



**HAL**  
open science

# Rôle et fonctionnement des atmosphères naturelles ou faiblement polluées dans la régulation de la capacité oxydante de l'atmosphère terrestre

Cyril Caram

► **To cite this version:**

Cyril Caram. Rôle et fonctionnement des atmosphères naturelles ou faiblement polluées dans la régulation de la capacité oxydante de l'atmosphère terrestre. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASJ008 . tel-03356608

**HAL Id: tel-03356608**

**<https://theses.hal.science/tel-03356608>**

Submitted on 28 Sep 2021

**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.

Rôle et fonctionnement des atmosphères  
naturelles ou faiblement polluées dans la  
régulation de la capacité oxydante de  
l'atmosphère terrestre  
*Role and functioning of natural or weakly polluted  
atmospheres in the regulation of the oxidizing  
capacity of the Earth's atmosphere*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n°129 Sciences de l'environnement d'Île-de-France (SEIF)

Spécialité de doctorat : chimie atmosphérique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des  
sciences du climat et de l'environnement, 91191, Gif-sur-Yvette, France

Référent : Université de Versailles -Saint-Quentin-en-Yvelines

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,  
le 25/06/2021, par**

**Cyril CARAM**

**Composition du Jury**

**Philippe BOUSQUET**

Professeur UVSQ au LSCE

Président

**Virginie MARÉCAL**

Directrice de recherche CNRS au CNRM

Rapporteuse

**Céline MARI**

Directrice de recherche CNRS au Laero

Rapporteuse

**Jean-François MÜLLER**

Directeur de recherche au BIRA-IASB

Examineur

**Direction de la thèse**

**Sophie SZOPA**

Ingénieur chercheuse CEA au LSCE

Directrice de thèse

**Slimane BEKKI**

Directeur de recherche CNRS au LATMOS

Co-directeur de thèse

**Alfonso SAIZ-LOPEZ**

Directeur de recherche CSIC au IQFR

Invité



LSCE



*À la mémoire de ma mère*

A handwritten signature in a cursive script, appearing to be the name 'Mark'.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Virginie MARÉCAL et Céline MARI d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être rapporteuses. Je remercie également Jean-François MÜLLER d'avoir participé à mes comités de suivi de thèse annuels, de m'avoir aidé à définir mes objectifs et d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail en qualité d'examinateur. Je remercie aussi Philippe BOUSQUET, président du jury, d'avoir fait confiance à mon profil de jeune diplômé lorsqu'il était membre de l'école doctorale 129 et pour sa bienveillante attention au fil des années.

Je voudrais remercier tout particulièrement Sophie SZOPA qui m'a guidé depuis que j'étais en stage de M2 au LSCE. Elle a toujours été disponible et à l'écoute de mes nombreuses questions. Sophie m'a particulièrement aidé à devenir une meilleure version de moi-même, à réfléchir, et à synthétiser l'information correctement. Son expertise en rédaction scientifique m'a été très bénéfique et son incitation à la rigueur scientifique a constitué un tournant dans mon travail de thèse et j'espère post-thèse. Son soutien durant les périodes difficiles mais aussi sa confiance en moi et en mon intégration à la France ont façonné ma vie.

Je remercie Slimane BEKKI pour m'avoir fait confiance, pour avoir co-encadré ce travail de thèse et pour m'avoir soutenu quand j'en avais le plus besoin. Son expertise, et ses corrections m'ont aidé à mener à bien ce travail de thèse. Je le remercie également pour ses conseils dans la vie professionnelle.

Je remercie spécialement Anne COZIC qui m'a aidé à avancer dans mon travail informatique et qui a même entrepris de me débloquer quand les développements étaient très lourds pour moi.

À mes collègues du LSCE, et surtout aux membres du thème 2 et l'équipe Mermaid, vous avez été très nombreux à m'avoir soutenu et encouragé durant ces années. Merci pour ces bons moments partagés autour d'un repas, d'un pot ou d'une sortie. À mes amis du LSCE, je ne peux pas tous vous citer, mais sachez que chacun.e de vous a laissé de très bons souvenirs gravés à jamais dans ma mémoire. Je remercie Florentin pour tous les mauvais conseils en thèse, l'incitation à la débauche et les enseignements de qualité en matière de sport.

À mes amis hors du laboratoire, merci pour votre soutien, les soirées, les voyages et les visios qui m'ont aidé à changer d'humeur et à persévérer. Bahjat, Joëlle et Mirabelle merci pour votre soutien indéfectible. Aux 2 Charbels, merci de m'avoir initié au monde de la recherche, et merci de votre tutorat dans la vie depuis que j'étais en licence.

À ma famille : mon père, mon frère et Cecilie, vous avez été un pilier sur lequel s'appuie tout le reste. Je suis chanceux de vous avoir dans ma vie, merci. À ma mère ... merci de m'avoir donné des racines et des ailes.

Au covid-19 et tous ses variants, pas de remerciements.

# Table des matières

Chapitre I. Introduction.....	7
I.1. Rôle de la capacité oxydante dans le système atmosphérique .....	8
I.1.a. Capacité oxydante de l'atmosphère, bilan du radical hydroxyle .....	9
I.1.b. Bilan d'ozone et implication dans le pouvoir oxydant de l'atmosphère.....	10
I.2. Étude des halogènes troposphériques par approche de modélisation .....	14
I.3. Rôle des halogènes dans la chimie troposphérique globale.....	16
I.3.a. Perte d'ozone .....	16
I.3.b. Perte d'OH.....	17
I.3.c. Importance vis-à-vis du climat .....	18
I.4. Objectifs et plan de thèse .....	19
I.5. Conclusion.....	20
Chapitre II. Représentation de la chimie atmosphérique des composés halogénés : Stratégie de mise en œuvre dans un modèle global de chimie-climat.....	21
II.1. Le modèle global de chimie-climat LMDz-INCA .....	21
II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA .....	25
II.2.a. Sources et flux d'émission .....	25
II.2.b. Différences réactionnelles entre les composés halogénés .....	25
II.2.c. Photolyse.....	27
II.2.d. Chimie en phase gazeuse.....	29
II.2.e. Chimie hétérogène .....	35
II.2.f. Dépôts sec et humide .....	42
II.3. Conclusion.....	46
Chapitre III. Évaluation du modèle de chimie des composés halogénés.....	47
III.1. Simulation de référence de la chimie des halogénés pour la troposphère actuelle.....	47
III.1.a. Description générale .....	48
III.1.b. Sources des espèces primaires des composés halogénés .....	48
III.2. Évaluation .....	55
III.2.a. Conservation de la masse et temps de vie .....	55
III.2.b. Chimie des espèces halogénées secondaires .....	57
III.2.b.1. Partition des familles de composés chlorés .....	59
III.2.b.2. Chimie modélisée des composés bromés.....	72
III.2.b.3. Chimie modélisée des composés iodés.....	87
III.3. Conclusion générale sur la chimie des halogènes dans LMDz-INCA.....	97

Chapitre IV. Impact de la chimie des halogènes sur le système chimique troposphérique	99
.....	99
IV.1. Impact des halogènes sur la chimie photooxydante	99
IV.2. Impact des halogènes sur le recyclage d'OH troposphérique	106
IV.3. Impact des halogènes sur le bilan d'HOx et NOx	111
IV.4. Impact des halogènes sur les composés carbonés	114
IV.5. Conclusion	116
 Chapitre V. Impact de la chimie des halogènes dans la régulation du système photooxydant dans différents scénarios d'émissions	117
V.1. Sensibilité de l'ozone à ses précurseurs : impact des halogénés	117
V.1.a. Set-up des tests de sensibilité	118
V.1.b. Résultats des tests de sensibilités	118
V.2. Simulations du préindustriel	120
V.2.a. Configuration :	120
V.2.b. Résultats	121
V.3. Conclusion	133
 Chapitre VI. Conclusions et perspectives	135
VI.1. Développements au sein du modèle LMDz-INCA pour l'intégration de la chimie des composés halogénés	135
VI.2. Impact de la chimie des composés halogénés	136
VI.3. Incertitudes sur les processus	138
VI.4. Perspectives	138
 Annexe	140
 Bibliographie	159

# Chapitre I. Introduction

Initialement, la chimie atmosphérique des espèces halogénées a fait l'objet d'attention en raison de ses effets sur la composition de la stratosphère, puis pour son rôle dans la couche limite marine. Néanmoins, ces dernières années, les chimistes de l'atmosphère ont mis en évidence une influence significative des espèces halogénées sur la chimie photooxydante de la troposphère à l'échelle globale (Thomas et al., 2011 ; Saiz-Lopez et al., 2012; Simpson et al., 2015). Cette influence provient de la réactivité élevée des radicaux halogènes atomiques (par exemple, Cl, Br, I) et des oxydes d'halogène (par exemple, ClO, BrO, IO et oxydes supérieurs), connus sous le nom d'espèces halogènes réactives à courte durée de vie (<6 mois et notés VSLs<sup>1</sup> dans la suite du manuscrit). Ces halogènes réactifs sont de puissants oxydants et vont donc contribuer à oxyder les composés organiques et inorganiques dans toute la troposphère. La littérature sur la chimie des composés halogénés des 3 familles - chlore, brome et iode - dans la troposphère a fait l'objet de deux *reviews* (Saiz-Lopez et al., 2012b ; Simpson et al., 2015). Elles ont souligné que (1) les espèces halogènes réactives modifient le partage des HO<sub>x</sub> (HO<sub>2</sub> + OH) et des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub> = NO<sub>2</sub> + NO), (2) interviennent dans l'oxydation des composés organiques volatils (COV) et du mercure, (3) participent à la formation de nouvelles particules (Giorgi & Chameides, 1985 ; Saiz-lopez et al., 2012; von Glasow et al., 2004) et (4) constituent un puits de l'ozone à l'échelle troposphérique globale, essentiellement dans la couche limite marine. Les espèces halogénées jouent également un rôle dans la détermination des budgets de l'ozone O<sub>3</sub> et du radical hydroxyle (OH) et influencent donc la capacité oxydante de la troposphère (Badia et al., 2019). D'autre part, en influençant les teneurs en méthane, ozone et particules, qui sont tous des composés dont les changements d'abondance perturbent le bilan radiatif terrestre par des effets directs (en perturbant le rayonnement) et indirects (en perturbant la formation des nuages), les cycles des halogènes peuvent affecter le climat.

---

<sup>1</sup>de l'anglais very-short-lived substances

## I.1. Rôle de la capacité oxydante dans le système atmosphérique

Ma thèse porte sur la compréhension du rôle de la chimie des composés halogénés dans la troposphère globale et la quantification de ses impacts sur la chimie photooxydante (en termes de bilan d'ozone et de celui du radical hydroxyle). Avant d'explicitier mes travaux de thèse, j'exposerai dans ce premier chapitre, ce qu'est la capacité oxydante atmosphérique, puis le rôle que joue la chimie de l'ozone et de ses précurseurs ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$  et COV) sur la chimie globale. Je consacrerai une partie de ce chapitre introductif à la présentation des modèles numériques d'échelle globale qui ont déjà incorporé la chimie des halogènes et les études pour lesquelles ces modèles ont été employés. Je présenterai ensuite l'impact que pourraient avoir les VSLs sur les concentrations en oxydants troposphériques et sur le climat et je terminerai en définissant mes objectifs et le plan de cette thèse.

### **I.1. Rôle de la capacité oxydante dans le système atmosphérique**

L'atmosphère est un système complexe et chimiquement dynamique qui interagit avec les surfaces terrestres, les océans et les écosystèmes en échangeant de l'énergie et de la matière. S'agissant de la matière, la plupart des composés réactifs émis dans l'atmosphère sont éliminés par des réactions chimiques d'oxydation impliquant le radical hydroxyle et l'ozone. Cette capacité de nettoyage est appelée la capacité d'oxydation de l'atmosphère (COA). Elle régule la composition atmosphérique en espèces traces et donc impacte indirectement le climat. Les oxydants importants impliqués dans les processus chimiques de la troposphère comprennent l'ozone ( $\text{O}_3$ ), source primaire du radical OH, le radical OH, les radicaux peroxydes ( $\text{HO}_2$  et  $\text{RO}_2$ ), les peroxydes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{ROOH}$ ), ainsi que les radicaux  $\text{NO}_3$  et halogènes (Cl, Br, I). En toute rigueur, la COA devrait être calculée par rapport au flux total d'oxydation de tous polluants primaires (CO,  $\text{CH}_4$ , COV) et de tous les oxydants (à savoir, OH,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les halogénés) (Elshorbany et al., 2009 ; Xue et al., 2016). Cependant, comme OH est l'oxydant dominant, on a tendance à assimiler généralement la capacité oxydante à la teneur globale en OH dans les modèles globaux (e.g. Naik et al., 2013, Lelieveld et al., 2016). Regardons de plus près ce qu'est la COA.

### I.1.a. Capacité oxydante de l'atmosphère, bilan du radical hydroxyle

En raison de sa réaction d'initiation de l'oxydation de très nombreuses espèces, le radical OH est souvent appelé « détergent troposphérique » à des fins de vulgarisation scientifique et sa moyenne globale est généralement considérée comme l'indicateur de la COA. OH joue un rôle clé dans la chimie diurne de la troposphère, tandis que  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{O}_3$  deviennent importants dans la chimie nocturne (Cheng et al., 2008). Pour déterminer sa répartition globale, il est difficile de s'appuyer sur les mesures éparses de sa concentration atmosphérique en raison de sa grande variabilité spatiale et temporelle. Par conséquent, il est particulièrement important d'explorer et de caractériser la COA à l'aide de modèles globaux de chimie-transport et chimie-climat qui sont évalués et contraints par les observations atmosphériques. Ces modèles complexes simulent la physique et la chimie de l'atmosphère sur la base de nos connaissances. Évidemment, ces modèles ne sont pas parfaits car notre connaissance du système n'est pas complète et ils reposent nécessairement sur des représentations plus ou moins simplifiées du système et des processus, mais ils permettent d'évaluer la sensibilité de la COA à différents changements de grande échelle, notamment le changement climatique ou les changements d'émissions anthropiques. Ainsi, dans le cadre d'une approche de modélisation globale, la sensibilité des radicaux OH aux variations d'émissions d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , de CO et de  $\text{CH}_4$  depuis l'ère préindustrielle, a été étudiée dans le cadre du projet d'intercomparaison de 17 modèles de chimie atmosphérique ACCMIP (Naik et al., 2013). Les résultats d'ACCMIP montrent qu'il n'y a pas de consensus sur le signe de l'évolution du contenu en OH au cours des 150 dernières années. Cette disparité entre les modèles apparaît également en comparant les incertitudes autour de la durée de vie de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  ( $5,7 \pm 0,9$  ans) et du méthane ( $9,7 \pm 1,5$  ans) qui sont oxydés par OH. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que la moyenne multimodèle de OH ( $11,1 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^5$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ ) est probablement surestimée pour l'exercice ACCMIP. Depuis, un nombre restreint de modèles a participé aux exercices AerChemMIP (Stevenson et al., 2020). Les 3 modèles qui y ont participé ont utilisé de nouveaux inventaires d'émissions d'agents de forçage climatique (aérosols, précurseurs d'aérosols, précurseurs d' $\text{O}_3$ ) et ont simulé des concentrations d'OH relativement stables entre 1850 et 1980, puis une forte augmentation de la teneur en OH (9%) jusqu'à présent.

## I.1. Rôle de la capacité oxydante dans le système atmosphérique

Cette augmentation est conforme à plusieurs études se basant sur les mesures d'évolution de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  et d'autres espèces pour reconstruire l'évolution d'OH, ce qui constitue une avancée. Le consensus général est cependant qu'il reste de grandes incertitudes entourant les tendances temporelles et la variabilité spatiale du radical OH, même au présent (Stevenson et al., 2020). Ces différences découlent en partie de la multitude de mécanismes chimiques et des nombreuses hypothèses sur les émissions naturelles de CO,  $\text{NO}_x$  et COV utilisées dans les différents modèles (Naik et al., 2013; Wild et al., 2020). En améliorant notre compréhension quantitative des processus chimiques régulant OH, les incertitudes sur les tendances à long terme et la variabilité interannuelle des espèces traces oxydées par OH devraient ainsi diminuer (Holmes et al., 2013 ; Daniel Stone et al., 2012).

### I.1.b. Bilan d'ozone et implication dans le pouvoir oxydant de l'atmosphère

L'ozone est un gaz à effet de serre important en termes de forçage radiatif actuel ( $\text{O}_3 \sim 0.4 \text{ W.m}^{-2}$ ), après le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2 \sim 2.6 \text{ W.m}^{-2}$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4 \sim 0.68 \text{ W.m}^{-2}$ ) (GIEC, 2013). La durée de vie de l'ozone dans la troposphère varie fortement selon la saison et le lieu : elle peut n'être que de quelques jours dans la couche limite tropicale, et aller jusqu'à plusieurs mois dans la haute troposphère (Liu et al., 1987). Les études récentes rapportées dans le tableau 4 s'accordent sur une durée de vie moyenne globale d'environ 20-25 jours pour l'ozone (par exemple,  $22,3 \pm 2$  jours pour (Stevenson et al., 2006) et  $23,4 \pm 2,2$  jours pour (Young et al., 2013). Cette durée de vie est donc relativement courte par rapport aux autres gaz à effet de serre importants tels que le méthane ou le  $\text{CO}_2$  et fait que l'ozone n'est pas bien mélangé à l'échelle hémisphérique. Néanmoins, sa durée de vie moyenne d'un mois dans la troposphère est suffisamment longue pour que l' $\text{O}_3$  soit transporté d'un continent à l'autre.

L'ozone troposphérique produit lors de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO), du  $\text{CH}_4$  et des hydrocarbures en présence de  $\text{NO}_x$ . À mesure que les émissions de ces précurseurs ont augmenté depuis l'ère préindustrielle, l'ozone troposphérique a augmenté (Marenco et al., 1994; Volz and Kley, 1988), surtout au cours des dernières décennies (Cooper et al., 2010 ; Logan et al., 2012 ; Parrish et al., 2009 ; Tarasick et al., 2019 ; Cooper et al., 2020), et avec d'importantes variations régionales (Cooper et al. 2020). Les différentes composantes du budget de l'ozone

troposphérique global ont été estimées à partir des simulations ACCMIP et d'autres simulations de modèle depuis le rapport TAR du GIEC (tableau 2). La charge atmosphérique en ozone avoisine actuellement (pour les années 2000) les 320 Tg (45 ppb d'ozone en moyenne), soit 30% de plus que celle estimée pour l'ère préindustrielle (Young et al., 2013). Il est important de dire que les différences dans la définition de la tropopause entraînent des variations inter-modèles d'environ 10% (Wild, 2007). Dans tous les cas, ces estimations moyennes n'ont pas changé de manière significative depuis Stevenson et al. (2006) et sont cohérentes avec les mesures satellites - sondeur de micro-ondes OMI-MLS (Ziemke et al., 2011) et spectromètre d'émission troposphérique TES (Osterman et al., 2008).

La production d'ozone est généralement limitée par l'apport de  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH} + \text{HO}_2$ ) et de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) (Levy, 1971; Logan et al., 1981). Le tableau I.1. présente les termes de production/consommation détaillés de l'ozone dans la troposphère. Les estimations des sources et des puits chimiques de l'ozone par les modèles, les exercices internationaux et les observations sont citées en détail dans le tableau I.2. Dans les atmosphères propres, la production d' $\text{O}_3$  augmente en présence de  $\text{NO}_x$  et ce régime de production d'ozone est qualifié de « régime limité en  $\text{NO}_x$  ». Il en résulte une oxydation photochimique des composés organiques volatils et du CO qui constitue la source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales et régionales que globale. L'ozone est également transporté de la stratosphère où il est produit naturellement par photolyse de l'oxygène moléculaire. Les principales voies de perte chimique de l'ozone dans la troposphère sont par (1) la photolyse (en  $\text{O}(^1\text{D})$ ), suivie de la réaction avec la vapeur d'eau ; (2) la réaction avec  $\text{HO}_2$  (Seinfeld, 2006) et (3) la réaction  $\text{OH} + \text{O}_3$ . **Il est important de signaler que la réaction (1) forme environ 100 Tmol d' $\text{OH}\cdot\text{an}^{-1}$  (soit 33-50% du total selon Lelieveld et al., 2016) impliquant que toute réduction des niveaux d'ozone, diminue la production primaire d' $\text{OH}$ .** La perte d'ozone physique s'effectue par dépôts à la surface.

## I.1. Rôle de la capacité oxydante dans le système atmosphérique

Tableau I.1. : Budget global de l'ozone troposphérique dans LMDz-INCA de la simulation de référence « NMHC ».

	<i>Réaction chimique</i>	<i>Répartition (%)</i>
<i>Production chimique (Tg.an<sup>-1</sup>)</i>	<b>4946</b>	
	HO <sub>2</sub> + NO	65
	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO	23
	RO <sub>2</sub> + NO	12
<i>Échange Strato --&gt; Tropo (Tg.an<sup>-1</sup>)</i>	530	
<b><i>Total des sources (Tg.an<sup>-1</sup>)</i></b>	<b>5476</b>	
<i>Perte chimique (Tg.an<sup>-1</sup>)</i>	4337	
	O <sub>3</sub> (+ H <sub>2</sub> O) + hv	57
	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	30
	OH + O <sub>3</sub>	11
	COV + O <sub>3</sub>	2
<i>Perte par dépôt sec (Tg.an<sup>-1</sup>)</i>	1139	
<b><i>Total des pertes (Tg.an<sup>-1</sup>)</i></b>	<b>5476</b>	
<b><i>Charge massique (Tg)</i></b>	<b>317</b>	
<b><i>Temps de vie (j)</i></b>	<b>21.1</b>	

Tableau I.2. : Budget global de l'ozone troposphérique dans LMDz-INCA et dans la littérature.

	<i>Sources (Tg/an)</i>		<i>Pertes (Tg/an)</i>			
	Production chimique	Échange Strato-Tropo	Perte chimique	Dépôt sec	Charge Massique	Temps de vie (j)
<i>LMDz-INCA<sup>a</sup></i>	4946	609	4337	1139	317	21.1
<i>IPCC TAR<sup>b</sup></i>	3420±770	770±400	3470±520	770±180	300±30	24.0±2.0
<i>ACCENT<sup>c</sup></i>	4970±220	560±150	4570±290	950±150	336±27	22.2±2.2
<i>ACCMIP<sup>d</sup></i>	4880±850	480±100	4260±650	1090±260	337±23	23.4±2.2
<i>IPCC AR5<sup>e</sup></i>	4620±380	490±90	4190±380	960±140	330±17	N/A
<i>GEOS-Chem v7-02-04<sup>f</sup></i>	4470±180	520±15	3940±175	1050±45	310±10	22.3±0.9
<i>GEOS-Chem v10-01<sup>g</sup></i>	4960	325	4360	910	351	24.2

a. LMDz-INCA (version NMHC)

b. Prather et al., 2001

c. Stevenson et al., 2006

d. Young et al., 2013

e. Myhre et al., 2013

f. Wu et al., 2007 (Version sans chimie de composés halogénés)

g. Hu et al., 2017 (Version incluant la chimie du brome)

Au tournant du XXe siècle, de très faibles concentrations d'ozone ont été mesurées en surface. Néanmoins, l'étalonnage des instruments et les méthodes de mesure n'étaient pas très fiables, c'est pourquoi certaines études ont contesté la précision d'une majorité de ces mesures d'ozone (Marenco et al., 1994 ; Calvert et al., 2015 ; Staehelin et al., 2017). Ces mesures de faibles concentrations d'ozone du début du XXe siècle posent un problème aux modèles parce qu'ils sont incapables de les reproduire (Horowitz, 2006 ; Mickley et al., 2001 ; O'Dowd et al., 2004 ; Shindell et al., 2008 ; Y. Wang & Jacob, 1998 ; Young et al., 2018). Par ailleurs, la troposphère au-dessus des océans fait partie des régions les moins échantillonnées, bien qu'elle héberge 60 à 70% de la charge globale en O<sub>3</sub> troposphérique (Holmes et al., 2013). En conséquence, certains mécanismes chimiques, censés n'être significatifs que dans ces milieux pauvres en composés d'origine anthropiques, ne sont pas encore pris en compte dans la plupart des schémas chimiques. Leur considération dans les modèles pourrait aider à reconstruire de manière plus fiables la composition atmosphérique passée. Parmi ces processus chimiques propre à l'atmosphère de fond (éloignée des sources anthropiques), il a été suggéré que la chimie troposphérique des halogènes émis naturellement au-dessus des océans pourrait être un processus important alors que cette chimie n'était pas considérée dans de nombreux modèles ACCMIP (Young et al., 2013) et ne l'est toujours pas dans les modèles impliqués dans l'exercice AerChemMIP (Collins et al., 2017). Depuis, il a été avancé que l'inclusion d'organohalogènes dans les modèles globaux de chimie-climat pouvait représenter jusqu'à un tiers de la perte totale d'ozone dans les régions marines (Saiz-Lopez et al., 2012 ; Sherwen et al., 2016b) et contribuerait indirectement à l'affaiblissement de la capacité oxydante troposphérique globale. De toute évidence, la compréhension de tous ces processus est importante pour mieux simuler la capacité oxydante des atmosphères naturelles, objectif primaire de cette thèse.

## **I.2. Étude des halogènes troposphériques par approche de modélisation**

La chimie troposphérique des halogènes au-dessus de régions spécifiques a été étudiée à l'aide d'un certain nombre de modèles de boîte et de modèles 1-D (Sander and Crutzen, 1996 ; Glasow et al., 2002 ; Saiz-Lopez et al., 2006 ; Simpson et al., 2015 ; Lowe et al., 2009 ; Sommariva and von Glasow, 2012 ; Surl et al., 2015). Ces études concernaient principalement (1) les régions polaires où on tentait d'expliquer les perturbations chimiques locales, l'oxydation du mercure et du sulfure de diméthyle (DMS) et les épisodes de consommation d'ozone troposphérique (Jones et al., 2009 ; Lehrser et al., 2004 ; Liao et al., 2014 ; Saiz-Lopez et al., 2008 ; Thompson et al., 2015), (2) les régions tropicales marines où des concentrations de fond de composés halogénés étaient mesurées (Sander and Crutzen, 1996 ; Allan et al., 2000 ; Saiz-Lopez et al., 2006 ; Saiz-Lopez et al., 2007 ; Mahajan et al., 2009).

À une plus grande échelle, les modèles globaux suivant ont étudié les halogènes troposphériques :

- La première implémentation de la chimie des halogènes de sources océaniques dans un modèle global de chimie-climat (CAM-Chem, développé au NCAR) a été réalisée par A. Saiz-Lopez et ses collaborateurs (Saiz-Lopez et al., 2012 ; Ordóñez et al., 2012 ; Fernandez et al., 2014) qui ont proposé l'existence d'un anneau tropical troposphérique d'iode et de brome influençant la capacité oxydante (Saiz-Lopez et al., 2014 ; Saiz-Lopez and Fernandez, 2016). Depuis, le modèle CAM-Chem est constamment mis à jour pour étudier par exemple les tendances saisonnières en haute troposphère polaire, affiner les émissions saisonnières et leur résolution spatiale, étudier leur chimie en phase hétérogène et leur impact sur le climat (Koenig et al., 2017; Fernandez et al., 2019).
- Une autre équipe de recherche est partie du mécanisme du brome troposphérique décrit à l'origine par Parrella et al. (2012) et implémenté dans le modèle global de chimie-climat GEOS-Chem. Eastham et al. (2014) ont rajouté à ce mécanisme des processus chimiques et physiques troposphériques et Schmidt et al. (2016) ont mis à jour le schéma afin d'inclure un mécanisme plus complexe de chimie hétérogène et reproduire la chimie des chlorures et bromures dans la troposphère (Sherwen et al., 2016; Wang et al., 2019 ; Zhu et al., 2019). Les études récentes utilisant GEOS-Chem concernent l'impact des halogènes

sur le bilan radiatif (Sherwen et al., 2017), les concentrations en oxydants OH et HO<sub>2</sub> (Stone et al., 2018) et la génération de distribution d'iodure en surface océanique par approche de machine learning.

- Un autre modèle atmosphérique tridimensionnel de pointe, TOMCAT, a été utilisé pour simuler le transport et la dégradation des VSLs halogénés dans la troposphère et la stratosphère. Le modèle a été largement utilisé pour étudier l'O<sub>3</sub> global, le relargage du chlore par les sels marins (R Hossaini et al., 2016), l'impact des VSLs naturellement émis sur l'O<sub>3</sub> stratosphérique et leur influence conséquente sur le climat (R Hossaini et al., 2015; Ryan Hossaini et al., 2017 ; Claxton et al., 2019) et la rétroaction positive du réchauffement global sur les émissions naturelles d'halogènes (Chipperfield et al., 2020).

Il existe seulement quelques modèles régionaux qui ont étudié les halogènes troposphériques :

- Le modèle de météorologie couplé à la chimie WRF-Chem dans sa version avec halogènes (Lowe et al., 2015 ; Li et al., 2016) a été employé pour étudier la formation de chlorure de nitryle (ClNO<sub>2</sub>) à partir de l'absorption du N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les aérosols marins, et investiguer l'influence de la réactivité des halogènes avec les COV sur la consommation des O<sub>x</sub> en zones océaniques (Badia et al., 2019).
- Le modèle de dispersion atmosphérique CMAQ comprend la chimie des halogènes (Sarwar et al., 2014 ; Sarwar et al., 2015) et a servi jusqu'à présent à l'étude de l'impact de l'iode en surface sur les concentrations et le dépôt de l'ozone troposphérique (Gantt et al., 2017) et à l'étude du rôle des halogènes dans la qualité de l'air des villes côtières (Muñiz-Unamunzaga et al., 2018).

### I.3. Rôle des halogènes dans la chimie troposphérique globale

#### I.3.a. Perte d'ozone

Globalement, les pertes d'O<sub>3</sub> par les halogènes sont principalement induites par l'iode à 57%, le brome à 39% et le chlore à 4% (figure 1) (Sherwen et al., 2016b). La perte d'O<sub>3</sub> par les réactions avec halogènes et la réduction indirecte de production d'O<sub>3</sub> suite à l'élimination du NO<sub>2</sub> est estimée, par approche de modélisation, à environ 30% dans la couche limite marine (MBL) (Von Glasow et al., 2002b, 2004 ; Saiz-Lopez et al., 2015 ; Sherwen et al., 2016b) et 5% à 20% à l'échelle mondiale (Yang et al., 2005 ; Saiz-Lopez et al., 2015, 2012a ; Sherwen et al., 2016b), voir 25 à 30% dans Badia et al., 2019.

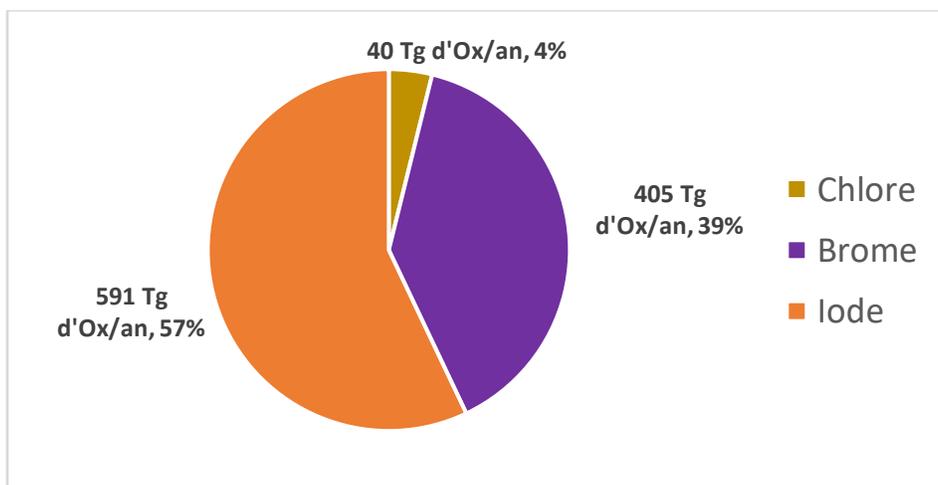


Figure I.1. : Répartition de la consommation d'O<sub>3</sub> par les halogènes (Tg d'O<sub>x</sub>.an<sup>-1</sup>, %) selon Sherwen et al., 2016b.

Selon Sherwen et al. (2016), la consommation par les halogènes représenterait près de 40% et 33% de toutes les pertes chimiques en oxygène impaire (O<sub>x</sub>) dans la haute troposphère (8-12km) et la couche limite marine (0-1km) respectivement (figure 2). L'iode détruit l'ozone principalement en dessous de 3 km, tandis que la destruction d'O<sub>3</sub> par le brome gagne en importance à des altitudes plus élevées (Wang et al. 2015).

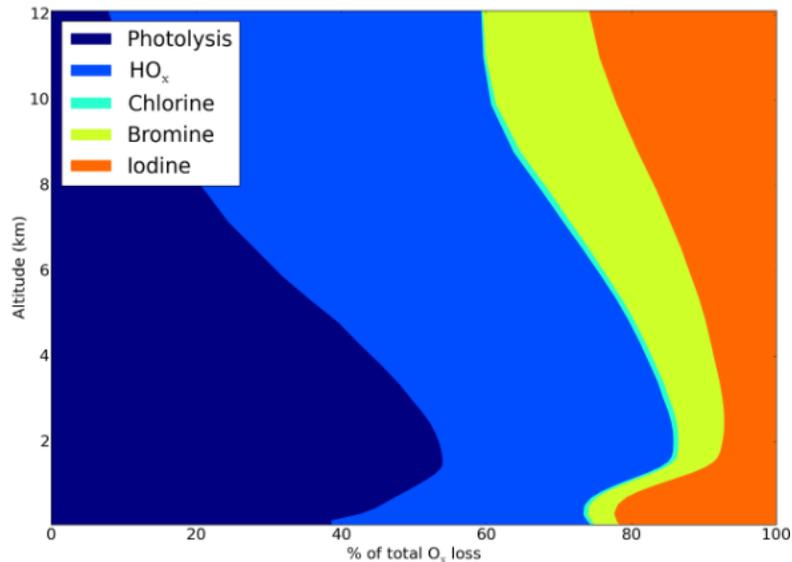


Figure I.2. : Perte annuelle verticale globale d'Oxygène impair  $O_x$  dans la troposphère par différentes voies réactionnelles (photolyse,  $HO_x$ ,  $IO_x$ ,  $BrO_x$  et  $ClO_x$ ). Extrait de Sherwen et al., 2016b.

### I.3.b. Perte d'OH

En détruisant l' $O_3$ , les halogènes réduisent une importante source primaire de radicaux OH, à hauteur de 7% d'après Stone et al. (2018), comme indiqué dans le tableau 1. A l'inverse, les réactions de  $IO + HO_2$  et  $BrO + HO_2$  forment HOI et HOBr et in-fine convertissent ainsi  $HO_2$  en radicaux OH. La photolyse des intermédiaires HOI et HOBr forme également OH et restitue les radicaux libres d'halogènes. Cependant, l'effet de la chimie troposphérique du brome et de l'iode sur cette réduction de la teneur en OH (via la destruction d' $O_3$ ) est plus important que cette source secondaire d'OH ( $HOX + hv$ )<sup>2</sup>. En conséquence, l'effet net de la chimie des halogènes dans cette étude est de réduire les concentrations de radicaux OH de 4 à 8%, ce qui entraîne une augmentation de la durée de vie du  $CH_4$ . En particulier, les études avec GEOS-Chem révèlent des réductions de 4% (Parrella et al., 2012 ; Wang et al., 2015) à 11 % (Schmidt et al., 2016) des radicaux OH en raison de la chimie du brome. La présence de l'iode seul dans les modèles fait augmenter les concentrations d'OH de 1.8% (Sherwen et al., 2016a). Le chlore, quant à lui, fait diminuer indirectement de 3% les concentrations d'OH grâce à sa chimie associée à celle du brome (Wang et al., 2019).

<sup>2</sup> HOX représente l'acide hypochloreux (HOCl), hypobromeux (HOBr) et hypoiodéux (HOI)

### I.3. Rôle des halogènes dans la chimie troposphérique globale

Tableau I.3. : Synthèse des connaissances sur l'impact des halogénés sur les concentrations d'O<sub>3</sub> et d'OH dans la troposphère globale (TG), couche limite globale (CLG), marine (CLM) et/ou terrestre (CLT).

Étude	Modèle	Halogènes considérés dans le modèle	Réduction d'O <sub>3</sub> (%)	Réduction d'OH (%)
Parrella et al., 2012	GEOS-Chem	Br inorganique	6.5 TG	4
S.Lopez et al., 2012	CAM-Chem	Cl, Br, I	10 TG	-
S.Lopez et al., 2014	CAM-Chem	I	27 CLM	-
Long et al., 2014	Modal-CAM	Cl, Br	20 CLM	40 CLG
R.Hossaini et al., 2016	TOMCAT	Cl	-	-
Schmidt et al., 2016	GEOS-Chem	Cl, Br	14 TG	11 TG
Sherwen et al., 2016a	GEOS-Chem	I	20 CLM 7 CLT	-1.8 TG
Sherwen et al., 2016a	GEOS-Chem	Br	4.3 TG	0.8 TG
Sherwen et al., 2016b	GEOS-Chem	Cl, Br, I	18.6 TG	8.2 TG
D.Stone et al., 2018	GEOS-Chem	Cl, Br, I	-	4.5 TG
Wang et al., 2019	GEOS-Chem	Cl (+Br, I)	7 TG	3 TG
Badia et al., 2019	WRF-Chem	Cl, Br, I	>25 TG	-

#### I.3.c. Importance vis-à-vis du climat

Des études récentes ont montré que l'augmentation des températures de surface de la mer (SST) peut accélérer les échanges air-mer, jusqu'à ~ 30% pour certaines espèces halogénées à courte durée de vie (Falk et al., 2017 ; Ziska et al., 2017), accentuant ainsi les flux d'émissions naturels d'halocarbures de 7% entre 1979 et 2013 (Ziska et al., 2017). D'autre part, l'ozone perdu par dépôt en surface des océans oxyde l'iodure dans l'eau, et entraîne une libération d'iode inorganique (HOI et I<sub>2</sub>) (Carpenter et al., 2013 ; MacDonald et al., 2014). L'augmentation en ozone aurait entre 1950 et 2010 induit un triplement des concentrations d'iode inorganique dans la troposphère (Cuevas et al., 2018 ; Legrand et al., 2018). Ceci implique que l'augmentation des concentrations d'ozone depuis la période préindustrielle aurait rendu la chimie de l'iode et la destruction d'ozone qui lui est associée plus active qu'avant.

Les estimations actuelles du forçage radiatif par le Groupe d'experts intergouvernemental (GIEC) sur l'évolution du climat repose sur l'analyse de simulations qui n'incluent pas encore la chimie troposphérique du chlore, brome et iode. Comment les changements dans les émissions naturelles d'halogènes affecteront l'O<sub>3</sub> et la chimie troposphérique et le climat dans le futur reste inconnu (Iglesias-Suarez et al., 2020). L'effet radiatif lié aux changements d'O<sub>3</sub> troposphérique depuis l'époque préindustrielle (ne tenant pas compte de la chimie des halogénés) est estimé à

+0,4 W.m<sup>-2</sup> (AR5, 2014) . Les premières études incluant la chimie des halogènes estiment une diminution de 0,1 W.m<sup>-2</sup> (-25%) de ce forçage radiatif due à l’ozone (Saiz-Lopez et al., 2012 ; Sherwen et al., 2017).

#### **I.4. Objectifs et plan de thèse**

Cette thèse s’intègre dans une compréhension globale du rôle que jouent les atmosphères naturelles dans la régulation de la capacité oxydante troposphérique globale.

Dans ce cadre, les objectifs de cette thèse sont de répondre à 3 questions :

- Comment répond le système chimique troposphérique face à l’inclusion d’une chimie spécifique aux atmosphères naturelles, spécifiquement la chimie des halogènes ?
- Quel est l’impact de la chimie halogénée des atmosphères « propres » sur les bilans des oxydants troposphériques ?
- Comment varie la capacité d’auto-régulation oxydative de la troposphère dans différents scénarios d’émissions (préindustriel, présent, futur) ?

Pour répondre à ces questions, nous disposons à l’IPSL (Institut Pierre Simon Laplace) du modèle global de chimie-climat LMDz-INCA (*Interactions with Chemistry and Aerosols*). LMDz-INCA simule la dynamique et la physique atmosphérique et la chimie troposphérique du système HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> et COVs dans les couches allant de la surface jusqu’à la stratopause. Il est conçu pour une utilisation à l’échelle globale, à différentes résolutions, et pour des analyses aussi bien à court terme (par exemple les cycles saisonniers et interannuels) qu’à long terme (notamment des projections futures). Dans une de ses versions (version *NMHC*), le modèle est un outil idéal pour étudier l’oxydation troposphérique d’une manière efficace (c’est à dire en limitant les couts de calcul associés par exemple à la prise en compte des aérosols comme dans la version la plus exhaustive de la chimie, version *NMHC-AER*).

Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressé à l’étude de la chimie des atmosphères naturelles. J’ai identifié les études de Saiz-Lopez et al. (2012) et Sherwen et al. (2016) sur les halogènes troposphériques comme étant également intéressantes à explorer. J’ai donc choisi d’en faire ma priorité pour ce travail de thèse.

## I.5. Conclusion

Ainsi, la thèse s'articule en trois grandes parties :

1. L'introduction dans un modèle global de chimie-climat des espèces, réactions et processus physiques propres à la chimie des halogènes (chapitre II).
2. L'évaluation de la représentation de cette chimie par la réalisation d'un benchmark permettant de comparer la performance de LMDz-INCA à d'autres modèles et aux observations (chapitre III).
3. La réponse du système chimique troposphérique face à ces changements (chapitre IV).
4. L'impact sur la capacité oxydante troposphérique et sa sensibilité (chapitre V).

### **I.5. Conclusion**

Pour conclure, la capacité oxydante atmosphérique, représentée majoritairement par la concentration en radical hydroxyle dépend fortement des flux de production d'OH, notamment la photolyse de l'ozone troposphérique qui représenteraient 33-50% de ses sources. Ces dernières années, il a été avancé que la prise en compte des VSLs émis dans les milieux naturels océaniques dans les modèles de chimie-climat pourrait permettre de mieux reproduire les observations d'ozone troposphérique en zones océaniques éloignées et qui hébergent 60 à 70% de la charge mondiale en O<sub>3</sub> troposphérique. Il est estimé que cette chimie pourrait être responsable de la perte de 5% à 20% de l'O<sub>3</sub> à l'échelle mondiale, ce qui réduirait la concentration globale d'OH de 4% à 8%.

L'inclusion de la chimie des halogènes pourrait réduire les incertitudes liées à l'étude des niveaux d'ozone depuis l'ère préindustrielle et ainsi contribuer à réconcilier les concentrations simulées aux bas niveaux observés. Cette chimie pourrait également permettre de mieux rendre compte des changements de la capacité oxydante en milieu naturels et ainsi améliorer les projections de l'ozone pour un climat futur.

Regardons donc dans le chapitre suivant comment cette chimie a été intégrée dans le modèle employé.

# Chapitre II. Représentation de la chimie atmosphérique des composés halogénés : Stratégie de mise en œuvre dans un modèle global de chimie-climat

Nous avons vu au chapitre I que la chimie des composés halogénés impacte la capacité oxydante troposphérique dans des atmosphères naturelles. Pour comprendre et quantifier cet impact dans différents contextes, nous avons choisi d'intégrer cette chimie au sein d'un modèle tridimensionnel global de chimie et transport atmosphérique.

Dans ce chapitre, je présente le modèle de chimie atmosphérique LMDz-INCA et je décris les choix que j'ai faits pour implémenter la chimie du chlore, brome et iode dans le schéma chimique INCA. Cette implémentation doit permettre de prendre en compte des émissions de composés halogénés primaires, et de simuler les réactions photolytiques, bimoléculaires en phase gazeuses, et les réactions hétérogènes sur les aérosols ainsi que les pertes physiques par dépôt sec et humide. Tout au long de ce qui suit, je justifie les choix effectués liés à la représentation de chacun des cycles (Cl, Br, I) ajouté dans le modèle.

## II.1. Le modèle global de chimie-climat LMDz-INCA

LMDz est un modèle de circulation générale atmosphérique développé par Sadourny et Laval en 1984. Les équations primitives du GCM sont résolues avec un pas de temps de 3 minutes, le transport à grande échelle des traceurs y compris les espèces chimiques, est effectué toutes les 15 minutes et les processus physiques sont calculés à un intervalle de temps de 30 minutes. Le modèle LMDz fournit à chaque pas de temps les grandeurs physiques (température, pression, vapeur d'eau, turbulence, couche limite etc..) nécessaires au calcul des constantes de réactions et du transport dans INCA.

INCA est un modèle de chimie atmosphérique développé au LSCE qui peut être utilisé en version à une boîte ou couplée à un modèle de circulation générale atmosphérique comme LMDz.

## II.1. Le modèle global de chimie-climat LMDz-INCA

Les champs de concentrations atmosphériques sont mises à jour par la chimie avec un pas de temps de 30 minutes en prenant en compte les espèces émises par les sources naturelles et anthropiques, les processus physiques comme le dépôt sec et humide et les réactions photochimiques (Hauglustaine et al., 2004).

Les espèces gazeuses figurant dans le modèle de chimie INCA sont notamment les espèces inorganiques du système  $O_x$ ,  $NO_x$  et  $HO_x$  ainsi que le  $CH_4$ , le  $CO$ , les hydrocarbures non méthaniques (NMHC), les composés organiques volatiles (COV) et leurs produits photo-oxydés (Folberth et al., 2006). Dans les simulations effectuées ici, les émissions biogéniques comme celles de l'isoprène sont fournies par le modèle de végétation global ORCHIDEE (Folberth et al., 2006). Les émissions anthropiques sont basées sur l'inventaire des émissions CEDS v2016-07-2 pour l'année 2010 (Hoesly et al., 2018).

Le modèle LMDz-INCA est bien adapté pour les études sur les interactions biosphère-atmosphère. Le modèle peut également être utilisé pour simuler la composition troposphérique préindustrielle, présente et future (e.g. Szopa et al., 2013), le transport global de la pollution atmosphérique ou les interactions chimie/climat.

Chapitre II. Représentation de la chimie atmosphérique des composés halogénés : Stratégie de mise en œuvre dans un modèle global de chimie-climat

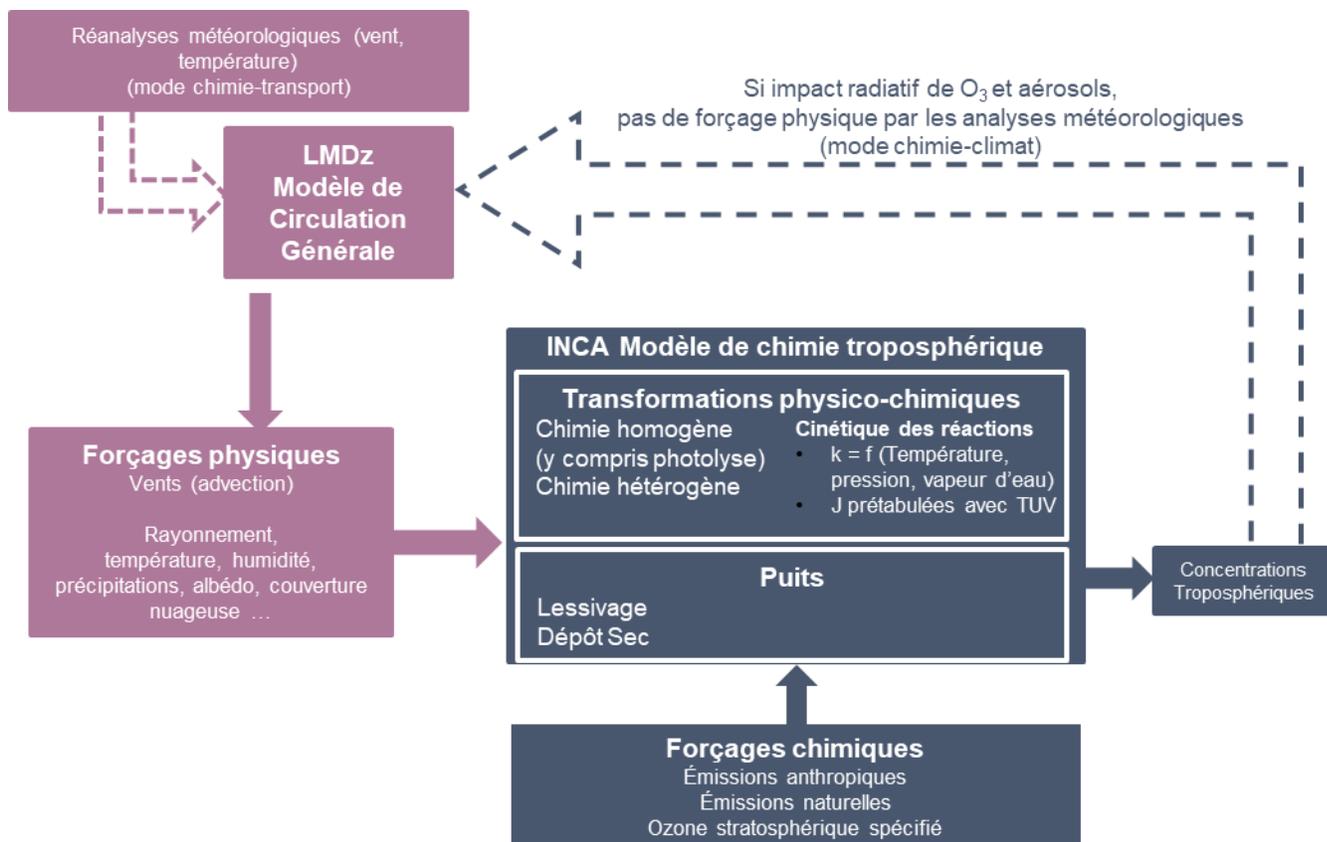


Figure II.1. : Architecture du modèle LMDz-INCA.

Pour implémenter la chimie des composés halogénés dans INCA il a été nécessaire d'ajouter des sources primaires de ces composés, de documenter les paramètres nécessaires aux réactions chimiques en phase gazeuse ou hétérogène ainsi que les paramètres nécessaires au dépôt. Ces choix de paramètres sont détaillés ci-dessous. Les espèces introduites et leurs propriétés sont détaillées dans le tableau II.1.

## II.1. Le modèle global de chimie-climat LMDz-INCA

Tableau II.1.: Liste des espèces halogénées dans le modèle LMDz-INCA

#	Tracer	description	ch. <sup>a</sup>	a/c <sup>b</sup>	em. <sup>c</sup>	d.d. <sup>d</sup>	w.s. <sup>e</sup>
1	Br <sub>2</sub>	Dibrome	●	●	-	●	●
2	Br	Brome	●	-	-	-	-
3	BrO	Monoxyde de brome	●	-	-	-	-
4	HOBr	Acide hypobromeux	●	●	-	●	●
5	HBr	Bromure d'hydrogène	●	●	-	●	●
6	BrNO <sub>2</sub>	Nitrite de brome	●	●	-	●	●
7	BrNO <sub>3</sub>	Nitrate de brome	●	●	-	●	●
8	CH <sub>3</sub> Br	Bromométhane	●	●	●	-	-
9	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Dibromométhane	●	●	●	-	-
10	I <sub>2</sub>	Diiodure	●	●	●	●	●
11	I	Iode	●	-	-	-	-
12	IO	Monoxyde d'iode	●	-	-	-	-
13	OIO	Dioxyde d'iode	●	-	-	-	-
14	HOI	Acide hypoiodéux	●	●	●	●	●
15	HI	Iodure d'hydrogène	●	●	-	●	●
16	INO	Iodure de nitrosyle	●	●	-	-	-
17	INO <sub>2</sub>	Nitrite d'iode	●	●	-	●	●
18	INO <sub>3</sub>	Nitrate d'iode	●	●	-	●	●
19	CH <sub>3</sub> I	Iodométhane	●	●	●	-	-
20	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Diiodométhane	●	●	●	-	-
21	I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde de diiodure	●	●	-	●	●
22	I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trioxyde de diiodure	●	●	-	●	●
23	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tetroxyde de diiodure	●	●	-	●	●
24	I <sub>aer</sub>	Aérosol d'iode	-	●	-	●	●
25	Cl <sub>2</sub>	Dichlore	●	●	-	●	●
26	Cl	Chlore	●	-	-	-	-
27	HCl	Chlorure d'hydrogène	●	●	●	●	●
28	ClO	Monoxyde de chlore	●	-	-	-	-
29	ClNO <sub>2</sub>	Nitrite de chlore	●	●	■	●	●
30	ClNO <sub>3</sub>	Nitrate de chlore	●	●	-	●	●
31	ClOO	Dioxyde de chlore	●	-	-	-	-
32	OClO	Dioxyde de chlore	●	-	-	-	-
33	HOCl	Acide hypochloreux	●	●	-	●	●
34	Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde de dichlore	●	●	-	-	-
35	CH <sub>3</sub> Cl	Chlorométhane	●	●	●	-	-
36	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane	●	●	●	-	-
37	CHCl <sub>3</sub>	Trichlorométhane	●	●	●	-	-
38	CH <sub>2</sub> IBr	Bromoiodométhane	●	●	●	●	-
39	CH <sub>2</sub> ICl	Chloroiodométhane	●	●	●	●	-
40	IBr	Monobromure d'iode	●	●	■	●	●
41	ICl	Monochlorure d'iode	●	●	■	●	●
42	BrCl	Monochlorure de brome	●	●	-	●	●

<sup>a</sup> L'espèce est sujette à la chimie <sup>b</sup> L'espèce est sujette à l'advection/convection <sup>c</sup> L'espèce a une source en surface ● ou une source chimique ■ <sup>d</sup> L'espèce est sujette à un dépôt sec <sup>e</sup> L'espèce est sujette à un dépôt humide

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

### II.2.a. Sources et flux d'émission

Les composés halogénés proviennent dans la troposphère de la dégradation chimique de composés carbonés partiellement halogénés. Ces composés proviennent de diverses sources naturelles et anthropiques et des aérosols de sel marin. Les sources naturelles d'halocarbures gazeux comprennent la couche organique en surface des océans, qui libère des halogénures de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$ ) et des espèces polyhalogénées ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ). Les halogénures de méthyle et HCl sont également produits par combustion de la biomasse. Le sel marin contient en poids 55,7% de Cl. Par conséquent, l'appauvrissement de la teneur en Cl des aérosols marins apporte un flux net d'HCl vers la phase gazeuse. Quant à l'iode inorganique, la réaction de l'iodure en surface de l'océan avec l'ozone conduit à la formation à la fois d'iode moléculaire  $\text{I}_2$  et d'acide hypoiodéux HOI (Carpenter et al., 2013 ; *Atm. Chem. & Phys.* Seinfeld et al., 2006).

### II.2.b. Différences réactionnelles entre les composés halogénés

La force de liaison au sein du chlorure d'hydrogène (HCl) est plus forte qu'au sein de l'iodure d'hydrogène (HI) ce qui va donner lieu à des différences relatives importantes de réactivité des différents atomes d'halogène avec les hydrocarbures et l'ozone dans la troposphère. La force de liaison HCl est similaire à celle des liaisons CH au sein des molécules organiques, ce qui permet aux atomes de chlore de réagir avec les hydrocarbures, y compris le méthane. Ainsi le Cl a une réactivité vis-à-vis des hydrocarbures similaire ou supérieure à celle de l'OH. Par conséquent, pour le chlore, la voie de réaction avec les hydrocarbures l'emporte sur la voie de destruction de l'ozone. Le brome est moins réactif avec les hydrocarbures et, le plus souvent, réagit avec les aldéhydes (par exemple, le formaldéhyde) et l'ozone. Par exemple, il est responsable de la destruction rapide d'ozone troposphérique durant certaines saisons et régions à travers un phénomène connu sous le nom « d'explosion du brome » qui est causé par de la chimie hétérogène. Les atomes d'iode sont encore moins réactifs et réagissent principalement avec l'ozone, conduisant à la formation d'oxydes d'iode supérieurs  $\text{I}_x\text{O}_y$  (où majoritairement  $x = 2$  et  $y = 2, 3$  ou  $4$ ) à partir des réactions de recombinaison de IO et OIO. La figure II.2. représente les

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

vois réactionnelles les plus importantes de la chimie du chlore, du brome et l'iode que j'ai implémentées dans INCA.

