Seasonal maxima highlighted in these decadal climatologies are consistent with extreme CO events already recorded in the UT over eastern Asia (Nédélec et al., 2005), the northern Pacific Ocean (Clark et al., 2015), and downwind of Alaskan forest fires (Elguindi et al., 2010) and in the LS downwind of Alaska and Yukon right to the eastern coast of the Atlantic Ocean (Cammas et al., 2009). All of them originated from intense biomass burning.

In the northern extratropical UT, the common characteristic of the four seasons lies in the eastward increase in a climatological CO mixing ratio from 60 to 135° E. The difference in CO mixing ratios reaches $\simeq 20$ ppb during fall and winter and $\simeq 40$ ppb during spring and summer. There is also a low decrease from 120° W to 60° E, $\simeq 20$ ppb in spring and within 10 ppb during the rest of the year. It is likely the resulting combination of stronger emissions from both anthropogenic and biomass burning over the Asian continent (e.g. Jiang et al., 2017) and an efficient vertical transport over the area (Madonna et al., 2014 ; Huang et al., 2016).

The 20-year seasonal distribution of O_3 in the UT is shown in Fig. 3.3. The longitudinal variability is more detailed in the projections below the 2-D distributions, where the $5° \times 5°$ seasonal means are meridionally averaged from 25 to 75° N. At northern midlatitudes, ozone clearly exhibits a minimum during winter (47 ppb on average in the 25–65° N zonal band) and a maximum during summer (79 ppb), characterizing the seasonal peak of photochemical activity.

The highest values exceed 90 ppb over Siberia and northeastern China, while minima below 30 ppb are located on both sides of the equatorial Pacific Ocean, at least during the wet seasons (i.e. from December until February on the western South American coast and from December to March on the Maritime Continent). In the Northern Hemisphere, throughout the year, the O_3 mixing ratio is higher on the eastern half of the extratropical zonal band : the annual mean in the Asian continent (30–140° E) is 11 % higher than in the western part (125° W–15° E). The collocated maxima in the O_3/CO ratio (Fig. 3.15) indicate a higher occurrence of correlated O_3-rich and low-CO air masses, suggesting a stronger influence from the lower stratosphere.

In the Southern Hemisphere, the SON maximum in O_3 over the Brazilian coast mostly reflects the influence of lightning in South America (Bremer et al., 2004 ; Sauvage et al., 2007b ; Yamasoe et al., 2015). The minima observed at both sides of the equatorial Pacific Ocean during the respective wet seasons can highlight the strong convection of low-ozone air masses from the tropical marine boundary layer, typically ranging from 10 to 30 ppb (e.g. Thompson et al., 2003).

The satellite-based instruments SCIAMACHY and the Ozone Monitoring Instrument–Microwave Limb Sounder (OMI–MLS) provided climatologies of the tropospheric O_3 column, averaged respectively from 2003 to 2011 and from October 2004 to December 2010. They both showed a springtime maximum and a geographical maximum over the Atlantic Ocean between 30 and 45° N, which is due to stratosphere–troposphere exchange events and surface transport of pollution from the eastern USA during spring and summer (Fig. 1 in Ebojie et al., 2016 ; Fig. 5a–c in Ziemke et al., 2011). The discrepancies with the IAGOS climatologies can be due to uncertainties involving the stratospheric signal, i.e. the ozone stratospheric column, and/or the height of the tropopause (Ebojie et al., 2014). The summertime climatology of the O_3 mixing ratio at 464 hPa provided by the Tropospheric Emission Spectrometer (TES) from 2005 to 2010 in Verstraeten et al. (2013, Fig. 1) shows similar features to the IAGOS climatology. The O_3 mixing ratios are higher above the Asian continent than west of 15° E, and there is a local maximum above Manchuria (northeastern China). In the tropics, the maximum over equatorial Africa and the minimum above and east of the Maritime Continent are also seen with TES. At least in the extratropics, the altitude range observed with TES corresponds to 100–150 hPa below the lower

limit of our definition of the UT. Thus, in summer, the properties we observe in the UT may extend downward, representing a wider upper part of the free troposphere.

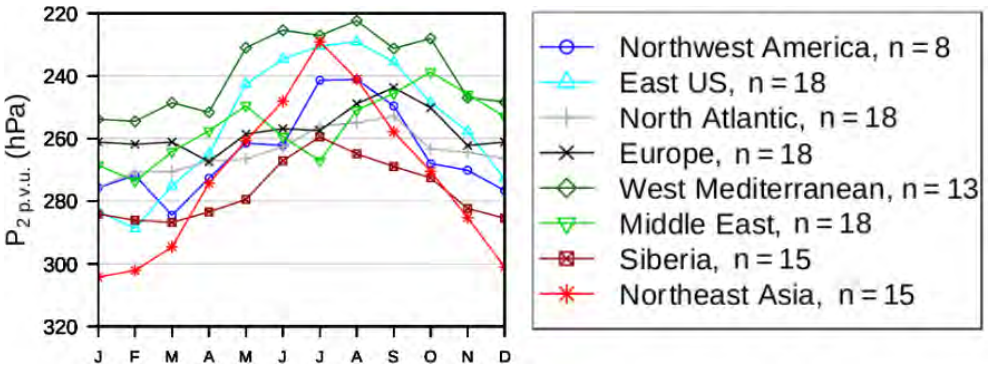

FIGURE 3.5 – Mean seasonal cycles of $P_{2\,\mathrm{pvu}}$ (hPa) in each region. The average has been calculated by selecting the same years as for the O_3 mixing ratio; this amount is indicated in the legend as the number n.

In the tropics, Livesey et al. (2013) used Aura MLS observations at 215 hPa since 2004 until 2011. They highlighted CO maxima over India and southeast Asia during July–August, northern equatorial Africa in February–April, southern equatorial Africa in September–November, and equatorial Brazil in October–November. According to their study and references therein, the two maxima over Asian regions are linked to anthropogenic emissions uplifted to the tropical UT by strong convection (Jiang et al., 2007), whereas the other maxima originate from biomass burning. Most of these maxima are consistent between the MLS and IAGOS data sets. One exception may be northern India (25–30° N cells) where IAGOS does not clearly highlight a summertime maximum. However, available IAGOS data in this region and season are too scarce to draw a strong conclusion, likely because IAGOS aircraft often fly below the UT lower boundary ($P_{2\,\mathrm{pvu}} + 75$ hPa) in the 25–30° N zonal band that becomes subtropical in summer, with a tropopause typically above the 150 hPa altitude level. O_3 maxima are also shown by MLS above subtropical Brazil and southern subtropical Africa during September–November. Last, the climatological means they derived reached their geographical minima all along the equatorial Pacific Ocean (15° S–15° N), which is consistent with the overall minima observed by IAGOS at both sides of the equatorial Pacific Ocean.

The results shown in Fig. 3.15 motivated our choice in several regions of interest presented

in Sect. 3.2.3.2.b. Lower values characterize northwest America and northeast Asia, whereas higher values are found over the whole Mediterranean basin and especially over the Middle East.

The horizontal distribution of the O_3 mixing ratios in the LS is presented in Fig. 3.4. It contrasts with the upper-tropospheric distribution, thus confirming the present definition of tropopause as a realistic transition layer between the troposphere and the stratosphere. The lower-stratospheric climatology is characterized by a strong maximum during spring (approximately 33 % more than the annual concentrations). It originates from the January–February maximum of the downward O_3 flux at $\theta = 380$ K, both driven by the Brewer–Dobson circulation and by the stratospheric photochemistry which activates at the end of winter. This feature is followed by approximately 100 days of transport until reaching the tropopause (Olsen et al., 2004). In the low latitudes of the northern extratropics, the distribution shows a poleward gradient, consistent with the adiabatic transport between the tropical UT and the extratropical lowermost stratosphere. For all seasons but autumn, the highest values are observed over Canada–Greenland and northern Siberia. During spring, these results are coherent with the climatology of the downward O_3 flux shown in Olsen et al. (2013a, Fig. 5), where the O_3 mixing ratios derived from MLS observations in the stratosphere ($\theta = 380$ K) are combined with the MERRA reanalysis meteorological fields.

3.2.4.2 Regional seasonal cycles

In order to further assess the regional variability in O_3 and CO mixing ratios, we analysed the time series of the eight regions displayed in Fig. 3.1 and defined in Table 3.1. We first compare the mean seasonal cycles, before characterizing and analysing the anomalies, and then derive the trends. In order to make a first estimate of the interregional variability in the two trace gases, the mean seasonal cycles are displayed in Fig. 3.6. Similarly, we show the seasonal cycles of the O_3-to-CO ratio in order to provide a synthesis between the two data sets. First of all, as a support for our analysis, we present the seasonal cycles for the mean pressure at the 2 pvu altitude in Fig. 3.5.

All regions exhibit a higher tropopause in summer. The northernmost region (Siberia) is

characterized by the lowest tropopause altitude, whereas the higher tropopause altitudes occur in one of the southernmost regions (the Western Mediterranean basin).

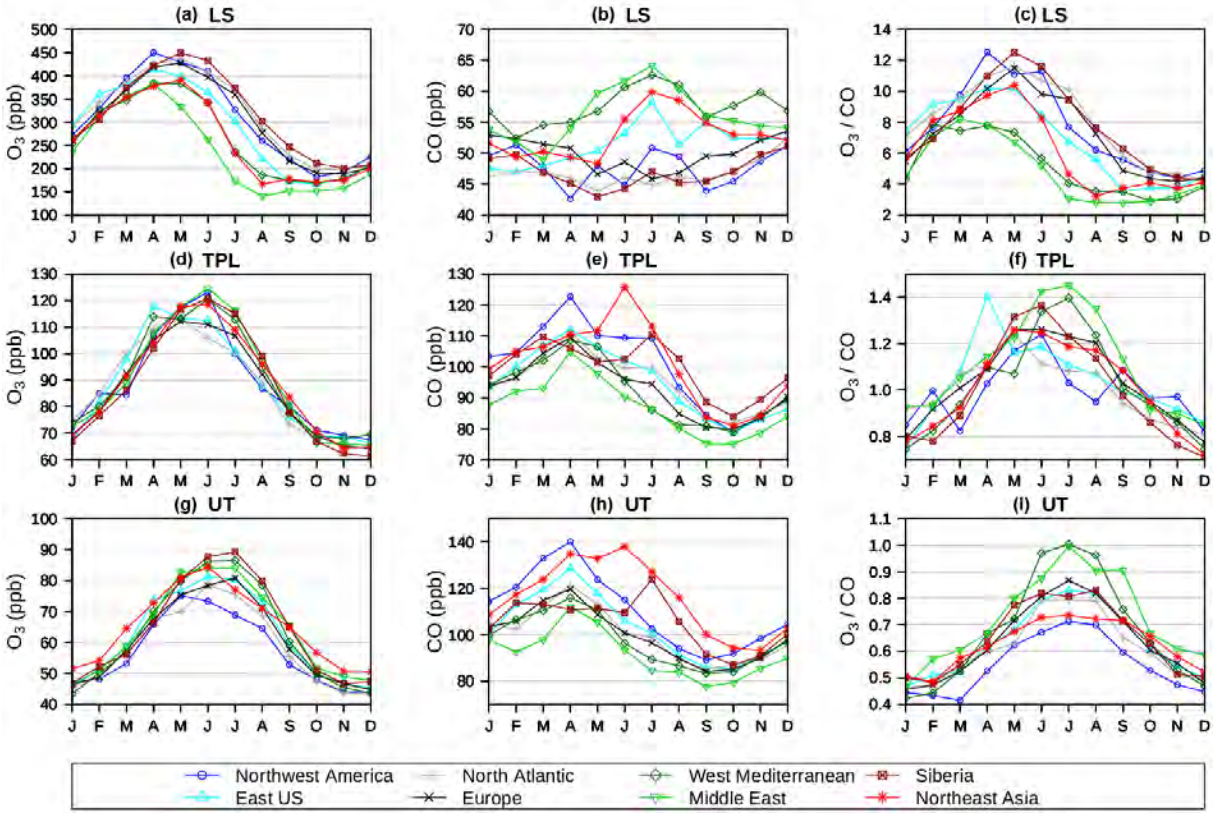

FIGURE 3.6 – Mean seasonal cycles of O_3, CO, and O_3/CO (from left to right) in the upper troposphere, tropopause layer, and lower stratosphere (from bottom to top).

Complementary information is shown in Figs. 3.7, 3.8, and 3.9, representing the seasonal cycles of O_3, CO, and O_3/CO respectively for the monthly 5th percentile (P5), mean value and 95th percentile (P95). The interannual variability (IAV) is illustrated by the error bars and defined as an interannual standard deviation of the monthly mean value. We first present the main characteristics in each of these three figures and their corresponding columns in Fig. 3.6, before analysing and discussing the regional behaviours.

In Fig. 3.6, the mean O_3 mixing ratio (panels a, d, g) shows a similar seasonal cycle for all regions. On average, the upper-tropospheric O_3 mixing ratio ranges from 46 ± 4 ppb in December–January up to 81 ± 7 ppb in June–July, while the lower-stratospheric O_3 mixing ratio

ranges from 180 ± 20 ppb in October–November up to 410 ± 43 ppb in April–May ; this is given as mean $\pm$ IAV. The IAV indicated here (not shown in Fig. 3.6) is averaged over the regions. The seasonal maximum generally occurs in June–July in the UT, May–June in the TPL, and April–May in the LS. This feature highlights a seasonal cycle in the TPL halfway between upper-tropospheric and lower-stratospheric cycles and confirms again the tropopause definition used here as a realistic transition between the troposphere and the stratosphere. The seasonal cycles of the mean CO mixing ratio (central column) show a broader range of variability between the regions. The five western regions (northwest America, the eastern United States, the North Atlantic, Europe, and the Western Mediterranean basin) exhibit a spring maximum and a late summer–fall minimum in the UT and in the TPL. Asian regions (Siberia, northeast Asia) present a different behaviour in the UT with a broad spring–summer maximum. Northwest America is noticeable for the highest mixing ratios recorded from November to April. Siberia shows a significant maximum in July. The relative seasonal amplitude – here defined as the $\frac{\max - \min}{\text{mean}}$ ratio – ranges from 33 % in the Western Mediterranean basin up to 46 % in northwest America. In comparison, the seasonal variations in CO in the LS are substantially lower in most regions. In this layer, the relative seasonal amplitude reaches its maximum at 27 % in the Middle East, followed by substantially lower amplitudes at 22 % in northeast Asia and the eastern United States and within the 16–18 % range in the other regions. The O_3/CO mean value (Fig. 6c, f, i) ranges between 0.4 and 1.0 in the UT with a clear maximum in summer for all the regions. It ranges between 0.7 and 1.5 in the TPL and shows discrepancies amongst the regions, mostly due to the interregional variability in the CO seasonal cycle. In the Western Mediterranean basin and the Middle East, the maxima occur during June–July, similarly to the upper-tropospheric cycles. In northwest America, Europe, Siberia, and northeast Asia, the maxima are shifted in May–June. In the North Atlantic Ocean and in the eastern USA, the maxima are steeper and occur during May and April respectively. This O_3/CO ratio varies from 3 up to 13 in the LS, with early maxima from February until May in the eastern USA, the Western Mediterranean basin, and the Middle East, whereas the maxima generally occur from April until June in the other regions. These differences in the LS arise from the higher summertime stratospheric CO mean values in the eastern USA, the Western Mediterranean basin, and the Middle East and

lower summertime stratospheric ozone mean values in the last two regions. The different ranges of the ratio between the three layers also confirm that our so-called tropopause layer is clearly a transition zone between the UT and the LS.

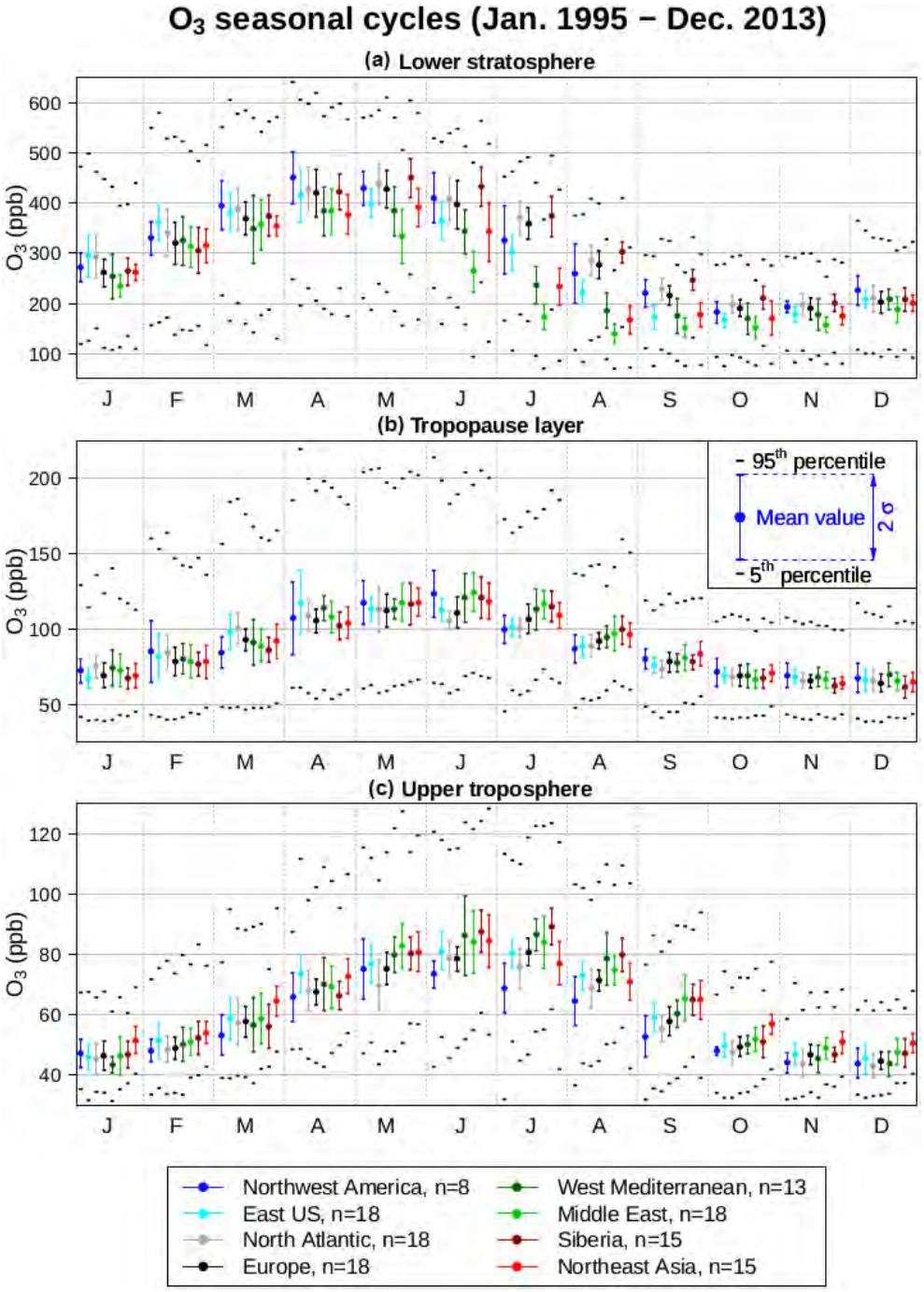

FIGURE 3.7 – Seasonal cycles of O_3 for the monthly mean value (coloured points) and the 5th and 95th percentiles (lower and upper black ticks respectively). The interannual variability (coloured error bars) corresponds to the interannual standard deviation of the monthly mean value σ. From bottom to top, the graphs represent the cycles in the upper troposphere, tropopause layer, and lower stratosphere. The amount of years taken into account in the calculation of the upper-tropospheric O_3 cycles is indicated in the bottom legend as the number n.

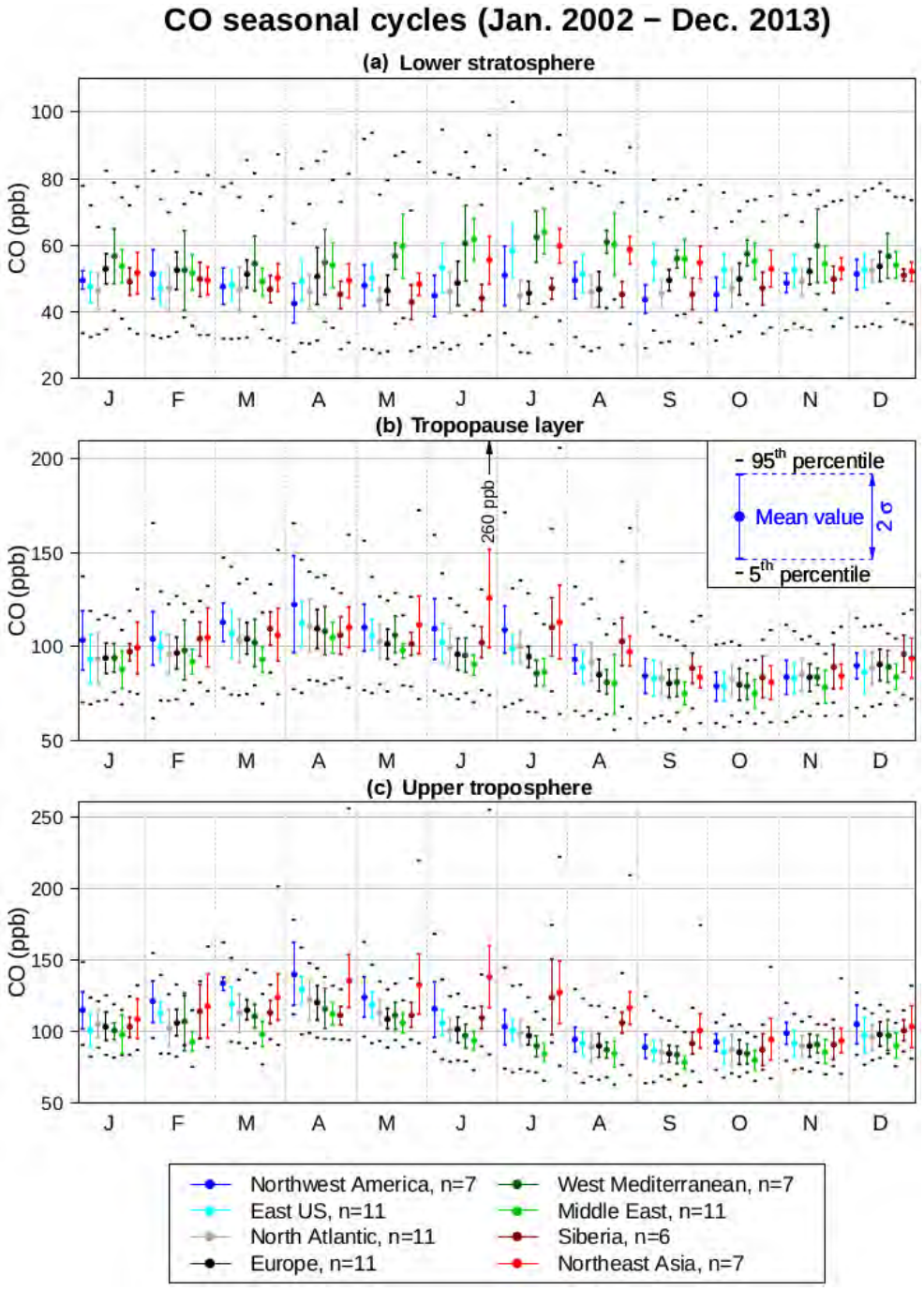

FIGURE 3.8 – Seasonal cycles of CO for the monthly mean value (coloured points) and the 5th and 95th percentiles (lower and upper black ticks respectively). The interannual variability (coloured error bars) corresponds to the interannual standard deviation of the monthly mean value σ. From bottom to top, the graphs represent the cycles in the upper troposphere, tropopause layer, and lower stratosphere. The amount of years taken into account in the calculation of the upper-tropospheric CO cycles is indicated in the bottom legend as the number n.

The O_3 summertime maxima observed above most regions in the UT are driven by strong photochemical activity, consistent with the O_3/CO seasonal cycles (Fig. 6i). As shown in Fig. 3.7c, these O_3 maxima are significant for the whole monthly distribution. Stratmann et al. (2016) used the IAGOS-CARIBIC data set to compute a climatology for nitrogen oxides and reactive nitrogen species (NO_y) from 2005 until 2013, with the same definition for the UT. The regions they defined as Europe and North Atlantic are the most sampled ones in the CARIBIC data set, which allows us to compare the seasonal cycles they derived in these regions with ours. Their study is based on larger regions than the ones we defined. Still, they derived upper-tropospheric NO and NO_y maxima well correlated with the O_3 maxima from our study. It is consistent with the leading role of photochemistry in the summertime O_3 maximum, at least in these two regions. Furthermore, Gressent et al. (2014) highlighted the influence of springtime and summertime lightning activity, warm conveyor belts, and convection over North America on the O_3 enhancement in the UT over North Atlantic and Europe from 2001 to 2005.

Beside these general features, the following subsections highlight significantly different seasonal characteristics.

3.2.4.2.a Northeast Asia, northwest America, and Siberia

The CO seasonal cycle in the UT over northeast Asia is different from the others (Fig. 3.8). Among all the regions, northeast Asia shows the highest mixing ratio during May–September. Its CO maximum ranges up to 140 ppb and lasts from April to June, in contrast to the April climatological mean from most regions of around 120 ppb. It is characterized by the seasonal maximum in the 95th percentile during the same months. The high values in April are likely due to a strong wintertime CO accumulation in the lower troposphere (Zbinden et al., 2013), strong springtime agricultural fire emissions (Tereszchuk et al., 2013), and boreal biomass burning emissions (Andela et al., 2013). The high values in June can be associated with anthropogenic and biomass burning emissions coupled with geographically more frequent warm conveyor belts (e.g. Madonna et al., 2014 ; Nédélec et al., 2005) and summertime Asian convection (Huang et al., 2016). A peak is found in June in the TPL, too, and in the LS to a lesser extent. High summertime CO mixing ratios are also observed over eastern Asia by MLS observations at

215 hPa (Huang et al., 2016), slightly above the TPL.

Mean upper-tropospheric CO in Siberia shows a levelling off from February until June and peaks in July, like the 95th percentile. This last feature is consistent with the Global Fire Emissions Database (GFED3 : van der Werf et al., 2010) and the Global Fire Assimilation System (GFASv1.0 : Kaiser et al., 2012) inventories for CO emissions from Asian boreal forest fires (Andela et al., 2013). Since the peak is noticeable in the TPL too, it suggests a non-negligible impact of pyroconvection (Tereszchuk et al., 2013).

In contrast to the other regions, the upper-tropospheric O_3 seasonal cycle in northwest America does not exhibit a summertime maximum (Fig. 3.7). By contrast, the seasonal pattern shared with the other regions breaks in June and July, with mean values approximately 10 ppb lower on average. Northeast Asia is also affected by an early decrease in July. These two Pacific-coast regions show an early decrease in the seasonal cycles of the 5th percentile too, down to very low values in July : 32 and 42 ppb. Meanwhile, the 5th percentile averaged among the other regions reaches 53 ppb. This is consistent with the study of Zbinden et al. (2013), which highlights that the free troposphere above Los Angeles (118.17° W, 34.00° N) and the Japanese airports visited (Osaka, Nagoya, Tokyo ; approximately 35° N, 138° E) is influenced by a seasonal change in wind directions. During summer, the Asian monsoon and the North American monsoon contribute to O_3-poor air masses from the subtropical Pacific Ocean. Lidar measurements over TMF during summer in 2013–2014 also showed the influence of these air masses, notably between 9 and 12 km a.s.l. (Granados-Muñoz et al., 2017). It is worth noting that despite the common characteristics with TMF, the northwest America region is located above 40° N. Thus, in contrast to TMF, northwest America may not be impacted by the rich-NO_x air masses originating from Central America (Cooper et al., 2009, Fig. 7), where a strong summertime lightning activity and the North American monsoon anticyclone allow the build-up of a recurrent maximum in O_3 in the UT (e.g. Cooper et al., 2007). Cooper et al. (2007, 2009) also showed the impact of midlatitudinal Eurasian emissions on free-tropospheric O_3 above several American sites, potentially representative of the northern part of the northwest America region. This could explain the fact that the summertime 95th percentile in O_3 (Fig. 3.7) is similar to the other regions, despite the absence of nearby sources upwind and the more frequent clean tropical air masses.

It is consistent with the strong 95th percentile for CO in northwest America (Fig. 3.8), correlated with the one from northeast Asia, suggesting that these two regions have common upwind strong emissions. It is weaker in northwest America than in northeast Asia, highlighting the decrease in CO mixing ratio during the long-range transport, probably due to dilution and photochemistry. In Fig. 3.9, the springtime and summertime O_3/CO ratios in the UT exhibit lower values (0.6–0.7) in these two Pacific-coast regions compared to the other locations (at least 0.1 higher). These lower values are mainly characterized by a lower 5th percentile (0.4), consistent with a higher frequency of high-CO and O_3-poor air masses. However, in contrast to ozone, the seasonal cycles of the O_3/CO ratio do have a summer maximum. The interruption observed in the O_3 seasonal cycles thus remains characterized by the summer maximum in photochemical activity, despite the fast change in the monthly air composition.

Interestingly, in the UT, northwest America shows one of the lowest mean springtime O_3 mixing ratios too, linked to the upper values (see the low P95 during March–April in Fig. 3.7), whereas its mean springtime CO is the highest (Fig. 3.8). This last feature is characterized by a distribution shifted toward the upper values, compared to the other regions, as for the O_3/CO ratio. The lower P95 in O_3 associated with the stronger P5 in CO during February–April likely indicates that northwest America is less frequently impacted by O_3-rich air masses and less frequently impacted by poor-CO air masses. Lower-stratospheric O_3 also exhibits the strongest P5 in northwest America, amongst all the regions. Since this feature only occurs during March–April, it is unlikely driven only by the aircraft flight level, relative to the tropopause. Furthermore, the $P_{2\,\mathrm{pvu}}$ averages shown in Fig. 3.5 are not at lower altitudes during April. Consequently, the stronger P5 in northwest America suggests less frequent tropospheric air masses in the LS during March–April. All these features indicate a less efficient springtime stratosphere–troposphere exchange in northwest America.

3.2.4.2.b The Western Mediterranean basin and the Middle East

As expected in Fig. 3.7 (Fig. 3.8), the mean O_3 (CO) concentrations in the LS are lower (higher) in the Western Mediterranean basin, the Middle East, and northeast Asia, which are the southernmost regions of this study. Indeed, as the dynamical tropopause is generally higher

there (Fig. 3.5), although the flights are classified as LS, they are likely to sample air masses closer to the tropopause : the substantial difference in O_3 mixing ratios is thus explained by its strong vertical gradient in the stratosphere. During July–August, three categories of regions can be established depending on the width of the monthly distribution of the O_3/CO ratio. Referring to Fig. 3.9, the northernmost regions (northwest America, the North Atlantic, Europe, Siberia) exhibit a higher O_3/CO ratio for all three metrics (mean value and 5th and 95th percentiles). By contrast, the southernmost regions (the Western Mediterranean basin, the Middle East, and northeast Asia) show a lower ratio, for all three metrics again. The remaining region (the eastern United States) shows a strong intra-monthly variability with a low 5th percentile, an intermediate mean value, and a high 95th percentile. These categories thus correspond respectively to regions mostly impacted by extratropical air masses, to regions strongly impacted by subtropical air masses, and to the region influenced by both extratropical and subtropical air masses. In June, northeast Asia belongs to this intermediate category with its low 5th and high 95th percentiles before reaching the subtropically influenced regions in July.

In summer, CO mixing ratios are similar over the Western Mediterranean basin and the Middle East, but Middle East O_3 is significantly lower. This feature is consistent with the mixing ratios derived from OMI–MLS observations at 150 hPa presented in Park et al. (2007) and at 100 hPa in Park et al. (2009). In southern Asia, polluted surface air masses are uplifted by deep convection during the Asian monsoon, up to the tropical UT. The western part of the anticyclonic circulation then transports O_3-poor air masses northward and horizontally (Barret et al., 2016). This may impact the LS in the Middle East (Park et al., 2007), consistent with CH_4 measurements from IASI and AIRS, coupled with modelling using the CNRM-AOCCM, LMDz-OR-INCA chemistry-climate models and the MOCAGE chemistry-transport model (Ricaud et al., 2014). The summertime lower-stratospheric CO mixing ratio is comparable between the Western Mediterranean basin, the Middle East, and northeast Asia. The last one is impacted by frequent warm conveyor belts coupled with strong fire activity (Madonna et al., 2014 ; Jiang et al., 2017).

In the UT, there is more O_3 and less CO in the Western Mediterranean basin and the Middle East. Figure 3.9 better illustrates the distinction of these two regions from the others, with a

high O_3/CO ratio. Its mean value reaches 0.95 in July in the two regions in the UT and is both characterized by higher 5th and 95th percentiles. Note that O_3/CO is also higher in the TPL ($\simeq 1.5$). All these features show the impact of the stronger summertime subsidence at these latitudes on the whole monthly distribution in the UT. In the Middle East particularly, Etesian winds interact with the Asian Monsoon Anticyclone (AMA), enhancing the subsidence of high-level air masses (e.g. Tyrlis et al., 2013), thus allowing a recurrent summertime O_3 pool down to the mid-troposphere (Zanis et al., 2014).

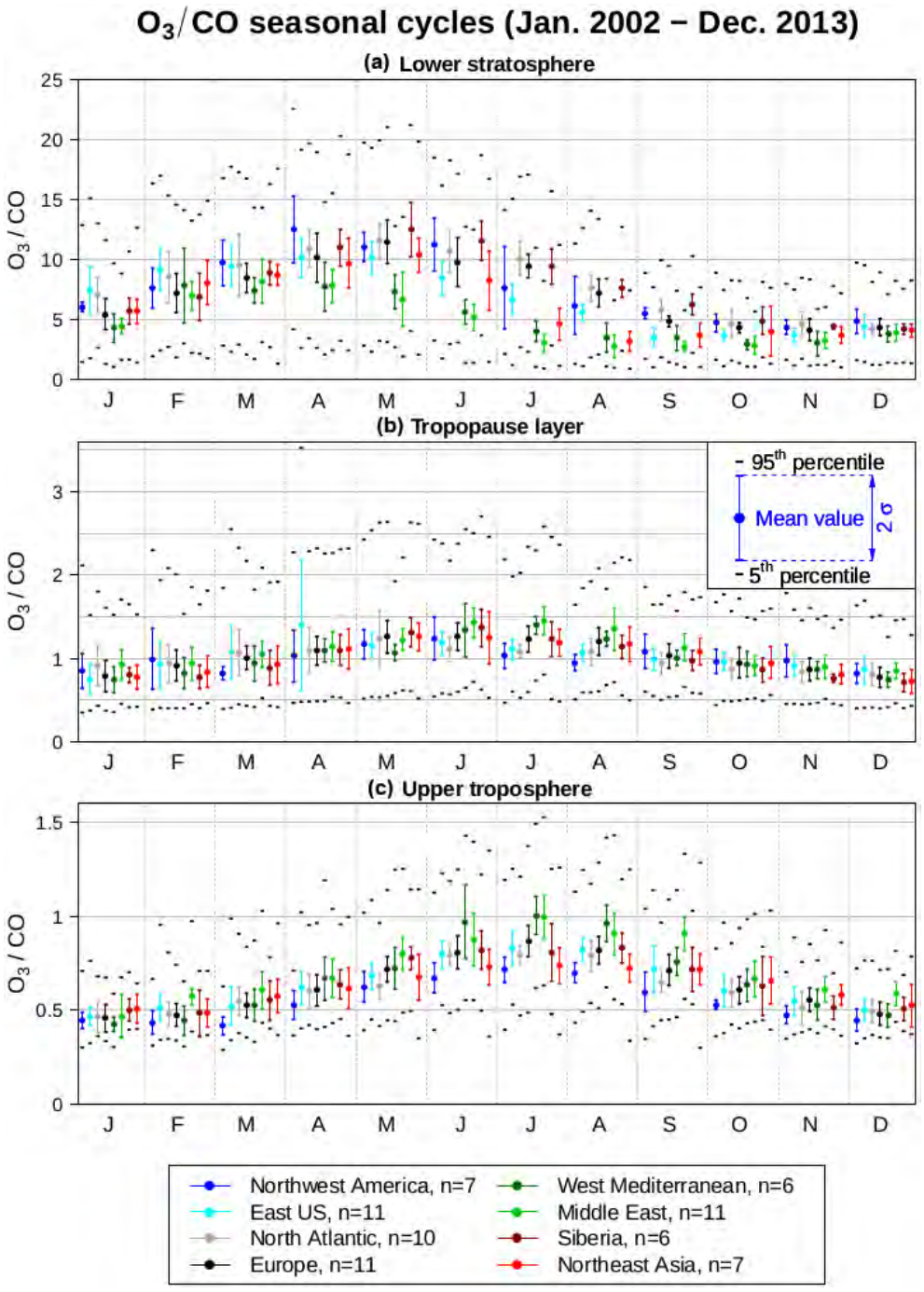

FIGURE 3.9 – Seasonal cycles of the O_3/CO ratio for the monthly mean value (coloured points) and the 5th and 95th percentiles (lower and upper black ticks respectively). The interannual variability (coloured error bars) corresponds to the interannual standard deviation of the monthly mean value σ. From bottom to top, the graphs represent the cycles in the upper troposphere, tropopause layer, and lower stratosphere. The amount of years taken into account in the calculation of the upper-tropospheric O_3/CO cycles is indicated in the bottom legend as the number n.

3.2.4.3 Trends : comparison and characterization

In this section, annual and seasonal trends of O_3 and CO are investigated in the different regions (see Sect. 3.2.3.2.b for details on the calculations of trends), from August 1994 until December 2013 for O_3 and from December 2001 until December 2013 for CO. For a more complete description of the data set, the corresponding time series for both species are given for the three layers in Figs. 3.16–3.21.

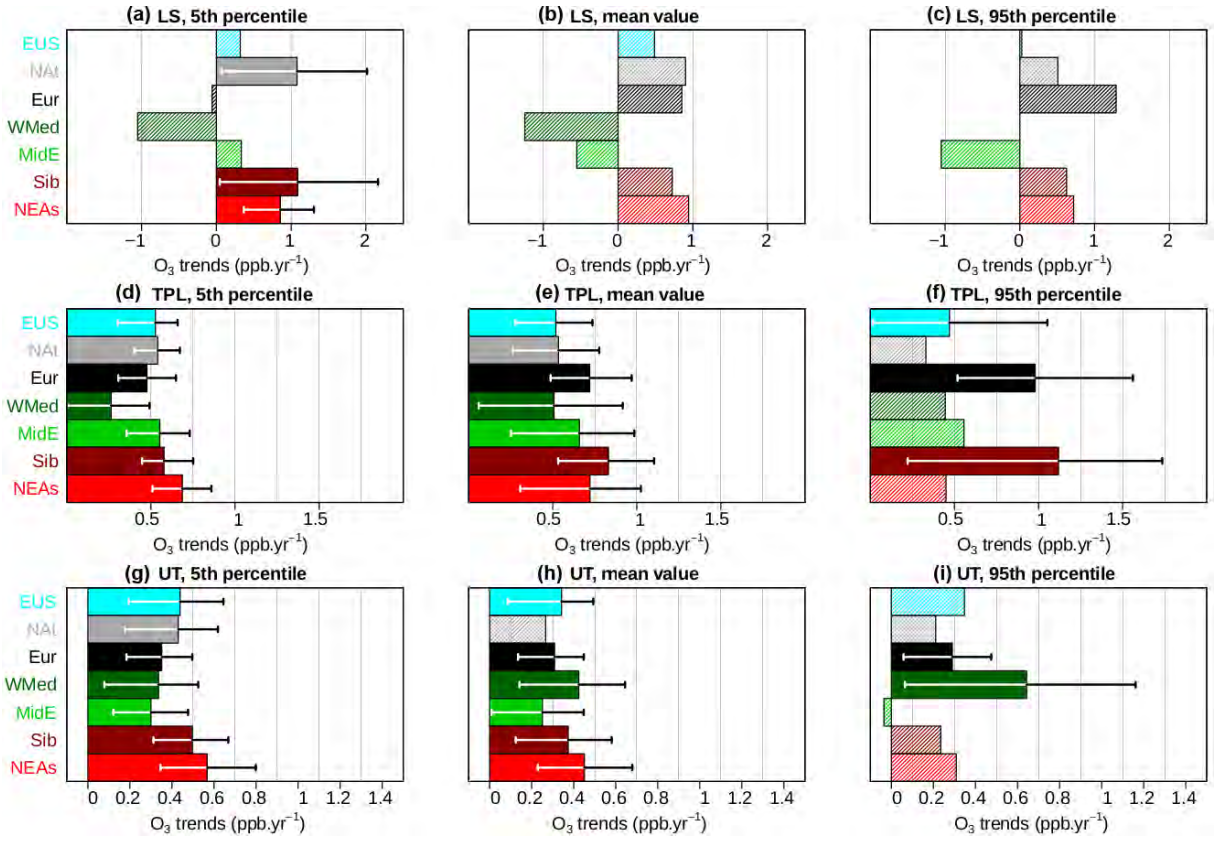

FIGURE 3.10 – O_3 trends (ppb yr^{-1}) in the UT, TPL, and LS (from bottom to top) for the monthly 5th percentile **(a, d, g)**, mean value **(b, e, h)**, and 95th percentile **(c, f, i)**. For each significant trend, the error bars represent the 95 % confidence interval. The insignificant trends are represented by hatched areas. The coloured labels correspond to the regions defined in Fig. 3.1.

As shown in these figures, no monthly data are available during most of 2010, due to an interruption of measurements. Most regions have a good sampling efficiency, with about 70–97 % of available data (see Table 3.1). Specifically, the lower sampling frequency in northwest

America (top-left panel) allows relatively few available monthly data. For O_3, the sampling focuses on the period 2003–2009. Since less than 60 % of monthly data are available, and since the available months are especially representative of the second half of the monitoring period, we cannot take it into account in the study of the 20-year trends. After 2009, the sampling is efficient only during winter, such that we can only compute the trend of wintertime CO in this region. The sampling is also too low for CO in the Western Mediterranean basin in the LS (55 %). In Siberia, northeast Asia, and the Western Mediterranean basin (excluding the LS for this region), the sampling is moderate for CO (between 60 and 70 %) but data are available both at the beginning and at the end of the period, which makes trends calculations still relevant.

For additional information, the monthly relative anomalies we used for the trends calculations are shown in Figs. 3.22–3.25.

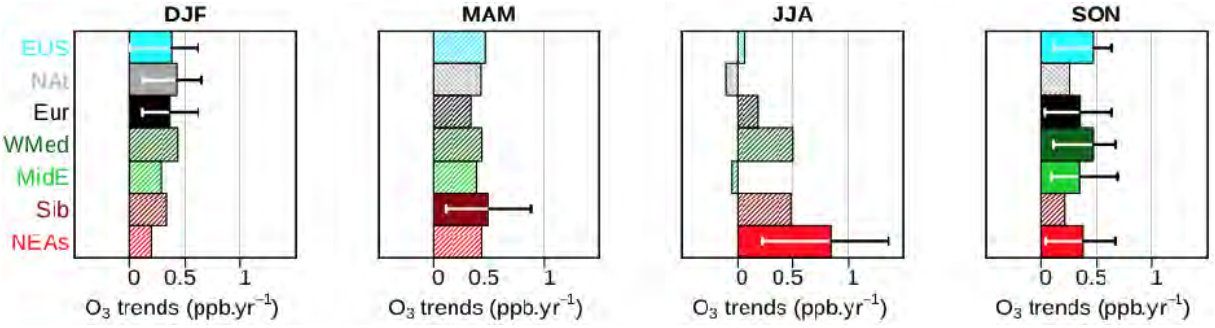

FIGURE 3.11 – O_3 trends (ppb yr^{-1}) in the UT, in each season. For each significant trend, the error bars represent the 95 % confidence interval. The insignificant trends are represented by hatched areas. The coloured labels correspond to the regions defined in Fig. 3.1.

In the UT, the anomalies have several common features : a negative anomaly until 1997, followed by a levelling off during 2000–2009 and then by a positive anomaly since 2011. The first period (1994–1997) has already been associated with the multi-year ozone recovery since the eruption of Mt Pinatubo in 1991 : this event was an important source of particulate matter in the lower stratosphere at a global scale, contributing to the ozone depletion in the UT, TPL, and LS (e.g. Tang et al., 2013). The positive anomaly in 1998 has been referenced as a consequence of the extreme El Niño event in 1997, as explained in Thouret et al. (2006) and Koumoutsaris et al. (2008).

The LS does not show such a positive anomaly at the end of the period nor the same inter-annual variability. We can note the positive anomalies in 2006 in northwest America, Europe, and Siberia. It seems consistent with the downward 380 K ozone flux anomalies shown in Olsen et al. (2013a, Fig. 5).

3.2.4.3.a Trends in O_3

O_3 trends are summarized in Figs. 3.10 and 3.11. Figure 3.10 shows the trends of monthly 5th percentiles, mean values, and 95th percentiles for O_3, in the left, central, and right panels respectively. Figure 3.11 shows the trends of the O_3 mean value in the UT, with respect to the season. In parallel, the absolute trends are reported in Tables 3.2 and 3.3 with their corresponding confidence intervals, in Appendix 3.2.6.4. Note that all confidence intervals in this paper are given at the 95 % level. For a better precision, we use the values reported in this table to comment on the following figures. The relative trends (in % yr^{-1}) are also reported in Tables 3.4 and 3.5 in order to facilitate the comparison with other data sets. For clarity, only the significant trends at the 95 % confidence level are reported.

At the annual scale, mean upper-tropospheric O_3 significantly increases in the seven regions except the North Atlantic, with trend estimates ranging from +0.25 up to +0.45 ppb yr^{-1}. The strongest and most significant trend is found in northeast Asia, with +0.45 [0.23 ; 0.68] ppb yr^{-1}. The least significant trend concerns the Middle East (+0.25 [0.01 ; 0.45] ppb yr^{-1}). The trends in the TPL are similar to the upper-tropospheric trends, albeit stronger and generally with a better significance. On the other hand, all mean O_3 trends remain insignificant in the LS.

On one hand, quite similar results are obtained for the O_3 5th percentile in the UT and TPL. Again, the strongest increase in the UT is observed in northeast Asia (+0.57 [0.35 ; 0.80] ppb yr^{-1}), closely followed by Siberia (+0.50 [0.31 ; 0.67] ppb yr^{-1}). The Atlantic regions (the eastern United States, the North Atlantic, and Europe) exhibit an intermediate significance, with a stronger increase at approximately +0.45 ppb yr^{-1} [0.20 ; 0.65] in the eastern United States and the North Atlantic. The small southern regions (the Western Mediterranean basin and the Middle East) show the lowest and least significant increase at +0.34 [0.08 ; 0.52] and +0.30 [0.12 ; 0.48] ppb yr^{-1} respectively. The main difference with the O_3 mean value is

found in the LS where a significant positive trend occurs in a few regions (North Atlantic, Siberia, northeast Asia). On the other hand, the upper-tropospheric P95 increases significantly in Europe and the Western Mediterranean basin only, at $+0.29$ [0.06 ; 0.47] ppb yr^{-1} and $+0.64$ [0.06 ; 1.16] ppb yr^{-1} respectively, with p values higher than 0.02 indicating a low significance level. In the TPL, the increase is observed in the eastern United States, Europe, and Siberia, while no significant trend is found in the LS. Therefore, the general positive trend of mean O_3 mixing ratios in both the UT and TPL is associated with an increase in the background values (represented by the 5th percentile). The Western Mediterranean basin may be an exception with its strong increase in P95, contributing as well to the strong positive trend in the mean value.

The O_3 seasonal trends in the UT are shown in Fig. 3.11. As a main result, we note that each region shows a significant positive trend only during specific seasons. A significant increase of ~ 0.5 ppb yr^{-1} is observed in the Atlantic regions (the eastern United States, the North Atlantic, and Europe) in winter, with a non-negligible significance in the North Atlantic and Europe. Only Siberia shows a significant increase during spring (0.50 ppb yr^{-1}), as does northeast Asia during summer (0.84 ppb yr^{-1}). Most of the regions show a significant increase during fall. The 5th percentile of O_3 mixing ratios is increasing in most regions during winter and spring. The strongest P05 trend is observed during summertime in northeast Asia ($+1.07$ [0.58 ; 1.42] ppb yr^{-1}). Concerning the 95th percentile of O_3, all trends remain insignificant, except in Europe during winter ($+0.43$ [0.10 ; 0.88] ppb yr^{-1}).

The upper-tropospheric O_3 trends are also computed over several periods, in order to test the sensitivity of our results to the start and the end of the monitoring period. They are shown in Fig. 3.12 for the three metrics (mean value and 5th and 95th percentiles). The trends over the whole period are compared to the ones computed over 1994–2008, thus excluding the last 3 years' positive anomalies, and to the ones computed over 2002–2013, i.e. the monitoring period for CO. Removing the last years' positive anomaly leads to the loss of the 2σ statistical significance for most significant trends in three regions for the 5th percentile (North Atlantic, the Western Mediterranean basin, the Middle East), four regions for the mean value (the eastern United States, the Western Mediterranean basin, the Middle East, Siberia), and the two only regions for the 95th percentile (Europe, the Western Mediterranean basin). Consequently, the

significant increase in the mean O_3 mixing ratio shown in Fig. 3.10 is robust for Europe and northeast Asia, and the significant increase in the 5th percentile is robust also in the eastern USA and Siberia. In the other cases, the 2σ confidence interval is strongly sensitive to the higher ozone values during 2001–2013.

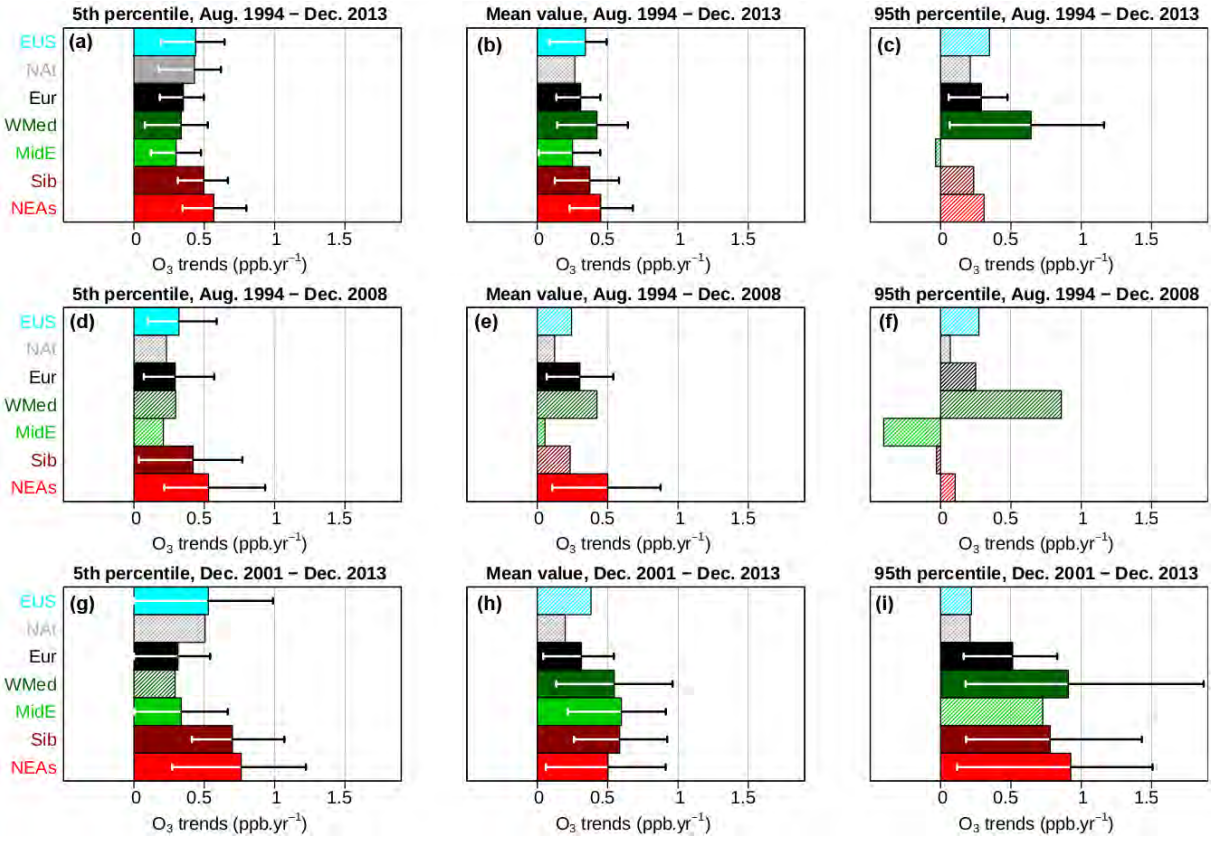

FIGURE 3.12 – O_3 trends (ppb yr^{-1}) in the UT over the whole monitoring period (1994–2013 : **a–c**), over 1994–2008 **(d–f)**, and over the monitoring period for CO (2002–2013 : **g–i**) for the monthly 5th percentile **(a, d, g)**, mean value **(b, e, h)**, and 95th percentile **(c, f, i)**. For each significant trend, the error bars represent the 95 % confidence interval. The insignificant trends are represented by hatched areas. The coloured labels correspond to the regions defined in Fig. 3.1.