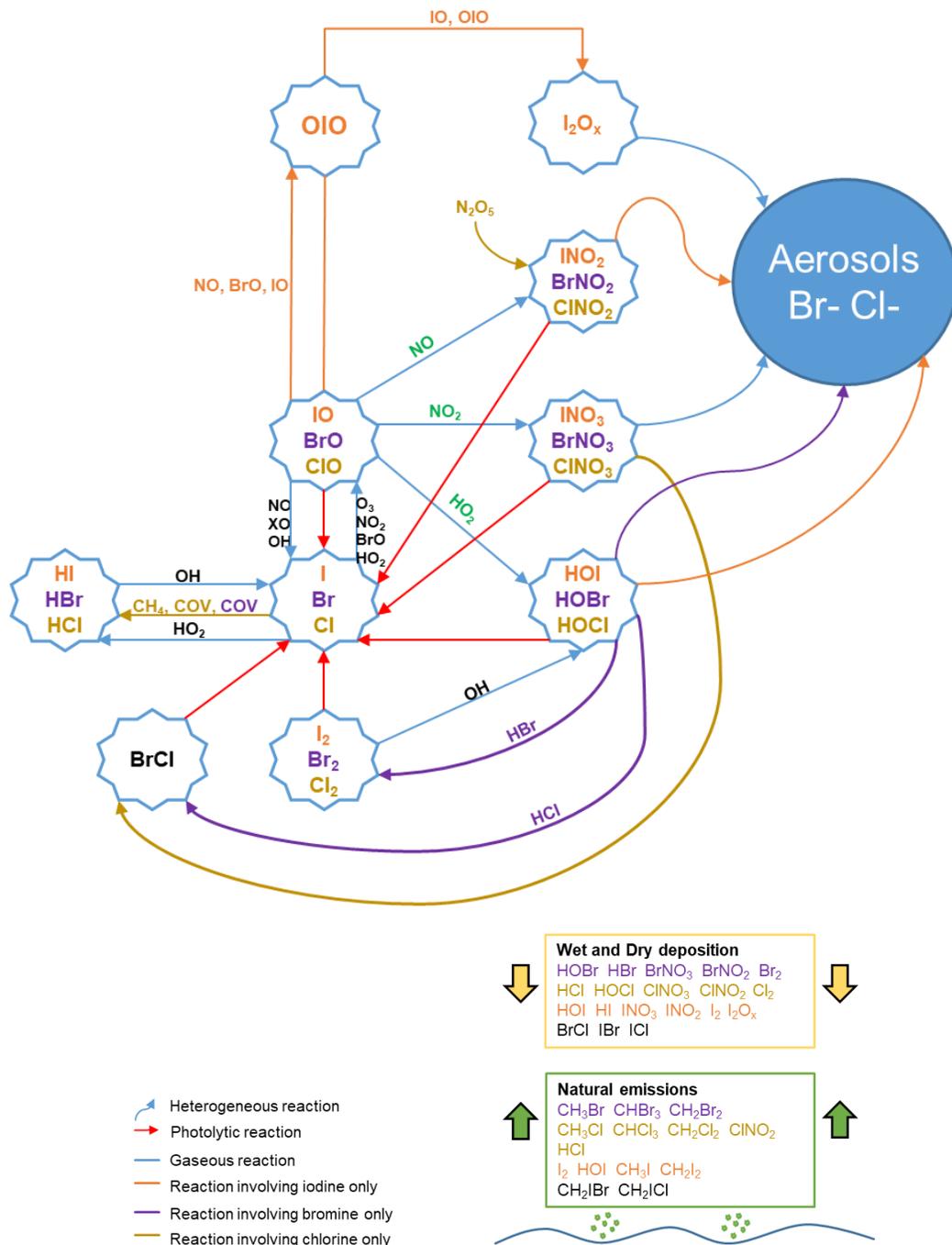
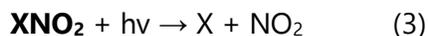
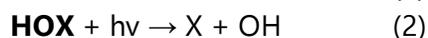


Figure II.2. : Représentation schématique de la chimie de l'iode, du brome et du chlore (Cl, Br, I = X) intégrée dans LMDz-INCA.

### II.2.c. Photolyse

Les réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire jouent un rôle central en chimie atmosphérique puisqu'elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse. Dans le cas de la chimie des halogènes, le processus de photolyse constitue une source importante de radicaux halogénés X, notamment par la dissociation de molécules halogénées **X<sub>2</sub> et autres espèces réservoirs** :



Regardons l'aspect théorique du calcul d'une réaction photochimique :

Le rayonnement solaire est polychromatique, la constante de photolyse de la réaction, déterminant sa cinétique est calculée via une équation intégrée sur l'ensemble des longueurs d'onde (équation 1) du spectre solaire pénétrant la troposphère (longueur d'onde au-dessus de 290 nm :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F_{(\lambda)} \sigma_{(\lambda)} \Phi_{(\lambda)} d\lambda \quad (1)$$

Considérant la section efficace d'absorption  $\sigma_{(\lambda)}$  (cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>) et le rendement quantique  $\Phi_{(\lambda)}$  (molécule.photon<sup>-1</sup>) de la molécule absorbante.

Ces propriétés physiques sont déterminées à partir de mesures dans des chambres expérimentales et sont, parfois, fonction de la température ambiante.

Le flux actinique  $F_{(\lambda)}$  (photons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup>) varie fortement avec l'altitude, l'angle zénithal et la couverture nuageuse.

Des tables de photolyse sont générées par le code radiatif TUV troposphérique (Madronich and Flocke, 1999) pour différentes conditions atmosphériques et sont ensuite utilisées pour déterminer les constantes de photolyse pour les réactions photochimiques dans le modèle INCA. Le modèle TUV utilise des climatologies d'ozone stratosphérique tirées de TOMS (spectromètre

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

de cartographie d'ozone total) sur des plateformes satellites successives (Nimbus-7, Meteor-3 et Earth Probe) et prend en compte les effets des nuages et des aérosols pour calculer des constantes de photolyse pour chaque espèce en fonction de l'angle zénithal, l'albédo en surface, la latitude et l'épaisseur de la couche d'ozone stratosphérique.

Pour la photochimie des composés halogénés, nous avons utilisé les spectres d'absorption et les rendements quantiques respectifs recommandés par l'IUPAC (Atkinson et al., 2006 ; Atkinson et al., 2007 ; Atkinson et al., 2008) et JPL 15-10 (J. B. Burkholder) (confère tableau II.2.).

Tableau II.2. : Réactions photolytiques et rendements quantique respectifs ajoutées au schéma chimique dans INCA. \* Pour  $J_{29}$   $\phi_2(\lambda < 308 \text{ nm}) = 0.6$ ,  $\phi_2(\lambda = 308\text{-}364 \text{ nm}) = 7.143 \times 10^{-3} \lambda (\text{nm}) - 1.60$ ,  $\phi_2(\lambda > 364 \text{ nm}) = 1.0$  et pour  $J_{30}$ ,  $\phi_{30}(\lambda) = 1 - \phi_{29}(\lambda)$ .

Num	Réaction	Rendement quantique $\phi$	Référence de la section efficace $V$
J1	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J2	$\text{BrNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	1	Sander et al. (2011)
J3	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	0.15	Sander et al. (2011)
J4	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	0.85	Sander et al. (2011)
J5	$\text{BrO} + h\nu \rightarrow \text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J6	$\text{CH}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow \text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J7	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J8	$\text{CHBr}_3 + h\nu \rightarrow 3\text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J9	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	1	Sander et al. (2011)
J10	$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J11	$\text{CH}_2\text{IBr} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J12	$\text{IBr} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Br}$	1	Sander et al. (2011)
J13	$\text{CH}_2\text{I}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{I}$	1	Sander et al. (2011)
J14	$\text{CHI}_3 + h\nu \rightarrow \text{I}$	1	Sander et al. (2011)
J15	$\text{HOI} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{OH}$	1	Sander et al. (2011)
J16	$\text{INO}_3 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{NO}_3$	1	Sander et al. (2011)
J17	$\text{I}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{I}$	1	Sander et al. (2011)
J18	$\text{INO}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$	1	Sander et al. (2011)
J19	$\text{INO} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{NO}$	1	Sander et al. (2011)
J20	$\text{IO} + h\nu \rightarrow \text{I}$	0.91	Sander et al. (2011)
J21	$\text{OIO} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$	1	Sander et al. (2011)
J22	$\text{ICl} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J23	$\text{CH}_2\text{ICl} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J24	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J25	$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	1	Sander et al. (2011)
J26	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}$	1	Sander et al. (2011)
J27	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J28	$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	1	Sander et al. (2011)
J29	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	*	Sander et al. (2011)
J30	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$	*	Sander et al. (2011)
J31	$\text{ClOO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	1	Sander et al. (2011)
J32	$\text{ClO} + h\nu \rightarrow \text{Cl}$	1	Sander et al. (2011)
J33	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	1	Sander et al. (2011)
J34	$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	1	Sander et al. (2011)
J35	$\text{I}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{OIO}$	0.21	Gómez Martin et al. (2005) ; Spietz et al. (2005)

J36	$I_2O_3 + hv \rightarrow IO + OIO$	0.21	Gómez Martin et al. (2005) ; Spietz et al. (2005)
J37	$I_2O_4 + hv \rightarrow 2 OIO$	0.21	Gómez Martin et al. (2005) ; Spietz et al. (2005)

Cependant, les mesures disponibles de sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques pour les espèces iodées sont peu nombreux et leurs dépendances de température ne sont pas connues. Notamment, les sections efficaces d'absorption pour les oxydes d'iode supérieurs ( $I_2O_2$ ,  $I_2O_3$ ,  $I_2O_4$ ) sont très incertaines (Bloss et al., 2001 ; Spietz, Gómez Martín and Burrows, 2005) ce qui augmente l'incertitude sur leur devenir et donc sur le recyclage de l'iode dans les aérosols. Il existe aussi d'autres limitations potentielles, puisque l'on suppose que les espèces organochlorées émises ( $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  et  $CHCl_3$ ) subissent une photodissociation unitaire de tous les atomes de Cl de la molécule. Ceci conduirait à un facteur de conversion du chlore organique en chlore réactif plus important que dans la réalité (R Hossaini et al., 2016).

### II.2.d. Chimie en phase gazeuse

Le schéma de la chimie des halogènes dans INCA est largement basé sur des travaux antérieurs (Bell et al., 2002 ; Parrella et al., 2012 ; Saiz Lopez et al., 2012 ; Eastham et al., 2014 ; Fernandez et al., 2014 ; Hossaini et al., 2015 ; Schmidt et al., 2016 ; Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016b ; Wang et al., 2019 ; Badia et al., 2019). Ce schéma est adapté aux modèles 3D de chimie-climat et a été testé, discuté et est constamment mis à jour dans CAM-Chem - modèle de chimie climat du NCAR - (Lamarque et al., 2012) et GEOS-Chem - modèle de chimie climat de Harvard - (The International GEOS-Chem Community, 2020) et comprend un total de 135 réactions dont 11 à tiers corps, 10 interhalogènes Cl-Br-I.

#### II.2.d.1. Réactions gazeuses

Je présente dans cette section les réactions gazeuses en les regroupant selon de petits cycles ayant un impact sur la chimie troposphérique : consommation de l'ozone troposphérique, partition  $HO_x$  -  $NO_x$  et oxydation des composés organiques. J'en présente les réactions principales. Je désigne pour cela les réactions (1) participant activement à la production et perte des espèces

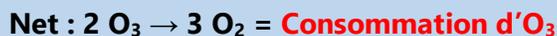
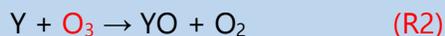
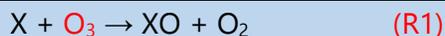
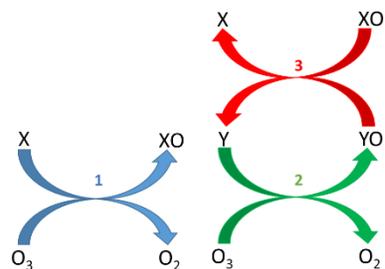
## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

radicalaires ou réservoirs et (2) générant des flux relativement importants et donc recyclant activement les halogènes.

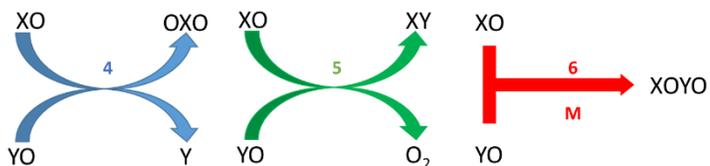
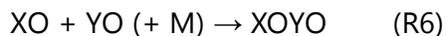
- **Réactions gazeuses d'halogènes influençant l'ozone troposphérique**

Les radicaux halogénés X et Y produits en phase diurne par photolyse ont tendance à réagir avec O<sub>3</sub>. Cette consommation de l'ozone produit des monoxydes d'halogènes XO et YO qui peuvent réagir entre eux pour produire différentes espèces qui généralement participent aussi à la destruction de l'ozone. L'efficacité de la destruction de l'ozone

par la réaction (R3) dépend des espèces halogénées impliquées. Les réactions d'halogènes croisés (par exemple, celles de XO avec YO) sont un ordre de grandeur plus rapides que les auto-réactions.

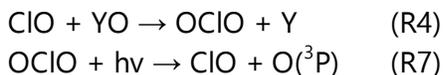


La réaction (3) peut emprunter également d'autres voies réactionnelles :



Dans le cas du ClO, le produit de la réaction (R6) est le Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui, dans la troposphère, est décomposé thermiquement en ClO + ClO et également détruit par photolyse dans la haute troposphère. Les principaux produits de la réaction BrO + IO sont OIO et Br (80%) et I + Br (20%). La constante de vitesse de l'auto-réaction IO est très élevée, les principaux produits sont OIO et I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La photolyse du dioxyde d'halogène formé dans la réaction (R4) peut limiter la consommation d'O<sub>3</sub>. Ce qui est particulièrement réservé à OCIO.

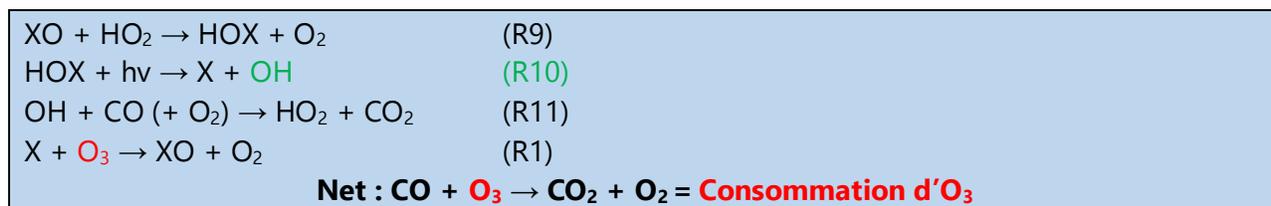


La photolyse du dioxyde d'halogène formé dans la réaction (R4) peut augmenter la consommation d'O<sub>3</sub>. En effet, pour X = I, la réaction (R7) a différents produits et réduit d'avantage les niveaux d'O<sub>3</sub> dans l'atmosphère en restituant I, consommateur d'O<sub>3</sub> :



$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M} \quad (\text{R8})$ <p><b>Production d'O<sub>3</sub></b></p>	$\begin{aligned} \text{OIO} + h\nu &\rightarrow \text{I} + \text{O}_2 & (\text{R7}) \\ \text{I} + \text{O}_3 &\rightarrow \text{IO} + \text{O}_2 & (\text{R1}) \end{aligned}$ <p><b>Consommation d'O<sub>3</sub></b></p>
---	--

**Dans des atmosphères pauvres en NO<sub>x</sub>**, la réaction de XO avec les radicaux HO<sub>2</sub> devient importante. Ce cycle entraîne une destruction substantielle de l'ozone dans les environnements marins éloignés. La photolyse d'HOI, HOBr et HOCl, dans cet ordre d'importance, entraîne une perte substantielle d'O<sub>3</sub>. Dans le cas du chlore, la formation d'HOCl (R9) est en compétition avec les réactions transformant les radicaux chlorés en HCl, réservoir très stable du chlore. Ceci empêche le chlore d'être un puits majeur de l'ozone dans la troposphère et diminue le flux à travers la réaction R10.



- **Changements dans le partitionnement NO<sub>x</sub> et HO<sub>x</sub>**

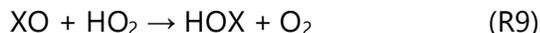
Comme nous l'avons mentionné plus haut, la chimie des halogènes a un impact sur les concentrations troposphériques en NO<sub>x</sub> et HO<sub>x</sub>. Une des réactions les plus importantes est la

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

réaction R4 qui forme OXO et lui permet de réagir avec **NO pour former NO<sub>2</sub>** (R4), réaction qui devient d'autant plus rapide que la masse molaire de l'halogène est grande (I > Br > Cl).



En ce qui concerne les HO<sub>x</sub>, en présence d'halogènes réactifs, l'équilibre HO<sub>x</sub> est déplacé vers OH suivant :



Cette séquence de réaction conduit à la destruction nette de XO. L'iode est particulièrement efficace dans ces cycles car la réaction IO + HO<sub>2</sub> et la photolyse HOI sont plus rapides que pour le brome et surtout le chlore. En réagissant avec HO<sub>2</sub>, IO entraîne donc une conversion nette de **HO<sub>2</sub> en OH** (R9), compensant ainsi les pertes d'OH dues à la diminution globale des concentrations d'O<sub>3</sub> de 12% (Sherwen et al., 2016 a,b). Cependant, une fois que l'iode est couplé au brome et au chlore, l'effet tampon de OH via la photolyse d'HOX (HOCl, HOI, HOBr) ne peut pas s'opposer à la forte réduction de l'ozone, source primaire d'OH.

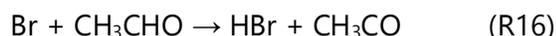
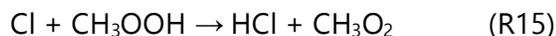
- **Oxydation des composés organiques**

La réactivité des atomes de chlore vis-à-vis de la plupart des hydrocarbures (RH) est similaire à celle du radical OH. Le chlore peut donc oxyder efficacement les hydrocarbures :



La réaction R13 est particulièrement importante pour RH = CH<sub>4</sub>. Hossaini et al. (2016) ont estimé que le Cl pourrait représenter 2% de la consommation du méthane à l'échelle mondiale, un chiffre qui peut aller jusqu'à 25% dans les zones polluées d'après Hossaini et al. (2016), tandis que Lawler et al. (2011) suggèrent un maximum de 15%.

Les atomes de Cl et de Br peuvent également réagir avec une variété de composés organiques volatils oxygénés (OVOC) contenant des groupes fonctionnels oxygène :



## II.2.d.2. Formalisme de la cinétique des réactions gazeuses

- **Les réactions bimoléculaires**



Sa vitesse de réaction chimique s'écrit :

$$v = -\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{dC_{\text{BrO}}}{dt} = \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = k C_{\text{Br}} C_{\text{O}_3} \quad (2)$$

Avec  $k$  représentant la constante cinétique et dépendant de  $T$  pour la grande majorité des réactions. Cette dépendance est représentée par la relation d'Arrhenius :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

Où  $A$  est le facteur pré-exponentiel qui partage avec  $k$  la même dimension ( $\text{s}^{-1}$  pour les réactions d'ordre 1,  $\text{molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les réactions d'ordre 2),  $E_a$  représente l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$ ) et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Dans le modèle INCA, il est nécessaire de définir pour chaque réaction chimique de ce type les paramètres  $A$  et  $E_a$  nécessaires au calcul de la constante cinétique. Ces paramètres chimiques sont mesurés dans des chambres de simulation atmosphériques. Les jeux de paramètres à utiliser font l'objet de recommandations basées sur l'analyse des différentes expériences en laboratoire par le JPL (J. B. Burkholder, JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2015) et l'IUPAC (Atkinson et al., 2007, 2008). La liste complète des réactions bimoléculaires gazeuses est fournie en annexe (confère tableau A.II.1.).

- **Les réactions impliquant des tiers corps**

Ces réactions nécessitent une paramétrisation particulière de la constante cinétique  $k$ . Il existe deux sous catégories de réactions à tiers corps qui jouent un rôle dans la chimie des halogènes :

La première est une réaction d'association de deux fragments radicalaires du type :



## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

Ce type de réactions conduit généralement à la formation d'espèces stables et est fortement exothermique car le tiers corps M stabilise le produit de la réaction en dissipant par collision l'excès d'énergie libérée par la transformation.

La deuxième est une réaction unimoléculaire de dissociation du type :



Cette réaction se déroule selon le mécanisme inverse de la réaction d'association (1).

Ces réactions ne dépendent pas uniquement de la température, mais aussi de la concentration en tiers corps ( $C_M$ ). Compte-tenu de l'augmentation de la densité atmosphérique avec la pression, nous employons une paramétrisation qui suit l'expression de Troe (3). Pour les réactions et plus particulièrement la réaction (1), les paramètres cinétiques qu'il faut renseigner dans INCA (tableau II.3.) doivent être utilisés avec une expression de la forme :

$$k = \frac{k_0 C_M}{(1 + \frac{k_0 C_M}{k_\infty})} \times F_c^{\left(\frac{1}{[1 + \log(\frac{k_0 C_M}{k_\infty})]^2}\right)} \quad (3)$$

$$k_0 = A_0 \left(\frac{T}{300}\right)^{-x} \text{ molécules}^{-2} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad (4) \text{ pour des conditions de basse pression}$$

$$k_{\infty(T)} = k_\infty \left(\frac{T}{300}\right)^{-m} \text{ molécules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5) \text{ pour des conditions de haute pression}$$

Où  $F_c$  représente le paramètre d'élargissement de la fonction de la réaction considérée telle que décrite par Atkinson et al. (2007).

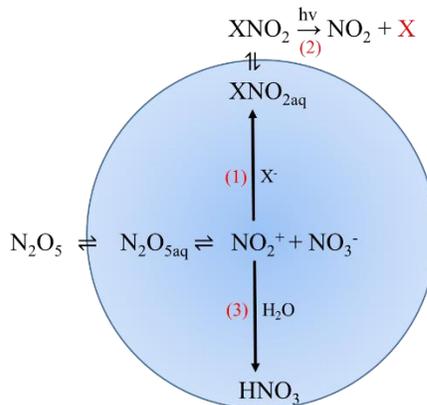
Tableau II.3. : Réactions à tiers corps ajoutées au schéma chimique dans LMDz-INCA.

Numéro de la réaction	Réactions à trois corps	$A_0$ (molécules <sup>2</sup> cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$x$	$k_{\infty}$	$m$	$F_c$	Référence
T1	$\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClOO}$	$2.20 \times 10^{-33}$	0	$1.80 \times 10^{-10}$	3.1	0.6	Sander et al. (2011)
T2	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$1.60 \times 10^{-21}$	2	$3.0 \times 10^{-12}$	4.5	0.6	Sander et al. (2011)
T3	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClNO}_3$	$1.80 \times 10^{-31}$	3.4	$1.50 \times 10^{-11}$	1.9	0.6	Sander et al. (2011)
T4	$\text{ClOO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$3.30 \times 10^{-9}$	0	$2.73 \times 10^{14}$	3.1	0.6	Sander et al. (2011)
T5	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$9.30 \times 10^{-6}$	2	$1.74 \times 10^{15}$	4.5	0.6	Sander et al. (2011)
T6	$\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{M} \rightarrow \text{ALKANO}_2$	$4.0 \times 10^{-28}$	0	$2.80 \times 10^{-10}$	-	0.6	Atkinson et al. (2006)
T7	$\text{Br} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrNO}_2$	$4.20 \times 10^{-31}$	2.4	$2.70 \times 10^{-11}$	-	0.6	Sander et al. (2011)
T8	$\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrNO}_3$	$5.20 \times 10^{-31}$	3.2	$6.90 \times 10^{-12}$	-	0.6	Sander et al. (2011)
T9	$\text{I} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{INO}$	$1.80 \times 10^{-32}$	1	$1.70 \times 10^{-11}$	-	0.6	Atkinson et al.(2007)
T10	$\text{I} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{INO}_2$	$3.0 \times 10^{-31}$	1	$6.60 \times 10^{-11}$	-	0.63	Atkinson et al.(2007)
T11	$\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{INO}_3$	$7.70 \times 10^{-31}$	5	$1.60 \times 10^{-11}$	-	0.4	Atkinson et al.(2007)

### II.2.e. Chimie hétérogène

La chimie hétérogène est d'une grande importance pour la chimie des halogènes réactifs, puisqu'un grand nombre de réactions à la surface des particules en suspension dans l'air peuvent se produire, entraînant (i) la libération d'halogènes de la phase condensée à la phase gazeuse et (ii) la conversion de composés faiblement réactifs en espèces très réactives. Un des exemples frappants de l'efficacité de la chimie hétérogène est la mobilisation du brome de la phase condensée à la phase gazeuse.

#### (i) Libération d'halogènes de la phase condensée à la phase gazeuse : déchlorination / débromination des sels marins



## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

Figure II.3. : Représentation schématique de la réaction hétérogène de  $N_2O_5$  avec des particules d'aérosol. Schéma inspiré de Bertram et Thornton., 2009.

Comme schématisé dans la figure II.3.,  $N_2O_5$  se décompose en un intermédiaire positivement ionisé,  $NO_2^+$  qui subit une attaque nucléophile par des ions halogénures pour former l'halogénure de nityle  $XNO_2$ . Cette voie est en compétition avec l'hydrolyse (3) qui forme  $HNO_3$ . La formation de  $XNO_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) selon la réaction (1) est appelée activation d'halogène car la photodissociation qui suit (réaction 2) est efficace et conduit à l'halogène atomique réactif  $X$ . Dans le cas du chlore, cette réaction hétérogène du  $N_2O_5$  avec des particules aqueuses contenant des chlorures a été mise en avant par Finalyson-Pitts et al. (1989) et Behnke et al. (1993). Plusieurs mesures de laboratoire suggèrent que l'attaque chlorure de l'intermédiaire  $NO_2^+$  est ~500 plus efficace que celle de l'eau (Thornton and Abbatt, 2005 ; Bertram and Thornton, 2009).

Ce type de réaction est représenté de façon simplifiée dans LMDz-INCA pour simuler la source primaire de  $ClNO_2$  dans LMDz-INCA. Pour plus de détails, voir III.1.b.

### (ii) Recyclage de composés moins réactifs tels que HCl et HBr en espèces plus réactives comme $Br_2$ et $BrCl$ et mobilisation du brome en phase gazeuse

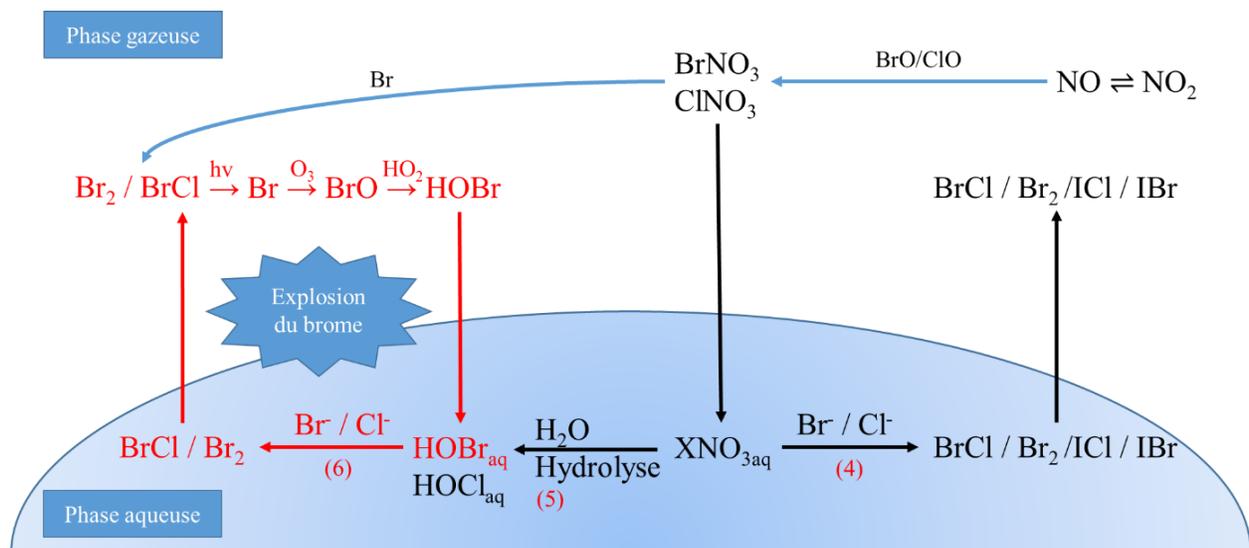
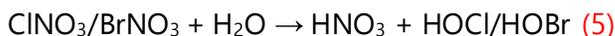
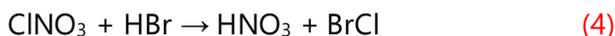
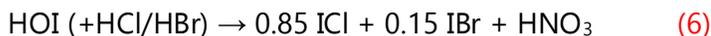


Figure II.4. : Réactions hétérogènes du brome, chlore et iode dans LMDz-INCA. Le cycle en rouge représente la mobilisation du brome de la phase condensée en phase gazeuse. Les flèches en noir représentent les voies d'évolution des espèces en phase aqueuse. Les flèches en bleu représentent les réactions gazeuses.

- Deiber et al. (2004) ont montré, comme schématisé dans la figure II.4., que  $\text{ClNO}_3$  peut réagir rapidement en solution aqueuse avec des halogénures pour former des dihalogènes (4) au lieu de subir une hydrolyse (5). Les réactions (4) et (5) impliquant  $\text{BrNO}_3$  et  $\text{ClNO}_3$  forment du  $\text{HNO}_3$  qui est perdu par dépôt, ce qui diminue la charge troposphérique globale en  $\text{NO}_x$  (Sherwen et al., 2016b). L'hydrolyse d' $\text{INO}_3$ , jusqu'à récemment considérée négligeable, n'est pas prise en compte dans le modèle, mais pourrait être intéressante pour des applications en zone côtière polluée (Hoffmann et al., 2019).

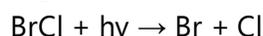
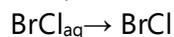
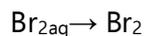
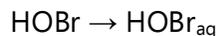


- $\text{INO}_3$ ,  $\text{INO}_2$  et  $\text{HOI}$  sont impliqués dans des réactions sur sels marins en présence de chlorure et bromure. Leur absorption produit  $\text{IBr}$  en premier lieu. Une fois le bromure particulaire dans les sels marins épuisé, l'absorption de  $\text{INO}_3$ ,  $\text{INO}_2$  et  $\text{HOI}$  forme du  $\text{ICl}$  qui devient le produit principal (Allanic and Rossi, 1999 ; McFiggans et al., 2000). Ces réactions sont écrites sous la forme :



### Rôle de la chimie hétérogène dans « l'explosion du brome »

$\text{HCl}$  et  $\text{HBr}$  sont des espèces réservoirs qui peuvent être oxydées par  $\text{HOBr}$  (et  $\text{ClNO}_3$  ou  $\text{O}_3$ ) en phase aqueuse ce qui entraîne une séquence de réactions pouvant libérer beaucoup d'halogènes de la phase condensée jusqu'à ce que l'aérosol soit éliminé par dépôt. **C'est ici qu'intervient le processus autocatalytique appelé « explosion du Brome » et qui forme 2 radicaux de Br dans un cycle initié par un seul.**



## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

Étant peu soluble dans l'eau, les produits,  $\text{BrCl}$  et  $\text{Br}_2$ , passent de la phase liquide à la gazeuse où ils subissent rapidement une photolyse (Vogt, Crutzen and Sander, 1996). Ce recyclage du brome sur les aérosols est essentiel pour maintenir des niveaux élevés de  $\text{Br}_y$  dans la troposphère (Von Glasow et al., 2004 ; Yang et al., 2010 ; Parrella et al., 2012 ; Schmidt et al., 2016).

Comme on peut voir dans la figure II.4. ci-dessus, le recyclage chimique de  $\text{HOBr}$  est important car il contrôle l'abondance de  $\text{BrO}$ . Il est estimé dans la littérature (Badia et al., 2019) qu'en moyenne la réaction hétérogène  $\text{HOBr} + \text{HBr}_{\text{aq}}$  constitue 4% des puits d' $\text{HOBr}$ . Ce faible pourcentage est essentiel pour le recyclage du brome, et de même pour  $\text{HOBr} + \text{HCl}_{\text{aq}}$  qui participe à 15% au recyclage d' $\text{HOBr}$ .

### Rôle de ces réactions dans la consommation d' $\text{O}_x$

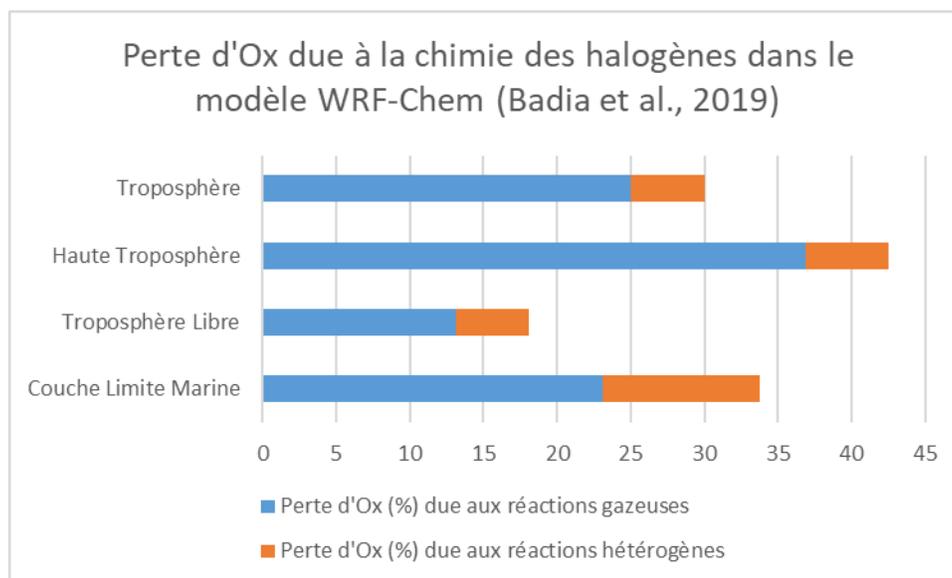


Figure II.5. : Perte d'oxygène impair  $\text{O}_x$  due à la chimie des halogènes dans le modèle WRF-Chem (Badia et al., 2019). **Les pertes d' $\text{O}_x$  dues aux réactions gazeuses des halogènes dominent dans la troposphère. Les pertes d' $\text{O}_x$  dues aux réactions hétérogènes sont minoritaires mais restent importantes, surtout dans la couche limite marine.**

Comme nous pouvons le voir dans la figure II.5., la consommation d' $\text{O}_x$  due aux réactions hétérogènes des halogènes (principalement le brome) est de **5%** dans la troposphère. Dans la couche limite marine, ces réactions comptent pour **10.7 %** des pertes (Badia et al., 2019). Il est donc important de bien simuler la chimie hétérogène pour la perte en  $\text{O}_x$ , particulièrement dans la couche de surface. Dans cette première phase d'intégration de la chimie des composés

halogénés dans INCA, nous avons fait le choix d'intégrer la chimie hétérogène sur sea salts et sulfates **qui ont lieu dans toute la troposphère mais principalement dans les basses couches**. Nous avons aussi fait le choix d'ignorer les réactions de composés halogénés sur les gouttelettes liquides et les cristaux de glaces dans les nuages en raison des grandes incertitudes sur les champs des nuages (ex. concentration des gouttelettes, phase, forme, granulométrie) et de la complexité de leur intégration dans le modèle. **Ces réactions ont lieu dans toute la troposphère mais principalement en altitude**.

Voyons a priori les conséquences de l'absence de ces réactions dans INCA selon la littérature :

- La réaction hétérogène  $\text{HOBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$  transforme le réservoir HBr en espèces bromées actives. Étant donné que les flux à travers cette réaction sur gouttelettes d'eau ou cristaux de glace représenteraient en moyenne 50% des flux d'oxydation de HBr par HOBr, le recyclage du brome et la production de BrO va diminuer en altitude (+4 km) dans INCA – altitude à partir de laquelle ces réactions manquantes de recyclage des halogènes seraient importantes (Parrella et al., 2012 ; Schmidt et al., 2016). Cependant, la perte d' $\text{O}_x$  par réactions hétérogènes se situerait entre **0 et 5 %** dans la troposphère et en altitude ce qui est acceptable.
- La perte d' $\text{O}_x$  dans les basses couches de la troposphère où les réactions sur sea salts dominant permettrait d'assurer le recyclage du brome et reproduire les pertes calculées par Badia et al. (2019).

Quantitativement, ces choix représentent donc un bon compromis entre les développements lourds que nous voulons éviter et l'impact sur la capacité oxydante que nous voulons simuler.

### II.2.e.1. Réactions hétérogènes

Libérer les halogènes de la phase aérosol à la phase gazeuse peut être obtenu par des réactions où les espèces en phase gazeuse s'ab/adsorbent sur l'aérosol généralement riche en chlorure et en bromure et réagissent chimiquement pour libérer des espèces de chlore et brome inorganique en phase gazeuse. Il est important de signaler qu'à l'inverse de la chimie hétérogène du chlore et brome troposphérique qui sont rendus plus actifs dans la troposphère par le biais

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

des processus présentés ci-dessus, la majorité du flux à travers des réactions hétérogènes de l'iode forme des aérosols iodés ( $I_{aer}$ ) qui sont essentiellement éliminés par dépôt. L'ensemble des réactions hétérogènes impliquant des halogènes dans INCA sont présentés dans le tableau II.4. suivant :

Tableau II.4. : Réactions hétérogènes sur sels marins et aérosols sulfatés avec leur coefficient de capture ( $\gamma$ ).

Réaction	Coefficient de capture ( $\gamma$ ) sur sels marins	Coefficient de capture ( $\gamma$ ) sur sulfates
$HOBr + HBr \rightarrow Br_2 + H_2O$	0.2	0.2
$HOBr + HCl \rightarrow BrCl + H_2O$	0.2	0.2
$ClNO_3 + HBr \rightarrow BrCl + HNO_3$	0.2	0.2
$ClNO_3 \rightarrow HOCl + HNO_3$	0.001 <sup>a</sup>	0.001 <sup>a</sup>
	0.01 <sup>b</sup>	0.01 <sup>b</sup>
$BrNO_3 \rightarrow HOBr + HNO_3$	0.03 <sup>a</sup>	0.03 <sup>a</sup>
	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>
$I_2O_x \rightarrow 2 I_{aer}$	0.02	$2.10^{-2}$
$HI \rightarrow I_{aer}$	0.1	
$HOI \rightarrow 0.85 ICl + 0.15 IBr + HNO_3$	0.01	
$INO_3 \rightarrow 0.85 ICl + 0.15 IBr + HNO_3$	0.01	
$INO_2 \rightarrow 0.85 ICl + 0.15 IBr + HNO_3$	0.02	
$N_2O_5 \rightarrow 1.5 HNO_3 + 0.5 ClNO_2$	$3.10^{-2}$	

<sup>a</sup> Coefficient de capture pour des températures modérées.

<sup>b</sup> Coefficient de capture pour de basses températures.

Un schéma incluant des réactions hétérogènes sur des aérosols de sels marins et aérosols sulfatés permet d'améliorer le partage du brome réactif dans la troposphère dans les modèles (R. Hossaini et al., 2016). On estime que les composants particulaires les plus présents dans l'atmosphère globale sont, par ordre décroissant d'abondance de masse, les sels de mer (2.5 – 14.3 Tg) et les sulfates naturels et anthropiques (0.5 – 1.1 Tg) (GIEC, 2014 ; Smith, 1999).

Les sels marins constituent l'espèce dominante en masse dans les aérosols au-dessus des océans puisqu'ils sont produits par les bulles d'air qui se forment au contact de l'eau avec du vent (Jaeglé et al., 2011). Ce processus libère de grandes quantités de matières dans l'atmosphère. Les grosses gouttelettes ont une très courte durée de vie dans l'atmosphère, car elles retournent rapidement dans l'océan. Cependant, des gouttelettes plus petites peuvent avoir une durée de vie suffisante (> ~minutes) pour pouvoir être transportées à travers la couche limite et ainsi impacter l'atmosphère - notamment en agissant comme noyaux de condensation initiant la

formation des nuages. Les aérosols marins sont un mélange de composants inorganiques et organiques (O'Dowd et al., 2004). Le chlore représente 55% de la masse totale et le brome 0.19% (Graedel and Keene, 1995 ; Seinfeld & Spyros, 2006).

Le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) est produit dans l'atmosphère par l'oxydation des gaz de soufre émis par les sources anthropiques, la biosphère marine et les volcans. Les émissions anthropiques et volcaniques sont principalement sous forme de  $\text{SO}_2$ . Les émissions biogéniques consistent principalement en sulfure de diméthyle  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , également appelé DMS. Les aérosols sulfatés sont plus présents que les sels marins en altitude. L'absorption des composés halogénés sur un aérosol de sulfate peut être un moyen de transporter ces espèces sur de longues distances (Thornton et al., 2010).

Notons que puisque nous utilisons INCA dans sa version NMHC (sels de mer absents), on se sert des climatologies issues de simulations INCA NMHC-AER (sels de mer calculés par le modèle) pour simuler les réactions hétérogènes sur sels de mer et sulfates dont la distribution est en taille.

### II.2.e.2. Formalisme de la cinétique des réactions hétérogènes

Le traitement de la chimie hétérogène suit une méthode simplifiée qui considère que les processus de transfert de masse entre phase gazeuse et particulaire peuvent être réduits à une perte chimique du premier ordre (Équation 1). Une réaction hétérogène bimoléculaire hétérogène est traitée comme une réaction du premier ordre en considérant que l'étape élémentaire limitante de la réaction est le transfert de l'espèce qui n'est pas en excès et donc la constante de vitesse du premier ordre est calculée par rapport à cette espèce. Dans le modèle, la réaction est néanmoins intégrée numériquement comme une bimoléculaire avec la constante de vitesse de réaction du second ordre calculée en divisant la constante de vitesse du premier ordre par la concentration de l'espèce en excès, ce qui revient à ne plus avoir de dépendance sur l'espèce en excès durant le calcul du flux de la réaction.

Le taux de perte d'une molécule X dû à une réaction sur aérosol est calculé d'après Jacob (2000)

:

$$\frac{dn_X}{dt} = -k_T \cdot A \cdot C \quad (1)$$

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

Où  $A$  = concentration surfacique de l'aérosol ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$C$  = Concentration de l'espèce  $i$  ( $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

Afin de suivre l'évolution de la consommation des espèces gazeuses traces par les réactions hétérogènes, un coefficient de capture ( $\gamma$ ) représentant la probabilité qu'une molécule entre en collision avec une particule subisse une réaction irréversible est défini. Ce coefficient de capture ( $\gamma$ ) est souvent considéré constant dans les modèles –  $\gamma$  compris dans mes développements (voir tableau II.3.) -, mais en réalité, d'après les mesures expérimentales, il varie avec le temps et avec l'évolution de la composition chimique de la phase condensée et de l'air environnant (Davidovits et al., 2006 ; Ammann et al., 2013). De plus, pour une même réaction sur sels marins et aérosols sulfatés, des coefficients de captures différentes sont utilisés, notamment en raison de la différence de pH entre ces deux types de phases aqueuses.

Le coefficient de capture ( $\gamma$ ) rentre dans le calcul du coefficient de transfert de masse gaz-particule  $k_T$ . Ce dernier est de la forme :

$$k_T = \left[ \frac{a}{D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right]^{-1} \quad (2)$$

Où  $\gamma$  = coefficient d'absorption spécifique à une réaction

$v$  = vitesse thermique moyenne ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$D_g$  = coefficient de diffusion de la molécule ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$a$  = rayon de la particule (cm)

Pour simuler les réactions hétérogènes dans INCA, des champs d'aérosols sulfatés et de sels marins moyennés mensuellement sont utilisés. Les vitesses de réaction sur sel marins ainsi que sur sulfates sont calculées à l'aide des coefficients de capture ( $\gamma$ ) également utilisés par Fernandez et al. (2014), Schmidt et al., (2016) et Sherwen et al. (2016 a, b) et listées dans le tableau II.3.

### II.2.f. Dépôts sec et humide

Les pertes par dépôt sont les voies ultimes par lesquelles les gaz et les particules traces sont éliminés de l'atmosphère. Les composés halogénés stables sont concernés par ces pertes, qui sont de deux types, dépôts secs et dépôts humides. Les facteurs qui régissent le dépôt sec d'une espèce gazeuse ou d'une particule sont le niveau de turbulence atmosphérique, les propriétés chimiques

de l'espèce déposante et la nature de la surface elle-même. Le niveau de turbulence dans l'atmosphère, en particulier dans la couche la plus proche du sol, détermine la vitesse à laquelle les espèces parviennent à la surface. Ces facteurs sont calculés dans le modèle LMDz-INCA.

### II.2.f.1. Représentation du dépôt sec

INCA traite le processus de dépôt sec en faisant une analogie à la physique d'une résistance électrique, dans laquelle on suppose que le transport de matériau à la surface est régi par trois résistances en série (figure II.6.) :

- la résistance aérodynamique  $r_a$ , et qui représente les processus micro-météorologiques dans la couche de surface. Cette résistance est indépendante de l'espèce considérée.
- la résistance de couche quasi-laminaire  $r_b$  au transport dans la fine couche en contact avec la surface. Cette résistance varie avec la diffusivité de l'espèce considérée.
- la résistance de surface ou de la canopée  $r_c$  ( $\text{s.cm}^{-1}$ ) et qui dépend à la fois des caractéristiques du composé et de la surface considérée.

La résistance totale,  $r_t$ , est la somme des trois résistances individuelles et est, par définition, l'inverse de la vitesse de dépôt.

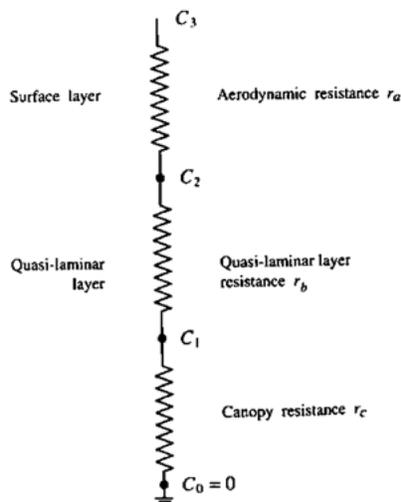


Figure II.6. : Modèle de résistance pour un dépôt sec. Extrait de Zellner et al. (2000)

## II.2. Représentation de la chimie des composés halogénés dans INCA

La vitesse de dépôt sec ( $v_d$ ) est calculée de manière interactive à chaque pas de temps suivant l'approche de la résistance en série (Wesely, 1989) :

$$v_d = \frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_c} \quad (1)$$

où  $r_a$ ,  $r_b$  et  $r_c$  sont calculées sur la base de Walcek et al. (1986) pour toutes les espèces incluses dans INCA en fonction de leur constante respective d'Henry, leur facteur de réactivité pour l'oxydation des substances biologiques et des variables météorologiques (notamment la température, l'humidité spécifique, la vitesse du vent, les précipitations, la couverture neigeuse et le rayonnement solaire à la surface). Les résistances de surface sont calculées à l'aide de la classification cartographique de végétation de Defries and Townshend (1994), interpolée à la grille du modèle comme proposé par Wesely (1989). Les résistances inférieures et supérieures de la canopée ( $y$  compris les résistances aux stomates etc.) ainsi que les résistances au sol sont toutes paramétrisées selon Wesely (1989).

### II.2.f.2. Représentation du dépôt humide

Le dépôt humide fait référence aux processus naturels par lesquels les hydrométéores atmosphériques (nuages, brouillard, pluie, neige) récupèrent des espèces et aérosols et les acheminent ensuite à la surface de la Terre par leur précipitation. Les composés peuvent subir des transformations chimiques au cours de ce lessivage.

Le modèle de circulation générale LMDz fait la distinction entre deux modes de dépôt humide : précipitation stratiforme et précipitation convective. Ces deux modes sont paramétrés comme étant des processus de perte de premier ordre comme proposé par Giorgi and Chameides, (1985) :

$$\frac{dC_g}{dt} = -\beta C_g$$

où  $C_g$  est la concentration en phase gazeuse de l'espèce considérée et  $\beta$  est le coefficient de lessivage ( $s^{-1}$ ). Le lessivage associé aux précipitations stratiformes à grande échelle est calculé en quantifiant la quantité de gaz enlevée par la goutte tombant à travers les couches du modèle situées en dessous du niveau du nuage (Seinfeld & Pandis, 2006). Le lessivage par précipitation

convective dépend du flux de masse convectif ascendant et se base sur des calculs détaillés dans Balkanski et al. (1993).

Les constantes de Henry nécessaires au calcul explicite des vitesses de dépôt des composés halogénés ont été fournies au modèle, comme mentionné dans le tableau II.5 suivant :

Tableau II.5. : Constante de Henry et enthalpie molaire de formation des espèces chlorées, iodées et bromées. Source Sherwen et al., 2016 a et Hossaini et al., 2016.

<i>Espèce</i>	<i>Constante d'Henry (H) pour t=298 K en M/atm</i>	<i>Référence</i>	<i>d(lnH) / d(1/T) en K</i>	<i>Référence</i>
<i>HOBr</i>	1.9.10 <sup>3</sup>	Frenzel et al., (1998)	6.0.10 <sup>3</sup>	McGrath and Rowland (1994)
<i>HBr</i>	7.1.10 <sup>13</sup>	Frenzel et al., (1998)	1.02.10 <sup>4</sup>	Schweitzer et al. (2000)
<i>BrNO<sub>2</sub></i>	0.3	Frenzel et al., (1998)	-	-
<i>BrNO<sub>3</sub></i>	10 <sup>20</sup>	Sander (2015)	-	-
<i>Br<sub>2</sub></i>	0.76	Dean (1992)	3.72.10 <sup>3</sup>	Dean (1992)
<i>HOCl</i>	6.5.10 <sup>3</sup>	Sander (2015)	5.9.10 <sup>3</sup>	Sander (2015)
<i>HCl</i>	7.1.10 <sup>15</sup>	Sander (2015)	5.9.10 <sup>3</sup>	Sander (2015)
<i>ClNO<sub>3</sub></i>	2.69.10 <sup>15</sup>	Sander (2015)	-	-
<i>BrCl</i>	0.97	Sander (2015)	-	-
<i>ICl</i>	1.11.10 <sup>2</sup>	Sander (2015)	2.11.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>IBr</i>	2.43.10	Sander (2015)	4.92.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>HOI</i>	1.53.10 <sup>3</sup>	Sander (2015)	8.37.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>HI</i>	7.43.10 <sup>13</sup>	Sander (2015)	3.19.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>INO<sub>3</sub></i>	2.69.10 <sup>15</sup>	Vogt et al. (1999)	3.98.10 <sup>4</sup>	Kaltsoyannis and Plane (2008)
<i>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	2.69.10 <sup>15</sup>	Analogie avec INO3	1.89.10 <sup>4</sup>	Kaltsoyannis and Plane (2008)
<i>I<sub>2</sub></i>	2.63	Sander (2015)	7.51.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>INO<sub>2</sub></i>	0.3	Analogie avec BrNO3	7.24.10 <sup>3</sup>	Sander et al. (2006)
<i>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2.69.10 <sup>15</sup>	Analogie avec INO3	7.7.10 <sup>3</sup>	Kaltsoyannis and Plane (2008)
<i>I<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	2.69.10 <sup>15</sup>	Analogie avec INO3	1.34.10 <sup>4</sup>	Kaltsoyannis and Plane (2008)
<i>Cl<sub>2</sub></i>	0.086	-	2.10 <sup>3</sup>	Kavanaugh and Trussell (1980)
<i>ClNO<sub>2</sub></i>	0.024	Sander (2015)	-	Behnke et al. (1997)

## II.3. Conclusion

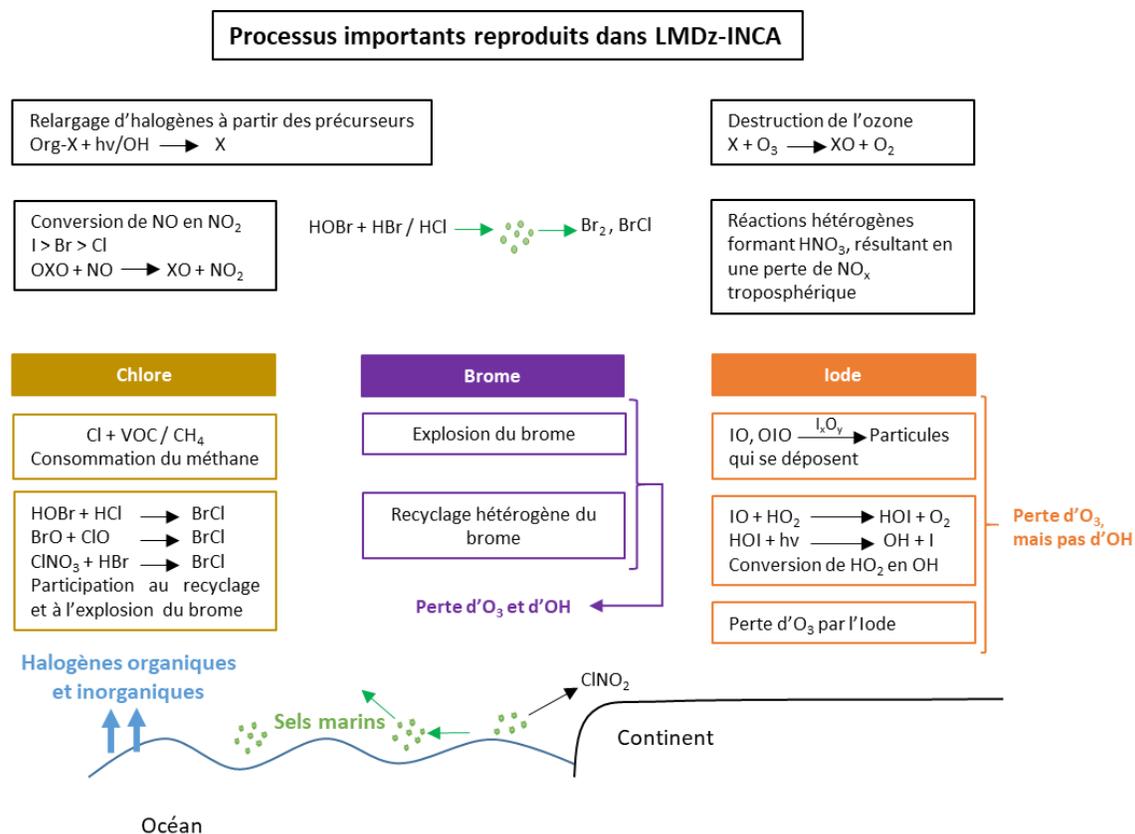


Figure II.7. : Représentation schématique simplifiée des processus chimiques (Cl, Br, I) les plus importants dans la troposphère.

Nous venons de voir que pour simuler la chimie troposphérique des espèces halogénées, 42 espèces et 160 réactions ont été ajoutées au schéma chimique INCA. Nous avons expliqué dans ce chapitre les choix concernant les espèces primaires, les réactions de photodissociation, les réactions bimoléculaires et tiers corps en phase gazeuse, les réactions hétérogènes, ainsi que le dépôt sec et humide des espèces concernées. Ces développements ont pour but de permettre au modèle de simuler les processus chimiques les plus importants liés aux halogènes troposphériques (représentés dans la figure II.7.). Afin de s'assurer que l'inclusion de cette chimie est correcte, nous procédons dans le chapitre suivant à la mise en œuvre d'une simulation de référence et à son évaluation.

# Chapitre III. Évaluation du modèle de chimie des composés halogénés

Nous avons vu au chapitre II les développements que j'ai ajoutés au modèle global de chimie-climat LMDz-INCA afin de simuler la chimie troposphérique des espèces halogénées. Au total, 42 espèces et 160 réactions ont été intégrées au mécanisme chimique. Les espèces nouvellement introduites dans le schéma sont :

- pour le chlore : BrCl, Cl<sub>2</sub>, Cl, ClO, HCl, HOCl, ClNO<sub>2</sub>, ClNO<sub>3</sub>, ClOO, OCIO, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub>
- pour le brome : BrCl, Br<sub>2</sub>, Br, BrO, HBr, HOBr, BrNO<sub>2</sub>, BrNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> et CHBr<sub>3</sub>
- pour l'iode : ICl, IBr, I<sub>2</sub>, I, IO, HI, HOI, IONO, IONO<sub>2</sub>, IONO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et CHI<sub>3</sub>

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la pertinence des choix faits dans le chapitre 2 pour simuler la chimie des halogénés et leurs impacts sur la chimie troposphérique.

La stratégie d'évaluation a d'abord consisté à réaliser une simulation d'un an de la chimie troposphérique actuelle et puis à (1) vérifier la conservation en masse pour écarter toute erreur lors de la saisie manuelle des données d'entrée dans le schéma chimique, (2) s'assurer que le temps de vie des espèces primaires est en accord avec la littérature, et (3) comparer les bilans et cycles du chlore, du brome et de l'iode aux informations disponibles dans la littérature. Cette évaluation nous permettra de qualifier les forces et faiblesses de la représentation de la chimie des composés halogénés dans le modèle LMDz-INCA.

## **III.1. Simulation de référence de la chimie des halogénés pour la troposphère actuelle**

Pour réaliser la simulation de référence, utilisée pour évaluer la chimie troposphérique des halogènes dans LMDz-INCA, nous avons dû choisir des conditions initiales et aux limites pour cette simulation (notamment les émissions), ainsi que certains paramètres de la simulation, qui sont décrits ci-après.

### III.1.a. Description générale

Dans les simulations effectuées ici, la résolution du modèle est de  $3.75^\circ \times 1.9^\circ$  ce qui correspond à des mailles d'environ  $200 \times 300$  km sur 39 niveaux verticaux. Cette résolution correspond à la résolution standard dans les précédents exercices de modélisation chimie-climat du programme CMIP5. Notons que dans le cadre des simulations CMIP6, la résolution standard est devenue  $2.5^\circ \times 1.25^\circ$  ( $144 \times 142 \times 79$ ). Pour limiter les temps de calcul, ce qui est préférable dans des phases de développements du modèle, nous avons choisi de rester sur cette résolution CMIP5 de  $3.75^\circ \times 1.9^\circ$ . Les champs de vent de LMDz sont nudgés vers les analyses météorologiques du centre européen (ECMWF) de l'année 2010. Le choix a été fait au départ de la thèse d'utiliser la version chimie gazeuse sans aérosol, là encore pour alléger les coûts de calcul. Les réactions hétérogènes se déroulent sur des aérosols dont les distributions sont climatologiques. La simulation analysée couvre 1 an (2010), après une initialisation (Spin-Up) d'un an.

### III.1.b. Sources des espèces primaires des composés halogénés

Nous avons vu dans le chapitre II que les espèces halogénées primaires peuvent être des espèces inorganiques et organiques. Les espèces inorganiques sont des espèces réactives émises par différentes sources, mais aussi produites dans l'atmosphère par des réactions chimiques entre espèces halogènes réactives. Les espèces organiques sont uniquement d'origine primaires et ne peuvent être produites chimiquement dans l'atmosphère où elles vont se dissocier et former des radicaux d'halogènes. Les tableaux III.1, III.2 et III.3 présentent les émissions des composés halogénés dans INCA, dans les autres modèles globaux et dans la littérature. **Ces émissions nous ont été fournies par A. Saiz-Lopez pour les espèces organobromées ( $\text{CHBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ), organoiodées ( $\text{CH}_2\text{IBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) ainsi que l'iode inorganique ( $\text{HOI}$  et  $\text{I}_2$ ) et sont donc proches de celles utilisées par le modèle CAM-Chem.**

## Émission de composés chlorés

Tableau III.1. : Émissions primaires annuelles de chlore ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ ) dans LMDz-INCA, CAM-Chem, GEOS-Chem, TOMCAT et la littérature avec les sources.

Espèces	LMDz-INCA ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ )	CAM-Chem ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ )	GEOS-Chem ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ )		TOMCAT ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ )	Littérature ( $\text{Gg Cl.an}^{-1}$ )	Sources
$\text{CH}_3\text{Cl}$	2166 <sup>e,h</sup>	2300 <sup>a</sup>	2100 <sup>b</sup>	2200 <sup>c</sup>	-	3700 <sup>e,h</sup>	Végétation, Organique marine, Feux de forêts, Activité industrielle
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	628 <sup>e,f</sup>	480 <sup>a</sup>	570 <sup>b</sup>	780 <sup>c</sup>	-	800 <sup>e,f</sup>	Organique marine, Feux de forêts, Activité industrielle
$\text{CHCl}_3$	315 <sup>e,g</sup>	260 <sup>a</sup>	250 <sup>b</sup>	298 <sup>c</sup>	-	300 <sup>e,g</sup>	Organique marine, Activité industrielle
$\text{CH}_2\text{Cl}$	47	66 <sup>a</sup>	46 <sup>b</sup>	46 <sup>c</sup>	-	-	Organique marine
$\text{ClNO}_2$	2217	-	650 <sup>b</sup>	1810 <sup>c</sup>	-	-	Sels marins
$\text{HCl}$	96429	-	-	>52000 <sup>c</sup>	103000 <sup>d</sup>	-	Sels marins, anthropique, feux de forêts
Déchloration chimique (ICl)	2008	-	30 <sup>b</sup>	641 <sup>c</sup>	-	-	Aérosols iodés
Total du chlore	103810	>3100 <sup>a</sup>	3646 <sup>b</sup>	75000 <sup>c</sup>	>103000 <sup>d</sup>	-	-

a. Ordonez et al., 2012 ; Saiz-Lopez et al., 2012 ; Fernandez et al., 2014 ; Saiz Lopez et al., 2014

b. Sherwen et al., 2016b

c. Wang et al., 2019

d. Hossaini et al. 2015

e. (WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report, 2014)

f. Xiao et al., 2007

g. Worton et al., 2006

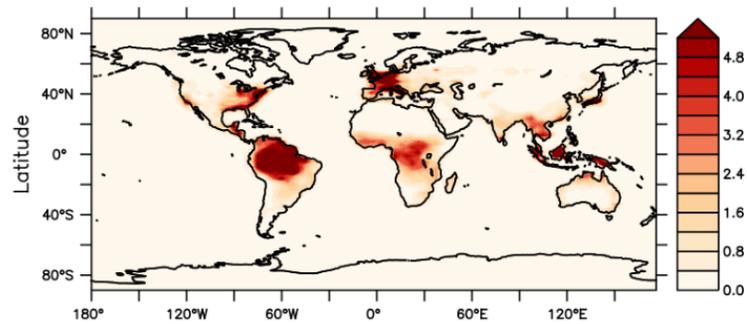
h. Hu et al., 2013

Comme nous l'avons vu au chapitre II, les sources de chlore organique sont diverses, majoritairement provenant de l'activité biologique en surface des océans et des feux de forêts comme l'illustre la Figure III.1. qui montre la répartition spatiale des émissions. Ces organochlorés libèrent du Cl atomique lorsqu'oxydés par OH et Cl.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est la source dominante de chlore organique dans la simulation avec un flux de  $2166 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ .  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est la seconde forme la plus émise avec un flux de  $628 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$  et  $\text{CHCl}_3$  la troisième avec un flux de  $315 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$  (cf. tableau III.1).

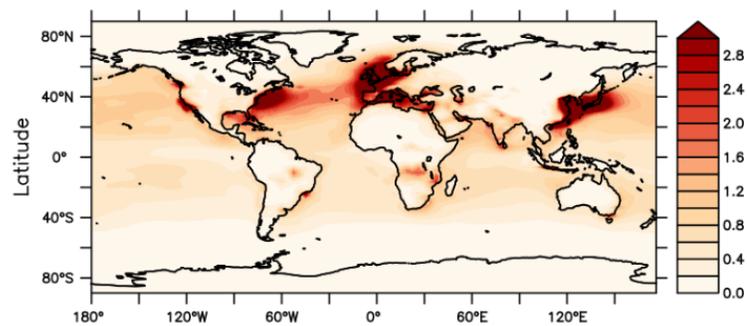
En ce qui concerne le chlore inorganique, HCl - réservoir majoritaire de chlore dans l'atmosphère – il est émis dans le modèle par les sels marins ( $90\,000 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ ) et par les feux de forêts ( $6400 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ ). Ces flux d'émission sont fixés pour correspondre aux quantités émises dans TOMCAT

### III.1. Simulation de référence de la chimie des halogénés pour la troposphère actuelle

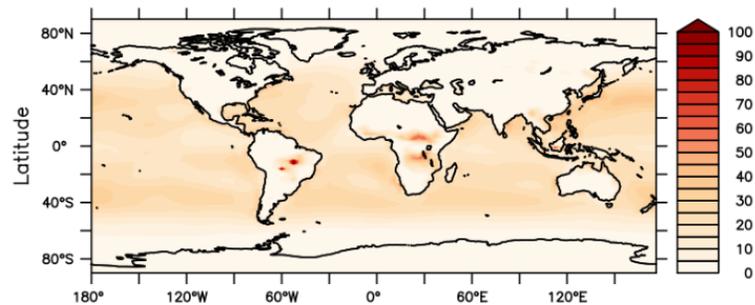
(Hossaini et al., 2015). Cette approche, également suivie par Hossaini et al., 2015, est plus simple à mettre en œuvre que la paramétrisation de la déchlorination du sel qui dépend du pH des gouttelettes dans GEOS-Chem. Les émissions d'HCl provenant des sources industrielles sont négligées comme recommandé par Wang et al. (2019), et ce, pour éviter de surestimer HCl en régions urbaines. ClNO<sub>2</sub> est émis par réaction hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur sel marin et produit 2217 Gg Cl.an<sup>-1</sup>.



Emissions d'organo-chlores en Gg Cl/an



Emissions du Cl par dechlorination des aerosols en Gg Cl/an



Emissions d'HCl Gg Cl/an

Figure III.1. : Émission d'organochlorés, chlore inorganique et HCl en Gg Cl.an<sup>-1</sup> dans LMDz-INCA.

## Émission de composés bromés

Tableau III.2. : Émissions primaires annuelles d'espèces bromées (Gg Br.an<sup>-1</sup>) dans LMDz-INCA, CAM-Chem, GEOS-Chem, TOMCAT et la littérature avec les sources.

Espèces	LMDz-INCA (Gg Br.an <sup>-1</sup> )	CAM-Chem (Gg Br.an <sup>-1</sup> )	GEOS-Chem (Gg Br.an <sup>-1</sup> )		Littérature (Gg Br.an <sup>-1</sup> )	Source	
CH <sub>3</sub> Br	91	-	56 <sup>a</sup>	60 <sup>b</sup>	131 <sup>f</sup>	Organique marine, agriculture	
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	62	67 <sup>c</sup>	57 <sup>a</sup>	90 <sup>b</sup>	62 <sup>g</sup> , 113 <sup>f</sup>	Organique marine	
CHBr <sub>3</sub>	506	506 <sup>c</sup>	407 <sup>a</sup>	410 <sup>b</sup>	400 <sup>d</sup> , 448 <sup>e</sup> , 595 <sup>g</sup>	Organique marine	
CH <sub>2</sub> IBr	32	32 <sup>c</sup>	-	30 <sup>b</sup>	-	Organique marine	
CHBr <sub>2</sub> Cl / CHBrCl <sub>2</sub>	-	15 <sup>c</sup> / 11 <sup>c</sup>	-	-	-	Organique marine	
Dé bromination chimique (IBr)	799	-	-	260 <sup>b</sup>	217 <sup>h</sup>	Aérosols iodés	
Dé bromination physique	-	-	1420 <sup>a</sup>	-	6383 <sup>h</sup>	1000-6000 <sup>i</sup>	Sels marins
Stratosphère	-	-	36 <sup>a</sup>	60 <sup>b</sup>	54 <sup>h</sup>	-	
Total du brome	1490	631 <sup>c</sup>	1940 <sup>a</sup>	910 <sup>b</sup>	7164 <sup>h</sup>		

a. Parrella et al., 2012

b. Sherwen et al., 2016b

c. Ordonez et al., 2012 ; Saiz-Lopez et al., 2012 ; Fernandez et al., 2014 ; Saiz Lopez et al., 2014

d. Scénario A de Warwick et al. (2006a). Également utilisé dans Yang et al. (2005).

e. Scénario B de Warwick et al. (2006a). Également utilisé dans Kerkweg et al. (2008).

f. Les scénarios A et B de Warwick et al. (2006a). Également utilisé dans Yang et al. (2005) et Kerkweg et al. (2008).

g. Estimation descendante de Liang et al. (2010)

h. Lei Zhu et al., 2019

i. Sander et al., 2003

Les campagnes mesurant les organobromés au-dessus de l'océan indiquent de fortes émissions près des côtes et dans les régions de remontées des eaux océaniques profondes, en raison de la croissance de macroalgues près des côtes (Carpenter et al., 1999) et d'une production primaire forte de matière organique dans les régions d'upwelling (Quack et al., 2007). Ordóñez et al. (2012) ont été les premiers à proposer un inventaire d'émission topdown des composés bromés (CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>IBr) au-dessus des environnements marins. Tous les modèles globaux de chimie atmosphérique considérant la chimie du brome utilisent depuis cette paramétrisation des émissions :

- Dans les océans tropicaux (20° N - 20° S), les émissions dépendent de la chlorophylle-a présente en surface des eaux.

### III.1. Simulation de référence de la chimie des halogénés pour la troposphère actuelle

- Dans les zones océaniques extratropicales, des flux océaniques constants sont imposés sur quatre bandes latitudinales différentes (20°-50° et au-dessus de 50° dans les deux hémisphères).

CH<sub>3</sub>Br est émis par les océans (40%) et l'agriculture (60%) (Barker et al., 2016) pour un total de 91 Gg Br.an<sup>-1</sup> (Schmidt et al., 2016).

Une synthèse des émissions annuelles de composés bromés dans les modèles figure dans le tableau III.2.

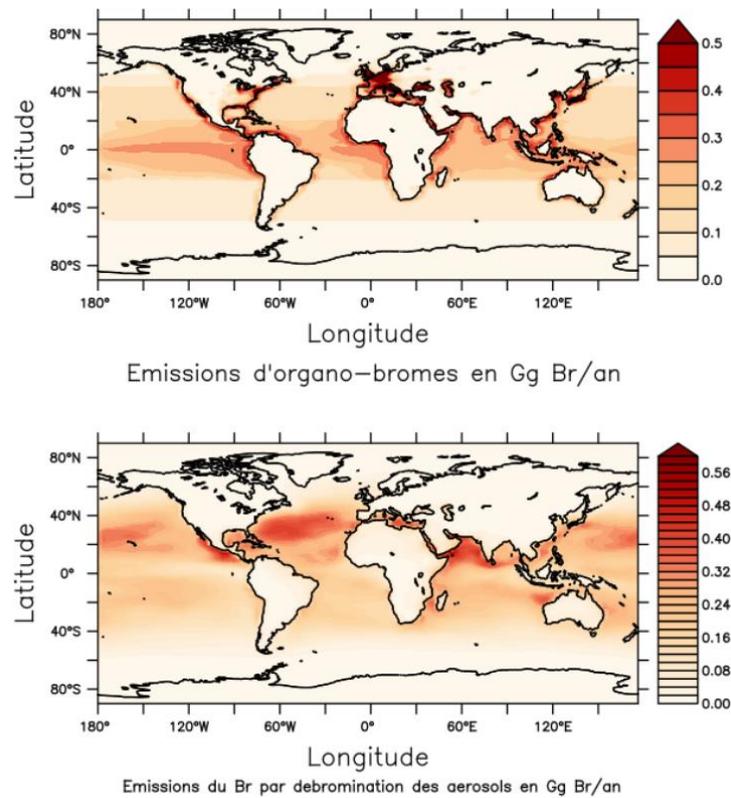


Figure III.2. : Émissions d'organobromés et brome inorganique en Gg Br.an<sup>-1</sup> dans LMDz-INCA.

## Émission de composés iodés

Tableau III.3. : Émissions primaires annuelles d'espèces iodées ( $\text{Gg I.an}^{-1}$ ) dans LMDz-INCA, CAM-Chem, GEOS-Chem, TOMCAT et la littérature avec les sources.

Espèces	LMDz-INCA ( $\text{Gg I.an}^{-1}$ )	CAM-Chem ( $\text{Gg I.an}^{-1}$ )	GEOS-Chem ( $\text{Gg I.an}^{-1}$ )	Littérature ( $\text{Gg I.an}^{-1}$ )	Source
$\text{CH}_2\text{IBr}$	50	87 <sup>b</sup>	31 <sup>a</sup>	87 <sup>d</sup>	Organique marine
$\text{CH}_2\text{ICl}$	168	234 <sup>b</sup>	46 <sup>a</sup>	236 <sup>d</sup>	Organique marine
$\text{I}_2$	59	95 <sup>b</sup>	140 <sup>a</sup>		Inorganique marine
$\text{HOI}$	2448	1805 <sup>b</sup>	1970 <sup>a</sup>		Inorganique marine
$\text{CH}_3\text{I}$	219	303 <sup>b</sup>	260 <sup>a</sup>	304 <sup>d</sup>	Organique marine, feux de forêts, agriculture
$\text{CH}_2\text{I}_2$	108	116 <sup>b</sup>	330 <sup>a</sup>	116 <sup>d</sup>	Organique marine
Total de l'iode	3053	2640 <sup>b</sup>	2777 <sup>a</sup>		

a. Sherwen et al., 2016a

b. Ordóñez et al., 2012 ; Saiz-Lopez et al., 2012 ; Fernandez et al., 2014 ; Saiz Lopez et al., 2014 ; Prados-Roman *et al.*, 2015

c. Bell et al. (2002)

d. Jones *et al.*, 2010

Contrairement au brome et au chlore, qui sont abondants dans les océans et qui sont émis par les processus biologiques marins, l'iode océanique est peu abondant en raison de sa consommation en tant que nutriment par les systèmes biologiques, ainsi que de possibles processus inorganiques (Simpson et al., 2015). Par conséquent, les sources d'iode réactif dans la couche limite marine sont très différentes (en quantité et en répartition) de celles du chlore et du brome comme on peut le voir sur la figure III.3. qui présente les flux d'émission océaniques d'iode. Une grande incertitude demeure quant à ses émissions inorganiques et organiques à la surface des océans, ce qui complexifie sa prise en compte dans les modèles :

- Dans la plupart des modèles, les émissions de composés iodés organiques océaniques ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$  et  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ) se basent sur les équations et les répartitions décrites dans Ordóñez et al. (2012). Le flux global de  $\text{CH}_2\text{IX}$  (avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) dans LMDz-INCA est de  $\sim 327 \text{ Gg I.an}^{-1}$ .

En outre, pour le composé  $\text{CH}_3\text{I}$ , les sources provenant des océans, des rizières, des zones humides et de la combustion de la biomasse donnent un flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  global de  $303 \text{ Gg I.an}^{-1}$ . Les modèles de chimie atmosphérique prenant en compte la chimie de l'iode utilisent l'inventaire d'émission décrit dans Bell et al. (2002) pour reproduire ces émissions.

### III.1. Simulation de référence de la chimie des halogénés pour la troposphère actuelle

- Les composés **iodés inorganiques** se formeraient à partir de l'absorption d'O<sub>3</sub> dans l'océan et de sa réaction ultérieure avec l'iodure océanique (I<sup>-</sup>) à la surface de l'océan (MacDonald et al., 2014), dont l'efficacité est fonction de la température de la surface de la mer et de la vitesse du vent (Prados-Roman et al., 2015).

Ces émissions de HOI vont jouer un rôle considérable dans la formation d'IO<sub>x</sub> une fois dans l'atmosphère et donc dans la consommation d'O<sub>3</sub> dans la troposphère (Sherwen et al., 2016). Il est donc important de bien reproduire la distribution spatiale de ces sources. Les émissions nous sont fournies par Alfonso Saiz-Lopez qui les a tirées de la paramétrisation présente dans CAM-Chem car celle-ci est déjà évaluée et validée. Au final, HOI représente la plus grande source d'iode océanique (77%) avec des émissions océaniques annuelles de 2448 Gg I.an<sup>-1</sup>, les émissions d'I<sub>2</sub> correspondent à 59 Gg I.an<sup>-1</sup> (voir tableau III.3.).

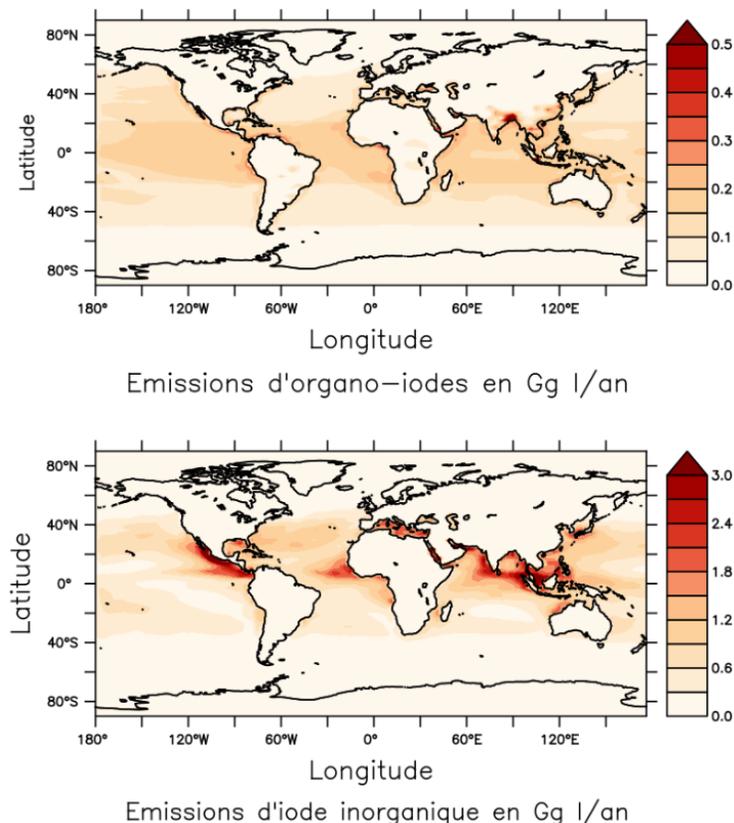


Figure III.3. : Émissions d'organoiodés et d'iode inorganique en Gg I.an<sup>-1</sup> dans LMDz-INCA.

## III.2. Évaluation

### III.2.a. Conservation de la masse et temps de vie

Vérifier que le modèle est conservatif en masse lorsque de nouveaux traceurs impliquant de nombreuses réactions sont introduits dans le schéma chimique permet d'écartier bon nombre d'erreur lors de l'implémentation des réactions dans le schéma chimique.

Pour cela, nous avons vérifié que l'équation de conservation de la masse était vérifiée sur l'année simulée :

$$\frac{dQ}{dt} = S - P$$

Avec S et P étant respectivement la somme des sources (émission, production chimique) et la somme des pertes (dépôt, consommation chimique) sur l'intervalle de temps considéré pour la variation de la masse Q. Notons que lorsque le système est à l'état quasi-stationnaire,  $\frac{dQ}{dt} = 0$ , alors S=P. Cela nous a permis de vérifier que le chlore, le brome et l'iode sont correctement conservés dans INCA.

Le tableau III.4. présente les sources, puits et charges atmosphériques des composés halogénés (Notons qu'ici l'état stationnaire n'est pas atteint et que la différence entre source-puits s'explique par la différence entre l'état initial et l'état final).

	Sources primaires Gg atome.an <sup>-1</sup>	Sources chimiques Gg atome.an <sup>-1</sup>	Dépôt sec Gg atome.an <sup>-1</sup>	Dépôt humide Gg atome.an <sup>-1</sup>	Charge atmosphérique (Gg atome)
<b>Chlore</b>	99585	4225	42622	60770	4983
<b>Brome</b>	690	799	334	1144	246
<b>Iode</b>	3053	0	1361	1683	33

### Temps de vie chimique des composés primaires

Le temps de vie chimique des espèces halogénées primaires organiques est régi par leurs abondances atmosphériques et leurs puits chimiques (OH et photolyse). Comme nos émissions sont assez proches de celles implémentées dans les autres modèles de chimie globale, nous pouvons comparer qualitativement les temps de vie de ces composés à ceux de la littérature afin de vérifier que les puits dans INCA sont correctement représentés.

### III.2. Évaluation

Le temps de vie, ou temps de résidence, représente donc le rapport de la masse M d'une espèce sur les termes de production ou perte P (chimique et physique) :

$$C = \frac{M}{P}$$

Les temps de vie chimiques des espèces halogénées primaires organiques dans INCA sont comparés aux temps de vie calculés dans la littérature dans le tableau III.5.

Tableau III.5. : Temps de vie chimique des composés organohalogénés dans LMDz-INCA et dans la littérature.

<i>Espèces</i>	<i>Temps de vie ( + hv / + OH) dans LMDz-INCA</i>	<i>Temps de vie dans la littérature</i>
<i>CH<sub>3</sub>Br</i>	1.7 years	1.6 <sup>b</sup> / 1.5-1.8 years <sup>c</sup>
<i>CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></i>	137 days	100 <sup>d</sup> /140 <sup>e</sup> days
<i>CHBr<sub>3</sub></i>	25 days	20 <sup>d</sup> / 15-37 days <sup>e</sup>
<i>CH<sub>3</sub>Cl</i>	1.6 years	1.6 years <sup>a</sup>
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	157 days	144 days <sup>a</sup>
<i>CHCl<sub>3</sub></i>	163 days	149 days <sup>a</sup>
<i>CH<sub>2</sub>lBr</i>	0.3 days	-
<i>CH<sub>2</sub>lCl</i>	0.5 days	0.1 day <sup>a</sup>
<i>CH<sub>3</sub>l</i>	5.9 days	Several days <sup>f</sup>
<i>CH<sub>2</sub>l<sub>2</sub></i>	4.3 hours	3.6 hours <sup>g</sup>

a. Carpenter et al., 2014

b. Yvon-Lewis and Butler, 1997

c. Kinnison *et al.*, 2007

d. Kerkweg *et al.*, 2008

e. Liang *et al.*, 2009

f. V. Rattigan et al., 1997

g. C. Mössinger et al., 1998

On constate que, dans l'ensemble, les temps de vie chimique des composés halogénés primaires dans INCA sont plutôt conformes à ceux de la littérature. On peut noter la grande disparité de ces temps de vie qui va de quelques heures à quelques jours pour les composés iodés à plus d'un an pour les méthyls halogénés qui vont donc avoir des répartitions verticales et horizontales plus homogènes dans la troposphère comme nous le verrons plus loin sur les figures A.III.1 et A.III.2.

Ces premiers diagnostics permettent de s'assurer que l'implémentation de la chimie des composés halogénés implémentée dans INCA semble correcte. Nous ne le détaillons pas ici les

nombreux essais et corrections qui ont dû être effectués et qui se sont ajoutés à des problèmes d'instabilité numérique, certainement liés à la raideur du système d'équations. De nombreux mois de travail dans cette thèse ont été nécessaires pour résoudre ces divers problèmes.

### III.2.b. Chimie des espèces halogénées secondaires

#### Stratégie d'évaluation

Toujours dans l'objectif d'évaluer la chimie des halogénés dans INCA mais cette fois un peu plus finement, j'ai évalué **la partition entre réservoirs** de réactivité variables du chlore, du brome et de l'iode. Je vais vous présenter ci-dessous, pour chaque espèce halogénée, les espèces considérées dans chaque réservoir, leur charge massique troposphérique respective et les flux principaux entre ces réservoirs. Ceci a pour but de se faire une idée du recyclage des espèces et, par la même occasion, pouvoir détecter des anomalies.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à **la distribution verticale des espèces halogénées** à l'échelle globale ou au-dessus des régions sources (marine / tropique / sous-tropiques). Ceci nous renseignera également sur le temps de vie des espèces qui se photodissocient ou réagissent en phase particulière dans la haute troposphère. Je comparerai ces sorties aux **résultats d'autres modèles** similaires.

Enfin, bien que celles-ci soient éparées, ce qui les rend difficiles à utiliser seules pour évaluer le modèle global, les **mesures in-situ** d'espèces halogènes seront discutées essentiellement en utilisant les données de campagnes de mesures au-dessus de l'océan Pacifique de l'Est et des sites d'observations océaniques. Je comparerai ici la capacité du modèle à reproduire les mesures de ClO, ClNO<sub>2</sub> et HCl disponibles et aux mesures éparées de BrO et IO.

Les mesures dont nous disposons proviennent de campagnes ponctuelles et localisées. Nous les avons considérés comme plus largement représentatives d'un milieu et d'une saison et les avons donc comparées à des moyennes mensuelles pour des zones similaires du point de vue chimique (i.e. milieu océanique ou côtier pollué). Cette comparaison est donc plus qualitative que des comparaisons s'appuyant sur des sorties de modèles géolocalisées avec les mesures et dont les champs de vents et de température correspondent à la période des mesures.

### III.2. Évaluation

Il existe une variabilité significative des observations entre les lieux, et entre les différents jeux de données et groupes d'observations (Sherwen et al., 2016a). Compte tenu de ces différences de représentativité entre les sorties du modèle et les observations, nous comparerons et nous discuterons au cas par cas les différences de représentativité.

#### Les réservoirs de composés halogénés

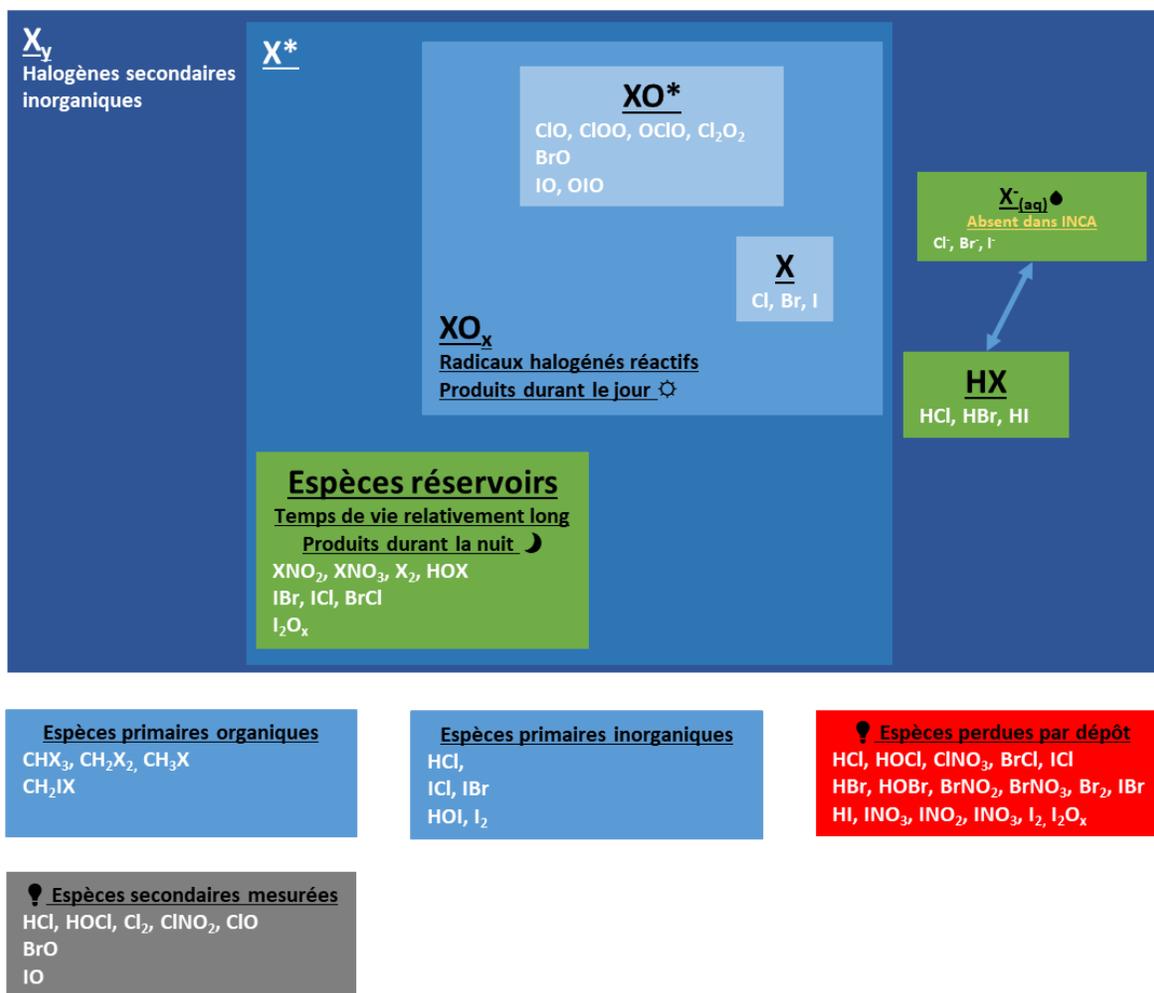


Figure III.4. : Les familles d'espèces halogénées couramment employées dans la littérature.

La figure III.4. montre les principales familles chimiques des atomes d'halogène, désignées génériquement par « X » sur ce diagramme. Afin de rendre compte du rôle joué par les espèces halogénées dans leur cycle respectif, elles sont classiquement regroupées en famille : les espèces organiques primaires sont considérées séparément, elles vont conduire à former des espèces réactives que l'on regroupe sous l'appellation  $X_y$  et qui peut se diviser en HX et  $X^*$ . HX dans LMDz-

INCA participe à des réactions bimoléculaires hétérogènes. Dans d'autres modèles, la représentation de cette chimie est plus détaillée. HX peut s'associer à des gouttelettes ou des particules de matière et se dissocier, libérant souvent des anions  $X^-$ , que nous appelons halogénures.  $X^*$  est subdivisé en deux également : les espèces réservoirs  $X_2$ , HOX,  $XNO_2$  et qui ont une durée de vie relativement longue sont formés pour la majorité la nuit et servent d'espèces réservoirs d'halogène réactif loin de ses sources primaires. Nous utilisons le terme « halogène réactif » pour décrire les espèces radicalaires  $XO_x = X + XO^*$  qui sont des espèces radicalaires catalyseurs de la destruction d'ozone selon l'espèce. Les halogènes réactifs,  $XO_x$ , ont une courte durée de vie (<seconde à quelques minutes), n'étant généralement présents que pendant la journée.

### III.2.b.1. Partition des familles de composés chlorés

Nous avons vu dans le chapitre II que 14 espèces de chlore en phase gazeuse ont été ajoutées au mécanisme troposphérique d'INCA ( $CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + BrCl + Cl_2 + Cl + ClO + HCl + HOCl + ClNO_2 + ClNO_3 + ClOO + OCIO + Cl_2O_2$ ).

Pour évaluer la chimie des composés chlorés, je les examine par familles. Chacune des familles impacte différemment la chimie troposphérique, mais ensemble, ces familles participent au recyclage du chlore total. Nous définissons ces familles comme suit :

- $ClO_x = Cl + ClO^*$



Les  $ClO_x$  sont des radicaux à court temps de vie qui sont impliqués dans la consommation de l' $O_3$ . Au sein de  $ClO_x$  nous faisons la distinction entre  $ClO^*$  et Cl pour mieux comprendre le cycle du chlore.

- Réservoirs chlorés =  $BrCl + 2 Cl_2 + HOCl + ClNO_2 + ClNO_3 + ClO_x$

Comme déjà dit au début de la section, les réservoirs halogénés maintiennent les concentrations en espèces halogénées loin des sources d'émission. En toute rigueur, HCl fait également partie

### III.2. Évaluation

des réservoirs mais ce réservoir étant très grand en regard des autres, il est traité séparément. HCl est une source majoritaire de chlore dans l'atmosphère mais reste peu actif chimiquement.

#### **Comparaison des bilans massiques et flux à travers les réactions**

Dans ce qui suit, je compare nos résultats à une simulation complète du chlore troposphérique dans le modèle global GEOS-Chem (Wang et al., 2019). Cette version a été évaluée intensivement et comparée à des observations in-situ. Pour cette raison, nous traitons cette simulation GEOS-Chem comme un point de référence. Comparer nos résultats à ceux de l'étude de Wang et al. (2019) permet d'effectuer assez simplement une première évaluation de la capacité de notre modèle à simuler la chimie du chlore dans la troposphère.

Cependant, il faudra garder à l'esprit que certaines hypothèses et représentation de la chimie diffèrent entre Wang et al. 2019 et la simulation de référence d'INCA :

- GEOS-Chem prend en compte de façon explicite la mobilisation des chlorures  $\text{Cl}^-$  à partir des aérosols de sel marin par déplacement acide d'HCl et intègre quelques processus hétérogènes supplémentaires. LMDz-INCA considère des émissions d'HCl directes.
- Les émissions de HCl par les sels marins et les feux de forêts à hauteur de  $96\,429\text{ Gg Cl.an}^{-1}$  dans INCA amènent à des sources de chlore 1.6 fois plus importantes que ce qui est considéré dans GEOS-Chem.

En conséquence, on ne peut s'attendre à avoir des valeurs de flux de réactions strictement comparables mais on cherche plutôt ici à évaluer les charges dans chaque réservoir et les rapports entre les flux de matière au travers des réservoirs (rapports de branchements).

### Évaluation de la partition entre grande famille

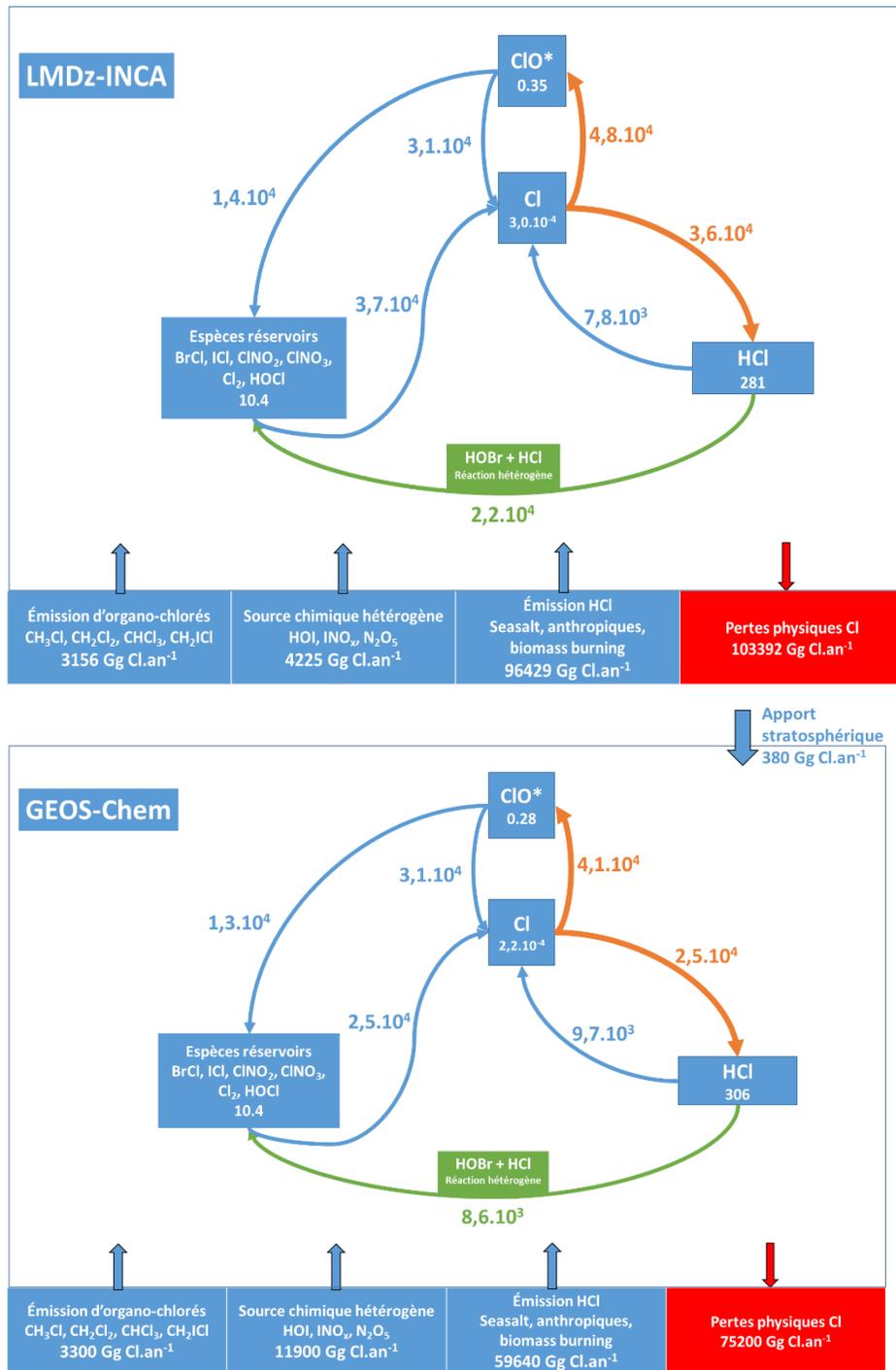


Figure III.5. : Cycle des espèces Cl<sub>y</sub> par réservoirs dans la troposphère dans LMDz-INCA (figure du haut) et dans GEOS-Chem (Wang et al., 2019) (figure du bas). Les flux à travers les réactions sont en Gg Cl.an<sup>-1</sup>. En vert sont représentées les réactions hétérogènes. En orange les voies principales de perte du chlore atomique Cl. En rouge les pertes physiques. Les chiffres dans les boîtes représentent les bilans massiques des familles des espèces en Gg Cl.

### III.2. Évaluation

La figure III.5. représente la répartition des espèces organiques primaires, ClO\*, Cl, HCl et les autres espèces réservoirs du chlore.

#### Émissions, dépôt et charge des réservoirs du chlore

Les émissions d'organochlorés et de HCl, ainsi que les réactions hétérogènes en surface des sels marins (seasalt) conduisent à la libération de chlore dans l'atmosphère. Nous n'intégrons pas dans le modèle l'espèce anionique Cl<sup>-</sup>, mais ses flux de réactions sont plus forts que les flux à travers les autres réactions dans GEOS-Chem, notamment pour la réaction HOBr + Cl<sup>-</sup> ( $2,2 \cdot 10^4$  contre  $8,6 \cdot 10^3 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ ), N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Cl<sup>-</sup> étant du même ordre de grandeur ( $2,2 \cdot 10^3$  contre  $1,8 \cdot 10^3 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ ). Ces sources sont équilibrées par des pertes physiques (par dépôt de HCl, ClNO<sub>3</sub> et HOCl). Puisque HCl est très soluble dans l'eau, HCl est majoritairement perdu par dépôt humide après son émission. Comme indiqué précédemment, les flux d'émissions dans INCA sont plus forts que dans GEOS-CHEM, les dépôts le sont donc également.

#### Dépôt et Temps de vie

Famille	LMDz-INCA	Sherwen et al., 2016b	Wang et al., 2019
Cl <sub>y</sub> (toutes espèces)	1.1 jour	-	1.5 jours
Cl* = (Cl <sub>y</sub> – HCl)	3.5 jours	5 jours	-
ClO <sub>x</sub>	5.0 min	3.8 min	-

Tableau III.6. : Temps de vie moyen modélisé des familles du chlore dans la troposphère globale.

Nous calculons des durées de vie physiques de 1.1 jour pour Cl<sub>y</sub> (contre 1.5 jours dans Sherwen et al.,2016b). Si on prend toutes les espèces à part HCl nous retrouvons un temps de vie du chlore réactif de 3.5 jours ce qui est dans le même ordre de grandeur des 5.0 jours calculés dans Sherwen et al. (2016b). Pour les radicaux chlorés ClO<sub>x</sub> (Cl + ClO + ClOO + 2 Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le temps de vie chimique est de 5.0 min (contre 3.8 min dans Sherwen et al.,2016b).

Ces chiffres montrent la différence entre (1) la chimie des espèces réservoirs qui font partie intégrante de Cl<sub>y</sub> et Cl\* et qui sont bien représentées sur tout le profile vertical et (2) la chimie des espèces radicalaires à court temps de vie qui ne s'accumulent pas et n'arrivent pas à maintenir des niveaux relativement élevés en altitude. On distingue cependant ClO des autres espèces

radicalaires puisque sa teneur augmente dans la haute troposphère à cause des forts flux de photolyse de  $\text{ClONO}_2$ .

Les pertes par dépôt sec et humide de  $\text{Cl}_y$  sont dominées par HCl 98.9% (contre 94% dans Sherwen et al., 2016b), et sont suivies par HOCl contribuant à hauteur de 0.57% (contre 5,1%) et  $\text{ClONO}_2$  à 0.49% (contre 1,1%).

### Budgets troposphériques du chlore

La charge de  $\text{Cl}_y$  (chlore secondaire inorganique) dans la troposphère est de 289.8 Gg de Cl dans INCA contre 317.0 Gg dans GEOS-Chem, largement dominée par la charge en HCl. Celle-ci est de 281.3 Gg Cl dans le modèle ce qui est proche des 306.0 Gg de Cl simulés dans GEOS-Chem. Cette différence de charge massique n'est que de ~8.1% bien que les émissions de HCl ne soient pas représentées de la même manière.

La masse troposphérique de Cl et  $\text{ClO}^*$  est de  $3,0 \cdot 10^{-4}$  Gg Cl et 0.35 Gg Cl dans LMDz-INCA, soit un peu plus que les  $2,2 \cdot 10^{-4}$  et 0.28 Gg Cl dans GEOS-Chem.

**Les espèces réservoirs chlorées** ( $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{ClONO}_2$ , HOCl et  $\text{Cl}_2$ ) ont une charge massique de 10.4 Gg Cl dans LMDz-INCA et 10.4 Gg Cl dans GEOS-Chem.

On constate que, bien que la charge totale de  $\text{Cl}_y$  soit un peu plus faible dans INCA que dans GEOS-Chem, la représentation de la chimie conduit à une quantité de composés réactifs ( $\text{ClO}^*$  et Cl) disponible un plus élevée (de 25%) dans INCA.

### Flux entre les réservoirs du chlore

Commençons par l'analyse du chlore atomique qui évolue selon 2 voies principales :

- La première, la plus importante en termes de flux, est **la transformation du Cl atomique en  $\text{ClO}^*$** . Cette conversion se fait principalement par réaction avec  $\text{O}_3$  (99.5%), tandis que la conversion du  $\text{ClO}_x$  en Cl se fait principalement par réaction avec le NO (93.9%).

### III.2. Évaluation

- La deuxième voie est représentée par **la conversion du chlore réactif Cl en chlore inactif HCl**. Comme l'indique la figure III.6., cette voie est liée aux réactions du Cl avec le méthane et plusieurs COV :

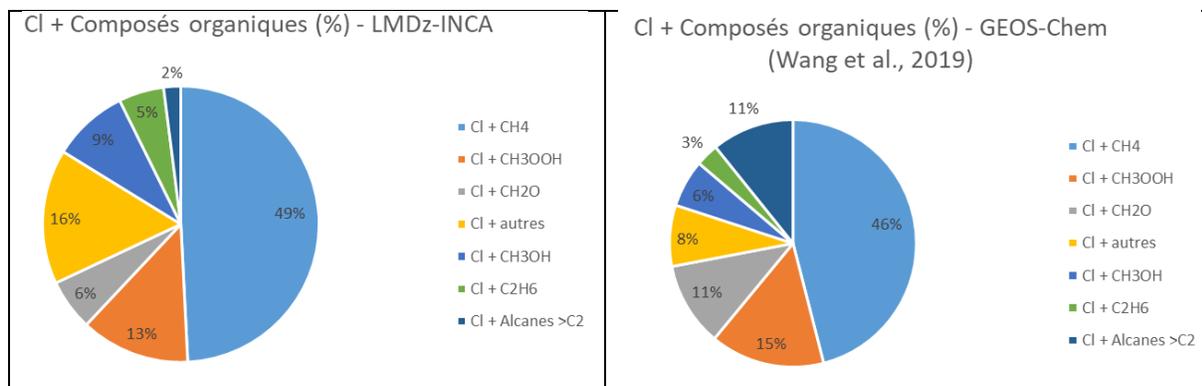


Figure III.6. : Perte de Cl en % par réaction avec le méthane et des COV dans LMDz-INCA et GEOS-Chem (Wang et al., 2019).

Ces ratios sont très similaires compte tenu des différences de concentrations en COV, CH<sub>4</sub> d'un modèle à l'autre.

Dernièrement, la conversion de Cl en ClO\* est en forte compétition avec la seconde voie. En divisant les flux de la conversion Cl en ClO\* par le flux de conversion de Cl en HCl, nous trouvons que la longueur de chaîne est courte et égale à 1.3 ( $4,8 \cdot 10^4 / 3,6 \cdot 10^4$ ). Ceci est proche de la longueur de chaîne de 1.6 calculée par Wang et al. (2019) et montre que les rapports de branchements sont similaires dans les deux modèles.

#### Partition au sein des réservoirs

Espèces réservoirs (hors HCl) : Il existe une différence notable dans les quantités de Cl<sub>2</sub> simulées ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  Gg dans INCA contre 1.3 Gg dans GEOS-CHEM) qui s'explique par les différences de représentations des réactions hétérogènes formant Cl<sub>2</sub>. En effet, le schéma chimique de Wang et al., 2019 comprend des réactions en phase aqueuse comme ClNO<sub>3</sub>/ClNO<sub>2</sub>/HOCl/OH + Cl<sup>-</sup> qui produisent avec grande efficacité Cl<sub>2</sub>. GEOS-Chem, dans sa version sans ces réactions hétérogènes (Sherwen et al., 2016b), sous-estime comme dans notre cas la formation de Cl<sub>2</sub> comparé aux observations (voir section III.2.b.1.4.). Nous rappelons que nous avons limité la prise en compte de ce type de réactions pour éviter de trop complexifier la première version du modèle.

Il faut retenir que la partition entre **Cl** et **ClO\*** et l'équilibre entre espèces radicalaires et non radicalaires dans INCA sont cohérentes avec ceux de GEOS-Chem, même si l'équilibre est un peu plus déplacé vers les espèces réactives dans INCA (par rapport à GEOS-Chem).

### III.2.b.1.2. Comparaison des profils verticaux

Nous étudions ici les distributions verticales moyennes mondiales des espèces réactives de chlore dans l'air global, continental et marin, simulées par LMDz-INCA et les comparons également aux résultats des simulations de GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016b ; Wang et al., 2019).

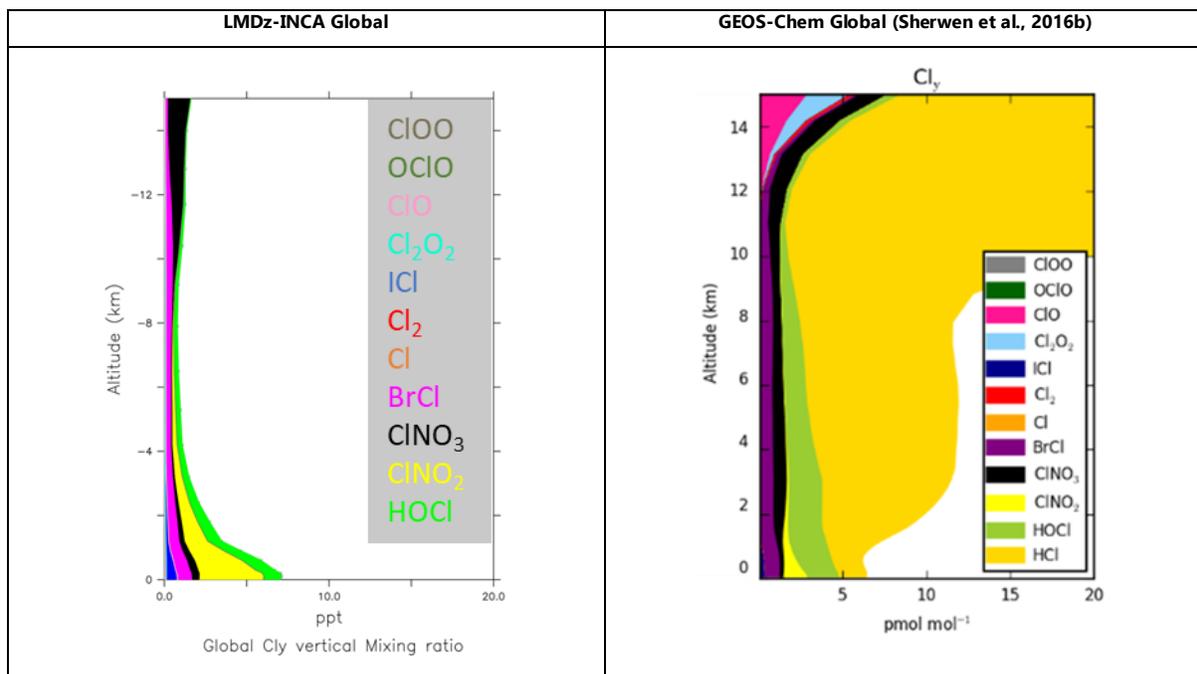


Figure III.7.a : Répartition verticale annuelle moyenne des espèces réactives du chlore (Cl\*) dans la troposphère globale. Les concentrations de HCl dominent de manière significative dans la troposphère moyenne et supérieure et ne sont pas représentées dans la figure provenant de LMDz-INCA.

### III.2. Évaluation

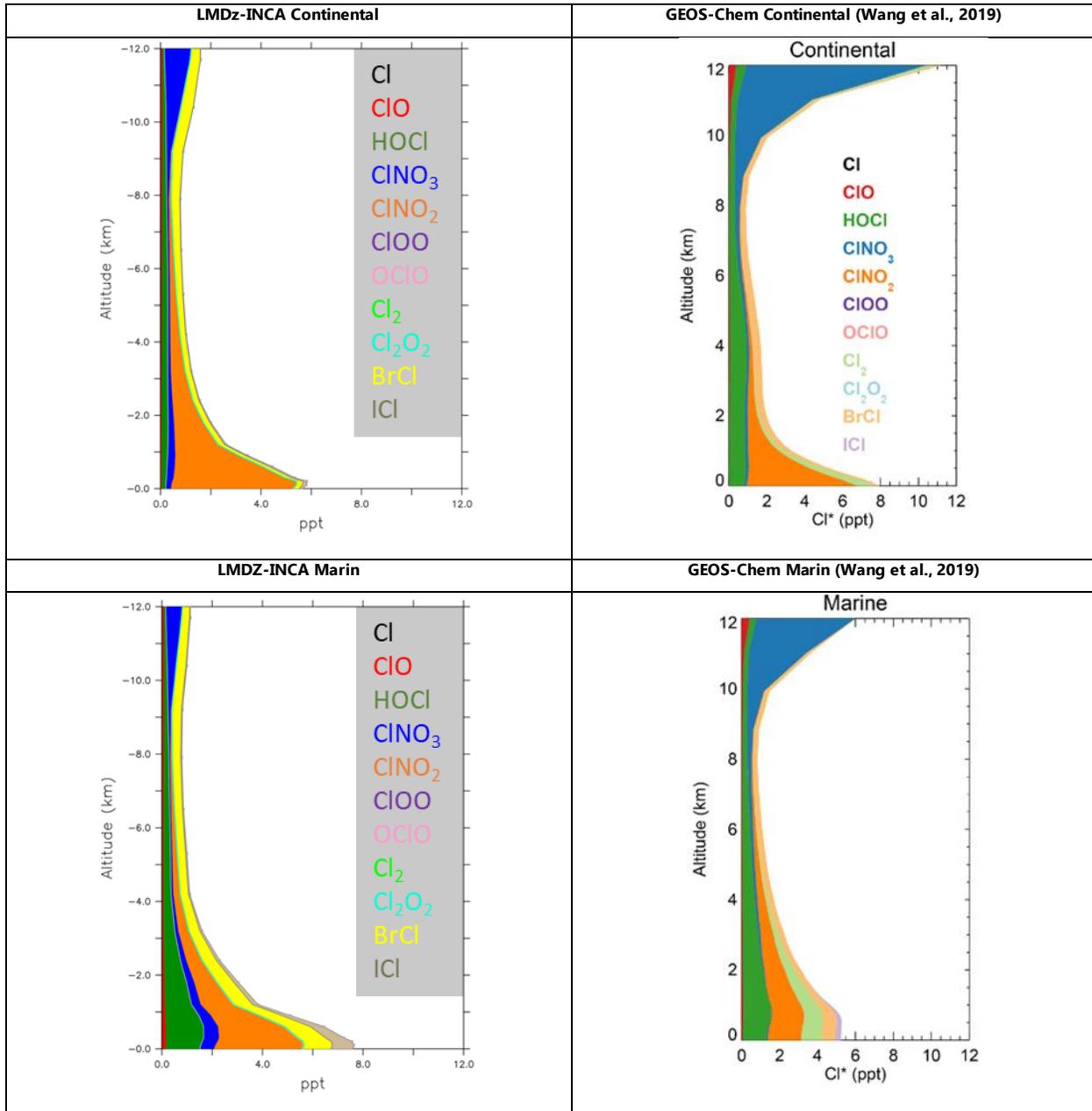


Figure III.7.b : Répartition verticale en moyenne annuelle des espèces réactives du chlore (Cl\*) dans la troposphère continentale et marine. Le code couleur dans LMDz-INCA suit celui de GEOS-Chem dans les figures de gauche (Wang et al., 2019).