On the 2001–2013 period (Fig. 3.12h) the statistical significance for the mean values is stronger in the Middle East and Siberia and weaker elsewhere compared to the full period. The regions where it decreases also show a weakening in the significance of the 5th percentile. The trends in 95th percentiles (Fig. 3.12c, f, i) appear to be limited by the first years. Thus, this

shows a transition between the first part and the last part of the monitoring period, highlighted by a change in the trends in the monthly distribution. The upper-tropospheric O_3 trends are higher during 2002–2013 because of the positive anomaly at the end of this period. One possible explanation for this anomaly lies in an enhanced transport across the tropopause caused by the 2009–2010 strong El Niño event, as shown in Lin et al. (2015). Responses in tropospheric ozone at the midlatitudes to the El Niño Southern Oscillation (ENSO) have been identified in Wespes et al. (2017) with a 4-month or 6-month time lag. Further modelling studies are needed to assess the link between the chemical composition of the upper troposphere and the ENSO.

It is worth noting that besides the IAGOS database, in situ observations are very sparse in the UTLS and their time coverage is usually too short for determining long-term trends. This considerably limits our ability to compare these results to the literature. As mentioned in Sect. 3.2.2, the IAGOS measurements during 1994–2003 showed significant positive trends for ozone mixing ratios above the eastern United States, the North Atlantic, and Europe in the UT (respectively, $+0.99 \pm 0.82\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$, $+1.12 \pm 0.86\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$, and $+1.00 \pm 0.90\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$) and the LS ($+1.54 \pm 1.37\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ above North Atlantic and $+1.99 \pm 1.21\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ above Europe) (Thouret et al., 2006). With a new decade of observations, our results suggest that the previous trends in the LS were influenced by the low values from 1994 until 1997, following the Pinatubo eruption. More recently, Petetin et al. (2016) used IAGOS measurements to study vertical profiles of O_3 and CO above Frankfurt and Munich airports, during similar periods. As in Thouret et al. (2006), they defined the UT with the same method. In this layer, they found a barely significant increase in O_3 during winter. At the annual scale, they derived a significant positive trend of P5, consistent with our results. However, they did not observe the 99 % significant positive trend of P95 that we derived ($+0.4\,\mathrm{ppb\,yr}^{-1}$, $p = 8 \times 10^{-3}$). Since we compute the trends with the same methodology, the discrepancies are due to the greater size of our Europe region, which allows a higher amount of data and thus a more significant statistical analysis.

In terms of O_3 trends in the free troposphere (rather than the UT), many studies highlighted increasing mixing ratios over time. Based on a combined data set (MOZAIC, research aircraft, ozonesondes, lidar) over western North America (25–55° N, 130–90° W), Cooper et al. (2010) derived an increase in springtime O_3 (April–May) in the UT over the period 1995–2008

($+0.58 \pm 0.52$ ppb yr^{-1} for the median O_3). Over the period 2000–2015, Granados-Muñoz and Leblanc (2016) derived a positive trend from lidar measurements above TMF at 7–10 km, with $+0.31 \pm 0.30$ ppb yr^{-1} for the median (the trend of the 95th percentile being $+0.55 \pm 0.60$ ppb yr^{-1}, thus significant at the 90 % confidence level only). Based on ozonesondes over the period 1995–2008, Logan et al. (2012) did not observe any significant increase in O_3 mixing ratios between 400 and 300 hPa in Europe. The difference with our results can be partly explained by the fact that the period studied by Logan et al. (2012) does not extend to 2011, the beginning of the strong positive anomaly in upper-tropospheric O_3, according to the IAGOS data set (see Fig. 3.16).

Free and upper-tropospheric ozone trends derived from various instruments were reviewed in Cooper et al. (2014). Significant positive trends over the period 1971–2010 are reported with ozonesonde data in the free troposphere above western Europe and Japan, ranging at 0.1–0.3 ppb yr^{-1}. As mentioned in Sect. 3.2.2, the significant positive trends measured at the highest Northern Hemispheric GAW stations (above 2 km a.s.l. : Zugspitze, Rocky Mountain National Park, Jungfraujoch, Mt Bachelor Observatory, Mt Waliguan) rise between 0.05 ± 0.04 and 0.33 ± 0.05 ppb yr^{-1}. Only the most increasing trends (Rocky Mountain and Jungfraujoch) are within the range of the ones derived in the present study. Among the GAW stations mentioned in Sect. 3.2.2, the other ones show a smaller increase. In the free troposphere at 510 hPa, although on a shorter timescale (2005–2010), Neu et al. (2014a) derived a positive trend of $\simeq +1$ % yr^{-1} in the 30–50° N zonal band, based on TES measurements. Thus, the increase in the O_3 mixing ratio is probably more representative of the middle and upper altitude ranges of the free troposphere than its lower part.

As said previously, the trends in the TPL are similar to the upper-tropospheric ones. Since no lower-stratospheric trend is significant at the annual scale, we cannot make any conclusion about the evolution of lower-stratospheric ozone. Our results alone do not allow us to explain these trends in the TPL. However, several studies reported a global, significant increase in the tropopause height during the last decades (-0.05 hPa yr^{-1}, $p < 2 \times 10^{-16}$ over the period 1979–2011 with ERA-Interim reanalyses in Škerlak et al., 2014 ; see also Gettelman et al., 2011, and references therein). Above the regions of this study, the typical vertical gradient of O_3 observed

in the four upper flight levels (where the gradient is the strongest amongst our data) is about 1 ppb hPa^{-1} (not shown). According to this yearly mean value, the elevation of the TPL would induce an ozone increase by an order of magnitude below the observed trends. Such an increase in the TPL height is thus unlikely to explain a major part of the positive trends in the TPL.

Gettelman et al. (2010) combined a multimodel analysis to derive O_3 positive trends near 0.4 % yr^{-1} over the century in the extratropical UTLS (Ex-UTLS), relative to the tropopause. It is similar to the trends we derive in the UT, from 0.39 % yr^{-1} in the Middle East to 0.69 % yr^{-1} in northeast Asia (see Table 3.4). The simulations of Gettelman et al. (2010) did not show any dependence on tropospheric hydrocarbon chemistry. They concluded that there was an enhanced Brewer–Dobson circulation, which can contribute to the O_3 trends we observed in the UT and the TPL. This might explain the springtime positive trends we found in the TPL of the North Atlantic, Europe, Siberia, and northeast Asia, but these trends do not occur specifically during spring. Furthermore, only Siberia shows a springtime significant increase in the UT.

The impact of the sampling density on the observed long-term evolution has been tested by computing the trends of the three most sampled regions with the time coverage of the less sampled regions. With the sampling periods of the Western Mediterranean basin and Siberia, the changes for the eastern United States, the North Atlantic, and Europe were small compared to the confidence intervals (0.1 % yr^{-1} or less). With the sampling periods of northeast Asia, these trends tend to be higher, but the difference remains insignificant ($\simeq$ 0.2 % yr^{-1}).

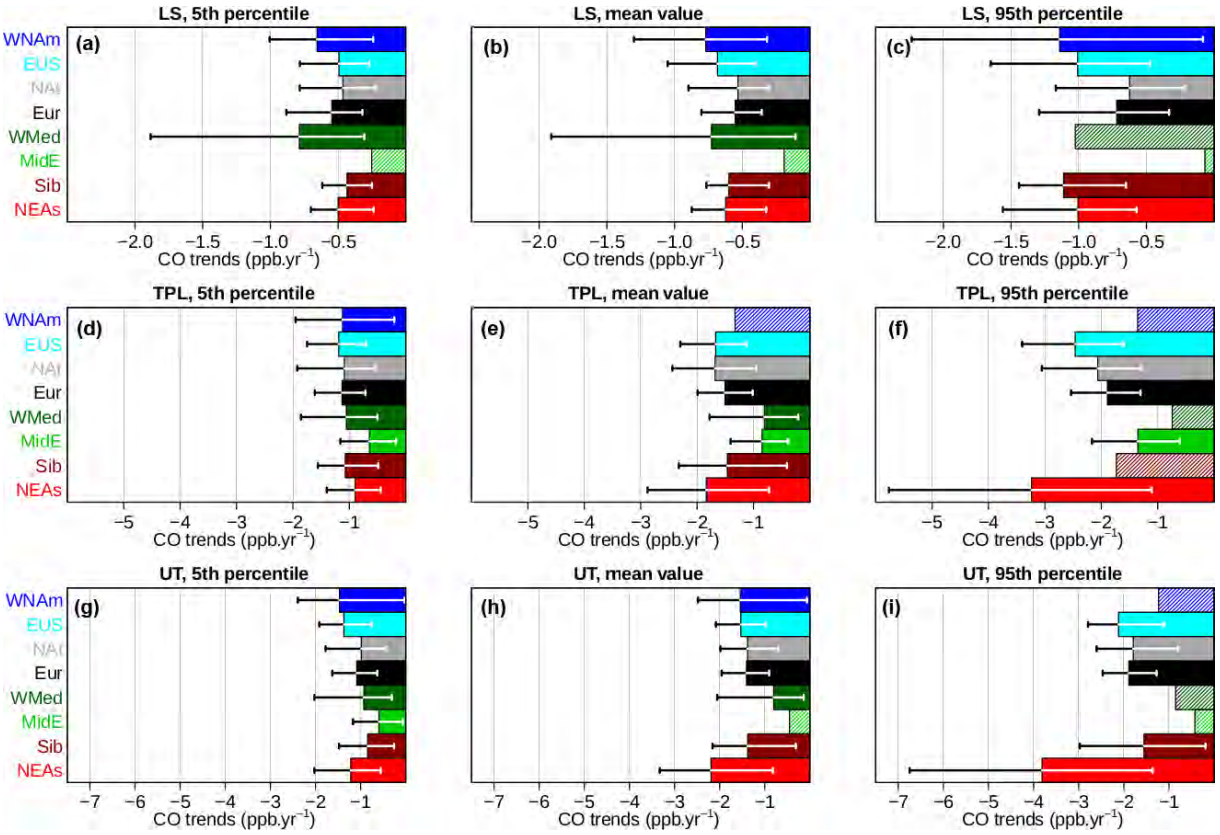

FIGURE 3.13 – CO trends (ppb yr^{-1}) in the UT, TPL, and LS (from bottom to top) for the monthly 5th percentile **(a, d, g)**, mean value **(b, e, h)**, and 95th percentile **(c, f, i)**. For each significant trend, the error bars represent the 95 % confidence interval. The insignificant trends are represented by hatched areas. The coloured labels correspond to the regions defined in Fig. 3.1.

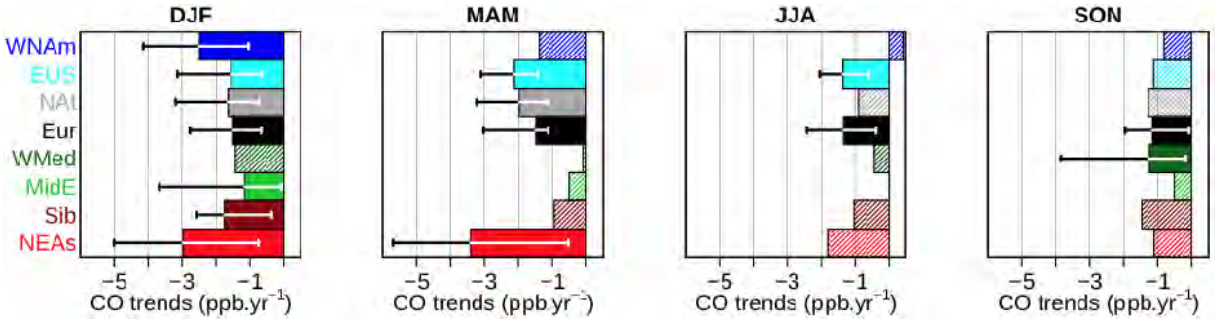

FIGURE 3.14 – CO trends (ppb yr^{-1}) in the UT in each season. For each significant trend, the error bars represent the 95 % confidence interval. The insignificant trends are represented by hatched areas. The coloured labels correspond to the regions defined in Fig. 3.1.

3.2.4.3.b Trends in CO

CO trends are summarized in Figs. 3.13 and 3.14. As for O_3, more precise values are given in Tables 3.6 and 3.7 with their corresponding 95 % confidence intervals, followed by the equivalent relative trends in Tables 3.8 and 3.9, in the Appendix 3.2.6.4. Figure 3.13 shows the trends of the 5th percentile, mean values, and 95th percentile for monthly CO data on the left, central and right panels respectively. Figure 3.14 shows the trends of the CO mean value in the UT, with respect to the season. As discussed at the beginning of Sect. 3.2.4.3, we do not take the trend in the LS of the Western Mediterranean basin into account. Similarly, only wintertime trends are taken into account in northwest America.

In all layers and almost all regions, the mean CO mixing ratios are significantly decreasing, with trends ranging between -0.80 and $-2.19\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$ in the UT/TPL and between -0.5 and $-0.8\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$ in the LS. The lowest and least significant trends are observed in the Middle East (significant only in the TPL, with $-0.8\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$). In the UT and TPL, the highest trends of mean CO are observed in northeast Asia (-2.19 $[-3.33\,;\,-0.82]\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$). Results show a similar picture for the 5th percentile, although with usually slightly lower trends. Apart from the Middle East, these trends are very homogeneous among the different regions. The results appear more contrasted for the 95th percentile. In the UT, a strong negative trend is observed in northeast Asia (-3.81 $[-6.75\,;\,-1.37]\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$), about a factor of 2 higher than the trends observed in the eastern United States, the North Atlantic, Europe, and Siberia (about $-1.9\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$), while no significant trend is found in both the Western Mediterranean basin and the Middle East. The particularity of these last two regions lies in a lower magnitude and the absence of significance in the P95 trends, compared to the five other regions (excluding northwest America, as mentioned previously). On one hand, as discussed in Sect. 3.2.4.2, they are expected to be less impacted by surface emissions, especially the Middle East because of a stronger subsidence. On the other hand, the CO decrease in the five other regions is influenced by less frequent and/or weaker high CO events, as suggested by the decrease in the P95. The strong interannual variability in the P95 in northeast Asia is probably due to boreal forest fires.

Figure 3.14 shows the seasonal trends of upper-tropospheric CO. The mean values decrease significantly in most regions during winter, from -1.15 $[-3.67\,;\,-0.06]\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$ in the Middle

East to -2.97 [-5.00 ; -0.75] ppb yr^{-1} in northeast Asia. During springtime, the negative trends persist in all regions but Siberia and the Middle East. The summertime decrease is significant in the eastern United States and Europe only, and the trends during fall are barely significant in Europe and the Western Mediterranean basin. Europe appears as the only region where negative mean CO trends are observed during all four seasons (although with a very low significance level during fall). The general decrease is also observed for both the 5th and 95th percentiles during all seasons except fall. The highest negative trends are usually observed in northeast Asia. However, due to a strong interannual variability, they are not always significant. For instance, albeit insignificant, a very strong negative trend of the 95th percentile of CO is observed in this region during springtime (-7.5 ppb yr^{-1}). This decrease with its associated large uncertainties is likely linked to the decadal decrease in Asian boreal forest fires mentioned in Jiang et al. (2017). The more homogeneous results obtained in winter compared to summer may be explained by a more efficient intercontinental transport of pollution. During winter, warm conveyor belt events are more frequent and uplift the air masses with extratropical origins (Madonna et al., 2014). Consequently, this transport pathway may enhance the response of upper-tropospheric CO mixing ratios to the reduction in surface emissions by a homogenized wintertime negative trend.

Most of our results in the UT over Europe are in agreement with the study of Petetin et al. (2016) based on IAGOS data above Frankfurt and Munich airports, with similar CO negative trends. The main differences lie on an expected better significance for our trends because of the size of the Europe region allowing the use of a larger amount of data. It suggests the trends they derived in the UT above these airports are representative of the UT in Europe, and some of their insignificant trends are due to their limited amount of data, as they found insignificant trends in summer and autumn. They also found no significant trends for P5 during these seasons probably for the same reasons.

Over the whole troposphere, Worden et al. (2013) derived a global decrease in CO columns from MOPITT satellite observations over the period 2000–2011, with relative trends of -1.42 ± 0.40 % yr^{-1} in the eastern USA, -1.44 ± 0.44 % yr^{-1} in Europe, and -1.60 ± 0.96 % yr^{-1} in eastern China. At the global scale, the decrease in CO columns observed by MOPITT over

the period 2000–2012 is about $-0.56\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ (Laken and Shahbaz, 2014). In the Northern Hemisphere, the decrease in CO mixing ratios at 500 hPa observed by AIRS from 2003 until 2012 ranges between $-1.28\,\mathrm{ppb\,yr}^{-1}$ over land and $-1.01\,\mathrm{ppb\,yr}^{-1}$ over oceans (Worden et al., 2013). Using ground-based solar Fourier Transform InfraRed (FTIR) measurements at six European stations over the period 1998–2006, Angelbratt et al. (2011) observed similar negative trends of CO partial columns (0–15 km) in central/western Europe (around $-1.2 \pm 0.2\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ at Jungfraujoch and Zugspitze) and lower ones in northern Europe (about $-0.6 \pm 0.2\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ at Harestua, Norway, and Kiruna, Sweden). All these results remain consistent with the trends we found in the UT, although the mean estimate of our trend in northeast Asia is substantially higher ($-1.89\,[-2.87\,;\,-0.71]\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$; see Table 3.8 in the Appendix). Gratz et al. (2015) analysed springtime surface observations at Mt Bachelor Observatory (Oregon ; 2743 m a.s.l.) during 2004–2013 and showed a decrease of $-3.1 \pm 2.4\,\mathrm{ppb\,yr}^{-1}$. They associated it with the decrease in CO anthropogenic emissions in Europe, North America, and China. The decrease is substantially higher than in our study, probably because it concerns the lower part of the free troposphere, which is more sensitive to the reduction in surface emissions.

The influence of the sampling frequency on the trends has been tested for each layer and each statistic by applying the sampling frequency to the monthly time series of the three most sampled regions (the eastern United States, the North Atlantic, Europe). The higher bias was obtained in the UT, for the mean values and the P5, with the sampling frequency of the Western Mediterranean basin and the Middle East. Applying the sampling frequency of these regions weakened the absolute CO trends by $0.2\,\mathrm{ppb\,yr}^{-1}$, which remains negligible.

3.2.5 Summary and conclusions

In the framework of the European research infrastructure IAGOS, in situ measurements of O_3 and CO are performed in the UTLS since 1994 and 2002 respectively. Thanks to its high frequency of measurements over such long periods, IAGOS provides the most representative in situ data set in the UTLS. In the present study, we used the IAGOS data available until 2013 to establish a new semi-global climatology and to investigate the seasonal variability and trends in both O_3 (19 years of data) and CO (12 years of data). Results are presented in three distinct

layers, namely the upper troposphere (UT), tropopause layer (TPL), and lower stratosphere (LS). We also conducted a detailed interregional comparison of O_3, CO, and the O_3/CO ratio in eight regions of interest at northern midlatitudes (northwest America, the eastern United States, the North Atlantic, Europe, the Western Mediterranean basin, the Middle East, Siberia, northeast Asia). These regions cover a wide range of longitudes excluding so far the Pacific Ocean. Note, however, that this Pacific region has been regularly visited by new IAGOS aircraft since mid-2012 (for a first analysis of these data, see Clark et al., 2015).

One of the objectives of the present study was to highlight the regional variability in the UTLS chemical composition in terms of horizontal distributions and trends. It is complementary to other analyses usually dealing with zonal means and/or focusing on the vertical gradients of chemical species. Air masses were attributed to UT, TPL, and LS based on the potential vorticity, following the methodology of Thouret et al. (2006) that first analysed the IAGOS data set in the UTLS. Added value to this first study lies in a 10-year longer monitoring period above the major part of the extratropical Northern Hemisphere, completed with 12 years of CO measurements. As a tracer for transport from the surface and as one of the major O_3 precursors at the global scale, CO provides complementary information on the factors that control the O_3 seasonal cycles and trends.

The analysis of the semi-global horizontal distributions of O_3 and CO highlighted the following characteristics.

— At northern midlatitudes, the more efficient photochemical activity is associated with the common summertime O_3 maximum in the UT, and the Brewer–Dobson circulation is associated with the common springtime O_3 maximum in the LS. The general springtime CO maximum in the UT is seen as a consequence of the wintertime accumulation of emissions in the lower layers followed by an efficient vertical transport, before the summertime photochemical activity acts as a major sink for CO. However, the CO maxima extend into summer over (and downwind of) regions where intense biomass burning occurs regularly, especially in Siberia. Another main feature of the northern extratropical UT relies on a zonal difference of O_3 in summer (with up to 15 ppb more over central Russia than in eastern North America) and an eastward gradient of CO from 60 to 140° E, maximizing

in spring and summer (approximately 5 ppb by 10° longitude).

— In the tropics, the CO mixing ratio maximizes in the regions of intense biomass burning. The O_3 mixing ratios reach their maximum during fall over southern Africa, while the lowest values are found on both sides of the equatorial Pacific Ocean during most seasons.

O_3 and CO seasonal variations were analysed in the eight extratropical regions of interest. The interregional comparison can be summarized as follows.

In the upper troposphere :

— In most regions, the O_3 mixing ratios continuously increase from 40–50 ppbv in winter to 70–90 ppbv in summer. One regional specificity is found in northwest America and northeast Asia, where O_3 mixing ratios start to decrease after May and June respectively (against July in other regions), likely due to the North American and Asian monsoons that bring O_3-poor air masses from the subtropical Pacific Ocean in summer.

— The CO mixing ratios range from 80–90 ppbv in fall to 110–140 ppbv in spring in all regions except (i) northeast Asia, where this spring maximum extends to summer, and (ii) Siberia, where the CO mixing ratios show a levelling-off in spring–summer followed by a distinct peak in July.

— In all regions, the O_3/CO ratio increases from 0.4–0.5 in winter to 0.7–1.0 in summer, the lowest values occurring in northwest America and the highest in the Western Mediterranean basin and the Middle East.

In the lower stratosphere :

— The O_3 mixing ratios increase from 150–200 ppbv in fall to 350–450 ppbv in late spring–early summer in most regions, one noticeable exception relying on the Middle East where O_3 quickly decreases after April (thus earlier and more strongly than in the other regions).

— Low CO mixing ratios ranging from 45 to 65 ppbv are observed in the LS, with substantially lower and noisier seasonal variations in most regions compared to the UT, the main exceptions relying on the Middle East and northeast Asia where slightly higher CO mixing ratios are observed in summer.

— The O_3/CO ratio increases from 3–5 in late fall–early winter to (i) 8 in spring in the Western Mediterranean basin and the Middle East and (ii) 10–12 in late spring–early summer in the other regions. This lower O_3/CO ratio observed in the two former regions can result from the subtropical air masses (low O_3, high CO) uplifted in the Asian monsoon and then transported northward by the western branch of the anticyclonic circulation.

Both in terms of mixing ratios and seasonal variations, the tropopause layer appears as a transition between these two previous layers.

The O_3 and CO trends were also investigated in these different regions. The two-decadal trends in O_3 are positive and statistically significant at the 95 % level in most regions (excluding North Atlantic), with best estimates of trend ranging from $+0.25$ to $+0.45\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$. This evolution appears to be linked to the increase in the lowest values and not necessarily to the highest values. Seasonal O_3 mixing ratios show a significant increase during fall and winter in the three Atlantic sector regions (the eastern United States, the North Atlantic, and Europe) and a significant increase during spring or summer in Siberia and northeast Asia. Such an interregional difference in the seasonality of the O_3 trends suggests that the increase in the Atlantic sector regions is linked to a long-term increase in the background mixing ratios, while emissions of precursors during favourable photochemical conditions still drive part of the increase over Asia. The O_3 trends in the TPL are similar to the trends in the UT, albeit stronger and generally with a better significance. In contrast, all mean O_3 trends remain insignificant in the LS. This is different from the results presented in Thouret et al. (2006), where the first 9 years of IAGOS data (1994–2003) showed significant positive trends in O_3 in the LS, with the same magnitude as those in the UT. With an additional decade of observations, our present results suggest that the trends previously reported in the LS were influenced by the relatively low values over the period 1994–1997 (following the O_3 reduction subsequent to the Pinatubo eruption in 1991) and the 1998–1999 positive anomaly (induced by the extreme El Niño event in 1997 ; Koumoutsaris et al., 2008).

In the UT, the mean CO mixing ratios significantly decrease in most regions (excluding the Middle East), with best estimates of trend ranging from -1.5 to $-2.2\,\mathrm{ppb\,yr^{-1}}$. Both 5th and 95th percentiles of the CO distribution also depict a negative trend, the decrease in the

lowest values being more homogeneous compared to the highest values. At the seasonal scale, while summer and fall trends are either low or not significant, the CO mixing ratios are found to decrease significantly during winter in most regions. The strongest decrease is observed in northeast Asia during both winter and spring (approximately $-3\,\%\,\mathrm{yr}^{-1}$). The decrease in CO in the northern extratropics is usually related to the reduction in anthropogenic emissions.

Identifying unambiguously the processes responsible for these trends would require a properly validated model and is thus beyond the scope of this paper, but one can still provide some insights. The decrease in CO is related to a reduction in the anthropogenic emissions. However, our study does not highlight a direct link between the long-term evolution of O_3 and CO in the UT since both chemical species depict opposite trends. Although CO is only one precursor of O_3 among many others, one may have expected that the reduction in its emissions would go hand in hand with the decrease in other O_3 precursors. However, rapid changes in the technology used in the various combustion processes may change the speciation of the emissions. In addition, many other chemical species not co-emitted with CO (e.g. biogenic compounds) play a role in the O_3 budget.

The lowest trends in both O_3 and CO in the Middle East region, where the UT is less influenced by the middle and lower troposphere, may reflect a significant global tropospheric contribution driving the higher trends in O_3 and CO over other regions. This would be in line with recent findings by Zhang et al. (2016), attributing the major part of the increase in the Northern Hemisphere tropospheric O_3 burden to the growing (sub)tropical emissions. However, the increase in O_3 mixing ratios in the UT occurs in almost every extratropical region, and the inter-regional differences are not statistically significant enough to exclude other leading processes.

We compared our results to other studies analysing trends at lower levels in the free troposphere. The O_3 increase is usually weaker at free-tropospheric GAW stations than in the middle and upper troposphere. For instance, based on aircraft, sondes, and surface measurements in Japan from 1991 to 2015, Tanimoto et al. (2018) recently highlighted a dependence of the O_3 trends on altitude, with an O_3 levelling-off in the 2000s in the lower part of the free troposphere but a persistent increase in the middle and upper troposphere. This suggests that the O_3 trends in the UT may be linked to an increase in in situ local emissions of precursors in the UT (lightning,

aircraft) and/or stratosphere-to-troposphere O_3 flux as reported in other studies (e.g. Neu et al., 2014a). This would also be consistent with the increasing vertical cross-tropopause mass flux in the extratropics during 1996–2011 modelled with ERA-Interim and JRA-55 reanalyses (Boothe and Homeyer, 2017), linked to the acceleration of the Brewer–Dobson circulation, in agreement with observations and chemistry-climate models (Butchart, 2014, and references therein ; more recently, Garfinkel et al., 2017). An increase in the stratospheric influence on the O_3 mixing ratios in the UT can result from (i) an increasing number of stratospheric intrusions and/or (ii) the stratospheric O_3 recovery (both leading to an enhancement of the stratosphere-to-troposphere O_3 fluxes). Our study does not support this second option since all mean O_3 trends in the LS were found to be statistically insignificant over the studied period, although the insignificance of our trends may be due to the interannual variability. Finally, attributing the trends of O_3 in the UT to one leading process remains difficult and requires further investigations with global models.

The IAGOS data set has highlighted significant interregional and interannual variabilities, which can provide helpful information for shorter and/or localized measurement campaigns. Its good vertical accuracy in the UTLS makes it a useful data set for evaluating the ability of current chemistry-transport and chemistry-climate models to reproduce the characteristics of the chemical composition in this layer, including climatologies and trends.

All ozone and carbon monoxide data used in this study were obtained from the existing IAGOS database, freely available on the IAGOS website (`http://www.iagos.org`) and via the AERIS website (`http://www.aeris-data.fr`).

3.2.6 Appendix

3.2.6.1 Horizontal distributions : O_3/CO ratio

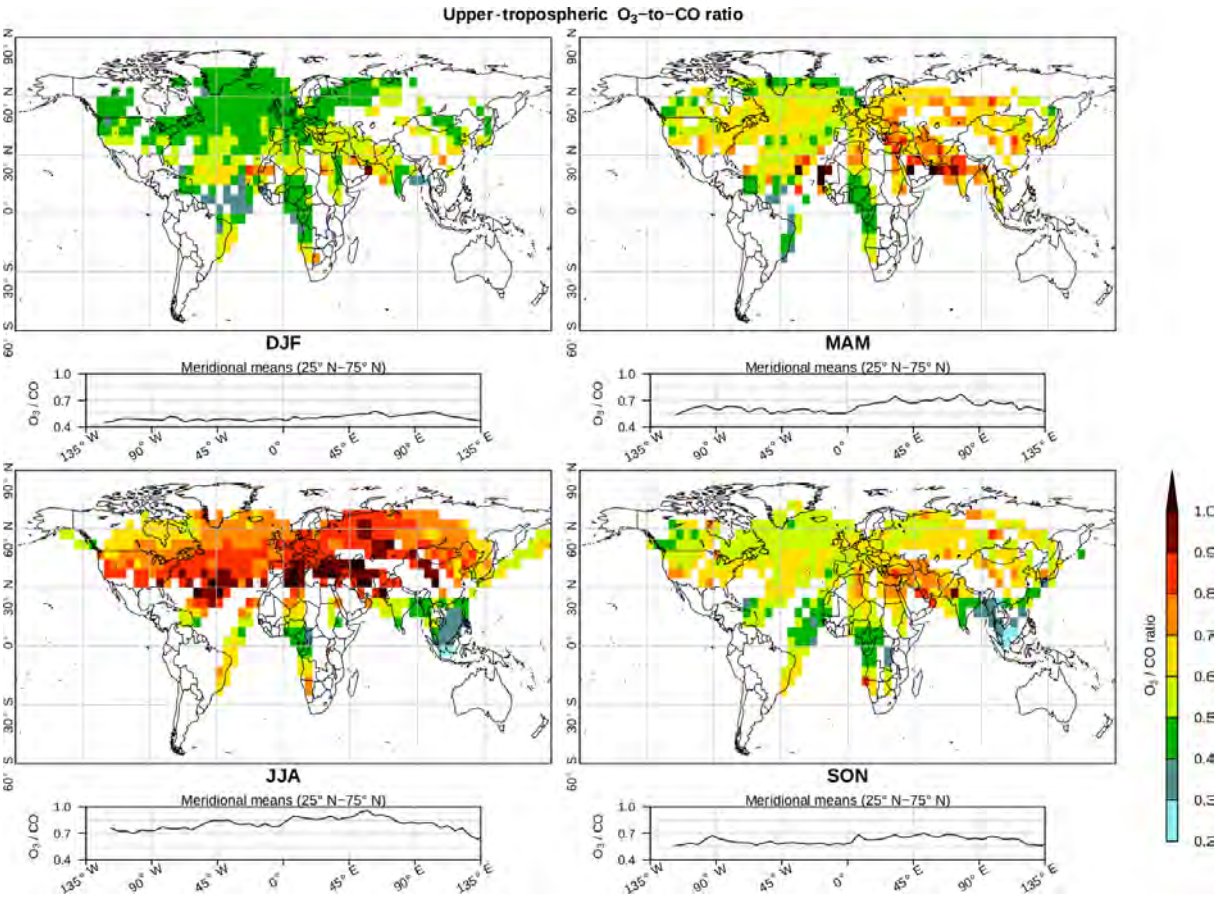

FIGURE 3.15 – Horizontal distributions of the O_3-to-CO ratio in the UT averaged from December 2001 to November 2013, in every season. Each 2-D distribution is projected onto the zonal axis below, with a meridional average of the northern extratropical zonal band (from 25 to 75° N). The 2-D (1-D) distributions have a 5° × 5° (5°) resolution. The x axes are the same in the maps and in the projections below.

3.2.6.2 Time series : monthly and yearly means

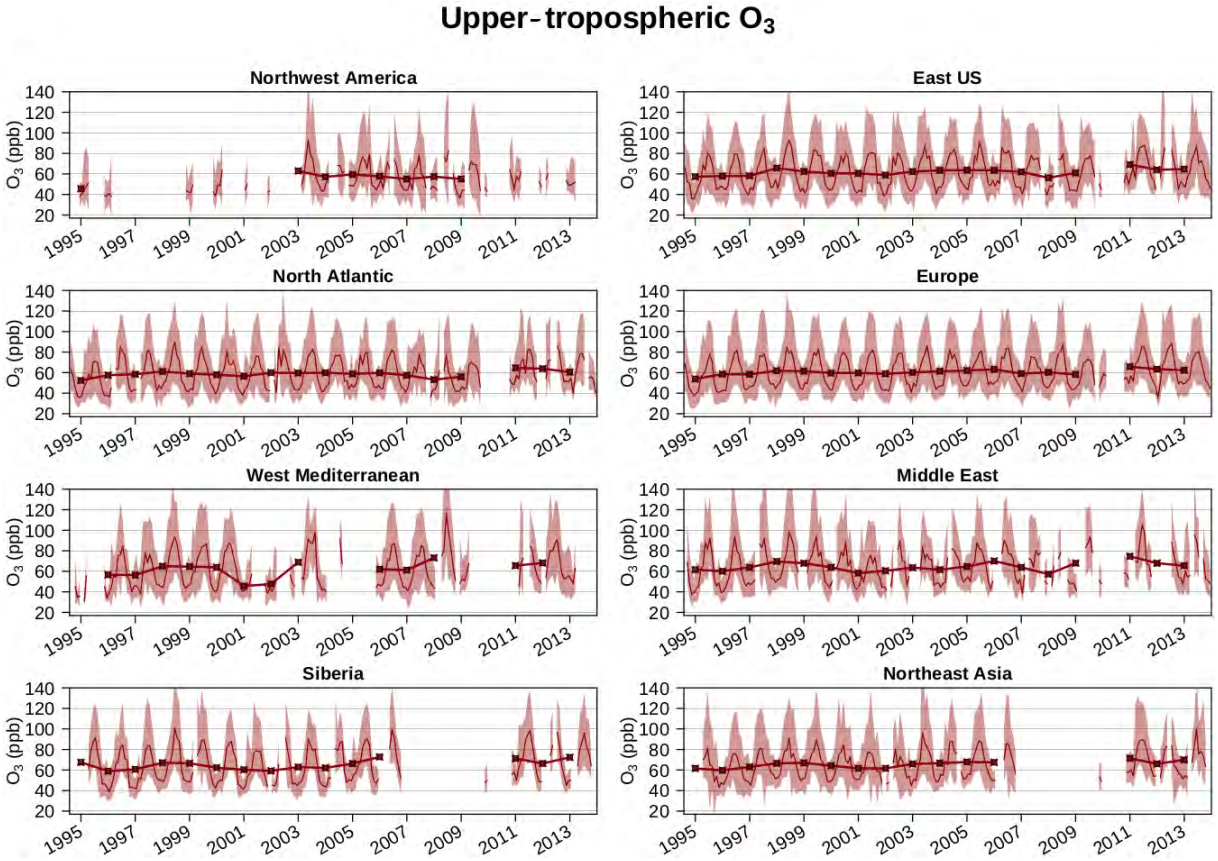

FIGURE 3.16 – O_3 monthly mean values in the UT (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in red. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

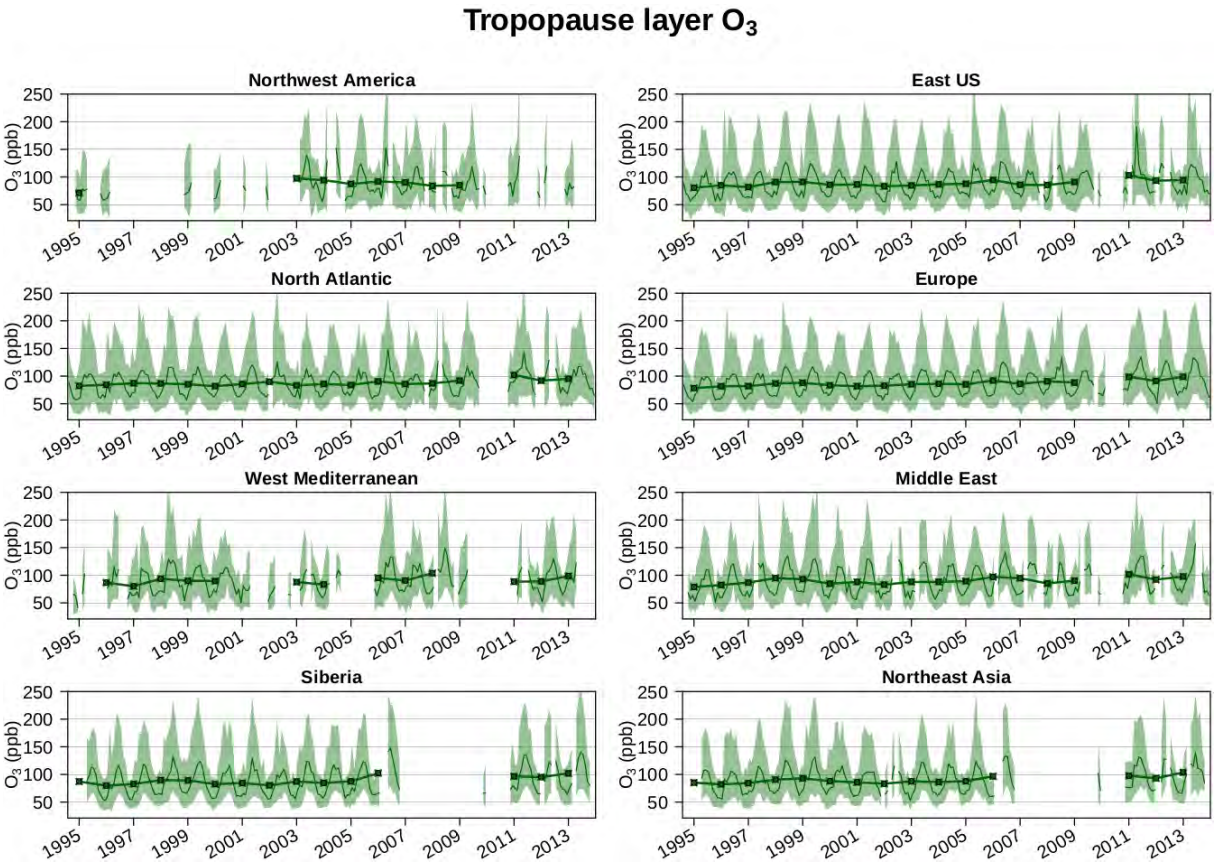

FIGURE 3.17 – O_3 monthly mean values in the TPL (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in green. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

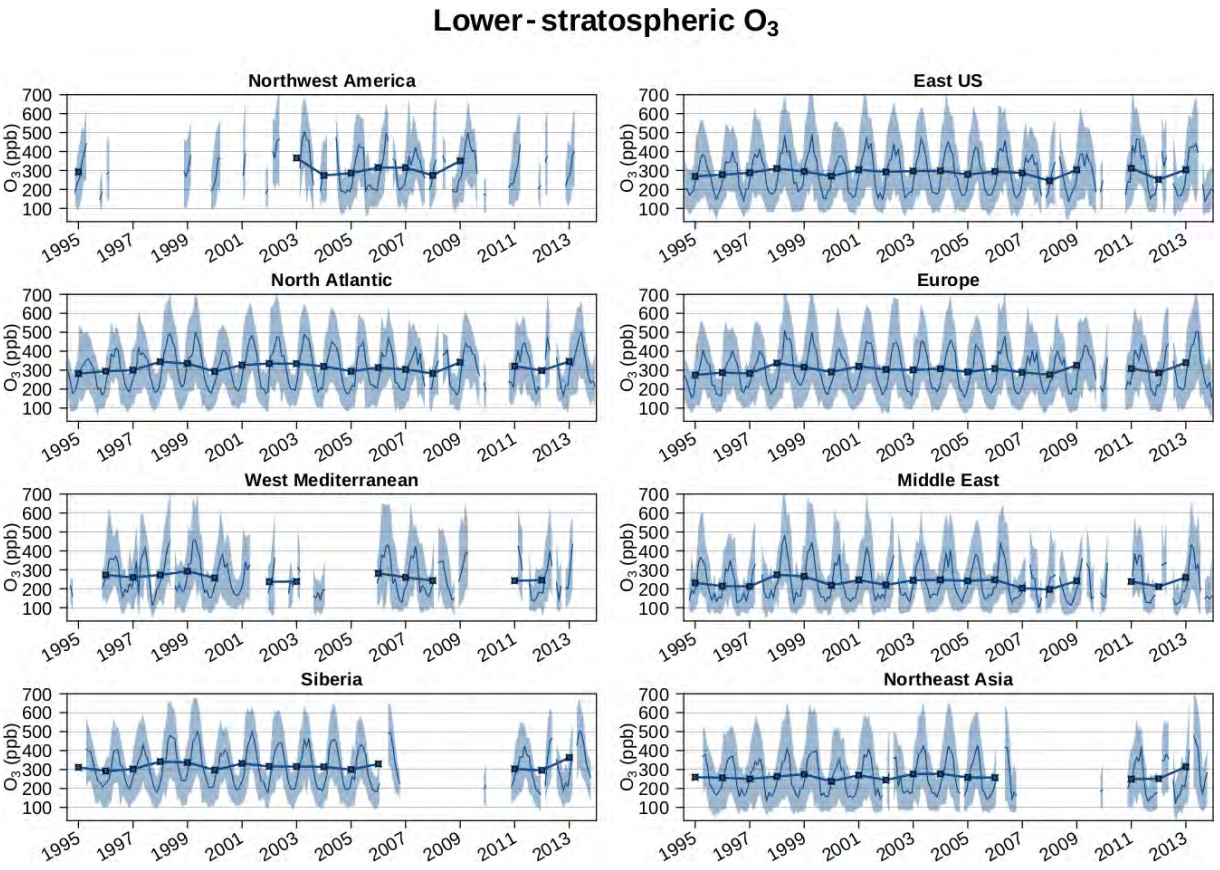

FIGURE 3.18 – O_3 monthly mean values in the LS (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in blue. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

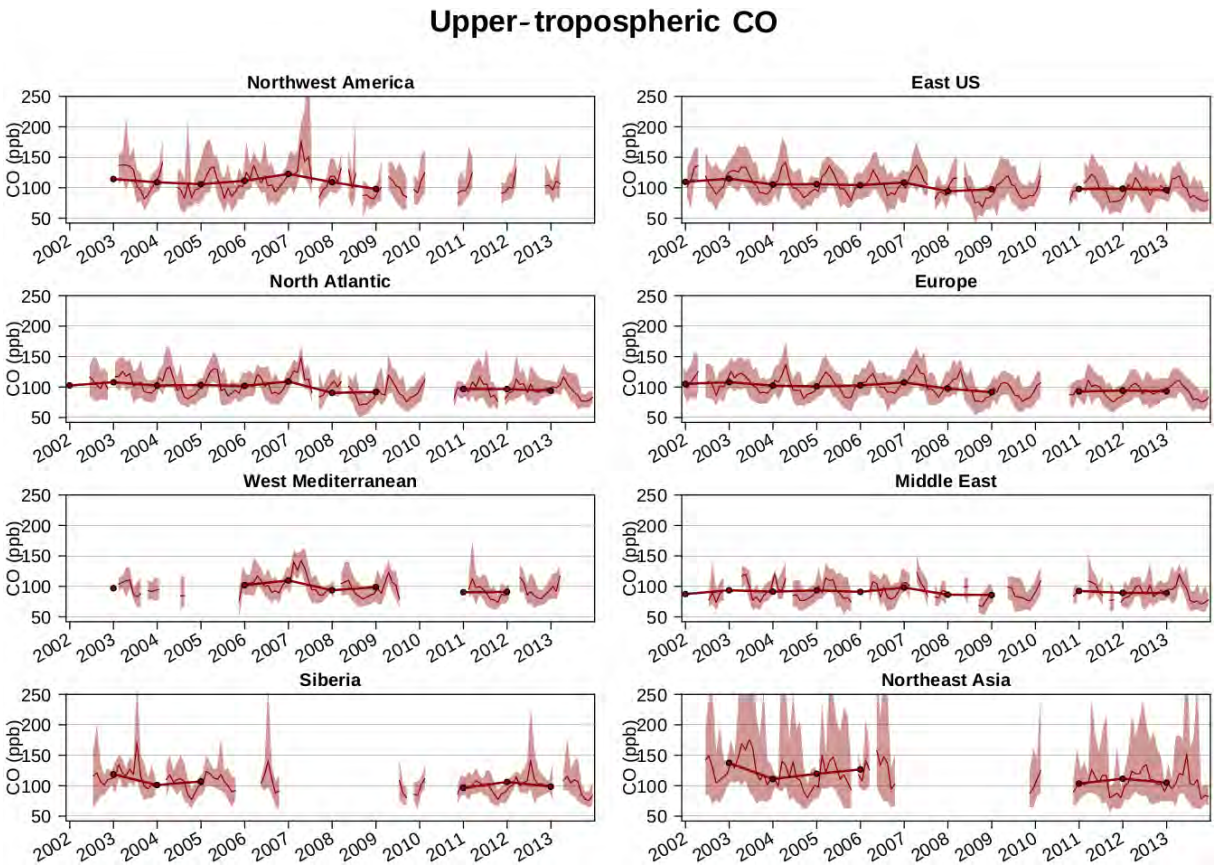

FIGURE 3.19 – CO monthly mean values in the UT (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in red. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

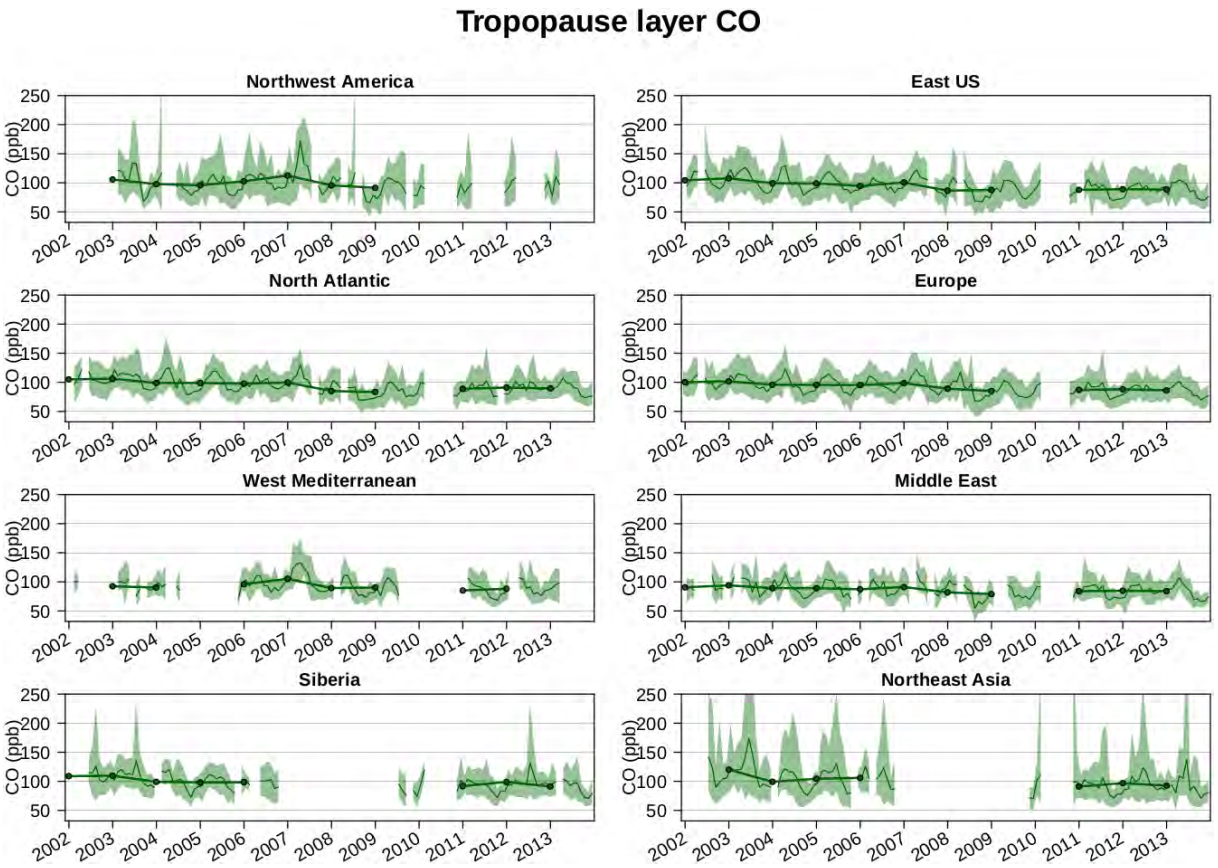

FIGURE 3.20 – CO monthly mean values in the TPL (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in green. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

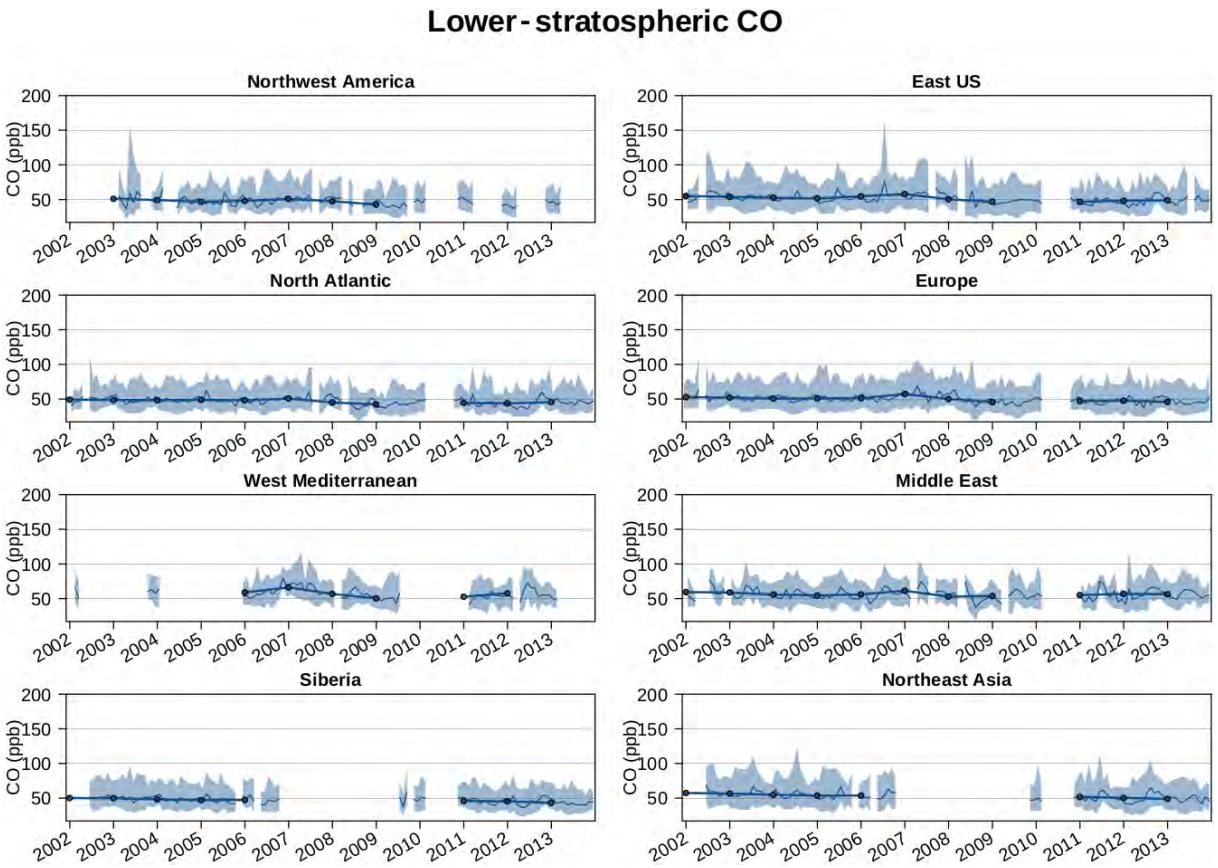

FIGURE 3.21 – CO monthly mean values in the LS (thin curve). The interval from 5th and 95th percentiles is filled in blue. The yearly mean values are represented by the bold curve and the black points.