Les figures III.7.a et III.7.b indiquent que les profils verticaux des espèces chlorées dans la troposphère globale, continentale et marine, selon LMDz-INCA et GEOS-Chem sont assez variables selon l'espèce considérée. Dans LMDz-INCA, la teneur en Cl\* (donc Cl<sub>y</sub> sans HCl) est maximale en surface car les sources d'émissions organiques et inorganiques et les réactions hétérogènes sur sulfates et sels de mer sont importantes et principalement concentrés dans les

basses couches où ils influencent les termes de production des espèces chlorées. Ces sources étant majoritairement marines, les concentrations de  $\text{Cl}^*$  atteignent  $>7$  ppt au-dessus des environnements marins alors qu'elles baissent à 5 ppt au-dessus des continents. Globalement,  $\text{Cl}^*$  chute graduellement en allant de la surface à 9 km. Cette chute est due à la courte durée de vie de  $\text{ClNO}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{BrCl}$  et  $\text{ICl}$ . Dans la haute troposphère, les concentrations de  $\text{NO}_2$  augmentent graduellement ce qui augmente les rapports de mélange de  $\text{ClNO}_3$  grâce à la réaction  $\text{ClO} + \text{NO}_2$ . De plus, en altitude, l'hydrolyse en phase particulaire de  $\text{ClNO}_3$  devient moins efficace. Ces processus décrits ici sont tous en accord avec les résultats de GEOS-Chem.

Il existe cependant quelques différences entre LMDz-INCA et GEOS-Chem :

- Le rapport de mélange de  $\text{BrCl}$  est similaire aux études précédentes du modèle (Long et al., 2014 ; Sherwen et al., 2016b) mais légèrement supérieur à celui qu'on retrouve dans Wang et al. (2019). En effet, la nouvelle chimie dans Wang et al. (2019) prend en compte la réaction  $\text{HOBr} + \text{S (IV)} (\text{S (IV)} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-})$  (Chen et al., 2017) et considère une consommation de  $\text{Cl}^*$  par des COV océaniques (Millet et al., 2010). Ces deux réactions font diminuer les concentrations de radicaux de brome dans la couche limite marine (Zhu et al., 2019), chose qui n'est pas simulée dans LMDz-INCA.
- Le rapport de mélange d' $\text{ICl}$  est plus fort dans LMDz-INCA que dans GEOS-Chem. À l'inverse de GEOS-Chem, le coefficient de capture  $\gamma$  des réactions  $\text{HOI}$ ,  $\text{INO}_3$ ,  $\text{INO}_2$  sur sels marins est constant et indépendant du pH de l'aérosol. Ceci résulte en une surestimation de la production d' $\text{ICl}$  en surface dans LMDz-INCA.
- Dans LMDz-INCA, l'atmosphère au-dessus des continents est moins riche en espèces chlorées que dans GEOS-Chem. Dans les deux modèles, les réactions hétérogènes  $\text{HCl} + \text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M}$  qui ont lieu au-dessus des zones côtières urbaines polluées en  $\text{NO}_x$  (Thornton et al., 2010) sont considérées. Cependant, comme nous le verrons dans la section III.2.b.1.4., ces réactions ne peuvent pas à elles seules maintenir de hauts niveaux de  $\text{ClNO}_2$  loin des océans.

Compte tenu des différences entre LMDz-INCA et GEOS-Chem, ces désaccords ne sont pas une surprise et sont acceptables.

## III.2. Évaluation

Les concentrations de BrCl varient beaucoup d'un modèle à l'autre et sont plus élevées dans d'autres simulations de GEOS-Chem (Schmidt et al., 2016 ; Lei Zhu et al., 2019). La chimie des espèces chlorées et surtout ClNO<sub>2</sub> au-dessus des continents est sous-estimée dans LMDz-INCA et dans Sherwen et al., 2016b par rapport à Wang et al., 2019 qui prennent en compte beaucoup plus de réactions hétérogènes ayant lieu principalement au-dessus des continents (voir partie suivante). LMDz-INCA surestime le rapport de mélange d'ICI par rapport à Wang et al., 2019, mais les valeurs d'ICI sont assez proches de ceux de Sherwen et al., 2016b, probablement parce que, globalement, nos développements de chimie des halogènes ressemblent plutôt à ceux de Sherwen et al., 2016b.

### III.2.b.1.3. Comparaison aux observations

Les concentrations des espèces de chlore troposphérique sont très hétérogènes spatialement, mais un nombre croissant d'observations de chlore inorganique (Cl\*, HCl et ClNO<sub>2</sub>) deviennent disponibles. Regardons en premier lieu les observations disponibles pour le chlore réactif sous les formes Cl\* et ClNO<sub>2</sub> :

#### Chlore inorganique Cl\* et ClNO<sub>2</sub>

Tableau III.7. : Comparaison des concentrations de chlore réactif Cl\* entre LMDz-INCA, GEOS-Chem et des observations en milieu océanique. Les mesures sont des moyennes sur 24 h. Les valeurs des modèles sont des moyennes mensuelles (2010 pour LMDz-INCA et 2016 pour GEOS-Chem) prises pour le même mois et le même lieu que les observations.

Lieu	Mois	Cl* simulé par GEOS-Chem (ppt)	Cl* simulé par LMDz-INCA (ppt)	Cl* mesuré (ppt)	Référence
<b>Atlantique l'Est</b>	<b>de</b> Oct - Nov	43	80 (dont 72 ClNO <sub>2</sub> )	27	Keene et al. (2009)
<b>Atlantique l'Afrique du Nord</b>	<b>de</b> Oct - Nov	5	14.2	<24	Keene et al. (2009)
<b>Atlantique tropical</b>	Oct - Nov	2	1.4	<24	Keene et al. (2009)
<b>Atlantique du Sud</b>	Oct - Nov	4	3.4	<24	Keene et al. (2009)
<b>Appledore island</b>	Juillet-Août	17	1.4	<20	Keene et al. (2007)
<b>Hawaii</b>	Septembre	4	3.4	6	Pszenny et al. (2004)
<b>Alert (Canada)</b>	Mars - Avril	0.2	1.4	<14	Impey et al. (1999)

Dans cette partie, les mesures de chlore  $Cl^*$  auxquelles nous comparons les résultats de LMDz-INCA représentent la somme de  $Cl_2$ , HOCl,  $CINO_2$ ,  $CINO_3$  et d'autres composants mineurs comme expliqué dans Pszenny et al. (1993) et Wang et al. (2019). Le tableau III.7. indique que l'ensemble des mesures océaniques de  $Cl^*$  pour le milieu océanique est en dessous de 30 ppt. C'est également le cas dans GEOS-Chem et LMDz-INCA, à l'exception du site en Atlantique de l'Est pour lequel la concentration de  $CINO_2$  domine avec 72 des 80 ppt. Cette surestimation de  $CINO_2$  est directement liée à la réaction  $ClO + NO_2$  très active en région polluée dans LMDz-INCA.

Tableau III.8. : Comparaison entre  $CINO_2$  moyen modélisé et observé. Les valeurs du modèle sont prises pour le mois et le lieu les plus proches au cours de l'année d'analyse (2009).

Lieu	$CINO_2$ simulé par GEOS-Chem (ppt)	$CINO_2$ simulé par LMDz-INCA (ppt)	$CINO_2$ mesuré (ppt)	Référence
<b>Coastal</b>				
Pasadena, CA, US (2010)	200	13.4	1480	Mielke et al. (2013)
Southern China, CN (2012)	180	16.9	310	Tham et al. (2014)
Los Angeles, CA, US (2010)	200	38.5	500	Riedel et al. (2012)
Houston, TX, US (2006)	40	1.6	800	Osthoff et al. (2008)
London, GB (2012)	170	16.7	230	Bannan et al. (2015)
TX, US (2013)	40	3.4	80	Faxon et al. (2015)
<b>Continental</b>				
Hessen, DE (2011)	20	37.2	200	Philips et al. (2012)
Boulder, CO, US (2009)	0	3.4	240	Thornton et al. (2010) Riedel et al. (2013)
Calgary, CA, US (2010)	10	1.6	220	Mielke et al. (2011)

Le tableau III.8. présente les rapports de mélange de  $CINO_2$  mesurés et simulés en régions côtières et continentales. LMDz-INCA et GEOS-Chem sous estiment pour nombreux sites la teneur en  $CINO_2$  pour ces régions. Dans la résolution utilisée ici (maille=200\*300 km), LMDz-INCA n'est pas adapté pour comparer les sorties à des observations ponctuelles dans des villes polluées. D'autre part, les travaux de Wang et al. (2019) ont montré que la prise en compte détaillée de la production de  $CINO_2$  dans les aérosols de sulfate-nitrate-ammonium augmentait considérablement les concentrations, au-dessus de la barre de 100 ppt, et permettrait à l'influence marine de s'étendre plus loin sur terre.

### Comparaison aux mesures en surface de HCl

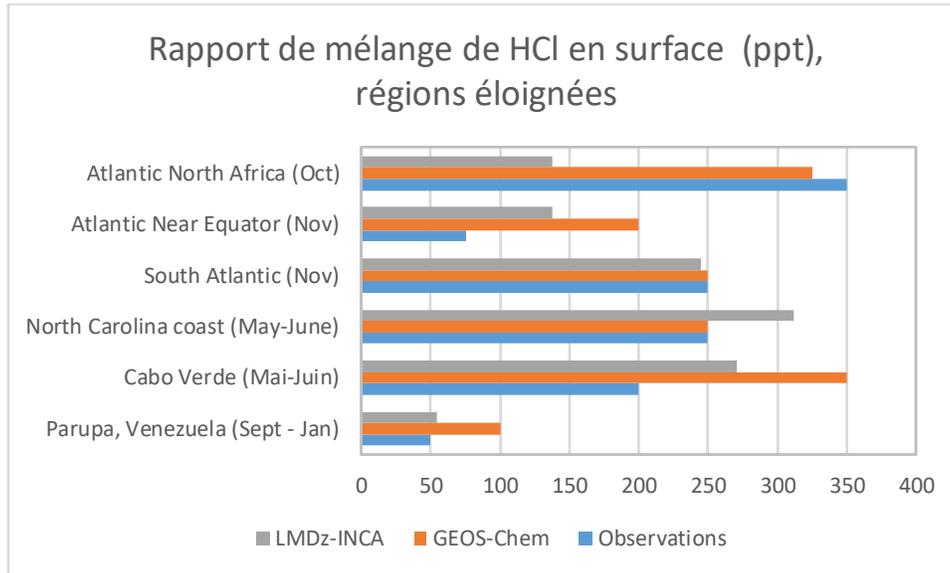


Figure III.8.a : Rapports de mélange moyens de HCl en surface provenant d'observations et des simulations LMDz-INCA et GEOS-Chem sur sites côtiers et au-dessus des océans (Wang et al., 2019)

La figure III.8.a compare les rapports de mélange d'HCl mesurés et simulés en surface pour des sites côtiers et océaniques. Dans l'ensemble, LMDz-INCA simule correctement les concentrations d'HCl dans ces régions éloignées ('remote'). La moyenne de HCl est de 193 ppt dans LMDz-INCA, 246 ppt dans GEOS-Chem et 196 ppt dans les observations pour l'ensemble des régions figurant dans la figure ci-dessus.

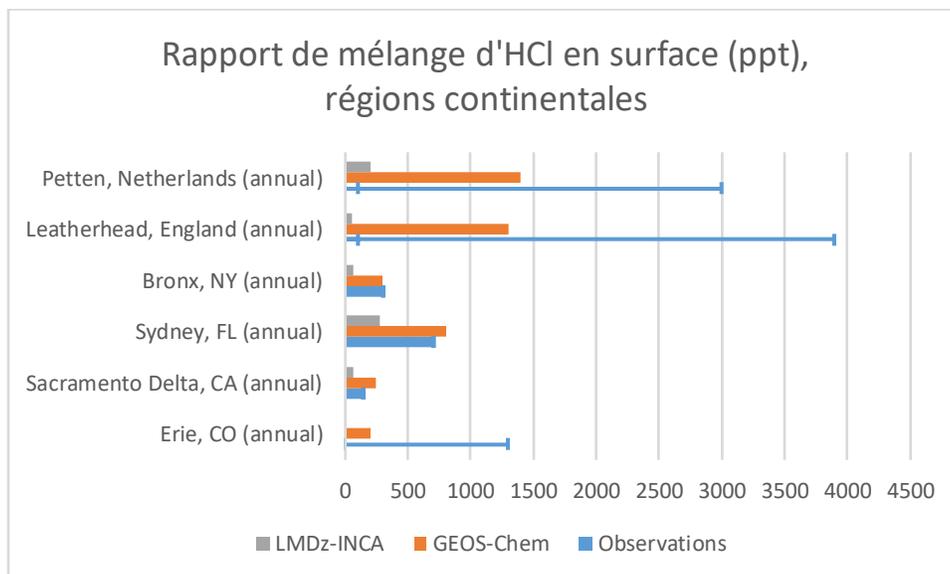


Figure III.8.b : Rapports de mélange moyens de HCl en surface provenant d'observations et des simulations LMDz-INCA, GEOS-Chem et TOMCAT pour les régions continentales (Hossaini et al., 2015 ; Wang et al., 2019). La grande variabilité dans les observations est indiquée par les lignes bleues.

La figure III.8.b compare les rapports de mélange d'HCl mesurés et simulés en surface pour des régions continentales, dans des villes. LMDz-INCA sous-estime les concentrations d'HCl par rapport aux observations du fait du choix de négliger les émissions industrielles (comme recommandé par Wang et al., 2019). Il est important de signaler que dans une simulation incluant les émissions industrielles, LMDz-INCA surestime les concentrations d'HCl dans ces régions urbaines. Nous avons donc choisi de suivre les recommandations de Wang et al. (2019) et de ne pas inclure les émissions anthropiques dans notre simulation de référence puisque le total des émissions industrielles ne constitue qu'une fraction du total d'HCl émis à l'échelle globale ( $6700 \text{ Gg Cl.an}^{-1} < 100000 \text{ Gg Cl.an}^{-1}$ ) et que notre focus est sur les régions éloignées.

#### **III.2.b.1.4. Conclusion**

Les résultats de LMDz-INCA sont généralement assez proches de ceux du modèle GEOS-Chem présentés dans l'étude de Sherwen et al. (2016b) et de celle de Wang et al. (2019). Toutefois les charges massiques du chlore sont inférieures à celles présentées dans cette dernière publication.

Voici ce qu'il faut retenir de l'évaluation ci-dessus :

- La charge massique d'ICI dans LMDz-INCA est surestimé dans la troposphère puisque les réactions hétérogènes produisant cette espèce dans le modèle ignorent leur dépendance sur le pH des aérosols. Les flux des réactions pour ICI sont évidemment fortement colocalisés avec les aérosols dans LMDz-INCA. Une étude indique que ces réactions ne devraient avoir lieu que sur des aérosols de sels marins acides (McFiggans et al., 2000).
- La comparaison des résultats du modèle avec les observations dans l'air marin de surface montre que le modèle est généralement capable de reproduire la gamme et la distribution du chlore inorganique Cl\*.
- INCA simule correctement les concentrations d'HCl au-dessus des environnements marins, mais sous-estime fortement les concentrations dans les régions continentales à cause de notre choix de négliger les émissions anthropiques d'HCl.

### III.2. Évaluation

- Dans l'ensemble, les résultats sont assez satisfaisants dans les régions marines et côtières mais le modèle ne reproduit pas les observations dans les régions continentales là où les concentrations de  $\text{NO}_x$  devraient être élevées. L'une des conséquences de cette déficience est que les niveaux de  $\text{ClNO}_2$  sont sous-estimés. Des développements lourds dans la chimie aqueuse des sulfates, ammonium et nitrates sont nécessaires pour reproduire ces niveaux de  $\text{ClNO}_2$  ce qui n'est pas prioritaire dans ce travail de thèse qui est plutôt focalisé sur les régions éloignées marines.
- Le modèle sous-estime la formation de  $\text{Cl}_2$  dû à l'absence de réactions hétérogènes transformant directement le chlore actif en  $\text{Cl}_2$ .

Pour conclure, dans la mesure où l'on souhaite simuler le rôle que joue le chlore dans le recyclage du brome troposphérique à travers les réactions hétérogènes impliquant espèces bromées, et  $\text{HCl}$  et  $\text{BrCl}$ , la représentation actuelle du chlore dans LMDz-INCA apparaît satisfaisante.

#### III.2.b.2. Chimie modélisée des composés bromés

Nous avons vu dans le chapitre II que 12 espèces de brome en phase gazeuse ont été ajoutées au mécanisme troposphérique d'INCA ( $\text{BrCl}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOBr}$ ,  $\text{BrNO}_2$ ,  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  et  $\text{CHBr}_3$ ). Ici, j'examine la chimie modélisée des composés bromés dans LMDz-INCA.

Pour évaluer la chimie des composés chlorés, je fais référence aux espèces du brome par familles. Chacune des familles remplit des fonctions précises dans la troposphère, mais ensemble, ces familles participent au recyclage du chlore total. Nous définissons ces familles comme suit :



Les  $\text{BrO}_x$  sont des radicaux à court temps de vie qui sont impliqués dans la consommation de  $\text{O}_3$ .



Les  $\text{Br}_y$  comprennent les radicaux bromés et les réservoirs halogénés qui maintiennent les concentrations en espèces halogénées loin des sources d'émission.

### III.2.b.2.1. Comparaison des bilans massiques et flux à travers les réactions

Dans cette partie, nous comparons les charges massiques en brome de plusieurs simulations dans GEOS-Chem (Parrella et al., 2012 ; Schmidt et al. 2016 ; Sherwen et al., 2016b ; Lei Zhu et al., 2019) à la nôtre dans le tableau III.9. Je m'intéresse ensuite aux flux à travers les réactions en schématisant le cycle du brome tel que simulé dans LMDz-INCA et Schmidt et al. (2016). J'ai fait le choix de comparer les résultats avec ces publications parce que, mis à part certaines paramétrisations différentes (notamment au niveau des réactions hétérogènes), ces simulations présentent beaucoup de similitudes avec la configuration de la simulation avec halogènes. Ces études me fournissent des éléments de comparaison qui m'aident à analyser les résultats et à interpréter la chimie du brome dans LMDz-INCA. Elles me permettent aussi d'avoir une idée sur les performances du modèle pour la chimie du brome dans la troposphère.

Tableau III.9. : Charge massique du brome troposphérique dans LMDz-INCA et différentes études de GEOS-Chem. La contribution relative (%) de chaque espèce à  $Br_y$  est également indiquée.

	Total burden (Gg Br) and relative % in LMDz-INCA	Total burden (Gg Br) and relative % in GEOS-Chem		
		Parrella et al., 2012	Schmidt et al., 2016	Lei Zhu et al., 2019
<b><math>Br_y</math></b>	<b>26.2</b>	<b>38.4</b>	<b>35.47</b>	<b>58.2</b>
<b>Br</b>	0.66 (2.5 %)	0.57 (1.5 %)	0.93 (2.6%)	1.1 (2.2 %)
<b><math>Br_2</math></b>	2.33 (8.9 %)	6.2 (16.1 %)	1.11 (3.1%)	11.3 (22.3 %)
<b><math>BrNO_2</math></b>	0.13 (0.5 %)	0.76 (2 %)	0.24 (0.7 %)	0.38 (0.8 %)
<b><math>BrNO_3</math></b>	2.8 (10.7 %)	3.1 (8 %)	8.67 (24.4 %)	4.8 (9.5 %)
<b>BrO</b>	3.35 (12.8 %)	3.8 (9.9 %)	5.68 (16.0 %)	8.0 (15.8 %)
<b>HOBr</b>	4.10 (15.6 %)	11 (28.6 %)	9.03 (25.5 %)	10.9 (21.6 %)
<b>HBr</b>	8.1 (30.9 %)	13 (33.9 %)	1.96 (5.5 %)	9.0 (17.8 %)
<b>BrCl</b>	4.7 (17.9 %)	-	7.85 (22.1%)	5.1 (10.1 %)

Comme nous pouvons voir dans le tableau III.9., dans GEOS-Chem, la contribution de chaque espèce bromée à la charge totale change beaucoup d'une simulation à l'autre. Ceci est notamment due à la prise en compte de nouvelles émissions et à l'ajout de nouvelles réactions hétérogènes dans le schéma chimique du modèle américain. Dans LMDz-INCA, nous trouvons

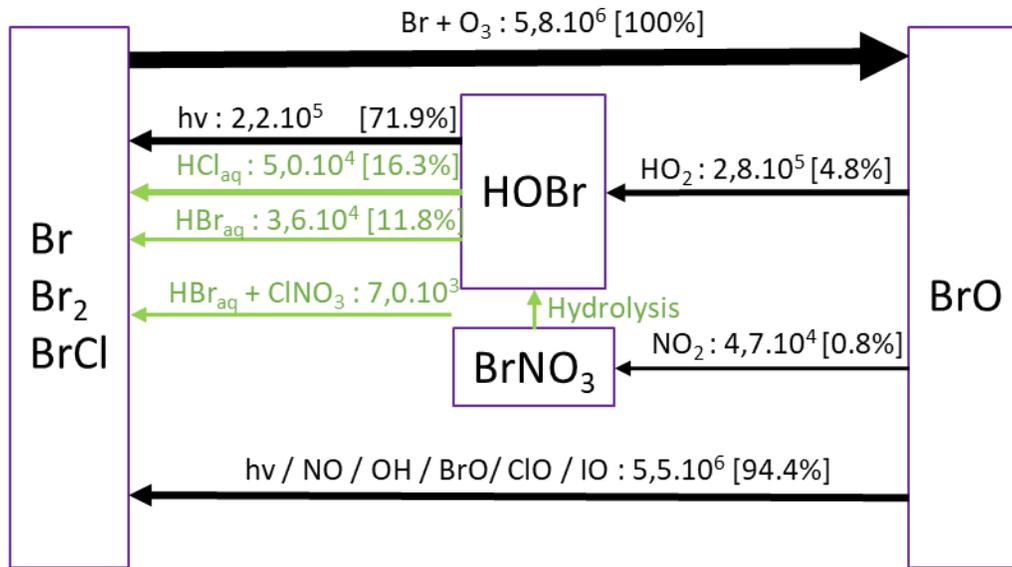
### III.2. Évaluation

des proportions de Br, Br<sub>2</sub>, BrNO<sub>3</sub>, BrO et BrCl dans la fourchette des pourcentages des études GEOS-Chem. L'espèce réservoir BrNO<sub>2</sub> est sous représentée, et sa production dépend beaucoup de NO<sub>2</sub>. HOBr et HBr sont les deux principaux réservoirs du brome avec des charges massiques importantes dans GEOS-Chem et LMDz-INCA.

Du point de vue massique, la somme du brome inorganique total est de ~26 Gg dans la troposphère dans LMDz-INCA et > 35 Gg dans GEOS-Chem (Schmidt et al., 2016). Toutes les espèces qui y figurent sont légèrement sous-estimées par LMDz-INCA comparé à GEOS-Chem à l'exception du réservoir troposphérique majoritaire, HBr.

Afin de comprendre ces résultats nous nous intéressons dans la partie suivante au cycle simplifié du brome dans la troposphère et aux flux à travers les réactions d'intérêts.

LMDz-INCA



GEOS-Chem

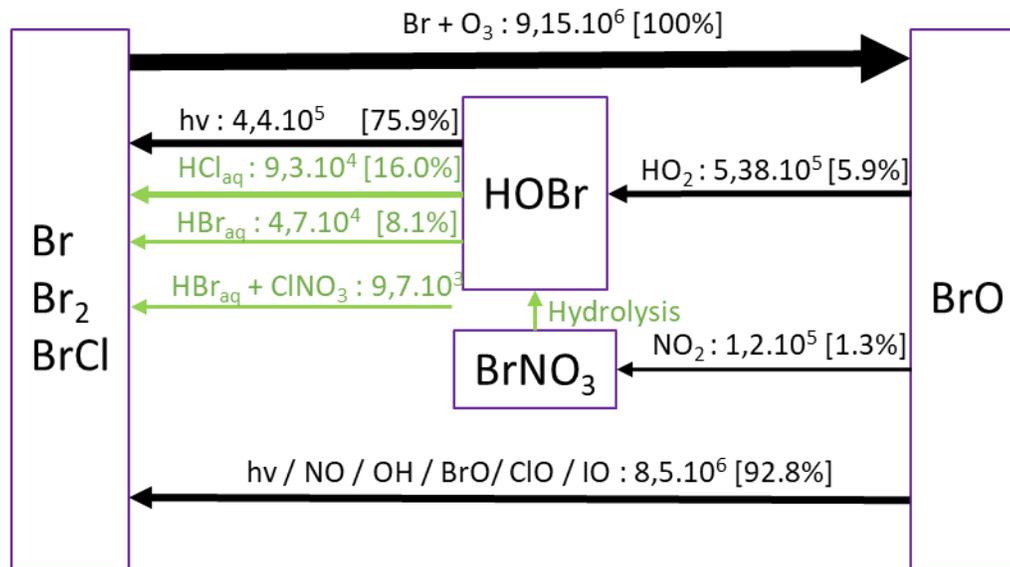


Figure III.9. : Cycle simplifié de certaines espèces du brome dans la troposphère. La figure du haut est relative à LMDz-INCA et la figure du bas est relative à GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016b).

### III.2. Évaluation

Le cycle simplifié du brome troposphérique schématisé ci-dessus montre que les flux à travers les réactions sont moins importants dans LMDz-INCA que dans GEOS-Chem.

Rentrons dans les détails du cycle pour mieux comprendre le recyclage du brome. Les réservoirs du brome (à durée de vie intermédiaire) schématisés ci-dessus ( $\text{Br}_2$  et  $\text{BrCl}$ ) se photodissocient rapidement en phase diurne pour donner du brome atomique  $\text{Br}$ . C'est pourquoi nous classons ces 3 espèces ensemble dans le schéma. Sous forme de brome atomique,  $\text{Br}$  réagit avec  $\text{O}_3$  pour former  $\text{BrO}$ . Ce dernier peut évoluer selon différentes voies réactionnelles avant de se trouver à nouveau sous forme de  $\text{Br}$  atomique. Les voies principales schématisées ci-dessus sont (1) la réaction avec  $\text{HO}_2$  pour former  $\text{HOBr}$ , (2) la réaction avec  $\text{NO}_2$  pour former l'espèce réservoir  $\text{BrNO}_3$ , qui éventuellement se transforme en  $\text{HOBr}$  et (3) la réaction avec d'autres radicaux ou la photodissociation pour former directement  $\text{Br}$ . Les valeurs de flux à travers les réactions sont moins élevées dans LMDz-INCA que dans GEOS-Chem avec un facteur de 1 à 2 entre eux, mais du point de vue des proportions, les répartitions des branchements paraissent similaires.

$\text{HOBr}$  a été placé au centre du schéma à cause de son rôle centrale dans le recyclage du brome. Plus la quantité d' $\text{HOBr}$  est importante, plus les flux à travers ses réactions sont grands et plus le recyclage du brome est important.  $\text{HOBr}$  est perdu principalement par photodissociation (71.9 % - 77.9%). En deuxième lieu vient la réaction d' $\text{HOBr}$  avec  $\text{HBr}$  en phase particulaire. Cette réaction est très importante puisqu'elle transforme le brome inactif  $\text{HBr}$  en brome actif (après photodissociation de  $\text{Br}_2$ ).

- Si cette réaction est lente, le plus grand réservoir de brome dans la troposphère ( $\text{HBr}$ ), très soluble dans l'eau (voir la constante relative d'Henry dans le chapitre II), serait perdu par dépôt. Ceci diminuerait la charge massique des  $\text{BrO}_x$  et espèces réservoirs dans LMDz-INCA.
- Si cette réaction est rapide, une quantité importante de brome est mobilisée en brome actif. Ceci augmenterait la charge massique du brome des  $\text{BrO}_x$  et espèces réservoirs dans LMDz-INCA.

Puisque la réaction  $\text{HOBr} + \text{HBr}$  sur des gouttelettes d'eau dans les nuages ou cristaux de glace n'est pas prise en compte dans le modèle (Schmidt et al., 2016), 50% des flux d'oxydation de HBr par HOBr seraient manquants dans le modèle. Ce processus gagne en importance avec l'altitude.

Ceci corrobore la conclusion de Parrella et al. (2012) :

Ces résultats confirment que la réaction  $\text{HBr} + \text{HOBr}$  sur les nuages est importante et que son absence dans le modèle biaise les résultats du brome, en particulier en altitude.

Les flux à travers la réaction  $\text{HOBr} + \text{HCl}$  sont également moins importantes dans LMDz-INCA que dans GEOS-Chem, et ce, pour les mêmes raisons citées ci-dessus. Néanmoins, même si sous-estimée dans le modèle, cette réaction assure que **le chlore participe à l'activation du brome à hauteur de 16 % et est un exemple de perte d' $\text{O}_3$  par interaction Br-Cl.**

Enfin, nous avons voulu inclure dans le schéma la réaction de  $\text{ClNO}_3$  avec HBr pour montrer comment, dans ce cas aussi, une partie de HBr est transformée en brome actif par le chlore.

Ensemble, les réactions hétérogènes transformant HBr en  $\text{Br}_2$  et BrCl totalisent  $43000 \text{ Gg Br.an}^{-1}$  dans LMDz-INCA et  $56700 \text{ Gg Br.an}^{-1}$  dans GEOS-Chem. Cette différence explique la différence de charge massique troposphérique observée entre les deux modèles.

Cette section nous a fourni des éléments de réponse quant à la charge massique troposphérique du brome inorganique et le recyclage du brome dans la troposphère. Pour une visualisation plus détaillée du cycle du brome dans la troposphère cf. figure A.III.7.

### III.2.b.2.2. Comparaison des profils verticaux

J'étudie ici la distribution verticale moyenne des espèces réactives du brome dans l'air global et dans les tropiques de l'océan pacifique de l'Est et les compare aux résultats des simulations de GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016b) et de WRF-Chem (Badia et al., 2019).

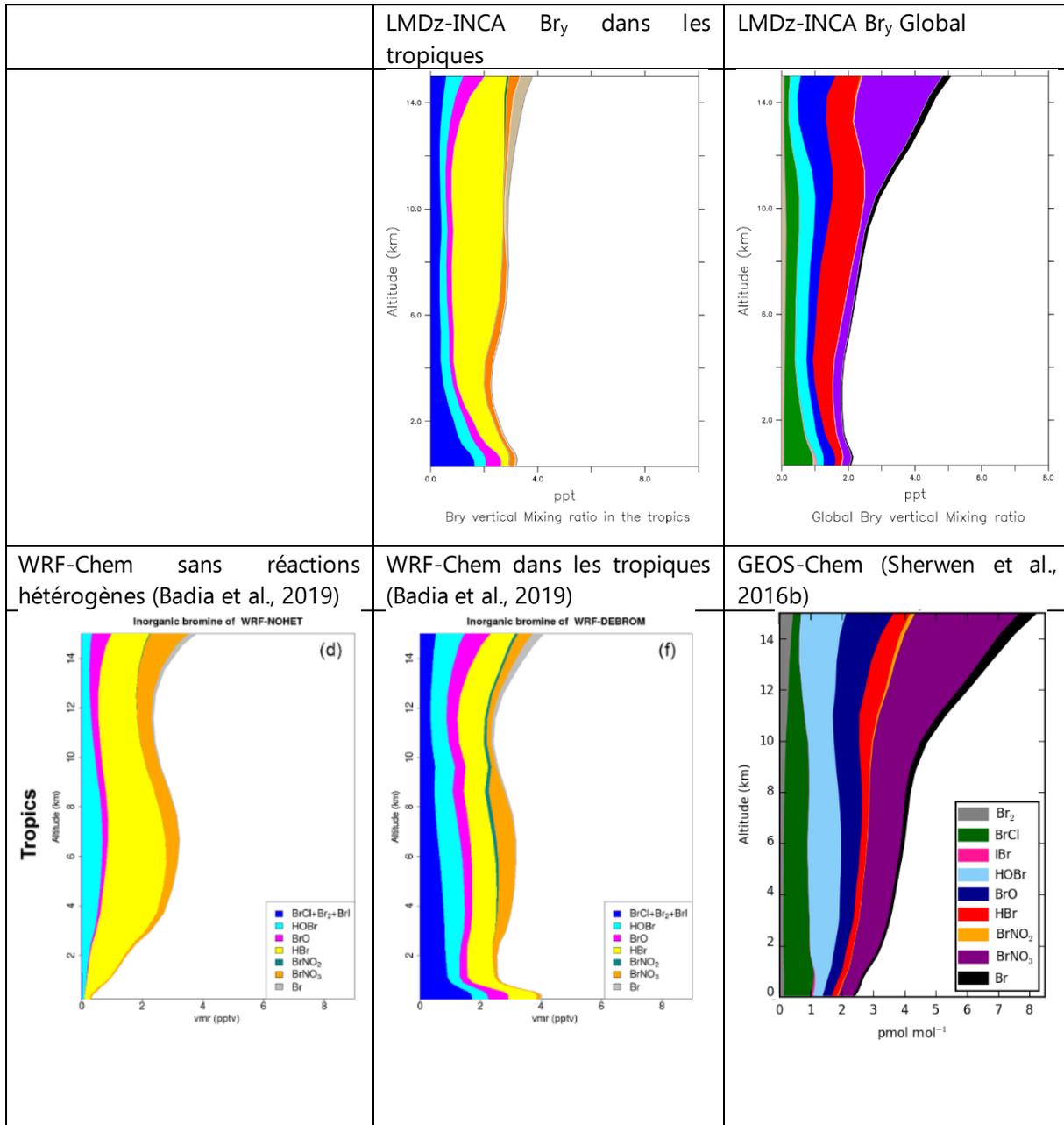


Figure III.10. : Répartition verticale en moyenne annuelle des espèces bromées dans la troposphère globale (à droite) et dans les tropiques (au centre). Br<sub>2</sub> en noir, BrCl en rouge, IBr en vert, HOBr en bleu, BrO en orange, HBr en violet, BrNO<sub>2</sub> en rose, BrNO<sub>3</sub> en turquoise, Br en rouge pourpre. Les figures du haut sont

celles de LMDz-INCA, du bas celles WRF-Chem (Badia et al., 2019) et GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016b) respectivement.

Nous pouvons voir dans la figure III.10. que LMDz-INCA indique comme dans WRF-Chem et GEOS-Chem que IBr, BrCl, HOBr et HBr sont des espèces dominantes avec une variabilité verticale faible et que les concentrations de BrO suivent celles du brome inorganique Br<sub>y</sub>. Cela reflète la longue durée de vie de ses espèces sources vis-à-vis de la photolyse (voir tableau III.10.), ce qui permet d'avoir une source importante de Br<sub>y</sub> en altitude. BrNO<sub>2</sub>, BrNO<sub>3</sub> et BrO augmentent dans la haute troposphère pour les mêmes raisons discutées dans la section précédente sur ClNO<sub>2</sub>, ClNO<sub>3</sub> et ClO.

- **Dans la troposphère globale**, en surface, le brome inorganique total est de 2.1 ppt dans LMDz-INCA et 2.5 ppt dans Sherwen et al., 2016b. A 15 km d'altitude, les concentrations en brome augmentent et atteignent un maximum à la tropopause (5 ppt ; 8 ppt respectivement). En surface la quantité du brome simulée est en accord avec Sherwen et al., 2016b. Cependant, plus on monte en altitude dans la **troposphère globale**, plus l'écart entre dans les rapports de mélange augmente entre LMDz-INCA et à GEOS-Chem (3 ppt de différence).
- **Dans les tropiques**, en surface, le brome inorganique total est de 3.4 ppt dans LMDz-INCA et 4 ppt dans Badia et al., 2019. A 15 km d'altitude, les concentrations en brome ressemblent aux concentrations en surface (3.8 ppt ; 4 ppt respectivement). Ceci est due aux fortes émissions en surface et aux forts courants convectifs dans ces zones géographiques. Nous remarquons cependant que le rapport de mélange de HBr est très élevé dans LMDz-INCA. Pour mieux comprendre ce biais, nous vous proposons de regarder la figure de gauche du modèle WRF-Chem intitulée « Nohet ». Cette simulation montre que pour une simulation sans réactions hétérogènes, le brome s'accumule fortement sous forme d'HBr dans la troposphère et les concentrations des autres espèces bromées diminuent.

Comme dans la partie précédente, nous concluons sur le cycle du brome que les différences avec les études précédentes sont liées à l'absence des réactions hétérogènes d'O<sub>3</sub> avec le bromure particulaire et du recyclage de HOBr et HBr sur des cristaux de glace (Wang et al., 2015).

Qualitativement, selon les comparaisons aux autres modèles, la chimie du brome dans LMDz-INCA donne des résultats se situant à 'mi-distance' entre une simulation sans réactions hétérogènes et une simulation incluant un maximum de réactions hétérogènes. En surface, les performances du modèle sont satisfaisantes, mais en altitude le recyclage du brome devient moins efficace que dans les autres modèles.

### Temps de vie et dépôt

Famille	LMDz-INCA	Sherwen et al., 2016b	Parrella et al., 2012
<b>Br<sub>y</sub></b>	5.1 jours	18 jours	7 jours
<b>BrO<sub>x</sub> (Br + BrO)</b>	5.6 min	8.1 min	

Tableau III.10. : Temps de vie moyen modélisé des familles du brome dans la troposphère globale.

Le calcul des temps de vie des espèces dans les modèles permet de dire si les espèces introduites sont détruites près ou loin de leurs sources. La comparaison avec des modèles permet de détecter si une espèce se perd très rapidement/très lentement dans l'atmosphère et aide à évaluer le calcul du dépôt sec et humide.

Le modèle suggère un temps de vie physique de 5.1 jours pour Br<sub>y</sub>, ce qui est plus faible que les 7 jours proposés par Parrella et al., 2012.

Pour les radicaux bromés BrO<sub>x</sub>,  $\tau_{\text{BrO}_x}$  = 5.6 min, proche des 8.1 min de Sherwen et al. (2016b).

HBr représente 46.1% des puits physiques, HOBr 7.0% et BrNO<sub>3</sub> 47% (contre 33%, 30% et 28% selon Sherwen et al., 2016b).

Ces évaluations entre modèles ont permis de trouver des différences dans la simulation du brome troposphérique. Pour que l'évaluation soit plus complète et que l'analyse soit plus poussée, nous comparons dans la partie suivante les résultats aux observations in-situ.

### III.2.b.2.3. Comparaison aux observations

Le BrO est une des espèces bromées les plus faciles à détecter et qui représente le mieux l'efficacité du recyclage du brome dans la troposphère. C'est pourquoi l'évaluation de la chimie du brome des modèles se base souvent sur la comparaison des profils verticaux du BrO simulés aux mesures in-situ. La majorité des observations ont lieu au-dessus des régions tropicales et sous-tropicales océaniques. Ces études se basent sur des campagnes de mesures aéroportées et navales, notamment la campagne TORERO (Volkamer et al., 2015), CONTRAST (Chen et al., 2016) et CAST (Le Breton et al., 2017), les observations satellitaires comme GOME-2 (Theys et al., 2011) de la densité de la colonne troposphérique de BrO, et les observations surfaciques sur site fixe ou sur navire. Dans les paragraphes ci-dessous j'expose les résultats du modèle et les compare à ces diverses mesures atmosphériques.

Il faut noter que les sorties de LMDz-INCA sont des moyennes journalières sur un mois alors que les observations rapportées au-dessous sont des moyennes diurnes. Puisque les concentrations nocturnes du radical BrO sont proches de zéro, les concentrations modélisées et quantifiées ci-dessous ont été simplement multipliées par deux pour pouvoir comparer les résultats (comme recommandé dans Parrella et al., 2012). Cette approximation serait beaucoup moins dans les régions de haute latitude.

Globalement, la moyenne troposphérique diurne de BrO est de  $0,6 \text{ pmol.mol}^{-1}$ , ce qui est en accord avec Parrella et al. (2012) mais dans la plage inférieure de  $0,5$  à  $2 \text{ pmol.mol}^{-1}$  souvent citée dans la littérature (Stone et al., 2012).

## III.2. Évaluation

### BrO en surface

Le tableau III.11. montre que la teneur de BrO dans LMDz-INCA est en bon accord avec les mesures surfaciques ou aériennes.

Tableau III.11. : Rapports de mélange diurnes (ppt) de BrO dans la couche limite. Les valeurs sont rapportées sous forme de plages, moyennes ou moyennes  $\pm$  écarts-types. Le symbole « < » indique que BrO est inférieur à la limite de détection correspondante.

Lieu	Mois	BrO simulé dans GEOS-Chem (ppt)	BrO simulé par LMDz-INCA (ppt)	BrO mesuré (ppt)	Référence
<b>Ground-based measurements</b>					
<b>Hawaii (20°N, 155°W)</b>	Septembre	1.1	0.6	< 2.0	Sander et al. (2003)
<b>Crete (35°N, 26°E)</b>	Juillet – Août	0.48	0.4	< 0.7 - 1.5	Sander et al. (2003)
<b>Mace Head (53°N, 10°W)</b>	Avril – Octobre	2.1	0.15	< 0.3 - 2.5	Sander et al. (2003) Saiz-Lopez et Plane, (2004) Saiz-Lopez et al. (2006)
<b>Maine (43°N, 71°W)</b>	Juillet – Août	0.49	0.02	< 2.0	Keene et al. (2007)
<b>Tenerife Island (29°N, 17°W)</b>	Juin - Juillet	1.0	0.22	3.0	Sander et al. (2003)
<b>Cabo Verde (17°N, 25°W)</b>	Novembre – Juin (janv-juin ici)	1.4	0.9	2.5 $\pm$ 1.9	Read et al. (2008) Mahajan et al. (2010)
<b>Ship-based measurements</b>					
<b>Atlantic Ocean</b>	Octobre	0.96	0.8	~ 1.0	Leser, Hönninger et Platt, (2003) Martin et al. (2009) Saiz Lopez et al. (2012)
<b>Atlantic Ocean</b>	Octobre	0.97	0.7	< 1.0 - 3.6	Leser et al. (2003)
<b>Aircraft-based measurements</b>					
<b>Eastern tropical Pacific Ocean (TORERO)</b>	Janvier- Février	0.22	0.4	0.26 $\pm$ 0.15	Volkamer et al. (2015) Wang et al. (2015) Dix, Koenig et Volkamer, (2016)
<b>Western tropical Pacific Ocean (CONTRAST)</b>	Janvier- Février	0.66	0.9	0.63 $\pm$ 0.74	Chen et al. (2016)
<b>Western tropical Pacific Ocean (CAST)</b>	Janvier- Février	0.36	0.3	0.28 $\pm$ 0.16	Le Breton et al. (2017)

## Colonne de BrO

La figure III.11. ci-dessous sert à comparer les mesures satellites de BrO aux sorties du modèle GEOS-Chem et LMDz-INCA. Il existe un cycle saisonnier de la colonne de BrO dont l'amplitude augmente lorsqu'on s'éloigne de l'équateur, que ce soit dans les observations ou les modèles. Les observations aux latitudes moyennes de l'hémisphère sud montrent des concentrations comparables aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord à cause de l'origine naturelle dominante de Br<sub>y</sub>. La variation saisonnière est faible autour de l'équateur puisque les réactions sur aérosols, sources de BrO, varient peu au cours de l'année dans ces régions. L'absorption d'HOBr sur aérosol gagne de l'importance dans les extratropiques surtout en période hivernale ou la photolyse d'HOBr est minimale (d'où la saisonnalité observée dans la figure III.11 au-delà de 30°N et 30°S) (Parrella et al., 2012).

LMDz-INCA propose des valeurs se situant dans la partie inférieure de l'enveloppe des mesures de BrO. Ces valeurs collent très bien avec les courbes en bleu représentant la simulation de GEOS-Chem.

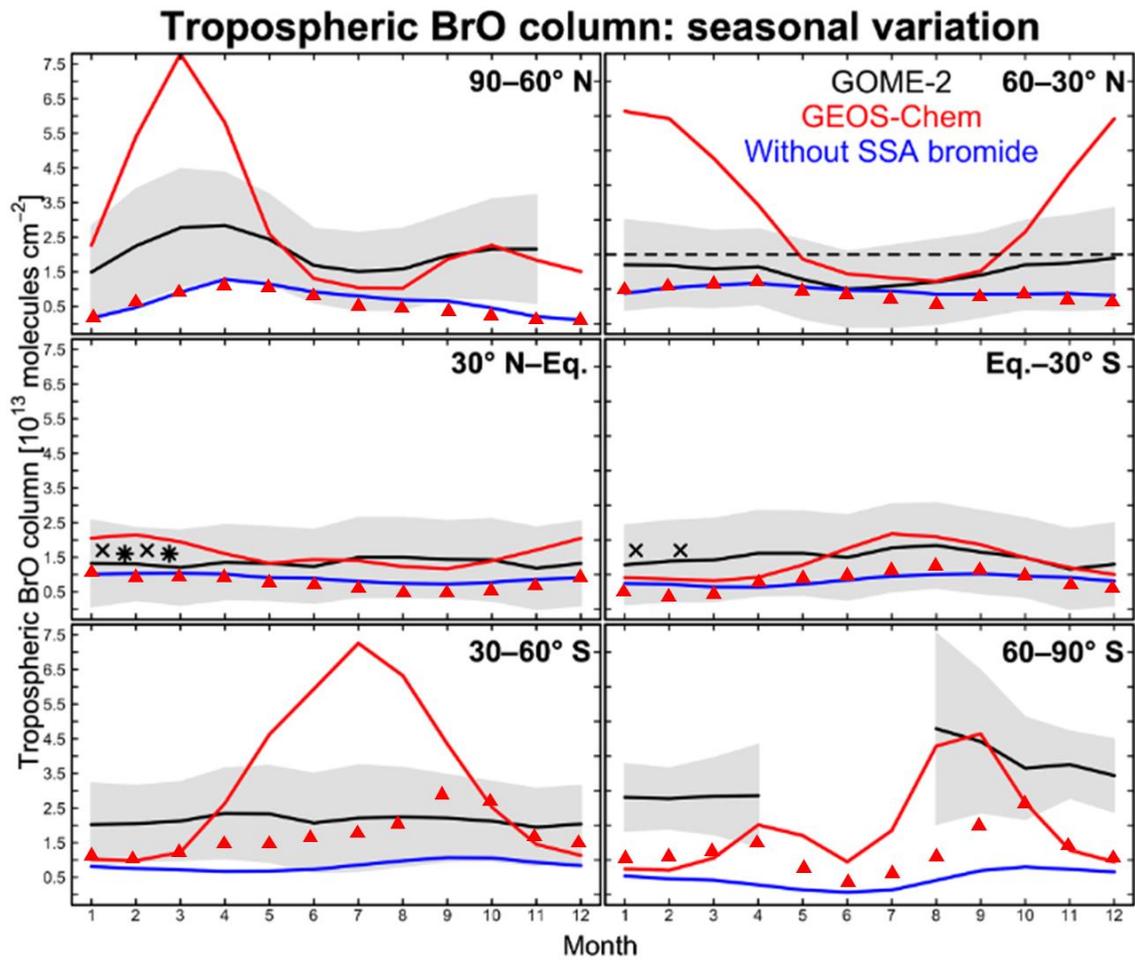


Figure III.11. : Cycles saisonniers de la colonne de BrO en molécules.cm<sup>-2</sup> (x 10<sup>13</sup>) simulés par LMDz-INCA (▲) et mesurés par le satellite GOME-2. Les mesures présentées sont effectuées en journée, pour pouvoir comparer le modèle qui donne une moyenne sur 24h, et comme les concentrations de BrO sont nulles la nuit, nous doublons les valeurs journalières modélisées de BrO. En ligne rouge est représentée la colonne de BrO tel que simulée par GEOS-Chem et en bleu la colonne de BrO tel que simulée par GEOS-Chem sans chimie particulaire.

Je regarde en dernier lieu le profil vertical de BrO pour en tirer des informations sur les sources et la réactivité de BrO en fonction de l'altitude dans LMDz-INCA.

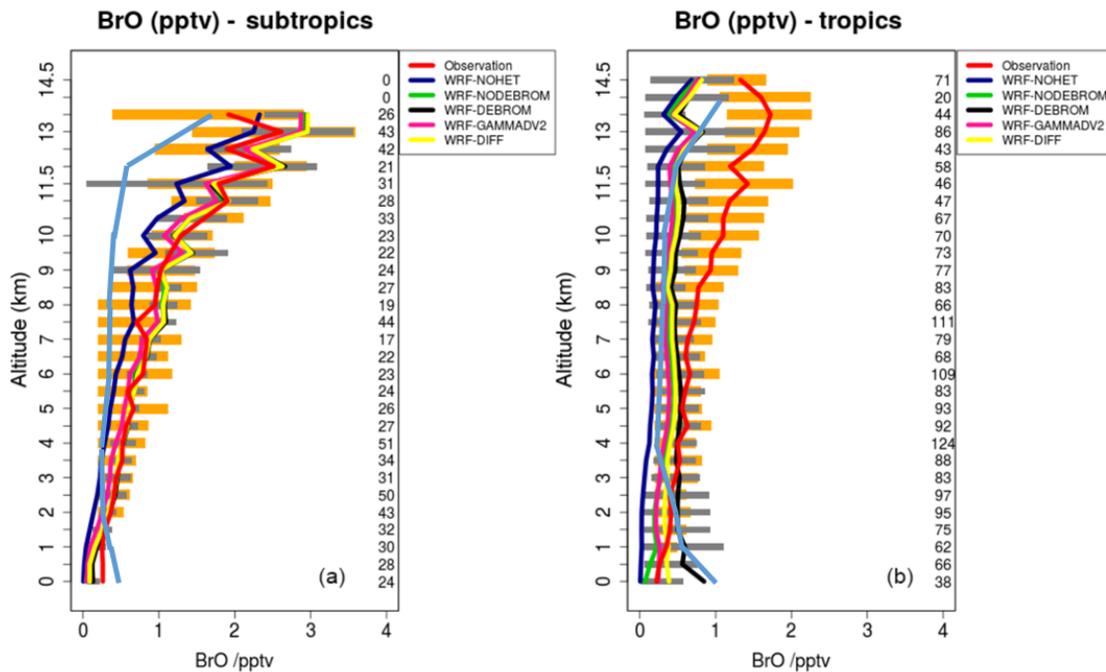


Figure III.12. : Profil vertical des rapports de mélange de BrO observés et simulés dans WRF-Chem (Badia et al., 2019) et dans LMDz-INCA (**bleu ciel**) au-dessus de Pacifique de l'Est. La concentration de BrO étant nulle en phase nocturne, nous doublons notre moyenne de BrO au-dessus de la région étudiée pour trouver la concentration en phase diurne.

Les observations montrent un gradient de BrO positif en fonction de l'altitude avec des concentrations allant de 0.2 à 2.5 ppt dans les sous tropiques et de 0.34 à 1.7 ppt dans les tropiques. Dans LMDz-INCA, entre la surface et 14 km d'altitude, le rapport de mélange simulé dans INCA varie de ~0.5 et 1.15 ppt dans les sous tropiques et de ~1.0 ppt à 0.7 ppt dans les tropiques. De la surface jusqu'à quelques km d'altitude, les niveaux de BrO sont maintenus via les sources organiques et inorganiques. Plus nous montons en altitude, plus le modèle s'éloigne des observations car les réactions sur cristaux de glace et d'autres réactions hétérogènes ne sont pas prises en compte dans le modèle.

### III.2. Évaluation

Une explication complémentaire à la première concernant les niveaux du BrO dans la verticale a été avancée par Badia et al. (2019). Cette équipe de recherche a trouvé que les réactions du brome avec les COV et qui forment HBr ont un effet important sur les niveaux de Br<sub>y</sub> dans l'atmosphère. Lorsque les réactions du brome avec les COV ne sont pas incluses dans leur modèle (WRF-Chem), la quantité de Br<sub>y</sub> augmente beaucoup dans la couche limite marine dans la région sous tropicale. De plus, dans la moyenne et haute troposphère, dans les régions où les COV émis par l'océan et les forêts sont transportés par convection, WRF-Chem sous-estime les quantités de BrO lorsque ces réactions du brome avec les COV sont prises en compte. Les résultats obtenus indiquent que BrO est très sensible à la conversion du brome réactif en espèces plus stables par le biais de ces réactions. En résumé, la conversion du brome réactif en espèces plus stables apparaît très incertaine.

#### III.2.b.2.4. Conclusion

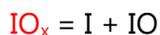
Dans l'ensemble, LMDz-INCA simule plutôt bien les niveaux de Br<sub>y</sub> et BrO en surface, ce qui est prérequis pour étudier le rôle que joue le brome dans la consommation de l'ozone dans la couche limite marine. **En altitude, les puits chimiques hétérogènes d'HBr ne sont pas suffisamment efficaces** dans le modèle pour reproduire les profils verticaux mesurés de BrO et des espèces réservoirs. Ce biais pourrait être en grande partie corrigé si la réaction de HOBr sur gouttelettes d'eau et cristaux de glace était incluse.

En conclusion, on peut s'attendre, dans une étude du rôle du brome dans la consommation de l'ozone et dans la capacité oxydante avec notre modèle, que la chimie du brome ait un effet important en surface et dans la basse troposphère mais plus réduit en altitude.

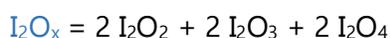
### III.2.b.3. Chimie modélisée des composés iodés

Nous avons vu dans le chapitre II que 17 espèces d'iode en phase gazeuse ont été ajoutées au mécanisme troposphérique d'INCA (IBr, ICl, IBr, I<sub>2</sub>, I, IO, HI, HOI, INO, INO<sub>2</sub>, INO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et CHI<sub>3</sub>). Ici, j'examine la chimie des composés iodés modélisée dans LMDz-INCA.

Je regroupe dans ce qui suit les espèces par familles :



Les IO<sub>x</sub> sont des radicaux à court temps de vie qui sont impliqués dans la consommation de l'O<sub>3</sub>.



Les I<sub>2</sub>O<sub>x</sub> sont des espèces particulières qui jouent un rôle accru en altitude et contribuent au maintien des IO<sub>x</sub> dans la haute troposphère.



Les I<sub>y</sub> comprennent les radicaux iodés, les oxydes d'iodes I<sub>2</sub>O<sub>x</sub> et les réservoirs halogénés qui maintiennent les concentrations en radicaux halogénés loin des sources d'émission.

#### III.2.b.3.1. Comparaison des bilans massiques et rapports de branchement des réactions

Dans cette partie, nous comparons les charges massiques en iode de plusieurs simulations dans GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016b) à la nôtre. Nous avons fait le choix de comparer les résultats avec ces études car les résultats de ces simulations sont documentés dans la littérature et le même schéma chimique de l'iode de notre modèle est basé sur celui de GEOS-Chem. Ces études fournissent des éléments de comparaison dans l'évaluation des performances du modèle en termes de chimie l'iode. Néanmoins, il faut souligner que la chimie de l'iode est très incertaine. **Les concentrations des espèces iodées calculées dans les modèles n'ont jamais été mesurées à l'exception d'IO, I et I<sub>2</sub>. C'est pourquoi la comparaison des charges massiques dans les modèles peut ne pas refléter la réalité.**

### III.2. Évaluation

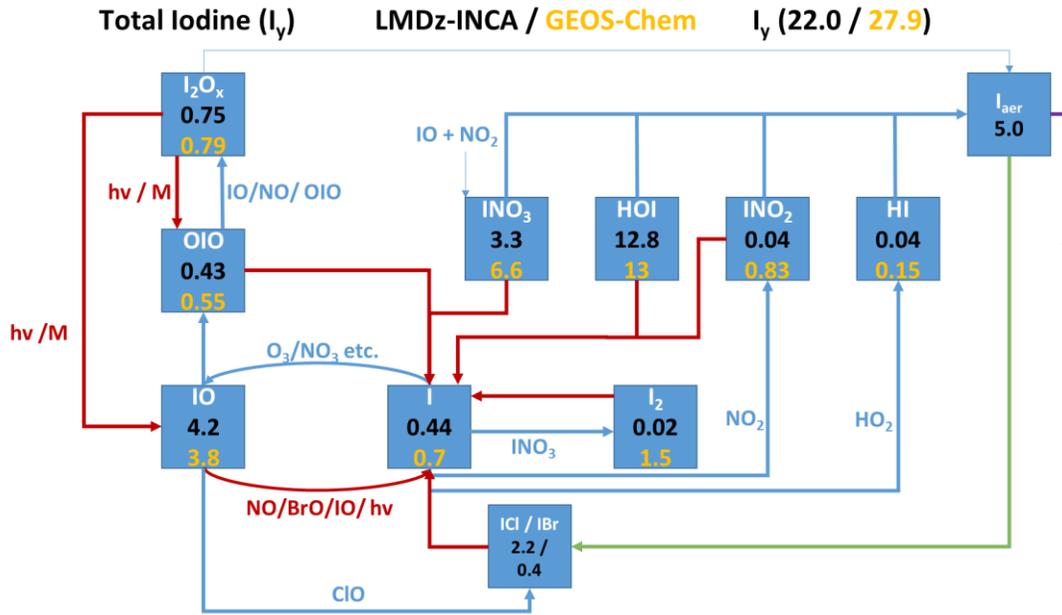


Figure III.13. : Cycle des espèces  $I_y$  dans la troposphère schématisé en incluant les charges globales des espèces iodées troposphériques inorganiques ( $I_y$ ) dans LMDz-INCA (en noir) et dans GEOS-Chem (en jaune). Les chiffres entre crochets représentent les charges massiques en Gg I.

Le cycle d'iode modélisé est schématisé dans la figure III.13. ci-dessus. La charge massique en iode atomique inorganique en excluant IBr/ICl et  $I_{aer}$  est de  $\sim 22.0$  Gg dans la troposphère dans LMDz-INCA et de  $\sim 27.9$  Gg dans GEOS-Chem (Sherwen et al., 2017a) ce qui est satisfaisant à première vue. HOI est l'espèce d'iode la plus abondante et l'efficacité à laquelle elle est lessivée contrôle la charge totale d'iode atmosphérique. Il existe cependant des différences notables en comparant les concentrations d'HI,  $INO_2$ , et  $I_2$ .

Les niveaux de HI et  $INO_2$  sont sous estimés dans LMDz-INCA comparé à GEOS-Chem. Il est difficile d'expliquer ces différences et nous ne disposons pas d'autres estimations de ces espèces dans la littérature. Cependant, Saiz-Lopez regroupe ces espèces dans une famille qu'il définit minoritaire ( $I_{min} = HI + OIO + INO_2 + INO$ ) et qui représentent moins de 5.0 % de la masse en iode inorganique troposphérique (2.3 % dans notre cas).

La différence en  $I_2$  s'explique par les hypothèses faites sur le devenir d' $INO_3$ ,  $INO_2$  et HOI :

- Dans Sherwen et al., 2016a, ces composés réagissent en phase particulaire pour donner  $I_2$

- Dans Sherwen et al., 2016b tout comme dans notre modèle, ces composés donnent ICl et IBr, réduisant la production de  $I_2$  et sa charge massique par rapport à Sherwen et al., 2016a.

Notons aussi qu'il existe des différences dans la représentation géographique des sources d'iode organique/inorganique entre les deux modèles (notre modèle et GEOS-Chem) ce qui peut avoir des effets importants sur la charge atmosphérique en iode.

### Rapports de branchements

Dans l'étude des rapports de branchement, nous nous intéressons à la production et à la perte d' $IO_x$ . Cette famille influence aussi la capacité d'oxydation de la troposphère à travers les cycles catalytiques d'appauvrissement qui opèrent aussi dans la couche d'ozone stratosphérique (Brasseur et Solomon, 2005), modifie les ratios  $HO_x$  ( $HO_2$  / OH) et  $NO_x$  ( $NO_2$  / NO) (Bloss et al., 2005), produit des oxydes d'iode d'ordre supérieur ( $I_xO_y$ ), et génère différentes formes d'iode inorganique (Saiz-Lopez et al., 2012a).

À l'échelle mondiale, la production d' $IO_x$  dans le modèle est dominée par la photolyse inorganique de HOI (80.5%), OIO (10.2%),  $INO_3$  (5.4%) et  $I_2O_x$  (3.9%). Ces chiffres sont comparables aux chiffres dans Sherwen et al. (2016b) : HOI (76%) et OIO (11%).

La principale voie de perte d' $IO_x$  est la production d'HOI par réaction IO avec  $HO_2$  (78.5%, 77% dans Sherwen et al. (2016b)), avec des voies de perte supplémentaires par auto-réaction, et des réactions avec  $NO_x$  et BrO qui contribuent respectivement à 11.3%, 5.7% et 4.5%. Sherwen et al. (2016b) retrouvent les branchements respectifs suivant : 10%, 7.7%, et 4.6%.

Les branchements des flux des réactions des espèces iodées dans LMDz-INCA sont comparables à ceux calculés par Sherwen et al. (2016b) avec GEOS-Chem. Ces résultats indiquent que la chimie des espèces iodées est correcte dans le modèle avec la réserve que la chimie de l'iode est très incertaine et donc que ses représentations dans les modèles ne sont pas nécessairement très représentatives de la réalité.

III.2.b.3.2. Comparaison des profils verticaux

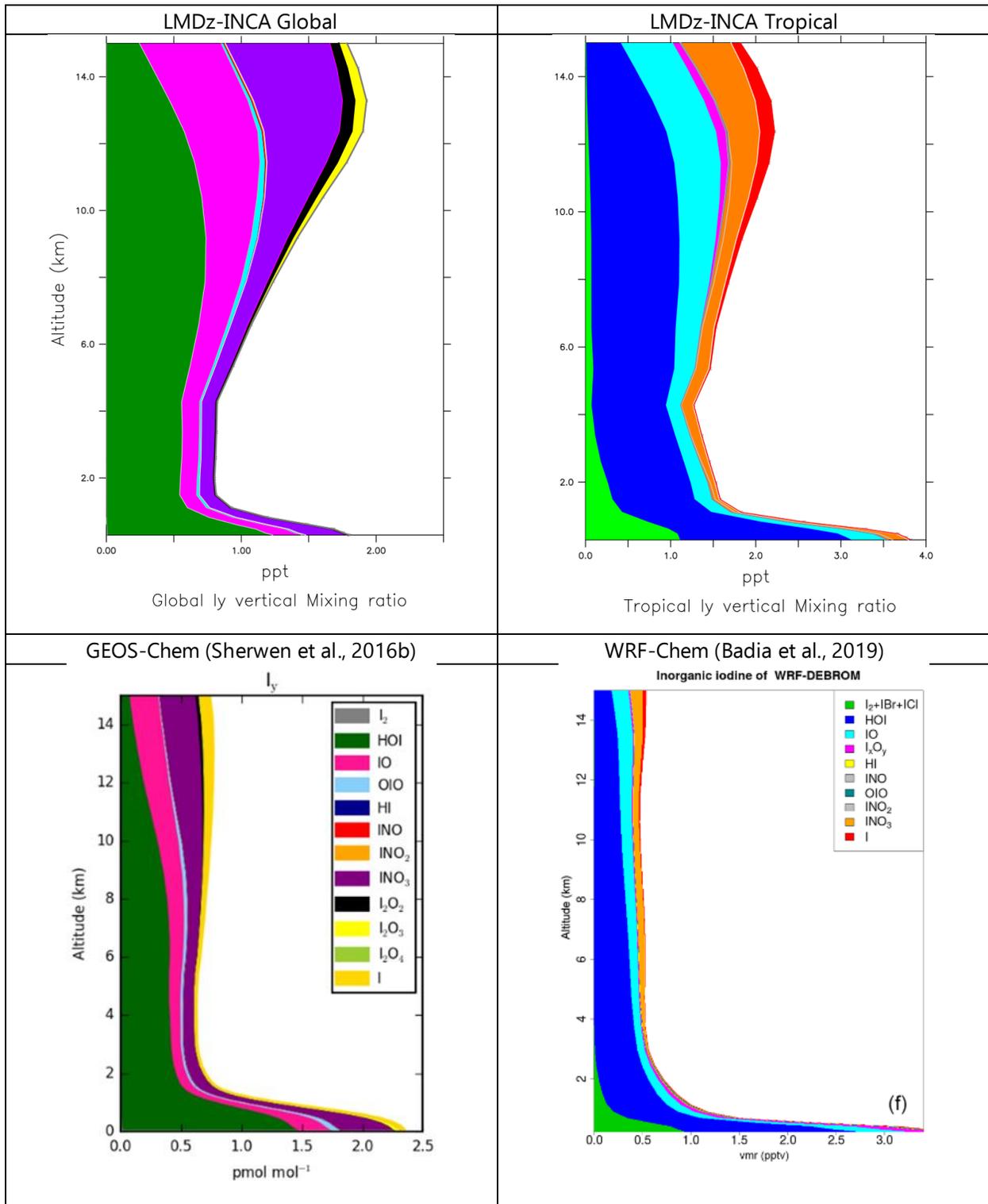


Figure III.14. : Répartition verticale en moyenne annuelle des espèces iodées à travers la troposphère. Le code couleur dans LMDz-INCA suit celui de la figure du bas. Les figures du haut sont celles de LMDz-INCA,

du bas celles GEOS-Chem global (Sherwen et al., 2016b) et WRF-Chem au-dessus des tropiques (Badia et al., 2019) respectivement.

## **I<sub>y</sub>**

Dans la verticale, la moyenne du rapport de mélange de I<sub>y</sub> est de 1.3 pmol.mol<sup>-1</sup>, ce qui est plus élevée que dans les études précédentes de modélisation (~0.5-1 pmol.mol<sup>-1</sup>) (Saiz-Lopez et al., 2014 ; Sherwen et al., 2016a, Sherwen et al., 2016b).

La figure III.14. montre la variation verticale de la contribution des espèces organiques et inorganiques à la charge totale d'iode dans l'atmosphère tropicale. Les concentrations d'iode inorganique sont les plus élevées dans la couche limite marine et essentiellement tropicale, conformément à leurs régions dominantes d'émission. Comme prévu et compte tenu de la source en surface, la concentration d'iode diminue avec l'altitude. Cette baisse est rapide en haut de la couche limite.

## **CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>IX**

La seule espèce précurseur ayant une durée de vie photochimique suffisamment longue pour atteindre la haute troposphère est CH<sub>3</sub>I. Les concentrations des gaz sources à courte durée de vie - CH<sub>2</sub>IX (où X = Cl, Br, I) et I<sub>2</sub> - sont négligeables excepté dans la partie basse de l'atmosphère où ils se décomposent.

## **ICl, IBr, I<sub>2</sub>**

Au-dessous de 5 km, il y a une contribution non négligeable des molécules dihalogénées (ICl + IBr + I<sub>2</sub>). La contribution de ces espèces diatomiques à I<sub>y</sub> diminue rapidement avec l'altitude en raison de la diminution rapide des concentrations d'aérosols de sel de mer avec l'altitude, aérosols sur lesquelles IBr et ICl se forment suite à l'absorption et au recyclage hétérogène de INO<sub>3</sub>, INO<sub>2</sub> et HOI.

## **HOI et INO<sub>3</sub>**

L'équilibre entre les espèces réservoirs nocturnes est déplacé de la prédominance de HOI dans la basse à moyenne troposphère à celle de l'INO<sub>3</sub> dans la haute troposphère, suite à l'augmentation

### III.2. Évaluation

des concentrations de  $\text{NO}_2$  vers la haute troposphère. La concentration d' $\text{INO}_3$  augmente significativement au-dessus de 10 km et devient le réservoir inorganique nocturne le plus abondant et le principal puits d'iode à ces altitudes.

Ces variations verticales peuvent être principalement expliquées par :

- Un processus diurne de l'iode inorganique conforme aux calculs photochimiques précédents de l'iode dans la haute troposphère tropicale (Butz et al., 2009) où des niveaux élevés d'I et IO pendant la journée sont convertis en HOI et  $\text{INO}_3$  la nuit.
- La réaction  $\text{IO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$  qui entre en compétition avec  $\text{IO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{INO}_3$  car les niveaux de  $\text{NO}_2$  augmentent dans la haute troposphère (Saiz Lopez et al., 2014)
- Les températures plus basses et les taux de photolyse plus élevés en altitude, ce qui empêche la formation d'HOI et augmente son taux de photolyse ( $\text{HOI} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{OH}$ ). De fait, les concentrations des composés moins solubles dans l'eau (IO,  $\text{INO}_3$ ) et à durée de vie plus longue augmentent (Sherwen et al., 2016b).

#### **IO et $\text{I}_2\text{O}_x$**

Les concentrations d'IO suivent le profil vertical d' $\text{I}_y$ , avec des valeurs élevées dans la couche limite marine tropicale.

Au-dessus de 7 à 8 km, et jusqu'à la tropopause, les niveaux d'IO sont maintenus par la libération combinée d'atomes d'iode provenant de la photodissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$ , du flux ascendant d' $\text{I}_y$  et de la photolyse de  $\text{I}_2\text{O}_x$ . Les niveaux d' $\text{I}_2\text{O}_x$  sont clairement réduits au profit d'autres espèces d'iode inorganique, ce qui affecte fortement leur potentiel de destruction de l'ozone troposphérique.

## Temps de vie et dépôt

Famille	LMDz-INCA	Sherwen et al., 2016a	Sherwen et al., 2016b
Réservoirs I <sub>y</sub> (pertes physiques)	2.3 jours	3.3 jours	2.2 jours
IO <sub>x</sub> (pertes chimiques)	57 secondes	60 secondes	78 secondes

Tableau III.12. : Temps de vie moyen modélisé des familles de l'iode dans la troposphère globale.

Comme le montre le tableau ci-dessus, le temps de vie des réservoirs I<sub>y</sub> (IBr, ICl, I<sub>2</sub>, HOI, HI, INO<sub>2</sub>, INO<sub>3</sub>) est de l'ordre de deux à 3 jours. Le temps de vie des radicaux est IO<sub>x</sub> est lui plus beaucoup court et est de l'ordre de la minute.

L'iode est perdu principalement à travers le dépôt de l'espèce dominante HOI (54 % contre 51% dans Sherwen et al., 2016a). Le reste est principalement perdu sous forme d'INO<sub>3</sub> (28% contre 20%) et d'iode particulaire I<sub>aer</sub> + I<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (15.5% contre 24%).

### III.2.b.3.3. Comparaison aux observations

Jusqu'à présent, le seul composé iodé majoritaire ayant été observé dans la troposphère est le monoxyde d'iode IO. Je compare donc les concentrations en IO dans LMDz-INCA à une gamme d'observations en surface (figure III.15.) et au profil vertical mesuré lors de la campagne d'avions TORERO (Volkamer et al., 2015 ; Wang et al., 2015). Les campagnes de mesure de l'iode inorganique ne sont pas nombreuses. J'ajoute à cela que la teneur en IO varie beaucoup selon le milieu. Les données d'observations sur iode sont beaucoup moins nombreuses que sur le chlore et le brome.

## IO en surface

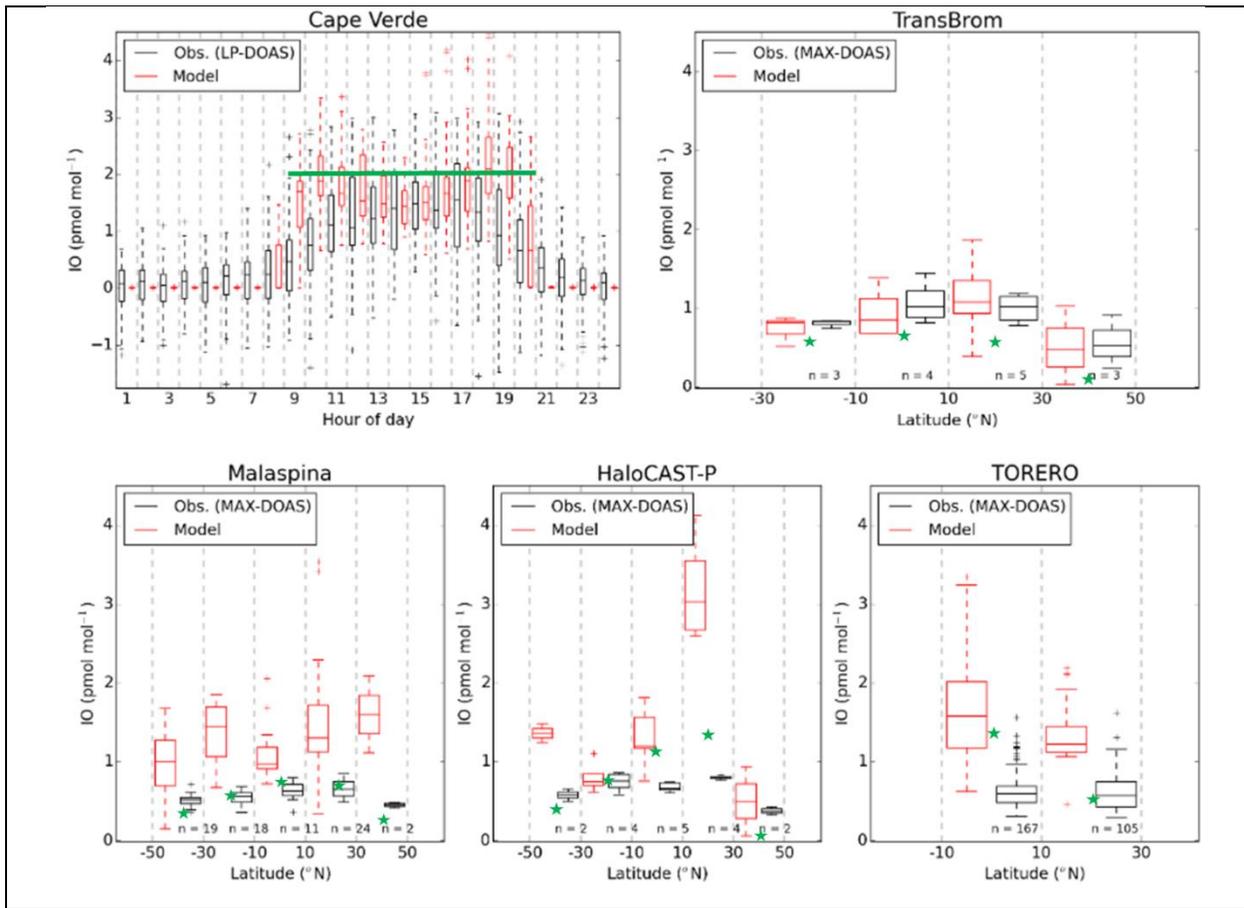


Figure III.15. : Comparaison d'IO simulé dans LMDz-INCA (★) à GEOS-Chem (en rouge) aux observations en surface. Le maximum de IO dans LMDz-INCA est comparé aux mesures horaires du Cap-Vert. Les valeurs sont des moyennes pour des pas de 20 degrés N.

Globalement, les concentrations moyennes annuelles en surface d'IO au-dessus des océans sont environ de  $0.21 \text{ pmol.mol}^{-1}$  ce qui se rapproche de l'intervalle de Sherwen et al. (2016a) ( $0.25 - 1 \text{ pmol.mol}^{-1}$ ). Le modèle suggère des valeurs d'IO dans l'enveloppe des mesures en surface dans le Pacifique de l'Est (TORERO Volkamer et al., 2015), les tropiques (Malasapina, Prados-Roman et al., 2015b), et l'Atlantique tropical au Cap-Vert (Mahajan et al., 2010 ; Read et al., 2008). Dans le Pacifique de l'Ouest (TransBrom, Großmann et al., 2013) et Pacifique de l'Est (HALOCast-P, Mahajan et al., 2012) des valeurs du modèle sont plus variables mais restent dans le même ordre de grandeur que les mesures atmosphériques.

## IO dans la verticale

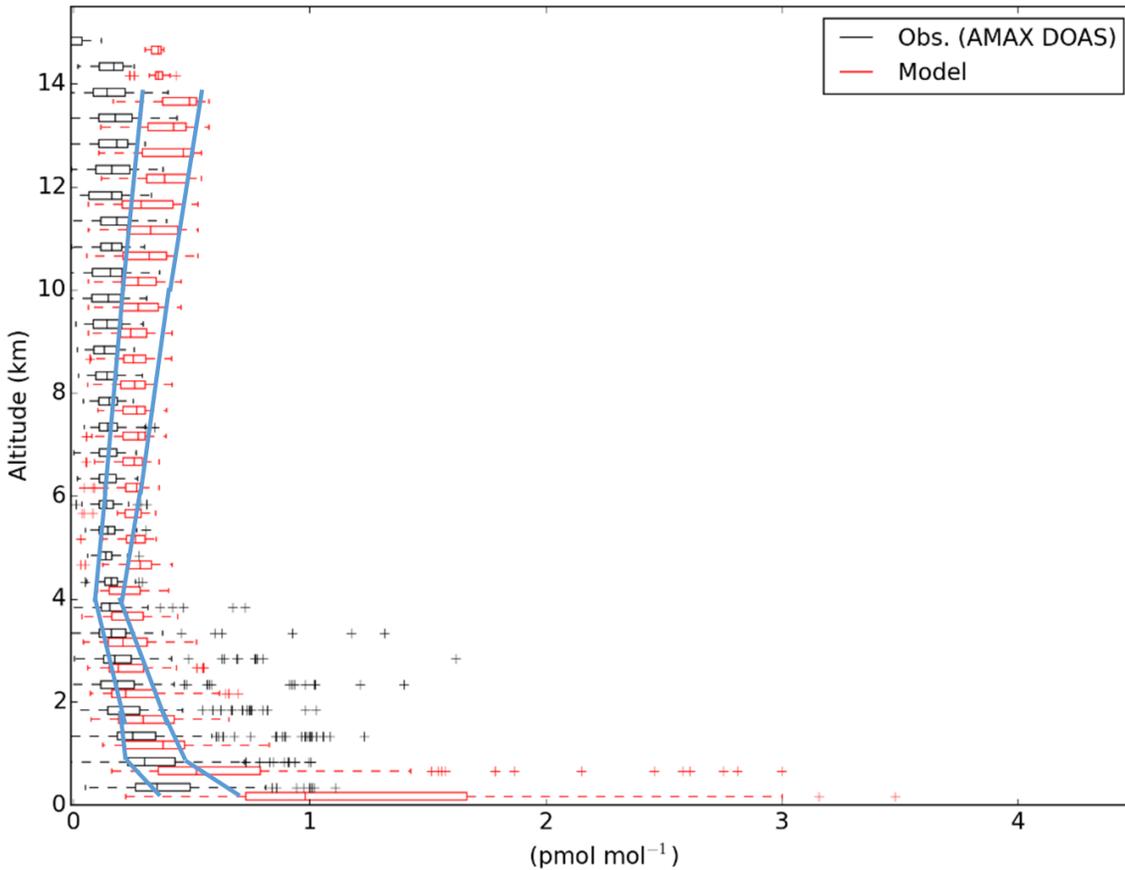


Figure III.16. : Profil vertical moyen de IO (ppt) au-dessus du Pacifique de l'Est (b) dans LMDz-INCA (bleu), GEOS-Chem (Sherwen et al., 2016a) et les observations de la campagne aérienne TORERO (Volkamer et al., 2015 ; Wang et al., 2015). La courbe (1) représente la moyenne d'IO dans la verticale dans LMDz-INCA au-dessus du Pacifique de l'Est pour la période de janvier-février, la courbe (2) représente le double de la courbe (1) pour prendre approximativement en compte le profil journalier (moyenne diurne) verticale d'IO du modèle.

Nous comparons dans la figure III.16. les observations aériennes de la campagne TORERO (Volkamer et al., 2015 ; Wang et al., 2015) au-dessus du Pacifique de l'Est aux simulations LMDz-INCA. Puisque nos sorties sont des moyennes mensuelles journalières d'IO, il est difficile de comparer nos sorties aux campagnes de mesures ayant eu lieu en journée et à des heures précises (entre 9h et 19h). C'est pourquoi, nous indiquons le domaine dans lequel IO figurerait en prenant comme limite inférieure la moyenne d'IO dans le modèle et le double de cette moyenne pour approximativement représenter les concentrations en phase diurne (car la nuit les concentrations d'IO sont nulles (Saiz Lopez et al., 2014)).

### III.2. Évaluation

En surface, le modèle donne des valeurs d'IO proches des moyennes mesurées avec une légère surestimation des concentrations d'IO en surface. Ceci est similaire aux résultats d'autres études de modélisation (Sherwen et al., 2016a et Badia et al., 2019) et s'expliquerait par les forts flux océaniques d'iode inorganique dans cette zone.

Entre la surface et 4 km d'altitude, IO diminue graduellement ce qui est conforme aux mesures. Au-delà de 4 km et jusqu'à 14 km d'altitude, les concentrations d'IO augmentent légèrement et s'éloignent des observations aériennes. Cette augmentation des niveaux d'IO en altitude est un biais bien identifié dans tous les modèles simulant l'iode troposphérique. Les études dans WRF-Chem ont montré que la modification des constantes de vitesse des réactions hétérogènes a très peu d'impact sur l'IO dans la haute troposphère (Badia et al., 2019). A ce jour, les raisons de cette augmentation d'IO dans la haute troposphère ne sont pas très claires.

#### **III.2.b.3.4. Conclusion**

Dans l'ensemble, LMDz-INCA modélise bien le cycle chimique de l'iode ou du moins aussi bien que les autres modèles. La distribution verticale de l'iode sous les différentes formes de  $I_y$  se rapproche également de celles des autres modèles.

Dans la mesure où l'on souhaite simuler le rôle de l'iode dans la consommation de l'ozone et son impact sur la capacité oxydante, on peut s'attendre à ce que, dans le modèle, l'iode ait un effet sur l'ozone dans la haute troposphère dans la gamme haute des estimations qui ont été réalisées avec GEOS-Chem.

### III.3. Conclusion générale sur la chimie des halogènes dans LMDz-INCA

Nous avons présenté les résultats de la simulation de référence du modèle LMDz-INCA qui comprend désormais la chimie des halogènes. Nous concluons que malgré une implémentation simple (sans chimie aqueuse), le modèle calcule des concentrations raisonnables des espèces chlorées, bromées et iodées, notamment dans la basse atmosphère, qui sont cohérentes avec les valeurs calculées par d'autres modèles. Les forces et faiblesses du modèle sont illustrées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.13. : Résumé de la performance du modèle LMDz-INCA sous sa version avec halogènes. Le terme correct signifie en cohérence avec les résultats des autres modèles et/ou avec les observations disponibles.

	<b>Modélisation du chlore</b>	<b>Modélisation du brome</b>	<b>Modélisation de l'iode</b>
<b>Points forts</b>	Cyclisation du Cl <sub>y</sub> correcte Profil vertical des espèces Cl* correcte.	Cyclisation du Br <sub>y</sub> correcte Niveaux de Br <sub>y</sub> en surface correcte.	Cyclisation et masse de I <sub>y</sub> correcte. Partition d'I <sub>y</sub> correct dans la verticale.
<b>Points faibles</b>	Difficulté à reproduire les teneurs de ClNO <sub>2</sub> et HCL en surface au-dessus des continents. Difficulté à reproduire les teneurs de Cl <sub>2</sub> dans la troposphère. Surestimation d'ICl en surface.	Charge massique troposphérique sous-estimée. Partition de Br <sub>y</sub> moyennement acceptable en altitude. Surestimation de HBr et sous-estimation d'HOBBr et BrO en altitude.	Surestimation d'IO dans la haute troposphère tropicale.
<b>Verdict</b>	Chimie du chlore suffisamment bien représentée pour modéliser son impact sur la capacité oxydante troposphérique marine.	Chimie du brome suffisamment bien représentée <b>en surface</b> pour modéliser son impact sur la capacité oxydante troposphérique.	Chimie de l'iode suffisamment représentée pour modéliser son impact sur la capacité oxydante troposphérique.

Il faut savoir que des incertitudes importantes subsistent dans la compréhension des halogènes dans la troposphère. Très peu de choses sont connues sur l'abondance et la distribution de Cl<sub>y</sub> et le recyclage du brome ou conversion en produit plus stable (HBr). Les sections efficaces d'absorption I<sub>2</sub>O<sub>x</sub> sont très incertaines, ainsi que les émissions de leurs précurseurs organiques et inorganiques (Sherwen et al., 2016a). La chimie hétérogène du chlore, du brome et de l'iode a un impact important sur la dynamique chimique des espèces halogénées. Peu de données expérimentales sont exploitables et certains choix de coefficients de capture pour les aérosols ne sont pas bien contraints. La connaissance de la chimie des composés halogénés en termes de

### III.3. Conclusion générale sur la chimie des halogènes dans LMDz-INCA

mécanismes et des cinétiques associées est encore parcellaire ce qui limite la confiance dans sa représentation dans les modèles tridimensionnels.

Compte tenu des développements entrepris, les résultats de la simulation de référence dans LMDz-INCA semblent généralement cohérents avec ceux des autres modèles et avec les rares observations. L'introduction de la chimie des halogènes est susceptible d'induire des changements dans la chimie atmosphérique modélisée des  $O_x$ ,  $NO_x$ ,  $HO_x$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $COV$ . L'évaluation de ces changements et l'impact des halogènes sur la capacité oxydante atmosphérique globale est le sujet du chapitre suivant.

# Chapitre IV. Impact de la chimie des halogènes sur le système chimique troposphérique

Le modèle de chimie-climat LMDz-INCA a été modifié pour prendre en compte la chimie troposphérique des composés halogénés. Des comparaisons entre la chimie du chlore, du brome et de l'iode dans la troposphère simulée par INCA à celle simulée par d'autres modèles globaux et aux observations de composés halogénés ont montré sa capacité à simuler assez correctement cette chimie.

Les modèles globaux de circulation générale intégrant la chimie atmosphérique, et en particulier le modèle LMDz-INCA, ont été construits pour répondre aux questions primordiales : quel est le budget de l'ozone troposphérique (quantité, sources et puits) ? Quelle est sa répartition ?

Le préalable à des applications du modèle sur l'évolution de la composition atmosphérique, par exemple depuis l'ère préindustrielle, et les impacts de cette évolution repose sur une caractérisation pertinente de la composition gazeuse actuelle et de sa variabilité spatiale y compris le rôle de la chimie des halogènes dans le système chimique troposphérique.

J'évalue dans ce chapitre les changements induits par les halogènes troposphériques sur les systèmes  $O_x$ ,  $NO_x$ ,  $HO_x$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $COV$ .

## **IV.1. Impact des halogènes sur la chimie photooxydante**

Dans cette première partie, nous cherchons à quantifier l'impact de la chimie des halogénés sur la chimie photooxydante. Pour cela, nous comparons des simulations de l'année 2010 effectuées avec le modèle LMDz-INCA considérant ou non la chimie des halogénés (respectivement appelées Halo et NMHC), toutes les autres conditions de simulations étant identiques (protocole exposé dans le chapitre III).

L'analyse porte sur l'impact de la chimie des halogènes sur la charge massique et le budget de l'ozone troposphérique, sur le budget du radical OH, et sur le temps de vie des COV et du  $CH_4$ .

#### IV.1. Impact des halogènes sur la chimie photooxydante

Ces bilans sont comparés chaque fois que c'est possible aux résultats obtenus avec GEOS-Chem incluant la chimie Br+I (Sherwen et al., 2016a) et incluant la chimie Cl+Br+I (Sherwen et al., 2016b). Cette partie nous permet donc à la fois de quantifier l'impact de la chimie des halogénés sur la chimie photooxydante mais également de compléter l'évaluation faite au chapitre précédent.

#### **Changement des concentrations globales d'O<sub>3</sub>**

Globalement, le rapport de mélange moyen annuel de l'ozone est réduit de 9.7 ppb (contre 9.4 ppb dans GEOS-CHEM, Sherwen et al., 2016b) avec l'inclusion des halogènes. Ceci correspond à une diminution de la charge troposphérique d'ozone de 22% (contre 19% dans GEOS-Chem).

- L'ozone de surface sur les zones continentales subit une diminution de 6 ppb (soit 23%) est simulée.
- L'ozone de surface sur les zones océaniques, où sont majoritairement émis les composés halogénés primaires, diminue de 7.7 ppb (32%) (contre 8.5 ppb soit 30 % dans GEOS-Chem).

La charge troposphérique de l'ozone global est de 250 Tg (contre 339 Tg dans GEOS-Chem) alors que la valeur actuelle proposée par l'AR5 SR est de 370 Tg et celle des simulations CMIP6 (sans chimie des halogènes) est de 356±31 Tg (Griffiths et al., 2021). Cette différence dans le bilan massique de l'ozone revient aux différentes hypothèses considérées dans les modèles, notamment les émissions de COV.

#### **Répartition géographique des changements**

La figure IV.1. présente les changements absolus et relatifs de la colonne troposphérique d'ozone, de l'ozone en surface et de l'ozone zonale entre les simulations avec et sans chimie d'halogènes. Des pertes relatives importantes sont observées dans l'hémisphère Sud océanique (Figure 1, carte droite du bas), ce qui témoigne des fortes émissions d'espèces halogénées à la surface de l'océan dans ces régions (Long et al., 2014 ; Schmidt et al., 2016 ; Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016b).

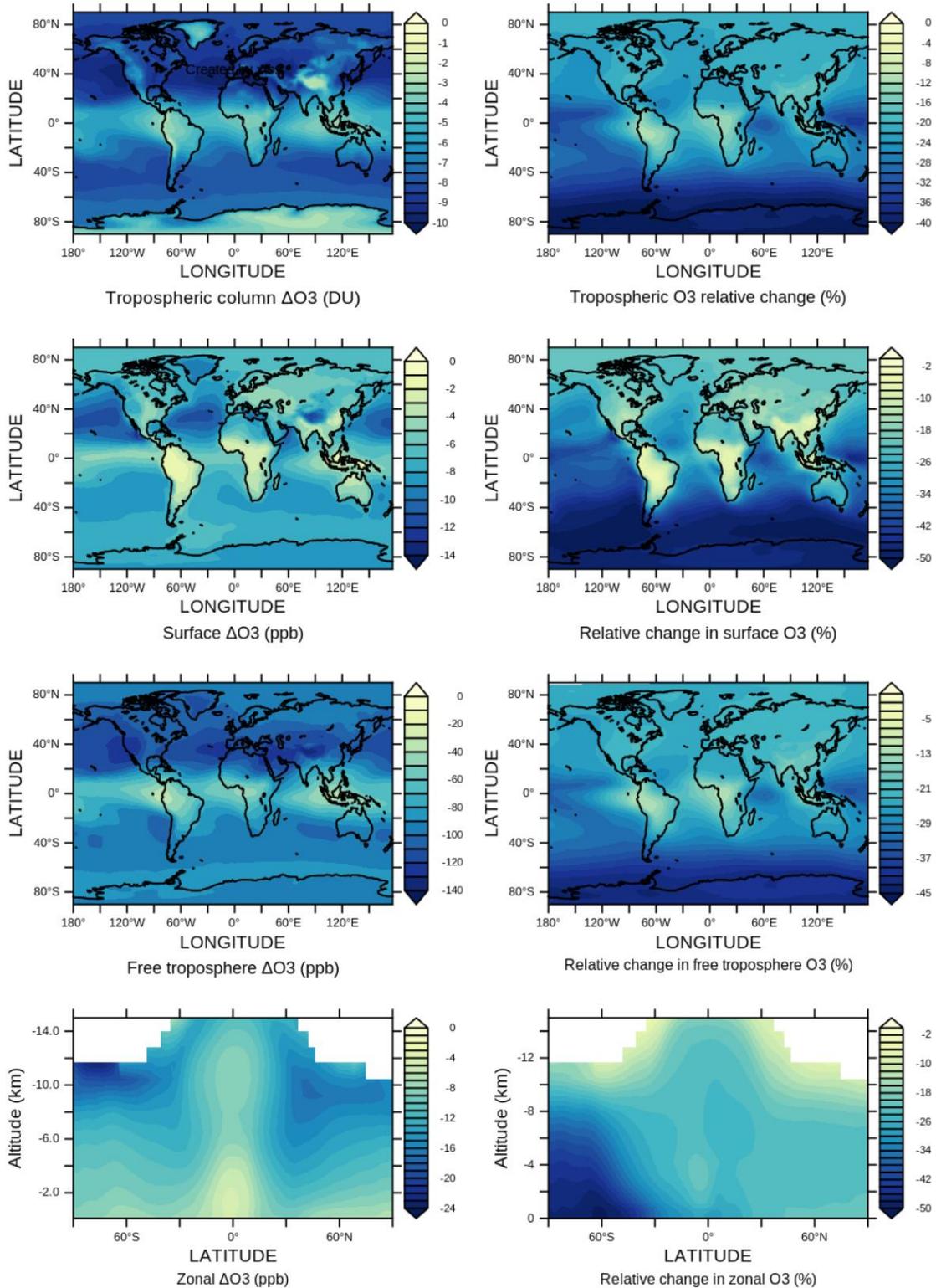


Figure IV.1. : Changements absolus (à gauche) et relatifs (à droite) de l' $O_3$  troposphérique après inclusion de la chimie des halogènes : changements de la colonne d'ozone en DU (haut), d'ozone dans la troposphère libre (350 - 900 hPa), d'ozone en surface en ppb (milieu) et d'ozone zonal en ppb (bas).

#### IV.1. Impact des halogènes sur la chimie photooxydante

Le changement le plus important de la chimie des composés halogénés sur la masse de l'ozone a lieu dans la troposphère libre avec un changement de 63% de la concentration d'O<sub>3</sub> entre 350 hPa et 900 hPa. Ce résultat est d'ampleur similaire à la variation simulée dans GEOS-Chem (65%).

#### Impact sur les termes du bilan d'O<sub>3</sub>

Le bilan global d'ozone troposphérique avec (Halo) et sans les halogènes (NMHC) est présenté dans le tableau IV.1. ci-après. Un tableau similaire pour des simulations avec et sans chimie des halogènes dans GEOS-Chem figure en annexe (Tableau A.IV.1).

Tableau IV.1. : Budgets globaux d'O<sub>3</sub> troposphérique des simulations « Halo » et « NMHC » dans INCA. La dernière colonne représente la différence Halo-NMHC.

	Avec chimie Halogénées	Sans chimie Halogénées	Différence
<b>O<sub>3</sub> burden (Tg)</b>	249.9	317	-67.1
<b>O<sub>3</sub> chemical sources (Tg/yr)</b>			
<b>NO + HO<sub>2</sub></b>	2954	3190	-236
<b>NO + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1134	1159	25
<b>NO + RO<sub>2</sub></b>	625.8	596.7	29.1
<b>Total chemical O<sub>3</sub> sources (PO<sub>3</sub>)</b>	<b>4714</b>	<b>4946</b>	<b>-232</b>
<b>O<sub>3</sub> chemical sinks (Tg/yr)</b>			
<b>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 OH + O<sub>2</sub></b>	1905	2460	-555
<b>O<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> → OH + O<sub>2</sub></b>	917	1295	-378
<b>O<sub>3</sub> + OH → HO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	349.4	488.7	-139.3
<b>HOBr + hv → Br + OH</b>	129.9	-	-
<b>HOBr + HCl → BrCl</b>	29.8	-	-
<b>HOBr + HBr → Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (aq. Aerosol)</b>	12.3	-	-
<b>BrO + BrO → 2 Br + O<sub>2</sub></b>	3.0	-	-
<b>BrO + BrO → Br<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	0.9	-	-
<b>BrO + OH → Br + HO<sub>2</sub></b>	4.9	-	-
<b>IO + BrO → Br + I + O<sub>2</sub></b>	4.9	-	-
<b>ClO + BrO → Br + ClOO/OCIO</b>	2.0	-	-
<b>Total bromine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>199.6</b>		-
<b>HOI + hv → I + OH</b>	674.6	-	-
<b>OIO + hv → I + O<sub>2</sub></b>	85.1	-	-
<b>IO + BrO → Br + I + O<sub>2</sub></b>	4.9	-	-

$\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{I} + \text{Cl} + \text{O}_2/\text{ICl} + \text{O}_2$	0.3	-	-
<b>Iodine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>762.3</b>	-	-
$\text{HOCl} + \text{hv} \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	11.9	-	-
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOO}$	3.8	-	-
$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO}/\text{OClO}$	2.0	-	-
$\text{ClNO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl}$	4.2	-	-
$\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow \text{I} + \text{Cl} + \text{O}_2/\text{ICl} + \text{O}_2$	0.3	-	-
<b>Total chlorine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>22.2</b>	-	-
<b>Other O<sub>3</sub> sinks</b>	88.5	92.9	4.4
<b>Total chem. O<sub>3</sub> sink (LO<sub>3</sub>)</b>	<b>4231</b>	<b>4337</b>	<b>106</b>
<b>O<sub>3</sub> PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub> (Tg/yr)</b>	483	609.1	-126.1
<b>O<sub>3</sub> dry deposition (Tg/yr)</b>	875.5	1139	-263.5
<b>O<sub>3</sub> lifetime (days)</b>	17.9	21.1	-3.2
<b>O<sub>3</sub> STE (PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub>-Dry dep) (Tg/yr)</b>	392.4	530.2	137.8

### Production d'O<sub>3</sub>

La production annuelle de O<sub>3</sub> diminue de 4.7% lorsque la chimie des composés halogénée est considérée. Cette diminution est due à une **réduction des concentrations de NO<sub>x</sub> de 32.8%** (**tableau A.IV.4**) due à l'hydrolyse de XNO<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) menant à des pertes par dépôt, conformément aux études précédentes (Long et al., 2014; von Glasow et al., 2004; Parrella et al., 2012; Schmidt et al., 2016, Sherwen et al., 2016b).

### Perte d'O<sub>3</sub>

Les processus de perte en O<sub>3</sub> diffèrent considérablement entre les simulations avec et sans composés halogénés (Tableau 1). La perte annuelle globale en O<sub>3</sub> diminue de 2.4%.

La perte en O<sub>3</sub> par le chlore, le brome et l'iode représente respectivement 0.5 %, 4.7 % et 18 % du total des pertes ; ainsi, les halogènes représentent 23.2% de la perte totale en O<sub>3</sub>. La somme des pertes en O<sub>3</sub> entraînées par les halogènes est de 984 Tg.an<sup>-1</sup>, ce qui équivaut à l'ampleur de la perte par réaction de l'O<sub>3</sub> avec HO<sub>2</sub>, qui est d'environ 917 Tg.an<sup>-1</sup> (21.7% du total). Les réactions croisées entre halogènes (BrO + IO, BrO + ClO, IO + ClO) contribuent peu à la perte totale d'O<sub>3</sub> (0.3%).

#### IV.1. Impact des halogènes sur la chimie photooxydante

L'iode est responsable d'une perte globale d'O<sub>3</sub> troposphérique de 762 Tg.an<sup>-1</sup> (contre 748 Tg.an<sup>-1</sup> dans Sherwen et al., 2016a). Cette perte provient en grande partie de la photolyse de HOI après sa production à partir de la réaction de IO avec HO<sub>2</sub>.

##### **Bilan net**

La différence entre les termes de production et de perte d'O<sub>3</sub> montre que l'inclusion des halogènes entraîne une diminution globale de la production nette d'O<sub>3</sub> troposphérique (PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub>) de 20% (126 Tg.an<sup>-1</sup>) et une **diminution de la durée de vie d'ozone troposphérique de 15% (3.2 jours)**.

##### **Profil vertical des pertes chimiques d'O<sub>3</sub>**

Dans cette partie, nous comparons les pertes annuelles globales verticales d'O<sub>3</sub> dans la troposphère à deux simulations dans GEOS-Chem. Dans la figure IV.2. à gauche (Sherwen et al., 2016a), la chimie du chlore est absente ce qui diminue le flux à travers les réactions hétérogènes participant activement au recyclage du brome. Bien que la chimie sur les sels de mer et gouttelettes d'eau soit prise en compte, le rôle du brome dans la perte d'O<sub>3</sub> reste moins important que l'iode. Dans la figure à droite (Sherwen et al., 2016b), le couplage entre Cl-Br-I est considéré et la chimie hétérogène sur les sels de mer et gouttelettes d'eau est fort. La chimie du brome gagne de l'importance et entre en compétition avec la chimie de l'iode à certaines altitudes.

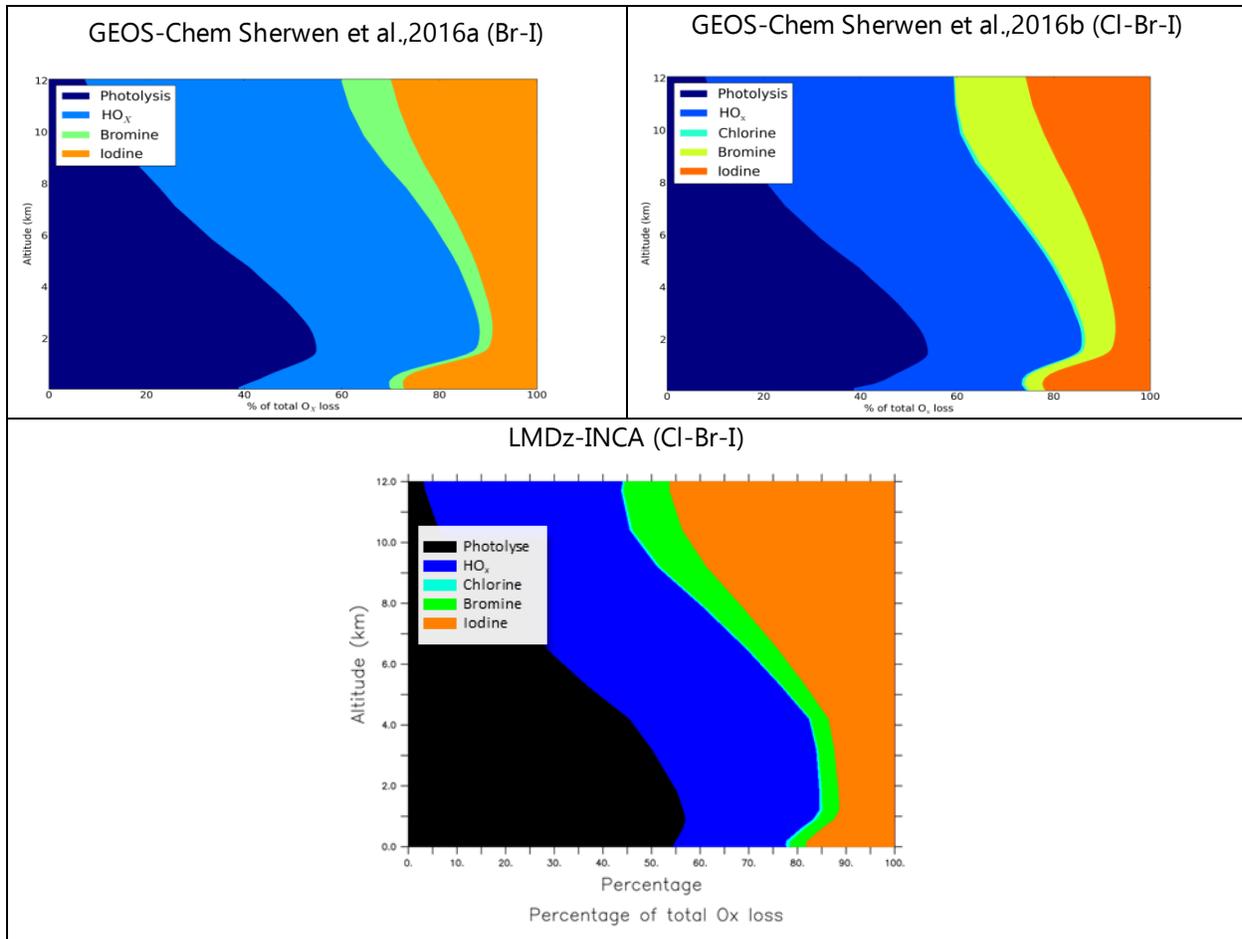


Figure IV.2. : Profil vertical des pertes annuelles globales d'oxygène impair  $O_3$  dans la troposphère par différentes voies réactionnelles dans INCA.

**Dans LMDz-INCA, les halogènes représentent près de ~22% de la perte en  $O_3$  dans la couche limite**, comme le montre la figure IV.2. Ceci est comparable à la simulation Cl-Br-I dans GEOS-Chem et prouve que la chimie du chlore, brome et iode agit près de la surface comme nous l'avons évoqué à la fin du chapitre 3 (tableau 3.8). L'accord entre nos résultats et ceux de la simulation Br-I GEOS\_CHEM augmente avec l'altitude, car l'importance des flux à travers les réactions hétérogènes recyclant Br à travers Cl (réactions sur gouttelettes d'eau non considérées dans INCA) décroît. Nous avons vu au chapitre précédent qu'INCA surestime légèrement la production d'HOI et IO en altitude. C'est pourquoi, le profil des pertes d' $O_3$  par I et Br suit par ordre d'importance le profil des flux à travers les photodissociations d'HOI, HOBr et OIO.

## IV.2. Impact des halogènes sur le recyclage d'OH troposphérique

Le radical OH est le produit de deux sources majoritaires. La source primaire est représentée par la réaction qui forme OH dans le cycle de photolyse d'O<sub>3</sub>. La réaction  $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH$  forme à elle seule presque 100 Tmol.an<sup>-1</sup> d'OH (Lelieveld et al., 2002). Les sources secondaires d'OH sont représentées par :

### 1. Les réactions du Cycle du CO

Dans des conditions riches en NO<sub>x</sub>,  $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$  avec  $CO + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$  comme bilan de réaction.

Dans des conditions pauvres en NO<sub>x</sub>,  $O_3 + HO_2 \rightarrow 2 O_2 + OH$  avec  $CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2$  comme bilan de réaction.

### 2. Les réactions de photodissociation des peroxydes<sup>3</sup>, cétones et aldéhydes : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OOH, CH<sub>3</sub>OOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MEKOOH, PROPEOOH, PROPAAOH, AROMOOH, ALKENOOH, ALKANOOH, MACROOH.

### 3. Le recyclage des OH due à la photodissociation des halogénés (HOCl, HOBr, HOI).

La figure IV.3. présente un résumé des termes de la production annuelle moyenne globale de HO<sub>x</sub> dans la troposphère, également répertoriés dans les tableaux IV.2 et IV.3, qui donnent un aperçu des sources et des puits. Dans la simulation « Halo », la production primaire d'OH (appelé P dans Tableau IV.2) s'élève à 79.4 Tmol.an<sup>-1</sup>. La formation d'OH secondaire (appelée S dans Tableau IV.2) dans la troposphère totalise jusqu'à 120.8 Tmol.an<sup>-1</sup>, soit 60.4% du total (G), ce dernier étant 200.2 Tmol.an<sup>-1</sup>. S est subdivisée en contributions par le mécanisme NO<sub>x</sub> ; le mécanisme O<sub>x</sub>, le recyclage de l'OH par la chimie des COV et COVO et le recyclage due aux halogénés (I + Br + Cl).

---

<sup>3</sup> Nomenclature définie dans Folberth et al., 2006

Tableau IV.2. : Flux de production d'OH (Tmol.an<sup>-1</sup>) dans la troposphère dans les simulations « Halo » et « NMHC ».

	SIMULATION HALO		SIMULATION ORIG	
	Flux (Tmol/an)	d'OH Contribution relative (%)	Flux (Tmol/an)	d'OH Contribution relative (%)
<b>SOURCE PRIMAIRE P</b>				
<b>O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>O</b>	79.36	39.6	102.5	46.2
<b>SOURCES SECONDAIRES S</b>				
<b>NO + HO<sub>2</sub></b>	61.55	30.8	66.47	29.9
<b>O<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub></b>	19.1	9.5	26.97	12.2
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HV</b>	15.58	7.8	17.81	8.0
<b>COVO, ROOH + HV</b>	6.94	3.5	7.56	3.4
<b>AUTRE</b>	0.63	0.3	0.65	0.3
<b>I, BR, CL</b>	17.01	8.5	-	-
<b>TOTAL G</b>	200.16	100	222.0	100
<b>PROBABILITE DE RECYCLAGE (%)</b>	60.35		53.83	

 Tableau IV.3. : Flux de perte d'OH (Tmol.an<sup>-1</sup>) dans la troposphère dans les simulations « Halo » et « NMHC ».

	SIMULATION HALO		SIMULATION ORIG	
	Flux d'OH (Tmol/an)	Contribution relative (%)	Flux d'OH (Tmol/an)	Contribution relative (%)
<b>PUITS</b>				
<b>CO + OH</b>	84.8	42.0	87.9	43.5
<b>OH + O<sub>3</sub></b>	7.3	3.6	10.2	5.0
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + OH</b>	5.9	2.9	7.4	3.7
<b>OH + HO<sub>2</sub></b>	9.2	4.6	11.3	5.6
<b>H<sub>2</sub> + OH</b>	11.9	5.9	13.6	6.7
<b>CH<sub>4</sub> + OH</b>	30.5	15.1	34.9	17.3
<b>COV/COVO + OH</b>	46.7	23.1	52.5	26.0
<b>NO<sub>y</sub> + OH</b>	4.9	2.4	5.9	2.9
<b>AUTRE</b>	0.8	0.4	0.8	0.4
<b>TOTAL</b>	202	100	224.5	100

## IV.2. Impact des halogènes sur le recyclage d'OH troposphérique

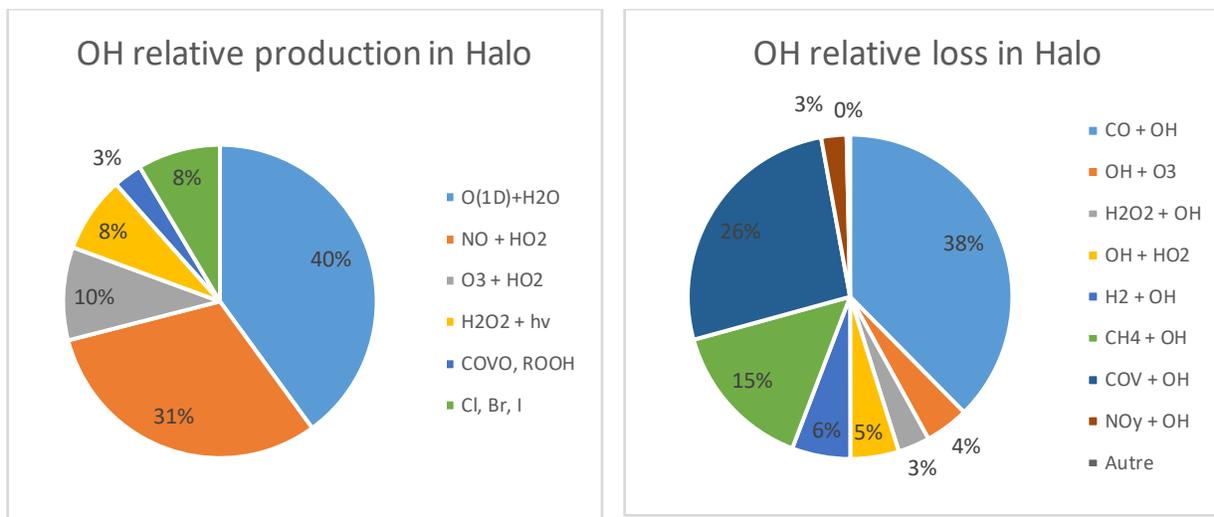


Figure IV.3. : Répartition des sources de productions annuelles moyenne d'OH en pourcentage dans la simulation « Halo ».

Dans la simulation « Halo », la production d'OH est dominée par O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O (40%), HO<sub>2</sub> + NO (31%) et HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> (10%). **La photolyse de HOI et HOBr contribue respectivement à 7.0% et 1.4% de la production d'OH.**

**Le flux à travers la réaction O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O diminue de 23.1 Tmol.an<sup>-1</sup> principalement à cause de la diminution des niveaux d'O<sub>3</sub>.** Le flux à travers la réaction HO<sub>2</sub> + NO, source d'OH et puits d'HO<sub>2</sub>, diminue de 4.9 Tmol.an<sup>-1</sup> pour deux causes principales (Stone et al., 2018) :

- les espèces halogènes participent à la perte d'HO<sub>2</sub> à hauteur de 8.4% via HO<sub>2</sub> + IO (6.6%), HO<sub>2</sub> + BrO (1.6%) et HO<sub>2</sub> + Cl (0.1%). Ces réactions induisent une diminution des concentrations de HO<sub>2</sub> de 10.5%.
- les réactions BrO + NO → Br + NO<sub>2</sub> et IO + NO → I + NO<sub>2</sub> entraînent une diminution du rapport NO<sub>2</sub>:NO d'environ 22.1% en moyenne.

La perte d'OH est contrôlée par OH + CO (38%), OH + COV (26%) et OH + CH<sub>4</sub> (15%), comme le montre le tableau IV.3.