3.2.6.3 Monthly anomalies

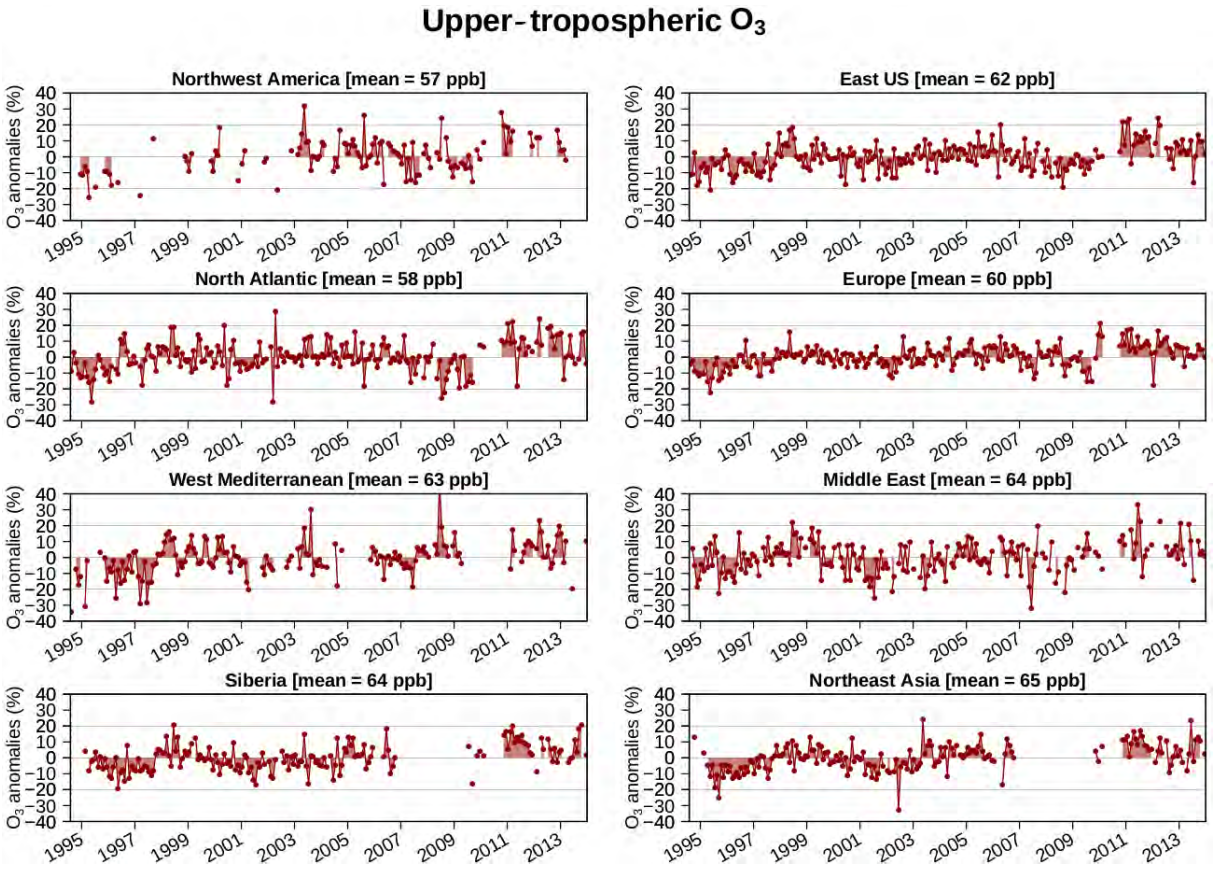

FIGURE 3.22 – Relative monthly anomalies of O_3 volume mixing ratio in the upper troposphere. The units % refer to the corresponding climatological means indicated above each graph.

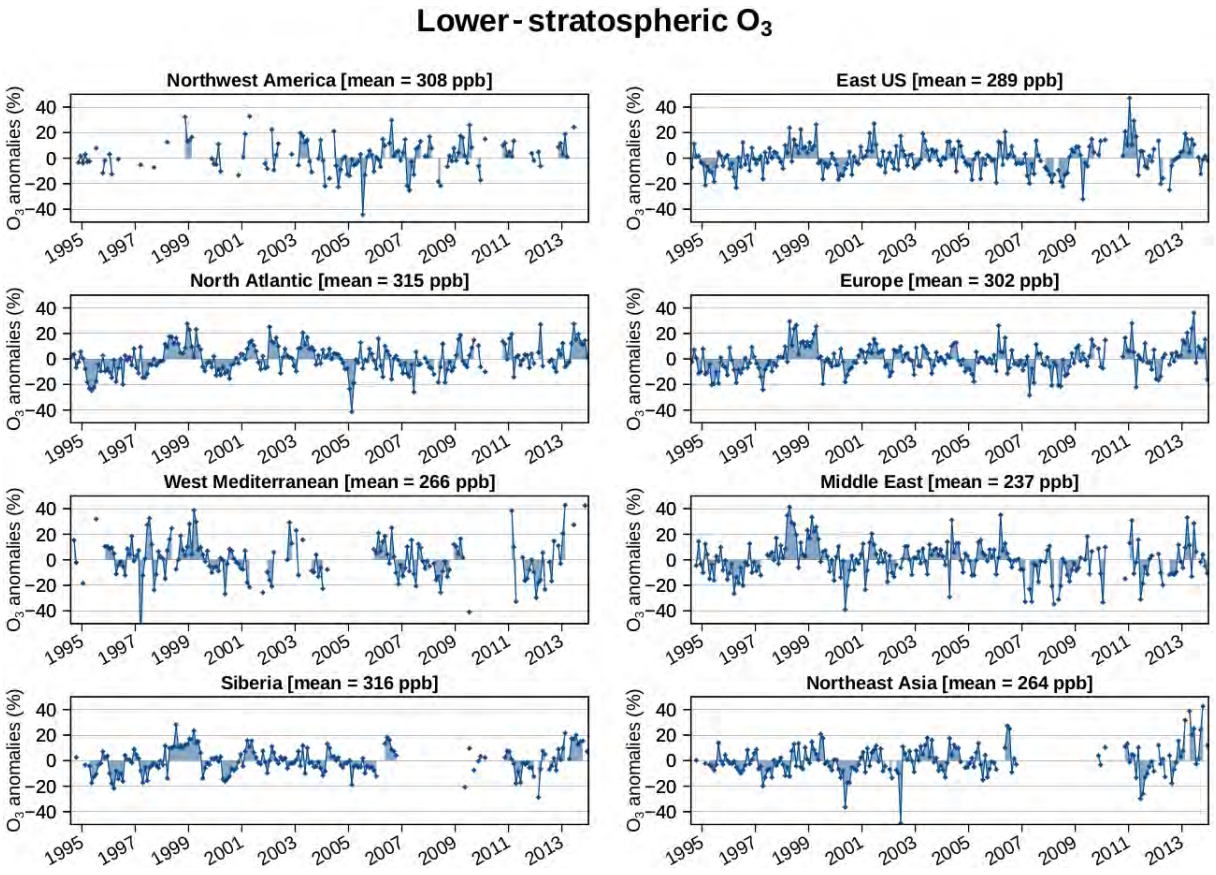

FIGURE 3.23 – Relative monthly anomalies of O_3 volume mixing ratio in the lower stratosphere. The units % refer to the corresponding climatological means indicated above each graph.

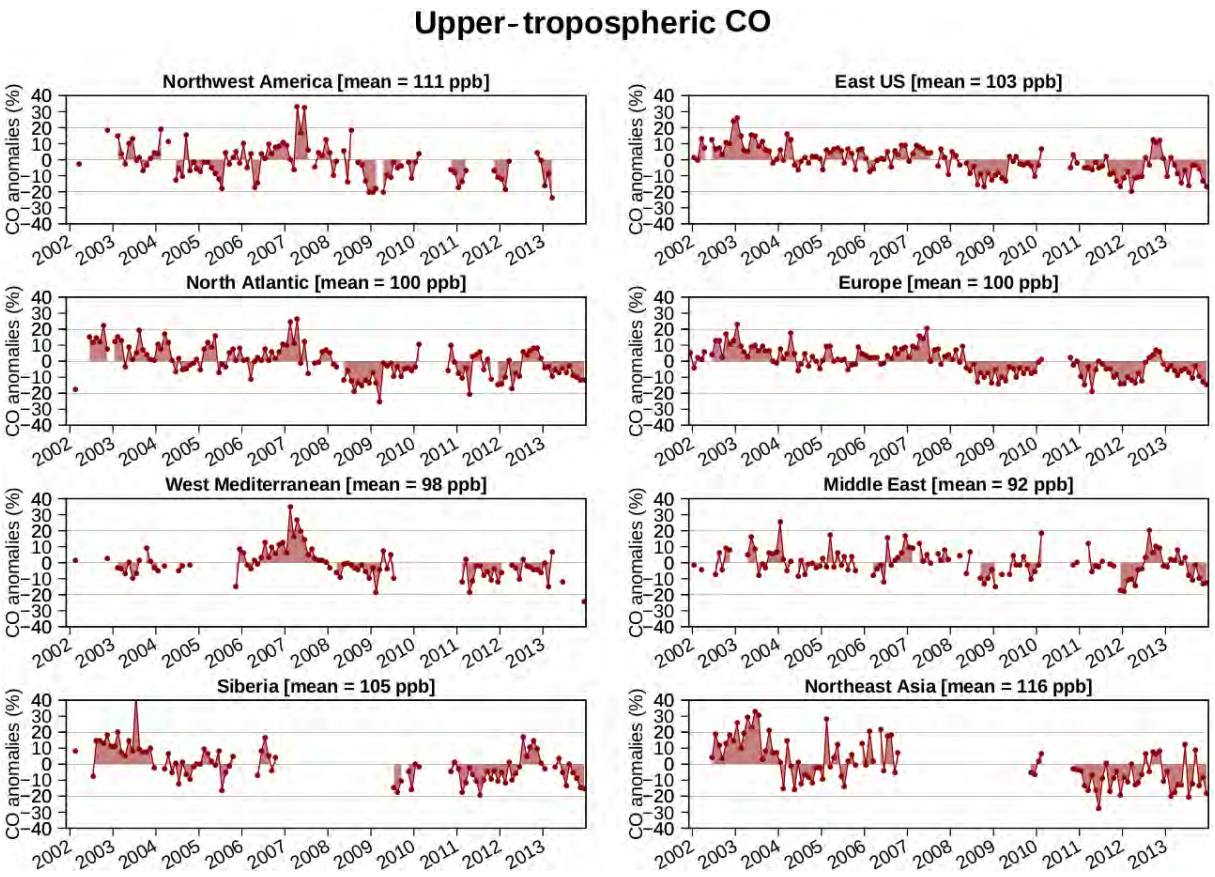

FIGURE 3.24 – Relative monthly anomalies of CO volume mixing ratio in the upper troposphere. The units % refer to the corresponding climatological means indicated above each graph.

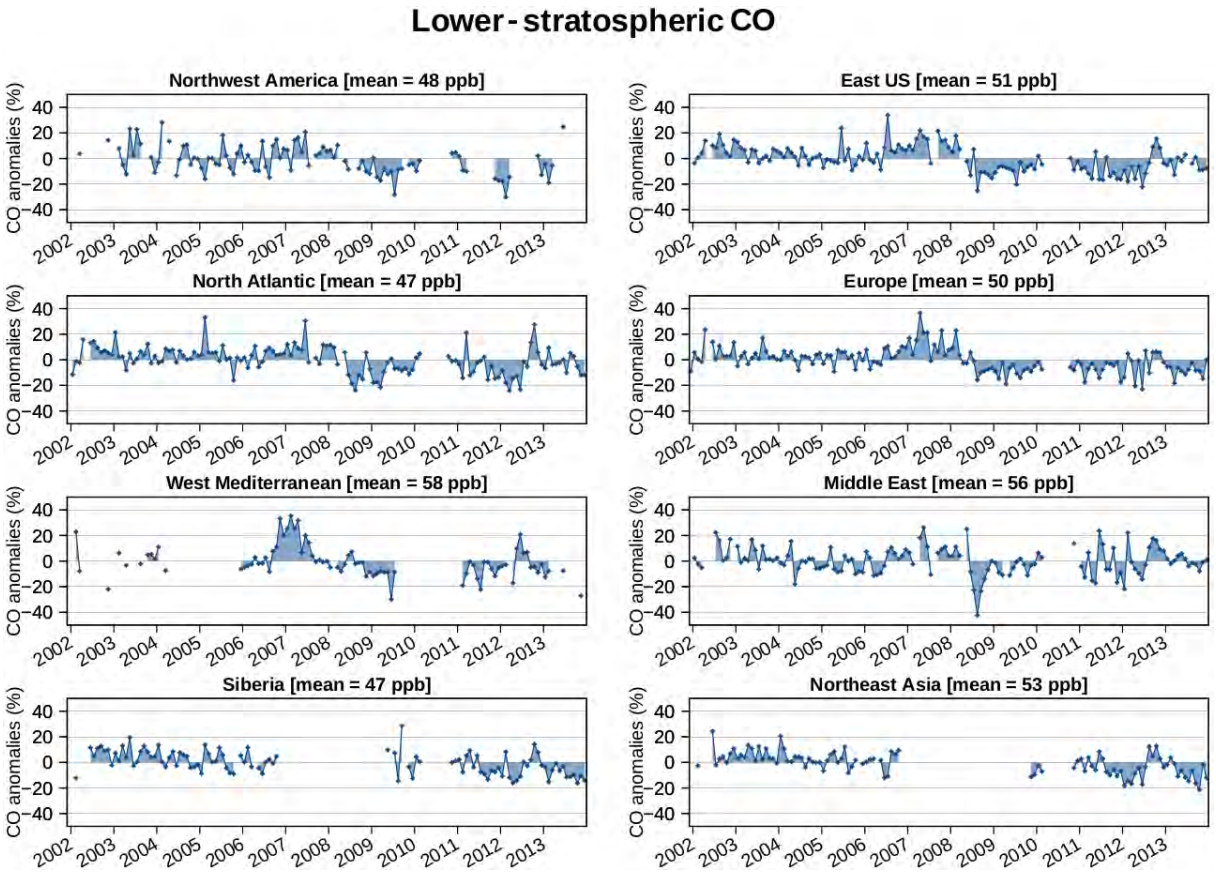

FIGURE 3.25 – Relative monthly anomalies of CO volume mixing ratio in the lower stratosphere. The units % refer to the corresponding climatological means indicated above each graph.

3.2.6.4 Tables of trends

TABLE 3.2 – O_3 absolute trends in ppb yr^{-1} during all the year in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
(ppb yr^{-1})		Slope	Conf. int. (95%)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
ANN	EUS	0.44	[0.19 ; 0.64]	0.003	0.34	[0.09 ; 0.50]	0.013		NS	
	NAt	0.43	[0.18 ; 0.62]	0.003		NS			NS	
	Eur	0.35	[0.18 ; 0.50]	$< 10^{-3}$	0.31	[0.14 ; 0.45]	0.003	0.29	[0.06 ; 0.47]	0.022
	WMed	0.34	[0.08 ; 0.52]	0.003	0.42	[0.14 ; 0.64]	0.003	0.64	[0.06 ; 1.16]	0.04
	MidE	0.30	[0.12 ; 0.48]	0.007	0.25	[0.01 ; 0.45]	0.037		NS	
	Sib	0.50	[0.31 ; 0.67]	$< 10^{-3}$	0.37	[0.12 ; 0.58]	0.007		NS	
	NEAs	0.57	[0.35 ; 0.80]	$< 10^{-3}$	0.45	[0.23 ; 0.68]	$< 10^{-3}$		NS	

TABLE 3.3 – O_3 absolute trends in ppb yr^{-1} during each season in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
(ppb yr^{-1})		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
DJF	EUS	0.50	[0.16 ; 0.93]	0.007	0.38	[0.01 ; 0.61]	0.04		NS	
	NAt	0.54	[0.34 ; 0.84]	$< 10^{-3}$	0.43	[0.13 ; 0.65]	0.003		NS	
	Eur	0.41	[0.13 ; 0.72]	$< 10^{-3}$	0.37	[0.11 ; 0.62]	0.003	0.43	[0.10 ; 0.88]	0.008
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib	0.50	[0.11 ; 0.91]	0.02		NS			NS	
	NEAs	0.34	[0.12 ; 0.76]	0.003		NS			NS	
MAM	EUS		NS			NS			NS	
	NAt	0.63	[0.09 ; 1.03]	0.028		NS			NS	
	Eur		NS			NS			NS	
	WMed	0.53	[0.10 ; 1.11]	0.037		NS			NS	
	MidE	0.48	[0.15 ; 1.00]	0.017		NS			NS	
	Sib	0.56	[0.24 ; 1.00]	0.018	0.50	[0.11 ; 0.88]	0.023		NS	
	NEAs	0.56	[0.17 ; 0.82]	0.007		NS			NS	
JJA	EUS		NS			NS			NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur		NS			NS			NS	
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib	0.60	[0.42 ; 0.91]	$< 10^{-3}$		NS			NS	
	NEAs	1.07	[0.58 ; 1.42]	0.003	0.84	[0.23 ; 1.36]	0.01		NS	
SON	EUS	0.44	[0.05 ; 0.76]	0.012	0.47	[0.11 ; 0.64]	0.013		NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur	0.40	[0.00 ; 0.64]	0.045	0.35	[0.04 ; 0.64]	0.033		NS	
	WMed	0.38	[0.16 ; 0.54]	0.003	0.47	[0.11 ; 0.67]	0.02		NS	
	MidE	0.26	[0.05 ; 0.52]	0.023	0.35	[0.09 ; 0.69]	0.01		NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS		0.38	[0.04 ; 0.67]	0.043		NS	

TABLE 3.4 – O_3 relative trends in % yr^{-1} during all the year in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
(% yr^{-1})		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
ANN	EUS	1.10	[0.48 ; 1.61]	0.003	0.55	[0.14 ; 0.80]	0.013		NS	
	NAt	1.10	[0.45 ; 1.59]	0.003		NS			NS	
	Eur	0.88	[0.46 ; 1.24]	$< 10^{-3}$	0.51	[0.23 ; 0.75]	0.003	0.33	[0.07 ; 0.53]	0.022
	WMed	0.82	[0.19 ; 1.28]	0.003	0.67	[0.23 ; 1.02]	0.003	0.70	[0.07 ; 1.26]	0.04
	MidE	0.68	[0.27 ; 1.08]	0.007	0.39	[0.01 ; 0.70]	0.037		NS	
	Sib	1.06	[0.66 ; 1.42]	$< 10^{-3}$	0.58	[0.19 ; 0.91]	0.007		NS	
	NEAs	1.26	[0.77 ; 1.78]	$< 10^{-3}$	0.69	[0.35 ; 1.04]	$< 10^{-3}$		NS	

TABLE 3.5 – O_3 relative trends in $\%\,yr^{-1}$ during each season in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
($\%\,yr^{-1}$)		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
DJF	EUS	1.24	[0.39 ; 2.32]	0.007	0.62	[0.01 ; 0.99]	0.04		NS	
	NAt	1.38	[0.87 ; 2.16]	$< 10^{-3}$	0.74	[0.22 ; 1.12]	0.003		NS	
	Eur	1.02	[0.33 ; 1.79]	$< 10^{-3}$	0.61	[0.19 ; 1.03]	0.003	0.48	[0.11 ; 0.99]	0.008
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib	1.07	[0.23 ; 1.93]	0.02		NS			NS	
	NEAs	0.75	[0.27 ; 1.70]	0.003		NS			NS	
MAM	EUS		NS			NS			NS	
	NAt	1.61	[0.22 ; 2.63]	0.028		NS			NS	
	Eur		NS			NS			NS	
	WMed	1.30	[0.25 ; 2.71]	0.037		NS			NS	
	MidE	1.10	[0.34 ; 2.27]	0.017		NS			NS	
	Sib	1.20	[0.50 ; 2.13]	0.018	0.78	[0.17 ; 1.38]	0.023		NS	
	NEAs	1.24	[0.37 ; 1.83]	0.007		NS			NS	
JJA	EUS		NS			NS			NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur		NS			NS			NS	
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib	1.28	[0.90 ; 1.93]	$< 10^{-3}$		NS			NS	
	NEAs	2.37	[1.29 ; 3.15]	0.003	1.30	[0.35 ; 2.10]	0.01		NS	
SON	EUS	1.10	[0.12 ; 1.91]	0.012	0.76	[0.18 ; 1.03]	0.013		NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur	1.00	[0.00 ; 1.60]	0.045	0.59	[0.06 ; 1.06]	0.033		NS	
	WMed	0.92	[0.38 ; 1.31]	0.003	0.74	[0.17 ; 1.07]	0.02		NS	
	MidE	0.60	[0.12 ; 1.19]	0.023	0.55	[0.14 ; 1.08]	0.01		NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS		0.58	[0.06 ; 1.03]	0.043		NS	

TABLE 3.6 – CO absolute trends in ppb yr^{-1} during all the year in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
(ppb yr^{-1})		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
ANN	EUS	−1.37	[−1.92 ; −0.75]	$<10^{-3}$	−1.53	[−2.08 ; −0.98]	$<10^{-3}$	−2.12	[−2.80 ; −1.10]	$<10^{-3}$
	NAt	−0.98	[−1.77 ; −0.45]	0.003	−1.38	[−1.98 ; −0.69]	$<10^{-3}$	−1.79	[−2.61 ; −0.79]	$<10^{-3}$
	Eur	−1.08	[−1.63 ; −0.63]	$<10^{-3}$	−1.41	[−1.96 ; −0.90]	$<10^{-3}$	−1.89	[−2.47 ; −1.28]	$<10^{-3}$
	WMed	−0.93	[−2.02 ; −0.31]	0.003	−0.80	[−2.06 ; −0.14]	0.013		NS	
	MidE	−0.59	[−1.17 ; −0.07]	0.027		NS			NS	
	Sib	−0.84	[−1.48 ; −0.26]	0.007	−1.38	[−2.15 ; −0.32]	0.01	−1.56	[−2.98 ; −0.19]	0.02
	NEAs	−1.22	[−2.02 ; −0.56]	$<10^{-3}$	−2.19	[−3.33 ; −0.82]	0.003	−3.81	[−6.75 ; −1.37]	0.003

TABLE 3.7 – CO absolute trends in ppb yr^{-1} during each season in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS. Note that the trends in northwest America are available only in DJF.

Season	Region	P05			Mean			P95		
(ppb yr^{-1})		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
DJF	WNAm		NS		−2.48	[−4.14 ; −1.04]	0.02	−3.30	[−6.25 ; −1.12]	0.003
	EUS		NS		−1.56	[−3.13 ; −0.65]	$< 10^{-3}$	−2.42	[−3.42 ; −1.42]	$< 10^{-3}$
	NAt		NS		−1.65	[−3.19 ; −0.75]	0.007	−2.68	[−4.21 ; −1.46]	0.005
	Eur	−1.24	[−2.32 ; −0.37]	0.01	−1.49	[−2.77 ; −0.67]	0.007	−2.15	[−3.54 ; −1.19]	0.007
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS		−1.15	[−3.67 ; −0.06]	0.05		NS	
	Sib	−0.99	[−2.24 ; −0.15]	0.035	−1.75	[−2.56 ; −0.35]	0.023	−1.43	[−3.24 ; −0.39]	0.025
	NEAs	−2.51	[−3.32 ; −1.55]	$< 10^{-3}$	−2.97	[−5.00 ; −0.75]	0.01		NS	
MAM	EUS	−1.92	[−3.03 ; −1.00]	$< 10^{-3}$	−2.11	[−3.10 ; −1.45]	$< 10^{-3}$	−2.66	[−3.86 ; −0.99]	0.017
	NAt	−1.88	[−3.81 ; −0.79]	0.013	−1.97	[−3.24 ; −1.16]	0.003		NS	
	Eur	−1.19	[−2.42 ; −0.26]	0.017	−1.49	[−3.03 ; −1.12]	0.003	−2.03	[−3.69 ; −1.51]	0.003
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs	−1.54	[−2.55 ; −0.02]	0.05	−3.42	[−5.70 ; −0.53]	0.03		NS	
JJA	EUS	−1.39	[−2.09 ; −0.85]	$< 10^{-3}$	−1.36	[−2.05 ; −0.58]	0.003	−1.88	[−3.38 ; −0.34]	0.007
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur	−1.01	[−1.99 ; −0.42]	0.007	−1.34	[−2.41 ; −0.38]	0.01	−1.80	[−2.99 ; −0.50]	0.017
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS			NS			NS	
SON	EUS		NS			NS			NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur		NS		−1.14	[−1.96 ; −0.07]	0.023		NS	
	WMed		NS		−1.23	[−3.85 ; −0.17]	0.04	−1.29	[−5.70 ; −0.40]	0.018
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS			NS			NS	

TABLE 3.8 – CO relative trends in $\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ during all the year in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS.

Season	Region	P05			Mean			P95		
($\%\,\mathrm{yr}^{-1}$)		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
ANN	EUS	-1.74	$[-2.43; -0.95]$	$< 10^{-3}$	-1.49	$[-2.02; -0.95]$	$< 10^{-3}$	-1.63	$[-2.15; -0.85]$	$< 10^{-3}$
	NAt	-1.21	$[-2.19; -0.55]$	0.003	-1.38	$[-1.98; -0.69]$	$< 10^{-3}$	-1.47	$[-2.14; -0.65]$	$< 10^{-3}$
	Eur	-1.39	$[-2.09; -0.81]$	$< 10^{-3}$	-1.41	$[-1.96; -0.90]$	$< 10^{-3}$	-1.54	$[-2.01; -1.04]$	$< 10^{-3}$
	WMed	-1.15	$[-2.50; -0.38]$	0.003	-0.82	$[-2.10; -0.14]$	0.013		NS	
	MidE	-0.80	$[-1.58; -0.09]$	0.027		NS			NS	
	Sib	-0.99	$[-1.74; -0.30]$	0.007	-1.31	$[-2.05; -0.30]$	0.01	-1.21	$[-2.31; -0.15]$	0.02
	NEAs	-1.52	$[-2.53; -0.70]$	$< 10^{-3}$	-1.89	$[-2.87; -0.71]$	0.003	-2.04	$[-3.61; -0.73]$	0.003

TABLE 3.9 – CO relative trends in $\%\,\mathrm{yr}^{-1}$ during each season in the UT. From left to right, the anomalies are taken from deseasonalized P05, monthly means, and P95. The insignificant trends with respect to the 95 % confidence level are indicated as NS. Note that the trends in northwest America are available only in DJF.

Season	Region	P05			Mean			P95		
($\%\,\mathrm{yr}^{-1}$)		Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value	Slope	Conf. int. (95 %)	p value
DJF	WNAm		NS		−2.23	[−3.73 ; −0.94]	0.02	−2.29	[−4.34 ; −0.78]	0.003
	EUS		NS		−1.51	[−3.04 ; −0.63]	$< 10^{-3}$	−1.86	[−2.63 ; −1.09]	$< 10^{-3}$
	NAt		NS		−1.65	[−3.19 ; −0.75]	0.007	−2.20	[−3.45 ; −1.20]	0.005
	Eur	−1.59	[−2.98 ; −0.47]	0.01	−1.49	[−2.77 ; −0.67]	0.007	−1.75	[−2.88 ; −0.97]	0.007
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS		−1.25	[−3.99 ; −0.07]	0.05		NS	
	Sib	−1.17	[−2.64 ; −0.18]	0.035	−1.67	[−2.44 ; −0.33]	0.023	−1.11	[−2.51 ; −0.30]	0.025
	NEAs	−3.14	[−4.15 ; −1.94]	$< 10^{-3}$	−2.56	[−4.31 ; −0.65]	0.01		NS	
MAM	EUS	−2.43	[−3.84 ; −1.27]	$< 10^{-3}$	−2.05	[−3.01 ; −1.41]	$< 10^{-3}$	−2.05	[−2.97 ; −0.76]	0.017
	NAt	−2.32	[−4.70 ; −0.97]	0.013	−1.97	[−3.24 ; −1.16]	0.003		NS	
	Eur	−1.53	[−3.10 ; −0.33]	0.017	−1.49	[−3.03 ; −1.12]	0.003	−1.65	[−3.00 ; −1.23]	0.003
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs	−1.93	[−3.19 ; −0.02]	0.05	−2.95	[−4.91 ; −0.46]	0.03		NS	
JJA	EUS	−1.76	[−2.64 ; −1.07]	$< 10^{-3}$	−1.32	[−1.99 ; −0.56]	0.003	−1.45	[−2.6 ; −0.26]	0.007
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur	−1.30	[−2.55 ; −0.54]	0.007	−1.34	[−2.41 ; −0.38]	0.01	−1.46	[−2.43 ; −0.41]	0.017
	WMed		NS			NS			NS	
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS			NS			NS	
SON	EUS		NS			NS			NS	
	NAt		NS			NS			NS	
	Eur		NS		−1.14	[−1.96 ; −0.07]	0.023		NS	
	WMed		NS		−1.26	[−3.93 ; −0.17]	0.04	−1.09	[−4.83 ; −0.34]	0.018
	MidE		NS			NS			NS	
	Sib		NS			NS			NS	
	NEAs		NS			NS			NS	

The authors declare that they have no conflict of interest.

This article is part of the special issue “Quadrennial Ozone Symposium 2016 – Status and trends of atmospheric ozone (ACP/AMT inter-journal SI)”. It is a result of the Quadrennial Ozone Symposium 2016, Edinburgh, United Kingdom, 4–9 September 2016.

The authors acknowledge the strong support of the European Commission, Airbus, and the airlines (Lufthansa, Air-France, Austrian, Air Namibia, Cathay Pacific, Iberia, and China Airlines so far) who carry the MOZAIC or IAGOS equipment and have performed the maintenance since 1994. In its last 10 years of operation, MOZAIC has been funded by INSU-CNRS (France), Météo-France, Université Paul Sabatier (Toulouse, France), and Research Center Jülich (FZJ, Jülich, Germany). IAGOS has been additionally funded by the EU projects IAGOS-DS and IAGOS-ERI. We also wish to acknowledge our colleagues from the IAGOS team in FZJ, Jülich, for useful discussions. The MOZAIC–IAGOS database is supported by AERIS (CNES and INSU-CNRS). Data are also available via the AERIS website (`www.aeris-data.fr`). The authors also thank the Midi-Pyrénées region and Météo-France for funding Yann Cohen’s PhD.

Edited by : Sophie Godin-Beekmann

Reviewed by : two anonymous referees

Chapitre 4

Analyse des simulations CCMI de MOCAGE

Alors que le premier volet de cette thèse concernait exclusivement l'analyse synthétique de la base de données d'observations IAGOS, le deuxième et dernier volet est dédié à l'utilisation de IAGOS sur l'intégralité de sa durée d'échantillonnage dans le but d'évaluer, sur les deux décennies de mesures, la simulation REF-C1SD issue du modèle MOCAGE (voir la sous-section 2.2.2). Dans notre cas, celle-ci est basée sur des champs météorologiques prélevés directement depuis la réanalyse ERA-Interim. Comme demandé dans l'exercice CCMI, les sorties de la simulation sont archivées en moyennes mensuelles de 1980 à 2010. Ce sont ces champs mensuels qui sont utilisés dans ce chapitre.

A défaut d'une méthode établie à cet effet, la base de données IAGOS est encore peu utilisée pour effectuer des comparaisons sur de longues durées, avec des sorties de modèles de résolution mensuelle, bien que son étendue temporelle et sa densité soient à présent suffisantes. Gaudel et al. (2015b) ont mené une comparaison de 2003 à 2010 entre IAGOS, la réanalyse MACC (*Monitoring Atmospheric Composition and Climate*) et des prévisions opérationnelles issues du modèle MACC afin d'évaluer l'apport de l'assimilation des mesures d'O_3 et de CO par satellites. Cependant, outre le fait qu'elle ne concerne que l'Europe, cette étude utilise des données instantanées, moyennant l'interpolation des mailles du modèle sur les trajectoires des avions. Au contraire, la stratégie que nous avons mise en place se base sur une résolution men-

suelle afin de pouvoir apporter des diagnostics sur des simulations longues de type REF-C1SD.

Dans ce contexte, la deuxième partie de ce travail de thèse consiste à mettre en place un outil de comparaison adapté à des échelles de temps (multi-)décennales. Bien qu'il soit appliqué en premier lieu à MOCAGE, son utilisation pourrait être généralisée à tous les modèles participants de CCMI. Les données instantanées IAGOS étant résolues au kilomètre sur le plan horizontal et à la dizaine de mètres sur le plan vertical, elles ne sont pas comparables aux sorties mensuelles de MOCAGE, d'une résolution horizontale de 2° et d'une résolution verticale d'environ 800 mètres aux altitudes de croisière. Il est donc nécessaire de dégrader la résolution des observations pour qu'elle soit compatible avec celle de la grille du modèle. Pour ce faire, le premier travail de ce chapitre consiste à redistribuer les points d'observations sur la grille du modèle.

4.1 Redistribution des observations sur la grille du modèle

La base de données IAGOS se compose, entre autres, d'un ensemble de fichiers ASCII, chacun correspondant à une trajectoire de vol. Le but de ce travail réside, en premier lieu, dans la transformation de l'ensemble des données d'observations en moyennes mensuelles comme dans le chapitre précédent, mais cette fois sur la grille MOCAGE ($2° \times 2°$, et 47 niveaux verticaux s'étendant de la surface jusqu'à 5 hPa). Pour un point à un niveau vertical donné du modèle, nous considérerons la pression comme constante au cours de chaque mois, égale à sa moyenne mensuelle. Il faut donc garder à l'esprit que la pression alors associée à un niveau donné peut être différente des valeurs journalières.

Plusieurs méthodes sont envisageables en matière de répartition des données d'observations dans la grille du modèle. La plus simple se résumerait à associer chaque point de mesure à la maille dans laquelle il figure. Cela dit, elle ne tiendrait pas compte de l'excentricité des observations au sein d'une maille : même en bordure de maille, un point de mesure serait considéré comme étant au centre, permettant une erreur de 1° dans chaque direction horizontale, et d'environ 400 mètres sur l'axe vertical. Afin d'éviter cet artefact, nous avons opté pour la répartition de chaque point de mesure sur toutes les mailles adjacentes, en tenant compte de son excen-

tricité par le biais d'une pondération spatiale. Pour une observation donnée, le poids associé à chaque point de grille décroît alors linéairement avec la distance entre le point de mesure et le centre de la maille. Les pas de longitude et de latitude décrivent des angles suffisamment faibles pour considérer qu'à l'échelle d'une maille, il y ait une relation linéaire entre distances et coordonnées sphériques.

Dans les expressions mathématiques suivantes, chaque maille est définie par les indices (i, j, k) se référant à la longitude, la latitude et l'altitude, soit aux coordonnées sphériques. Une illustration en deux dimensions est proposée en figure 4.1. En quatre étapes, pour un point de mesure quelconque, elle résume le calcul des poids sur les mailles adjacentes en fonction de sa position. En notant $\Delta\phi$, $\Delta\theta$ et $\Delta z_{i,j,k}$ les dimensions des mailles à un niveau vertical $k > 2$ donné, la maille correspondante est repérée par le vecteur $\vec{r}_{i,j,k}$, dont nous simplifierons l'expression par ses coordonnées de longitude, latitude et d'altitude : $\vec{r}_{i,j,k} \sim (\phi_i, \theta_j, z_{i,j,k})$ définies par :

$$\phi_i = (i-1)\Delta\phi + \phi_1$$

$$\theta_j = (j-1)\Delta\theta + \theta_1$$

Dans ces expressions, longitude et latitude d'origine valent respectivement $\phi_1 = -179°$ et $\theta_1 = -89°$. Suivant les deux directions horizontales, les mailles sont séparées par un intervalle angulaire constant $\Delta\phi = 2°$ et $\Delta\theta = 2°$. La projection du vecteur $\vec{r}_{i,j,k}$ sur le plan horizontal correspond au centre de la maille (i, j). Sur l'axe vertical, la projection de $\vec{r}_{i,j,k}$ se situe sur les niveaux de pression hybride pleins, convertis en altitude. Ils sont séparés par un intervalle de hauteur $\Delta z_{i,j,k} = z_{i,j,k-1} - z_{i,j,k}$ variant avec le relief et l'altitude.

Par convention, pour une position horizontale (i, j), dans cette configuration à 47 niveaux, le vecteur $\vec{r}_{i,j,k=1}$ pointe à $\sim$ 5 hPa, définissant la maille allant de 0 à $\sim$ 14 hPa. Au niveau du sol, le point $\vec{r}_{i,j,k=47}$ est situé à 1011 hPa en moyenne, définissant la maille entre le sol et $\Delta P_{k=47} \simeq$ 5 hPa au-dessus.

Le long d'une trajectoire aérienne, chaque mesure est définie par l'indice n et localisée à la position $\vec{r}_n \sim (\phi, \theta, z)$. Pour tout point $\vec{r}_n$, il s'agit de repérer la première maille au sud-ouest, en dessous, à laquelle nous attribuons les indices de mailles (i, j, k). L'observation à la

position $\vec{r}_n$ est ensuite distribuée sur les huit mailles les plus proches, repérées par les indices $(\{i, i+1\}, \{j, j+1\}, \{k, k+1\})$.

La valeur mesurée X($\vec{r}_n$) est alors extrapolée comme suit : trois coefficients (α, β, γ) $\in [0, 1]^3$ sont définis tels :

$$\alpha = \left| \frac{\phi - \phi_i}{\Delta\phi} \right|$$

$$\beta = \left| \frac{\theta - \theta_j}{\Delta\theta} \right|$$

$$\gamma = \left| \frac{z - z_{i,j,k}}{\Delta z_{i,j,k}} \right|$$

Les facteurs α, β et γ croissent linéairement en fonction de la distance par rapport au point de grille (i, j, k). Définissons les indices (I, J, K) $\in \{i, i+1\} \times \{j, j+1\} \times \{k, k+1\}$ pour pouvoir désigner l'une des huit mailles adjacentes au point de mesure. Afin de calculer les coefficients de pondération, on définit alors trois fonctions f_I, g_J et h_K sur la longitude, la latitude et l'altitude. Rappelons que ces fonctions sont propres à l'observation donnée, et qu'il faut les redéfinir pour chaque point de mesure. Elles sont définies telles :

$$f_{I=i}(\vec{r}_n) = 1 - \alpha$$

$$f_{I=i+1}(\vec{r}_n) = \alpha$$

$$g_{J=j}(\vec{r}_n) = 1 - \beta$$

$$g_{J=j+1}(\vec{r}_n) = \beta$$

$$h_{K=k}(\vec{r}_n) = 1 - \gamma$$

$$h_{K=k+1}(\vec{r}_n) = \gamma$$

On en déduit le coefficient de pondération en trois dimensions par le produit :

$$\forall (I, J, K) \in \{i, i+1\} \times \{j, j+1\} \times \{k, k+1\}, W_{I,J,K}(\vec{r_n}) = f_I(\vec{r}_n) \cdot g_J(\vec{r}_n) \cdot h_K(\vec{r}_n) \quad (4.1)$$

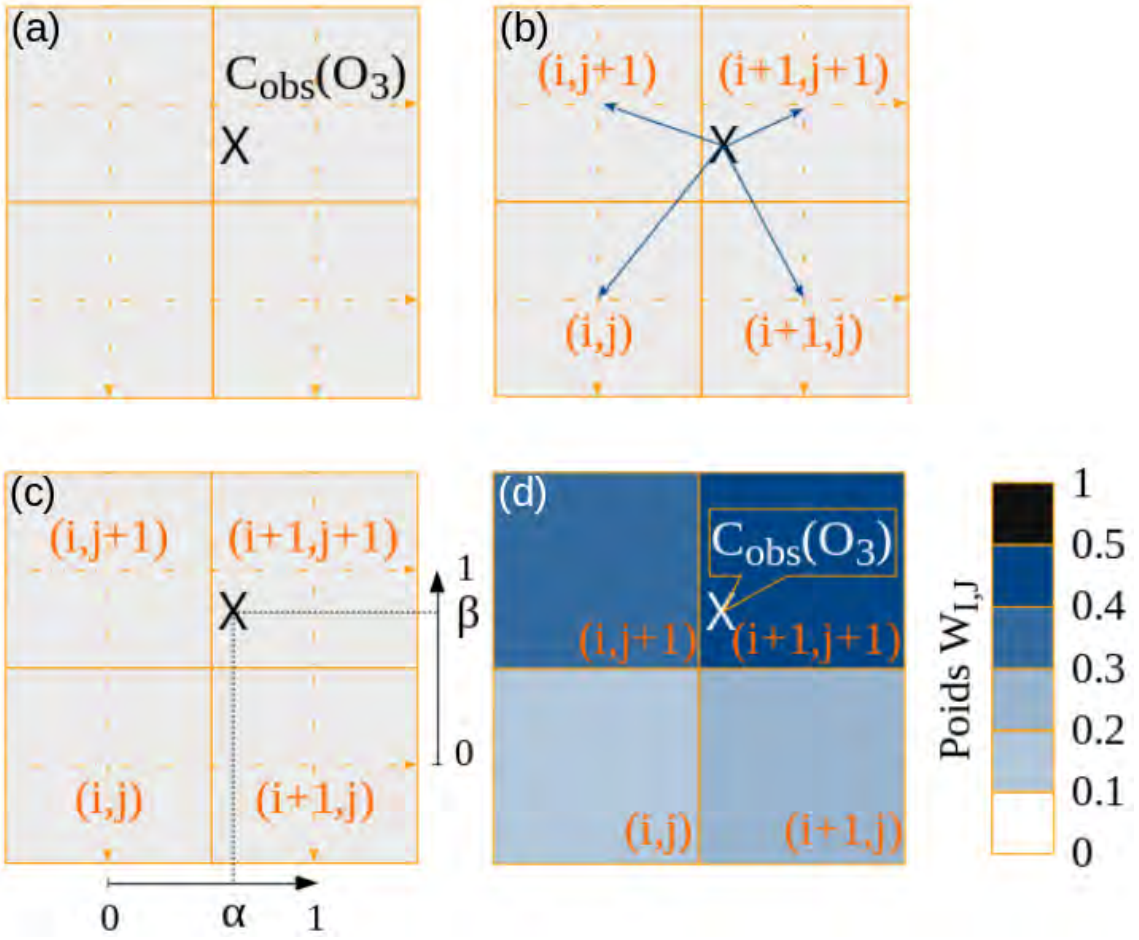

FIGURE 4.1 – Schéma illustrant la méthode d'extrapolation d'un point de mesure sur une portion de la grille du modèle, simplifié au cas bidimensionnel. (a) Sur une portion de la grille du modèle, on dispose d'une mesure en ozone indiquant la valeur $C_{obs}(O_3)$. (b) L'algorithme retrouve les quatre mailles les plus proches du point de mesure. Dans la notation qui suit, on note (i, j) les indices de la première maille inférieure gauche par rapport à la mesure. Les mailles les plus proches sont alors définies par les indices $(I, J) \in \{(i, j), (i, j+1), (i+1, j), (i+1, j+1)\}$. (c) A partir de la position du point de mesure, on déduit un coefficient α en longitude et β en latitude correspondant aux projetés respectifs de la position du point de mesure par rapport au centre de la maille (i, j). Ces projections sont ramenées à une échelle de 0 à 1, relative à la dimension des mailles. (d) Le poids dans chacune des mailles environnantes est calculé à partir de l'équation (4.1). Comme l'indiquent les couleurs, il est systématiquement maximal dans la maille du point de mesure.

A présent, en notant N la quantité de mesures prélevées au voisinage direct de la maille

(i, j, k), on en déduit la valeur moyenne pondérée de la grandeur X par l'expression :

$$X_{i,j,k} = \frac{\sum_{n=1}^{N} W_{i,j,k}(\vec{r_n}) \cdot X(\vec{r_n})}{\sum_{n=1}^{N} W_{i,j,k}(\vec{r_n})} \tag{4.2}$$

La somme des poids, en dénominateur dans cette équation, équivaut finalement au nombre de données récoltées sur la maille (i, j, k) :

$$N_{i,j,k} = \sum_{n=1}^{N} W_{i,j,k}(\vec{r_n}) \tag{4.3}$$

Le but principal de la redistribution des données IAGOS, présenté au-dessus, est de pouvoir comparer directement celles-ci aux données REF-C1SD de MOCAGE, maille par maille. Il s'agit donc de disposer de deux jeux de données équivalents en matière d'échantillonnage spatial et temporel, un pour IAGOS et un pour MOCAGE. Par conséquent, les mailles considérées comme non échantillonnées par les observations (avec un nombre équivalent de données $N_{i,j,k}$ inférieur à 1) ne sont pas prises en compte dans le modèle. Nous conservons toutefois une copie non modifiée du jeu de données MOCAGE pour tester ultérieurement la robustesse de l'échantillonnage au sein d'une région. Par ailleurs, afin d'identifier l'impact de l'évolution des émissions telles que paramétrées dans REF-C1SD, nous présenterons les résultats d'une autre simulation auxiliaire nommée SEN-C1SD, dans laquelle les émissions de précurseurs d'ozone depuis la surface sont gardées constantes, aux valeurs de 1980. Pour une meilleure facilité de lecture, nous proposons de renommer les différents jeux de données, de sorte que IAGOS–HR et IAGOS–DM désignent respectivement les données IAGOS à haute résolution et celles distribuées sur la grille du modèle, et que MOCAGE–M et MOCAGE–NM correspondent au jeu de données MOCAGE modifié (suppression des mailles non échantillonnées dans IAGOS–DM) et au jeu de données MOCAGE non modifié. Enfin, MOCAGE–EF est similaire à MOCAGE–M mais correspond au jeu de données issu de la simulation SEN-C1SD, c'est-à-dire aux émissions fixées depuis 1980.

4.2 Comparaison IAGOS – MOCAGE

4.2.1 Cartes de climatologie en O_3 et CO

Les climatologies saisonnières présentées dans Cohen et al. (2018) (chapitre 3) ont été calculées de décembre 1994 à novembre 2013 pour l'ozone et de décembre 2001 à novembre 2013 pour le CO. La période août – novembre 1994 et le mois de décembre 2013 ont été mis de côté, afin de travailler sur des durées d'échantillonnage indépendantes de la saison. Il en sera de même dans ce chapitre.

Dans Cohen et al. (2018), ces climatologies saisonnières avaient été mises en place en moyennant les données quasi instantanées sur l'intégralité de la période de mesures, sans avoir calculé de moyennes mensuelles au préalable. A présent, les jeux de données dont nous disposons sont constitués de moyennes mensuelles. Afin de pouvoir correspondre le plus possible aux cartes de climatologies issues des données quasi instantanées, les moyennes temporelles sont réalisées en appliquant une pondération sur la quantité mensuelle de données. Plus précisément, fixons une maille définie par les indices (i, j, k). Soit $\mu_{i,j,k,l}$ la valeur moyenne d'une grandeur physico-chimique quelconque au cours du $l^{\text{ème}}$ mois. Pour une saison donnée ($s \in \{\text{DJF}, \text{MAM}, \text{JJA}, \text{SON}\}$), notons I_s l'ensemble des indices correspondant aux mois de cette saison (*e.g.* pour l'hiver, il s'agira de tous les mois de décembre, janvier et février). En tenant compte du nombre équivalent de données mensuel $N_{i,j,k,l}$, on calcule une moyenne climatologique saisonnière locale $\bar{\mu}^s_{i,j,k}$ en procédant à une intégration sur l'ensemble de la période, à travers la relation suivante :

$$\bar{\mu}^s_{i,j,k} = \frac{\sum_{l \in I_s} \mu_{i,j,k,l} \cdot N_{i,j,k,l}}{\sum_{l \in I_s} N_{i,j,k,l}} \tag{4.4}$$

Dans le cas d'une moyenne annuelle $\bar{\mu}_{i,j,k}$, l'équation 4.4 se simplifie par :

$$\bar{\mu}_{i,j,k} = \frac{\sum_{l=1}^{N_m} \mu_{i,j,k,l} \cdot N_{i,j,k,l}}{\sum_{l=1}^{N_m} N_{i,j,k,l}} \tag{4.5}$$

où N_m désigne le nombre de mois sur lesquels s'est effectuée l'intégration. En appliquant cette

méthode de calcul, on recherche une meilleure cohérence entre le traitement des observations interpolées sur la grille du modèle, et celui des observations quasi instantanées (Cohen et al., 2018).

Pour une maille de $5° \times 5°$ dans une couche donnée (UT ou LS), une moyenne temporelle avec IAGOS–HR n'était calculée que si la quantité de points de mesures atteignait 2000 pour l'O_3 et 1000 pour le CO, ce dernier ayant une série temporelle d'observations environ deux fois moins longue que l'O_3. Les seuils concernant les quantités de données requises doivent alors être ajustés au volume des mailles. Sur le plan horizontal, la transition d'un pas de 5° à un pas de 2° impose de diviser les anciens seuils par un facteur 2.5×2.5. Sur l'axe vertical, il s'agit d'estimer l'épaisseur d'une couche en termes de mailles. Pour ce faire, il est supposé que les 6 niveaux de modèle traités (22–27) sont intégralement distribués entre les deux couches (UT et LS), l'une autant que l'autre. Approximativement, cela revient à considérer une maille du modèle trois fois plus petite qu'une couche quelconque de l'UTLS, sur sa dimension verticale. En somme, il s'agit de diviser les anciens seuils de données requises par le rapport de volume des mailles, soit un facteur $2.5 \times 2.5 \times 3 = 18.75$. Les nouveaux seuils sont alors de 106 données mensuelles requises par point de grille du modèle pour l'ozone et 53 pour le CO pour la totalité de la période d'observations, à chaque saison. Les climatologies annuelles sont ensuite calculées à partir de moyennes entre les quatre climatologies saisonnières.

Le niveau d'échantillonnage dans la base de données IAGOS dépend fortement du niveau vertical du modèle. Aux moyennes latitudes, la gamme d'altitude la plus échantillonnée se situe aux niveaux de croisière, compris entre 165 hPa et 300 hPa. En moyenne, il correspond essentiellement aux niveaux de modèle 23 jusqu'à 26. Il atteint le niveau 22 très occasionnellement, et aucune mesure n'est effectuée au-dessus. Le niveau 27 est systématiquement sondé, mais la répartition géographique des données aéroportées se restreint essentiellement au seul voisinage des aéroports desservis. C'est pourquoi les figures 4.2 et 4.3 ne montrent que les cartes de climatologie sur les niveaux 23 à 26 inclus. On peut y noter un niveau d'échantillonnage des données de croisière comportant des irrégularités géographiques notables, de la quasi-absence de mesures sur le Pacifique jusqu'à l'échantillonnage extrêmement dense sur le corridor nord-atlantique et les régions environnantes. La quantité d'observations dans une région donnée varie

au fil des mois, aussi bien que la répartition géographique des données. Enfin, nous noterons la discontinuité des mesures au-dessus du Groenland, dont l'élévation du terrain (point culminant à 3700 m) se répercute sur les niveaux de pression hybride. Les altitudes correspondant aux niveaux 23 et 24 au-dessus de l'océan sont alors associées aux niveaux 26 ou 27 au-dessus de l'île. C'est pourquoi, géographiquement, les rapports de mélange en ozone et en CO changent brutalement au passage de cette zone, pour un même niveau de pression hybride.