### Probabilité de recyclage r

La probabilité de recyclage r a été conçue spécifiquement pour évaluer la contribution des différentes sources à la régénération d'OH. Ce diagnostic a été proposé par Lelieveld et al. (2002)

qui a défini l'indicateur la probabilité de recyclage comme étant égal à  $1 - P/G$ . Avec P étant les sources primaires d'OH, S les sources secondaires et G la somme des deux exprimé en Tmol/an. Dans la troposphère, S est plus grande ou égale à P à cause du recyclage du aux COVO. Ce paramètre connaît de grandes différences régionales associées à la durée de vie limitée de nombreux précurseurs, et peut donc servir à étudier l'impact des schémas chimiques intégrés sur le recyclage d'OH.

Les travaux de Lelieveld et al. (2016) suggèrent que la probabilité de recyclage a peu changé entre l'ère préindustrielle et le présent, étant toujours autour de 50% malgré le changement drastique de production et perte d'OH. Pour r proche de 100%, le système peut être défini comme étant auto catalytique. Pour r de l'ordre de 50%, la formation d'OH est supposée être efficace. Pour  $r < 50\%$ , OH dépend principalement de la formation primaire ce qui fait que les concentrations d'OH dépendraient de la constante de photolyse d'O<sub>3</sub>, de la concentration d'ozone et de la teneur en vapeur d'eau. Dans ces conditions, OH peut devenir également sensible aux pertes par CH<sub>4</sub> et CO. Un résultat  $r > 60\%$  indique que l'OH global est tamponné, c'est-à-dire peu sensible aux perturbations chimiques. Pour r proche de 1, G est beaucoup plus grand que P, la formation d'OH est d'origine presque exclusivement secondaire, cet événement est improbable (Kleinman et al. 1994).

Pour étudier l'impact de la chimie des halogénés sur ce taux de recyclage, nous avons représenté r (%) pour les simulations Halo et NMHC et la différence  $\Delta r$  entre les deux dans la troposphère (moyenne de la colonne troposphérique) et en surface.

## IV.2. Impact des halogènes sur le recyclage d'OH troposphérique

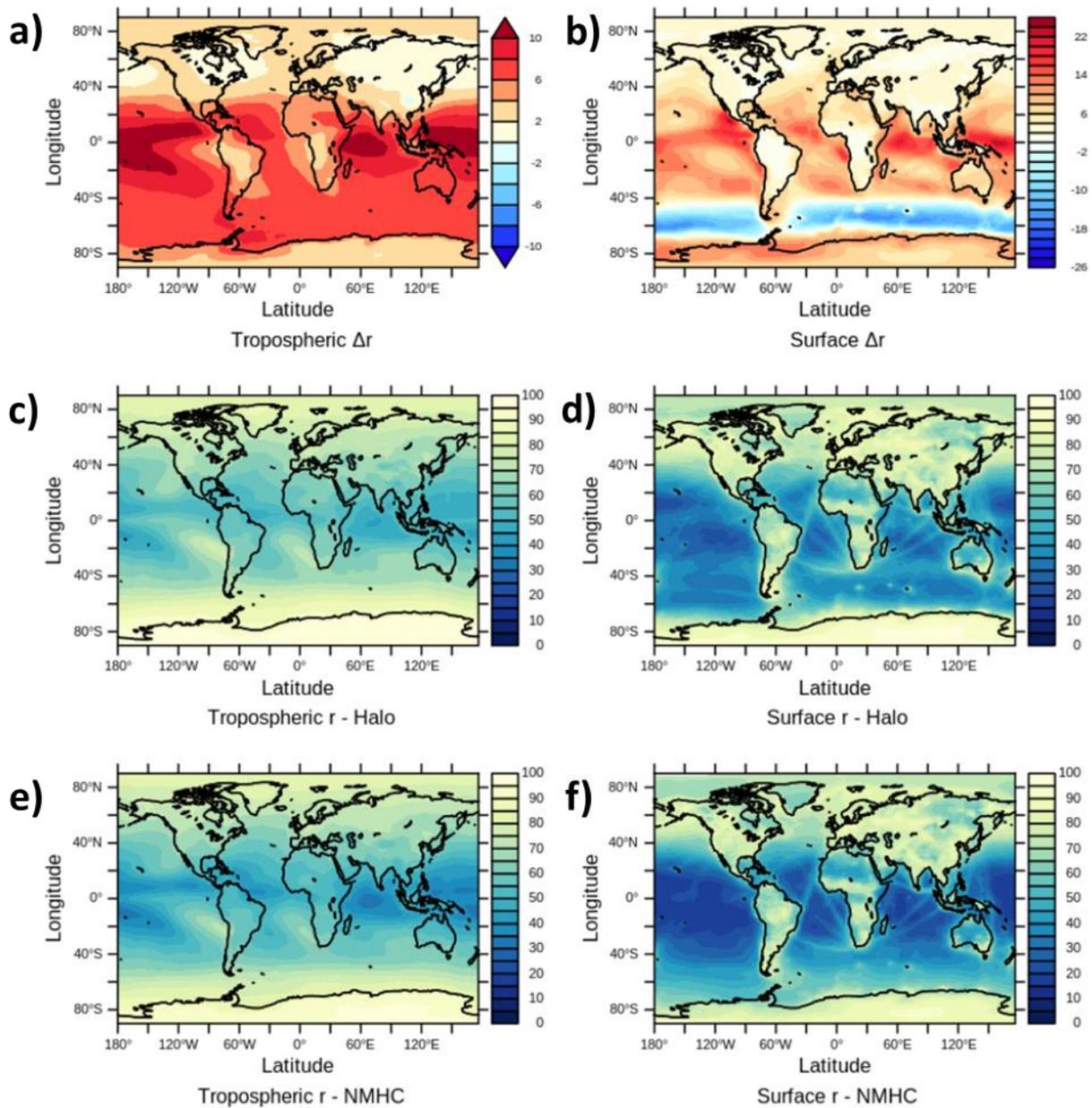


Figure IV.4. : Pourcentage de recyclage r d'OH dans la troposphère et en surface pour la simulation Halo et NMHC. Les figures a) et b) représentent respectivement la différence  $\Delta r$  de probabilité de recyclage troposphérique et surfacique entre Halo et NMHC. Les figures c) et d) représentent respectivement la probabilité de recyclage troposphérique et surfacique pour la simulation Halo. Les figures e) et f) représentent respectivement la probabilité de recyclage troposphérique et surfacique pour la simulation NMHC.

Comme nous pouvons le voir dans la figure IV.4., les processus de recyclage de l'OH sont importants à proximité des sources d'émission de NOx et de COV. Dans les régions océaniques de la couche limite et surtout à l'équateur, le recyclage d'OH est plus moins de 40% en raison de

la diminution des sources secondaires et la réduction des processus de photochimie. À l'inclusion de la chimie des halogènes, le recyclage augmente dans ces régions sensibles qui connaissent de fortes émissions en composés primaires halogénés. Dans l'océan antarctique, la probabilité de recyclage diminue en surface, en premier lieu du fait de la diminution du flux à travers la réaction  $O_3 + HO_2$ .

Quantitativement, nous remarquons que :

- Dans la troposphère, la moyenne du recyclage de OH au-dessus des océans passe de 50% à 59% à l'inclusion des halogènes. Le moyenne du recyclage augmente moins fortement au-dessus des terres et passe de 60.5 à 64.5%.
- En surface, la moyenne du recyclage au-dessus des océans passe de 42% à 53% à l'inclusion des halogènes. La moyenne du recyclage augmente légèrement au-dessus des terres et passe de 72 à 75%.

Nous concluons que la probabilité de recyclage d'OH augmente généralement suite à l'inclusion des halogènes dans le modèle. L'OH troposphérique est tamponné par des mécanismes de formation primaire et secondaire complémentaires. À l'échelle globale, la formation d'OH secondaire dépasse la formation primaire conduisant à une probabilité de recyclage de l'OH de 60% (augmentant de 6.6% sous l'effet de la prise en compte des halogénés) ; par conséquent, **l'OH global devient moins sensible aux perturbations liés à l'ozone global, surtout au-dessus des environnements marins.**

### **IV.3. Impact des halogènes sur le bilan d'HOx et NOx**

#### **Changement dans les concentrations de HOx**

Dans le modèle LMDz-INCA, lorsque la chimie des composés halogénés est prise en compte, **les concentrations moyennes en surface de HOx (OH + HO<sub>2</sub>) sont réduites de 14 %**, OH diminuant en surface de 14.6% de  $1,09 \times 10^6$  à  $9,3 \times 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup>. Des concentrations inférieures en O<sub>3</sub> diminuent la source primaire d'OH ( $O_3 + h\nu \rightarrow 2 OH$ ) de 22.5% et la source secondaire d'OH ( $HO_2 + NO$ ) de 7.4%. La réduction des sources d'OH est atténuée par une source supplémentaire d'OH provenant de la photolyse de HOX (X = Cl, Br, I), qui a pour effet

### IV.3. Impact des halogènes sur le bilan d'HOx et NOx

d'augmenter la conversion de HO<sub>2</sub> en OH. **Dans la troposphère globale, la moyenne d'OH diminue de 8.0% et la moyenne d'O<sub>3</sub> diminue de 21.2%** Notons que Sherwen et al. (2016a) ont montré une augmentation de 1,8% des concentrations globales en OH lors de l'inclusion de l'iode, mais que dans notre simulation cette augmentation de la source d'OH due à la photolyse HOX (surtout HOI) ne permet pas de compenser la réduction de la source primaire comme dans Sherwen et al., 2016a. Cependant, la baisse d'OH simulée dans INCA est conforme aux diminutions rapportés dans d'autres simulations se situant entre 0.8 et 11% (Parrella et al., 2012 ; S.Lopez et al., 2012 ; S.Lopez et al., 2014 ; Long et al., 2014 ; R.Hossaini et al., 2016 ; Schmidt et al., 2016 ; Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016b ; D.Stone et al., 2018 ; X.Wang et al., 2019 ; Badia et al., 2019).

### Répartition spatiale des changements de OH et HO<sub>2</sub>

La figure IV.5. montre le changement relatif en concentrations annuelles de la couche limite d'OH et HO<sub>2</sub> après inclusion de la chimie des halogènes.

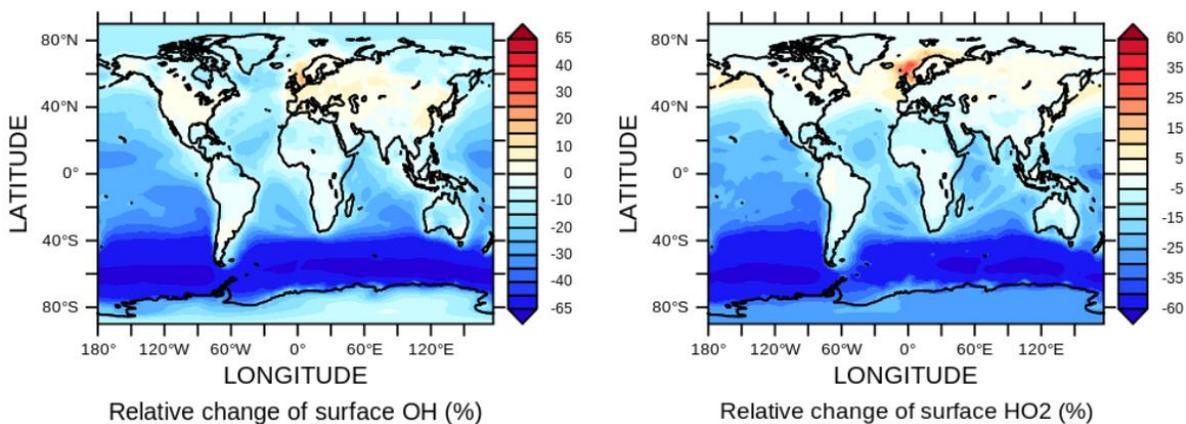


Figure IV.5. : Changement relatif d'OH et HO<sub>2</sub> en surface (%) entre Halo et NMHC.

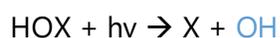
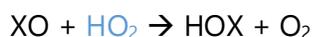
Les changements les plus importants en OH et HO<sub>2</sub> surviennent dans les régions océaniques, en particulier dans le Pacifique Sud et en régions continentales dans l'hémisphère Nord. Les pertes de HO<sub>2</sub> changent de régions et se concentrent plus au-dessus des régions océaniques où la chimie des halogènes est plus active. Au-dessus des régions continentales de l'hémisphère Nord, l'augmentation surfacique de NO<sub>2</sub> suite à la photolyse de ClNO<sub>2</sub> intensifie la réaction HO<sub>2</sub> + NO

(voir figure A.IV.2 annexe) et contribue à l'augmentation des HO<sub>x</sub> dans ces régions. Le bilan détaillé de production et perte d'HO<sub>2</sub> figure respectivement en annexe dans les tableaux A.IV.2 et A.IV.3.

### Rapport OH:HO<sub>2</sub>

Puisqu'OH et HO<sub>2</sub> sont souvent étudiés ensemble car ils s'interconvertissent très rapidement et l'étude de l'un est complémentaire de l'autre (par exemple, la durée de vie de HO<sub>2</sub> permet d'évaluer l'efficacité du recyclage des OH). Il est donc logique de présenter les deux à travers le calcul d'un ratio qui sert à comparer l'effet net des halogènes sur ces radicaux.

La chimie des halogènes augmente le rapport OH:HO<sub>2</sub> en diminuant le niveau de HO<sub>2</sub> et en augmentant OH. L'augmentation d'OH par rapport à HO<sub>2</sub> est le résultat de la conversion nette de HO<sub>2</sub> en OH grâce aux réactions suivantes :



**Dans INCA, ceci se traduit par une augmentation de 4.7 %, supérieure** à la légère augmentation de 2% qui est indiquée dans Long et al., 2014 ; Schmidt et al., 2016 ; Sherwen et al., 2016b.

### Changement dans les concentrations de NO<sub>x</sub>

Le dépôt et l'hydrolyse des aérosols nitrates d'halogène XNO<sub>3</sub> ainsi que le dépôt de HNO<sub>3</sub> réduit les concentrations en NO<sub>x</sub> de 32.8% globalement. Comme le montre la figure IV.6., cette diminution concerne surtout les régions océaniques et les pôles.

À l'équateur, entre 1 et 7 km d'altitude, le modèle suggère une augmentation des teneurs en NO<sub>x</sub>. Ceci est dû à la diminution de HO<sub>2</sub> qui induit une diminution de la destruction de peroxy acétyle CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>. Ce dernier réagit alors avec NO<sub>2</sub> pour former plus de PAN qui agit comme réservoir de NO<sub>x</sub> (Von Glasow et al., 2004).

#### IV.4. Impact des halogènes sur les composés carbonés

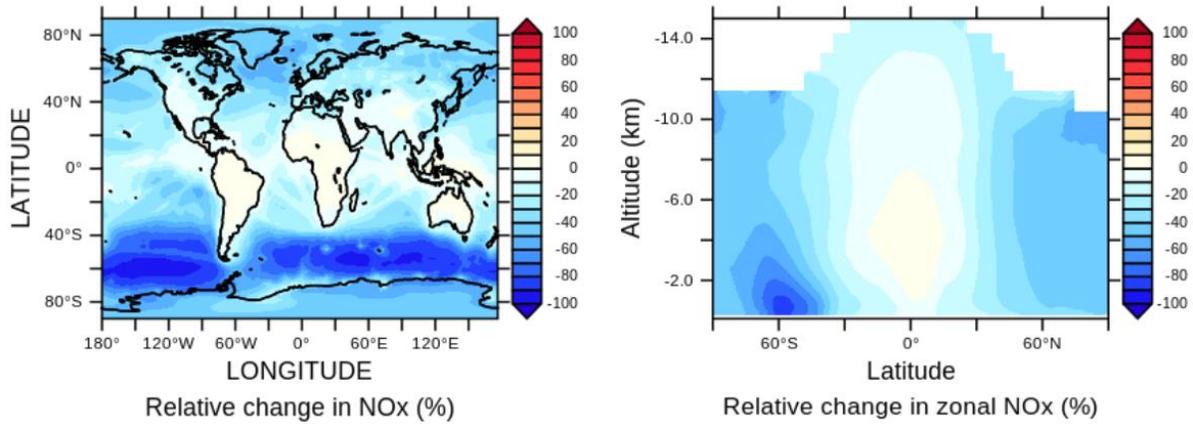


Figure IV.6. : Changement relatif des NOx en surface et en moyenne zonale entre Halo et NMHC.

#### IV.4. Impact des halogènes sur les composés carbonés

L'inclusion des halogènes dans la troposphère affecte les concentrations atmosphériques d'un grand nombre de composés. La figure IV.7. illustre le changement de la charge globale par espèce. Une forme tabulée de ces changements pour les espèces notamment les COV (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, acétone et >C<sub>4</sub> alcanes) est présentée dans le tableau A.IV.4.

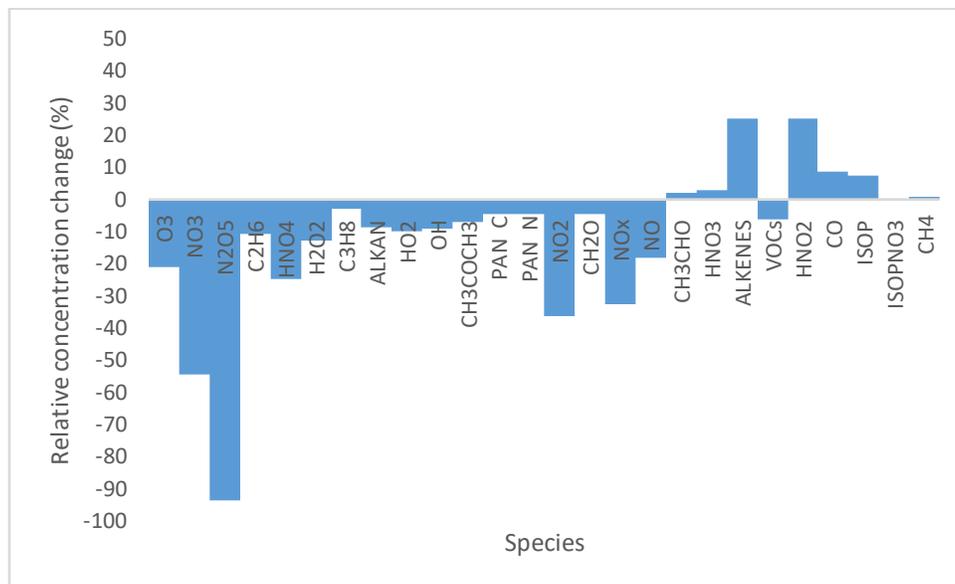


Figure IV.7. : Changements dans la charge troposphérique des espèces et des familles d'espèces. Les variations relatives sont calculées à partir des différences de charges totales entre les 2 simulations exprimées en masse d'élément (par exemple Tg S / N / C) et masses d'espèces pour OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. Les abréviations des traceurs sont développées en annexe.

Une nette diminution des oxydants ( $O_3$ , OH,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ) est observée. Cela entraîne une augmentation des concentrations du CO (8.5%) et de certains COV, dont l'isoprène (7.1%).

### **Attribution de ces changements aux différents composés halogénés**

Globalement, l'oxydation des COV par le brome est relativement faible dans notre simulation et contribue à 7.0% à la perte d'acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ), à 1.1% à la perte de formaldéhyde ( $CH_2O$ ) et à 7.6% de la perte d'alcènes  $>C_3$ .

L'oxydation des COV par le chlore est plus importante. Dans notre simulation, le chlore représente 25.6 %, 14.5 % et 14.5 % de la perte globale d'éthane ( $C_2H_6$ ), de propane ( $C_3H_8$ ) et d'acétone ( $CH_3C(O)CH_3$ ), respectivement. La perte d'autres COV est globalement faible.

### **Oxydation et temps de vie chimique du méthane troposphérique**

Dans notre simulation de référence, nous calculons pour le méthane une durée de vie chimique troposphérique due à l'oxydation par OH de 7.9 ans. Avec l'inclusion de la chimie des halogènes, la concentration en OH diminue, augmentant le temps de vie chimique du méthane **due à l'oxydation par OH à 9.3 ans**. Le temps de vie chimique du méthane lié à l'oxydation par Cl est de 333 années, plus petit que la valeur 384 années indiquée par Hossaini et al. (2015) mais plus proche des estimations de l'AR5 du GIEC. Ainsi, dans nos simulations, les radicaux chlorés oxydent significativement le méthane (2.7% de la perte totale, proche des valeurs rapportées dans le tableau IV.4.), et ceci porte le temps de vie chimique de  $CH_4$  à environ 9.0 ans.

Au final le temps de vie chimique du  $CH_4$  dans INCA est plus en accord avec l'estimation basée sur les observations de  $9.1 \pm 0.9$  ans de Prather et al. (2012) et la valeur de  $11.2 \pm 1.3$  ans suggérée par l'AR5 du GIEC - lorsque la chimie des composés halogénés est considérée.

Le temps de vie du méthane vis-à-vis du chlore et du radical OH ainsi que la part du chlore dans les pertes du méthane dans la littérature sont représentés dans le tableau IV.4. La synthèse correspond aux valeurs reportées dans les exercices internationaux (moyennes multimodèles), aux modèles incluant la chimie des halogènes, aux études basées sur des observations et au rapport AR5 du GIEC.

## IV.5. Conclusion

Tableau IV.4. : Temps de vie du méthane vis-à-vis du chlore et du radical OH ainsi que la part du chlore dans les pertes du méthane dans la littérature.

	Temps de vie vis-à-vis du		Observation (années)	Méthode	Part du chlore dans les pertes totales du méthane (%)
	Chlore (années)	Radical OH (années)			
Prather et al. (2012)	-	-	9.1 ± 0.9	Calcul basé sur les estimations du présent	-
Naik et al. (2013)		9.7 ± 1.5		Multimodèles	-
Voulgarakis et al. (2013)	-	9.3 ± 0.9	-	Multimodèles	-
AR5 IPCC (2013)	200 ± 100	11.2 ± 1.3		Synthèse	-
Hossaini et al. (2015)	384.4	10		Modèle TOMCAT	2.5
Schmidt et al. (2015)	-	9.5	-	Modèle GEOS-Chem	-
Lelieveld et al. (2016)	-	8.5		Modèle MOM	-
Sherwen et al. (2016b)	-	8.28	-	Modèle GEOS-Chem	2.0
Maasakkers et al. (2019)	-	10.8 ± 0.4		Analyse inverse de données satellites	-
Ce travail	<b>332.5</b>	<b>9.28</b>	-	<b>Modèle LMDz-INCA</b>	<b>2.7</b>

## IV.5. Conclusion

Le radical OH est tamponné par de nombreux facteurs qui sont en compétition entre eux. L'ozone, source primaire, et les espèces NO<sub>x</sub> jouent un rôle important, suivis, dans une moindre mesure, par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les OVOC qui libèrent de l'OH par photodissociation. Ces espèces réservoirs à courte durée de vie régissent les sources et les puits d'OH dans la colonne troposphérique. Cependant, nous avons vu que la prise en compte de la chimie des halogènes dans INCA diminue la charge massique d'O<sub>3</sub> troposphérique de 21.7% résultant en une diminution directe de la production primaire d'OH de 22.5%. La chimie des halogènes change aussi l'équilibre du système HO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> puisque le rapport OH:HO<sub>2</sub> augmente de 4.7%, et la concentration des NO<sub>x</sub> diminue de 32.8%. C'est ce qui fait que la part des NO<sub>x</sub> dans la production d'OH diminue de 7.4%.

Par conséquent, au présent, ces changements atmosphériques font que la concentration d'OH globale diminue de 15% en surface et 8% dans toute la troposphère, résultant en une augmentation du temps de vie du méthane  $\tau_{\text{CH}_4}$  de 7.9 à 9.0 années et en une augmentation des concentrations en CO et en isoprène.

# Chapitre V. Impact de la chimie des halogènes dans la régulation du système photooxydant dans différents scénarios d'émissions

Nous explorons ici la sensibilité du système photooxydant aux changements d'émissions de leurs précurseurs ou au changement climatique.

Dans la première section, nous regardons la sensibilité de réponse de l'ozone et d'OH à des changements des émissions de NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et COV.

Dans la deuxième section, nous discutons de l'impact de la prise en compte de la chimie halogénée sur les changements préindustriels-présent en ozone, OH et la probabilité de recyclage r.

## **V.1. Sensibilité de l'ozone à ses précurseurs : impact des halogénés**

Les modèles de chimie-transport et chimie-climat sont notamment utilisés pour quantifier l'impact des différentes sources sur les changements globaux de composition, comme dans le cas par exemple de l'exercice HTAP qui visait à quantifier le transport intercontinental via des simulations de sensibilité courtes en amont de la renégociation du Protocole de Göteborg (Fiore et al. 2009).

Ces tests de sensibilités permettent par exemple :

- D'évaluer la pertinence des politiques de réduction des émissions visant à améliorer la qualité de l'air, par exemple en termes d'ozone
- Quantifier l'impact des changements d'émissions dans de grandes régions sur des changements de composition atmosphérique comme l'ozone et le radical OH

Des travaux précédents ont montré que la sensibilité de l'O<sub>3</sub> troposphérique aux changements d'émissions de NO<sub>x</sub> dans INCA est parmi les plus faibles de tous les modèles globaux qui ont été

## V.1. Sensibilité de l’ozone à ses précurseurs : impact des halogénés

comparés par Naik et al. (2013) et qu’elle est moins perturbée que les autres modèles par un changement important du niveau de méthane.

Dans cette partie, nous allons étudier la manière dont la considération de la chimie des halogénée affecte la réponse de la chimie photooxydante à des variations de ses précurseurs.

### V.1.a. Set-up des tests de sensibilité

Afin de limiter les non-linéarités de la chimie de l’ozone, les émissions anthropiques de gaz sont tout à tour réduites de ~20%. Pour le méthane qui est forcé en concentration dans ces simulations pour réduire le temps d’initialisation, c’est directement sa concentration qui est réduite de 20% pour le test de sensibilité. Une variation de 20% garantit d’avoir des réponses substantielles dans le champ d’ozone et de OH quelque soit la perturbation.

Les tests de sensibilité effectués avec la version de référence NMHC et avec la version Halo sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Réduction respective des émissions de NO<sub>x</sub>, COV, CH<sub>4</sub> et CO dans chaque test de sensibilité par rapport aux simulations de référence «NMHC» et «Halo».

<i>Test de sensibilité</i>	<i>Protocole</i>
<i>NO<sub>x</sub></i>	20% d’émission anthropique
<i>COV</i>	20% d’émission anthropique
<i>CH<sub>4</sub></i>	20% de la concentration atmosphérique
<i>CO</i>	20% d’émission anthropique

### V.1.b. Résultats des tests de sensibilités

#### Sensibilité de la charge d’ozone et de la concentration du radical OH

Afin d’étudier la sensibilité du système oxydant troposphérique suite à l’inclusion de la chimie des halogènes, nous explorons, dans la figure V.1., les changements relatifs (%) d’O<sub>3</sub> et d’OH vis-à-vis des perturbations d’émissions (-20%) de CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, CO et COVs.

Nous rappelons, qu’en théorie :

- (1) moins de NO<sub>x</sub> et moins de COV signifient respectivement moins d’O<sub>3</sub> dans la troposphère.
- (2) moins de COV signifie moins de perte d’OH.

(3) moins de CH<sub>4</sub> signifie plus d'OH, or l'oxydation de CH<sub>4</sub> peut former plus d'O<sub>3</sub> suite à la réaction des produits peroxy ROO avec NO (Fiore et al., 2008), donc une réduction de CH<sub>4</sub> peut entraîner une réduction des concentrations d'O<sub>3</sub>.

(4) moins de CO signifie moins de perte d'OH. Par conséquent le temps de vie de CH<sub>4</sub> diminue, et la concentration d'O<sub>3</sub> diminue.

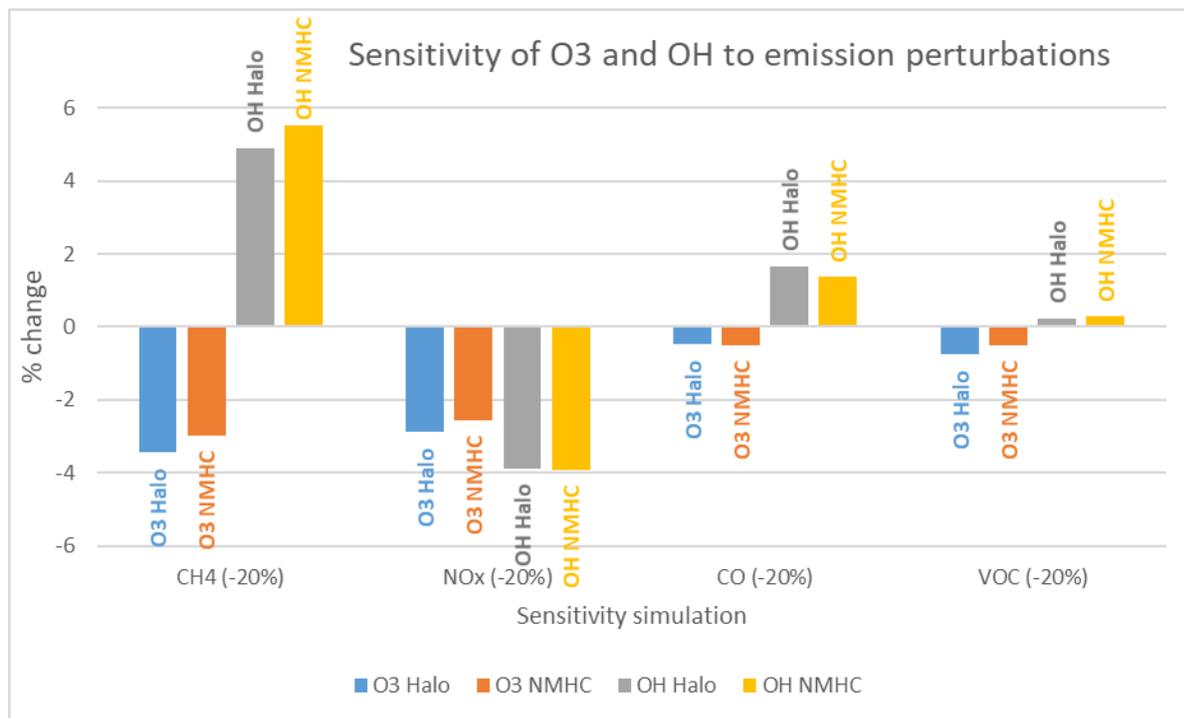


Figure V.1: Changements relatifs (%) de la charge massique troposphérique de l'ozone et de la concentration d'OH pour différents tests de sensibilités (NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, VOC) avec et sans chimie d'halogènes.

Globalement, la figure V.1. montre que les sensibilités d'O<sub>3</sub> et d'OH sont importantes avec l'ordre croissant suivant : COV, CO, NO<sub>x</sub> et CH<sub>4</sub>. Il est clair aussi que le radical OH est plus sensible aux perturbations en CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> et CO que l'ozone. **À l'inclusion des halogènes, l'ozone devient plus sensible aux perturbations en CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> et COV. Par contre, face à ces perturbations, le radical OH devient plus résilient,** c'est-à-dire qu'OH est moins sensibles aux perturbations. Ces résultats confirment l'analyse de la section V.2.b. sur la probabilité de recyclage 'r' qui explique pourquoi le radical OH résiste mieux à ces changements avec la chimie des halogènes.

## V.2. Simulations du préindustriel

Les modèles globaux de chimie climat ont parmi leurs objectifs de quantifier les changements de composition atmosphériques depuis le début de l'ère industrielle pour quantifier le forçage radiatif lié aux espèces réactives. Dans cette partie nous cherchons à voir la manière dont la chimie des halogénés perturbe la quantification de ces changements de composition entre préindustriel et actuel.

### V.2.a. Configuration :

Pour simuler la troposphère préindustrielle, nous ne considérons que les émissions par les systèmes naturels. Les émissions naturelles des NO<sub>x</sub> (sols et éclairs) et COVs proviennent de Lamarque et al. (2010). Les émissions de composés halogénés dues à la combustion de la biomasse sont réduites à 10% de leurs valeurs actuelles (Wang et Jacob., 1998). La concentration de méthane est fixée à 700 ppb. Notons que les incertitudes liées aux émissions préindustrielles sont importantes, en particulier pour la combustion de la biomasse.

Les émissions d'organoiodés sont presque inchangées entre le préindustriel et le présent. Pour les organobromés, nous avons suivi la méthodologie de (Parrella et al., 2012) et n'avons en conséquence pas modifié CHBr<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> de leurs valeurs actuelles. Par contre, toujours pour se conformer à cette méthodologie, des émissions correspondantes à une concentration de ~5 ppb de CH<sub>3</sub>Br dans la troposphère a été considérée pour correspondre aux enregistrements des carottes de glace (Saltzman et al., 2004). Les émissions préindustrielles de CH<sub>3</sub>Cl, CHCl<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont mises à l'échelle à partir de leurs valeurs actuelles en gardant les contributions naturelles estimées et négligeant les contributions anthropiques (Worton et al., 2006 ; Montzka et al., 2011 ; Hu et al., 2012 ; Carpenter et al., 2014). Les flux d'émissions de HOI et I<sub>2</sub> sont ~40% plus faibles que les flux d'émissions des cartes « présents » car ils sont sensibles à la teneur atmosphérique en ozone qui était plus faible au préindustriel (Sherwen et al., 2017).

Tableau V.1 : Émission de gaz halogènes sources pour le préindustriel et le présent. Les sources des espèces à longue durée de vie ( $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$ ) sont indiquées en termes d'émissions.  $\text{I}_2$  et HOI sont la source océanique inorganique dépendante de l'ozone en surface (Carpenter et al., 2013), IX provient de l'absorption d'iode gazeux sur le sel de mer pour libérer IBr ou ICl, et  $\text{ClNO}_2$  est émis par absorption de  $\text{N}_2\text{O}_5$  sur le sel marin.

Sources	<i>I (Tg I.an<sup>-1</sup>)</i>		<i>Br (Tg Br.an<sup>-1</sup>)</i>		<i>Cl (Tg Cl.an<sup>-1</sup>)</i>	
	<i>Préindustriel</i>	<i>Présent</i>	<i>Préindustriel</i>	<i>Présent</i>	<i>Préindustriel</i>	<i>Présent</i>
<i>CH<sub>3</sub>X</i>	208.7	219.2	36.0	90.9	2081.0	2166.0
<i>CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub></i>	108.1	108.1	61.9	61.9	198.5	628.1
<i>CHX<sub>3</sub></i>	-	-	505.7	505.7	236.0	315.0
<i>HOI</i>	1361.0	2448.0	-	-	-	-
<i>I<sub>2</sub></i>	33.6	58.9	-	-	-	-
<i>ClNO<sub>2</sub></i>	-	-	-	-	169.1	2217.0
<i>CH<sub>2</sub>IBr</i>	50.1	50.1	31.6	31.6	-	-
<i>CH<sub>2</sub>ICl</i>	168.3	168.3	-	-	47.0	47.0
<i>IX</i>	-	-	494.6	798.6	1244.0	2008.0
<i>HCl</i>	-	-	-	-	96429.0	96429.0
<b>Total</b>	<b>1929.8</b>	<b>3052.6</b>	<b>1129.8</b>	<b>1488.7</b>	<b>100404.6</b>	<b>103810.1</b>

## V.2.b. Résultats

### Au préindustriel :

Avec et sans chimie d'halogénée, le modèle simule pour le préindustriel des concentrations d' $\text{O}_3$  significativement plus faibles que pour le présent du fait principalement de la diminution des concentrations en  $\text{NO}_x$ . La prise en compte de la chimie des halogènes au préindustriel réduit les concentrations moyennes d' $\text{O}_3$  en surface de 5 ppb (38%) (ce qui rendrait le modèle plus cohérent avec les observations passées). Cette réduction est la plus importante au-dessus des océans (5.5 ppb, soit 42.4%).

### Entre le préindustriel et le présent :

- À l'échelle globale, les halogènes réduisent la charge troposphérique d' $\text{O}_3$  de 67,1 Tg au présent et de 48.2 Tg au préindustriel (tableau V.2).
- Entre le préindustriel et le présent, l'ozone augmente de 98.1 Tg (113 Tg dans Sherwen et al., 2017) sans la chimie des halogènes et de 79.2 Tg (90 Tg dans Sherwen et al., 2017) avec la chimie des halogènes.

## V.2. Simulations du préindustriel

- Tant au présent qu'au préindustriel, les halogènes sont responsables d'environ 23 à 28 % de la destruction d'O<sub>3</sub>. Les temps de vie troposphériques d'O<sub>3</sub> chutent de 21.1 à 17.9 jours au présent avec l'inclusion d'halogènes et de 25.6 à 21.2 jours dans le préindustriel.

Tableau V.2. : Comparaison des budgets d'O<sub>x</sub> globaux troposphériques des simulations «Halo» et «NMHC» dans INCA pour le préindustriel et le présent.

	Preindustrial Halo	Preindustrial NMHC	Present day Halo	Present day NMHC
<b>O<sub>3</sub> burden (Tg)</b>	170.7	218.9	249.9	317
<b>O<sub>3</sub> chemical sources (Tg/yr)</b>				
<b>NO + HO<sub>2</sub></b>	1459	1554	2954	3190
<b>NO + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	474.9	477.2	1134	1159
<b>NO + RO<sub>2</sub></b>	380.7	355.5	625.8	596.7
<b>Total chemical O<sub>3</sub> sources (PO<sub>3</sub>)</b>	<b>2314</b>	<b>2387</b>	<b>4714</b>	<b>4946</b>
<b>O<sub>3</sub> chemical sinks (Tg/yr)</b>				
<b>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 OH + O<sub>2</sub></b>	1099	1497	1905	2460
<b>O<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> → OH + O<sub>2</sub></b>	431.5	648	917	1295
<b>O<sub>3</sub> + OH → HO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	207.1	297.8	349.4	488.7
<b>Bromine O<sub>3</sub> sinks</b>	155.3	-	186.9	-
<b>Iodine O<sub>3</sub> sinks</b>	536.9	-	762.3	-
<b>Chlorine O<sub>3</sub> sinks</b>	23.51	-	22.16	
<b>Other O<sub>3</sub> sinks</b>	78.06	85.11	88.5	92.87
<b>Total chem. O<sub>3</sub> sink (LO<sub>3</sub>)</b>	<b>2531</b>	<b>2528</b>	<b>4231</b>	<b>4337</b>
<b>O<sub>3</sub> PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub> (Tg/yr)</b>	-216.6	-141	483	609.1
<b>O<sub>3</sub> dry deposition (Tg/yr)</b>	403.4	593.4	875.5	1139
<b>O<sub>3</sub> lifetime (days)</b>	21.24	25.59	17.86	21.13
<b>O<sub>3</sub> STE (PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub>-Dry dep) (Tg/yr)</b>	-620	-734.5	-392.4	-530.2

La sensibilité de la charge massique d'ozone troposphérique aux changements préindustriel – Présent est ~20% plus faible la chimie des halogènes est prise en compte. Ces changements dans LMDz-INCA et schématisés dans la figure V.2. sont cohérents avec ceux présentés dans Sherwen et al. (2017).

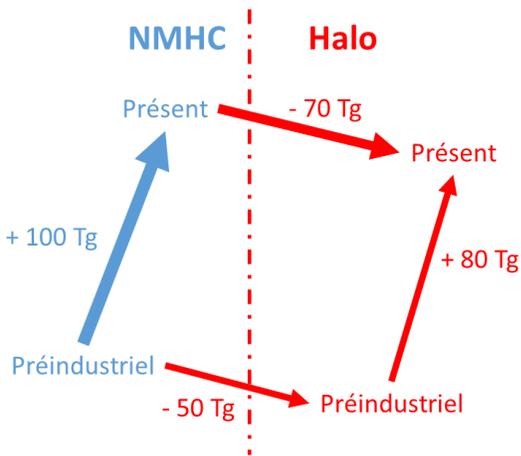


Figure V.2. : Représentation schématique approximative de l'évolution des changements de charge massique d'O<sub>3</sub> entre le préindustriel et le présent suite à la prise en compte de la chimie des halogènes dans LMDz-INCA.

### Concentration de NO<sub>x</sub> critique pour passer d'une perte d'O<sub>3</sub> à une production d'O<sub>3</sub>

Comme nous l'avons vu au chapitre III, les halogènes sont fortement émis à la surface des océans. Ces régions sont très pauvres en NO<sub>x</sub> (de l'ordre d'une dizaine de ppt) du fait du manque de sources primaires. Dans ces zones, où l'atmosphère est dite « limitée en NO<sub>x</sub> », la vitesse de formation d'O<sub>3</sub> change de signe pour une certaine concentration seuil de NO<sub>x</sub>.

Dans ce qui suit, nous allons voir si la prise en compte de la chimie des halogénés modifie le seuil critique de production d'O<sub>3</sub> en fonction de la quantité de NO<sub>x</sub> et donc modifie le système chimique qui gouverne ces régions. Pour déterminer la valeur de NO<sub>x</sub> à partir de laquelle l'ozone passe d'un régime chimique de destruction à un régime chimique de production, nous avons tracé la production nette d'ozone (ppb/jour) troposphérique en fonction de la concentration en NO<sub>x</sub> (ppt) au-dessous de 50 ppt. La production nette d'ozone (ppb.jour<sup>-1</sup>) représentée dans la figure V.3. a été calculée en sélectionnant pour chaque ppt de NO<sub>x</sub> allant de 0 à 50 les mailles troposphériques correspondantes et en soustrayant la destruction chimique moyenne annuelle de ces mailles à la production chimique.

Comme nous pouvons le voir dans la figure V.3. ci-dessous, la réponse du système atmosphérique face au changement des émissions entre 1850 et 2010 est une augmentation de la quantité de

## V.2. Simulations du préindustriel

NO<sub>x</sub> critique de ~24-27 ppt à ~39-41 ppt. Ceci correspond à ce que retrouvent Wild et Palmer, (2008).

La chimie des halogènes augmente légèrement la concentration de NO<sub>x</sub> requise pour passer à une production nette d'ozone au-dessus des océans et environnements naturels à bas NO<sub>x</sub>. Cette augmentation est de 2.8 ppt pour les simulations préindustrielles et 1.8 ppt pour celles du présent.

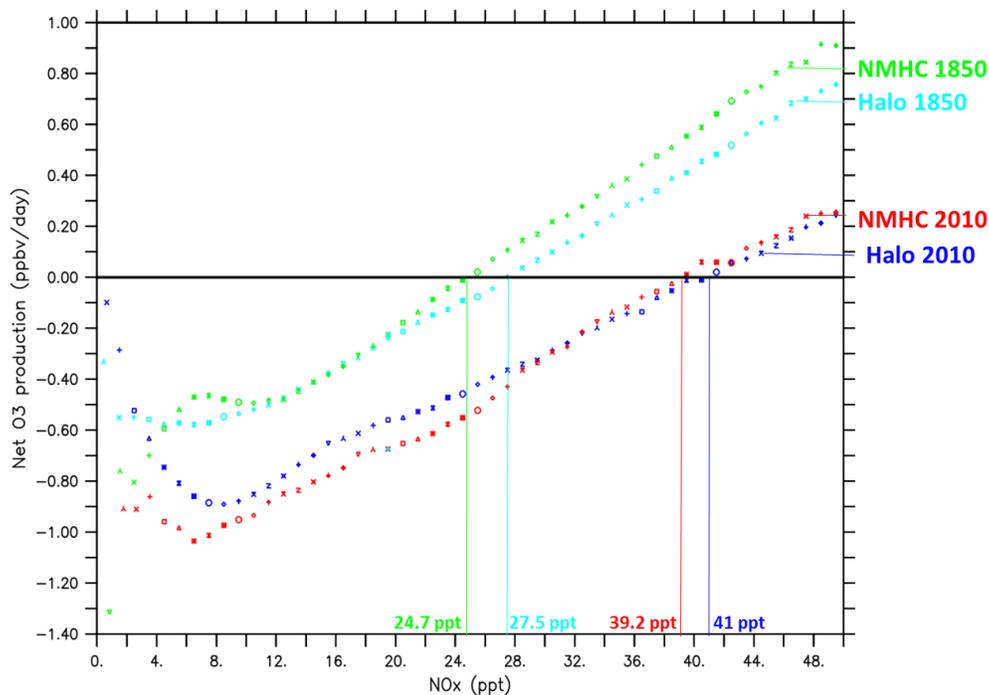


Figure V.3. : Production nette d'O<sub>3</sub> (ppb/jour) inférieure dans la troposphère en fonction des NO<sub>x</sub> (ppt) pour 1850 et 2010, avec et sans chimie des halogènes. La valeur critique de NO<sub>x</sub> pour la production d'O<sub>3</sub> correspond à une production nette égale à zéro.

Pour NO<sub>x</sub> < 33 ppt, la perte nette d'O<sub>3</sub> est plus forte pour NMHC 2010 que Halo 2010. Ceci pourrait paraître surprenant, mais selon le modèle, dans ces environnements, bien qu'il y ait une perte importante d'O<sub>3</sub> via les halogènes, la diminution des concentrations d'O<sub>3</sub> réduit le flux des pertes à travers les autres réactions d'O<sub>x</sub> (O<sup>1</sup><sub>D</sub> + H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, OH + O<sub>3</sub>, COV + O<sub>3</sub>). Ceci implique que le total de ses pertes d'O<sub>x</sub> dans Halo 2010 est moins important que les pertes dans NMHC 2010.

### Distribution géographique de la perte nette chimique d'O<sub>3</sub>

**Au présent**, l'étendue des environnements où il y a perte nette d'O<sub>3</sub> occupe dans NMHC 2010 46 % de la surface de la Terre. Avec la réduction globale des concentrations de NO<sub>x</sub> engendrée par l'inclusion des halogènes, l'étendue des environnements où il y a perte nette d'O<sub>3</sub> augmente et couvre 53 % de la surface de la Terre. Ainsi, **la surface des environnements où la perte chimique d'O<sub>3</sub> domine augmente de 15% à l'inclusion des halogènes** (confère figure V.4 ci-dessous). Les nouvelles régions connaissant une perte nette d'O<sub>3</sub> concernent l'océan antarctique. Une partie de l'océan Arctique passe à une production nette d'O<sub>3</sub>, cependant ce résultat n'est pas fiable puisque nous négligeons les émissions de composés halogénés provenant du manteau neigeux (Calvert and Lindberg, 2003; Domine et al., 2013; Wang and Pratt, 2017). En somme, ces changements ne concernent donc que les régions éloignées. Zonalement, les halogènes rendent les régimes nets de production et de perte d'O<sub>3</sub> moins intenses comparé à une atmosphère sans chimie d'halogènes. De nouvelles zones passent à un régime de perte nette d'O<sub>3</sub>, notamment dans la troposphère moyenne et libre vers les hautes latitudes.

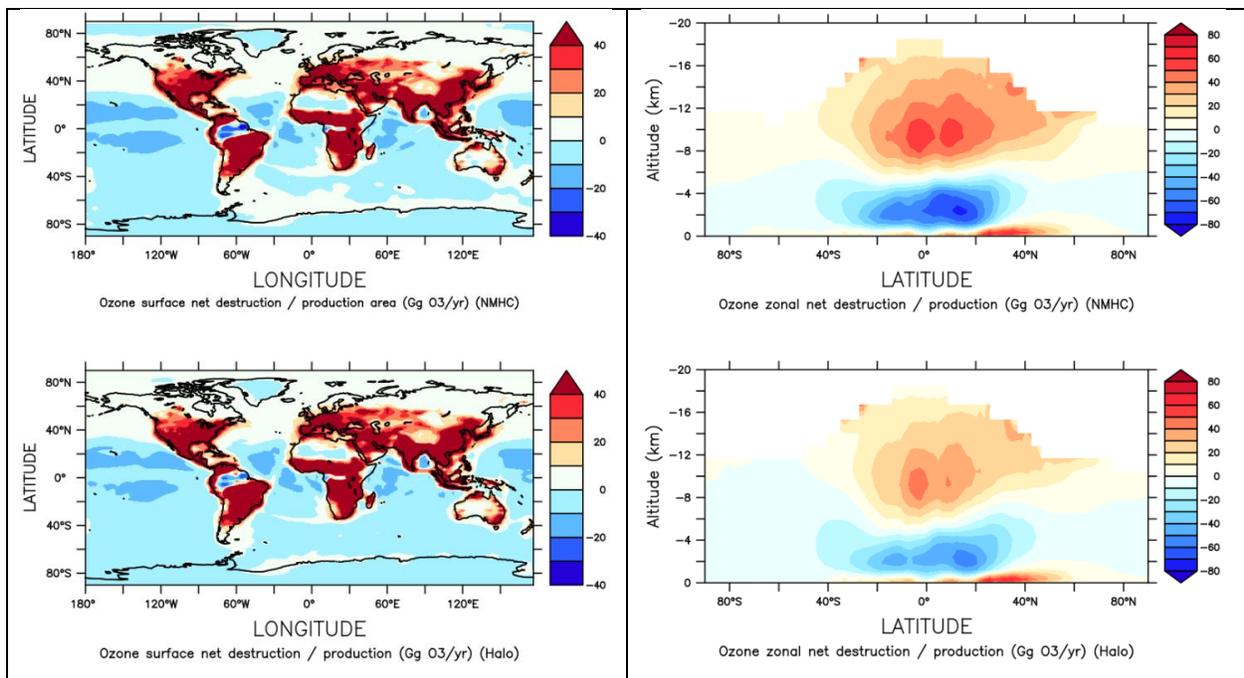


Figure V.4 : Carte surfacique et représentation zonale de la **perte** et **production** chimique nette d'ozone (Gg O<sub>3</sub>.an<sup>-1</sup>) au présent pour un run NMHC et Halo.

**Au préindustriel**, l'étendue des environnements où il y a perte nette d'O<sub>3</sub> occupe dans NMHC 1850 80% de la surface terrestre. Dans Halo 1850, 82% de la surface de la Terre est concernée par les pertes nettes d'O<sub>3</sub>. Ce résultat, assez proche, n'est pas surprenant puisque les niveaux de NO<sub>x</sub> sont globalement bas dans les 2 simulations. **Les nouvelles régions connaissant une perte nette d'O<sub>3</sub> sont les régions côtières de l'hémisphère Nord (Mer méditerranée, Atlantique de l'Est, Océan pacifique)**. La région arctique passe à une production nette d'O<sub>3</sub> (confère figure A.V.2. en annexe), pour les mêmes raisons mentionnées plus haut.

Pour résumer, nos résultats montrent que la chimie des halogènes a un impact important sur la perte nette d'O<sub>3</sub> dans les régions éloignées du présent et les régions côtières du préindustriel.

Dans les zones caractérisées par une perte chimique nette d'O<sub>3</sub> (essentiellement les régions éloignées), l'inclusion des halogènes réduit le rapport de mélange moyen d'O<sub>3</sub> en surface de 39% (7.8 ppb) au présent et de 43% (5.5 ppb) au préindustriel. Or, nous avons vu au chapitre I qu'un problème de longue date était l'incapacité des modèles à reproduire les très faibles concentrations d'O<sub>3</sub> en surface au tournant du XXe siècle (Horowitz, 2006; Mickley, Jacob, & Rind, 2001; O'Dowd et al., 2004; Shindell et al., 2008; Y. Wang & Jacob, 1998 ; Young et al., 2018). Bien que notre étude ne compare pas les concentrations d'O<sub>3</sub> du modèle avec les mesures du passé (qui ne sont pas considérées comme très précises), nous pouvons dire que le modèle avec les halogènes est plus en accord avec les estimations d'ozone du passé et qu'il pourrait être aussi plus fiable pour reconstruire la composition atmosphérique passée.

### **Implications pour l'ozone :**

La figure V.5. montre le changement de la colonne O<sub>3</sub> troposphérique entre le préindustriel et le présent, avec et sans halogènes. Conformément aux résultats dans la littérature, les plus fortes augmentations du préindustriel jusqu'à nos jours se produisent dans les latitudes moyennes du nord (Lamarque et al., 2005 ; Sherwen et al., 2017) que ce soit pour la configuration NMHC ou Halo. Les halogènes réduisent l'augmentation préindustriel-présent de la colonne de 2.1 DU. Les réductions les plus importantes attribuables aux halogènes sont observées sur les océans Pacifique Nord et Atlantique (jusqu'à 3.7 DU). C'est là que les concentrations d'O<sub>3</sub> en surface

augmentent le plus au-dessus des océans, ce qui entraîne une augmentation des émissions d'iode inorganique océanique et, à son tour, une destruction plus active de l'O<sub>3</sub> par la chimie de l'iode (Sherwen et al., 2017).

Selon le modèle GEOS-Chem, cette diminution d'O<sub>3</sub> est accompagnée d'une diminution du forçage radiatif de l'ozone de ~25% suggérant que les modèles qui ne prennent pas en compte la chimie des halogènes surestiment le forçage radiatif de l'ozone.

## V.2. Simulations du préindustriel

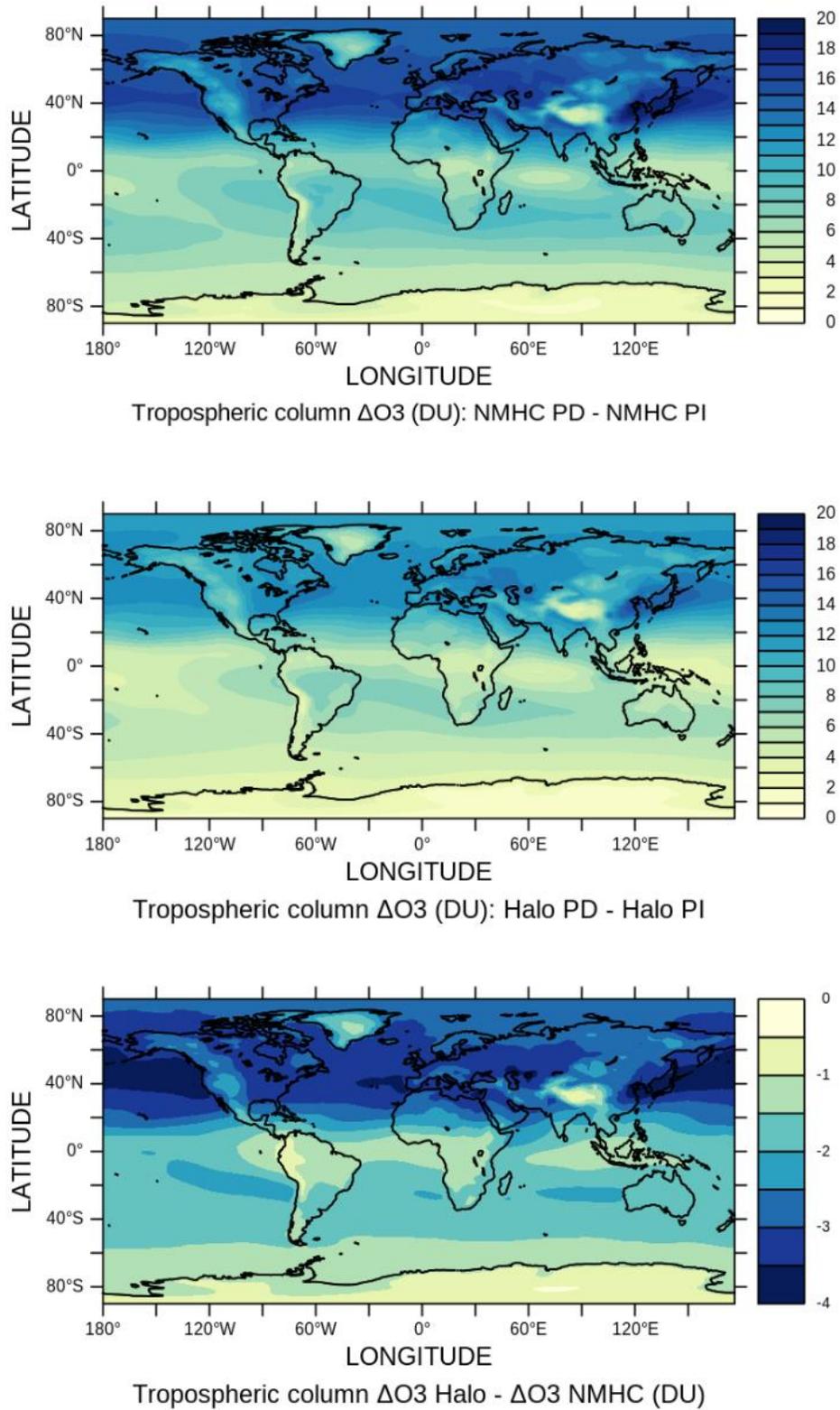


Figure V.5. : Changement de la colonne troposphérique d'O<sub>3</sub> (DU) entre le préindustriel et le présent (sans et avec prise en compte des halogènes) et différence absolue entre les simulations Halo et NMHC du modèle INCA.

### **Implications pour le radical hydroxyle OH**

L'inclusion de la chimie des halogènes diminue OH globalement de 8% **pour le présent** et de 9% **pour le préindustriel (1850)**. **En surface, les changements sont plus prononcés** puisqu'OH diminue de 14% pour le présent et de 27 % pour le préindustriel.

En comparant **l'augmentation des concentrations globales d'OH entre 1850 et 2010**, nous remarquons que dans la troposphère, l'augmentation est de 6.5% sans la chimie des halogènes et 8% avec. **En surface, les changements sont encore plus importants** puisqu'entre 1850 et 2010, OH augmente de 45% sans halogènes et 70% avec les halogènes (voir la figure A.V.3. en annexe pour une représentation simplifiée).

La figure V.6. montre que l'effet net des halogènes sur la capacité oxydante troposphérique entre 1850 et 2010 se traduit donc par une **redistribution globale des teneurs d'OH**, particulièrement une augmentation de la teneur du radical OH dans les sous tropiques et les régions urbaines de l'hémisphère Nord. Ceci est lié à la production d'OH suite à la photolyse des HOX au-dessus des régions océaniques et à la conversion d'HO<sub>2</sub> en OH au-dessus des régions à fortes émissions de ClNO<sub>2</sub> (confère IV.1.c.).

Le tout récent exercice AerChemMIP (Stevenson et al., 2020) explore l'évolution de la teneur troposphérique du radical OH entre le pré-industriel et le présent. L'étude conclue que les principaux éléments influençant l'évolution de l'OH durant cette période sont le méthane (-23%), les précurseurs de l'ozone (20%) et l'effet dû au changement du climat (8%). L'étude précise aussi que les éléments ayant peu d'impact sur OH sont les aérosols (-2%) et les halocarbures (CFC, HCFC ; 4%). Cependant, aucun modèle participant à l'exercice ne prend en compte la chimie des halogènes naturels. Nous trouvons dans INCA que les halogènes comptent pour 8% de l'augmentation d'OH entre 1850 et 2010. Ce résultat est égal à l'influence du climat sur les concentrations d'OH. Par suite, il serait intéressant de voir dans ce contexte l'influence additionnelle des VSLs sur l'évolution de la capacité oxydante dans les exercices internationaux. Puisque les halogènes émis par les océans sont également capables d'atteindre la stratosphère (Falk et al., 2017), l'ozone stratosphérique pourrait être consommé d'avantage, ce qui renforcerait

## V.2. Simulations du préindustriel

la pénétration des rayons UV dans la troposphère et augmenterait les concentrations d'OH à cause de l'augmentation des vitesses de photolyse, notamment de l'ozone troposphérique.

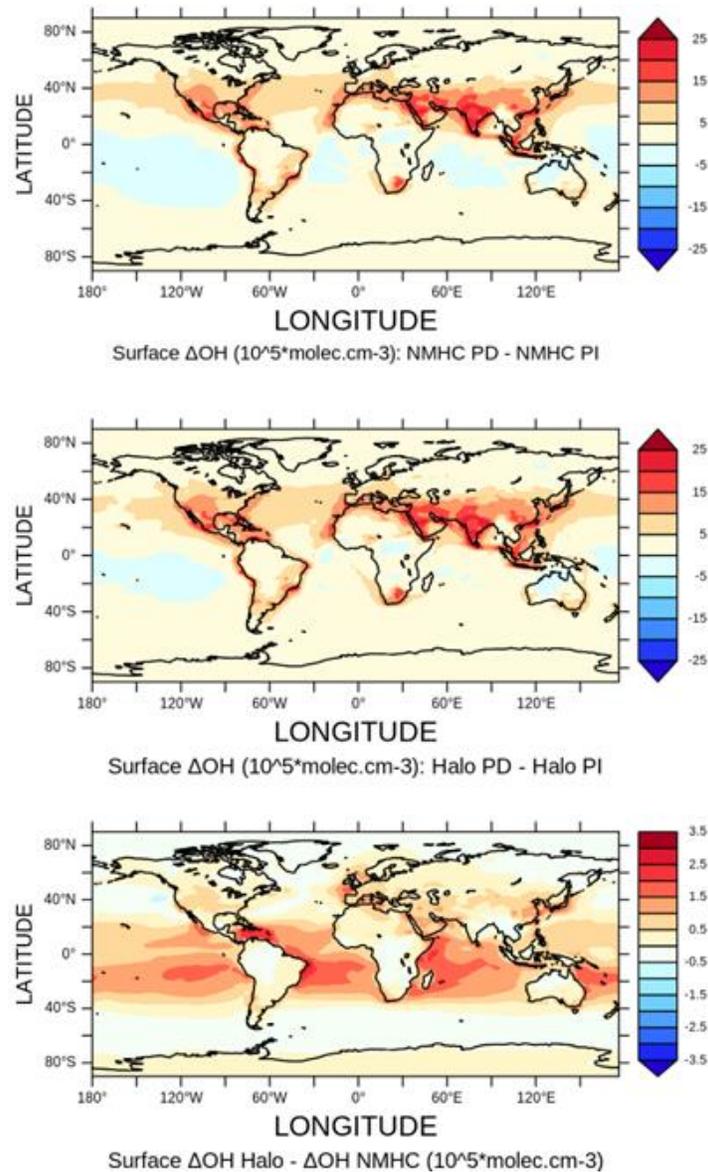


Figure V.6. : Augmentation surfacique de la concentration d'OH entre le préindustriel et le présent sans et avec halogènes ( $10^6 \text{ moléc. cm}^{-3}$ ). Les cartes du haut et du centre montrent la différence de la moyenne annuelle troposphérique d'OH entre le préindustriel et celle d'aujourd'hui. La carte du bas montre la différence entre les deux cartes.

### Probabilité de recyclage d'OH

Nous avons vu dans la section IV.I. que  $r$  représente la probabilité que l'OH, une fois formé, soit recyclé. Lelieveld et al. (2002) avaient réalisé des tests simulations en perturbant légèrement

les émissions de NO<sub>x</sub> et de CH<sub>4</sub>, pour calculer l'impact sur l'OH. Cela a montré que pour  $r$  supérieur ou égale à 60%, ces perturbations ont une influence négligeable sur OH et le système chimique est tamponné.

Nous calculons ici cet indicateur dans le préindustriel et le présent dans la troposphère et en surface des terres et des océans pour voir si le système chimique troposphérique change dans INCA entre ces 2 périodes du fait de la chimie des halogènes.

Lelieveld et al. (2016) ont calculé que globalement  $r$  a peu changé depuis l'époque préindustrielle, restant à environ 50%. Nous trouvons dans les simulations NMHC des valeurs similaires à Lelieveld et al. (2002), et qui varient entre 50.4 % et 53.8% entre 1850 et 2010. Cependant, ce résultat change avec l'inclusion de la chimie des halogènes et se stabilise autour de 59.3-60.4% pour 1850 et 2010 respectivement. Le recyclage a donc augmenté de plus de 7% et ce parce qu'OH devient plus dépendant des sources secondaires, dont HOI, HOBr et HOCl (voir Figure A.IV.1). Ce résultat est similaire à ce que Stone et al., 2018 ont calculé avec un modèle 0D utilisant une chimie détaillée dérivée du Master Chemical Mechanism (v3.2). En franchissant la barrière des 60% le système chimique a donc évolué pour devenir tamponné. Ceci se confirme aussi en surface (figure V.7.) où la couche limite est plus sensible aux émissions et plus révélatrice des changements qui l'affecte.

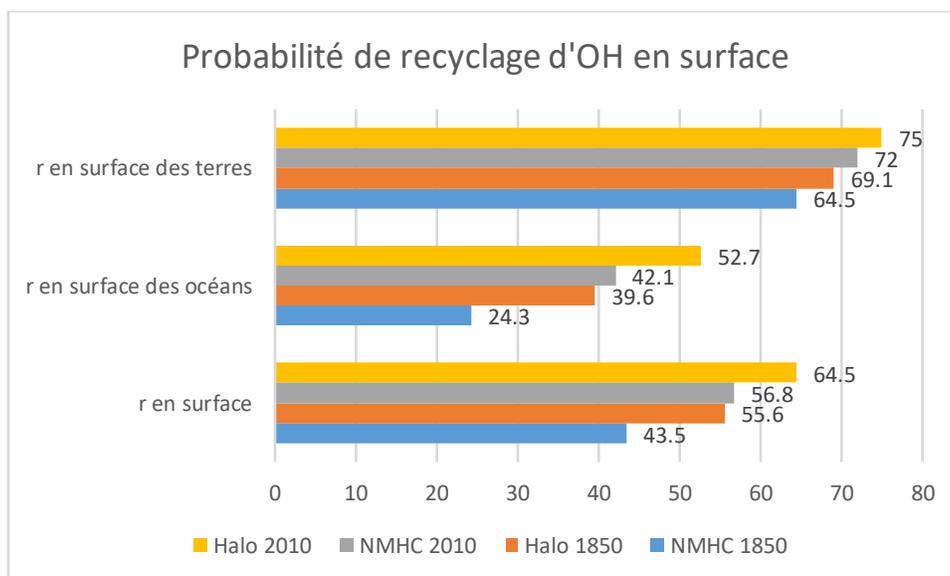


Figure V.7. : Évolution de la probabilité de recyclage  $r$  en surface entre 1850 et 2010 avec sans chimie d'halogènes.

## V.2. Simulations du préindustriel

Nous trouvons en surface que suite à l'inclusion des halogènes dans INCA :

- **Le recyclage d'OH augmente considérablement au préindustriel** au-dessus des océans (+15%) et au-dessus des terres (+3%), résultant en une augmentation de la moyenne surfacique de +12%.
- **Le recyclage augmente fortement au présent** au-dessus des océans (+11%) et au-dessus des terres (+3%), résultant en une augmentation de la moyenne surfacique de +8%.
- Entre Halo 1850 et NMHC 2010, le recyclage d'OH est presque le même (1.2% de différence).
- Le recyclage d'OH augmente de 9% entre Halo 1850 et Halo 2010 et atteint 64.5%.

Les résultats montrent que **les halogènes aident à tamponner les concentrations d'OH à l'échelle globale**. Régionalement, la sensibilité du système chimique diminue fortement dans les régions océaniques du préindustriel où  $r$  passe de 24 % à 40%.

L'incertitude sur les concentrations de l'ozone dans des climats passés est grande. Comme la capacité oxydante des atmosphères naturelles et océaniques devient moins dépendante de l'ozone troposphérique, **l'inclusion des halogènes aide à explorer la capacité oxydante des atmosphères du passé en étant moins sensible aux hypothèses sur l'ozone troposphérique**.

Des études antérieures avaient montré que l'OH était sensible aux COV biogéniques (Wu et al., 2007), aux émissions naturelles de NO<sub>x</sub> (sol + foudre) (Labrador et al., 2004 ; Steinkamp et al., 2009) et aux aérosols (Lamarque et al., 2005b ; John et al., 2012, Mao et al., 2013). Puisque la probabilité de recyclage d'OH est de 59% dans INCA **au préindustriel**, ceci suggère que la capacité oxydante du passé est moins sensible aux concentrations en NO<sub>x</sub> et CH<sub>4</sub> que ce que l'on croyait (par exemple dans Lelieveld et al., 2002, Lelieveld et al., 2016). La chimie de l'iode étant particulièrement active en phase hétérogène, nous pouvons aussi penser à la probabilité que l'impact des halogènes sur la capacité oxydante à travers les aérosols soit plus important ou du moins plus complexe que ce que l'on pense. Ces considérations soulignent l'intérêt d'intégrer la chimie des halogènes dans les modèles de chimie-climat employés pour l'étude des atmosphères passées.

### Capacité oxydante dans un scénario futur

Les scénarios futurs de projection socioéconomiques, appelés SSP, sont utilisés pour calculer les émissions des gaz à effet de serre jusqu'à l'année 2100. Pour la majorité de ces scénarios, les émissions de NO<sub>x</sub> diminueraient de plus de 30%. Nous pouvons utiliser le test de sensibilité sur les NO<sub>x</sub> (-20% d'émission) pour avoir une idée des changements affectant le radical OH dans le futur.

L'exploitation de ces tests de sensibilité montre que la probabilité de recyclage troposphérique d'OH reste relativement stable comparée aux simulations de référence du fait de la diminution des NO<sub>x</sub> et donc d'O<sub>3</sub>. Avec halogènes,  $r = 60.6\%$ , et sans halogènes,  $r = 53.9\%$ . Si nous comparons la variation d'OH, nous remarquons qu'à l'échelle de la troposphère, les changements sont plus faibles avec la chimie des halogènes ( $-4.9 \cdot 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup>) que lorsqu'elle est absente ( $-5.4 \cdot 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup>). Ceci suggère aussi que la capacité oxydante ne varierait pas significativement d'ici 2100 et resterait similaire aux niveaux actuels.

### V.3. Conclusion

Les tests de sensibilités ont montré que la chimie des halogènes rend le radical OH plus stable face à des perturbations en NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> et COV. Ceci n'est pas le cas pour l'ozone troposphérique qui devient plus sensible à ces changements.

La chimie des halogènes engendre une augmentation de 15% de l'étendue des zones de perte chimique nette d'O<sub>3</sub> en surface en couvrant de nouvelles surfaces océaniques. Ceci montre que le rôle des halogènes dans les environnements éloignés devrait être considéré si nous voulons simuler ces concentrations dans différents climats, surtout que l'ozone de fond représente 70% de l'ozone globale (Holmes et al., 2013). Les comparaisons entre préindustriel et présent ont montré que la chimie des halogènes et particulièrement l'iode atténue l'augmentation de l'ozone à l'échelle globale, surtout dans l'hémisphère Nord. Ainsi, pour des changements préindustriel – présent, la sensibilité de l'ozone troposphérique global est ~20% plus faible avec la chimie des halogènes. Les concentrations d'OH augmentent globalement (8%) et encore beaucoup plus en

### V.3. Conclusion

surface (~70%). La probabilité de recyclage augmente de plusieurs pourcents entre le préindustriel et le présent et que, suite à l'inclusion des halogènes,  $r$  augmente davantage, surtout au-dessus des océans. Dans un scénario présent,  $r$  atteint la barre de 60% globalement et 65% dans la couche limite, suggérant qu'un effet tampon sur les concentrations d'OH se met en place dans le climat actuel et futur, où on prévoit une diminution future de ~30% des concentrations de NO<sub>x</sub>.

## Chapitre VI. Conclusions et perspectives

Cette thèse s'intègre dans une perspective plus large d'améliorer notre compréhension de la variation de la capacité oxydante troposphérique et notamment du rôle des environnements naturels/peu pollués. Rarement représentée pour la troposphère dans les modèles de chimie climat, la chimie des espèces halogénées (Cl, Br, I) joue un rôle significatif dans le bilan de l'ozone troposphérique. Cette chimie peut donc influencer sur le climat car l'ozone est un gaz à effet de serre. La chimie des composés halogénés peut également affecter le radical hydroxyle dont la concentration est assimilée au pouvoir oxydant de l'atmosphère terrestre, et ainsi modifier le temps de vie d'autres gaz à effet de serre comme le méthane. Le modèle numérique tridimensionnel de chimie climat LMDz-INCA, qui couvre une échelle globale et qui fait partie du modèle de système Terre de l'IPSL, a été utilisé tout au long de cette thèse pour comprendre et quantifier le rôle de la chimie des composés halogénés sur la chimie troposphérique photooxydante.

### **VI.1. Développements au sein du modèle LMDz-INCA pour l'intégration de la chimie des composés halogénés**

Le modèle de chimie INCA permet de simuler l'évolution de la composition chimique en espèces traces (système CH<sub>4</sub>/NMVOC/NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub>) en fonction de l'évolution de leurs sources et puits. Dans un premier temps, les espèces halogénées, leurs sources et puits, leurs réactions en phase gazeuses et hétérogènes et leurs caractéristiques physicochimiques ont été intégrées dans INCA. Dans le but de simplifier la prise en compte de cette chimie, un schéma chimique déjà testé et évalué dans CAM-chem et GEOS-Chem a servi de base pour nos développements. Pour éviter d'introduire dans INCA des processus chimiques mal contraints et des nouvelles routines lourdes sur le plan du temps de calcul, les réactions hétérogènes sur gouttelettes d'eau et cristaux de glace n'ont pas été pris en compte dans ce travail.

Un important travail d'évaluation des résultats du modèle pour une année de simulation a été réalisé en confrontant ces résultats à des jeux d'observation in-situ des concentrations de

## VI.2. Impact de la chimie des composés halogénés

composés halogénés et aux résultats de modèles équivalents (concentrations et flux au travers des réactions et mécanismes de sources et puits). Il a été démontré que la représentation de cette chimie était suffisamment satisfaisante pour simuler l'impact des halogènes sur le système photooxydant dans la troposphère et particulièrement dans la couche limite atmosphérique.

### **VI.2. Impact de la chimie des composés halogénés**

Grâce à ce nouveau modèle de chimie atmosphérique qui contient la chimie des composés halogénés, la réponse du système chimique troposphérique  $O_x$ , HOx, NOx, CH<sub>4</sub> et COVs à ces changements a été quantifiée. À l'échelle troposphérique globale, l'inclusion de la chimie diminue la charge d'O<sub>3</sub> de 22%, celle d'OH de 8%, et celle des NOx de 33%. Elle a aussi résulté en une augmentation des concentrations des hydrocarbures et le temps de vie du méthane a augmenté d'un an. Ces changements assez considérables sont similaires à ce qui est rapporté dans la littérature.

Pour mieux appréhender l'ampleur de ces changements sur la capacité oxydante et en comprendre les mécanismes, des tests de sensibilités, consistant à diminuer tour à tour les émissions ou concentrations des précurseurs de l'ozone, ont été réalisés. Ceux-ci ont montré qu'avec la prise en compte de la chimie des halogènes, l'O<sub>3</sub> devient plus sensible aux perturbations en NOx, CH<sub>4</sub> et COV. Par contre, le radical OH devient plus résilient face à ces perturbations puisqu'il devient moins dépendant de l'O<sub>3</sub> et plus dépendant de ses sources secondaires, espèces halogénées y compris. Ce résultat a indiqué que la capacité oxydante troposphérique pourrait s'autoréguler différemment suite à l'inclusion de la chimie des halogènes.

Pour mieux comprendre ces changements de comportement dans différents contextes, un cas d'étude sur l'évolution la chimie de l'ozone et de radical OH entre le préindustriel et le présent a été réalisé.

#### **Ozone troposphérique**

La comparaison entre les simulations pour le préindustriel et le présent ont montré que la sensibilité de la charge d'ozone troposphérique aux changements d'émissions qui se sont

déroulées 1850 est ~20% plus faible lorsque la chimie des halogènes est prise en compte (principalement à cause de la chimie de l'iode).

Dans les atmosphères éloignées des sources de pollution, la destruction chimique nette de l'ozone est prédominante, et ces environnements lorsqu'ils se trouvent à proximité d'océans, sont soumis à des émissions des composés primaires halogénés. L'étendue de ces environnements en surface et leur prédominance zonale a été inspectée :

- Pour le présent, l'aire en surface connaissant une destruction chimique nette de l'ozone a augmentée de 15%. Au préindustriel, cette augmentation est moins significative du fait de l'absence d'émissions anthropiques de NO<sub>x</sub>.
- Zonalement, la chimie des halogènes favorise la destruction chimique nette d'ozone dans la troposphère moyenne et libre dans les hautes latitudes.

Ces résultats représentent probablement des estimations basses puisque les émissions de composés halogénés provenant du manteau neigeux arctique sont ignorées dans INCA. Ces changements montrent que la prise en compte de la chimie des halogènes est importante pour mieux modéliser l'ozone troposphérique dans des environnements naturels.

### **Radical OH**

L'introduction de la chimie des halogènes fait diminuer globalement (~8%) et plus particulièrement en surface (14 %) les concentrations d'OH pour le présent. Ces changements sont plus importants dans un contexte préindustriel. D'autre part, entre 1850 et 2010, l'augmentation des émissions de composés halogénés (notamment HOI et ClNO<sub>2</sub>) favorise une production nette d'OH à l'échelle globale, surtout au-dessus des régions océaniques dans les tropiques.

Afin de mieux comprendre la résilience du radical OH à des changements en précurseurs de photooxydants, la probabilité de recyclage a été quantifiée dans différents environnements. Ceci a montré que :

- la chimie des halogènes contribue au recyclage du radical OH globalement, surtout au-dessus des environnements marins, lieu d'émission des composés organohalogénés.

### VI.3. Incertitudes sur les processus

- la prise en compte des halogènes dans INCA tamponne les concentrations d'OH au présent, rendant l'OH résilient à des perturbations futures.
- la chimie des halogènes rend l'OH beaucoup moins dépendant de sa source primaire au préindustriel, ce qui permet aux modèles de simuler la chimie oxydante des atmosphères du passé avec plus de fiabilité car elles sont moins sensibles aux hypothèses sur l'évolution de l'ozone et des précurseurs.

### **VI.3. Incertitudes sur les processus**

Une synthèse bibliographique des connaissances actuelles permet d'identifier des lacunes dans la compréhension de la chimie des halogènes dans la troposphère (incertitudes sur les émissions, la photochimie et les réactions hétérogènes). Ces lacunes viennent du manque de données d'observations mais aussi du nombre limité de modèles atmosphériques employés pour l'étude de cette chimie. Ces incertitudes n'empêchent pas la communauté scientifique de s'intéresser de plus en plus à cette chimie du fait de son rôle à différentes échelles, et du fait de la possibilité de multiples applications concernant la qualité de l'air des villes côtières, la formation d'aérosols, les puits du DMS et mercure troposphérique etc.

### **VI.4. Perspectives**

Dans la perspective d'améliorer la chimie des halogènes dans INCA, il serait utile de considérer de rajouter la chimie en phase hétérogène dans les gouttelettes d'eau et cristaux de glace des nuages, même si elle est incertaine. Des études de sensibilité permettraient de borner les effets de cette chimie hétérogène. Un module générique des deux chimies hétérogènes des halogènes (aérosols, nuages) permettrait de les étudier conjointement dans un contexte (1) de développement de la chimie en phase hétérogène pour la qualité de l'air et le climat et (2) d'amélioration du recyclage des halogènes dans la troposphère.

De plus, nous pouvons aller au-delà des études climatologiques et considérer des cas d'études sur des données de grandes campagnes de mesures atmosphériques avec des comparaisons plus poussées (colocalisées avec un modèle nudgé vers les analyses météorologiques correspondantes) aux observations in situ des espèces halogénées. Ces cas d'études sont

nécessaires à une évaluation plus fouillée de la chimie des halogènes dans INCA, par exemple pour balayer différentes conditions et environnements et mieux contraindre la variabilité spatio-temporelle de ces espèces en surface et dans la verticale.

Pour poursuivre l'étude de la variation de la capacité oxydante dans les environnements naturels, il conviendrait également d'intégrer dans INCA un schéma chimique détaillée qui traite l'évolution des produits d'oxydation de l'isoprène, COV biogénique majoritaire à l'échelle globale. La prise en compte de cette chimie recycle le radical OH perdu lors de l'oxydation de l'isoprène, ce qui implique une augmentation considérable de la concentration d'OH au-dessus des forêts denses (Müller et al., 2019). Ceci permettrait notamment de réaliser des études de la capacité oxydante dans des contextes d'environnement paléos.

Enfin, la chimie des halogènes jouant un rôle important dans le bilan et l'évolution de l'ozone troposphérique et dans la capacité oxydante, autant au présent qu'au préindustriel, les exercices internationaux s'intéressant à l'évolution de ces espèces entre le préindustriel, le présent et le futur doivent prendre en compte cette chimie.

## Annexe

Tableau A.I.1. : Les oxydes d'hydrogène (HO<sub>x</sub>)

HO <sub>x</sub> (OH, HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub> )
<ul style="list-style-type: none"><li>• OH oxydant majeur qui contrôle directement le temps de vie des COV et NO<sub>x</sub></li><li>• HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> assurent la conversion de NO en NO<sub>2</sub> et sont responsables de la production d'ozone</li><li>• Espèces très réactives, présentes en ultra trace et associées a des temps de vie en secondes</li><li>• Espèces imbriquées dans des réactions d'interconversion</li><li>• Toujours en état d'équilibre dynamique entre les réactions d'initiation et de terminaison</li><li>• Sources principalement photochimiques et diurnes</li></ul>

Tableau A.I.2. : Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

NO <sub>x</sub>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Source d'O<sub>3</sub> à travers un cycle catalytique (cf. figure 1)</li><li>• Émissions dominées par les sources anthropiques (combustion)</li><li>• Émis principalement sous forme de NO</li><li>• Origine naturelle : éclairs et émissions par les sols</li><li>• Éliminés par la réaction NO<sub>2</sub>+OH → HNO<sub>3</sub> car HNO<sub>3</sub> est perdu par dépôt</li><li>• Temps de vie de l'ordre de la journée</li><li>• Forte variabilité spatiale des sources + temps de vie court = forte variabilité des concentrations dans la troposphère</li><li>• Dizaine de ppt en milieu éloigné (environnements marins), centaine de ppb en milieu urbain</li></ul>

Tableau A.I.3. : Les composés organiques volatils (COV)

COV	
•	Très grande diversité de composés
•	Principalement des hydrocarbures d'origine primaire
•	À l'échelle globale, 90% des hydrocarbures ont une source naturelle
•	Leur oxydation est à l'origine des COV secondaires (radicaux peroxy RO <sub>2</sub> , carbonyles, alcools, nitrates ...
•	Transformés éventuellement en CO <sub>2</sub>
•	Temps de vie allant de quelques heures (isoprène etc.) à quelques années (CH <sub>4</sub> )
•	Dizaine de ppbC en milieu éloigné de sources intenses d'émissions, centaine de ppb en milieu urbain

Tableau A.II.1.: Réactions bimoléculaires du Cl, Br, et I incluses dans le schéma d'INCA. Cela inclut les réactions des mises à jour précédentes des descriptions de la chimie des halogènes dans GEOS-Chem, TOMCAT (Thomas et al., 2011 ; Eastham et al., 2014 ; Parrella et al., 2012 ; Hossaini et al., 2016 ; Schmidt et al., 2016 ; Sherwen et al., 2016a ; Sherwen et al., 2016b). Les espèces modèles sont décrites dans Folberth et al. (2006).

No de la réaction	Réaction	A <sub>0</sub> (molécules <sup>-2</sup> cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	-E <sub>a</sub> /R (K)	Citation
R1	Cl + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → ClO + CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1.60 x 10 <sup>-10</sup>		Sander et al. (2011)
R2	Cl + CH <sub>3</sub> OOH → HCl + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	5.70 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R3	Cl + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → HCl + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	7.20 x 10 <sup>-11</sup>	-70	Sander et al. (2011)
R4	Cl + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> → ClO + HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	7.40 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R5	Cl + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → HCl + CH <sub>3</sub> CHO	9.60 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R6	Cl + CH <sub>3</sub> COOH → HCl + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	2.80 x 10 <sup>-14</sup>		Sander et al. (2011)
R7	Cl + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → HCl + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	7.85 x 10 <sup>-11</sup>	-80	Sander et al. (2011)
R8	Cl + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → HCl + PROPAO <sub>2</sub>	6.54 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R9	Cl + CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> → HCl + PROPAO <sub>2</sub>	7.70 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R10	Cl + ISOP → HCl + ISOPO <sub>2</sub>	7.70 x 10 <sup>-11</sup>	500	Sander et al. (2011)
R11	Cl + CH <sub>3</sub> OH → HCl + CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	5.50 x 10 <sup>-11</sup>		Sander et al. (2011)
R12	Cl + ALKAN → HCl + ALKANO <sub>2</sub>	2.05 x 10 <sup>-10</sup>		Atkinson et al. (2006)
R13	Cl + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → HCl + PROPEO <sub>2</sub>	3.60 x 10 <sup>-12</sup>		Atkinson et al. (2006)
R14	Cl + CH <sub>3</sub> Cl → CO + 2 HCl + HO <sub>2</sub>	2.17 x 10 <sup>-11</sup>	-1130	Sander et al. (2011)
R15	Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HCl + HO <sub>2</sub>	1.10 x 10 <sup>-11</sup>	-980	Sander et al. (2011)
R16	Cl + HO <sub>2</sub> → HCl + O <sub>2</sub>	1.40 x 10 <sup>-11</sup>	270	Sander et al. (2011)
R17	Cl + HO <sub>2</sub> → ClO + OH	3.60 x 10 <sup>-11</sup>	-375	Sander et al. (2011)
R18	Cl + O <sub>3</sub> → ClO + O <sub>2</sub>	2.30 x 10 <sup>-11</sup>	-200	Sander et al. (2011)
R19	Cl + ClNO <sub>3</sub> → Cl <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	6.50 x 10 <sup>-12</sup>	135	Sander et al. (2011)
R20	ClO + ClO → Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.00 x 10 <sup>-12</sup>	-1590	Sander et al. (2011)
R21	ClO + ClO → OClO + Cl	3.50 x 10 <sup>-13</sup>	-1370	Sander et al. (2011)
R22	ClO + ClO → Cl + ClOO	3.00 x 10 <sup>-11</sup>	-2450	Sander et al. (2011)
R23	ClO + HO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + HOCl	2.60 x 10 <sup>-12</sup>	290	Sander et al. (2011)

## Annexe

R24	$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6.40 \times 10^{-12}$	290	Sander et al. (2011)
R25	$\text{ClOO} + \text{Cl} \rightarrow 2 \text{ClO}$	$1.20 \times 10^{-11}$		Sander et al. (2011)
R26	$\text{ClOO} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$2.30 \times 10^{-10}$		Sander et al. (2011)
R27	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{ClOO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$3.30 \times 10^{-12}$	-115	Sander et al. (2011)
R28	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.90 \times 10^{-12}$	-1411	Sander et al. (2011)
R29	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.90 \times 10^{-12}$	-870	Sander et al. (2011)
R30	$\text{OH} + \text{CHCl}_3 \rightarrow 3 \text{Cl} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.20 \times 10^{-12}$	-920	Sander et al. (2011)
R31	$\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$	$2.60 \times 10^{-12}$	-1100	Sander et al. (2011)
R32	$\text{OH} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{ClOO}$	$6.00 \times 10^{-13}$	670	Sander et al. (2011)
R33	$\text{OH} + \text{ClNO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{NO}_2$	$2.40 \times 10^{-12}$	-12 50	Sander et al. (2011)
R34	$\text{OH} + \text{ClNO}_3 \rightarrow \text{HOCl} + \text{NO}_3$	$1.20 \times 10^{-12}$	-330	Sander et al. (2011)
R35	$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$6.00 \times 10^{-13}$	230	Sander et al. (2011)
R36	$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl}$	$7.40 \times 10^{-12}$	270	Sander et al. (2011)
R37	$\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$1.80 \times 10^{-12}$	-250	Sander et al. (2011)
R38	$\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	$3.00 \times 10^{-12}$	-500	Sander et al. (2011)
R39	$\text{OH} + \text{OCIO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$1.50 \times 10^{-12}$	600	Sander et al. (2011)
R40	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$9.60 \times 10^{-12}$	-1360	Atkinson et al. (2004)
R41	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$1.00 \times 10^{-10}$		Lurmann et al. (1986)
R42	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$8.10 \times 10^{-11}$	-30	Sander et al. (2003)
R43	$\text{Cl} + \text{PAN} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1.00 \times 10^{-14}$		Sander et al. (2003)
R44	$\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}_2$	$1.00 \times 10^{-16}$		Sander et al. (2003)
R45	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.60 \times 10^{-11}$	-780	Sander et al. (2011)
R46	$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$4.80 \times 10^{-12}$	-310	Sander et al. (2011)
R47	$\text{Br} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{HBr}$	$1.70 \times 10^{-11}$	-800	Sander et al. (2011)
R48	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HBr}$	$2.36 \times 10^{-10}$	-6411	Seakins et al. (1992)
R49	$\text{Br} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HBr}$	$8.77 \times 10^{-11}$	-4330	Seakins et al. (1992)
R50	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HBr}$	$1.30 \times 10^{-11}$	-360	Atkinson et al. (2007)
R51	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{PROPAO}_2 + \text{HBr}$	$1.66 \times 10^{-10}$	-7000	King et al. (1970)
R52	$\text{Br} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{PROPEO}_2 + \text{HBr}$	$3.60 \times 10^{-12}$		Atkinson et al. (2006)
R53	$\text{Br} + \text{ALKEN} \rightarrow \text{ALKENO}_2 + \text{HBr}$	$3.60 \times 10^{-12}$		Atkinson et al. (2006)
R54	$\text{Br} + \text{BrNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}_3$	$4.90 \times 10^{-11}$		Orlando and Tyndall (1996)
R55	$\text{Br} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	$1.60 \times 10^{-11}$		Sander et al. (2011)
R56	$\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$5.50 \times 10^{-12}$	200	Sander et al. (2011)
R57	$\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{HO}_2$	$1.70 \times 10^{-11}$	250	Sander et al. (2011)
R58	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$4.50 \times 10^{-12}$	460	Sander et al. (2011)
R59	$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$8.80 \times 10^{-12}$	260	Sander et al. (2011)
R60	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2 \text{Br} + \text{O}_2$	$2.40 \times 10^{-12}$	40	Sander et al. (2011)
R61	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$2.80 \times 10^{-14}$	860	Sander et al. (2011)
R62	$\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	$2.10 \times 10^{-11}$	240	Sander et al. (2011)
R63	$\text{CHBr}_3 + \text{OH} \rightarrow 3 \text{Br} + \text{CO}$	$1.35 \times 10^{-12}$	-600	Sander et al. (2011)
R64	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow 2 \text{Br} + \text{CO}$	$2.00 \times 10^{-12}$	-840	Sander et al. (2011)
R65	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{CO}$	$2.35 \times 10^{-12}$	-1300	Sander et al. (2011)
R66	$\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$	$2.10 \times 10^{-10}$	-830	Atkinson et al. (2007)

R67	$I + HO_2 \rightarrow HI + O_2$	$1.50 \times 10^{-11}$	-1090	Sander et al. (2011)
R68	$I_2 + OH \rightarrow HOI + I$	$2.10 \times 10^{-10}$		Atkinson et al. (2007)
R69	$HI + OH \rightarrow I + H_2O$	$1.60 \times 10^{-11}$	440	Atkinson et al. (2007)
R70	$HOI + OH \rightarrow IO + H_2O$	$5.00 \times 10^{-12}$		Riffault et al. (2005)
R71	$IO + HO_2 \rightarrow HOI + O_2$	$1.40 \times 10^{-11}$	540	Atkinson et al. (2007)
R72	$IO + NO \rightarrow I + NO_2$	$7.15 \times 10^{-12}$	300	Atkinson et al. (2007)
R73	$CH_3I + OH \rightarrow H_2O + I$	$4.30 \times 10^{-12}$	-112 0	Atkinson et al. (2008)
R74	$INO + INO \rightarrow I_2 + 2 NO$	$8.40 \times 10^{-11}$	-2620	Atkinson et al. (2007)
R75	$INO_2 + INO_2 \rightarrow I_2 + 2 NO_2$	$4.70 \times 10^{-12}$	-1670	Atkinson et al. (2007)
R76	$I_2 + NO_3 \rightarrow I + INO_3$	$1.50 \times 10^{-12}$		Atkinson et al. (2007)
R77	$INO_3 + I \rightarrow I_2 + NO_3$	$9.10 \times 10^{-11}$	-146	Kaltsoyannis and Plane (2008)
R78	$OIO + OIO \rightarrow I_2O_4$	$1.50 \times 10^{-10}$		Gómez Martin et al. (2007)
R79	$OIO + NO \rightarrow NO_2 + IO$	$1.10 \times 10^{-12}$	542	Atkinson et al. (2007)
R80	$IO + IO \rightarrow I + OIO$	$2.16 \times 10^{-11}$	180	Atkinson et al. (2007)
R81	$IO + IO \rightarrow I_2O_2$	$3.24 \times 10^{-11}$	180	Atkinson et al. (2007)
R82	$IO + OIO \rightarrow I_2O_3$	$1.50 \times 10^{-10}$		Gómez Martin et al. (2007)
R83	$I_2O_2 \rightarrow IO + IO$	$1.00 \times 10^{+12}$	-9770	Ordóñez et al. (2012)
R84	$I_2O_2 \rightarrow OIO + I$	$2.50 \times 10^{+14}$	-9770	Ordóñez et al. (2012)
R85	$I_2O_4 \rightarrow 2 OIO$	$3.80 \times 10^{-02}$		Kaltsoyannis and Plane. (2008)
R86	$INO_2 \rightarrow I + NO_2$	$9.94 \times 10^{+17}$	-11859	McFiggans et al. (2000)
R87	$INO_3 \rightarrow IO + NO_2$	$2.10 \times 10^{+15}$	-13670	Kaltsoyannis and Plane. (2008)
R88	$IO + ClO \rightarrow I + OClO$	$2.59 \times 10^{-11}$	280	Atkinson et al. (2007)
R89	$IO + ClO \rightarrow I + Cl + O_2$	$1.18 \times 10^{-12}$	280	Atkinson et al. (2007)
R90	$IO + ClO \rightarrow ICl + O_2$	$9.40 \times 10^{-13}$	280	Atkinson et al. (2007)
R91	$I + BrO \rightarrow IO + Br$	$1.20 \times 10^{-11}$		Sander et al. (2011)
R92	$IO + Br \rightarrow I + BrO$	$2.70 \times 10^{-11}$		Bedjanian et al. (1997)
R93	$IO + BrO \rightarrow Br + I + O_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	510	Atkinson et al. (2007)
R94	$IO + BrO \rightarrow Br + OIO$	$1.20 \times 10^{-11}$	510	Atkinson et al. (2007)
R95	$ClO + BrO \rightarrow OClO + Br$	$1.60 \times 10^{-12}$	430	Atkinson et al. (2004)
R96	$ClO + BrO \rightarrow Br + Cl + O_2$	$2.90 \times 10^{-12}$	220	Atkinson et al. (2004)
R97	$ClO + BrO \rightarrow BrCl + O_2$	$5.80 \times 10^{-13}$	170	Atkinson et al. (2004)
R98	$IO + BrO \rightarrow Br + I + O_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	510	Atkinson et al. (2007)
R99	$IO + BrO \rightarrow Br + OIO$	$1.20 \times 10^{-11}$	510	Atkinson et al. (2007)

Annexe

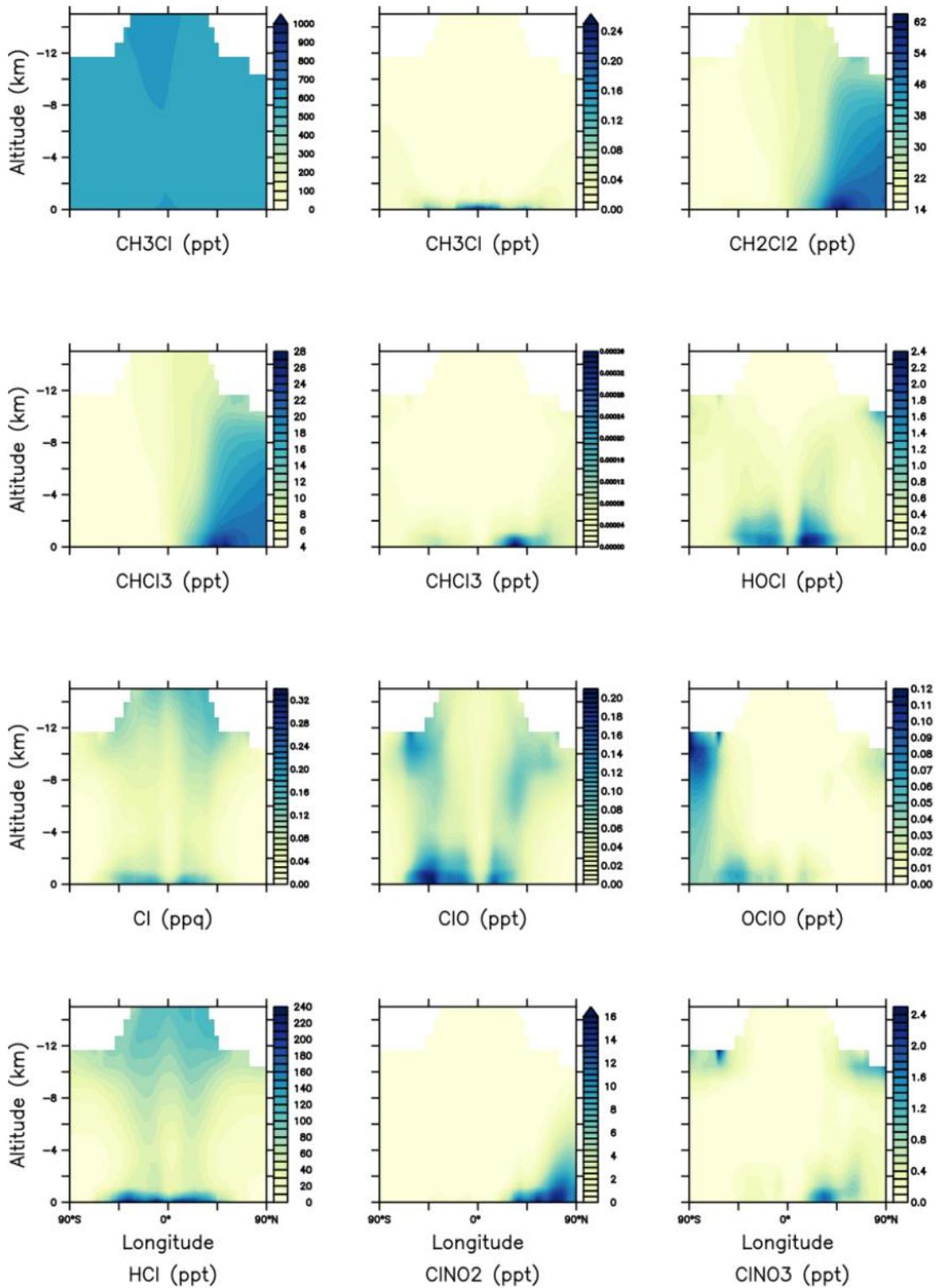


Figure A.III.1 : Rapports de mélange zonaux troposphériques moyens annuels pour les composés précurseurs et réactifs du chlore (ppt) dans LMDz-INCA.

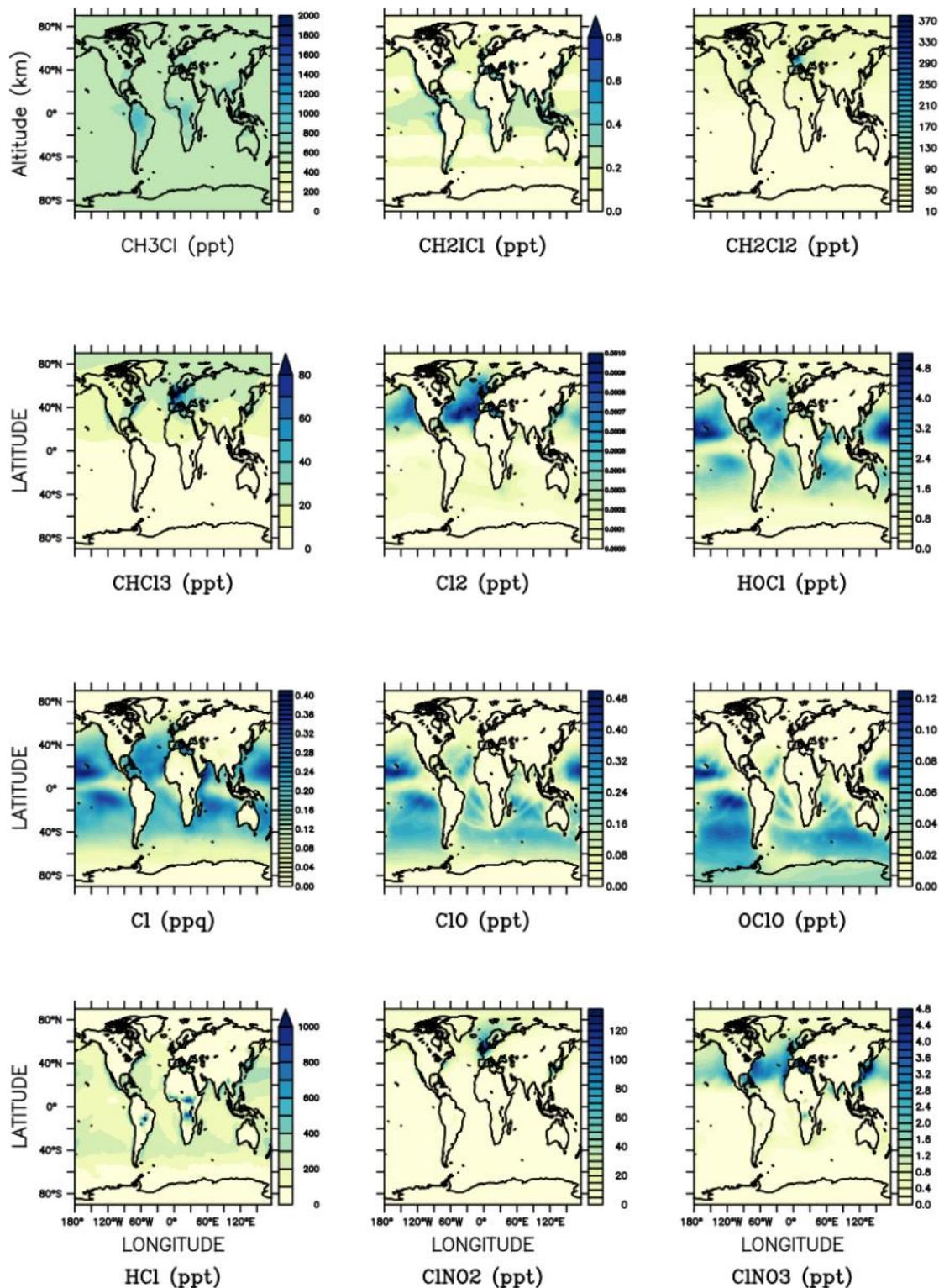


Figure A.III.2 : Rapports annuels moyens de mélange en surface pour les précurseurs du chlore et du chlore réactif (ppt) dans LMDz-INCA.

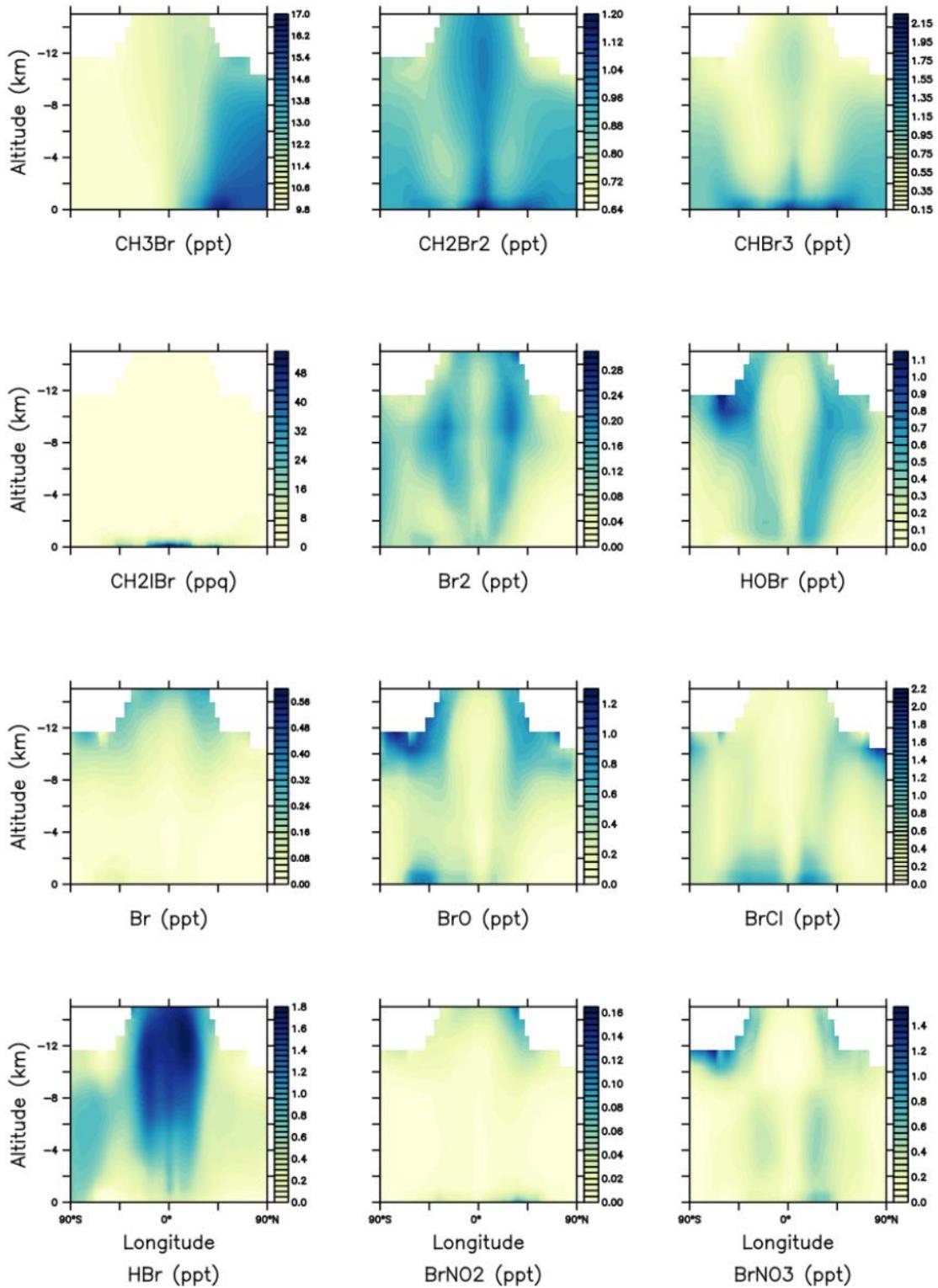


Figure A.III.3 : Rapports de mélange zonaux troposphériques moyens annuels pour les composés précurseurs et réactifs du brome (ppt) dans LMDz-INCA.

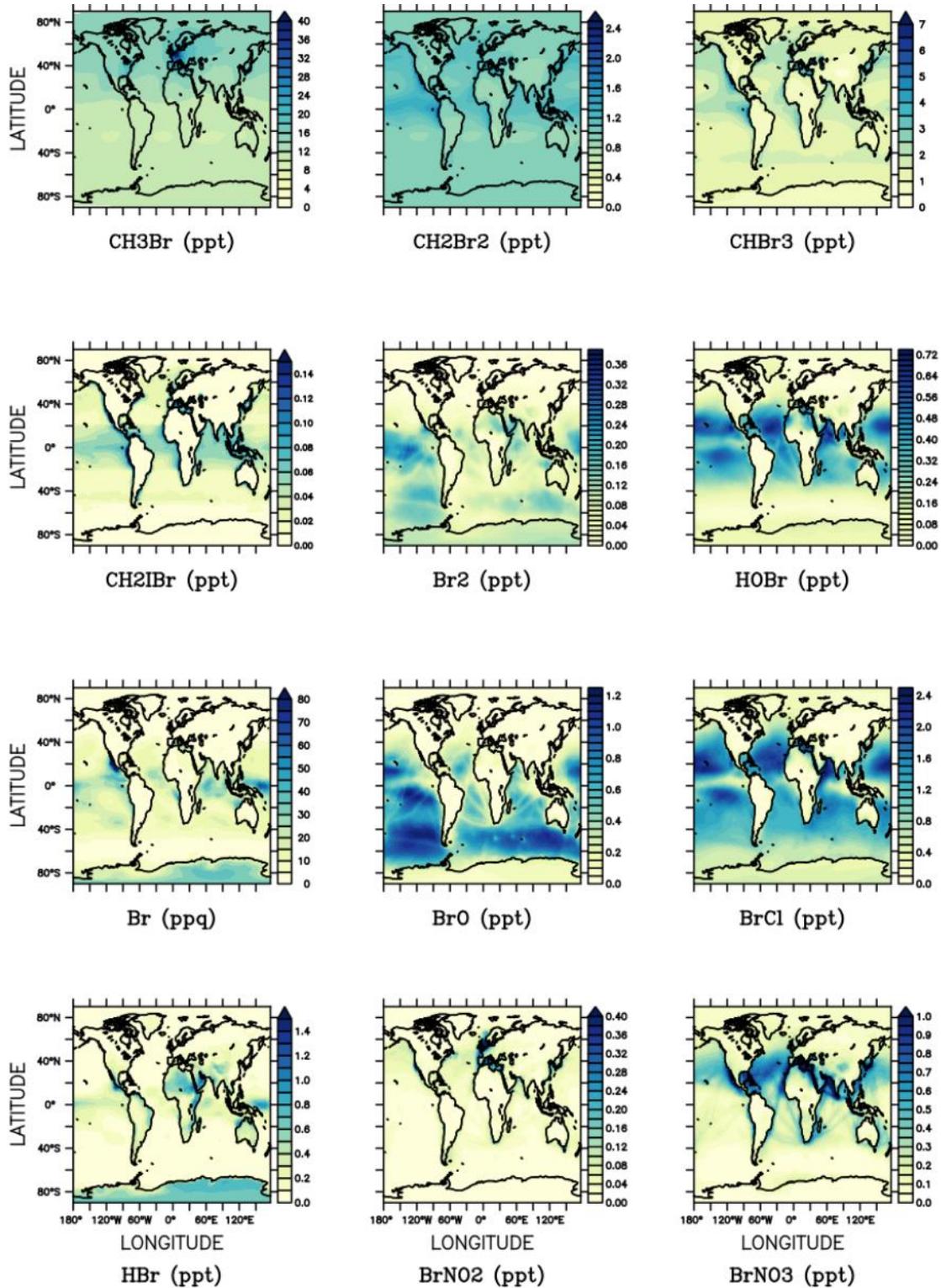


Figure A.III.4 : Rapports annuels moyens de mélange en surface pour les précurseurs du brome et du brome réactif (ppt) dans LMDz-INCA.

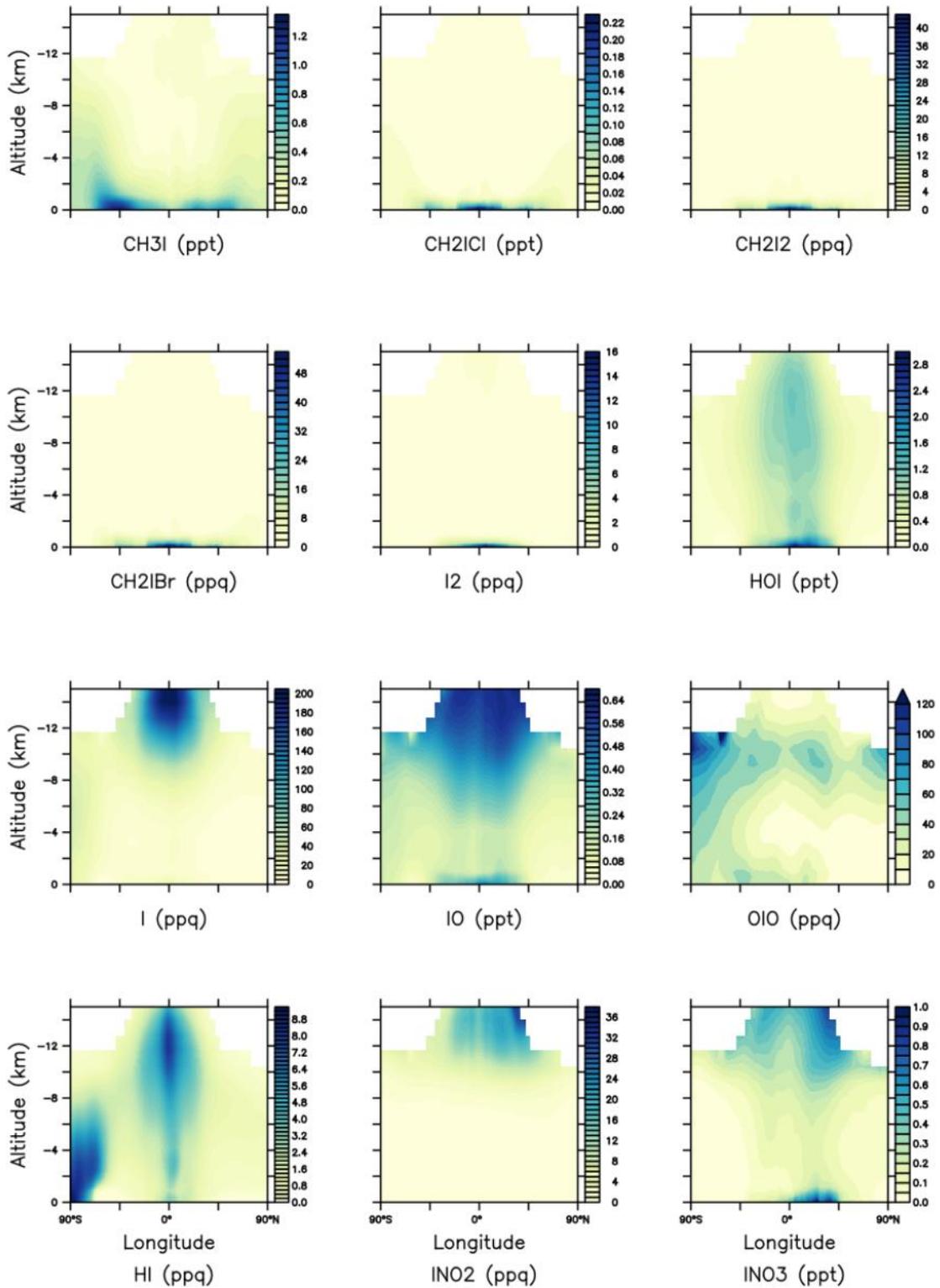


Figure A.III.5 : Rapports de mélange zonaux troposphériques moyens annuels pour les composés précurseurs et réactifs de l'iode (ppt et ppq) dans LMDz-INCA.