La première étape de la comparaison entre IAGOS–DM et MOCAGE–M est dédiée aux moyennes climatologiques annuelles, en figures 4.2 et 4.3. En raison de la variabilité saisonnière de la hauteur de la tropopause, induite par la saisonnalité des courants jets aux moyennes latitudes et de la configuration des ondes de Rossby, les valeurs moyennes ainsi déduites ne sont pas spécifiquement représentatives de l'UT ou de la LS. Dans notre contexte, elles ne sont qu'un outil de comparaison, ne permettant pas d'analyser les deux couches séparément.

De manière générale, on observe une bonne cohérence entre IAGOS–DM et MOCAGE–M sur l'O_3 et le CO : à tous les niveaux, on retrouve les mêmes grandes structures. Aux tropiques et subtropiques (30° S – 30° N), les quantités d'O_3 sont semblables entre le modèle et les observations. D'après les deux jeux de données, pour tout niveau vertical, les plus faibles valeurs se trouvent au-dessus de l'est de l'océan Indien. Concernant l'ozone et le CO, la distribution présente les mêmes maxima et minima. Pour l'ozone, les minima sont situés de part et d'autre du Pacifique équatorial, en lien avec les faibles quantités d'ozone lors des saisons humides. Les maxima sont situés au nord-est du Canada. Le rapport de mélange en ozone est sous-estimé aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord dans les niveaux 26 – 24 et semblable dans les deux jeux de données pour le niveau 23. Le rapport de mélange en CO est généralement surestimé par le modèle, surtout en Asie de l'Est et en Inde.

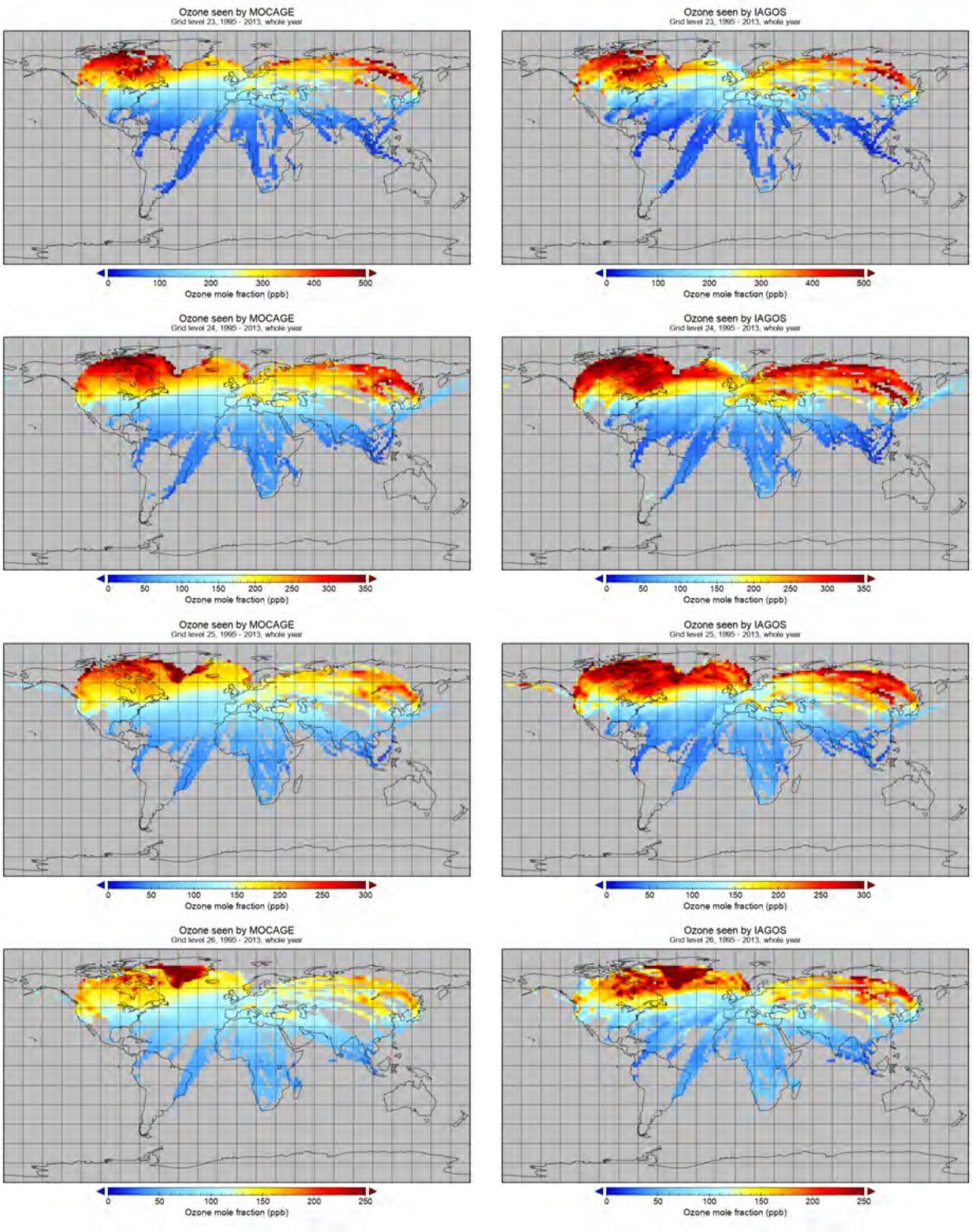

FIGURE 4.2 – Distribution horizontale moyenne du rapport de mélange en O_3 (ppb), du niveau de pression 23 (cartes en haut de figure, $\approx$ 200 hPa) au niveau 26 (cartes en bas de figure, $\approx$ 320 hPa), dans MOCAGE–M (colonne de gauche) et IAGOS–DM (colonne de droite) pendant la période 1995 – 2013.

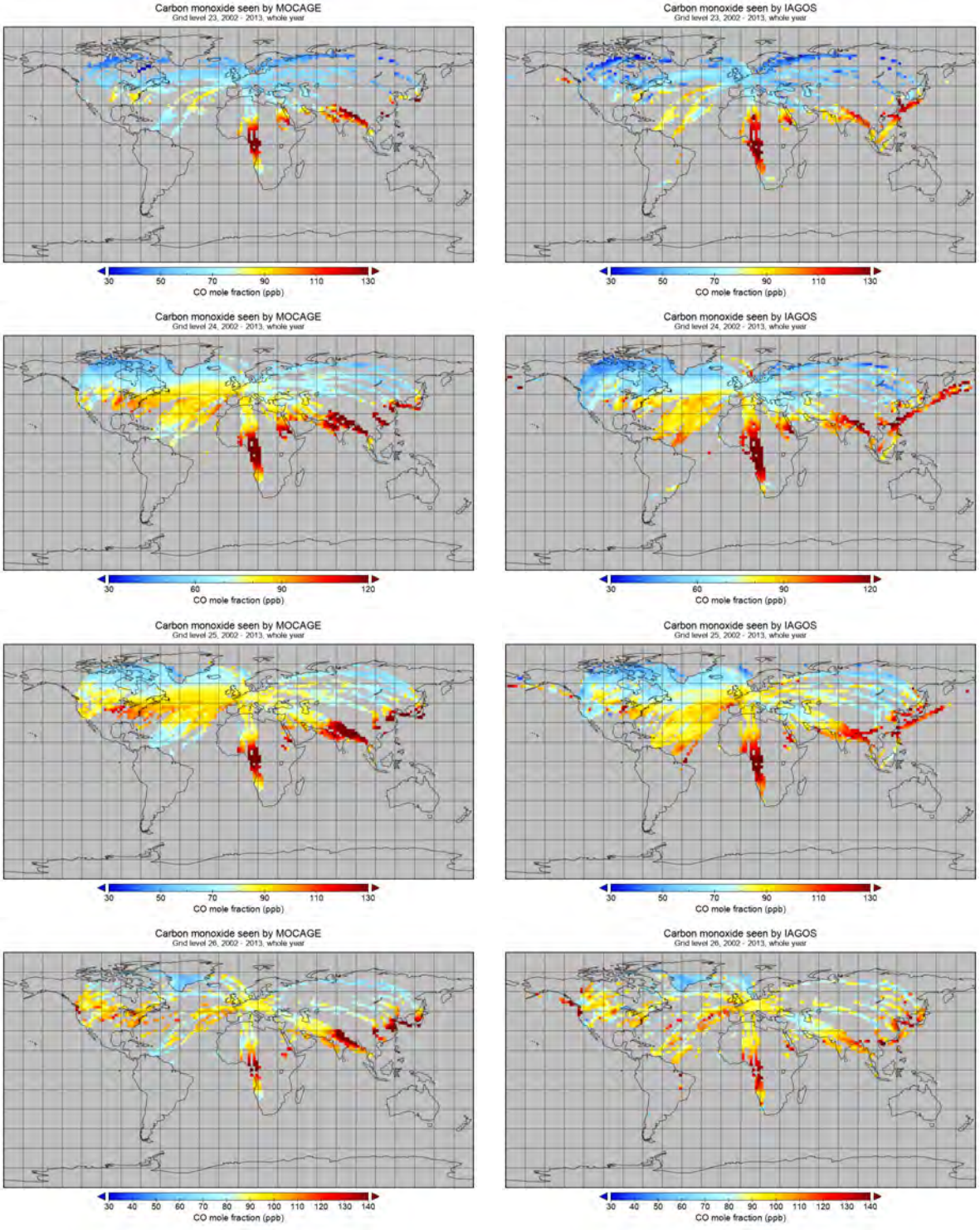

FIGURE 4.3 – Distribution horizontale moyenne du rapport de mélange en CO (ppb), du niveau de pression 23 (cartes en haut de figure, $\approx$ 200 hPa) au niveau 26 (cartes en bas de figure, $\approx$ 320 hPa), dans MOCAGE–M (colonne de gauche) et IAGOS–DM (colonne de droite) pendant la période 2002 – 2013.

Pour les deux espèces, des biais importants sont co-localisés à l'ouest de la Scandinavie. Ils sont marqués par de très faibles quantités d'ozone observées aux niveaux 23 et 24, et de fortes quantités de CO au niveau 24 (les données sur ce gaz étant insuffisantes au niveau 23). Ces différences correspondent à des aires très faiblement échantillonnées par IAGOS sur la période totale, pouvant expliquer l'absence de ce signal dans les données MOCAGE.

Pour une analyse plus détaillée, les cartes de climatologies saisonnières sont proposées dans les figures A.1–A.8 en annexe A. Parmi celles-ci, les figures A.1, A.2, A.3 et A.4 présentent les moyennes saisonnières du rapport de mélange en ozone, calculées à partir de l'équation 4.4. De manière générale, la variabilité horizontale est bien reproduite par MOCAGE. Le biais, que l'on définit par le résultat de la soustraction des valeurs observées aux valeurs simulées, est positif en hiver et négatif durant le reste de l'année. Le niveau L=23 montre un faible biais au printemps et en automne, ainsi que les latitudes en deçà de 45° N pendant toutes les saisons, hiver exclu. De même, les figures A.5, A.6, A.7 and A.8 présentent les moyennes saisonnières du rapport de mélange en CO. Pour cette espèce également, le modèle reproduit correctement les variations horizontales. On retrouve notamment le déplacement saisonnier des maxima de feux de savane autour de l'Afrique équatoriale, le transport de polluants au nord du Pacifique (mer de Béring), et un surplus de CO au-dessus de l'Asie de l'Est et l'Asie du Sud. En hiver et au printemps, le biais en CO, défini de la même façon que pour l'O_3, est positif aux moyennes et hautes latitudes, et négatif aux basses latitudes. En été, on observe surtout un biais positif en Asie du Sud et en Asie de l'Est, ainsi qu'un biais négatif sur l'Atlantique Nord et sur l'Indonésie. En automne, on retrouve un biais négatif aux basses latitudes. Les moyennes latitudes y sont caractérisées par un biais positif en Amérique du Nord et négatif en Eurasie.

4.2.2 Profils verticaux régionaux

La variabilité verticale dans l'UTLS est abordée de façon plus précise dans cette section, d'abord de façon qualitative, puis d'un point de vue plus statistique. Le nombre de niveaux de modèle étant peu élevé, il convient de réitérer l'interpolation sur une nouvelle grille verticale plus fine. Chaque maille du modèle comprise entre les niveaux 22 et 27 est alors redistribuée suivant sa pression mensuelle moyenne, avec une résolution de 10 hPa. Tandis que plusieurs

jeux de données sont contraints de calculer des valeurs moyennes sur de grandes régions pour s'assurer un échantillon de données assez élevé (par exemple, les campagnes de mesures aéroportées, ou les données CARIBIC), l'étude de Cohen et al. (2018) a tiré profit de la forte densité des mesures IAGOS en définissant des régions plus petites. Leur position et leurs dimensions étaient choisies de façon à englober un échantillon de données suffisamment élevé pour des calculs statistiques robustes, tout en recherchant une faible variabilité géographique en ozone et en CO à l'intérieur. Afin d'assurer la cohérence sur les critères de comparaison entre les résultats issus de IAGOS–HR (Cohen et al., 2018) et ceux issus de IAGOS–DM, nous choisissons d'établir les profils verticaux sur des régions semblables à celles définies dans Cohen et al. (2018). Etant donné que la grille du modèle ne contient que des longitudes et latitudes paires, la seule différence avec les régions de Cohen et al. (2018) est un agrandissement éventuel de 1°, pour les cas où les frontières figurent sur une coordonnée impaire. N'utilisant que MOCAGE–M dans cette sous-section, il peut s'avérer utile de rappeler que les moyennes et autres métriques calculées à partir des sorties du modèle ne sont calculées qu'à partir des mailles de MOCAGE non vides dans IAGOS–DM.

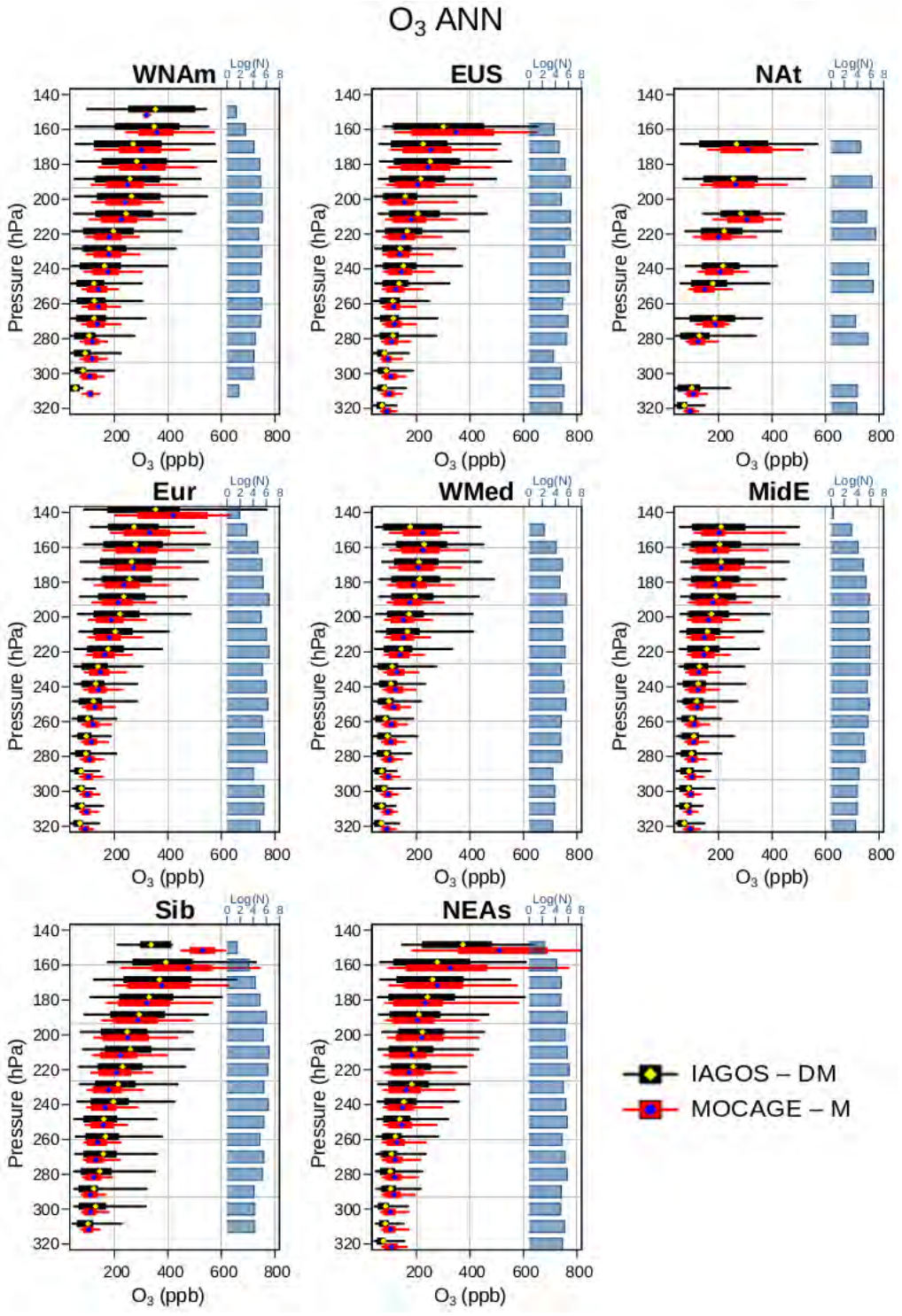

FIGURE 4.4 – Boîtes à moustache de l'ozone mesuré (noir) et modélisé (rouge) au cours de l'année, organisées en profils verticaux. Les barres inférieures représentent le centile 5, et les supérieures, le centile 95. Les limites d'une "boîte" correspondent aux centiles 25 et 75. Pour chaque intervalle de pression, la valeur moyenne du rapport de mélange est représentée par un point jaune pour les observations, bleu pour la simulation. L'histogramme bleu correspond au nombre de données d'observations représentées par le diagramme moustache. Il est tracé en échelle logarithmique et ses valeurs sont reportées sur l'axe des abscisses supérieur.

Les figures 4.4 et 4.5 représentent les profils verticaux des rapports de mélange d'O_3 et de CO, sans distinction des saisons. Par souci de concision, les profils verticaux saisonniers ont été placés en annexe B. Chaque boîte à moustache synthétise la distribution statistique des rapports de mélange sur les mailles mensuelles correspondant à l'intervalle de pression fixé, complétée par l'information sur la quantité d'observations prises en compte. Notons que, quelle que soit la saison, l'échantillonnage au-dessus de l'Atlantique Nord (NAt) semble très discrétisé en matière de niveaux de pression, contrastant avec la distribution verticale continue de l'échantillonnage dans les autres régions.

D'après la figure 4.4, les moyennes annuelles du rapport de mélange d'ozone montrent une bonne corrélation entre modèle et observations. On note une surestimation par le modèle dans les niveaux inférieurs et supérieurs des profils verticaux, dans la quasi-totalité des régions. Dans les niveaux inférieurs, les biais positifs sont caractérisés par une surestimation sur la moitié des mailles prises en compte (celles comprises entre les centiles 25 et 75). Dans les plus hauts niveaux, les distributions présentent davantage de points communs entre modèle et observations : leurs centiles supérieurs (75 et 95) sont relativement bien reproduits par la simulation, le biais moyen positif provenant alors essentiellement de la surestimation des centiles inférieurs (5 et 25). Les deux gammes d'altitude que nous venons de mentionner sont séparées par une zone de biais légèrement négatif. En Sibérie (Sib) seulement, on dénote un biais négatif non négligeable dans la majorité des niveaux inférieurs (en dessous du niveau à 200 hPa), accompagné du biais positif systématique dans les hautes altitudes.

En annexe B, les figures B.1 à B.4 représentent les diagrammes à moustache saisonniers du rapport de mélange en ozone. La valeur moyenne est préférentiellement surestimée par le modèle en hiver (figure B.1) et en automne (figure B.4), tandis qu'elle est souvent sous-estimée en été (figure B.3). Au printemps (figure B.2), on distingue des biais positifs dans les bas niveaux (négligeable en Sibérie), négatifs dans les niveaux intermédiaires à supérieurs, et négligeables dans les niveaux supérieurs.

La figure 4.5 représente les diagrammes à moustache du monoxyde de carbone annuel. Les valeurs moyennes sont surestimées par le modèle dans la grande majorité des niveaux verticaux sur les deux régions américaines, sur l'Atlantique Nord et sur l'Asie du Nord-Est (NEAs). Elles

sont sous-estimées par le modèle dans la grande majorité des niveaux verticaux sur l'Europe, l'ouest du Bassin Méditerranéen (WMed) et en Sibérie. Au Moyen-Orient (MidE), la moyenne est sous-estimée dans les bas niveaux et surestimée à partir de 240 hPa, jusqu'à être faiblement biaisée (à 5 ppb près) au-dessus de 200 hPa.

Egalement, en annexe B, les figures B.5 à B.8 représentent les diagrammes à moustache saisonniers du rapport de mélange en CO. En hiver et au printemps (figures B.5 et B.6), le biais du rapport de mélange moyen en CO est généralement positif. Il est en grande partie négatif en été, sauf au Moyen-Orient et en Asie du Nord-Est. Ce diagnostic est mitigé en automne : le biais est positif sur les deux régions nord-américaines et le nord-est asiatique, et négatif sur les deux régions européennes, le Moyen-Orient et la Sibérie.

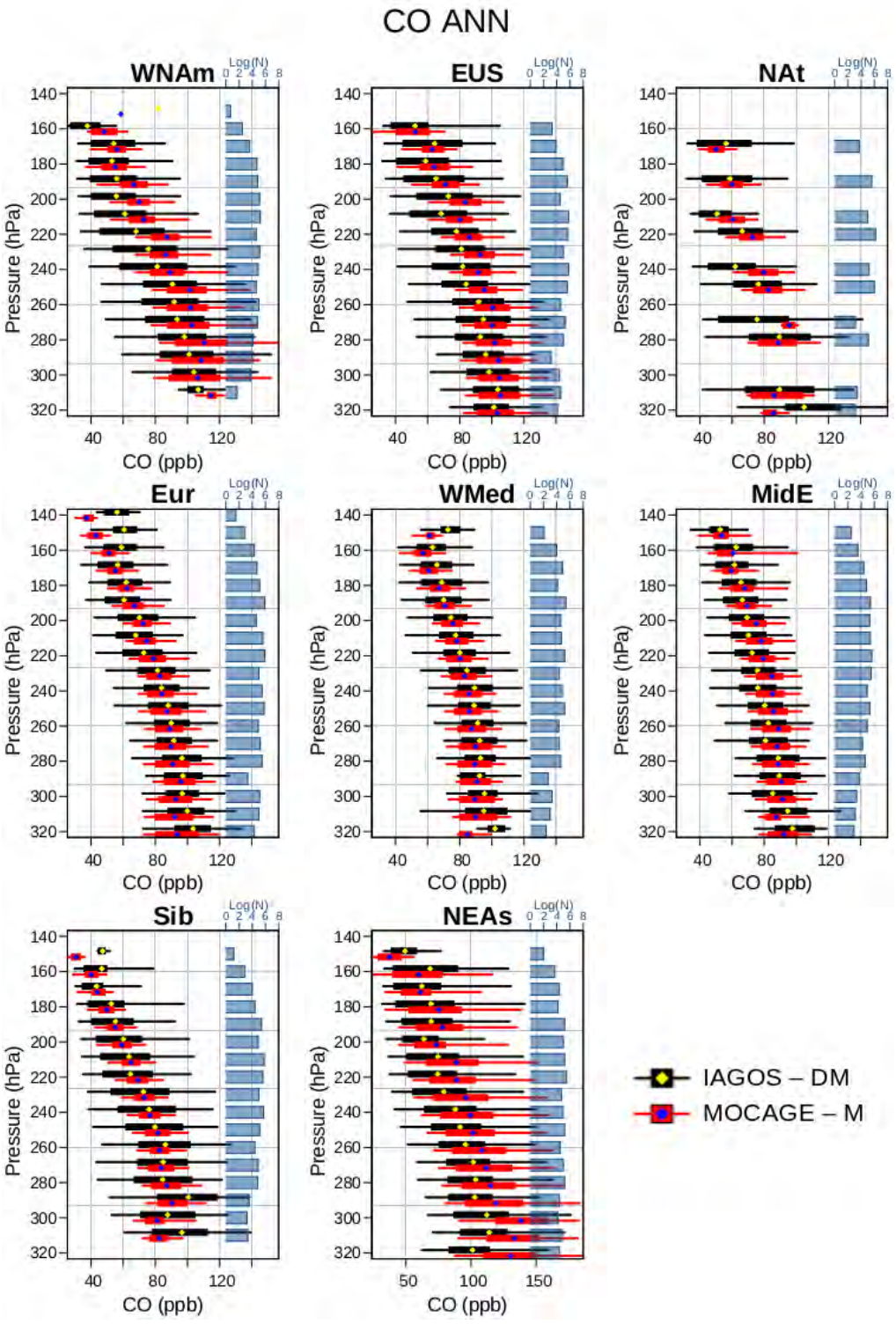

FIGURE 4.5 – De même que la figure 4.4 pour le CO.

De manière générale, la variabilité interne à chaque niveau de pression est toujours, en

moyenne annuelle, sous-estimée par le modèle. Ce résultat demeure prévisible et provient de la différence fondamentale entre observations et modélisation. Les observations ont l'avantage de pouvoir enregistrer des valeurs extrêmes que l'on ne retrouve qu'à des petites échelles, au sein de panaches. Les moyennes calculées à partir d'observations peuvent être fortement influencées par ces extrema. Les modèles, en revanche, ne peuvent générer qu'une concentration moyenne sur une maille donnée. Pour un modèle, les panaches pris en compte y sont alors dilués, limitant l'impact des fortes émissions locales sur les rapports de mélange et, de ce fait, rendant impossible la simulation de valeurs extrêmes locales.

Enfin, les figures 4.6 et 4.7 synthétisent la comparaison entre modèle et observations, en matière de profils verticaux. Chaque barre est calculée en tant que médiane le long de l'axe vertical, à partir des diagrammes à moustache issus des figures précédentes. Plus exactement, ils sont calculés à partir des biais entre modèle et observations déduits des diagrammes précédents : chaque barre synthétise les biais médians (par rapport à l'axe vertical) des quartiles 1, 2 et 3 (soient les centiles 25, 50 et 75), respectivement en bleu, noir et rouge. Pour chaque niveau de pression, ces biais sont normalisés par rapport à la médiane observée. Pour une espèce X donnée, à chaque intervalle de pression (représenté par une pression de référence P), ils sont calculés *via* l'égalité suivante :

$$\delta Q(X,P) = \frac{Q_{mod}(X,P) - Q_{obs}(X,P)}{med_{obs}(X,P)} \tag{4.6}$$

où $Q(X,P)$ désigne le quartile 1 (centile 25), 2 (médiane, ou centile 50) ou 3 (centile 75), et $med_{obs}(X,P)$ la médiane propre aux observations. Il a été choisi de normaliser les profils verticaux de biais en divisant par le profil vertical médian des observations, afin d'affranchir les résultats des gradients chimiques verticaux. Par ce moyen, les histogrammes proposés en figures 4.6 et 4.7 ont une sensibilité comparable aux biais des hautes et des basses altitudes. Un biais en ozone stratosphérique ne dominera donc pas le signal, bien qu'il soit préférentiellement plus élevé qu'un biais en ozone troposphérique. Par ailleurs, la normalisation des biais de ces trois quartiles par rapport à une même valeur de référence (ici, la médiane) a été préférée à une normalisation par rapport aux quartiles eux-mêmes (équivalente à des calculs de biais relatifs),

afin de pouvoir les comparer entre eux. De ce fait, un biais constant sur la majeure partie d'une distribution sera plus visible. La normalisation pouvant également s'effectuer par rapport à la valeur moyenne de la distribution étudiée, l'adoption de la médiane comme valeur de référence est motivée par sa moins forte dépendance aux extrema de cette distribution.

En données annuelles, le rapport de mélange médian en ozone tend à être surestimé par le modèle face aux observations, principalement sur le Bassin ouest-méditerranéen ($\simeq$ 20 %), ainsi que sur l'ouest de l'Amérique du Nord (WNAm), l'Europe et le nord-est asiatique ($\simeq$ 10 %). Ce biais positif annuel médian est caractéristique de l'hiver (entre 10 et 35 % parmi toutes les régions) et de l'automne (entre 10 et 20 %, Atlantique Nord et Sibérie exclus). Indépendamment de la saison, il se caractérise par une surestimation systématique des faibles valeurs (centile 25), supérieure au biais dans les fortes valeurs (centile 75), exceptée l'Asie du Nord-Est. En été, en revanche, il est systématiquement négatif, allant de -5 % sur le Bassin Méditerranéen à -30 % en Sibérie. Durant cette saison, il est caractérisé par un centile 75 d'autant plus sous-estimé.

Les biais en CO exposés en figure 4.7 présentent une plus forte variabilité inter-régionale. En moyenne, dans l'année, le CO est surestimé par le modèle principalement à l'ouest de l'Amérique du Nord, à l'est des Etats-Unis (EUS) et au nord-est asiatique (médiane proche de 10 %), caractéristique que l'on retrouve surtout en hiver et au printemps. Il est sous-estimé en Sibérie (médiane proche de -10 %) à travers le centile 75 en été et en automne. En hiver et au printemps, le centile 25 tend à être surestimé dans la majorité des régions. En été et en automne, c'est le centile 75 qui est préférentiellement sous-estimé, ces constats ne s'appliquant pas au nord-est asiatique.

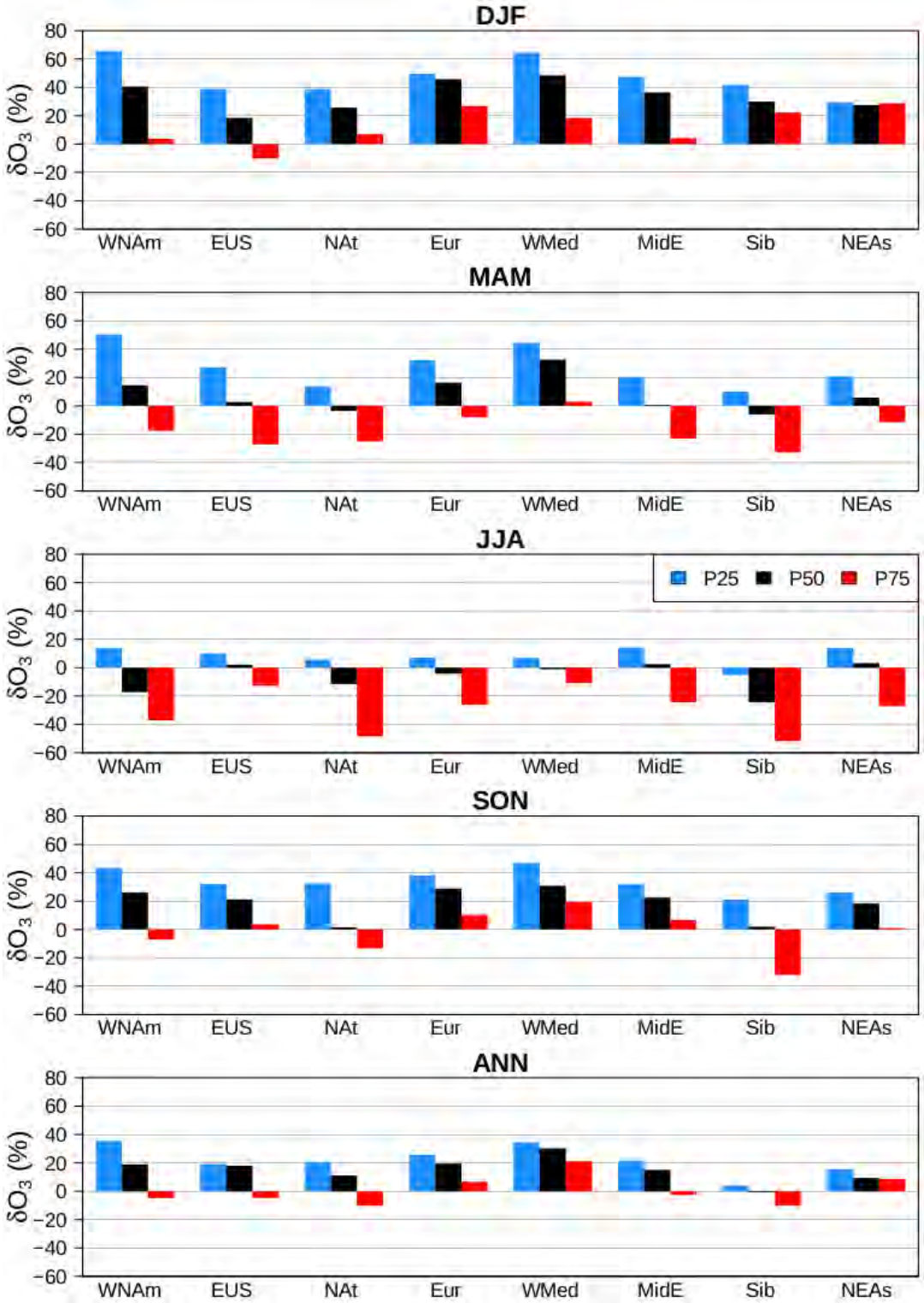

FIGURE 4.6 – Histogrammes représentant la médiane, calculée parmi les niveaux de pression, du biais en O_3 entre le modèle et les observations pour les centiles 25 (bleu), 50 (noir) et 75 (rouge). Pour chaque niveau vertical, le biais d'une métrique est normalisé à la médiane des valeurs observées. Les quatre premiers graphiques correspondent chacun à une saison, et le dernier aux données annuelles sans distinction des saisons. Les niveaux verticaux ne sont pris en compte que s'ils sont représentés par un mimimum de 100 données.

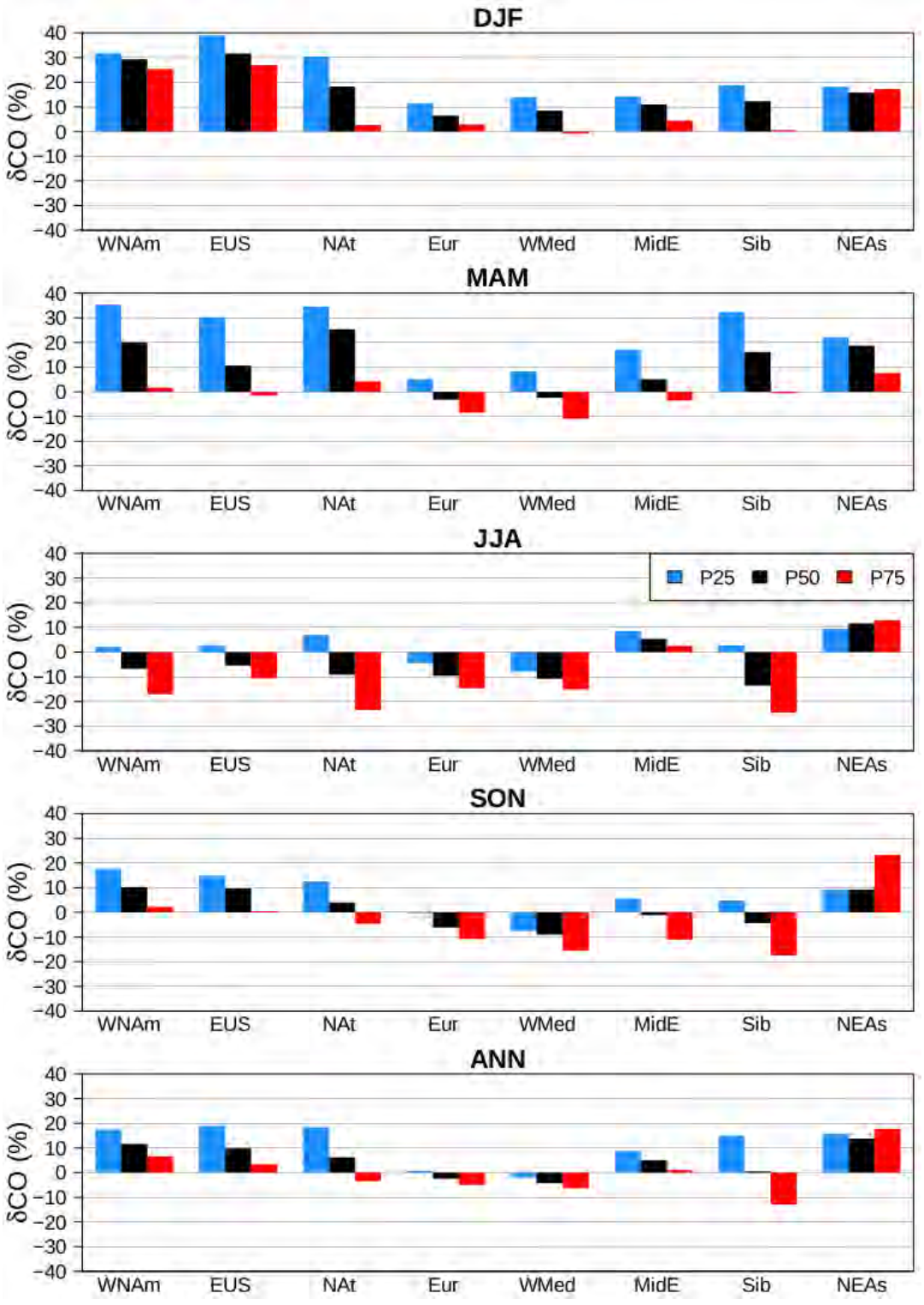

FIGURE 4.7 – De même que la figure 4.6 pour le CO. Les niveaux verticaux ne sont pris en compte que s'ils sont représentés par un mimimum de 50 données.

4.2.3 Etude de l'UT / la LS

De la même façon que dans le chapitre précédent, une étude a été réalisée sur l'UT et la LS. Le travail présenté ci-dessous se base sur des moyennes régionales calculées séparément dans la haute troposphère et la basse stratosphère, cette fois à partir du jeu de données IAGOS–DM. La démarche est semblable à celle suivie dans Cohen et al. (2018) : avec IAGOS–HR, nous analysons d'abord les cycles saisonniers suivis, puis les séries temporelles, pour enfin clore le chapitre par une discussion sur l'applicabilité de la méthode aux calculs de tendances. Dans cette partie, nous appliquons un filtre de 3 données minimum IAGOS–DM par maille et par mois, afin de s'assurer de la représentativité du jeu de données sans trop réduire les échantillons. A l'instar des étapes précédentes, les calculs suivants se basent sur les mêmes mailles entre IAGOS–DM et MOCAGE–M. L'analyse des résultats commence par une comparaison entre IAGOS–DM et IAGOS–HR rendant compte des biais induits par la projection des observations sur la grille du modèle, suivie de la comparaison entre IAGOS–DM et MOCAGE–M.

4.2.3.1 Séparation UT/LS

Pour chaque maille entre les niveaux 23 et 27 inclus, à l'instar de la méthode utilisée dans Cohen et al. (2018), l'appartenance à l'UT ou à la LS est déterminée par la valeur du tourbillon potentiel (PV). Dans le cas présent, à la fois pour les observations et pour les simulations, le PV est disponible uniquement en moyennes mensuelles, et calculé depuis les champs météorologiques du modèle, donc d'ERA-Interim. Au cours d'un mois donné, la maille est considérée dans l'UT si son PV moyen ne dépasse pas 2 PVU, et dans la LS s'il est supérieur à 3 PVU. Les mailles dont le PV est compris entre 2 et 3 PVU sont considérées comme appartenant à la zone de transition de part et d'autre de la tropopause, et ne figurent dans aucune des deux couches. Afin d'essayer de définir une UT bien distincte de cette zone de transition, le niveau de modèle directement en dessous de l'isosurface à 2 PVU n'est également pas pris en compte dans l'UT. Ces valeurs limites ont été choisies après avoir testé la sensibilité des cycles saisonniers à la limite supérieure de l'UT, et à la limite inférieure de la LS. Une UT plafonnée à 1.5 PVU est faiblement échantillonnée dans l'Atlantique Nord et la Sibérie. A l'inverse, une UT limitée à 2.5 PVU n'affiche pas de maximum estival en O_3 dans IAGOS–DM. Concernant la LS, avec un

seuil à 2.5 PVU, le maximum printanier en O_3 n'apparaît pas distinctement dans IAGOS–DM, contrairement au cas d'un seuil à 3 PVU. Cette méthode de tri présente des incertitudes liées au fait d'utiliser un PV moyen qui lisse la variabilité naturelle de l'altitude de la tropopause et, par conséquent, de l'UT et de la LS. Dans le jeu IAGOS–DM, on s'attend donc à avoir un peu de mélange résiduel des deux couches entre elles pour chaque maille identifiée UT ou LS. Ce mélange artificiel pourrait être limité davantage en élargissant la zone de transition définie dans ce paragraphe, mais les données de croisière étant réparties sur cinq niveaux de modèle seulement, cela causerait un filtrage de données trop important.

Pour une région donnée, la moyenne mensuelle d'un constituant au sein de l'UT (respectivement, de la LS) est alors calculée à partir de toutes les mailles identifiées comme UT (respectivement, LS). En supplément au filtre imposé d'un minimum de 3 données par maille et par mois dans IAGOS–DM, et de la même façon que dans Cohen et al. (2018), les statistiques au sein d'une région et d'une couche données ne sont réalisées que si le nombre total d'observations atteint un seuil de 300. Une différence entre IAGOS–HR et IAGOS–DM réside dans le traitement des moyennes mensuelles : dans IAGOS–HR, outre le seuil de 300 données, une moyenne mensuelle était considérée comme valide si la première et la dernière mesures étaient enregistrées avec un écart d'au moins une semaine. Cette condition n'étant pas applicable dans le cas de IAGOS–DM, il est possible que l'espérance (estimation de la valeur moyenne) calculée dans chaque maille soit un peu biaisée par rapport à la valeur moyenne réelle, malgré la condition d'un nombre équivalent de données supérieur à 3. Au contraire, une moyenne calculée depuis l'une des simulations de MOCAGE sera automatiquement représentative du mois entier.

4.2.3.2 Comparaison IAGOS–HR et IAGOS–DM

4.2.3.2.a Cycles saisonniers

Comme précédemment, l'étude des cycles saisonniers reprend le protocole suivi dans Cohen et al. (2018). Ils sont calculés à partir des années comptant au moins 7 mois de données d'observations valides, répartis sur au moins 3 saisons. Ce filtre permet d'éviter les biais dus à un échantillonnage inégal au cours d'une année. La figure 4.8 présente les cycles saisonniers de l'ozone d'après IAGOS–HR (Cohen et al., 2018, figure 6, (a) et (g)) et IAGOS–DM. Les

données IAGOS–DM y montrent un maximum estival entre 90 et 105 ppb dans l'UT, un maximum printanier entre 250 et 350 ppb dans la LS, avec un minimum entre 110 et 160 ppb en automne. Les données IAGOS–HR, fortes de leur haute résolution, situent les maxima estivaux de l'UT entre 80 et 90 ppb, les maxima printaniers de la LS entre 350 et 450 ppb, et les minima d'automne de la LS entre 150 et 200 ppb. La résolution du modèle (donc de IAGOS–DM) permettant un tri des masses d'air moins précis qu'avec IAGOS–HR, les valeurs moyennes calculées ici ont pour effet d'atténuer les différences entre troposphère et stratosphère. Elle entraîne donc une hausse des quantités d'ozone troposphérique et une baisse des quantités d'ozone stratosphérique par rapport aux résultats de l'analyse de IAGOS–HR. De plus, elle ne permet pas de mettre en évidence les faibles quantités estivales dans l'UT à l'ouest de l'Amérique du Nord, ni dans la LS du Moyen-Orient (Cohen et al., 2018). Certes, dans cette dernière, l'influence de la troposphère subtropicale est visible, mais à la différence des résultats issus de IAGOS–HR, elle ne dépasse pas celle des autres régions du Sud (l'est des Etats-Unis, l'ouest du Bassin Méditerranéen, et le nord-est asiatique). En été également, dans IAGOS–DM, on retrouve des quantités d'ozone particulièrement élevées dans l'UT méditerranéenne et du Moyen-Orient comme dans IAGOS–HR, en lien avec la subsidence plus forte dans ces régions. Enfin, le signal dans l'UT est généralement plus bruité qu'avec les données à haute résolution, probablement du fait d'un échantillon limité par la résolution mensuelle. A défaut d'une résolution temporelle plus précise dans les sorties de modèle, il faudrait une période d'observations plus longue pour permettre de lisser les cycles dans l'UT.

La figure 4.9 présente les cycles saisonniers du CO d'après les deux jeux d'observations. Dans l'UT, IAGOS–HR et IAGOS–DM montrent un maximum printanier respectivement entre 112 et 140 ppb, et entre 104 et 128 ppb, ainsi qu'un minimum entre 78 ($\pm$1) et 91 ($\pm$2) ppb en automne dans les deux jeux de données. Les cycles montrent des cohérences entre IAGOS–HR et IAGOS–DM, au vu du maximum de CO qui se prolonge jusqu'en juillet au-dessus de l'Asie du Nord-Est, des fortes valeurs de CO à l'ouest de l'Amérique du Nord, et des faibles valeurs sur les deux régions en bordure méditerranéenne. Dans la LS, seules trois régions ont un cycle saisonnier visible d'après IAGOS–DM : l'est des Etats-Unis, la Sibérie et le Nord-Est asiatique, en contraste avec IAGOS–HR dont seuls le Moyen-Orient et le Nord-Est asiatique ont un cycle

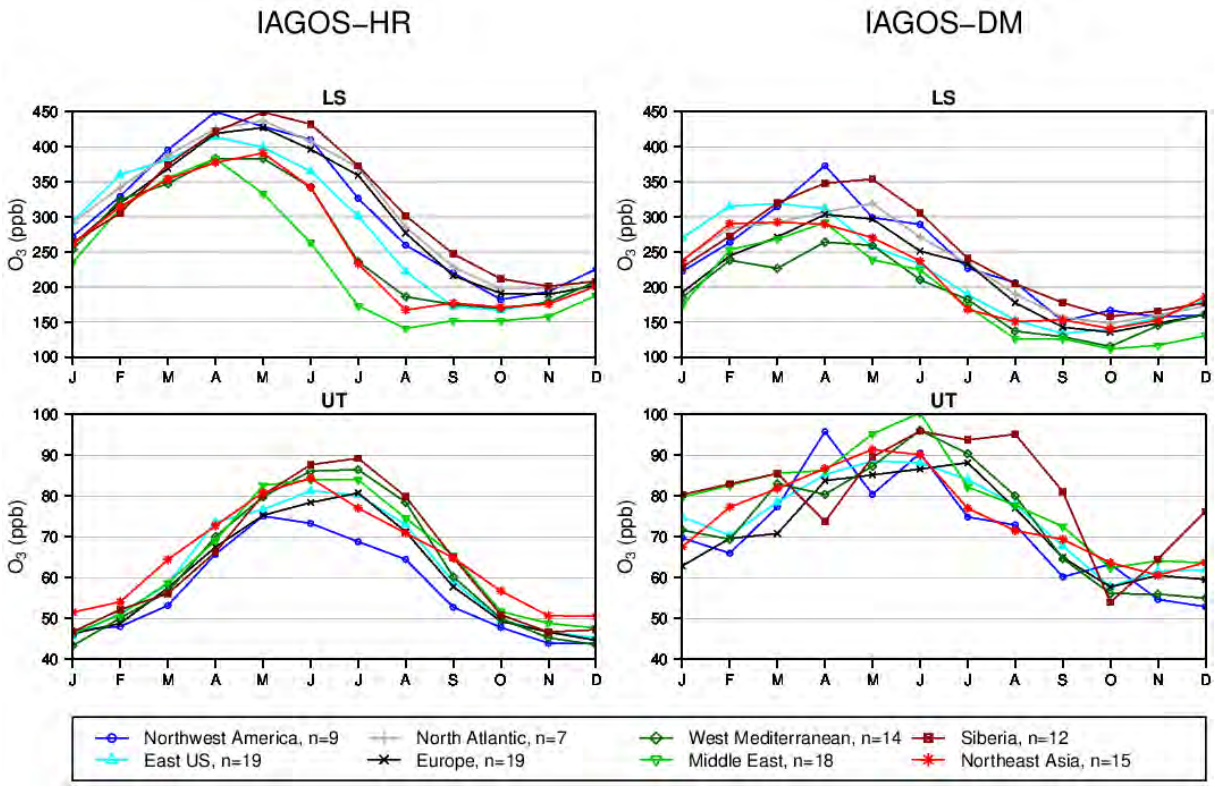

FIGURE 4.8 – Cycles saisonniers de l'ozone d'après IAGOS–HR (à gauche) et IAGOS–DM (à droite) dans l'UT (en bas) et la LS (en haut) dans les huit régions d'étude, entre janvier 1995 et décembre 2013. Le nombre d'années prises en compte dans l'établissement des cycles de IAGOS–DM dans l'UT est précisé dans la légende.

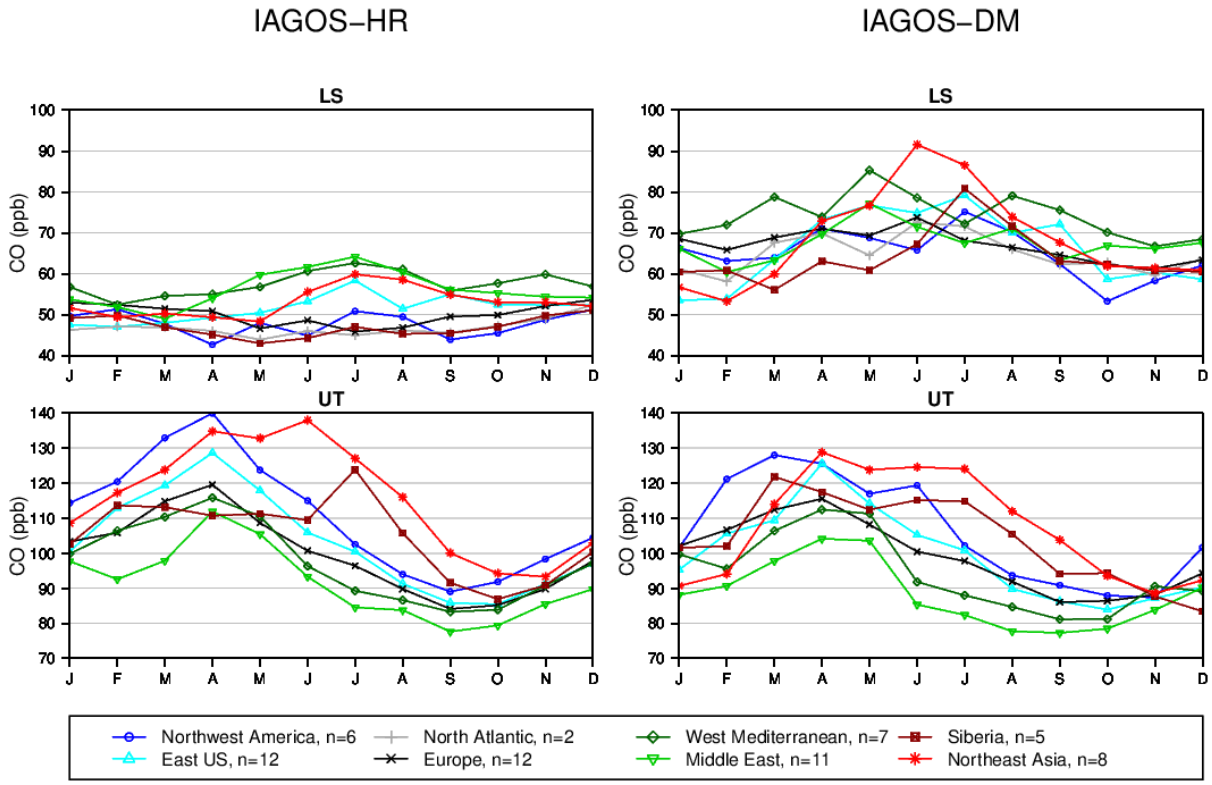

FIGURE 4.9 – De même que la figure 4.8, pour le CO, de janvier 2002 à décembre 2013.

significatif. Au vu de l'ensemble des deux couches, il est à noter que, d'après IAGOS–DM et contrairement à IAGOS–HR, l'impact des feux de Sibérie du mois de juillet n'est pas visible dans l'UT mais dans la LS. Celle-ci est donc potentiellement trop influencée par la troposphère dans le nouveau jeu de données, malgré l'application d'une zone de transition.

4.2.3.2.b Séries temporelles

Les séries temporelles de l'ozone dans l'UT sont proposées en figure 4.10. Les anomalies négatives en début de période (jusqu'en 1997) sont visibles dans les deux courbes. Les anomalies positives de fin de période (à partir de 2011) se retrouvent systématiquement dans les deux jeux de données, sauf en Atlantique Nord et au Moyen-Orient, où ils n'apparaissent pas dans IAGOS–DM. L'anomalie positive de 1998, liée à l'événement extrême El Niño de l'hiver 1997, est visible aux Etats-Unis de l'Est et au Moyen-Orient dans les deux jeux de données. Le jeu

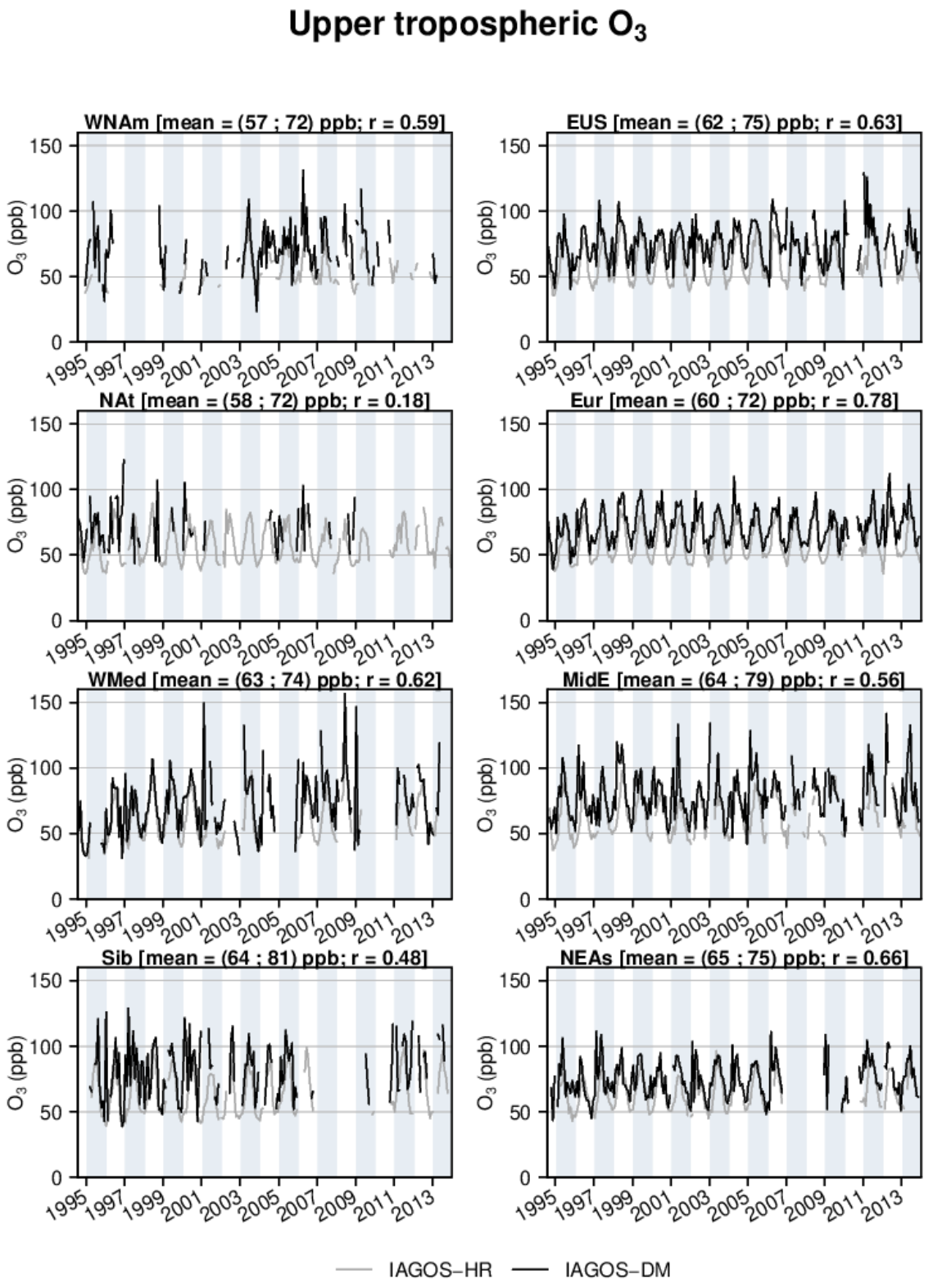

FIGURE 4.10 – Séries temporelles mensuelles de l'O_3 dans l'UT. La courbe noire correspond à IAGOS–DM et la courbe grise à IAGOS–HR (Cohen et al., 2018, figure B1). Au-dessus de chaque graphique sont précisés respectivement : la moyenne annuelle du cycle saisonnier selon IAGOS–HR, celle calculée depuis IAGOS–DM et le coefficient de corrélation de Pearson entre leurs deux séries temporelles.

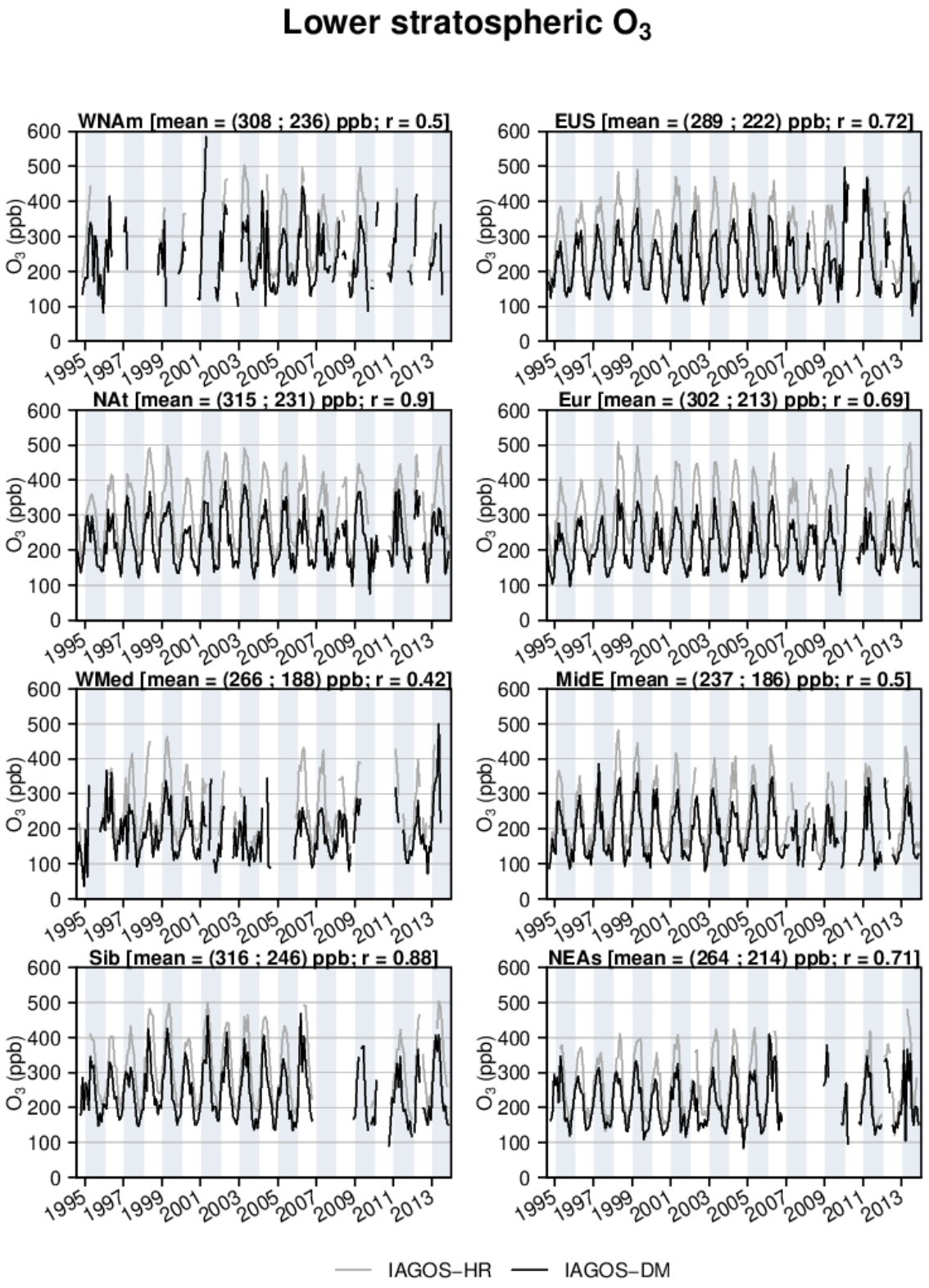

FIGURE 4.11 – De même que la figure 4.10, dans la LS.

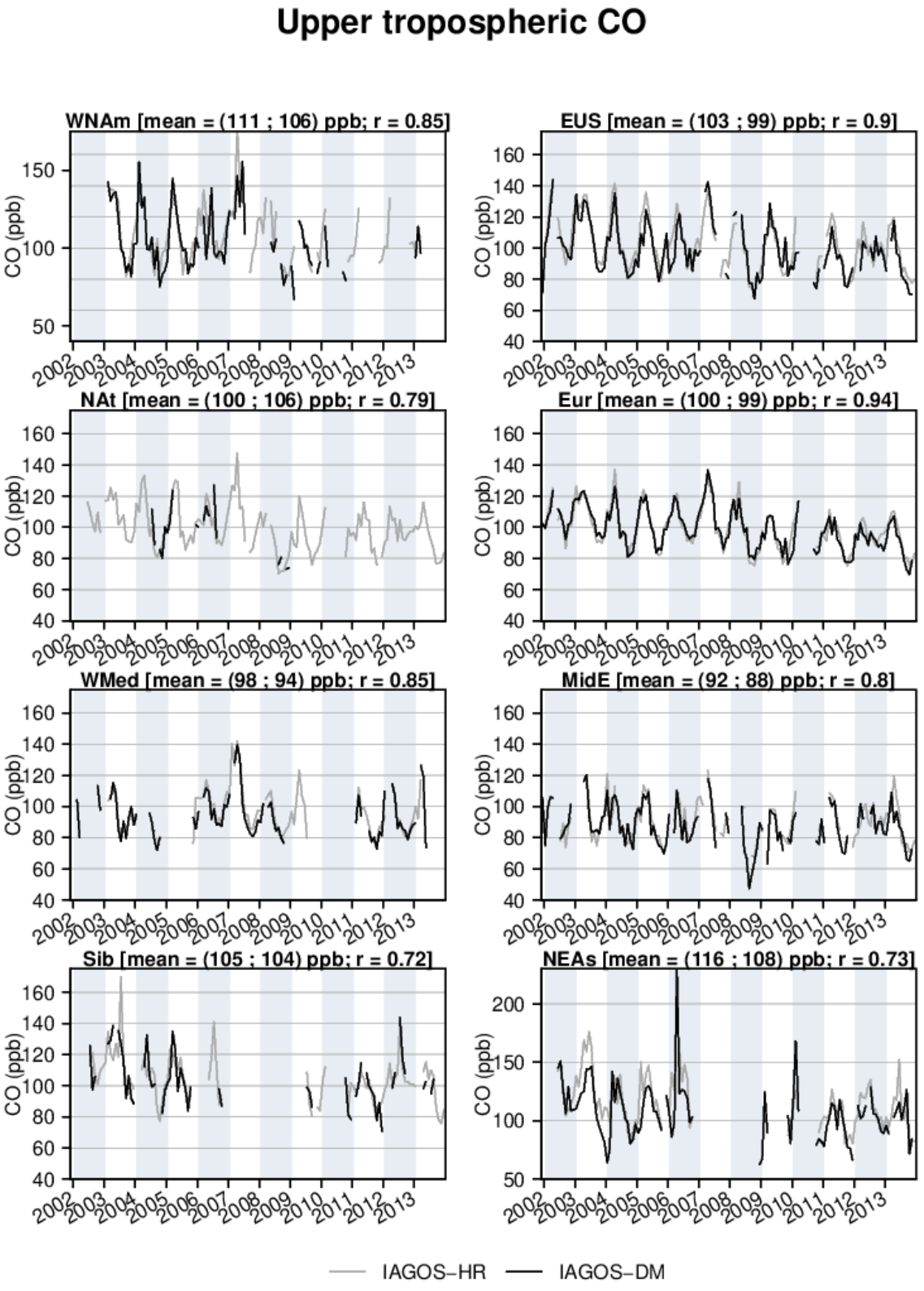

FIGURE 4.12 – De même que la figure 4.10, pour le CO.

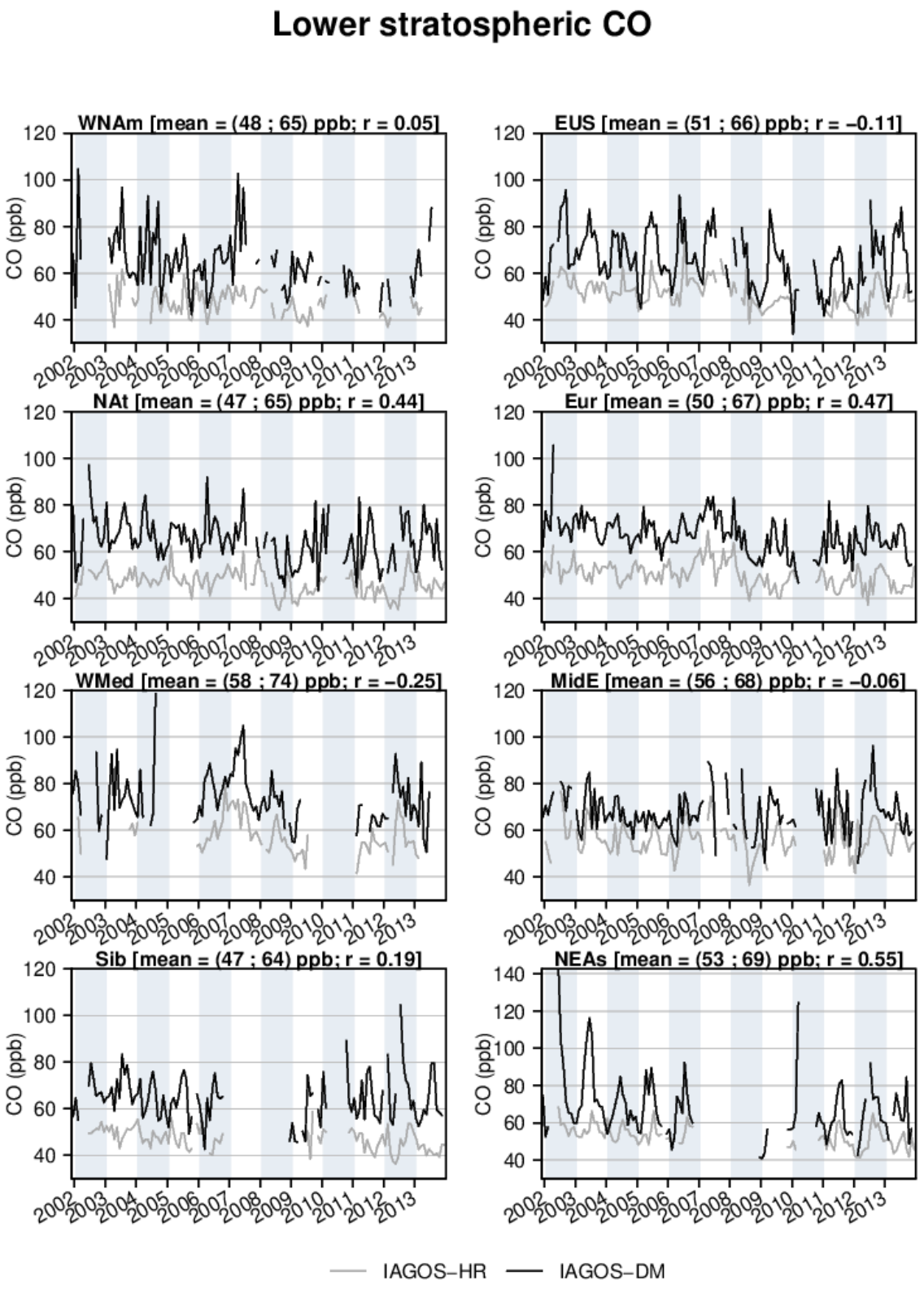

FIGURE 4.13 – De même que la figure 4.10, pour le CO dans la LS.

de données IAGOS–DM ne permet pas de mettre en avant cette anomalie en Méditerranée de l'Ouest, en Sibérie, ou en Asie du Nord-Est. Les moyennes annuelles affichées au-dessus des graphiques quantifient le biais induit par la distribution des observations sur la grille à $+13$ ppb, en moyenne sur toutes les régions. La corrélation entre les deux jeux de données dépend des régions : elle est comprise entre 0.48 en Sibérie et 0.78 en Europe. Notons que l'échantillonnage au nord-ouest américain et en Atlantique Nord n'est pas suffisant pour établir des statistiques robustes sur toute la période d'observations.

Dans la LS (figure 4.11), les anomalies négatives en début de période, mentionnées précédemment, sont visibles à l'est des Etats-Unis, en Europe, dans l'ouest méditerranéen et en Sibérie dans les deux jeux d'observations. Le biais moyen de IAGOS–DM est de -70 ppb. Les séries temporelles sont davantage dégradées sur l'ouest de l'Amérique du Nord et sur les deux régions en bordure méditerranéenne ($r \simeq 0.5$) où la tropopause est relativement haute, et où l'influence de la troposphère est donc plus importante. Inversement, la variabilité du signal est moins dégradée dans les deux régions les plus au nord (Atlantique Nord et Sibérie), où la tropopause est plus basse et, de ce fait, où le mélange avec la troposphère a moins d'impact.

Les séries temporelles du CO dans l'UT sont proposées en figure 4.12. Comme pour la figure 4.10, la série temporelle en Atlantique Nord n'est pas suffisamment dense pour être prise en compte dans ce paragraphe. Les biais moyens demeurent faibles dans la plupart des régions, ne dépassant les -5 ppb (nord-ouest américain) que sur le nord-est asiatique (-8 ppb). Les corrélations entre les deux séries temporelles sont comprises entre 0.72 en Sibérie (0.73 au nord-est asiatique) et 0.94 en Europe. Les séries temporelles du CO dans l'UT sont donc moins dégradées par le mélange avec la LS que celles de l'ozone. Les deux courbes indiquent une décroissance depuis 2008 dans les trois régions du secteur Atlantique, potentiellement en lien avec la crise économique de cette époque. L'impact des feux de forêts canadiennes en 2007 est visible à travers les deux jeux d'observations dans l'est des Etats-Unis, en Europe et dans l'ouest du Bassin Méditerranéen. En revanche, en contraste avec IAGOS–HR, le jeu de données IAGOS–DM ne fait transparaître les feux de Sibérie de l'été 2003 ni en Sibérie, ni en Asie du Nord-Est. La non-visibilité de certains de ces événements de feux de biomasse dans l'UT est probablement liée à l'attribution des mailles impactées par les panaches à la zone de transition

plutôt qu'à l'UT. Cela peut expliquer la corrélation moins élevée dans les deux régions est-asiatiques.

Enfin, le CO dans la LS est présenté en figure 4.13. Le biais annuel moyen varie entre $+12$ ppb (Moyen-Orient) et $+18$ ppb (Atlantique Nord). Les coefficients de Pearson montrent une corrélation quasi nulle dans la majorité des régions (de -0.25 à 0.19), à l'exception de l'Atlantique Nord, de l'Europe et du nord-est asiatique (0.44–0.55). La perte d'information par rapport à IAGOS–HR est donc relativement importante. On dénote toutefois quelques points communs, incluant la décroissance de CO soulignée dans l'UT. De même, les feux de forêts canadiennes de 2007 sont, comme dans l'UT, reconnaissables de par les forts rapports de mélange mesurés en Europe et dans l'ouest du Bassin Méditerranéen. En revanche, ils ne sont visibles dans la LS sur le nord-ouest américain que d'après IAGOS–DM, tout comme les feux de forêts sibériennes en 2003 sur le nord-est asiatique, où le rapport de mélange s'élève jusqu'à des valeurs extrêmes (130 ppb). Cela confirme l'influence de la troposphère sur la LS inhérente à la résolution verticale, malgré la présence d'une zone de transition.

4.2.3.3 Comparaison IAGOS–DM et simulations

4.2.3.3.a Cycles saisonniers

Dans la figure 4.14, les cycles saisonniers de l'ozone d'après MOCAGE–M montrent un maximum printanier dans l'UT entre 120 et 145 ppb, et un minimum en automne entre 72 et 82 ppb. Ce cycle de type basse stratosphère entraîne une surestimation de l'ozone en hiver et au printemps, un biais plus faible voire négatif en été, puis un biais positif en automne. Cette différence pouvait provenir du fait que le critère dynamique (tropopause à 2 PVU) utilisé ici n'était pas adapté aux champs chimiques de REF-C1SD. Nous avons donc investigué la possibilité de lui substituer un critère basé sur la chimie du modèle, en recherchant une gamme d'altitude où le cycle saisonnier de l'ozone atteint son maximum en été. En prolongeant les profils verticaux saisonniers de l'ozone montrés dans les figures B.1–B.4 jusqu'à 520 hPa (non montré dans ce manuscrit), nous avons trouvé que le maximum printanier était produit par MOCAGE à ces niveaux de pression. Ce test a montré que le cycle de type LS pour l'ozone provenait de la chimie de MOCAGE plutôt que de la méthode de sélection des données de l'UT.

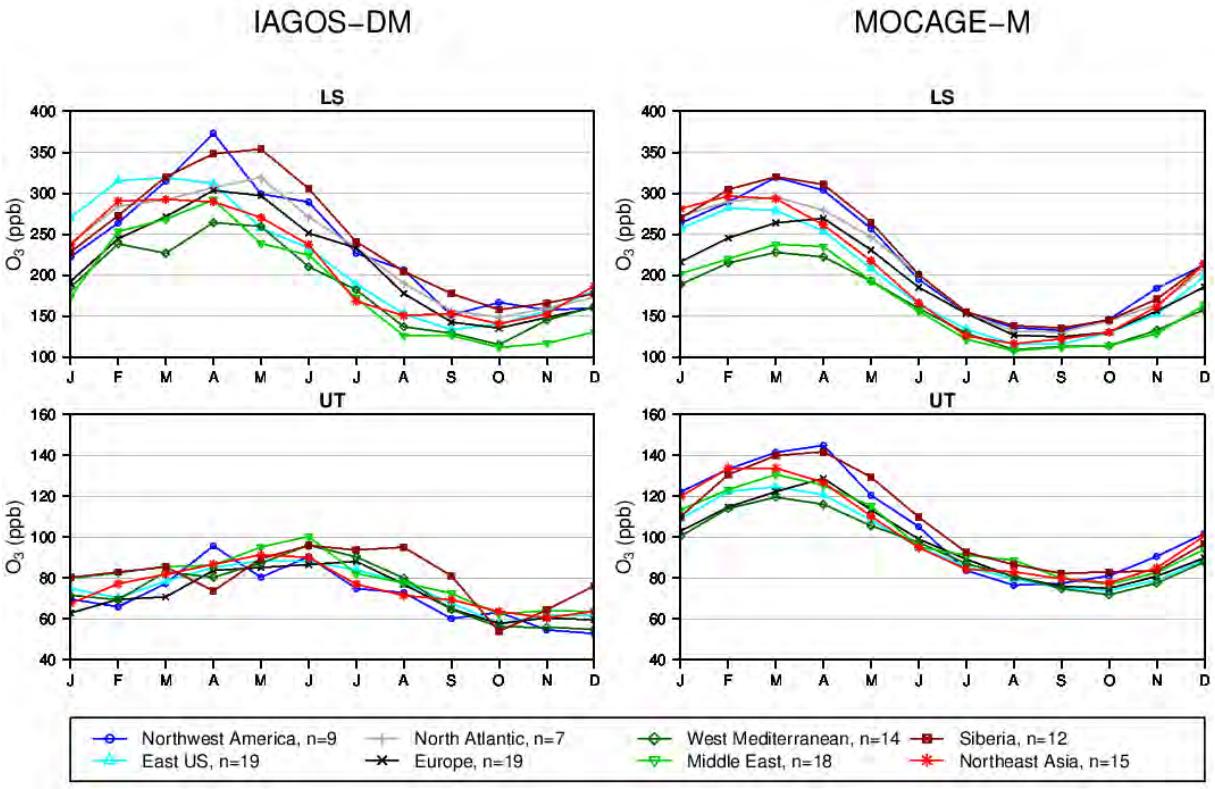

FIGURE 4.14 – Cycles saisonniers de l'ozone vus par IAGOS–DM (à gauche) et MOCAGE–M (à droite) dans l'UT (en bas) et la LS (en haut) dans les huit régions d'étude, entre janvier 1995 et décembre 2013. Le nombre d'années prises en compte dans l'établissement de ces cycles dans l'UT est précisé dans la légende.

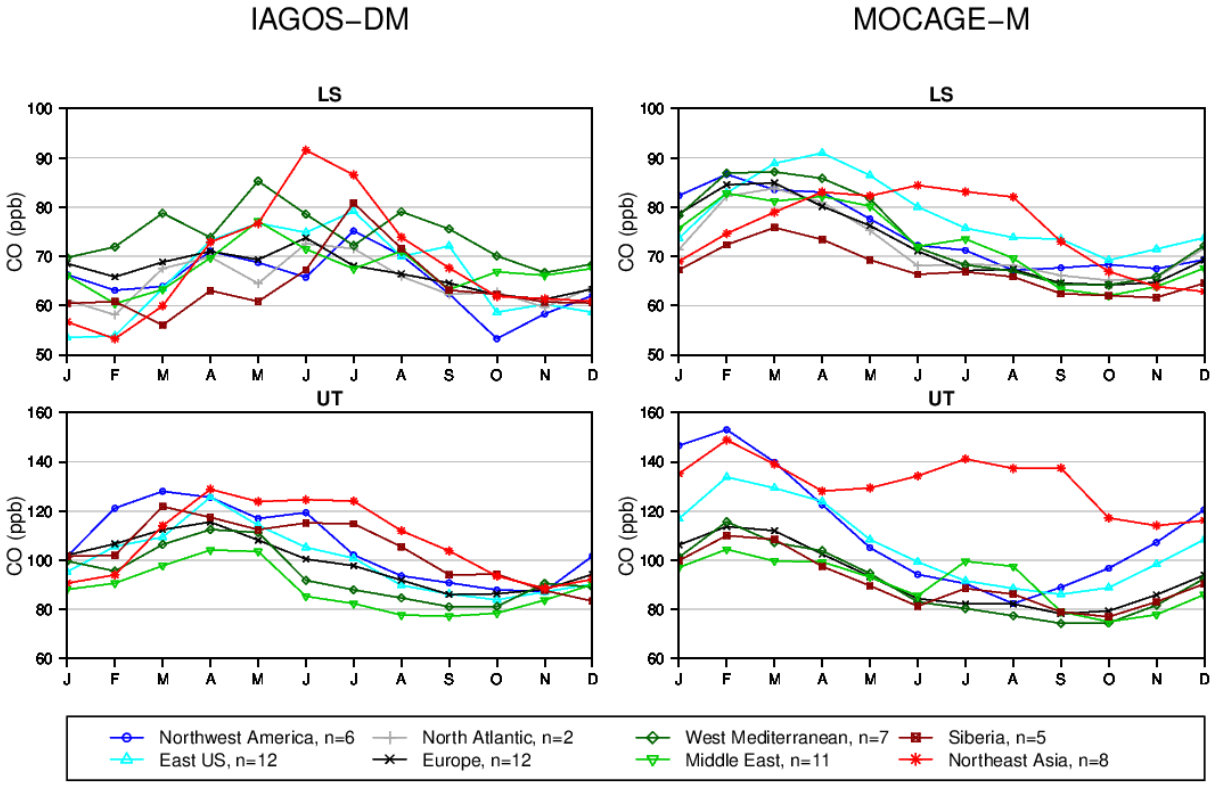

FIGURE 4.15 – De même que la figure 4.14, pour le CO, de janvier 2002 à décembre 2013.

Notons que ce schéma a connu des modifications récentes, ultérieures à la réalisation de REF-C1SD. Sur d'autres simulations de MOCAGE, elles ont permis de corriger une partie des biais en O_3 dans l'UT. Sur la figure 4.14, la variabilité inter-régionale est plus faible que dans les observations, en cohérence avec les cartes de climatologies montrées en figures 4.2, 4.3 et A.1–A.8. Cette différence était néanmoins prévisible car inhérente à la définition d'un modèle, pour lequel seules des concentrations moyennes spatiales sont simulées dans chaque maille. Cela ne permet pas de prendre en compte l'influence des valeurs extrêmes locales (et de courte durée) que l'on peut, en revanche, retrouver dans les observations IAGOS–DM. Enfin, le fait que les deux régions les plus au nord (ouest de l'Amérique du Nord, et Sibérie, en excluant l'Atlantique Nord) montrent un maximum printanier plus marqué suggère une surestimation par MOCAGE de l'influence stratosphérique sur l'UT.

Dans la LS, le cycle de l'ozone du modèle est généralement en phase avec IAGOS–DM, avec des maxima de février à avril et des minima avancés d'un mois par rapport aux observations, c'est-à-dire d'août en octobre. Les maxima printaniers s'étendent entre 228 et 320 ppb, soit un biais entre -18 et $+1$ % relativement aux observations. Les minima sont compris entre 107 et 135 ppb, soit une sous-estimation de -4 à -17 % parmi toutes les régions, hormis celles en bordure méditerranéenne (ouest méditerranéen et Moyen-Orient, en tracé vert). Pendant le maximum printanier, le comportement des régions les unes par rapport aux autres est similaire entre le modèle et les observations. En classant les régions d'après leur rapport de mélange durant cette saison, on obtient le même ordre d'un jeu de données à l'autre, à la seule exception de l'Asie du Nord-Est. Un autre point commun réside dans la dichotomie entre régions du Nord et régions du Sud en été. Le cas particulier de l'Est des Etats-Unis (cyan), tantôt figurant parmi les régions du Nord au printemps, tantôt celles du Sud en été, est bien reproduit par le modèle. De façon moins marquée, on retrouve une caractéristique semblable pour le Nord-Est asiatique.

Les études mettant en œuvre la chimie de MOCAGE à l'échelle globale et sur le long terme ne sont pas nombreuses. Deux comparaisons ont été effectuées dans le cadre de l'ancien programme ACCMIP, sur les champs d'ozone. Concernant MOCAGE, d'importantes différences sont à prévoir entre la simulation soumise à ACCMIP et REF-C1SD : la simulation soumise à ACCMIP était issue d'une version antérieure de MOCAGE par rapport à REF-C1SD, et ACC-

MIP demandait un protocole de simulation différent de celui de CCMI. Nous pouvons cependant noter une certaine cohérence avec les résultats de ces études. En effet, le biais positif de MOCAGE en ozone, pour les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, est également rapporté dans l'étude de Young et al. (2013), où les modèles participant à ACCMIP ont été comparés avec une climatologie de la colonne d'ozone troposphérique par la combinaison des instruments OMI et MLS, établie dans Ziemke et al. (2011) d'octobre 2004 à décembre 2010. En moyenne géographique, MOCAGE a montré un biais de $+5.9$ DU pour une colonne moyenne de 40.0 DU. Dans le cadre de la même activité, Bowman et al. (2013) ont comparé les rapports de mélange en ozone entre les modèles participants et les observations TES, sur la période 2005–2010. Comme le montre leur figure 2, en moyennes zonales, MOCAGE présente un biais négatif en ozone dans la stratosphère, et positif dans la troposphère extratropicale de l'hémisphère Nord.

Enfin, les cycles saisonniers du CO calculés depuis MOCAGE–M sont présentés en figure 4.15, en comparaison avec ceux de IAGOS–DM. Dans l'UT, les maxima du modèle ont généralement lieu en février–mars, affichant donc un décalage d'un mois (voire deux) avant les observations, et les minima ont lieu d'août en octobre, en phase avec les observations. Ces maxima s'étendent entre 104 et 153 ppb, affichant des biais positifs et négatifs par rapport à IAGOS–DM (entre -10 et $+20$ %). Les valeurs minimales sont comprises entre 71 et 86 ppb (Nord-Est asiatique exclu), de manière semblable aux observations (77–89 ppb), avec un biais entre -17 et $+3$ %. IAGOS–DM et MOCAGE–M représentent communément de plus grandes quantités de CO à l'ouest de l'Amérique du Nord et au Nord-Est asiatique par rapport aux autres régions, avec de fortes valeurs estivales au Nord-Est asiatique. Dans la LS, contrairement aux observations, le CO suit un cycle saisonnier significatif dans la majorité des régions. Les maxima de mars–avril sont compris entre 76 et 91 ppb. Celui du Nord-Est asiatique, à 83 ± 1 ppb, se prolonge sur tout l'été. Celui de Sibérie en LS, dû aux feux de forêts boréales de juillet, n'est pas représenté par la simulation.

4.2.3.3.b Evolution des émissions de surface

L'aspect climatologique ayant été traité, il reste à évaluer la capacité du modèle à reproduire, au travers de REF-C1SD, l'évolution temporelle des constituants chimiques échantillon-

nés. Afin de donner des éléments de compréhension pour l'étude des séries temporelles de MOCAGE–M, nous présentons les données d'émissions des deux principaux précurseurs d'ozone (CO et NO_x), telles qu'utilisées dans la simulation, et qui nous serviront pour l'analyse des résultats.

La distribution des émissions de surface est présentée dans les figures 4.16 et 4.17 pour le CO et les NO_x, précisant son évolution de 1980 à 2010 d'une décennie à l'autre. Dans la simulation, les émissions sont définies tous les dix ans à partir des inventaires imposés par CCMI. La série temporelle des émissions est alors complétée par interpolation linéaire le long de chaque décennie. Pour ces deux précurseurs d'ozone, la distinction est faite entre émissions anthropiques et émissions depuis la combustion de biomasse. Les émissions anthropiques de CO ont diminué dans les régions occidentales les plus polluantes (Amérique du Nord, Europe) et au Japon, et augmenté en Inde, ainsi qu'à l'est de la Chine (particulièrement autour de la Plaine Nord de la Chine). Il en est de même pour les oxydes d'azote. Ces deux espèces ont donc vu leurs émissions anthropiques se décaler vers l'Est et le Sud asiatiques. Les feux de biomasse de l'Amérique du Nord ont aussi diminué depuis 1980, et augmenté en Sibérie et en Asie du Nord-Est. L'Asie du Sud-Est, quant à elle, a vu ses émissions diminuer entre le début et la fin de la période d'étude. On s'attend donc à ce que le modèle reproduise une décroissance du CO, au moins pour les régions en aval de l'Amérique du Nord et de l'Europe (est des Etats-Unis, Atlantique Nord, Europe, Méditerranée, Moyen-Orient).

Notons que mentionner une tendance régionale dans des émissions de feux de biomasse (comme il a été fait dans Jiang et al. (2017)) n'est pas pertinent géophysiquement, parce qu'elles varient fortement d'année en année, et de façon non linéaire. Dans notre cas, les émissions sont interpolées linéairement tous les dix ans : elles sont donc représentées en suivant des tendances décennales. Contrairement à IAGOS, le modèle ne bénéficiera pas d'émissions variant fortement d'une année à l'autre. Ainsi, une anomalie dans le rapport de mélange en CO ou en O_3 ne peut provenir d'une anomalie des émissions. En revanche, elle peut être due à une anomalie liée au champ météorologique ou à la chimie.

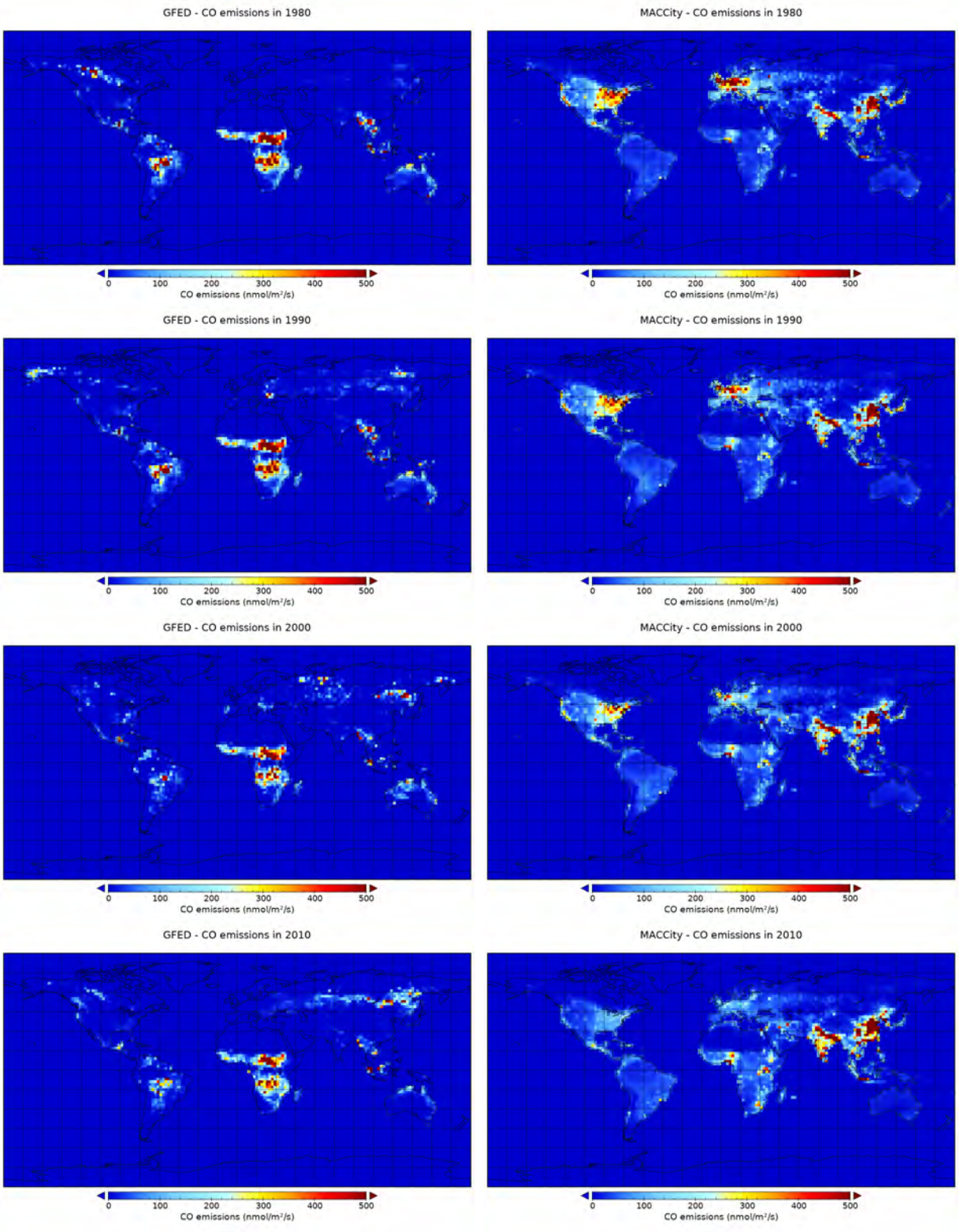

FIGURE 4.16 – Emissions de CO (en 10^{-9} mol.m^{-2}.s^{-1}) telles que configurées pour CCMI pendant les années 1980, 1990, 2000 et 2010 (de haut en bas) par la combustion de biomasse par GFED (gauche) et par les activités humaines d'après MACCity (droite).

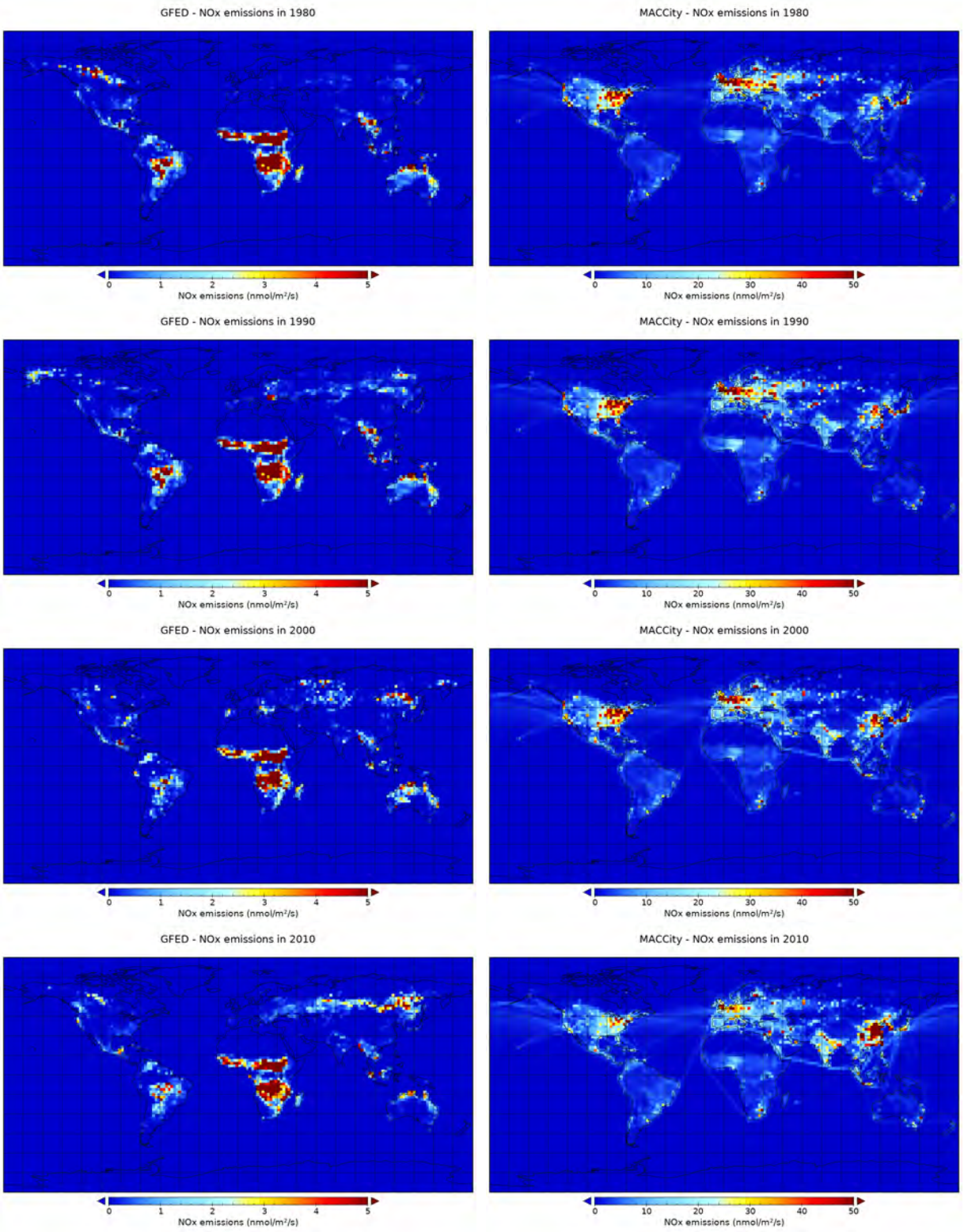

FIGURE 4.17 – Emissions de NO_x (en 10^{-9} mol.m^{-2}.s^{-1}) telles que configurées pour CCMI pendant les années 1980, 1990, 2000 et 2010 (de haut en bas) par la combustion de biomasse par GFED (gauche) et par les activités humaines d'après MACCity (droite).

4.2.3.3.c Séries temporelles

Les séries temporelles de l'ozone dans l'UT sont proposées en figure 4.18. Pour évaluer la représentativité du jeu de données IAGOS–DM, nous avons aussi calculé une série temporelle sur l'intégralité des mailles de modèle dans chaque région, c'est-à-dire indépendamment de leur échantillonnage spatial par IAGOS. Par opposition à MOCAGE–M, elle est notée MOCAGE–NM. De même qu'au cours du chapitre précédent, le terme d'anomalie désigne la différence entre une moyenne mensuelle et le cycle saisonnier au cours du même mois. Les anomalies négatives en début de période (jusqu'à 1997) ne sont pas visibles dans MOCAGE–M. Les anomalies positives observées en fin de période (à partir de 2011) ne se retrouvent que dans l'est des Etats-Unis pour MOCAGE–M. L'anomalie positive de 1998, liée à l'événement extrême El Niño de l'hiver 1997, est visible aux Etats-Unis de l'Est et au Moyen-Orient dans les observations. Le modèle montre une forte anomalie positive en 1999, hormis dans l'Atlantique Nord et l'Asie du Nord-Est. Les valeurs indiquées au-dessus des graphes correspondent aux moyennes annuelles respectivement pour IAGOS–DM et pour MOCAGE–M. Elles confirment le biais positif rapporté dans le paragraphe précédent, entre 20 et 30 ppb. Les coefficients de corrélation se situent entre 0.35 et 0.41 dans les cinq régions les plus échantillonnées dans l'UT, malgré le décalage des cycles saisonniers entre modèle et observations. Dans toutes les régions sauf en Asie du Nord-Est, les deux courbes en rouge, correspondant à MOCAGE–M pour le trait plein et à MOCAGE–NM pour le trait tireté, montrent une différence négligeable sur sept des huit régions. Elles traduisent donc une bonne représentativité de l'échantillonnage de l'UT par IAGOS dans ces régions. Le cas particulier concerne le nord-est asiatique où les mailles non échantillonnées, comparées aux autres, sont drastiquement moins riches en ozone au cours du printemps, saison maximisant le rapport de mélange de ce gaz selon MOCAGE. Comparée à la plupart des autres régions, celle-ci est plus étendue sur les latitudes. Sa moitié Sud est parfois subtropicale (soit des quantités d'ozone plus typiques de la troposphère libre que de la haute troposphère) et nettement moins échantillonnée, ce qui offre une explication possible au biais positif lié à l'échantillonnage.

La comparaison entre MOCAGE–M et MOCAGE–EF (courbes rouge et bleue) révèle des différences au maximum printanier, surtout en fin de période. La seule exception reste l'Asie

du Nord-Est, où l'évolution des émissions telle que paramétrée dans REF-C1SD cause une augmentation des minima d'ozone en automne, dans l'UT. Ces différences sont cohérentes avec la diminution des émissions de précurseurs d'ozone par rapport à MOCAGE–EF, dans les moyennes latitudes.

Les séries temporelles de l'ozone en LS sont disponibles dans la figure 4.19. On retrouve les anomalies négatives en début de période mentionnées précédemment, à l'est des Etats-Unis, en Europe et en Sibérie dans la simulation. Le biais négatif moyen se situe aux alentours des 20 ppb, soit moins de 10 % du rapport de mélange moyen observé. La corrélation entre MOCAGE–M et IAGOS–DM est très élevée, à raison d'un coefficient de Pearson r entre 0.6 dans l'ouest de l'Amérique du Nord et 0.85 à l'est des Etats-Unis, et aux alentours de 0.75 dans quatre autres régions. La simulation permet donc d'expliquer au moins 50 % de la variabilité du signal dans ces cinq dernières régions ($r^2 > 0.5$). En comparant les deux courbes relatives à REF-C1SD, on constate peu de différences sur toutes les régions sauf l'ouest de l'Amérique du Nord et la Sibérie, suggérant des données IAGOS–DM représentatives de l'intégralité de la LS. Le biais induit par l'échantillonnage devient significatif exclusivement lors du pic printanier sur le nord-ouest américain et en Sibérie, atteignant les -50 ppb. Ces cas de biais négatifs importants ont donc lieu dans deux des trois régions nordiques où la tropopause est plus basse et où, par conséquent, les niveaux supérieurs du modèle sont particulièrement riches en ozone. De ce fait, les mailles non échantillonnées des niveaux supérieurs du modèle ont un impact plus élevé sur les valeurs moyennes calculées, et peuvent expliquer ces différences (MOCAGE–M/MOCAGE–NM) liées à la distribution spatiale des observations au sein de ces régions. L'Atlantique Nord n'est pas concernée par cette constatation probablement car elle contient peu de mailles non échantillonnées, étant une région relativement petite et extrêmement riche en données d'observations.

La comparaison entre MOCAGE–M et MOCAGE–EF résulte en des maxima printaniers d'ozone plus élevés lorsque l'on conserve les émissions de précurseurs de 1980. De façon similaire à l'UT, les différences augmentent dans le temps, comme les différences entre les émissions de MOCAGE–M et MOCAGE–EF. Les autres saisons sont peu impactées par leur évolution dans la simulation.

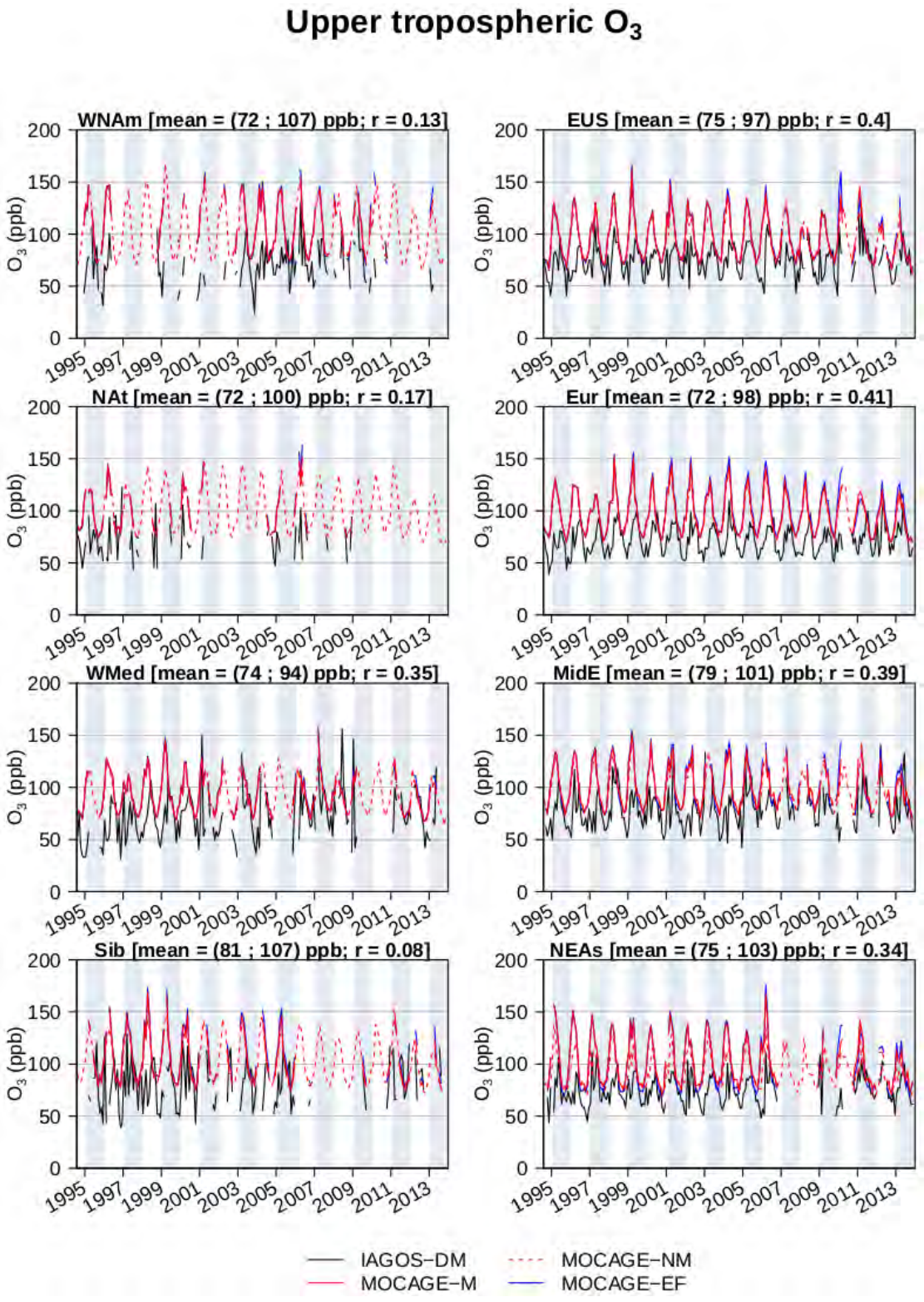

FIGURE 4.18 – Séries temporelles mensuelles de l'O_3 dans l'UT. La courbe noire correspond à IAGOS–DM. La courbe rouge en trait plein représente MOCAGE–M, celle en trait tireté, MOCAGE–NM et celle en bleu, MOCAGE–EF. Au-dessus de chaque graphique sont précisés respectivement : la moyenne annuelle d'après IAGOS–DM, celle calculée depuis MOCAGE–M et le coefficient de corrélation de Pearson entre leurs deux séries temporelles.

Dans le cas du CO, précisons que les anomalies calculées depuis REF-C1SD peuvent provenir des anomalies dans les processus de transport (les champs météorologiques étant issus d'une réanalyse, donc affectés d'une variabilité réaliste), mais pas dans les émissions. En effet, leur variabilité interannuelle est réduite à une interpolation linéaire reliant des moyennes décennales et ne peut donc présenter d'anomalies mensuelles. Dans la figure 4.20, les rapports de mélange en CO sont mieux corrélés entre modèle et observations qu'en O_3. De plus, l'impact des feux de forêts canadiennes en 2007 est visible à travers les observations dans l'est des Etats-Unis, en Europe et dans l'ouest du Bassin Méditerranéen, caractéristique que le modèle ne parvient pas à reproduire de par la configuration de ses émissions de feux de biomasse. Parmi les cinq régions comportant le plus de moyennes mensuelles retenues dans l'UT, la corrélation entre MOCAGE–M et IAGOS–DM est bonne, si l'on tient compte des hypothèses sur les émissions dans le modèle, toujours en dehors du nord-est asiatique. Son coefficient s'étend de 0.4 au Moyen-Orient jusqu'à 0.58 en Europe. La différence entre les deux courbes relatives au modèle étant négligeable sur la quasi-globalité des mois, on peut conclure positivement quant à la représentativité de l'échantillonnage sur les rapports de mélange du CO au sein des régions.

Dans la plupart des régions, le CO du modèle est sensiblement plus élevé lorsque l'on conserve les émissions de 1980. La différence est relativement faible dans le nord-ouest américain, et opposée dans le nord-est asiatique, autour de laquelle les émissions ont augmenté. Cela caractérise l'impact de la redistribution géographique des zones de fortes émissions anthropiques, c'est-à-dire de l'Amérique du Nord et de l'Europe à l'est et au sud asiatiques, sur la composition de l'UT.

De façon globale, le modèle surestime légèrement les moyennes mensuelles par rapport aux observations, généralement de 5 ppb en moyenne sur l'année. Au vu des différences entre MOCAGE–M et MOCAGE–NM, on remarque toutefois que l'échantillonnage génère un biais positif. Si ce diagnostic de la simulation REF-C1SD peut s'appliquer sur les observations, en dehors des événements de grands feux de forêts que le modèle ne reproduit pas (par construction), on peut conclure que l'échantillonnage dans la LS n'est pas toujours robuste. Il peut

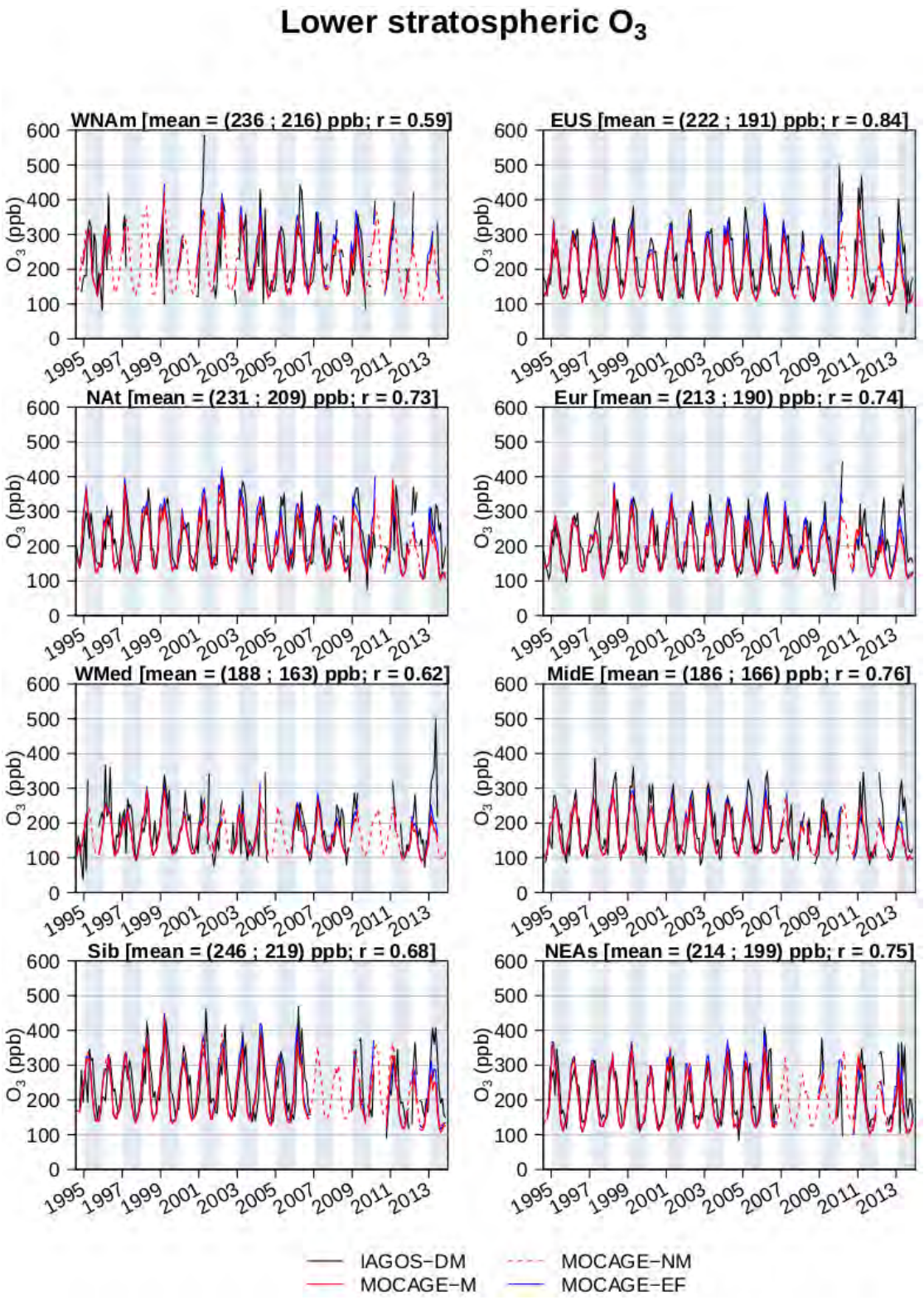

FIGURE 4.19 – De même que la figure 4.18, dans la LS.

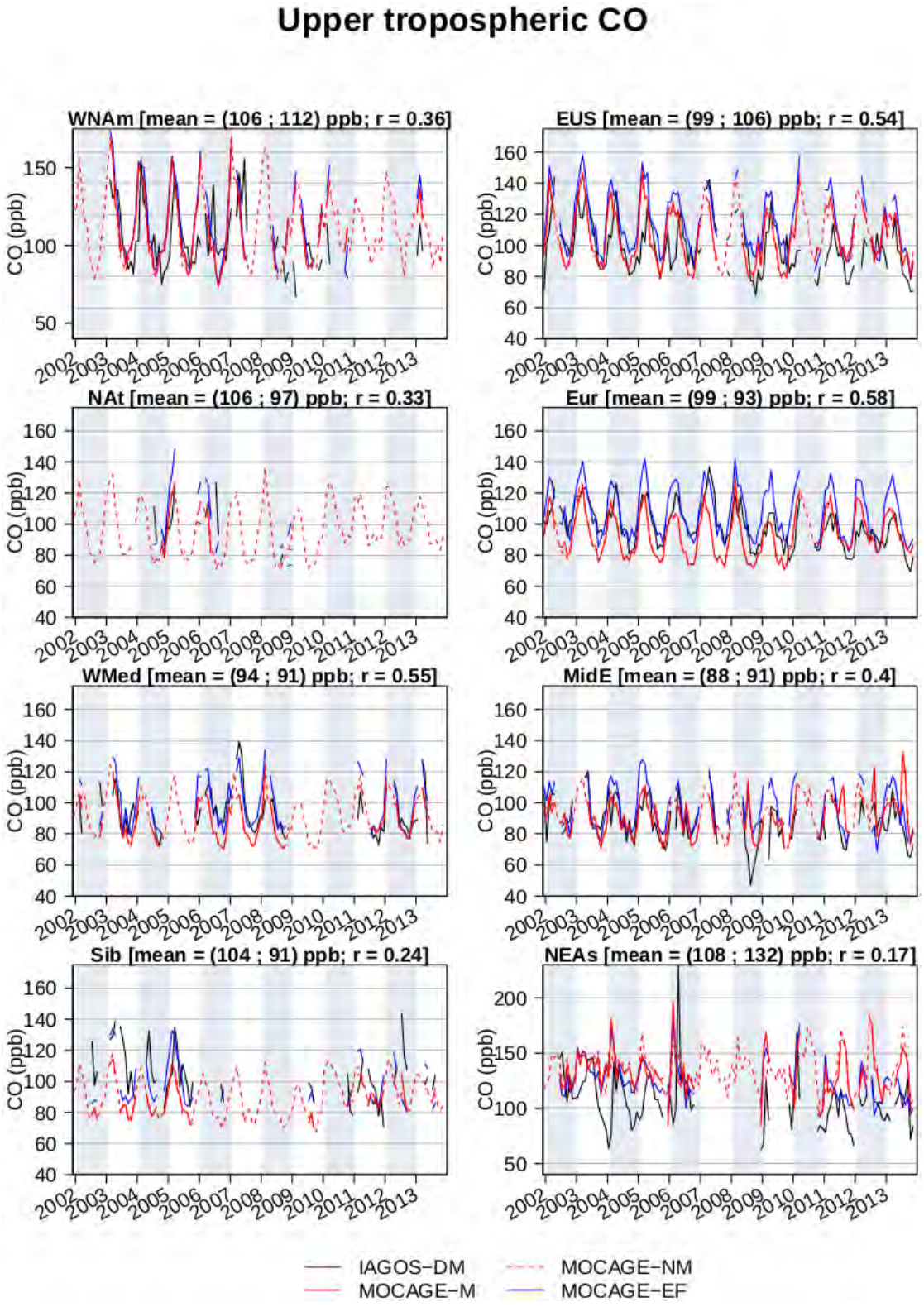

FIGURE 4.20 – De même que la figure 4.18, pour le CO.

générer un biais positif jusqu'à 20 ppb, soit plus d'un quart de la moyenne annuelle. L'évolution des émissions ayant une résolution temporelle de 10 ans dans la simulation, il est probable qu'elle contribue à la sous-estimation de la variabilité interannuelle du CO. Il serait intéressant d'appliquer des émissions mieux résolues dans le temps, afin d'estimer cet impact.

La comparaison entre les résultats de REF-C1SD et de SEN-C1SD montre que, de même que dans l'UT, l'évolution des émissions provoque une diminution des quantités de CO. La différence est que, pour la LS, cette baisse concerne la totalité des régions. Parmi les régions des moyennes latitudes, l'impact des émissions de surface sur le CO en LS est quasiment uniforme d'ouest en est, d'après la faible variabilité inter-régionale du CO dans cette couche.

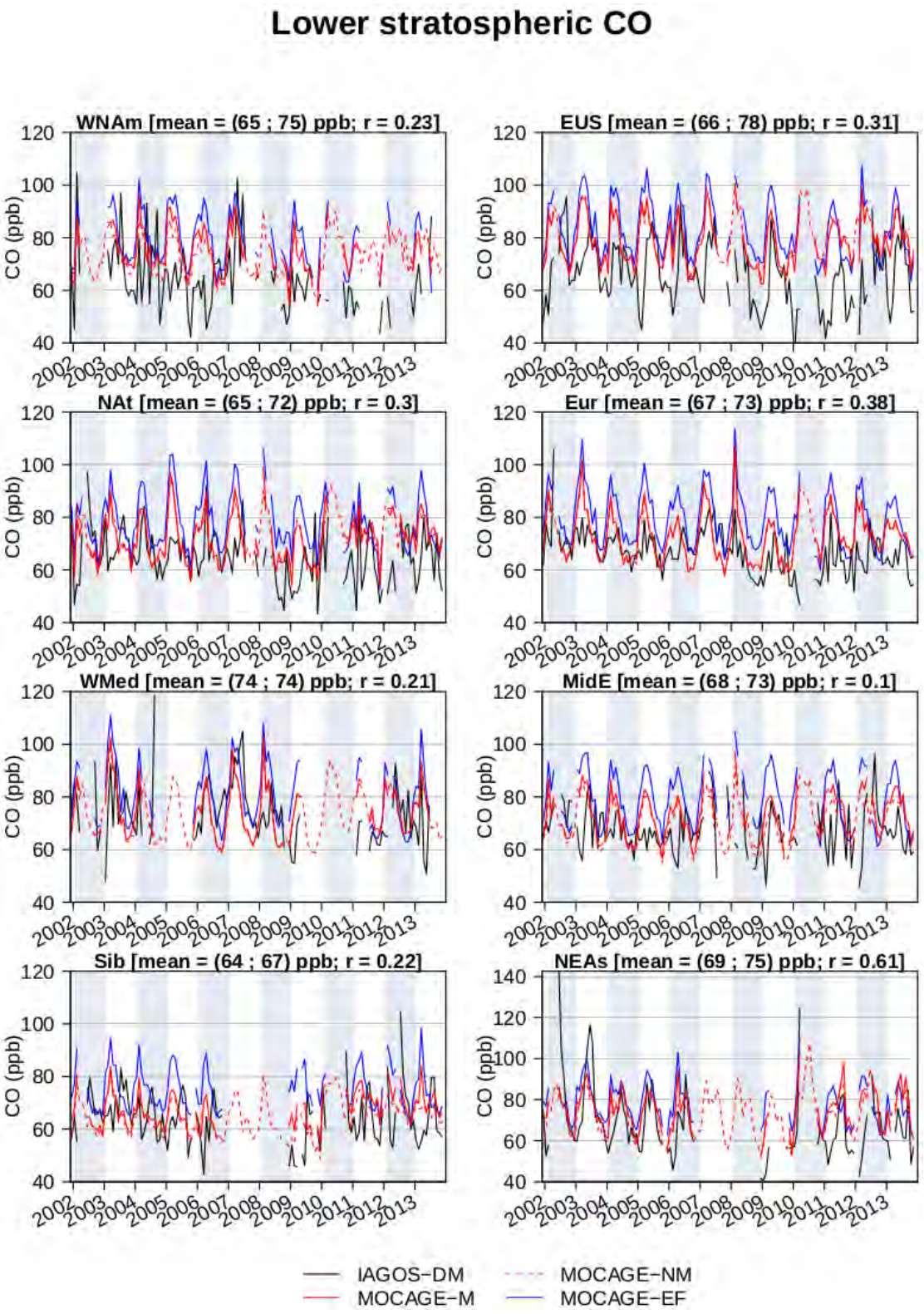

FIGURE 4.21 – De même que la figure 4.20, dans la LS.

La dernière partie de l'étude de Cohen et al. (2018) était consacrée à l'analyse des tendances. Nous closons donc cette section par une discussion sur la possibilité d'un calcul de tendances à partir de la modélisation. Dans la simulation REF-C1SD, la fréquence de variation des émissions injectées dans le modèle (10 ans), combinée avec leur interpolation linéaire pour en faire un inventaire annuel, induit une tendance décennale forte par construction. Celle-ci est susceptible de dominer la tendance observée et donc d'en empêcher la détection. La longueur des observations (une vingtaine d'années pour l'O_3, une douzaine pour le CO) est, dans le cas présent, incompatible avec la fréquence de variation des émissions injectées dans le modèle. Nous devons donc nous abstenir d'interpréter des éventuelles tendances calculées par MOCAGE sur une aussi "courte" période. La méthode mise en place pour comparer les observations et la simulation REF-C1SD rencontre donc des limites au niveau du calcul de tendances, mais elle s'est avérée utile pour l'étude des climatologies et des séries temporelles.

4.3 Conclusion sur la méthode

La méthode mise en place dans ce travail de thèse a permis de rendre les observations IAGOS comparables aux moyennes mensuelles issues de concentrations en ozone et CO des simulations REF-C1SD et SEN-C1SD de MOCAGE. Même si cette méthode tend à lisser les observations par construction, la comparaison entre IAGOS–HR et IAGOS–DM a montré que les grandes caractéristiques étaient conservées entre les deux jeux. C'est un peu moins le cas lorsque l'on analyse les données en séparant UT et LS. En effet, l'utilisation du PV moyen mensuel pour faire la distinction entre UT et LS et le faible nombre de niveaux verticaux du modèle dans l'UTLS (cinq niveaux) ne permet pas d'éviter complètement le mélange entre UT et LS dans le jeu de données IAGOS–DM.

La méthode a aussi permis d'effectuer des comparaisons entre IAGOS–DM et MOCAGE–M sur les cartes de climatologies, sur les profils verticaux moyens, sur les cycles saisonniers et sur les séries temporelles mensuelles, permettant une évaluation de la simulation REF-C1SD de MOCAGE. Elle ne peut pas être appliquée à un calcul de tendances dans notre cas, étant données la résolution décennale des émissions de surface utilisées dans la simulation REF-C1SD et

la relativement "courte" série temporelle de IAGOS par rapport à cette résolution décennale. Toutefois, si l'on réalisait des simulations avec des émissions à plus haute résolution temporelle prenant en compte la variabilité interannuelle, l'utilisation de la méthode pour la comparaison des tendances entre le modèle et les observations serait possible.

En bref, la méthode mise en place peut être utilisée pour différents types d'analyses, mais il convient de vérifier la pertinence de ces analyses en fonction de la configuration des simulations choisies.

Conclusions et perspectives

C'est dans la haute troposphère – basse stratosphère (UTLS) que l'ozone (O_3) et la vapeur d'eau, deux des plus puissants gaz à effet de serre, voient leur impact sur la température en surface à son maximum. Il s'agit d'une région d'intérêt qui mobilise la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Dans le cadre de cette thématique, l'objectif général de cette thèse consiste en l'étude de l'ozone et du monoxyde de carbone (CO) – son principal précurseur et, en même temps, un traceur des émissions de surface – dans l'UTLS, sur le long terme. Il s'agit d'améliorer la compréhension de la climatologie et des tendances de ces constituants dans cette région.

Ce travail de thèse s'appuie sur deux programmes scientifiques : le jeu d'observations aéroportées IAGOS (*In-service Aircraft for a Global Observing System*) et l'initiative internationale de modélisation CCMI (*Chemistry Climate Model Initiative*). IAGOS est une infrastructure de recherche réalisant des mesures de composition chimique *in situ* à bord d'avions commerciaux, et fonctionnant depuis plus de vingt ans. CCMI est une activité commune de SPARC et IGAC, contribuant à la compréhension des processus entre troposphère et stratosphère en lien avec le changement climatique, au travers d'un exercice d'intercomparaison de modèles de chimie globaux.

Les avions commerciaux volent à des altitudes de croisière entre 9 et 12 km, au voisinage de la tropopause. IAGOS offre donc un jeu de données de haute précision dans l'UTLS. Ces observations sont de valeur notable car elles dévoilent des caractéristiques d'une région peu épaisse et, de ce fait, difficile à cibler, par les instruments de mesure à distance basés sur satellites aussi bien que par les modèles, généralement peu résolus à cette gamme d'altitude. Les mesures IAGOS en O_3 ont débuté en août 1994, et celles de CO en décembre 2001. L'analyse la plus

récente de cette base de données, présentée dans Thouret et al. (2006), couvre la période 1994 – 2003, et principalement sur le secteur Atlantique. Le premier volet de cette thèse a consisté en une analyse sur 10 années supplémentaires, pendant lesquelles la base de données s'est fortement développée. Les cartes de climatologies dressées à partir des observations IAGOS dans l'UT ont pu mettre en évidence des concentrations en O_3 plus élevées sur le continent asiatique, et minimales dans les régions équatoriales en bordure Pacifique. Toujours dans l'UT, les cartes de climatologie de CO montrent un impact considérable des feux de biomasse au-dessus des principales régions émettrices et des émissions anthropiques, surtout sur l'est asiatique aux moyennes latitudes.

Les cycles saisonniers calculés au-dessus de huit régions d'intérêt, dans les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, ont fait ressortir le maximum estival systématique en O_3 dans l'UT, conséquence de la forte activité photochimique en cette saison. Deux exceptions ont été soulignées : le nord-ouest américain et le nord-est asiatique, où des masses d'air provenant du Pacifique tropical contribuent à diminuer fortement les concentrations moyennes de l'O_3 en été. Dans toutes les régions, au niveau de la LS, l'ozone adopte un maximum printanier en lien avec la circulation de Brewer–Dobson. Le CO en UT affiche un maximum printanier dans toutes les régions, en raison de son accumulation dans la partie inférieure de la troposphère au cours de l'hiver et de son transport par convection au printemps. Il ne se prolonge généralement pas en été, notamment en raison de la forte activité photochimique qui agit en tant que puits de CO. Les seules exceptions concernent le nord-ouest américain, la Sibérie et le nord-est asiatique, où le CO dans l'UT est alimenté par les émissions des feux de biomasse. Dans la LS, le CO ne montre généralement pas de cycle saisonnier significatif. Toutefois, ses grandes quantités au-dessus du Moyen-Orient, corrélées avec de faibles quantités d'ozone, montrent l'impact de l'anticyclone de la mousson asiatique, dont la branche Ouest transporte horizontalement des masses d'air de l'UT subtropicale dans la LS des moyennes latitudes. Les cycles saisonniers du rapport entre les deux espèces $\frac{[O_3]}{[CO]}$ montrent des valeurs particulièrement importantes dans l'UT du Moyen-Orient, conséquence d'un mélange privilégié avec la stratosphère par le biais d'une forte subsidence.

Les tendances calculées sur la période 2002–2013 sur le CO sont significatives (à 95 %) et

négatives dans la quasi-totalité des régions, qu'il s'agisse de l'UT ou de la LS. La décroissance est plus prononcée dans l'UT, montrant l'impact de la réduction des émissions depuis les régions occidentales (à partir des années 1990) et, plus récemment, depuis la Chine (à partir du milieu des années 2000). Cette tendance n'est pas significative au-dessus du Moyen-Orient (UT et LS), ce qui reflète une sensibilité moins forte à l'évolution des émissions de surface. Les tendances en O_3 calculées sur la période 1994–2013 sont significatives et positives dans la quasi-totalité des régions, en UT. Elles sont caractérisées par l'augmentation des plus faibles valeurs enregistrées au cours de chaque mois (centile 5). Cela traduit l'augmentation des quantités de fond en O_3 dans l'UT. Dans la LS, aucune tendance n'est significative. Ce résultat n'est pas incohérent avec les "tendances" négatives (et significatives) calculées dans Ball et al. (2018) pour la partie supérieure de la LS, qui n'est pas échantillonnée par IAGOS. Enfin, la comparaison avec les mesures des stations d'observations en montagne, d'après lesquelles les tendances en ozone sont également positives mais plus faibles, suggère une augmentation du transport de la stratosphère vers la troposphère avec le temps.

Le second volet de cette thèse vise à évaluer la capacité d'une simulation issue de l'exercice d'intercomparaison CCMI à reproduire les caractéristiques observées par IAGOS sur deux décennies. Dans le cadre de l'étude de la composition de l'air au cours du climat récent, la simulation REF-C1SD de CCMI s'étend de 1980 à 2010, et utilise un forçage dynamique issu de la réanalyse ERA-Interim. Elle a pour but de comparer la chimie dans les modèles et de les évaluer en les confrontant à des observations. Les études menées dans le cadre de cet exercice sont focalisées sur les caractéristiques propres au long terme. Ainsi, les sorties des simulations sont définies avec une résolution mensuelle. Les comparaisons publiées jusqu'à présent entre observations aéroportées et sorties de modèles ne concernent quasiment que des campagnes de mesures, restreintes à une courte durée ou à un sous-jeu de données IAGOS. Par contraste, il s'agit, dans notre cas, de définir et d'appliquer une méthodologie adaptée à une base de données de modélisation sur plusieurs décennies, composée de résultats en moyennes mensuelles.

Le travail s'est basé sur la simulation déjà existante REF-C1SD de MOCAGE, réalisée dans le cadre de l'exercice d'intercomparaison CCMI. La faible résolution spatio-temporelle de la simulation rend nécessaire la dégradation des données IAGOS, quasi instantanées, résolues au

kilomètre sur le plan horizontal et à 80 mètres sur l'axe vertical. La première partie de ce travail a consisté à développer et appliquer une projection de chacune des observations sur la grille du modèle, avant de calculer des moyennes mensuelles sur chaque maille. Le jeu de données obtenu (nommé IAGOS–DM, en opposition au jeu de données de haute résolution IAGOS–HR) a ensuite été comparé au jeu de données MOCAGE–M, constitué seulement des mailles et des mois échantillonnés par IAGOS–DM. Une démarche similaire à l'analyse des données IAGOS–HR (Cohen et al., 2018) a finalement été suivie.

Les cartes de climatologie montrent que la simulation (MOCAGE–M) reproduit généralement bien, et quelle que soit la saison, la variabilité horizontale (incluant les extrema) par rapport aux observations IAGOS–DM, outre le fait qu'elle soit inévitablement plus lisse d'après le modèle. De même, les profils verticaux régionaux montrent une variabilité verticale relativement bien reproduite par le modèle. Les biais en O_3 sont positifs dans les niveaux de pression supérieurs et inférieurs de l'UTLS, et négatifs ou négligeables au milieu de l'UTLS. Les faibles valeurs en O_3 sont très souvent surestimées. Les fortes valeurs ont tendance à être sous-estimées par le modèle au printemps et en été, et surestimées en hiver. Le CO tend aussi à être sous-estimé en été et surestimé en hiver.

Avec une résolution mensuelle, l'une des difficultés a été de définir une méthode de séparation de l'UT et de la LS. Elle est basée sur un critère de tourbillon potentiel moyen mensuel, augmentant artificiellement le mélange entre UT et LS par rapport à IAGOS–HR. La prise en compte d'une zone de transition au sein des niveaux verticaux échantillonnés permet de limiter l'impact du mélange à l'interface des deux couches sur leurs compositions chimiques moyennes. Dans les cycles saisonniers de l'ozone, le modèle reproduit une UTLS plus homogène verticalement avec IAGOS–DM. Les cycles dans l'UT ont un maximum au printemps dans le modèle, avec un rapport de mélange nettement plus élevé que dans les observations (120–140 ppb contre 85–100 ppb). Dans la LS, les cycles sont en phase entre observations et modèle. Les biais sont négatifs, et relativement faibles (environ -10 %). Concernant le CO, les biais sont généralement positifs dans l'UT et la LS, mais ils sont faibles pendant les minima saisonniers. Dans la LS, le CO du modèle a tendance à afficher un cycle saisonnier, ce qui, d'après les observations, n'arrive que dans peu de régions.

Les séries temporelles de l'O_3 sont particulièrement bien représentées par le modèle dans la LS, à raison d'un biais moyen d'environ -20 ppb seulement, et d'une corrélation forte de 0.75 en moyenne. Dans l'UT, le modèle reproduit plusieurs anomalies du début de la période. Les processus dynamiques et chimiques, régissant les anomalies des années 1990, sont donc *a priori* bien représentés dans la simulation. Concernant le CO, les anomalies observées dans l'UT et dans la LS sont probablement dues à la variabilité interannuelle des émissions et ne peuvent être reproduites de par la configuration des simulations. Pour chaque région, il a été montré que les mailles échantillonnées par IAGOS–DM étaient représentatives de toutes celles contenues dans la région dans l'UT et la LS, sauf lors du maximum printanier dans la LS, dans les régions les plus au nord.

La méthode de projection des données IAGOS sur la grille MOCAGE, mise en place dans ce travail de thèse, a permis de rendre les observations comparables au modèle tout en conservant certaines caractéristiques de IAGOS–HR. Elle a permis une comparaison pertinente entre le jeu d'observations projeté (IAGOS–DM) et la simulation de MOCAGE (MOCAGE–M) au niveau des cartes de climatologies, des profils verticaux dans l'UTLS, des cycles saisonniers et des séries temporelles mensuelles. Elle a également permis, *via* la comparaison entre les jeux de données MOCAGE–M et MOCAGE–NM, de montrer la robustesse du jeu de données projeté IAGOS–DM dans les huit régions de cette étude.

S'appuyant sur 10 ans de données IAGOS, Thouret et al. (2006) avait permis, entre autres, une première climatologie de l'ozone, dans l'UT et la LS, dans trois régions du secteur nord-atlantique, ainsi qu'un premier calcul de tendances. Le travail de ma thèse s'appuie sur 20 ans de données, situant les résultats de l'étude précédente dans une période plus longue, et étendus de l'ouest de l'Amérique du Nord à l'est de l'Asie. Le programme IAGOS continue de s'agrandir, comme le nombre d'avions commerciaux équipés d'instruments de mesure continue de croître. Des séries temporelles en O_3 (et d'autres espèces chimiques) seront disponibles au-dessus du Pacifique Nord (outre la Mer de Béring) tout au long de la prochaine décennie, permettant de mieux caractériser le transport intercontinental dans l'UTLS et donc de mieux comprendre les résultats de cette étude, surtout sur les régions nord-américaines. De la même façon que Cohen et al. (2018) a permis de placer les tendances décennales de Thouret et al. (2006) dans

un contexte bidécennal, une prochaine étude sur 30 ans de données IAGOS (enrichies de mesures supplémentaires en NO_x, notamment) pourra caractériser davantage les tendances mises en avant dans cette thèse. En outre, elle permettra de diminuer l'impact de la variabilité interannuelle sur l'estimation des tendances le long de la période totale. Elle pourrait permettre de comprendre l'anomalie positive sur 2011–2013 dans l'UT, de laquelle dépend la significativité des tendances sur plusieurs régions, et de déceler potentiellement des tendances en O_3 dans la LS.

Par ailleurs, les données IAGOS n'ont été analysées sur le long terme qu'avec la tropopause dynamique comme référence. D'autres métriques sont fréquemment utilisées, notamment la latitude équivalente et la latitude/altitude par rapport au jet subtropical. Il serait intéressant de refaire une étude des données IAGOS avec, par exemple, des coordonnées relatives au jet, pour tenir compte de sa variabilité. Afin de rendre comparables les différents jeux d'observations dans l'UTLS (y compris IAGOS), l'activité OCTAV–UTLS recherche des métriques sur lesquelles tous les jeux d'observations peuvent communément se référencer. Une autre perspective serait, en fonction de l'avancée de cette activité de recherche, d'extraire davantage d'information verticale de la comparaison entre IAGOS et les autres jeux d'observations.

Concernant l'analyse des simulations REF-C1SD de CCMI, les calculs de tendances par les modèles ne sont pas adaptés à une période de 20 ans, étant donnée la configuration de leurs émissions. Une plus longue durée d'observations pour la comparaison permettrait d'amoindrir l'impact de la faible résolution temporelle des émissions. De plus, il serait intéressant de compléter ce test en réitérant la simulation REF-C1SD avec, cette fois, une variabilité interannuelle des émissions plus proche de la réalité.

Enfin, comme le schéma chimique de MOCAGE a été amélioré depuis la mise en place de REF-C1SD, il serait intéressant de refaire cette simulation et renouveler l'évaluation que nous avons réalisée. Aussi, la méthode mise en place au cours de cette thèse afin de permettre la comparaison de la REF-C1SD aux observations IAGOS a été appliquée à MOCAGE, mais pourrait servir de base à une nouvelle étude spécifique à CCMI sur l'UTLS en réitérant ce travail sur toutes les simulations REF-C1SD issues des autres modèles participants. De manière plus générale, cette méthode peut s'appliquer sur d'autres simulations longues de modèles globaux,

permettant de les évaluer sur leur aptitude à reproduire la composition récente de l'UTLS.

Bibliographie

Andela, N., Kaiser, J., Heil, A., van Leeuwen, T. T., Wooster, M. J., van der Werf, G. R., Remy, S., and Schultz, M. G. : Assessment of the Global Fire Assimilation System (GFASv1), 2013.

Andersson, S. M., Martinsson, B. G., Vernier, J.-P., Friberg, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Hermann, M., van Velthoven, P. F. J., and Zahn, A. : Significant radiative impact of volcanic aerosol in the lowermost stratosphere, Nat. Commun., 6, doi :10.1038/ncomms8692, 2015.

Angelbratt, J., Mellqvist, J., Simpson, D., Jonson, J. E., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Duchatelet, P., Forster, F., Hase, F., Mahieu, E., De Mazière, M., Notholt, J., Petersen, A. K., Raffalski, U., Servais, C., Sussmann, R., Warneke, T., and Vigouroux, C. : Carbon monoxide (CO) and ethane (C_2H_6) trends from ground-based solar FTIR measurements at six European stations, comparison and sensitivity analysis with the EMEP model, Atmos. Chem. Phys., 11, 9253–9269, doi :10.5194/acp-11-9253-2011, 2011.

Ball, W. T., Alsing, J., Mortlock, D. J., Staehelin, J., Haigh, J. D., Peter, T., Tummon, F., Stübi, R., Stenke, A., Anderson, J., Bourassa, A., Davis, S. M., Degenstein, D., Frith, S., Froidevaux, L., Roth, C., Sofieva, V., Wang, R., Wild, J., Yu, P., Ziemke, J. R., and Rozanov, E. V. : Evidence for a continuous decline in lower stratospheric ozone offsetting ozone layer recovery, Atmos. Chem. Phys., 18, 1379–1394, doi :10.5194/acp-18-1379-2018, 2018.

Barret, B., Sauvage, B., Bennouna, Y., and Le Flochmoen, E. : Upper-tropospheric CO and O_3 budget during the Asian summer monsoon, Atmos. Chem. Phys., 16, 9129–9147, doi : 10.5194/acp-16-9129-2016, 2016.

Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. : A mass-flux convection scheme for regional and global models, Q. J. Royal Met. Soc., 127, 869–886, 2001.

Berkes, F., Neis, P., Schultz, M. G., Bundke, U., Rohs, S., Smit, H. G. J., Wahner, A., Konopka, P., Boulanger, D., Nédélec, P., Thouret, V., and Petzold, A. : In situ temperature measurements in the upper troposphere and lowermost stratosphere from 2 decades of IAGOS long-term routine observation, Atmos. Chem. Phys., 17, 12 495–12 508, doi :10.5194/acp-17-12495-2017, 2017.

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 content of the troposphere, Q. J. R. Meteorol. Soc., 122, 929–944, doi :10.1002/qj.49712253207, 1996.

Birner, T. : Residual Circulation and Tropopause Structure, J. Atmos. Sci., 67, 2582–2600, doi : 10.1175/2010JAS3287.1, 2010.

Bönisch, H., Engel, A., Birner, T., Hoor, P., Tarasick, D. W., and Ray, E. A. : On the structural changes in the Brewer–Dobson circulation after 2000, Atmos. Chem. Phys., 11, 3937–3948, doi :10.5194/acp-11-3937-2011, 2011.

Boothe, A. C. and Homeyer, C. R. : Global large-scale stratosphere–troposphere exchange in modern reanalyses, Atmos. Chem. Phys., 17, 5537–5559, doi :10.5194/acp-17-5537-2017, 2017.

Borsdorff, T., aan de Brugh, J., Hu, H., Nédélec, P., Aben, I., and Landgraf, J. : Carbon monoxide column retrieval for clear-sky and cloudy atmospheres : a full-mission data set from SCIAMACHY 2.3 μm reflectance measurements, Atmos. Meas. Tech., 10, 1769–1782, doi : 10.5194/amt-10-1769-2017, 2017.

Bowman, K. W., Shindell, D. T., Worden, H. M., Lamarque, J.-F., Young, P. J., Stevenson, D. S., Qu, Z., de la Torre, M., Bergmann, D., Cameron-Smith, P. J., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsøren, S. B., Faluvegi, G., Folberth, G., Horowitz, L. W., Josse, B. M., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Myhre, G., Nagashima, T., Naik, V., Plummer, D. A., Rumbold, S. T.,

Skeie, R. B., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., Voulgarakis, A., Zeng, G., Kulawik, S. S., Aghedo, A. M., and Worden, J. R. : Evaluation of ACCMIP outgoing longwave radiation from tropospheric ozone using TES satellite observations, Atmos. Chem. Phys., 13, 4057–4072, doi :10.5194/acp-13-4057-2013, 2013.

Bremer, H., Kar, J., Drummond, J. R., Nichitu, F., Zou, J., Liu, J., Gille, J. C., Deeter, M. N., Francis, G., Ziskin, D., and Warner, J. : Spatial and temporal variation of MOPITT CO in Africa and South America : A comparison with SHADOZ ozone and MODIS aerosol, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, doi :10.1029/2003JD004234, 2004.

Brenninkmeijer, C. A. M., Crutzen, P. J., Fischer, H., Güsten, H., Hans, W., Heinrich, G., Heintzenberg, J., Hermann, M., Immelmann, T., Kersting, D., Maiss, M., Nolle, M., Pitscheider, A., Pohlkamp, H., Scharffe, D., Specht, K., and Wiedensohler, A. : CARIBIC–Civil Aircraft for Global Measurement of Trace Gases and Aerosols in the Tropopause Region, J. Atmos. Ocean. Technol., 16, 1373–1383, doi :10.1175/1520-0426(1999)016<1373:CCAFGM>2.0.CO;2, 1999.

Brocchi, V., Krysztofiak, G., Catoire, V., Guth, J., Marécal, V., Zbinden, R., El Amraoui, L., Dulac, F., and Ricaud, P. : Intercontinental transport of biomass burning pollutants over the Mediterranean Basin during the summer 2014 ChArMEx-GLAM airborne campaign, Atmos. Chem. Phys., 18, 6887–6906, doi :10.5194/acp-18-6887-2018, 2018.

Brunner, D., Staehelin, J., and Jeker, D. : Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, Science, 282, 1305–1309, doi :10.1126/science.282.5392.1305, 1998.

Butchart, N. : The Brewer–Dobson circulation, Rev. Geophys., 52, 157–184, doi :10.1002/2013RG000448, 2014.

Cai, W., Borlace, S., Lengaigne, M., van Rensch, P., Collins, M., Vecchi, G., Timmermann, A., Santoso, A., McPhaden, M. J., Wu, L., England, M. H., Wang, G., Guilyardi, E., and Jin, F.-F. : Increasing frequency of extreme El Niño events due to greenhouse warming, Nature Climate Change, 4, 111–116, doi :10.1038/NCLIMATE2100, 2014.

Cammas, J.-P., Brioude, J., Chaboureau, J.-P., Duron, J., Mari, C., Mascart, P., Nédélec, P., Smit, H., Pätz, H.-W., Volz-Thomas, A., Stohl, A., and Fromm, M. : Injection in the lower stratosphere of biomass fire emissions followed by long-range transport : a MOZAIC case study, Atmos. Chem. Phys., 9, 5829–5846, doi :10.5194/acp-9-5829-2009, 2009.

Carslaw, D. C. and Ropkins, K. : openair - An R package for air quality data analysis, Environ. Modell. Softw., 27-28, 52–61, doi :10.1016/j.envsoft.2011.09.008, 2012.

Cecil, D. J., Buechler, D. E., and Blakeslee, R. J. : Gridded lightning climatology from TRMM-LIS and OTD : Dataset description, Atmos. Res., 135-136, 404–414, doi :10.1016/j.atmosres.2012.06.028, 2014.

Chipperfield, M. P., Dhomse, S., Hossaini, R., Feng, W., Santee, M. L., Weber, M., Burrows, J. P., Wild, J. D., Loyola, D., and Coldewey-Egbers, M. : On the Cause of Recent Variations in Lower Stratospheric Ozone, Geophys. Res. Lett., 45, 5718–5726, doi :10.1029/2018GL078071, 2018.

Clark, H., Sauvage, B., Thouret, V., Nédélec, P., Blot, R., Wang, K.-Y., Smit, H., Neis, P., Petzold, A., Athier, G., Boulanger, D., Cousin, J.-M., Beswick, K., Gallagher, M., Baumgardner, D., Kaiser, J., Flaud, J.-M., Wahner, A., Volz-Thomas, A., and Cammas, J.-P. : The first regular measurements of ozone, carbon monoxide and water vapour in the Pacific UTLS by IAGOS, Tellus B, 67, doi :10.3402/tellusb.v67.28385, 2015.

Cohen, Y., Petetin, H., Thouret, V., Marécal, V., Josse, B., Clark, H., Sauvage, B., Fontaine, A., Athier, G., Blot, R., Boulanger, D., Cousin, J.-M., and Nédélec, P. : Climatology and long-term evolution of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) at northern midlatitudes, as seen by IAGOS from 1995 to 2013, Atmos. Chem. Phys., 18, 5415–5453, doi :10.5194/acp-18-5415-2018, 2018.

Cooper, O., Parrish, D., Ziemke, J., Balashov, N., Cupeiro, M., Galbally, I., Gilge, S., Horowitz, L., Jensen, N., Lamarque, J., et al. : Global distribution and trends of tropospheric ozone : An observation-based review, doi :10.12952/journal.elementa.000029, 2014.

Cooper, O. R., Trainer, M., Thompson, A. M., Oltmans, S. J., Tarasick, D. W., Witte, J. C., Stohl, A., Eckhardt, S., Lelieveld, J., Newchurch, M. J., Johnson, B. J., Portmann, R. W., Kalnajs, L., Dubey, M. K., Leblanc, T., McDermid, I. S., Forbes, G., Wolfe, D., Carey-Smith, T., Morris, G. A., Lefer, B., Rappenglück, B., Joseph, E., Schmidlin, F., Meagher, J., Fehsenfeld, F. C., Keating, T. J., Van Curen, R. A., and Minschwaner, K. : Evidence for a recurring eastern North America upper tropospheric ozone maximum during summer, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, doi :10.1029/2007JD008710, d23304, 2007.

Cooper, O. R., Eckhardt, S., Crawford, J. H., Brown, C. C., Cohen, R. C., Bertram, T. H., Wooldridge, P., Perring, A., Brune, W. H., Ren, X., Brunner, D., and Baughcum, S. L. : Summertime buildup and decay of lightning NOx and aged thunderstorm outflow above North America, J. Geophys. Res.-Atmos., 114, doi :10.1029/2008JD010293, d01101, 2009.

Cooper, O. R., Parrish, D. D., Stohl, A., Trainer, M., Nédélec, P., Thouret, V., Cammas, J.-P., Oltmans, S. J., Johnson, B. J., Tarasick, D. W., Leblanc, T., McDermid, I. S., Jaffe, D., Gao, R., Stith, J., Ryerson, T., Aikin, K., Campos, T., Weinheimer, A., and Avery, M. A. : Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America, Nat. Geosci., 463, 344–348, doi :10.1038/nature08708, 2010.

Diallo, M., Ploeger, F., Konopka, P., Birner, T., Müller, R., Riese, M., Garny, H., Legras, B., Ray, E., Berthet, G., and Jegou, F. : Significant contributions of volcanic aerosols to decadal changes in the stratospheric circulation, Geophys. Res. Lett., doi :10.1002/2017GL074662, 2017GL074662, 2017.

Diallo, M., Konopka, P., Santee, M. L., Müller, R., Tao, M., Walker, K. A., Legras, B., Riese, M., and Ploeger, F. : Structural changes in the shallow and transition branch of the Brewer–Dobson circulation induced by El Niño, Atmos. Chem. Phys.-Discuss., 2018, 1–29, doi : 10.5194/acp-2018-688, 2018a.

Diallo, M., Riese, M., Birner, T., Konopka, P., Müller, R., Hegglin, M. I., Santee, M. L., Baldwin, M., Legras, B., and Ploeger, F. : Response of stratospheric water vapor and ozone to the

unusual timing of El Niño and the QBO disruption in 2015–2016, Atmos. Chem. Phys., 18, 13 055–13 073, doi :10.5194/acp-18-13055-2018, 2018b.

Dias-Lalcaca, P., Brunner, D., Imfeld, W., Moser, W., and Staehelin, J. : An Automated System for the Measurement of Nitrogen Oxides and Ozone Concentrations from a Passenger Aircraft : Instrumentation and First Results of the NOXAR Project, Environ. Sci. Tech., 32, 3228–3236, doi :10.1021/es980119w, 1998.

Dodge, M. C. : Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships, U.S. Environmental Protection Agency, 1977.

Ebojie, F., von Savigny, C., Ladstätter-Weißenmayer, A., Rozanov, A., Weber, M., Eichmann, K.-U., Bötel, S., Rahpoe, N., Bovensmann, H., and Burrows, J. P. : Tropospheric column amount of ozone retrieved from SCIAMACHY limb–nadir-matching observations, Atmos. Meas. Tech., 7, 2073–2096, doi :10.5194/amt-7-2073-2014, 2014.

Ebojie, F., Burrows, J. P., Gebhardt, C., Ladstätter-Weißenmayer, A., von Savigny, C., Rozanov, A., Weber, M., and Bovensmann, H. : Global tropospheric ozone variations from 2003 to 2011 as seen by SCIAMACHY, Atmos. Chem. Phys., 16, 417–436, doi :10.5194/acp-16-417-2016, 2016.

Edwards, D. P., Emmons, L. K., Hauglustaine, D. A., Chu, D. A., Gille, J. C., Kaufman, Y. J., Pétron, G., Yurganov, L. N., Giglio, L., Deeter, M. N., Yudin, V., Ziskin, D. C., Warner, J., Lamarque, J.-F., Francis, G. L., Ho, S. P., Mao, D., Chen, J., Grechko, E. I., and Drummond, J. R. : Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite : Northern Hemisphere variability, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, doi :10.1029/2004JD004727, 2004.

Elguindi, N., Clark, H., Ordóñez, C., Thouret, V., Flemming, J., Stein, O., Huijnen, V., Moinat, P., Inness, A., Peuch, V.-H., Stohl, A., Turquety, S., Athier, G., Cammas, J.-P., and Schultz, M. : Current status of the ability of the GEMS/MACC models to reproduce the tropospheric CO vertical distribution as measured by MOZAIC, Geosci. Model Dev., 3, 501–518, doi : 10.5194/gmd-3-501-2010, 2010.

Eyring, V., Lamarque, J.-F., Hess, P., Arfeuille, F., Bowman, K., Chipperfield, M. P., Duncan, B., Fiore, A., Gettelman, A., Giorgetta, M. A., Granier, C., Hegglin, M., Kinnison, D., Kunze, M., Langematz, U., Luo, B., Martin, R., Matthes, K., Newman, P. A., Peter, T., Robock, A., Ryerson, T., Saiz-Lopez, A., Salawitch, A., Schultz, M., Shepherd, T. G., Shindell, D., Staehelin, J., Tegtmeier, S., Thomason, L., Tilmes, S., Vernier, J.-P., Waugh, D. W., and Young, P. J. : Overview of IGAC/SPARC Chemistry-Climate Model Initiative (CCMI) Community Simulations in Support of Upcoming Ozone and Climate Assessments, SPARC Newsletter, pp. 48–66, 2013.

Fabian, P. and Pruchniewicz, P. G. : Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations, J. Geophys. Res., 82, 2063–2073, doi :10.1029/JC082i015p02063, 1977.

Farman, J. C., Gardiner, B. G., and Shanklin, J. D. : Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, Nat. Geosci., 315, 207–210, doi :10.1038/315207a0, 1985.

Fischer, E. V., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Sulprizio, M. P., Millet, D. B., Mao, J., Paulot, F., Singh, H. B., Roiger, A., Ries, L., Talbot, R. W., Dzepina, K., and Pandey Deolal, S. : Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) : a global budget and source attribution, Atmos. Chem. Phys., 14, 2679–2698, doi :10.5194/acp-14-2679-2014, 2014.

Garfinkel, C. I., Aquila, V., Waugh, D. W., and Oman, L. D. : Time-varying changes in the simulated structure of the Brewer–Dobson Circulation, Atmos. Chem. Phys., 17, 1313–1327, doi :10.5194/acp-17-1313-2017, 2017.

Gaudel, A., Ancellet, G., and Godin-Beekmann, S. : Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute-Provence (OHP) at 44° N, 6.7° E, Atmos. Environ., 113, 78–89, doi :10.1016/j.atmosenv.2015.04.028, 2015a.

Gaudel, A., Clark, H., Thouret, V., Jones, L., Inness, A., Flemming, J., Stein, O., Huijnen, V., Eskes, H., Nédélec, P., and Boulanger, D. : On the use of MOZAIC-IAGOS data to assess the ability of the MACC reanalysis to reproduce the distribution of ozone and CO in the UTLS over Europe, Tellus B, 67, 27 955, doi :10.3402/tellusb.v67.27955, 2015b.

Gaudel, A., Cooper, O. R., Ancellet, G., Barret, B., Boynard, A., Burrows, J. P., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Cuesta, J., Cuevas, E., Doniki, S., Dufour, G., Ebojie, F., Foret, G., Garcia, O., Granados-Muñoz, M. J., Hannigan, J. W., Hase, F., Hassler, B., Huang, G., Hurtmans, D., Jaffe, D., Jones, N., Kalabokas, P., Kerridge, B., Kulawik, S., Latter, B., Leblanc, T., Le Flochmoën, E., Lin, W., Liu, J., Liu, X., Mahieu, E., McClure-Begley, A., Neu, J. L., Osman, M., Palm, M., Petetin, H., Petropavlovskikh, I., Querel, R., Rahpoe, N., Rozanov, A., Schultz, M. G., Schwab, J., Siddans, R., Smale, D., Steinbacher, M., Tanimoto, H., Tarasick, D. W., Thouret, V., Thompson, A. M., Trickl, T., Weatherhead, E., Wespes, C., Worden, H. M., Vigouroux, C., Xu, X., Zeng, G., and Ziemke, J. : Tropospheric Ozone Assessment Report : Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation, Elem. Sci. Anth., 6, 1–58, doi :10.1525/elementa.291, 2018.

Gettelman, A., Hegglin, M. I., Son, S.-W., Kim, J., Fujiwara, M., Birner, T., Kremser, S., Rex, M., Añel, J. A., Akiyoshi, H., Austin, J., Bekki, S., Braesike, P., Brühl, C., Butchart, N., Chipperfield, M., Dameris, M., Dhomse, S., Garny, H., Hardiman, S. C., Jöckel, P., Kinnison, D. E., Lamarque, J. F., Mancini, E., Marchand, M., Michou, M., Morgenstern, O., Pawson, S., Pitari, G., Plummer, D., Pyle, J. A., Rozanov, E., Scinocca, J., Shepherd, T. G., Shibata, K., Smale, D., Teyssèdre, H., and Tian, W. : Multimodel assessment of the upper troposphere and lower stratosphere : Tropics and global trends, J. Geophys. Res.-Atmos., 115, doi :10.1029/2009JD013638, d00M08, 2010.

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, doi :10.1029/2011RG000355, rG3003, 2011.

Gouget, H. : Etude de l'ozone troposphérique et de ses précurseurs à partir de l'interprétation des campagnes aéroportées STRATOZ III et TROPOZ II, Ph.D. thesis, Université de Toulouse III Paul Sabatier, URL `http://www.theses.fr/1996TOU30249`, thèse de doctorat dirigée par Marenco, Alain, 1996.

Granados-Muñoz, M. J., Johnson, M. S., and Leblanc, T. : Influence of the North American

monsoon on Southern California tropospheric ozone levels during summer in 2013 and 2014, Geophys. Res. Lett., 44, 6431–6439, doi :10.1002/2017GL073375, 2017GL073375, 2017.

Granados-Muñoz, M. J. and Leblanc, T. : Tropospheric ozone seasonal and long-term variability as seen by lidar and surface measurements at the JPL-Table Mountain Facility, California, Atmos. Chem. Phys., 16, 9299–9319, doi :10.5194/acp-16-9299-2016, 2016.

Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., van der Gon, H., Frost, G. J., Heil, A., Kaiser, J. W., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J.-F., Liousse, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J.-C., Riahi, K., Schultz, M. G., Smith, S. J., Thompson, A., van Aardenne, J., van der Werf, G. R., and van Vuuren, D. P. : Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period, Climatic Change, 109, 163, doi :10.1007/s10584-011-0154-1, 2011.

Gratz, L., Jaffe, D., and Hee, J. : Causes of increasing ozone and decreasing carbon monoxide in springtime at the Mt. Bachelor Observatory from 2004 to 2013, Atmos. Environ., 109, 323–330, doi :10.1016/j.atmosenv.2014.05.076, 2015.

Gressent, A., Sauvage, B., Defer, E., Pätz, H. W., Thomas, K., Holle, R., Cammas, J.-P., Nédélec, P., Boulanger, D., Thouret, V., and Volz-Thomas, A. : Lightning NOx influence on large-scale NO_y and O_3 plumes observed over the northern mid-latitudes, Tellus B, 66, 25 544, doi :10.3402/tellusb.v66.25544, 2014.

Guicherit, R. and Roemer, M. : Tropospheric ozone trends, Chemosphere – Global Change Science, 2, 167–183, doi :https://doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00008-8, 2000.

Guth, J., Marécal, V., Josse, B., Arteta, J., and Hamer, P. : Primary aerosol and secondary inorganic aerosol budget over the Mediterranean Basin during 2012 and 2013, Atmos. Chem. Phys, 18, 4911–4934, doi :10.5194/acp-18-4911-2018, 2018.

Harper, K. L. and Unger, N. : Global climate forcing driven by altered BVOC fluxes from 1990 to 2010 land cover change in maritime Southeast Asia, Atmos. Chem. Phys., 18, 16 931–16 952, doi :10.5194/acp-18-16931-2018, 2018.

Hartley, W. N. : On the probable absorption of solar radiation by atmospheric ozone, Chem. News, 42, 1880.

Helten, M., Smit, H. G. J., Sträter, W., Kley, D., Nédélec, P., Zöger, M., and Busen, R. : Calibration and performance of automatic compact instrumentation for the measurement of relative humidity from passenger aircraft, J. Geophys. Res.-Atmos., 103, 25 643–25 652, doi : 10.1029/98JD00536, 1998.

Hoor, P., Gurk, C., Brunner, D., Hegglin, M. I., Wernli, H., and Fischer, H. : Seasonality and extent of extratropical TST derived from in-situ CO measurements during SPURT, Atmos. Chem. Phys., 4, 1427–1442, doi :10.5194/acp-4-1427-2004, 2004.

Hsu, J. and Prather, M. J. : Stratospheric variability and tropospheric ozone, J. Geophys. Res.-Atmos., 114, doi :10.1029/2008JD010942, d06102, 2009.

Huang, L., Jiang, J. H., Murray, L. T., Damon, M. R., Su, H., and Livesey, N. J. : Evaluation of UTLS carbon monoxide simulations in GMI and GEOS-Chem chemical transport models using Aura MLS observations, Atmos. Chem. Phys., 16, 5641–5663, doi : 10.5194/acp-16-5641-2016, 2016.

Hudman, R. C., Jacob, D. J., Cooper, O. R., Evans, M. J., Heald, C. L., Park, R. J., Fehsenfeld, F., Flocke, F., Holloway, J., Hübler, G., Kita, K., Koike, M., Kondo, Y., Neuman, A., Nowak, J., Oltmans, S., Parrish, D., Roberts, J. M., and Ryerson, T. : Ozone production in transpacific Asian pollution plumes and implications for ozone air quality in California, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, doi :10.1029/2004JD004974, d23S10, 2004.

IPCC : Climate change 2013 : The physical science basis, Tech. rep., URL `http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/`, 2013.

Jaeglé, L., Wood, R., and Wargan, K. : Multi-year composite view of ozone enhancements and stratosphere-to-troposphere transport in dry intrusions of northern hemisphere extratropical cyclones, J. of Geophys. Res.-Atmos., doi :10.1002/2017JD027656, 2017JD027656, 2017.

Jensen, E. J., Pfister, L., and Toon, O. B. : Impact of radiative heating, wind shear, temperature variability, and microphysical processes on the structure and evolution of thin cirrus in the tropical tropopause layer, J. Geophys. Res.-Atmos., 116, doi :10.1029/2010JD015417, 2011.

Jiang, J. H., Livesey, N. J., Su, H., Neary, L., McConnell, J. C., and Richards, N. A. D. : Connecting surface emissions, convective uplifting, and long-range transport of carbon monoxide in the upper troposphere : New observations from the Aura Microwave Limb Sounder, Geophys. Res. Lett., 34, doi :10.1029/2007GL030638, l18812, 2007.

Jiang, Z., Worden, J. R., Worden, H., Deeter, M., Jones, D. B. A., Arellano, A. F., and Henze, D. K. : A 15-year record of CO emissions constrained by MOPITT CO observations, Atmos. Chem. Phys., 17, 4565–4583, doi :10.5194/acp-17-4565-2017, 2017.

Jonquières, I. : Etude des sources et mécanismes de transport de l'ozone et de ses précurseurs, dans les régions tropicales, à partir des campagnes aéroportées TROPOZ I et II, Ph.D. thesis, Université de Toulouse III Paul Sabatier, URL `http://www.theses.fr/1996TOU30315`, thèse de doctorat dirigée par Marenco, Alain, 1996.

Kaiser, J. W., Heil, A., Andreae, M. O., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J.-J., Razinger, M., Schultz, M. G., Suttie, M., and van der Werf, G. R. : Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power, Biogeosciences, 9, 527–554, doi :10.5194/bg-9-527-2012, 2012.

Koumoutsaris, S., Bey, I., Generoso, S., and Thouret, V. : Influence of El Niño–Southern Oscillation on the interannual variability of tropospheric ozone in the northern midlatitudes, J. Geophys. Res.-Atmos., 113, doi :10.1029/2007JD009753, d19301, 2008.

Laat, A. T. J. d., Gloudemans, A. M. S., Aben, I., and Schrijver, H. : Global evaluation of SCIAMACHY and MOPITT carbon monoxide column differences for 2004–2005, J. Geophys. Res.-Atmos., 115, doi :10.1029/2009JD012698, 2010.

Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., and Leelössy, A. : Atmospheric Chemistry, Eötvös

Loránd University, URL http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/, 2013.

Laken, B. A. and Shahbaz, T. : Satellite-Detected Carbon Monoxide Pollution during 2000–2012 : Examining Global Trends and also Regional Anthropogenic Periods over China, the EU and the USA, Climate, 2, doi :10.3390/cli2010001, 2014.

Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Ghan, S. J., Horowitz, L. W., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Naik, V., Plummer, D., Righi, M., Rumbold, S. T., Schulz, M., Skeie, R. B., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., Voulgarakis, A., and Zeng, G. : The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) : overview and description of models, simulations and climate diagnostics, Geosci. Mod. Dev., 6, 179–206, doi :10.5194/gmd-6-179-2013, 2013.

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.-Atmos., 99, 8183–8195, doi :10.1029/93JD03476, 1994.

Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D. : Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, Atmos. Chem. Phys., 16, 12 477–12 493, doi :10.5194/acp-16-12477-2016, 2016.

Lin, M., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Langford, A. O., Oltmans, S. J., Tarasick, D., and Rieder, H. E. : Climate variability modulates western US ozone air quality in spring via deep stratospheric intrusions, Nat. Commun., 6, doi :10.1038/ncomms8105, 2015.

Liu, C. and Barnes, E. : Synoptic formation of double tropopauses, J. Geophys. Res.-Atmos, doi :10.1002/2017JD027941, 2017JD027941, 2018.

Liu, H., Jacob, D. J., Bey, I., and Yantosca, R. M. : Constraints from 210Pb and 7Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, J. Geophys. Res.-Atmos., 106, 12 109–12 128, 2001.

Liu, J., Logan, J. A., Jones, D. B. A., Livesey, N. J., Megretskaia, I., Carouge, C., and Nedelec, P. : Analysis of CO in the tropical troposphere using Aura satellite data and the GEOS-Chem model : insights into transport characteristics of the GEOS meteorological products, Atmos. Chem. Phys., 10, 12 207–12 232, doi :10.5194/acp-10-12207-2010, 2010.

Livesey, N. J., Logan, J. A., Santee, M. L., Waters, J. W., Doherty, R. M., Read, W. G., Froidevaux, L., and Jiang, J. H. : Interrelated variations of O_3, CO and deep convection in the tropical/subtropical upper troposphere observed by the Aura Microwave Limb Sounder (MLS) during 2004–2011, Atmos. Chem. Phys., 13, 579–598, doi :10.5194/acp-13-579-2013, 2013.

Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B. : Tropospheric chemistry : A global perspective, J. Geophys. Res.-Oceans, 86, 7210–7254, doi :10.1029/JC086iC08p07210, 1981.

Logan, J. A., Staehelin, J., Megretskaia, I. A., Cammas, J.-P., Thouret, V., Claude, H., De Backer, H., Steinbacher, M., Scheel, H.-E., Stübi, R., Fröhlich, M., and Derwent, R. : Changes in ozone over Europe : Analysis of ozone measurements from sondes, regular aircraft (MOZAIC) and alpine surface sites, J. Geophys. Res.-Atmos., 117, doi :10.1029/2011JD016952, 2012.

Louis, J.-F. : A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, Boundary-Layer Meteorology, 17, 187–202, 1979.

Lovelock, J. E., Maggs, R. J., and Wade, R. J. : Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic, Nat. Geosci., 241, 194–196, doi :10.1038/241194a0, 1973.

Machida, T., Matsueda, H., Sawa, Y., Nakagawa, Y., Hirotani, K., Kondo, N., Goto, K., Nakazawa, T., Ishikawa, K., and Ogawa, T. : Worldwide Measurements of Atmospheric CO_2 and Other Trace Gas Species Using Commercial Airlines, J. Atmos. Ocean. Tech., 25, 1744–1754, doi :10.1175/2008JTECHA1082.1, 2008.

Madonna, E., Wernli, H., Joos, H., and Martius, O. : Warm Conveyor Belts in the ERA-Interim

Dataset (1979–2010). Part I : Climatology and Potential Vorticity Evolution, J. Climate, 27, 3–26, doi :10.1175/JCLI-D-12-00720.1, 2014.

Marécal, V., Peuch, V.-H., Andersson, C., Andersson, S., Arteta, J., Beekmann, M., Benedictow, A., Bergström, R., Bessagnet, B., Cansado, A., Chéroux, F., Colette, A., Coman, A., Curier, R. L., Denier van der Gon, H. A. C., Drouin, A., Elbern, H., Emili, E., Engelen, R. J., Eskes, H. J., Foret, G., Friese, E., Gauss, M., Giannaros, C., Guth, J., Joly, M., Jaumouillé, E., Josse, B., Kadygrov, N., Kaiser, J. W., Krajsek, K., Kuenen, J., Kumar, U., Liora, N., Lopez, E., Malherbe, L., Martinez, I., Melas, D., Meleux, F., Menut, L., Moinat, P., Morales, T., Parmentier, J., Piacentini, A., Plu, M., Poupkou, A., Queguiner, S., Robertson, L., Rouïl, L., Schaap, M., Segers, A., Sofiev, M., Tarasson, L., Thomas, M., Timmermans, R., Valdebenito, A., van Velthoven, P., van Versendaal, R., Vira, J., and Ung, A. : A regional air quality forecasting system over Europe : the MACC-II daily ensemble production, Geosci. Mod. Dev., 8, 2777–2813, doi :10.5194/gmd-8-2777-2015, 2015.

Marenco, A. : Variations of CO and O_3 in the troposphere : Evidence of O_3 photochemistry, Atmos. Environ., 20, 911–918, doi :10.1016/0004-6981(86)90275-1, 1986.

Marenco, A. and Said, F. : Meridional and vertical ozone distribution in the background troposphere (70 °N–60 °S ; 0–12 km altitude) from scientific aircraft measurements during the STRATOZ III experiment (June 1984), Atmos. Environ., 23, 201–214, doi :10.1016/0004-6981(89)90112-1, 1989.

Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karsher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., and Cook, T. : Measurement of ozone and water vapour by Airbus in-service aircraft : The MOZAIC airborne programme, an overview, J. Geophys. Res., 103, 25 631–25 642, doi :10.1029/98JD00977, 1998.

Mari, C., Jacob, D. J., and Bechtold, P. : Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, J. Geophys. Res.-Atmos., 105, 22 255–22 267, 2000.

Molina, M. J. and Rowland, F. S. : Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone, Nat. Geosci., 249, 810–812, doi :10.1038/249810a0, 1974.

Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., and Williams, M. L. : Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, Atmos. Chem. Phys., 15, 8889–8973, doi :10.5194/acp-15-8889-2015, 2015.

Morgenstern, O., Hegglin, M. I., Rozanov, E., O'Connor, F. M., Abraham, N. L., Akiyoshi, H., Archibald, A. T., Bekki, S., Butchart, N., Chipperfield, M. P., Deushi, M., Dhomse, S. S., Garcia, R. R., Hardiman, S. C., Horowitz, L. W., Jöckel, P., Josse, B., Kinnison, D., Lin, M., Mancini, E., Manyin, M. E., Marchand, M., Marécal, V., Michou, M., Oman, L. D., Pitari, G., Plummer, D. A., Revell, L. E., Saint-Martin, D., Schofield, R., Stenke, A., Stone, K., Sudo, K., Tanaka, T. Y., Tilmes, S., Yamashita, Y., Yoshida, K., and Zeng, G. : Review of the global models used within phase 1 of the Chemistry–Climate Model Initiative (CCMI), Geosci. Mod. Dev., 10, 639–671, doi :10.5194/gmd-10-639-2017, 2017.

Moss, R. H., Edmonds, J. A., Hibbard, K. A., Manning, M. R., Rose, S. K., van Vuuren, D. P., Carter, T. R., Emori, S., Kainuma, M., Kram, T., Meehl, G. A., Mitchell, J. F. B., Nakicenovic, N., Riahi, K., Smith, S. J., Souffer, R. J., Thomson, A. M., Weyant, J. P., and Wilbanks, T. J. : The next generation of scenarios for climate change research and assessment, Nat. Geosci., 463, 747–756, doi :10.1038/nature08823, 2010.

Nédélec, P., Cammas, J.-P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., Legrand, C., Abonnel, C., Lecoeur, F., Cayez, G., and Marizy, C. : An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft : technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, Atmos. Chem. Phys., 3, 1551–1564, doi : 10.5194/acp-3-1551-2003, 2003.

Nédélec, P., Thouret, V., Brioude, J., Sauvage, B., Cammas, J.-P., and Stohl, A. : Extreme CO concentrations in the upper troposphere over northeast Asia in June 2003 from the in situ MOZAIC aircraft data, Geophys. Res. Lett., 32, doi :10.1029/2005GL023141, l14807, 2005.

Nédélec, P., Blot, R., Boulanger, D., Athier, G., Cousin, J.-M., Gautron, B., Petzold, A., Volz-

Thomas, A., and Thouret, V. : Instrumentation on commercial aircraft for monitoring the atmospheric composition on a global scale : the IAGOS system, technical overview of ozone and carbon monoxide measurements, Tellus B, 67, 27 791, doi :10.3402/tellusb.v67.27791, 2015.

Neu, J. L., Flury, T., Manney, G. L., Santee, M. L., Livesey, N. J., and Worden, J. R. : Tropospheric ozone variations governed by changes in stratospheric circulation, Nat. Geosci., 7, 340–344, doi :10.1038/ngeo2138, 2014a.

Neu, J. L., Hegglin, M. I., Tegtmeier, S., Bourassa, A., Degenstein, D., Froidevaux, L., Fuller, R., Funke, B., Gille, J., Jones, A., Rozanov, A., Toohey, M., von Clarmann, T., Walker, K. A., and Worden, J. R. : The SPARC Data Initiative : Comparison of upper troposphere/lower stratosphere ozone climatologies from limb-viewing instruments and the nadir-viewing Tropospheric Emission Spectrometer, J. Geophys. Res.-Atmos., 119, 6971–6990, doi :10.1002/2013JD020822, 2013JD020822, 2014b.

Olsen, M. A., Schoeberl, M. R., and Douglass, A. R. : Stratosphere-troposphere exchange of mass and ozone, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, doi :10.1029/2004JD005186, 2004.

Olsen, M. A., Douglass, A. R., and Kaplan, T. B. : Variability of extratropical ozone stratosphere-troposphere exchange using microwave limb sounder observations, J. Geophys. Res.-Atmos., 118, 1090–1099, doi :10.1029/2012JD018465, 2013a.

Olsen, S. C., Brasseur, G. P., Wuebbles, D. J., Barrett, S. R. H., Dang, H., Eastham, S. D., Jacobson, M. Z., Khodayari, A., Selkirk, H., Sokolov, A., and Unger, N. : Comparison of model estimates of the effects of aviation emissions on atmospheric ozone and methane, Geophys. Res. Lett., 40, 6004–6009, doi :10.1002/2013GL057660, 2013b.

Oltmans, S. J., Lefohn, A., Shadwick, D., Harris, J., Scheel, H., Galbally, I., Tarasick, D., Johnson, B., Brunke, E.-G., Claude, H., Zeng, G., Nichol, S., Schmidlin, F., Davies, J., Cuevas, E., Redondas, A., Naoe, H., Nakano, T., and Kawasato, T. : Recent tropospheric ozone changes – A pattern dominated by slow or no growth, Atmos. Environ., 67, 331–351, doi : 10.1016/j.atmosenv.2012.10.057, 2013.

Oram, D. E., Ashfold, M. J., Laube, J. C., Gooch, L. J., Humphrey, S., Sturges, W. T., Leedham-Elvidge, E., Forster, G. L., Harris, N. R. P., Mead, M. I., Samah, A. A., Phang, S. M., Ou-Yang, C.-F., Lin, N.-H., Wang, J.-L., Baker, A. K., Brenninkmeijer, C. A. M., and Sherry, D. : A growing threat to the ozone layer from short-lived anthropogenic chlorocarbons, Atmos. Chem. Phys., 17, 11 929–11 941, doi :10.5194/acp-17-11929-2017, 2017.

Osman, M. K., Tarasick, D. W., Liu, J., Moeini, O., Thouret, V., Fioletov, V. E., Parrington, M., and Nédélec, P. : Carbon monoxide climatology derived from the trajectory mapping of global MOZAIC-IAGOS data, Atmos. Chem. Phys., 16, 10 263–10 282, doi : 10.5194/acp-16-10263-2016, 2016.

Pan, L. L., Randel, W. J., Gille, J. C., Hall, W. D., Nardi, B., Massie, S., Yudin, V., Khosravi, R., Konopka, P., and Tarasick, D. : Tropospheric intrusions associated with the secondary tropopause, J. Geophys. Res.-Atmos., 114, doi :10.1029/2008JD011374, d10302, 2009.

Park, M., Randel, W. J., Gettelman, A., Massie, S. T., and Jiang, J. H. : Transport above the Asian summer monsoon anticyclone inferred from Aura Microwave Limb Sounder tracers, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, doi :10.1029/2006JD008294, d16309, 2007.

Park, M., Randel, W. J., Emmons, L. K., Bernath, P. F., Walker, K. A., and Boone, C. D. : Chemical isolation in the Asian monsoon anticyclone observed in Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS) data, Atmos. Chem. Phys., 8, 757–764, doi :10.5194/acp-8-757-2008, 2008.

Park, M., Randel, W. J., Emmons, L. K., and Livesey, N. J. : Transport pathways of carbon monoxide in the Asian summer monsoon diagnosed from Model of Ozone and Related Tracers (MOZART), J. Geophys. Res.-Atmos., 114, doi :10.1029/2008JD010621, d08303, 2009.

Park, S., Li, S., Mühle, J., O'Doherty, S., Weiss, R. F., Fang, X., Reimann, S., and Prinn, R. G. : Toward resolving the budget discrepancy of ozone-depleting carbon tetrachloride (CCl_4) : an analysis of top-down emissions from China, Atmos. Chem. Phys., 18, 11 729–11 738, doi : 10.5194/acp-18-11729-2018, 2018.

Petetin, H., Thouret, V., Fontaine, A., Sauvage, B., Athier, G., Blot, R., Boulanger, D., Cousin, J.-M., and Nédélec, P. : Characterizing tropospheric ozone and CO around Frankfurt between 1994–2012 based on MOZAIC–IAGOS aircraft measurements, Atmos. Chem. Phys., 16, 15 147–15 163, doi :10.5194/acp-16-15147-2016, 2016.

Petzold, A., Thouret, V., Gerbig, C., Zahn, A., Brenninkmeijer, C., Gallagher, M., Hermann, M., Pontaud, M., Ziereis, H., Boulanger, D., Marshall, J., Nédélec, P., Smit, H., Friess, U., Flaud, J.-M., Wahner, A., Cammas, J.-P., and Volz-Thomas, A. : Global-scale atmosphere monitoring by in-service aircraft - current achievements and future prospects of the European Research Infrastructure IAGOS, Tellus B, 67, doi :10.3402/tellusb.v67.28452, 2015.

Petzold, A., Krämer, M., Neis, P., Rolf, C., Rohs, S., Berkes, F., Smit, H. G. J., Gallagher, M., Beswick, K., Lloyd, G., Baumgardner, D., Spichtinger, P., Nédélec, P., Ebert, V., Buchholz, B., Riese, M., and Wahner, A. : Upper tropospheric water vapour and its interaction with cirrus clouds as seen from IAGOS long-term routine in situ observations, Faraday Discuss., 200, 229–249, doi :10.1039/C7FD00006E, 2017.

Podglajen, A. : Ondes et turbulences à la tropopause tropicale et impacts sur les cirrus, Ph.D. thesis, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, URL `http://www.theses.fr/2017PSLEE013`, thèse de doctorat dirigée par Plougonven, Riwal et Hertzog, Albert, 2017.

Price, C., Penner, J., and Prather, M. : NOx from lightning : 1. Global distribution based on lightning physics, J. Geophys. Res.-Atmos., 102, 5929–5941, doi :10.1029/96JD03504, 1997.

Randel, W. J., Wu, F., Vömel, H., Nedoluha, G. E., and Forster, P. : Decreases in stratospheric water vapor after 2001 : Links to changes in the tropical tropopause and the Brewer–Dobson circulation, J. Geophys. Res.-Atmos., 111, doi :10.1029/2005JD006744, d12312, 2006.

Randel, W. J., Seidel, D. J., and Pan, L. L. : Observational characteristics of double tropopauses, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, doi :10.1029/2006JD007904, d07309, 2007a.

Randel, W. J., Wu, F., and Forster, P. : The Extratropical Tropopause Inversion Layer : Global

Observations with GPS Data, and a Radiative Forcing Mechanism, J. Atmos. Sci., 64, 4489–4496, doi :10.1175/2007JAS2412.1, 2007b.

Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., and Portmann, R. W. : Nitrous oxide (N_2O) : the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21^{st} century, Science, 326, 123–125, doi :10.1126/science.1176985, 2009.

Rex, M., Wohltmann, I., Ridder, T., Lehmann, R., Rosenlof, K., Wennberg, P., Weisenstein, D., Notholt, J., Krüger, K., Mohr, V., and Tegtmeier, S. : A tropical West Pacific OH minimum and implications for stratospheric composition, Atmos. Chem. Phys., 14, 4827–4841, doi : 10.5194/acp-14-4827-2014, 2014.

Ricaud, P., Barret, B., Attié, J.-L., Motte, E., Le Flochmoën, E., Teyssèdre, H., Peuch, V.-H., Livesey, N., Lambert, A., and Pommereau, J.-P. : 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.

Ricaud, P., Sič, B., El Amraoui, L., Attié, J.-L., Zbinden, R., Huszar, P., Szopa, S., Parmentier, J., Jaidan, N., Michou, M., Abida, R., Carminati, F., Hauglustaine, D., August, T., Warner, J., Imasu, R., Saitoh, N., and Peuch, V.-H. : Impact of the Asian monsoon anticyclone on the variability of mid-to-upper tropospheric methane above the Mediterranean Basin, Atmos. Chem. Phys., 14, 11 427–11 446, doi :10.5194/acp-14-11427-2014, 2014.

Ridley, B., Pickering, K., and Dye, J. : Comments on the parameterization of lightning-produced {NO} in global chemistry-transport models, Atmos. Environ., 39, 6184–6187, doi :10.1016/j.atmosenv.2005.06.054, 2005.

Riese, M., Ploeger, F., Rap, A., Vogel, B., Konopka, P., Dameris, M., and Forster, P. : Impact of uncertainties in atmospheric mixing on simulated UTLS composition and related radiative effects, J. Geophys. Res., 117, D16 305, doi :10.1029/2012JD017751, 2012.

Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H.,

and Poisson, N. : Prev'air : An Operational Forecasting and Mapping System for Air Quality in Europe, Am. Met. Soc., 90, 73–84, doi :10.1175/2008BAMS2390.1, 2009.

Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N., Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H.-S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., Melton, J. R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F.-J. W., Patra, P. K., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Pison, I., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W. J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I. J., Spahni, R., Takizawa, A., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weiss, R., Wilton, D. J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., and Zhu, Q. : Variability and quasi-decadal changes in the methane budget over the period 2000–2012, Atmos. Chem. Phys., 17, 11 135–11 161, doi :10.5194/acp-17-11135-2017, 2017.

Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Gheusi, F., Athier, G., and Nédélec, P. : Tropospheric ozone over Equatorial Africa : regional aspects from the MOZAIC data, Atmos. Chem. Phys., 5, 311–335, doi :10.5194/acp-5-311-2005, 2005.

Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Liu, X., Chance, K., Jaeglé, L., Palmer, P. I., Wu, S., and Fu, T.-M. : Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone, Atmos. Chem. Phys., 7, 815–838, doi :10.5194/acp-7-815-2007, 2007a.

Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., and Ziemke, J. R. : Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, doi :10.1029/2006JD008008, d11309, 2007b.

Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Brioude, J., Nédélec, P., and Mari, C. : Meridional ozone gradients in the African upper troposphere, Geophys. Res. Lett., 34, doi :10.1029/2006GL028542, l03817, 2007c.

Sauvage, B., Fontaine, A., Eckhardt, S., Auby, A., Boulanger, D., Petetin, H., Paugam, R., Athier, G., Cousin, J.-M., Darras, S., Nédélec, P., Stohl, A., Turquety, S., Cammas, J.-P., and Thouret, V. : Source attribution using FLEXPART and carbon monoxide emission inventories : SOFT-IO version 1.0, Atmos. Chem. Phys., 17, 15 271–15 292, doi : 10.5194/acp-17-15271-2017, 2017.

Schnadt Poberaj, C., Staehelin, J., Brunner, D., Thouret, V., and Mohnen, V. : A UT/LS ozone climatology of the nineteen seventies deduced from the GASP aircraft measurement program, Atmos. Chem. Phys., 7, 5917–5936, doi :10.5194/acp-7-5917-2007, 2007.

Schnadt Poberaj, C., Staehelin, J., Brunner, D., Thouret, V., De Backer, H., and Stübi, R. : Long-term changes in UT/LS ozone between the late 1970s and the 1990s deduced from the GASP and MOZAIC aircraft programs and from ozonesondes, Atmos. Chem. Phys., 9, 5343–5369, doi :10.5194/acp-9-5343-2009, 2009.

Seiler, W. and Junge, C. : Carbon monoxide in the atmosphere, J. Geophys. Res., 75, 2217–2226, doi :10.1029/JC075i012p02217, 1970.

Seinfeld, J. and Pandis, S. : Atmospheric Chemistry and Physics, 1326 pp, John Wiley, Hoboken, NJ, 1998.

Sen, P. K. : Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau, J. Am. Stat. Assoc., 63, 1379–1389, doi :10.1080/01621459.1968.10480934, 1968.

Simpson, J. : Global circulation and tropical cloud activity, The Global Role of Tropical Rainfall, pp. 77–92, 1992.

Soja, G., Reichenauer, T. G., Eid, M., Soja, A.-M., Schaber, R., and Gangl, H. : Long-term ozone exposure and ozone uptake of grapevines in open-top chambers, Atmos. Environ., 38, 2313–2321, doi :10.1016/j.atmosenv.2003.12.038, 2004.

Solomon, S. : Stratospheric ozone depletion : A review of concepts and history, Rev. Geophys., 37, 275–316, doi :10.1029/1999RG900008, 1999.

SPARC : SPARC CCMVal Report on the Evaluation of Chemistry-Climate Models, Tech. rep., SPARC, URL `http://www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports/`, 2010.

Sprung, D. and Zahn, A. : Acetone in the upper troposphere/lowermost stratosphere measured by the CARIBIC passenger aircraft : Distribution, seasonal cycle, and variability, J. Geophys. Res.-Atmos., 115, doi :10.1029/2009JD012099, d16301, 2010.

Stein, O., Schultz, M. G., Bouarar, I., Clark, H., Huijnen, V., Gaudel, A., George, M., and Clerbaux, C. : On the wintertime low bias of Northern Hemisphere carbon monoxide found in global model simulations, Atmos. Chem. Phys., 14, 9295–9316, doi :10.5194/acp-14-9295-2014, 2014.

Steinbrecht, W., Froidevaux, L., Fuller, R., Wang, R., Anderson, J., Roth, C., Bourassa, A., Degenstein, D., Damadeo, R., Zawodny, J., Frith, S., McPeters, R., Bhartia, P., Wild, J., Long, C., Davis, S., Rosenlof, K., Sofieva, V., Walker, K., Rahpoe, N., Rozanov, A., Weber, M., Laeng, A., von Clarmann, T., Stiller, G., Kramarova, N., Godin-Beekmann, S., Leblanc, T., Querel, R., Swart, D., Boyd, I., Hocke, K., Kämpfer, N., Maillard Barras, E., Moreira, L., Nedoluha, G., Vigouroux, C., Blumenstock, T., Schneider, M., García, O., Jones, N., Mahieu, E., Smale, D., Kotkamp, M., Robinson, J., Petropavlovskikh, I., Harris, N., Hassler, B., Hubert, D., and Tummon, F. : An update on ozone profile trends for the period 2000 to 2016, Atmos. Chem. Phys., 17, 10 675–10 690, doi :10.5194/acp-17-10675-2017, 2017.

Stevenson, D. S., Young, P. J., Naik, V., Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Voulgarakis, A., Skeie, R. B., Dalsoren, S. B., Myhre, G., Berntsen, T. K., Folberth, G. A., Rumbold, S. T., Collins, W. J., MacKenzie, I. A., Doherty, R. M., Zeng, G., van Noije, T. P. C., Strunk, A., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Plummer, D. A., Strode, S. A., Horowitz, L., Lee, Y. H., Szopa, S., Sudo, K., Nagashima, T., Josse, B., Cionni, I., Righi, M., Eyring, V., Conley, A., Bowman, K. W., Wild, O., and Archibald, A. : Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), Atmos. Chem. Phys., 13, 3063–3085, doi :10.5194/acp-13-3063-2013, 2013.

Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S. : A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, J. Geophys. Res.-Atmos., 102, 25 847–25 879, doi : 10.1029/97JD00849, 1997.

Stolarski, R. S. and Cicerone, R. J. : Stratospheric Chlorine : a Possible Sink for Ozone, Can. J. Chem., 52, 1610–1615, doi :10.1139/v74-233, 1974.

Stratmann, G., Ziereis, H., Stock, P., Brenninkmeijer, C., Zahn, A., Rauthe-Schöch, A., Velthoven, P., Schlager, H., and Volz-Thomas, A. : {NO} and {NOy} in the upper troposphere : Nine years of {CARIBIC} measurements onboard a passenger aircraft, Atmos. Environ., 133, 93–111, doi :10.1016/j.atmosenv.2016.02.035, 2016.

Tang, Q., Hess, P. G., Brown-Steiner, B., and Kinnison, D. E. : Tropospheric ozone decrease due to the Mount Pinatubo eruption : Reduced stratospheric influx, Geophys. Res. Lett., 40, 5553–5558, doi :10.1002/2013GL056563, 2013.

Tanimoto, H., Okamoto, S., Ikeda, K., Thouret, V., Emmons, L. K., Tilmes, S., Lamarque, J.-F., and Gaubert, B. : Free tropospheric ozone trends over East Asia from 1991 to 2015 : Flattening in the lower troposphere and increasing in the upper troposphere, Geophys. Res. Lett., in preparation, 2018.

Tereszchuk, K. A., Moore, D. P., Harrison, J. J., Boone, C. D., Park, M., Remedios, J. J., Randel, W. J., and Bernath, P. F. : Observations of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the upper troposphere by the Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS), Atmos. Chem. Phys., 13, 5601–5613, doi :10.5194/acp-13-5601-2013, 2013.

Thompson, A. M., Witte, J. C., Oltmans, S. J., Schmidlin, F. J., Logan, J. A., Fujiwara, M., Kirchhoff, V. W. J. H., Posny, F., Coetzee, G. J. R., Hoegger, B., Kawakami, S., Ogawa, T., Fortuin, J. P. F., and Kelder, H. M. : Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology 2. Tropospheric variability and the zonal wave-one, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, doi :10.1029/2002JD002241, 8241, 2003.

Thornton, J. A., Virts, K. S., Holzworth, R. H., and Mitchell, T. P. : Lightning enhancement over major oceanic shipping lanes, Geophys. Res. Lett., 44, 9102–9111, doi :10.1002/2017GL074982, 2017GL074982, 2017.

Thouret, V., Marenco, A., Logan, J. A., Nédélec, P., and Grouhel, C. : Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, J. Geophys. Res., 103, 25 695–25 720, doi :10.1029/98JD02243, 1998.

Thouret, V., Cammas, J.-P., Sauvage, B., Athier, G., Zbinden, R. M., Nédélec, P., Simon, P., and Karcher, F. : Tropopause referenced ozone climatology and inter-annual variability (1994–2003) from the MOZAIC programme, Atmos. Chem. Phys., 6, 1033–1051, doi :10.5194/acp-6-1033-2006, 2006.

Tilmes, S., Pan, L. L., Hoor, P., Atlas, E., Avery, M. A., Campos, T., Christensen, L. E., Diskin, G. S., Gao, R.-S., Herman, R. L., Hintsa, E. J., Loewenstein, M., Lopez, J., Paige, M. E., Pittman, J. V., Podolske, J. R., Proffitt, M. R., Sachse, G. W., Schiller, C., Schlager, H., Smith, J., Spelten, N., Webster, C., Weinheimer, A., and Zondlo, M. A. : An aircraft-based upper troposphere lower stratosphere O_3, CO, and H_2O climatology for the Northern Hemisphere, J. Geophys. Res.-Atmos., 115, doi :10.1029/2009JD012731, d14303, 2010.

Tyrlis, E., Lelieveld, J., and Steil, B. : The summer circulation over the eastern Mediterranean and the Middle East : influence of the South Asian monsoon, Climate Dynamics, 40, 1103–1123, doi :10.1007/s00382-012-1528-4, 2013.

van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y., and van Leeuwen, T. T. : Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997 – 2009), Atmos. Chem. Phys., 10, 11 707–11 735, doi :10.5194/acp-10-11707-2010, 2010.

Verstraeten, W. W., Boersma, K. F., Zörner, J., Allaart, M. A. F., Bowman, K. W., and Worden, J. R. : Validation of six years of TES tropospheric ozone retrievals with ozonesonde measurements : implications for spatial patterns and temporal stability in the bias, Atmos. Meas. Tech., 6, 1413–1423, doi :10.5194/amt-6-1413-2013, 2013.

Vollmer, M. K., Young, D., Trudinger, C. M., Mühle, J., Henne, S., Rigby, M., Park, S., Li, S., Guillevic, M., Mitrevski, B., Harth, C. M., Miller, B. R., Reimann, S., Yao, B., Steele, L. P., Wyss, S. A., Lunder, C. R., Arduini, J., McCulloch, A., Wu, S., Rhee, T. S., Wang, R. H. J., Salameh, P. K., Hermansen, O., Hill, M., Langenfelds, R. L., Ivy, D., O'Doherty, S., Krummel, P. B., Maione, M., Etheridge, D. M., Zhou, L., Fraser, P. J., Prinn, R. G., Weiss, R. F., and Simmonds, P. G. : Atmospheric histories and emissions of chlorofluorocarbons CFC-13 ($CClF_3$), ΣCFC-114 ($C_2Cl_2F_4$), and CFC-115 (C_2ClF_5), Atmos. Chem. Phys., 18, 979–1002, doi :10.5194/acp-18-979-2018, 2018.

Škerlak, B., Sprenger, M., and Wernli, H. : A global climatology of stratosphere–troposphere exchange using the ERA-Interim data set from 1979 to 2011, Atmos. Chem. Phys., 14, 913–937, doi :10.5194/acp-14-913-2014, 2014.

Wespes, C., Hurtmans, D., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. : O_3 variability in the troposphere as observed by IASI over 2008–2016 : Contribution of atmospheric chemistry and dynamics, J. Geophys. Res.-Atmos., 122, 2429–2451, doi :10.1002/2016JD025875, 2016JD025875, 2017.

Williamson, D. L. and Rasch, P. J. : Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation, Monthly Weather Review, 117, 102–129, 1989.

Wirth, V. : Static Stability in the Extratropical Tropopause Region, J. Atmos. Sci., 60, 1395–1409, doi :10.1175/1520-0469(2003)060<1395:SSITET>2.0.CO;2, 2003.

WMO : Definition of the tropopause, WMO Bull. 6, Geneva, 1957.

Wofsy, S. C., McElroy, M. B., and Yung, Y. L. : The chemistry of atmospheric bromine, Geophys. Res. Lett., 2, 215–218, doi :10.1029/GL002i006p00215, 1975.

Worden, H. M., Deeter, M. N., Frankenberg, C., George, M., Nichitiu, F., Worden, J., Aben, I., Bowman, K. W., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., de Laat, A. T. J., Detweiler, R., Drummond, J. R., Edwards, D. P., Gille, J. C., Hurtmans, D., Luo, M., Martìnez-Alonso, S., Massie, S., Pfister, G., and Warner, J. X. : Decadal record of satellite carbon monoxide observations, Atmos. Chem. Phys., 13, 837–850, doi :10.5194/acp-13-837-2013, 2013.

Wu, Y., Chen, G., Taylor, L., and Zhang, P. : On the linkage between the Asian Summer Monsoon and tropopause folds, J. Geophys. Res.-Atmos., doi :10.1002/2017JD027870, 2017JD027870, 2018.

Yamasoe, M., Sauvage, B., Thouret, V., Nédélec, P., Le Flochmoen, E., and Barret, B. : Analysis of tropospheric ozone and carbon monoxide profiles over South America based on MOZAIC/IAGOS database and model simulations, Tellus B, 67, doi :10.3402/tellusb.v67.27884, 2015.

Yan, Z., Jin, Y., An, Z., Liu, Y., Samet, J. M., and Wu, W. : Inflammatory cell signaling following exposures to particulate matter and ozone, BBA-Gen. Subjects, 1860, 2826–2834, doi :10.1016/j.bbagen.2016.03.030, 2016.

Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R. B., Shindell, D. T., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G. : Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), Atmos. Chem. Phys., 13, 2063–2090, doi :10.5194/acp-13-2063-2013, 2013.

Young, P. J., Naik, V., Fiore, A. M., Gaudel, A., Guo, J., Lin, M. Y., Neu, J. L., Parrish, D. D., Rieder, H. E., Schnell, J. L., Tilmes, S., Wild, O., Zhang, L., Ziemke, J. R., Brandt, J., Delcloo, A., Doherty, R. M., Geels, C., Hegglin, M. I., Hu, L., Im, U., Kumar, R., Luhar, A., Murray, L., Plummer, D., Rodriguez, J., Saiz-Lopez, A., Schultz, M. G., Woodhouse, M. T., and Zeng, G. : Tropospheric Ozone Assessment Report : Assessment of global-scale model performance for global and regional ozone distributions, variability, and trends, Elem. Sci. Anth., 6, doi : 10.1525/elementa.265, 2018.

Zanis, P., Hadjinicolaou, P., Pozzer, A., Tyrlis, E., Dafka, S., Mihalopoulos, N., and Lelieveld,

J. : Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East, Atmos. Chem. Phys., 14, 115–132, doi :10.5194/acp-14-115-2014, 2014.

Zbinden, R. M., Thouret, V., Ricaud, P., Carminati, F., Cammas, J.-P., and Nédélec, P. : Climatology of pure Tropospheric profiles and column contents of ozone and carbon monoxide using MOZAIC in the mid-northern latitudes (24 N to 50 N) from 1994 to 2009, Atmos. Chem. Phys., 13, 12 363–12 388, doi :10.5194/acp-13-12363-2013, 2013.

Zhang, Y., Cooper, O. R., Gaudel, A., Thompson, A. M., Nédélec, P., Ogino, S.-Y., and West, J. J. : Tropospheric ozone change from 1980 to 2010 dominated by equatorward redistribution of emissions, Nat. Geosci., 9, 875–879, doi :10.1038/NGEO2827, 2016.

Ziemke, J. R., Chandra, S., Labow, G. J., Bhartia, P. K., Froidevaux, L., and Witte, J. C. : A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI and MLS measurements, Atmos. Chem. Phys., 11, 9237–9251, doi :10.5194/acp-11-9237-2011, 2011.

Appendices

Annexe A

Climatologies saisonnières IAGOS–DM et MOCAGE–M

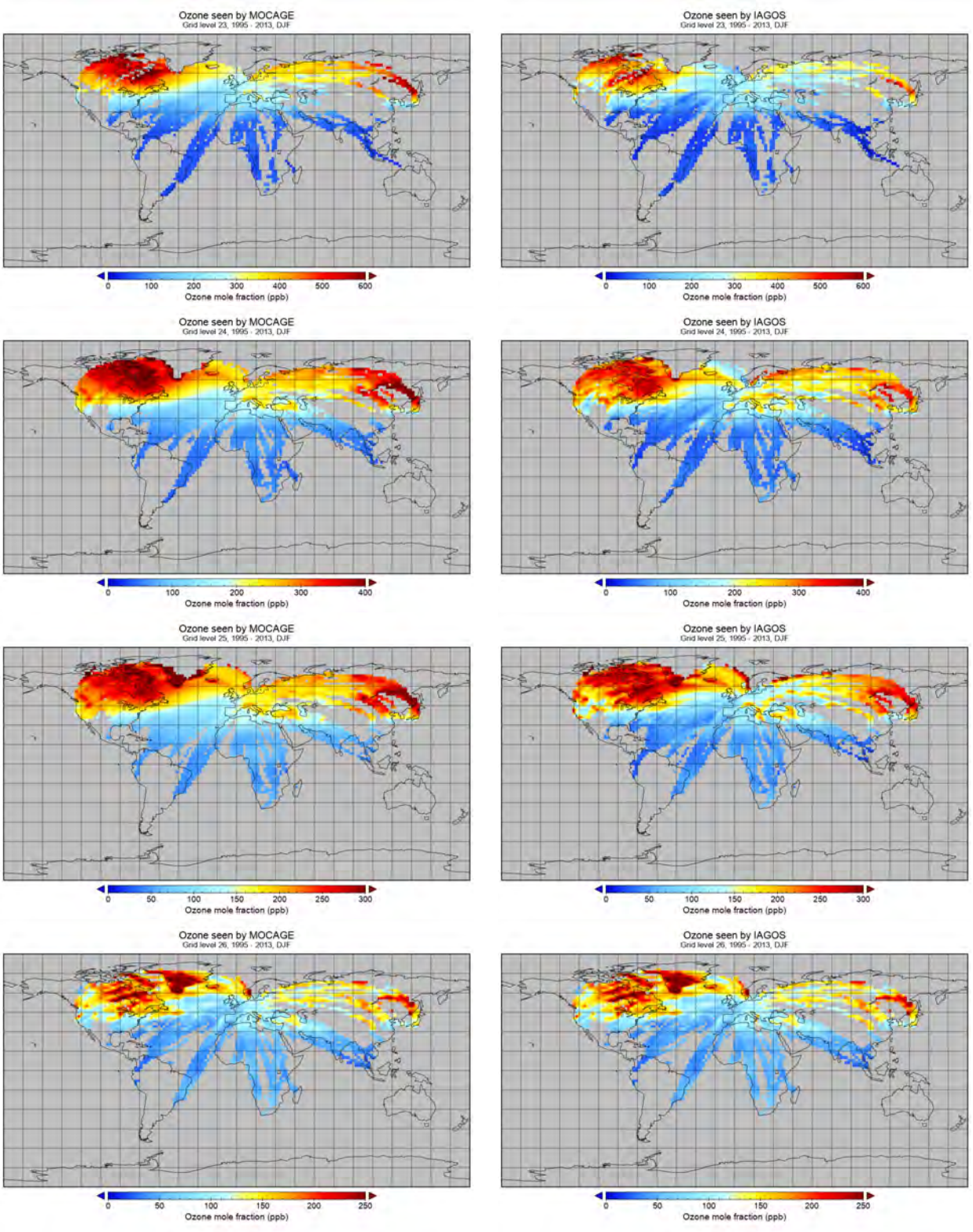

FIGURE A.1 – De même que pour la figure 4.2, en hiver.

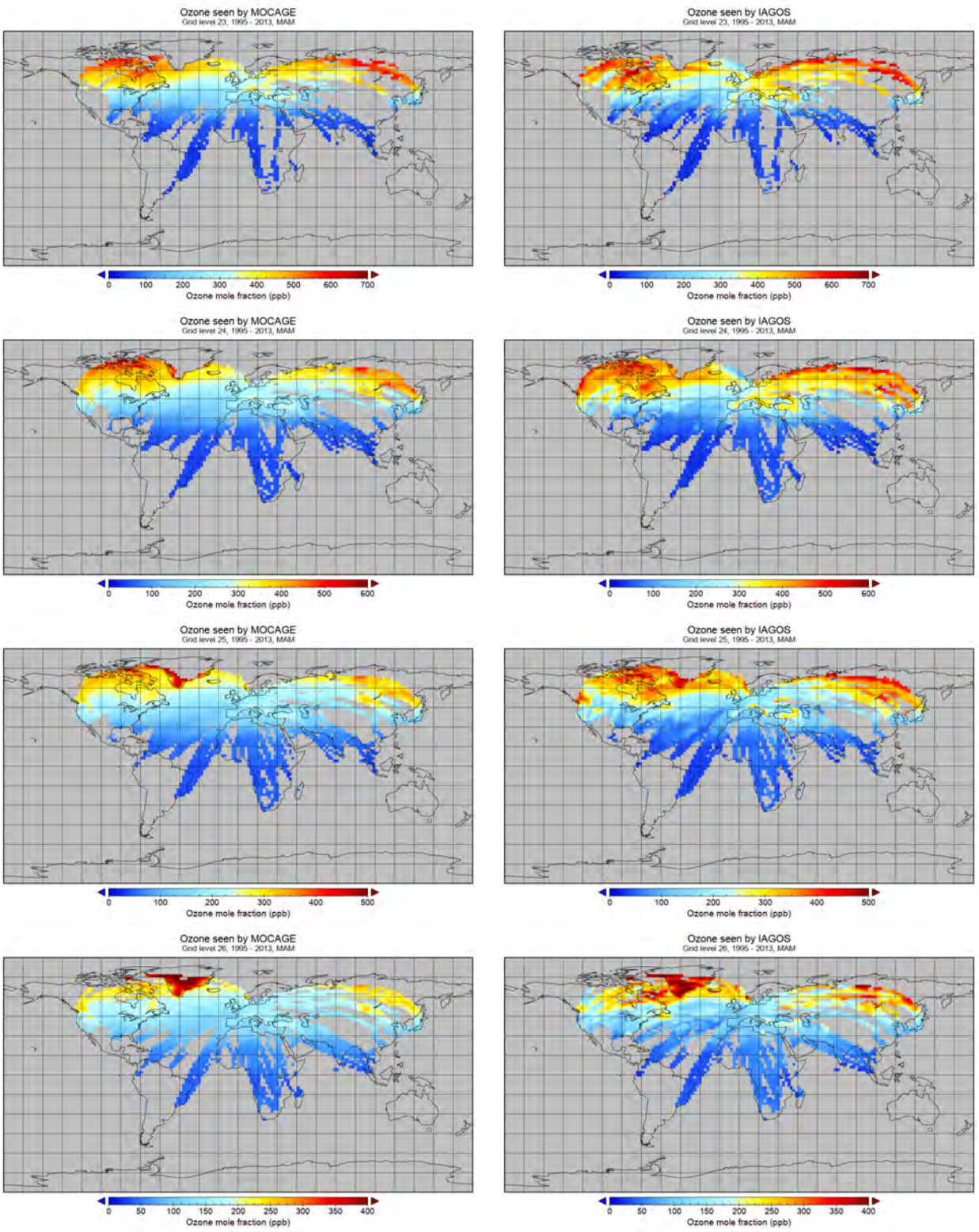

FIGURE A.2 – De même que pour la figure 4.2, au printemps.

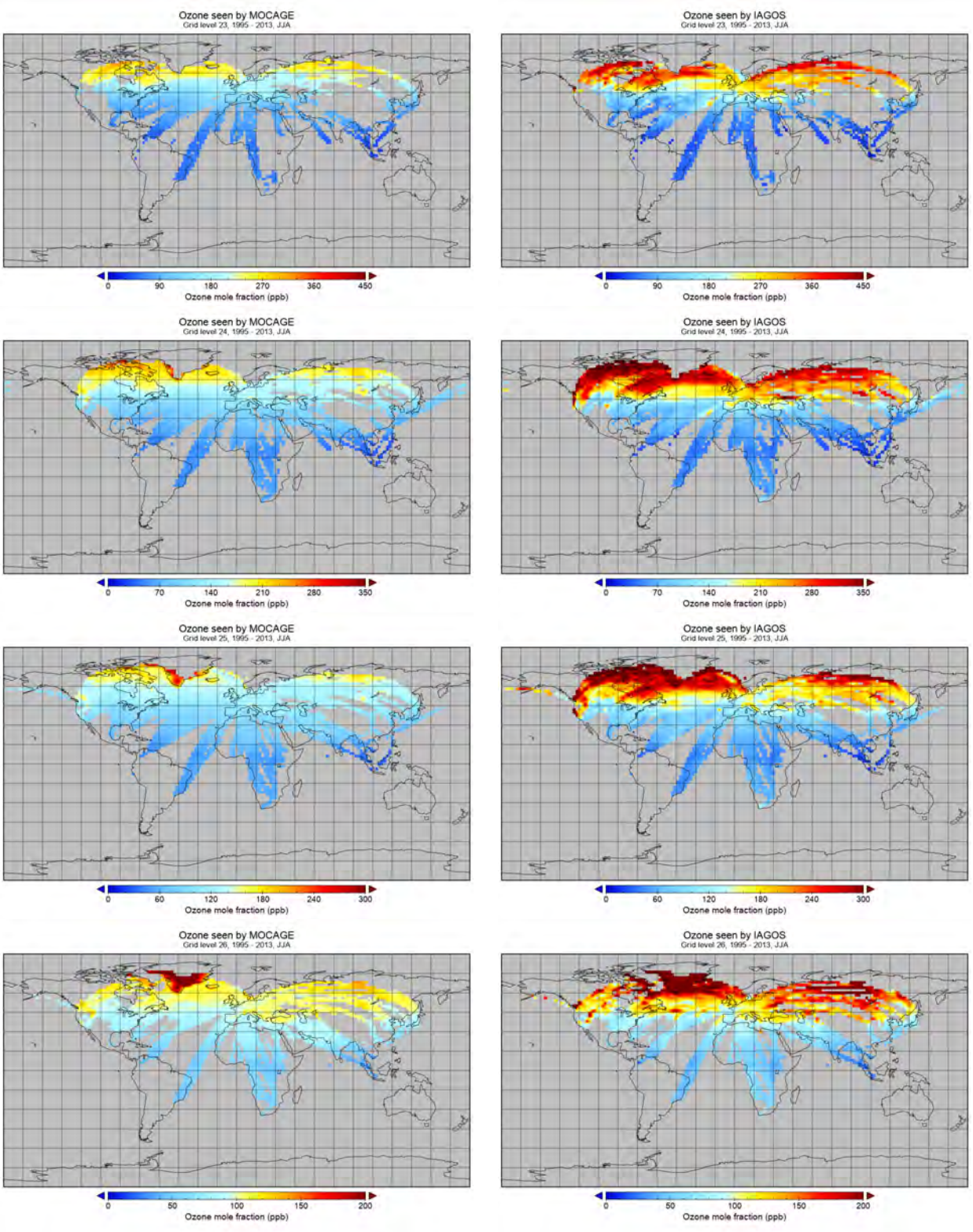

FIGURE A.3 – De même que pour la figure 4.2, en été.

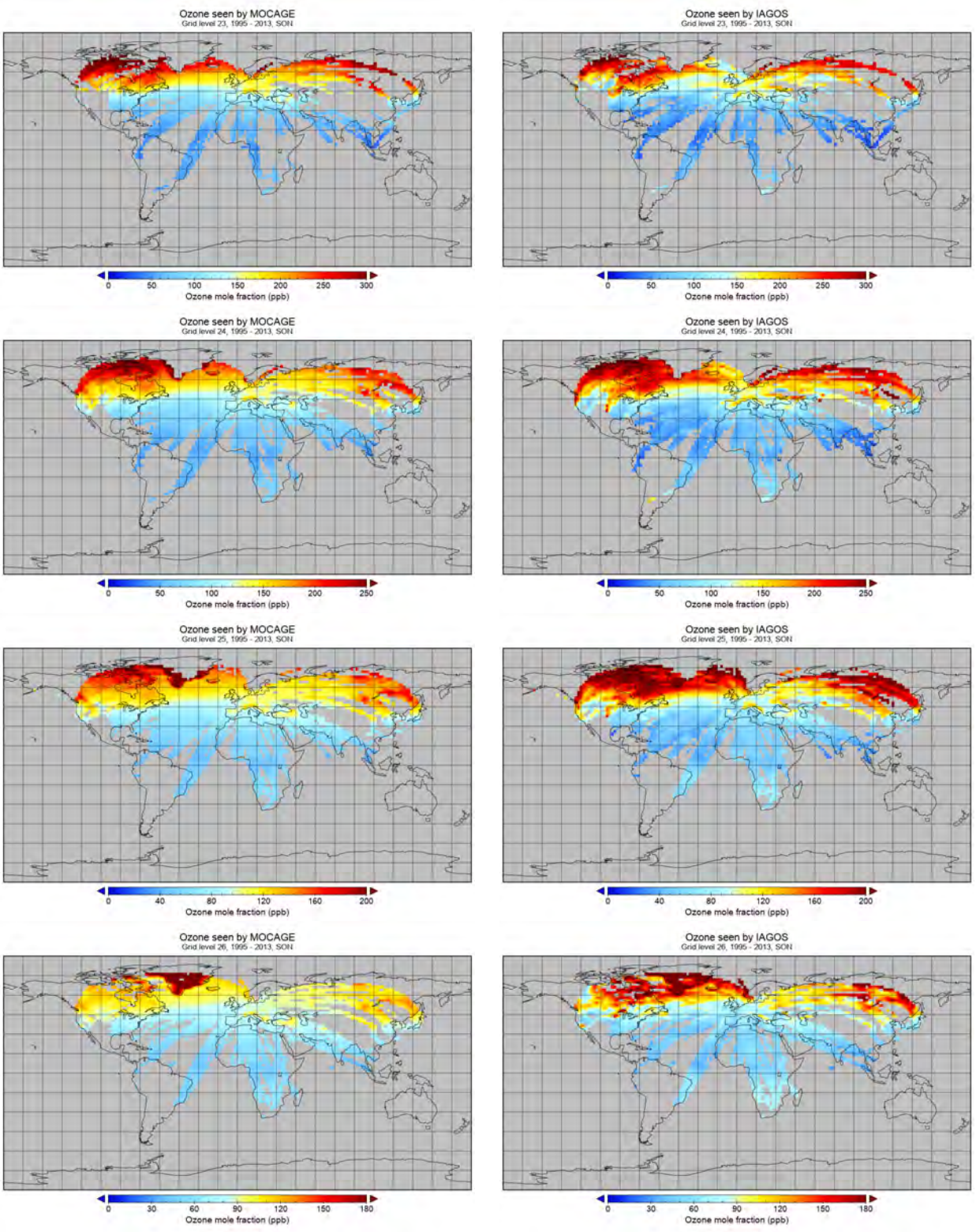

FIGURE A.4 – De même que pour la figure 4.2, en automne.

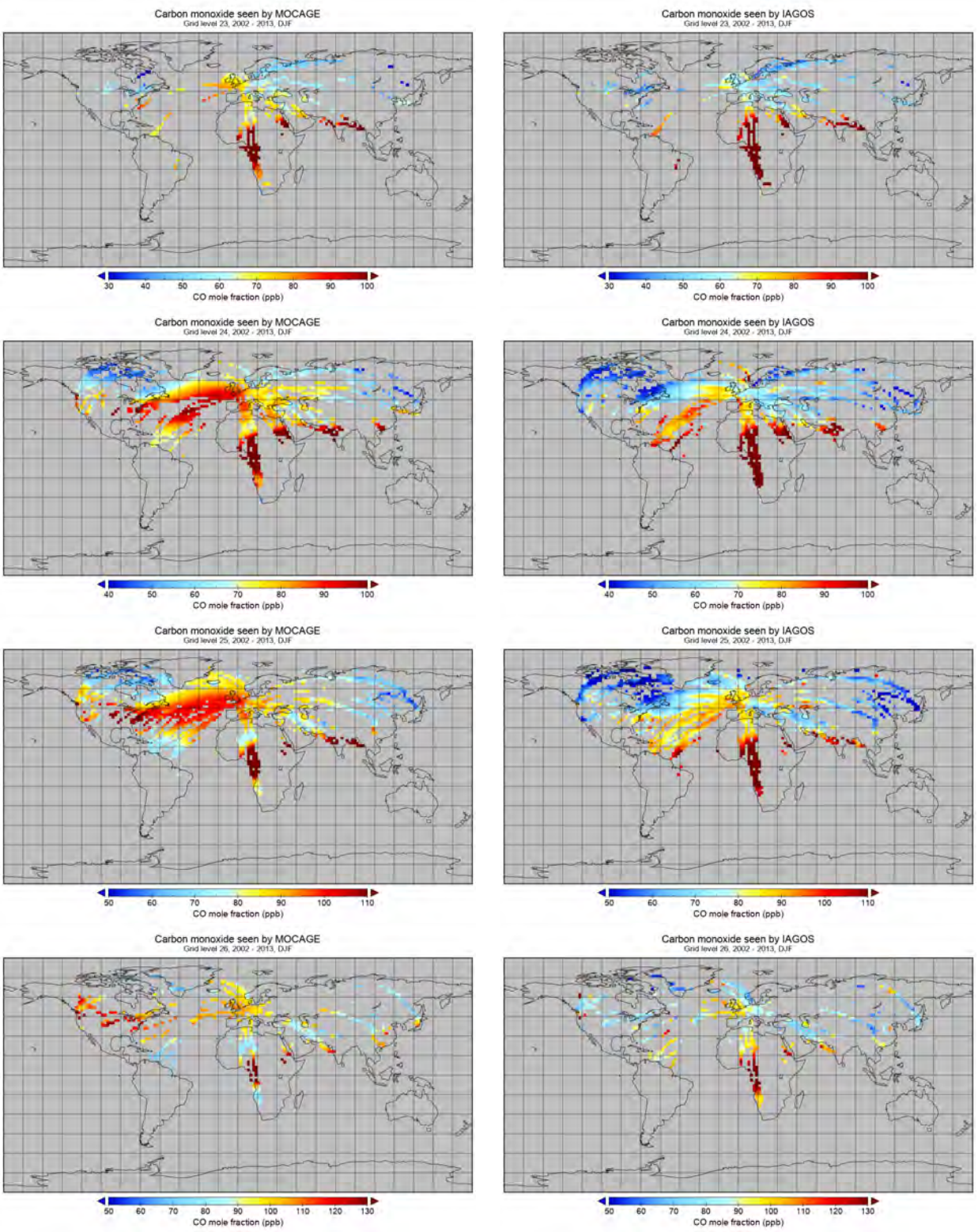

FIGURE A.5 – De même que pour la figure 4.3, en hiver.

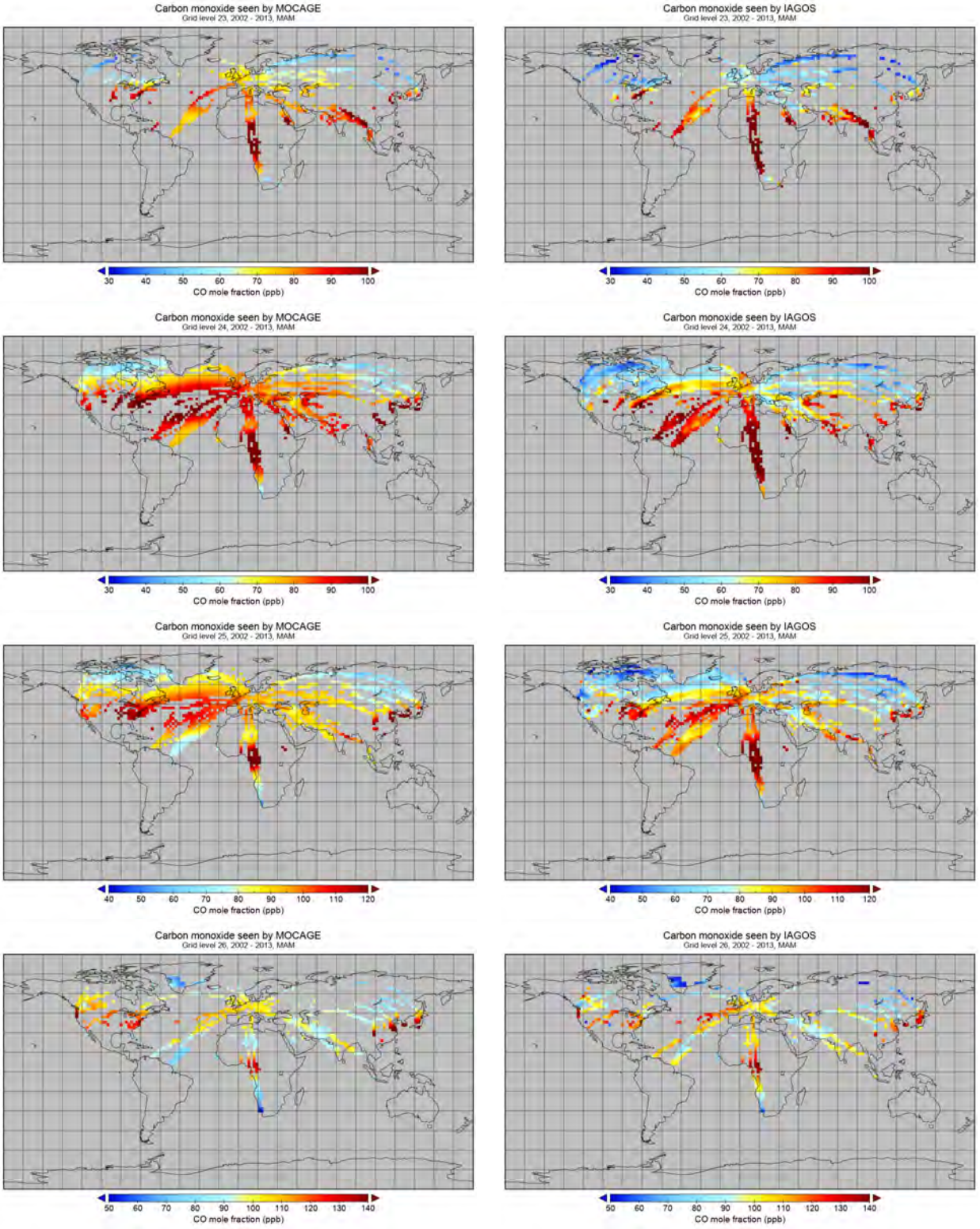

FIGURE A.6 – De même que pour la figure 4.3, au printemps.

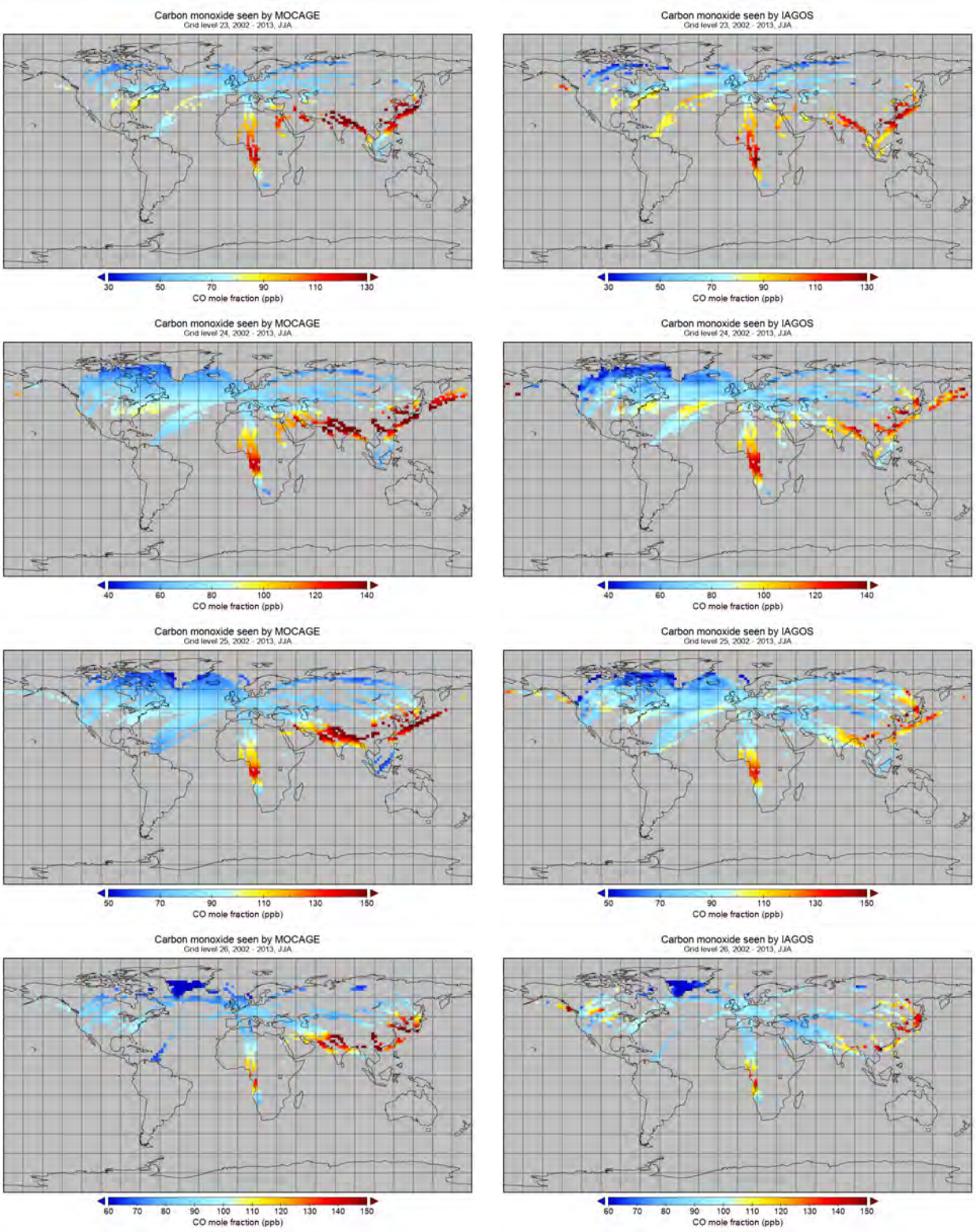

FIGURE A.7 – De même que pour la figure 4.3, en été.

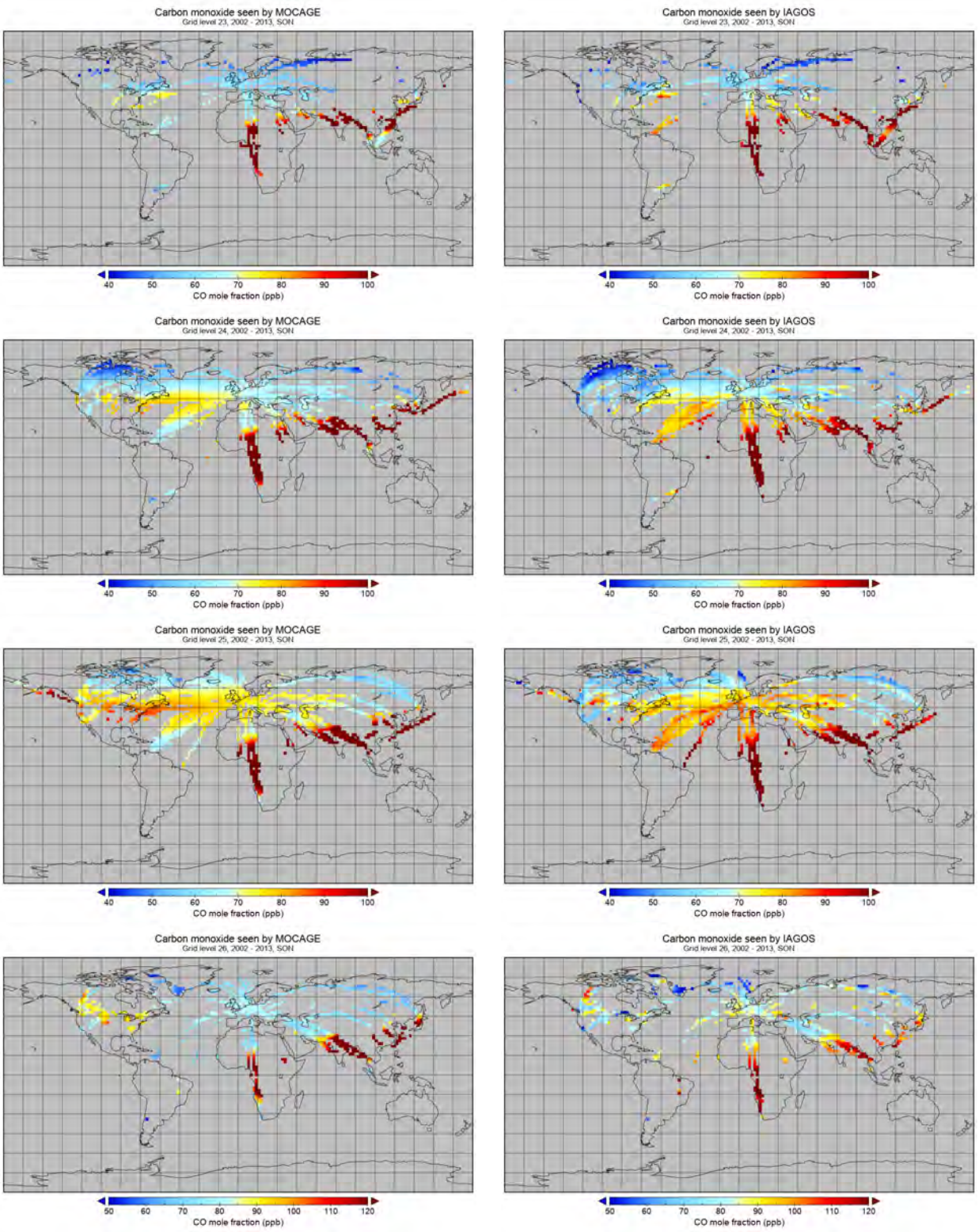

FIGURE A.8 – De même que pour la figure 4.3, en automne.

Annexe B

Profils verticaux saisonniers IAGOS–DM et MOCAGE–M

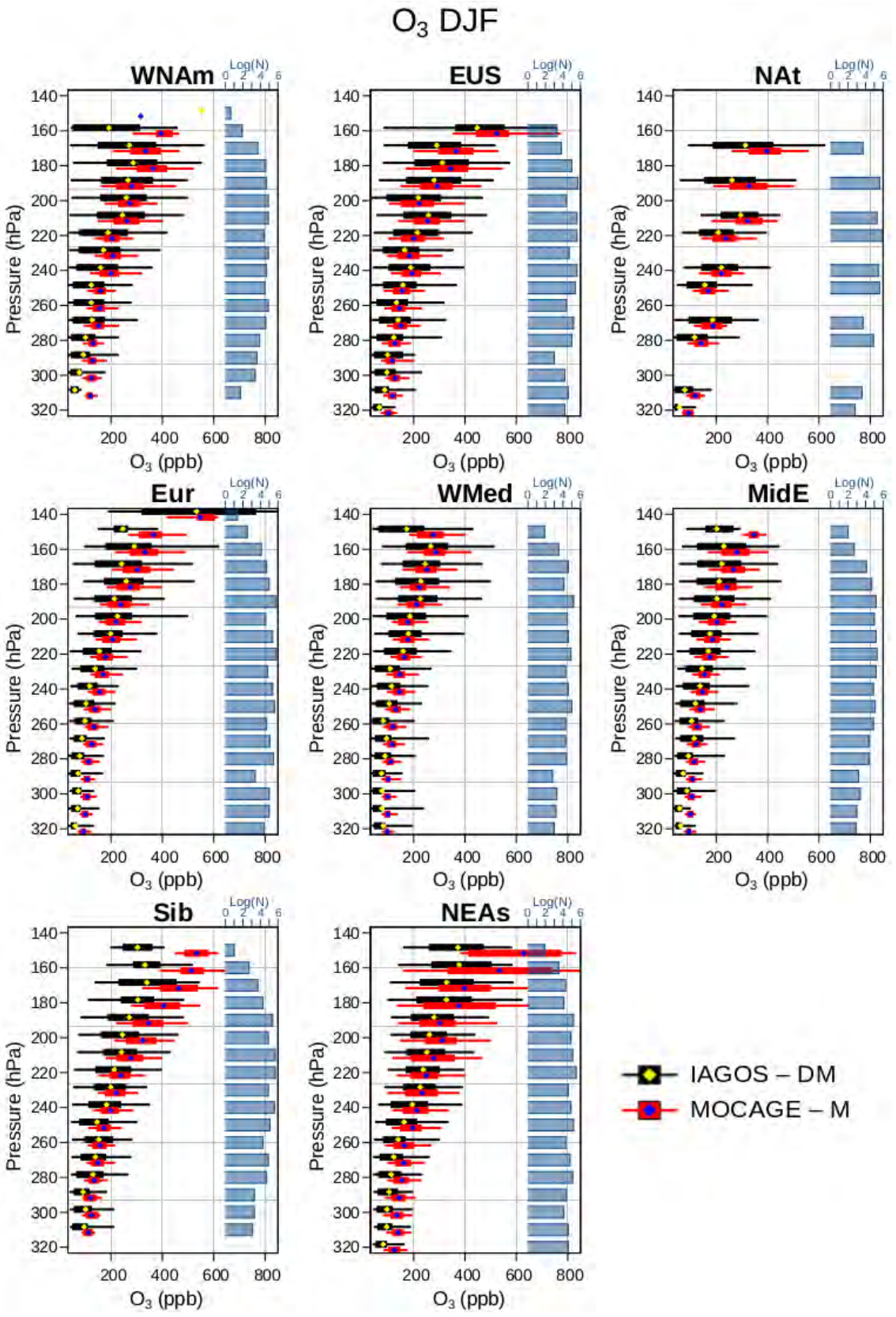

FIGURE B.1 – Identique à la figure 4.4 pour l'hiver.

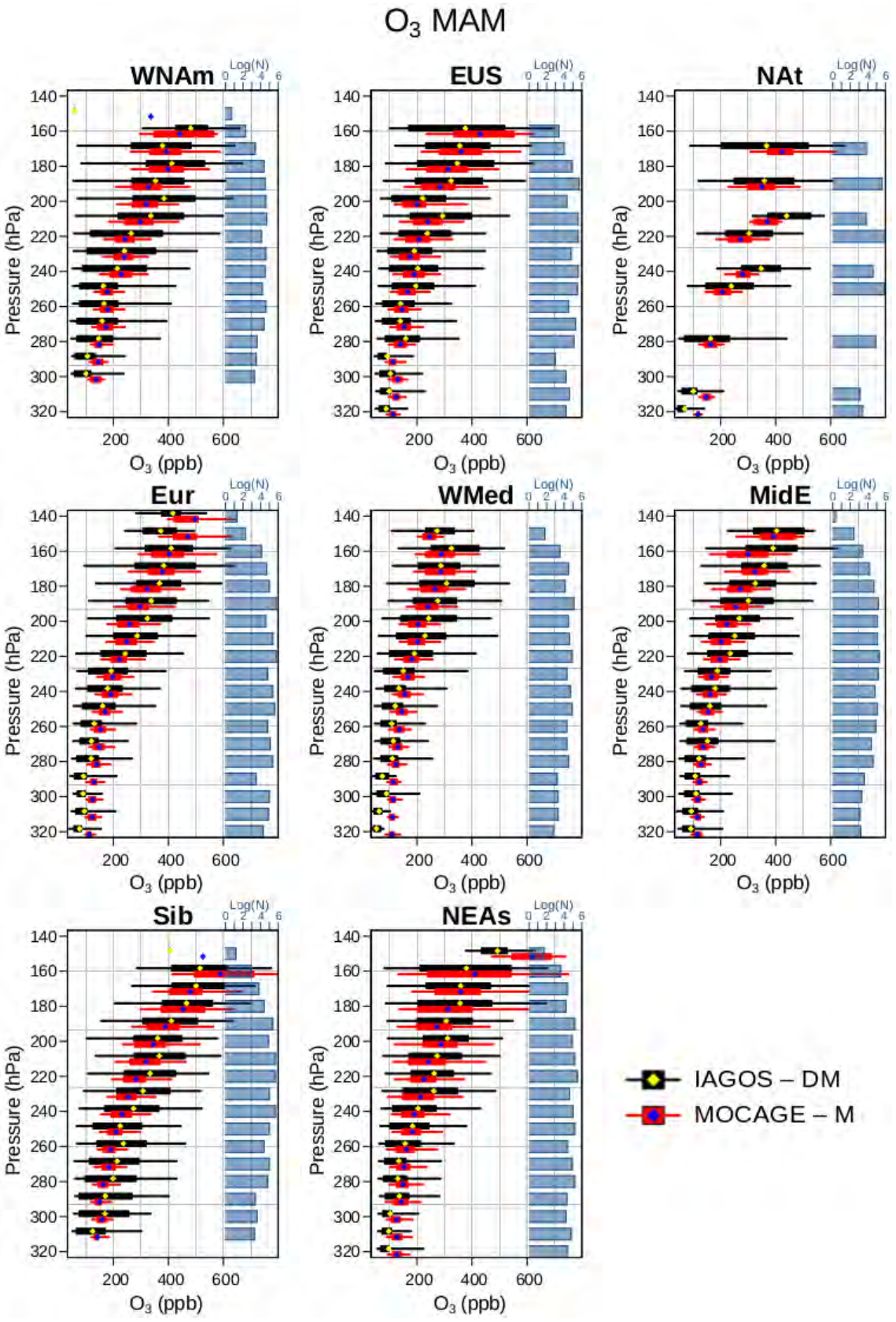

FIGURE B.2 – Identique à la figure 4.4 pour le printemps.

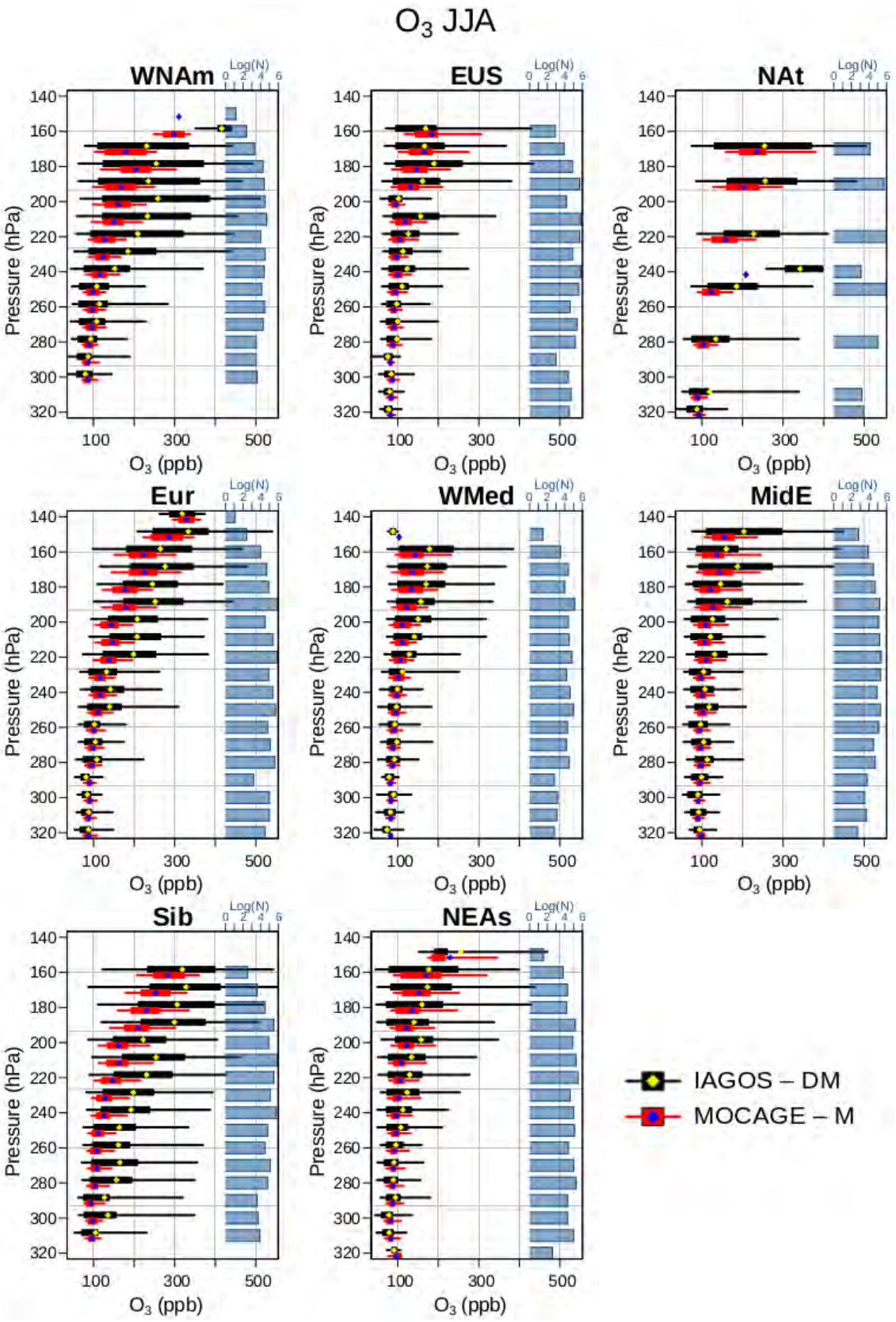

FIGURE B.3 – Identique à la figure 4.4 pour l'été.

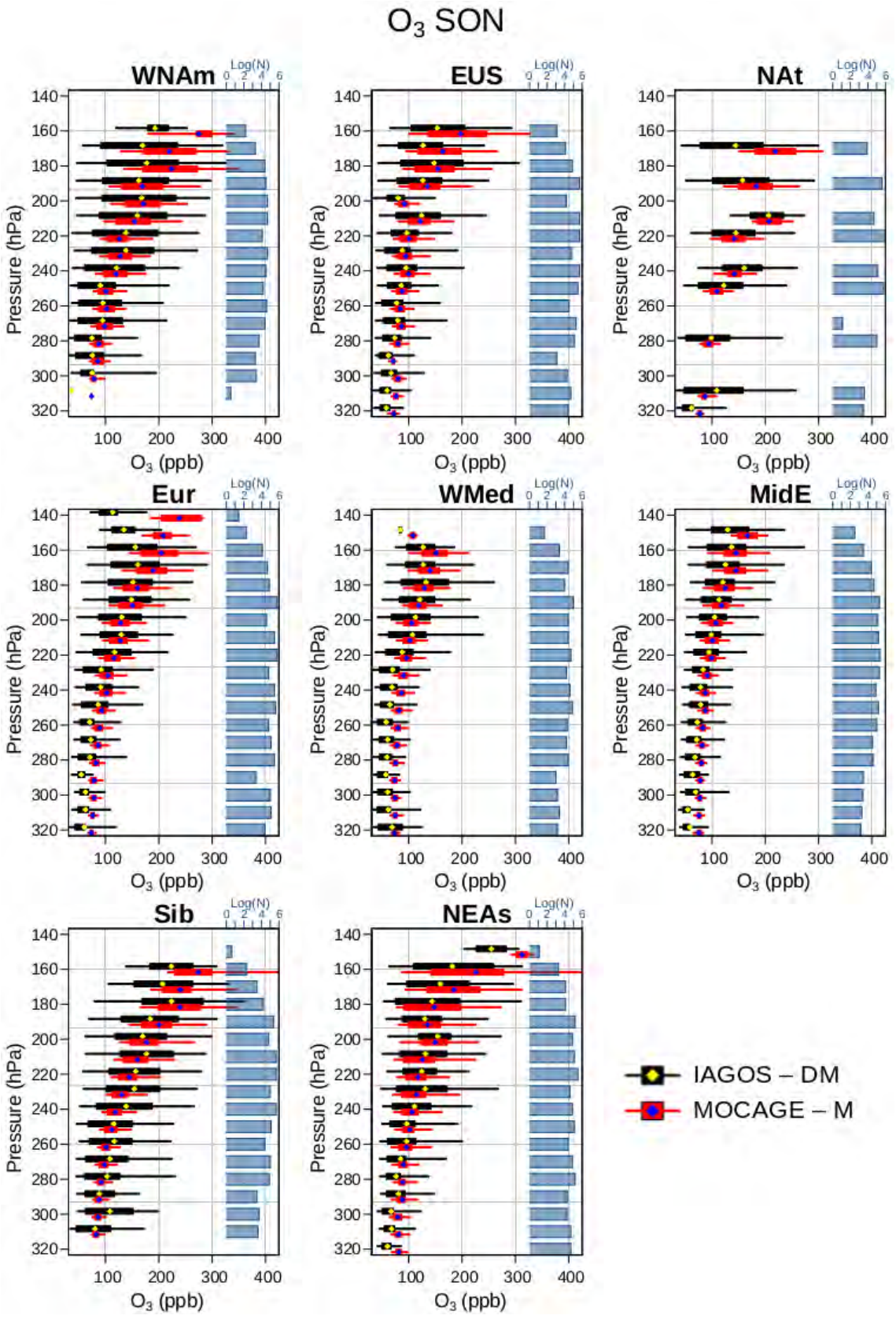

FIGURE B.4 – Identique à la figure 4.4 pour l'automne.

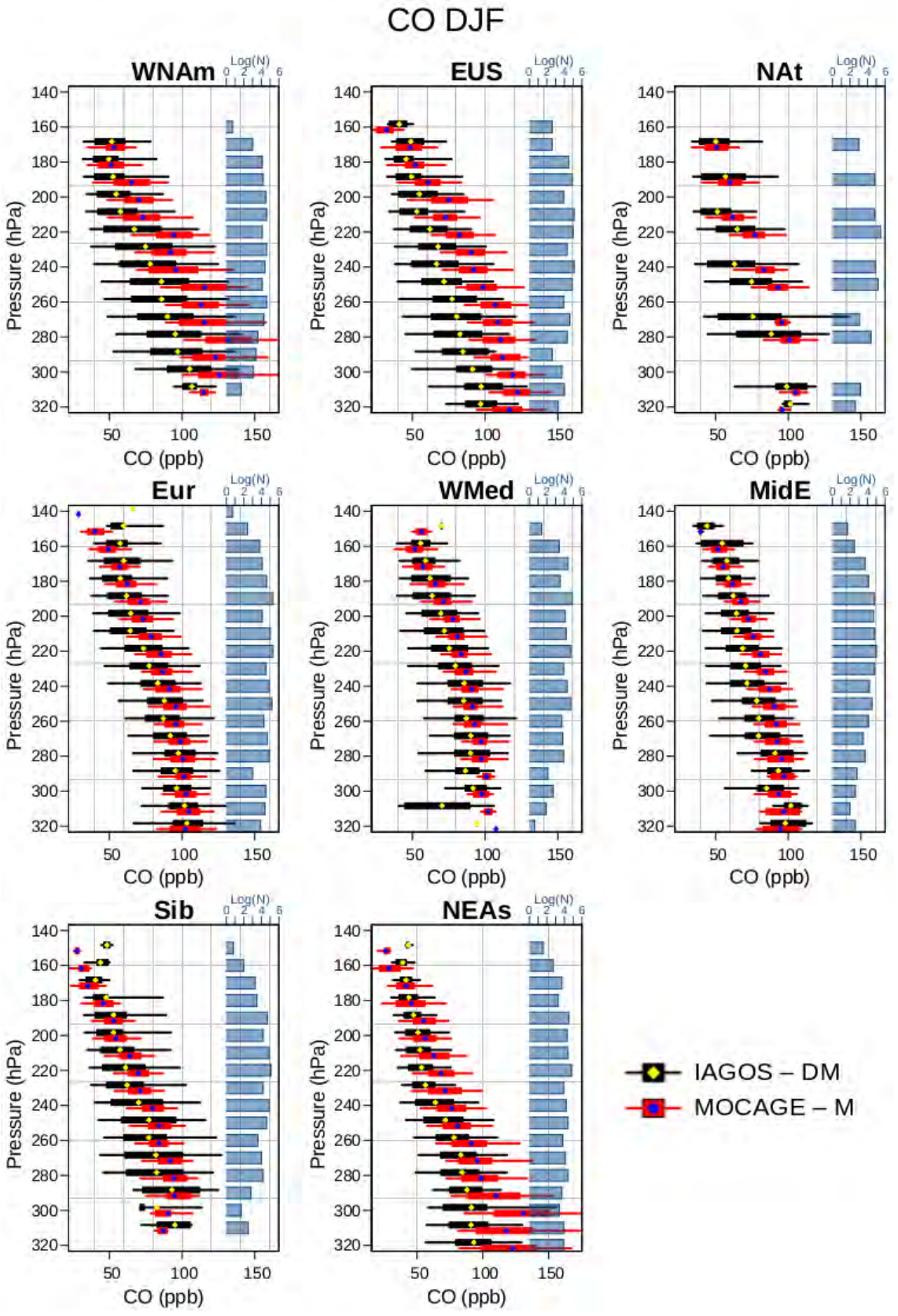

FIGURE B.5 – Identique à la figure 4.5 pour l'hiver.

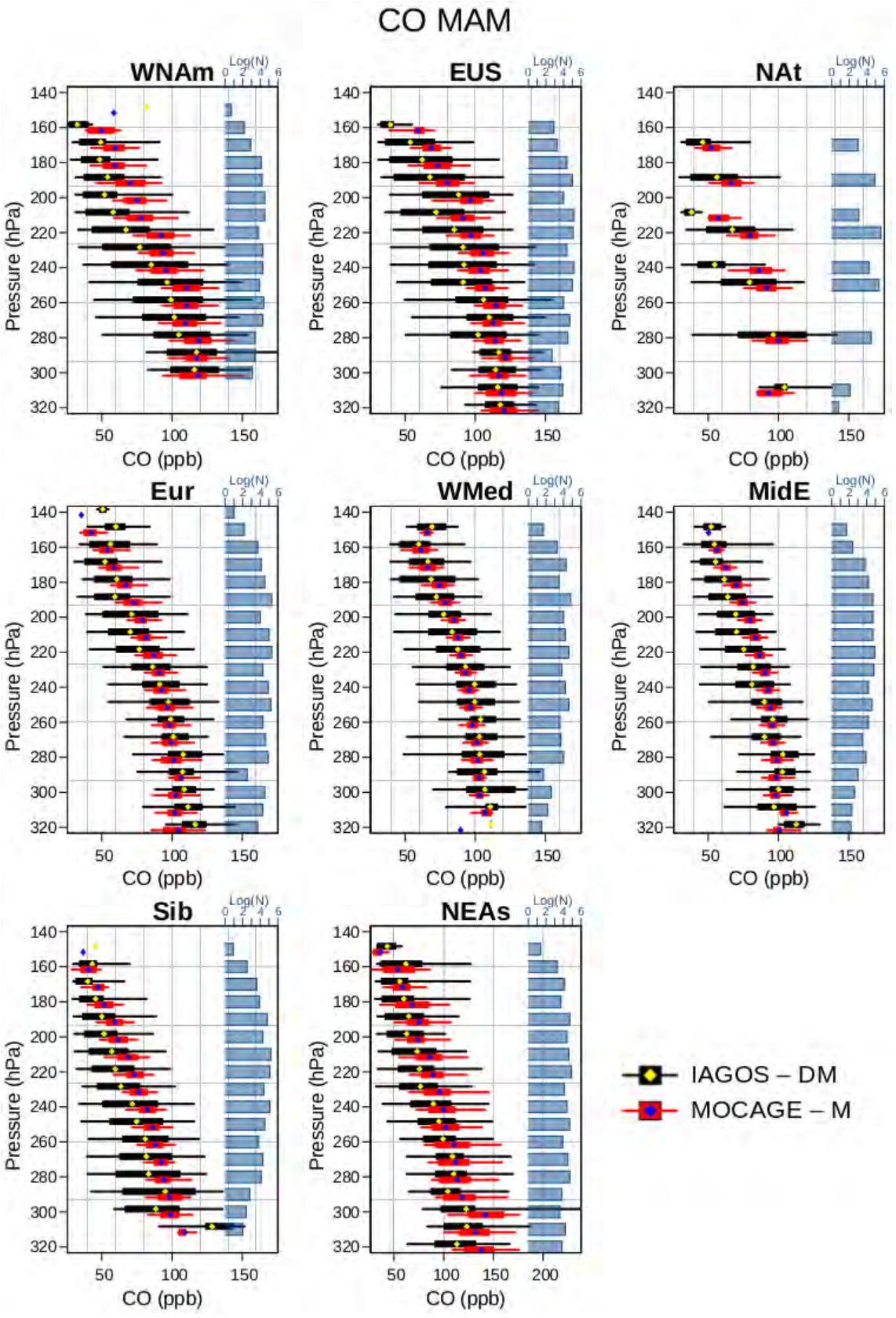

FIGURE B.6 – Identique à la figure 4.5 pour le printemps.

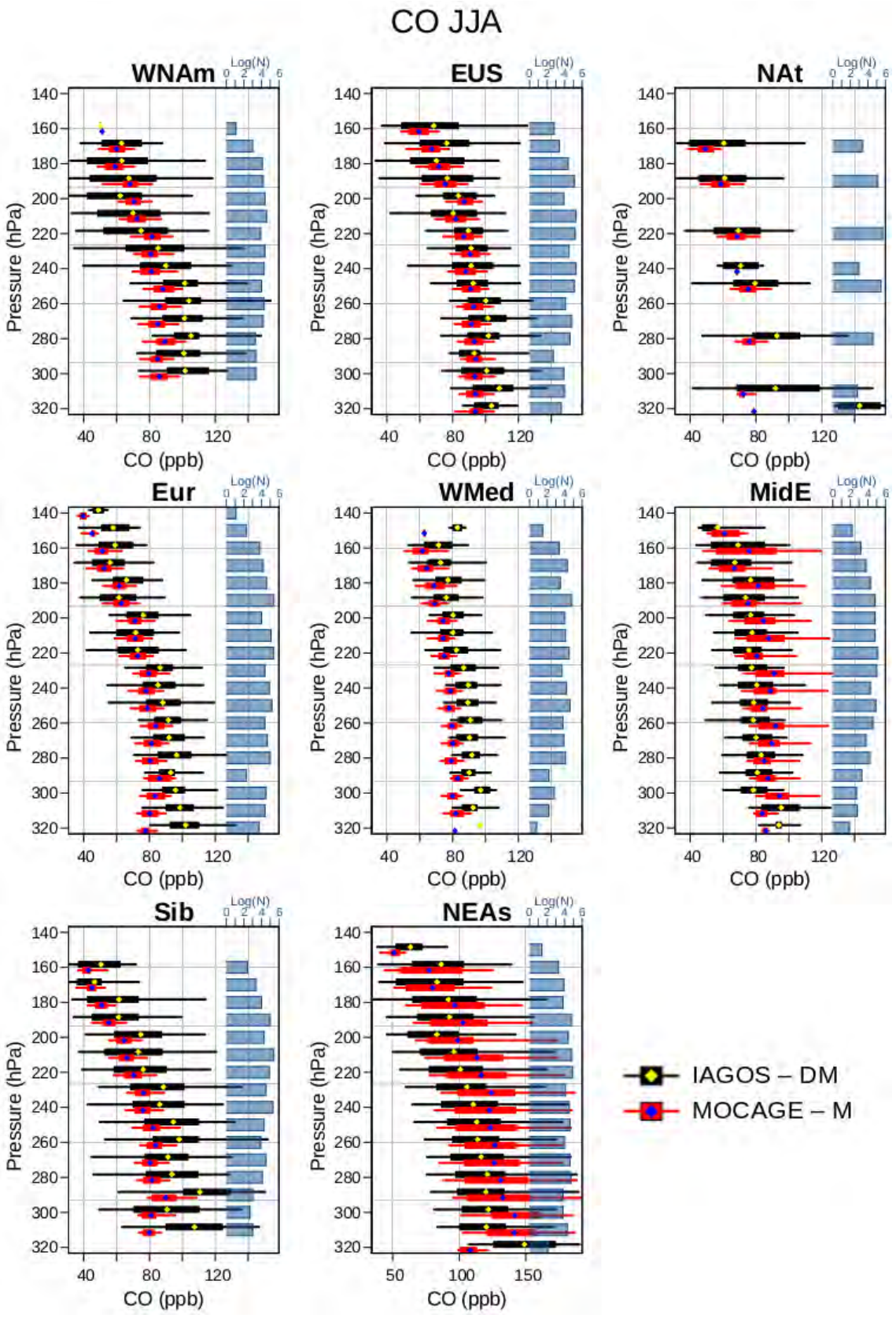

FIGURE B.7 – Identique à la figure 4.5 pour l'été.

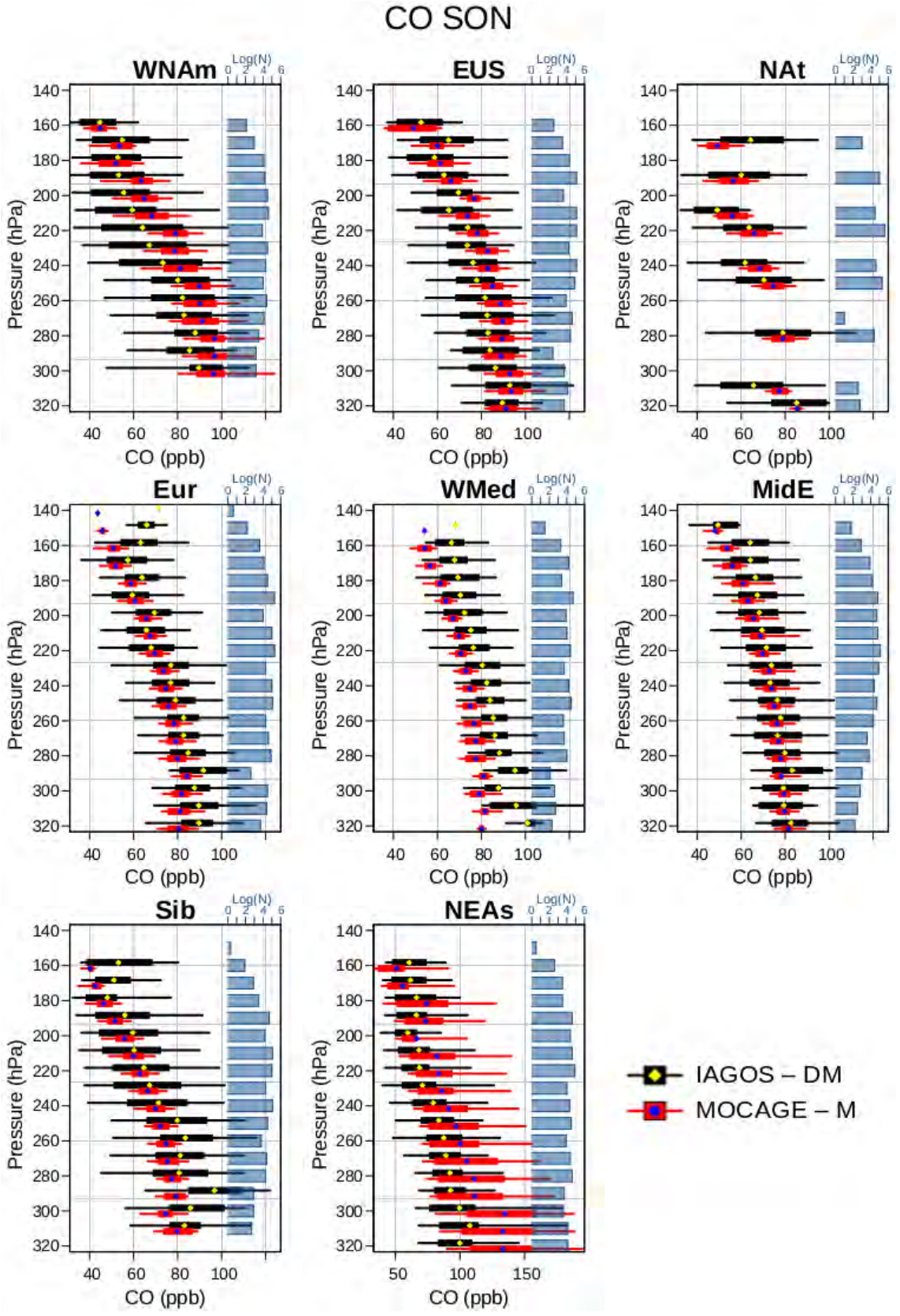

FIGURE B.8 – Identique à la figure 4.5 pour l'automne.

Climatologies and trends in ozone and carbon monoxide in the upper troposphere – lower stratosphere, as seen by the IAGOS measurements and the MOCAGE model

Author : **Yann COHEN**

Abstract : The overall objective of the thesis is to characterize the geographical distribution, seasonal cycles and recent trends of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere – lower stratosphere (UT–LS) over eight regions of interest, in the northern mid-latitudes. For this purpose, we first analyzed the IAGOS airborne observations. We have shown a positive trend in ozone in the UT over 1994–2013, and a negative trend in carbon monoxide, the latter being linked to the decrease in surface emissions. We then compared the observations to the recent climate chemical composition simulation performed by the MOCAGE model in the CCMI intercomparison exercise. To do this, we have developed a new method to project IAGOS measurements onto the model grid, allowing us to process long observation periods. This method has proven to be relevant for evaluating the simulation and could be extended to other simulations and models.

Key words : Ozone, upper troposphere, lower stratosphere, carbon monoxide, IAGOS measurements, MOCAGE model.

Climatologies et tendances de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère – basse stratosphère vues par les mesures IAGOS et le modèle MOCAGE

Doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Soutenue le 30/11/2018 à Météo-France, Toulouse, France

Auteur : **Yann COHEN**
Directrice de thèse : **Valérie THOURET**
Co-directrice de thèse : **Virginie MARECAL**

Résumé : L'objectif général de la thèse est de caractériser la distribution géographique, les cycles saisonniers et l'évolution récente de l'ozone et du monoxyde de carbone dans la haute troposphère–basse stratosphère (UT–LS) au-dessus de huit régions d'intérêt, aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Pour cela, nous avons analysé les observations aéroportées IAGOS. Nous avons montré une tendance positive de l'ozone dans l'UT sur 1994–2013, et une tendance négative du monoxyde de carbone liée à la décroissance des émissions en surface. Nous avons comparé les mesures à la simulation de composition chimique sur le climat récent issue du modèle MOCAGE dans l'exercice d'intercomparaison CCMI. Pour ce faire, nous avons développé une nouvelle méthode permettant de projeter les mesures IAGOS sur le maillage du modèle et de traiter ainsi 20 ans d'observations. Cette méthode s'est révélée pertinente pour évaluer la simulation et pourrait être étendue à d'autres simulations et d'autres modèles.

Mots-clés : Ozone, haute troposphère, basse stratosphère, monoxyde de carbone, mesures IAGOS, modèle MOCAGE.

Discipline : **Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales**
Unités de Recherche : **Laboratoire d'Aérologie**
Chimie Atmosphérique, Processus, Tendances
Centre National de Recherches Météorologiques
Groupe de Météorologie de Grande Echelle et Climat