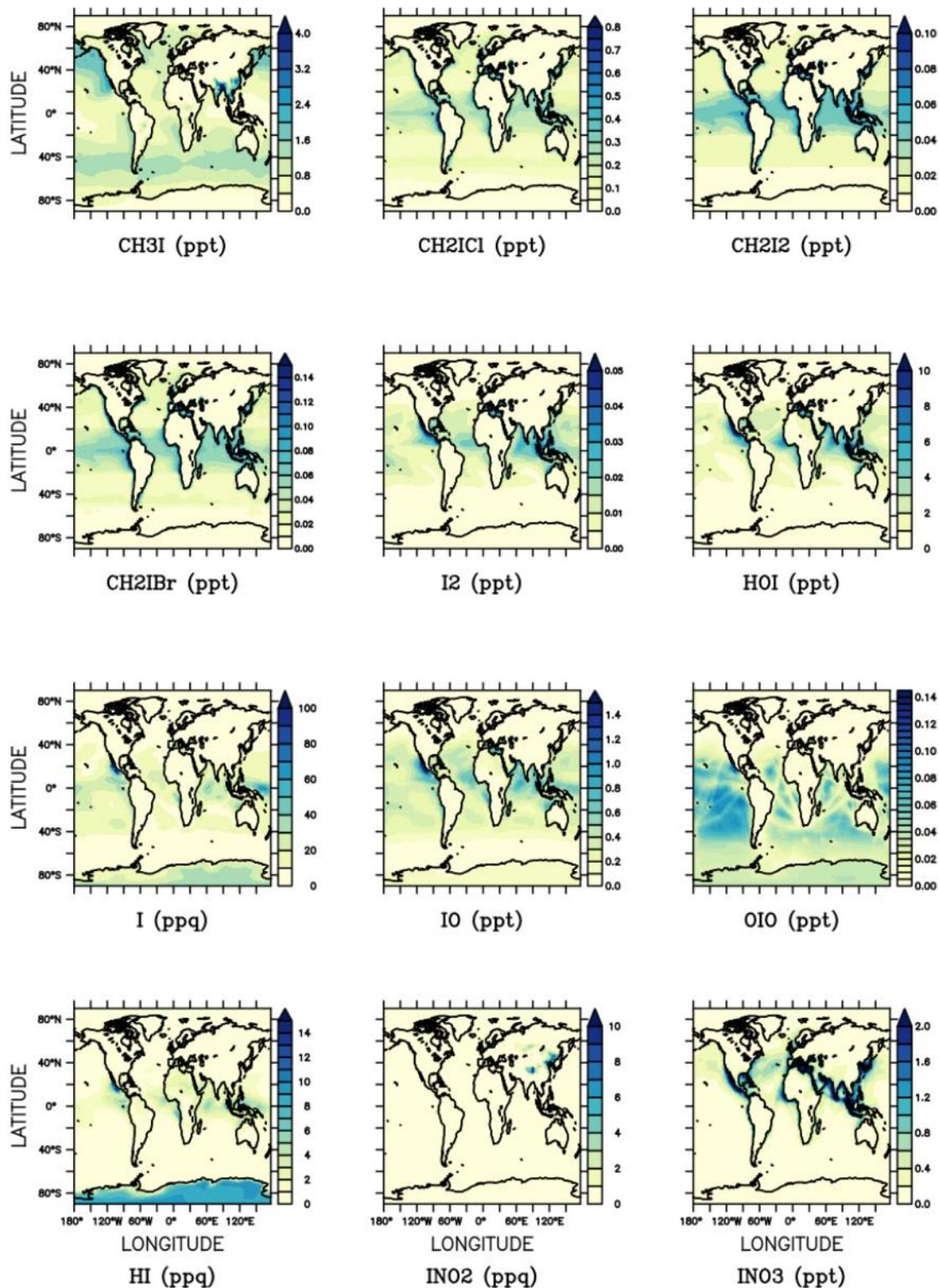


Figure A.III.6 : Rapports annuels moyens de mélange en surface pour les précurseurs de l'iode et l'iode réactif (ppt et ppq) dans LMDz-INCA.

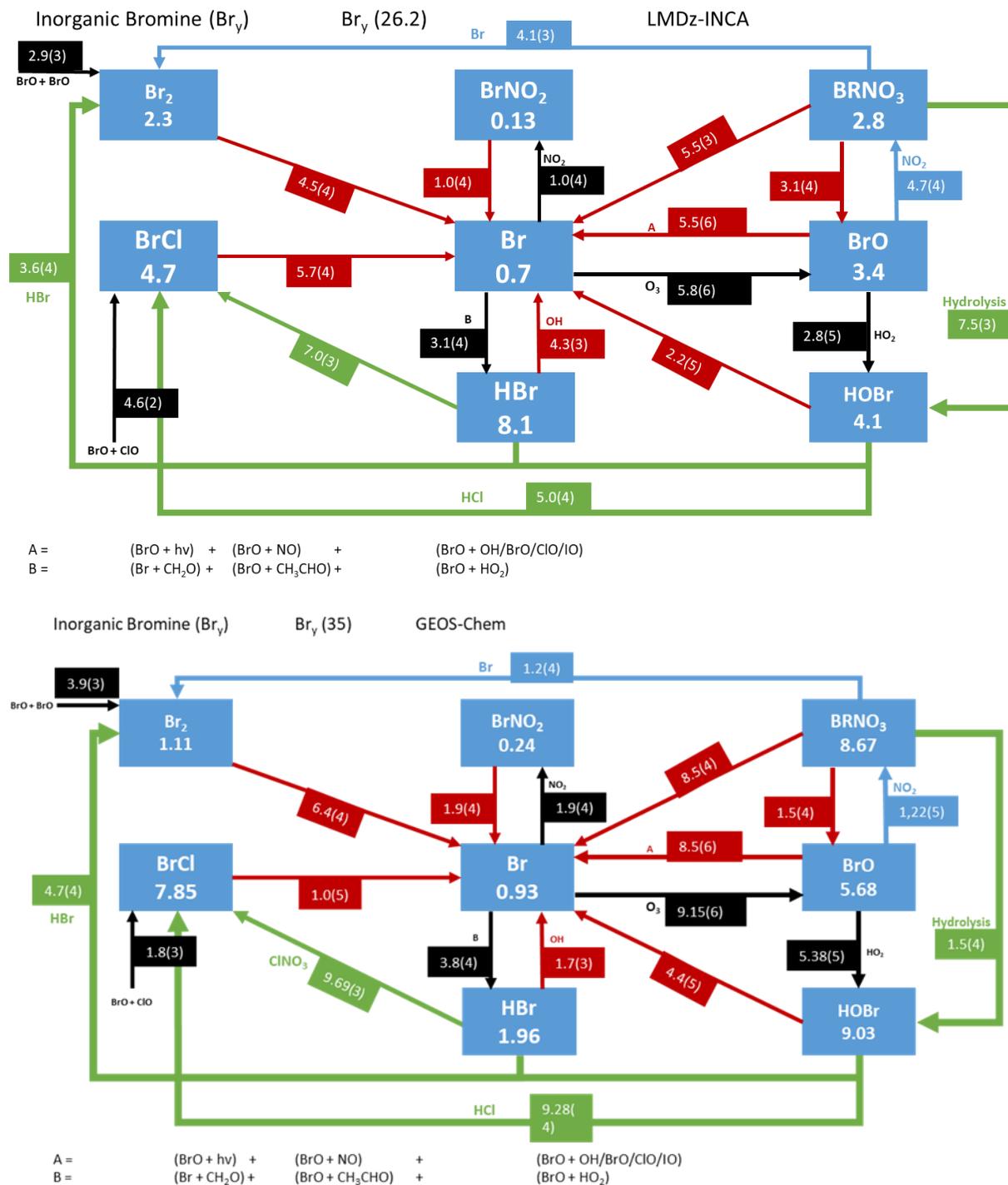


Figure A.III.7 : Cycle des espèces Br<sub>y</sub> dans la troposphère schématisé en incluant les charges globales des espèces bromées troposphériques inorganique (Gg Br) et les flux à travers les réactions (Gg Br.an<sup>-1</sup>) dans LMDz-INCA (figure du haut) et dans GEOS-Chem (figure du bas). Lire 1.2 (4) comme 1,2 × 10<sup>4</sup>.

Tableau A.IV.1 : Budgets globaux d'O<sub>3</sub> troposphériques des simulations « Cl + Br+ I » et « Br + I » par Sherwen et al., 2016 a,b. La dernière colonne représente la différence des simulations dans GEOS-Chem (« Br+I » – NoHal).

	Cl+Br+I	Br+I	NoHal	(Br+I) - NoHal
<b>O<sub>3</sub> burden (Tg)</b>	339	334	416	-82
<b>O<sub>3</sub> chemical sources (Tg/yr)</b>				
<b>NO + HO<sub>2</sub></b>	3436	3529	3607	-78
<b>NO + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	1288	1307	1316	-9
<b>NO + RO<sub>2</sub></b>	525	521	508	13
<b>Total chemical O<sub>3</sub> sources (PO<sub>3</sub>)</b>	<b>5249</b>	<b>5357</b>	<b>5431</b>	<b>-74</b>
<b>O<sub>3</sub> chemical sinks (Tg/yr)</b>				
<b>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 OH + O<sub>2</sub></b>	1997	2119	2489	-370
<b>O<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> → OH + O<sub>2</sub></b>	1061	1080	1432	-352
<b>O<sub>3</sub> + OH → HO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	562	560	737	-177
<b>HOBr + hv → Br + OH</b>	285	143		
<b>HOBr + HCl → BrCl</b>	54	0		
<b>HOBr + HBr → Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (aq. Aerosol)</b>	22	8		
<b>BrO + BrO → 2 Br + O<sub>2</sub></b>	13	10		
<b>BrO + BrO → Br<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	4	3		
<b>BrO + OH → Br + HO<sub>2</sub></b>	12	5		
<b>IO + BrO → Br + I + O<sub>2</sub></b>	11	7		
<b>ClO + BrO → Br + ClOO/OCIO</b>	4	0		
<b>Other bromine O<sub>3</sub> sinks (Br+O<sub>3</sub>)</b>		1		
<b>Total bromine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>405</b>	<b>178</b>		
<b>HOI + hv → I + OH</b>	438	583		
<b>OIO + hv → I + O<sub>2</sub></b>	140	156		
<b>IO + BrO → Br + I + O<sub>2</sub></b>	11	7		
<b>IO + ClO → I + Cl + O<sub>2</sub>/ICl + O<sub>2</sub></b>	1	0		
<b>Other iodine O<sub>3</sub> sinks</b>		1		
<b>Total iodine</b>	<b>2</b>	<b>1</b>		
<b>Iodine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>591</b>	<b>748</b>		
<b>HOCl + hv → Cl + OH</b>	27	-		
<b>CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + ClO → ClOO</b>	6	-		
<b>ClO + BrO → Br + ClOO/OCIO</b>	4	-		
<b>ClNO<sub>3</sub> + HBr → BrCl</b>	2	-		
<b>IO + ClO → I + Cl + O<sub>2</sub>/ICl + O<sub>2</sub></b>	1	-		
<b>Other chlorine O<sub>3</sub> sinks</b>	1	-		
<b>Total chlorine O<sub>3</sub> sinks</b>	<b>40</b>	<b>-</b>		
<b>Other O<sub>3</sub> sinks</b>	184	179	172	
<b>Total chem. O<sub>3</sub> sink (LO<sub>3</sub>)</b>	<b>4841</b>	<b>4864</b>	<b>4829</b>	<b>35</b>
<b>O<sub>3</sub> PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub> (Tg/yr)</b>	408	493	602	-109
<b>O<sub>3</sub> dry deposition (Tg/yr)</b>	799	791	980	-189
<b>O<sub>3</sub> lifetime (days)</b>	22	22	26	-4
<b>O<sub>3</sub> STE (PO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub>-Dry dep) (Tg/yr)</b>	391	298	378	-80

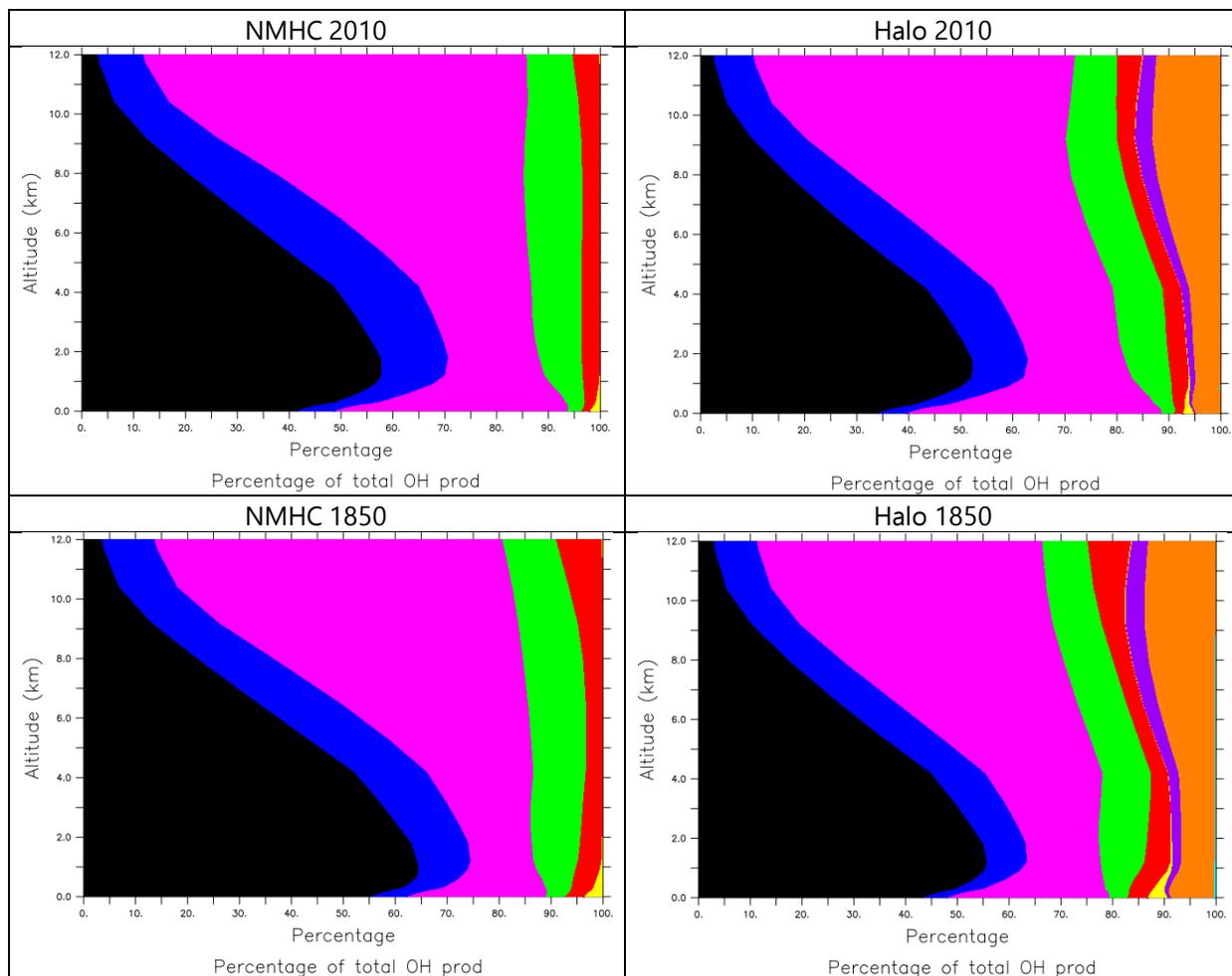


Figure A.IV.1 : Contribution relative des voies réactionnelles à la probabilité de recyclage d'OH 'r' dans la troposphère par différentes voies réactionnelles dans LMDz-INCA pour 4 simulations. En noir  $O(^1D) + H_2O$ , en bleu  $HO_2 + O_3$ , en rouge pourpre  $HO_2 + NO$ , en vert  $H_2O_2 + hv$ , en rouge  $COV / ROOH + hv$ , en jaune autres réactions, en violet  $HOBr + hv$ , en orange  $HOI + hv$ , en turquoise  $HOCl + hv$ .

Tableau A.IV.2 : Flux de production d' $\text{HO}_2$  ( $\text{Tmol}\cdot\text{an}^{-1}$ ) dans la troposphère tel que modélisé dans la simulation Halo et NMHC.

	Simulation Halo		Simulation Orig	
	Flux d' $\text{HO}_2$ ( $\text{Tmol}/\text{an}$ )	Contribution relative (%)	Flux d' $\text{HO}_2$ ( $\text{Tmol}/\text{an}$ )	Contribution relative (%)
<b>Sources</b>				
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	5.9	2.8	7.4	3.3
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	30.0	14.2	31.5	13.8
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	12.0	5.7	14.0	6.2
$\text{OH} + \text{O}_3$	7.3	3.5	10.2	4.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	2.7	1.3	3.0	1.3
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	121.8	57.6	127.8	56.2
$\text{XO}_2 + \text{NO}/\text{NO}_3/\text{CH}_3\text{O}_2$	0.9	0.4	0.8	0.4
<b>Halogens</b>	0.7	0.3		
<b>Other</b>	30.0	14.2	32.9	14.5
<b>Total</b>	221.2	100	231.2	100

Tableau A.IV.3 : Flux de perte d' $\text{HO}_2$  ( $\text{Tmol}\cdot\text{an}^{-1}$ ) dans la troposphère tel que modélisé dans la simulation Halo et NMHC.

	Simulation Halo		Simulation Orig	
	Flux d' $\text{HO}_2$ ( $\text{Tmol}/\text{an}$ )	Contribution relative (%)	Flux d' $\text{HO}_2$ ( $\text{Tmol}/\text{an}$ )	Contribution relative (%)
<b>Puits</b>				
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2$	3.0	1.4	3.1	1.3
$\text{HO}_2 + \text{O}_3$	19.1	9.0	27.0	11.7
$\text{HO}_2 + \text{NO}$	61.6	28.9	66.5	28.9
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$	22.8	10.7	28.3	12.3
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	51.0	23.9	62.7	27.2
<b>Aer + <math>\text{HO}_2</math></b>	1.7	0.8	0	0
<b>I + <math>\text{HO}_2</math></b>	14.1	6.6		
<b>Br + <math>\text{HO}_2</math></b>	3.5	1.6		
<b>Cl + <math>\text{HO}_2</math></b>	0.3	0.1		
<b>Other</b>	36.3	17.0	42.5	18.5
<b>Total</b>	213.4	100	228.3	100

Annexe

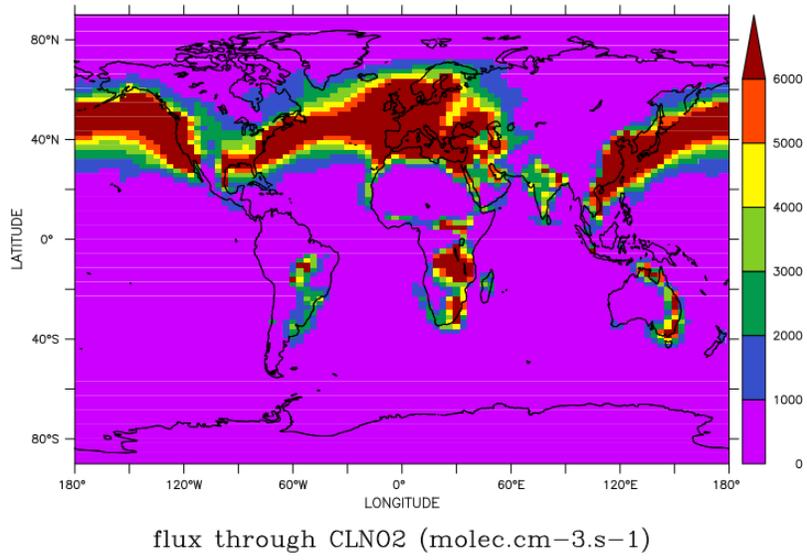


Figure A.IV.2 : Flux à travers la réaction de photodissociation  $\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$ .

Tableau A.IV.4 : Charge massique troposphérique des espèces et des familles pour les simulations Halo et NMHC. Les charges sont présentées en termes élémentaires (par exemple, Gg S / N / C) et les masses des espèces OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

<b>Burden</b>	<b>Halo (Annual species burden in Gg)</b>	<b>NMHC (Annual species burden in Gg)</b>	<b>Relative difference (%)</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	249900.0	317000.0	-21.2
<b>NO<sub>3</sub></b>	1.0	2.2	-54.5
<b>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	3.6	59.0	-93.9
<b>CH<sub>4</sub></b>	3195773	3173874	0.7
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	910.3	1023.0	-11.0
<b>HNO<sub>4</sub></b>	21.8	29.0	-24.8
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	2460.0	2820.0	-12.8
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	160.1	164.8	-2.9
<b>ALKAN</b>	237.1	259.7	-8.7
<b>HO<sub>2</sub></b>	23.7	26.4	-10.2
<b>OH</b>	0.2	0.22	-9.1
<b>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>	2433.0	2618.0	-7.1
<b>PAN C</b>	477.8	502.0	-4.8
<b>PAN N</b>	278.6	292.8	-4.8
<b>NO<sub>2</sub></b>	91.4	143.80	-36.4
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	341.8	358.6	-4.7
<b>NO<sub>x</sub></b>	120.9	180.0	-32.8
<b>NO</b>	29.5	36.1	-18.3
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>	89.0	87.3	1.9
<b>HNO<sub>3</sub></b>	420.4	409.5	2.7
<b>ALKENES</b>	3.0	2.4	25.0
<b>VOCs</b>	4536.0	4853.0	-6.5
<b>HNO<sub>2</sub></b>	0.5	0.4	25.0
<b>CO</b>	139320.0	128420.0	8.5
<b>ISOP</b>	303.0	282.8	7.1
<b>ISOPNO<sub>3</sub></b>	0.4	0.4	0.0

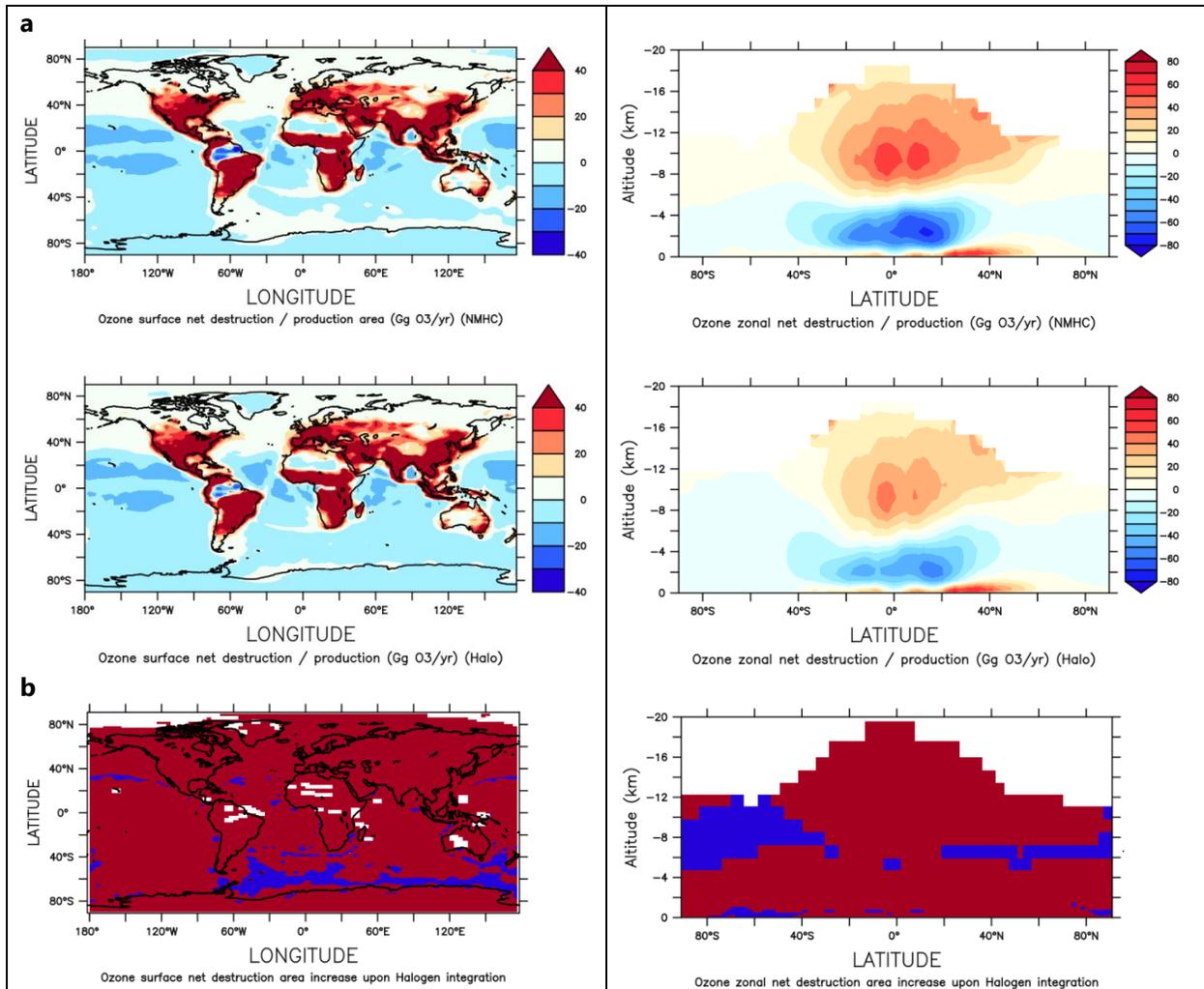


Figure A.V.1 : (a) Carte surfacique et représentation zonale de la **perte** et **production** chimique nette d’ozone (Gg O<sub>3</sub> .an<sup>-1</sup>) au présent pour un run NMHC et Halo. (b) Carte surfacique et représentation zonale **des environnements qui passent à une destruction nette d’ozone** suite à la prise en compte de la chimie des halogènes. Sont représentés en blanc les environnements qui passent en production nette d’ozone et en rouge le reste de l’atmosphère concernée.

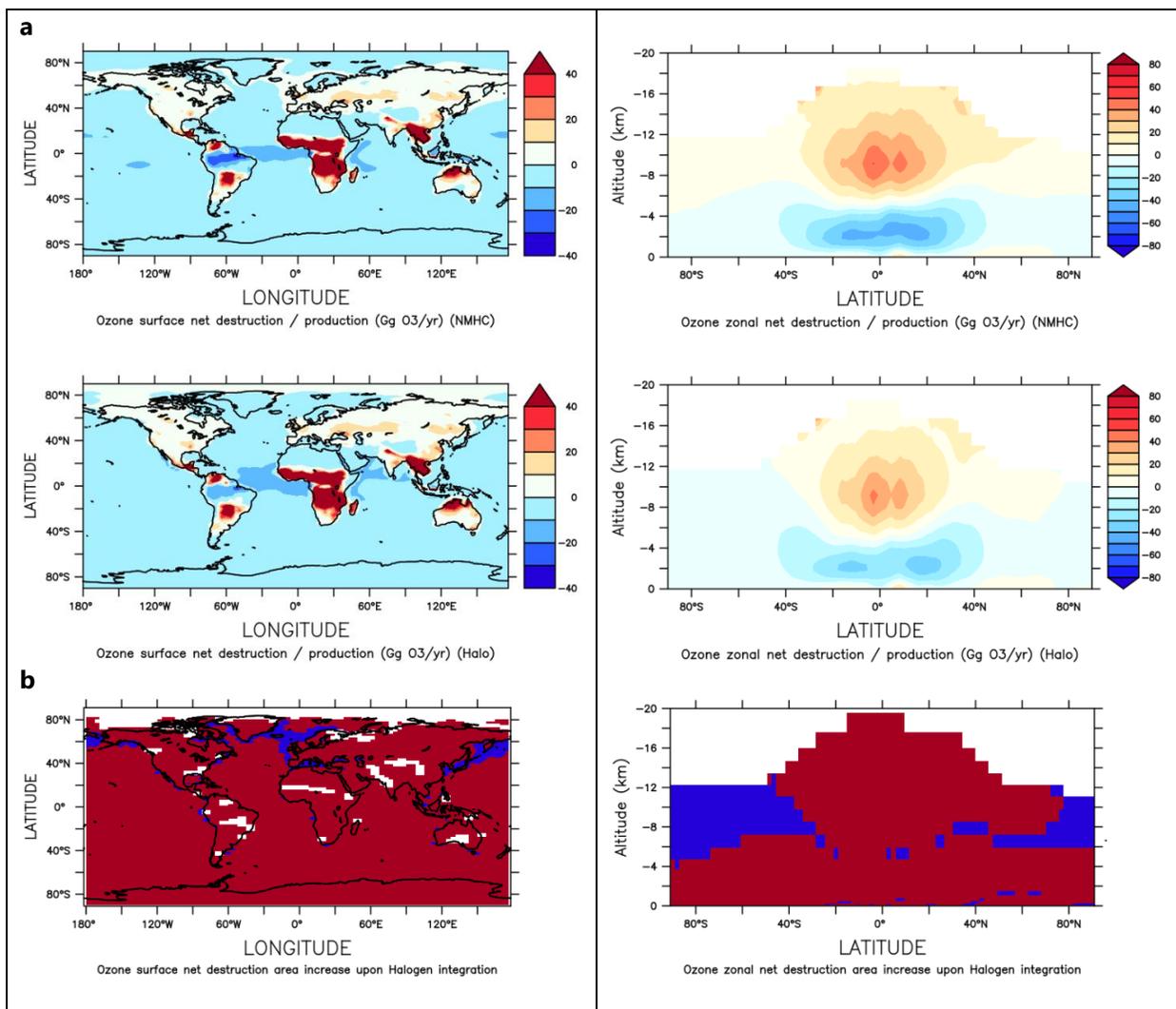


Figure A.V.2 : (a) Carte surfacique et représentation zonale de la **perte** et **production** chimique nette d’ozone (Gg O<sub>3</sub> .an<sup>-1</sup>) au préindustriel pour un run NMHC et Halo. (b) Carte surfacique et représentation zonale **des environnements qui passent à une destruction nette d’ozone** suite à la prise en compte de la chimie des halogènes. Sont représentés en blanc les environnements qui passent en production nette d’ozone et en rouge le reste de l’atmosphère concernée.

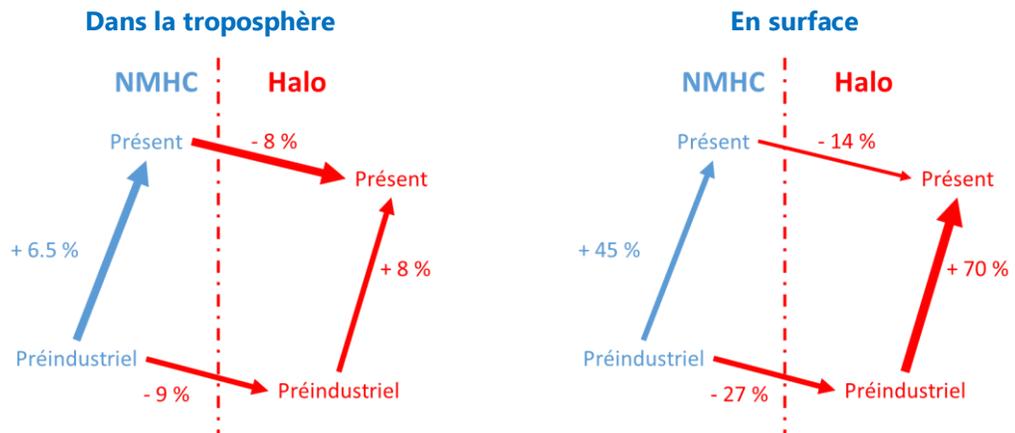


Figure A.V.3. : Représentation schématique des changements relatifs d'OH (%) entre le préindustriel et le présent suite à la prise en compte de la chimie des halogènes dans LMDz-INCA.

# Bibliographie

(IPCC), I. P. on C. C.: IPCC Fifth Assessment Report (AR5) Observed Climate Change Impacts Database, Version 2.01, [online] Available from: <https://doi.org/10.7927/H4FT8J0X>, 2017.

Allan, B., Mcfiggans, G., Plane, J. and Coe, H.: Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 105, 14363–14370, doi:10.1029/1999JD901188, 2000.

Allanic, A. and Rossi, M. J.: Heterogeneous reactions of HOI on substrates of atmospheric importance, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D15), 18689–18696, doi:10.1029/1999JD900285, 1999.

Ammann, M., Cox, R. A., Crowley, J. N., Jenkin, M. E., Mellouki, A., Rossi, M. J., Troe, J. and Wallington, T. J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VI – heterogeneous reactions with liquid substrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(16), 8045–8228, doi:10.5194/acp-13-8045-2013, 2013.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J. and Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3625–4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006, 2006.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J.: and Physics Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens, , III, 981–1191, 2007.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J. and Wallington, T. J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(15), 4141–4496, doi:10.5194/acp-8-4141-2008, 2008.

Attribution, C. C., Lelieveld, J. and Lelieveld, J.: Supplement of Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, , 12477–12493, doi:10.5194/acp-16-12477-2016-supplement, 2016.

Badia, A., Reeves, C. E., Baker, A. R., Saiz-Lopez, A., Volkamer, R., Koenig, T. K., Apel, E. C., Hornbrook, R. S., Carpenter, L. J., Andrews, S. J., Sherwen, T. and von Glasow, R.: Importance of reactive halogens in the tropical marine atmosphere: a regional modelling study using WRF-Chem, *Atmos. Chem. Phys.*, 19(5), 3161–3189, doi:10.5194/acp-19-3161-2019, 2019.

Balkanski, Y., Gardner, G., Graustein, W., Turekian, K. and Jacob, D.: Transport and Residence Times of Tropospheric Aerosols Inferred from a Global Three-Dimensional Simulation of 210Pb, *J. Geophys. Res.*, 20586, 520–573, doi:10.1029/93JD02456, 1993.

Bell, N., Hsu, L., Jacob, D. J., Schultz, M. G., Blake, D. R., Butler, J. H., King, D. B. and Lobert, J. M.: Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models, ,

## Bibliographie

107, doi:10.1029/2001JD001151, 2002.

Bertram, T. H. and Thornton, J. A.: Toward a general parameterization of  $\text{N}_2\text{O}_5$  reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(21), 8351–8363, doi:10.5194/acp-9-8351-2009, 2009.

Bloss, W. J., Rowley, D. M., Cox, R. A. and Jones, R. L.: Kinetics and Products of the IO Self-Reaction, *J. Phys. Chem. A*, 105(33), 7840–7854, doi:10.1021/jp0044936, 2001.

Bourgeois, I., Peischl, J., Thompson, C. R., Aikin, K. C., Campos, T., Clark, H., Commane, R., Daube, B., Diskin, G. W., Elkins, J. W., Gao, R.-S., Gaudel, A., Hints, E. J., Johnson, B. J., Kivi, R., McKain, K., Moore, F. L., Parrish, D. D., Querel, R., Ray, E., Sánchez, R., Sweeney, C., Tarasick, D. W., Thompson, A. M., Thouret, V., Witte, J. C., Wofsy, S. C. and Ryerson, T. B.: Global-scale distribution of ozone in the remote troposphere from ATom and HIPPO airborne field missions, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2020, 1–52, doi:10.5194/acp-2020-315, 2020.

Le Breton, M., Bannan, T. J., Shallcross, D. E., Khan, M. A., Evans, M. J., Lee, J., Lidster, R., Andrews, S., Carpenter, L. J., Schmidt, J., Jacob, D., Harris, N. R. P., Bauguitte, S., Gallagher, M., Bacak, A., Leather, K. E. and Percival, C. J.: Enhanced ozone loss by active inorganic bromine chemistry in the tropical troposphere, *Atmos. Environ.*, 155, 21–28, doi:https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.003, 2017.

C. Mössinger, J., E. Shallcross, D. and Anthony Cox, R.: UV–VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  and  $\text{CH}_2\text{BrI}$ , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94(10), 1391–1396, doi:10.1039/A709160E, 1998.

Calvert, J. G. and Lindberg, S. E.: A modeling study of the mechanism of the halogen–ozone–mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring, *Atmos. Environ.*, 37(32), 4467–4481, 2003.

Calvert JG, Orlando JJ, S. W. and W. T.: *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*, Oxford Univ. Press, 2015.

Carpenter, L. J., Sturges, W. T., Penkett, S. A., Liss, P. S., Alicke, B., Hebestreit, K. and Platt, U.: Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D1), 1679–1689, doi:10.1029/98JD02746, 1999.

Carpenter, L. J., MacDonald, S. M., Shaw, M. D., Kumar, R., Saunders, R. W., Parthipan, R., Wilson, J. and Plane, J. M. C.: Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine, *Nat. Geosci.*, 6(2), 108–111, doi:10.1038/ngeo1687, 2013.

Chen, D., Huey, L. G., Tanner, D. J., Salawitch, R. J., Anderson, D. C., Wales, P. A., Pan, L. L., Atlas, E. L., Hornbrook, R. S., Apel, E. C., Blake, N. J., Campos, T. L., Donets, V., Flocke, F. M., Hall, S. R., Hanisco, T. F., Hills, A. J., Honomichl, S. B., Jensen, J. B., Kaser, L., Montzka, D. D., Nicely, J. M., Reeves, J. M., Riemer, D. D., Schauffler, S. M., Ullmann, K., Weinheimer, A. J. and Wolfe, G. M.: Airborne measurements of BrO and the sum of HOBr and Br<sub>2</sub> over the Tropical West Pacific from 1 to 15 km during the CONvective TRansport of Active Species in the Tropics (CONTRAST)

- experiment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121(20), 12,512–560,578, doi:<https://doi.org/10.1002/2016JD025561>, 2016.
- Chen, Q., Schmidt, J. A., Shah, V., Jaeglé, L., Sherwen, T. and Alexander, B.: Sulfate production by reactive bromine: Implications for the global sulfur and reactive bromine budgets, *Geophys. Res. Lett.*, 44(13), 7069–7078, doi:[10.1002/2017GL073812](https://doi.org/10.1002/2017GL073812), 2017.
- Cheng, Y., Wang, X., Liu, Z., Bai, Y. and Li, J.: A new method for quantitatively characterizing atmospheric oxidation capacity, *Sci. China Ser. B Chem.*, 51(11), 1102–1109, doi:[10.1007/s11426-008-0119-z](https://doi.org/10.1007/s11426-008-0119-z), 2008.
- Chipperfield, M. P., Hossaini, R., Montzka, S. A., Reimann, S., Sherry, D. and Tegtmeier, S.: Renewed and emerging concerns over the production and emission of ozone-depleting substances, *Nat. Rev. Earth Environ.*, 1(5), 251–263, doi:[10.1038/s43017-020-0048-8](https://doi.org/10.1038/s43017-020-0048-8), 2020.
- Claxton, T., Hossaini, R., Wild, O., Chipperfield, M. P. and Wilson, C.: On the Regional and Seasonal Ozone Depletion Potential of Chlorinated Very Short-Lived Substances, *Geophys. Res. Lett.*, 46(10), 5489–5498, doi:[10.1029/2018GL081455](https://doi.org/10.1029/2018GL081455), 2019.
- Collins, W. J., Lamarque, J.-F., Schulz, M., Boucher, O., Eyring, V., Hegglin, M. I., Maycock, A., Myhre, G., Prather, M., Shindell, D. and Smith, S. J.: AerChemMIP: quantifying the effects of chemistry and aerosols in CMIP6, *Geosci. Model Dev.*, 10(2), 585–607, doi:[10.5194/gmd-10-585-2017](https://doi.org/10.5194/gmd-10-585-2017), 2017.
- 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., Leblanc, T., McDermaid, 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, *Nature*, 463(7279), 344–348, doi:[10.1038/nature08708](https://doi.org/10.1038/nature08708), 2010.
- Cooper, O. R., Schultz, M. G., Schröder, S., Chang, K.-L., Gaudel, A., Benítez, G. C., Cuevas, E., Fröhlich, M., Galbally, I. E., Molloy, S., Kubistin, D., Lu, X., McClure-Begley, A., Nédélec, P., O'Brien, J., Oltmans, S. J., Petropavlovskikh, I., Ries, L., Senik, I., Sjöberg, K., Solberg, S., Spain, G. T., Spangl, W., Steinbacher, M., Tarasick, D., Thouret, V. and Xu, X.: Multi-decadal surface ozone trends at globally distributed remote locations, edited by D. Helmig and I. Faloon, *Elem. Sci. Anthr.*, 8, doi:[10.1525/elementa.420](https://doi.org/10.1525/elementa.420), 2020.
- Cuevas, C. A., Maffezzoli, N., Corella, J. P., Spolaor, A., Vallelonga, P., Kjær, H. A., Simonsen, M., Winstrup, M., Vinther, B., Horvat, C., Fernandez, R. P., Kinnison, D., Lamarque, J.-F., Barbante, C. and Saiz-Lopez, A.: Rapid increase in atmospheric iodine levels in the North Atlantic since the mid-20th century, *Nat. Commun.*, 9(1), 1452, doi:[10.1038/s41467-018-03756-1](https://doi.org/10.1038/s41467-018-03756-1), 2018.
- Davidovits, P., Kolb, C., Williams, L., Jayne, J. and Worsnop, D.: Mass Accommodation and Chemical Reactions at Gas–Liquid Interfaces, *Chem. Rev.*, 106, 1323–1354, doi:[10.1021/cr040366k](https://doi.org/10.1021/cr040366k), 2006.
- Defries, R. and Townshend, J.: NDVI-Derived Land Cover Classification at a Global Scale, *Int. J. Remote Sens. - INT J Remote SENS*, 15, 3567–3586, doi:[10.1080/01431169408954345](https://doi.org/10.1080/01431169408954345), 1994.

## Bibliographie

- Deiber, G., George, C., Le Calvé, S., Schweitzer, F. and Mirabel, P.: Uptake study of ClONO<sub>2</sub> and BrONO<sub>2</sub> by Halide containing droplets, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(5), 1291–1299, doi:10.5194/acp-4-1291-2004, 2004.
- Dix, B., Koenig, T. K. and Volkamer, R.: Parameterization retrieval of trace gas volume mixing ratios from Airborne MAX-DOAS, *Atmos. Meas. Tech.*, 9(11), 5655–5675, doi:10.5194/amt-9-5655-2016, 2016.
- Domine, F., Bock, J., Voisin, D. and Donaldson, D. J.: Can we model snow photochemistry? Problems with the current approaches, *J. Phys. Chem. A*, 117(23), 4733–4749, 2013.
- Eastham, S. D., Weisenstein, D. K. and Barrett, S. R. H.: Development and evaluation of the unified tropospheric and stratospheric chemistry extension (UCX) for the global chemistry-transport model, *Atmos. Environ.*, 89, 52–63, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.001, 2014.
- Elshorbany, Y. F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A. R., Pilling, M. J. and Kleffmann, J.: Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6), 2257–2273, doi:10.5194/acp-9-2257-2009, 2009.
- Falk, S., Sinnhuber, B.-M., Krysztofiak, G., Jöckel, P., Graf, P. and Lennartz, S. T.: Brominated VSLs and their influence on ozone under a changing climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(18), 11313–11329, doi:10.5194/acp-17-11313-2017, 2017.
- Fernandez, R. P., Ordóñez, C., Kinnison, D. E., Martín, J. C. G. and Lamarque, J.: Iodine chemistry in the troposphere and its effect on ozone, , 13119–13143, doi:10.5194/acp-14-13119-2014, 2014.
- Fernandez, R. P., Carmona-Balea, A., Cuevas, C. A., Barrera, J. A., Kinnison, D. E., Lamarque, J.-F., Blaszcak-Boxe, C., Kim, K., Choi, W., Hay, T., Blechschmidt, A.-M., Schönhardt, A., Burrows, J. P. and Saiz-Lopez, A.: Modeling the Sources and Chemistry of Polar Tropospheric Halogens (Cl, Br, and I) Using the CAM-Chem Global Chemistry-Climate Model, *J. Adv. Model. Earth Syst.*, 11(7), 2259–2289, doi:10.1029/2019MS001655, 2019.
- Fiore, A. M., West, J. J., Horowitz, L. W., Naik, V. and Schwarzkopf, M. D.: Characterizing the tropospheric ozone response to methane emission controls and the benefits to climate and air quality, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(D8), doi:https://doi.org/10.1029/2007JD009162, 2008.
- Folberth, G. A., Hauglustaine, D. A. and Lathi, J.: and Physics Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, , 2273–2319, 2006.
- Gantt, B., Sarwar, G., Xing, J., Simon, H., Schwede, D., Hutzell, W. T., Mathur, R. and Saiz-Lopez, A.: The Impact of Iodide-Mediated Ozone Deposition and Halogen Chemistry on Surface Ozone Concentrations Across the Continental United States, *Environ. Sci. Technol.*, 51(3), 1458–1466, doi:10.1021/acs.est.6b03556, 2017.
- Giorgi, F. and Chameides, W. L.: The rainout parameterization in a photochemical model, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 90(D5), 7872–7880, doi:10.1029/JD090iD05p07872, 1985.
- Glasow, R., Sander, R., Bott, A. and Crutzen, P.: Modeling halogen chemistry in the marine

- boundary layer - 1. Cloud-free MBL, *J. Geophys. Res.* v.107, 107, doi:10.1029/2001JD000942, 2002.
- von Glasow, R., von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Platt, U. and Crutzen, P. J.: Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(11/12), 2481–2497, doi:10.5194/acp-4-2481-2004, 2004.
- Graedel, T. E. and Keene, W. C.: Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochem. Cycles*, 9(1), 47–77, doi:10.1029/94GB03103, 1995.
- Griffiths, P. T., Murray, L. T., Zeng, G., Shin, Y. M., Abraham, N. L., Archibald, A. T., Deushi, M., Emmons, L. K., Galbally, I. E., Hassler, B., Horowitz, L. W., Keeble, J., Liu, J., Moeini, O., Naik, V., O'Connor, F. M., Oshima, N., Tarasick, D., Tilmes, S., Turnock, S. T., Wild, O., Young, P. J. and Zanis, P.: Tropospheric ozone in CMIP6 simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(5), 4187–4218, doi:10.5194/acp-21-4187-2021, 2021.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M., Walters, S., Lamarque, J. and Holland, E. A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Mé té orologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation, , 109, doi:10.1029/2003JD003957, 2004.
- Hoesly, R. M., Smith, S. J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J. J., Vu, L., Andres, R. J., Bolt, R. M., Bond, T. C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.-I., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M. C. P., O'Rourke, P. R. and Zhang, Q.: Historical (1750--2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS), *Geosci. Model Dev.*, 11(1), 369–408, doi:10.5194/gmd-11-369-2018, 2018.
- Hoffmann, E. H., Tilgner, A., Wolke, R. and Herrmann, H.: Enhanced Chlorine and Bromine Atom Activation by Hydrolysis of Halogen Nitrates from Marine Aerosols at Polluted Coastal Areas, *Environ. Sci. Technol.*, 53(2), 771–778, doi:10.1021/acs.est.8b05165, 2019.
- Holmes, C. D., Prather, M. J., Søvdde, O. A. and Myhre, G.: Future methane, hydroxyl, and their uncertainties: key climate and emission parameters for future predictions, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(1), 285–302, doi:10.5194/acp-13-285-2013, 2013.
- Horowitz, L. W.: Past, present, and future concentrations of tropospheric ozone and aerosols: Methodology, ozone evaluation, and sensitivity to aerosol wet removal, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(D22), doi:10.1029/2005JD006937, 2006.
- Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Montzka, S. A., Rap, A., Dhomse, S. and Feng, W.: Efficiency of short-lived halogens at influencing climate through depletion of stratospheric ozone, *Nat. Geosci.*, 8(3), 186–190, doi:10.1038/ngeo2363, 2015.
- Hossaini, R., Chipperfield, M., Montzka, S., Leeson, A., Dhomse, S. and Pyle, J.: The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane, *Nat. Commun.*, 8, 15962, doi:10.1038/ncomms15962, 2017.
- Hu, L., Yvon-Lewis, S. A., Butler, J. H., Lobert, J. M. and King, D. B.: An improved oceanic budget for methyl chloride, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 118(2), 715–725,

## Bibliographie

doi:<https://doi.org/10.1029/2012JC008196>, 2013.

Iglesias-Suarez, F., Badia, A., Fernandez, R. P., Cuevas, C. A., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Lamarque, J. F., Long, M. C., Hossaini, R. and Saiz-Lopez, A.: Natural halogens buffer tropospheric ozone in a changing climate, *Nat. Clim. Chang.*, 10(2), 147–154, doi:10.1038/s41558-019-0675-6, 2020.

Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, in *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 659–740, Cambridge University Press, Cambridge., 2014.

Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34(12), 2131–2159, doi:[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00462-8), 2000.

Jaeglé, L., Quinn, P. K., Bates, T. S., Alexander, B. and Lin, J.-T.: Global distribution of sea salt aerosols: new constraints from in situ and remote sensing observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(7), 3137–3157, doi:10.5194/acp-11-3137-2011, 2011.

Jones, C. E., Hornsby, K. E., Sommariva, R., Dunk, R. M., von Glasow, R., McFiggans, G. and Carpenter, L. J.: Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine, *Geophys. Res. Lett.*, 37(18), doi:10.1029/2010GL043990, 2010.

Kaltsoyannis, N. and Plane, J. M. C.: Quantum chemical calculations on a selection of iodine-containing species ( $\text{IO}$ ,  $\text{OIO}$ ,  $\text{INO}_3$ ,  $\text{IO}_2$ ,  $\text{I}_2\text{O}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_4$  and  $\text{I}_2\text{O}_5$ ) of importance in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(13), 1723–1733, doi:10.1039/B715687C, 2008.

Keene, W. C., Stutz, J., Pszenny, A. A. P., Maben, J. R., Fischer, E. V, Smith, A. M., von Glasow, R., Pechtl, S., Sive, B. C. and Varner, R. K.: Inorganic chlorine and bromine in coastal New England air during summer, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D10), doi:<https://doi.org/10.1029/2006JD007689>, 2007.

Kerkweg, A., Jöckel, P., Pozzer, A., Tost, H., Sander, R., Michael, S., Stier, P., Vignati, E., Wilson, J. and Lelieveld, J.: Consistent simulation of bromine chemistry from the marine boundary layer to the stratosphere - Part 1: Model description, sea salt aerosols and pH, *Atmos. Chem. Physics*, v.8, 5899-5917, 8, doi:10.5194/acp-8-5899-2008, 2008.

Kinnison, D. E., Brasseur, G. P., Walters, S., Garcia, R. R., Marsh, D. R., Sassi, F., Harvey, V. L., Randall, C. E., Emmons, L., Lamarque, J. F., Hess, P., Orlando, J. J., Tie, X. X., Randel, W., Pan, L. L., Gettelman, A., Granier, C., Diehl, T., Niemeier, U. and Simmons, A. J.: Sensitivity of chemical tracers to meteorological parameters in the MOZART-3 chemical transport model, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D20), doi:10.1029/2006JD007879, 2007.

Koenig, T. K., Volkamer, R., Baidar, S., Dix, B., Wang, S., Anderson, D. C., Salawitch, R. J., Wales, P. A., Cuevas, C. A., Fernandez, R. P., Saiz-Lopez, A., Evans, M. J., Sherwen, T., Jacob, D. J., Schmidt, J., Kinnison, D., Lamarque, J.-F., Apel, E. C., Bresch, J. C., Campos, T., Flocke, F. M., Hall, S. R., Honomichl, S. B., Hornbrook, R., Jensen, J. B., Lueb, R., Montzka, D. D., Pan, L. L., Reeves, J. M., Schauffler, S. M., Ullmann, K., Weinheimer, A. J., Atlas, E. L., Donets, V., Navarro, M. A., Riemer, D., Blake, N. J., Chen, D., Huey, L. G., Tanner, D. J., Hanisco, T. F. and Wolfe, G. M.: BrO and inferred

- Bry profiles over the western Pacific: relevance of inorganic bromine sources and a Bry minimum in the aged tropical tropopause layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(24), 15245–15270, doi:10.5194/acp-17-15245-2017, 2017.
- Lamarque, J.-F., Emmons, L. K., Hess, P. G., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Vitt, F., Heald, C. L., Holland, E. A., Lauritzen, P. H., Neu, J., Orlando, J. J., Rasch, P. J. and Tyndall, G. K.: CAM-chem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model, *Geosci. Model Dev.*, 5(2), 369–411, doi:10.5194/gmd-5-369-2012, 2012.
- Legrand, M., McConnell, J. R., Preunkert, S., Arienzo, M., Chellman, N., Gleason, K., Sherwen, T., Evans, M. J. and Carpenter, L. J.: Alpine ice evidence of a three-fold increase in atmospheric iodine deposition since 1950 in Europe due to increasing oceanic emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115(48), 12136 LP – 12141, doi:10.1073/pnas.1809867115, 2018.
- Lelieveld, J., Peters, W., Dentener, F. J. and Krol, M. C.: Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, , 107(March), 1–11, doi:10.1029/2002JD002272, 2002.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A. and Taraborrelli, D.: Global tropospheric hydroxyl distribution , budget and reactivity, , 12477–12493, doi:10.5194/acp-16-12477-2016, 2016.
- Leser, H., Hönninger, G. and Platt, U.: MAX-DOAS measurements of BrO and NO<sub>2</sub> in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 30(10), doi:https://doi.org/10.1029/2002GL015811, 2003.
- Levy, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science* (80-. ), 173(3992), 141 LP – 143, doi:10.1126/science.173.3992.141, 1971.
- Li, Q., Zhang, L., Wang, T., Tham, Y. J., Ahmadov, R., Xue, L., Zhang, Q. and Zheng, J.: Impacts of heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide and chlorine activation on ozone and reactive nitrogen partitioning: improvement and application of the WRF-Chem model in southern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(23), 14875–14890, doi:10.5194/acp-16-14875-2016, 2016.
- Liang, Q., Stolarski, R., Kawa, S., Nielsen, J., Rodriguez, J., Douglass, A., Blake, D., Atlas, E. and Ott, L. E.: Finding the missing stratospheric Bry: A global modeling study of CHBr<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, doi:10.5194/acpd-9-23623-2009, 2009.
- Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hübler, G. and Murphy, P. C.: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 92(D4), 4191–4207, doi:https://doi.org/10.1029/JD092iD04p04191, 1987.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C. and McElroy, M. B.: Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 86(C8), 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(D9), doi:https://doi.org/10.1029/2011JD016952, 2012.
- Long, M. S., Keene, W. C., Easter, R. C., Sander, R., Liu, X., Kerkweg, A. and Erickson, D.: Sensitivity

## Bibliographie

of tropospheric chemical composition to halogen-radical chemistry using a fully coupled size-resolved multiphase chemistry – global climate system : halogen distributions , aerosol composition , and sensitivity of climate-relevant gases, , 3397–3425, doi:10.5194/acp-14-3397-2014, 2014.

Lowe, D., Topping, D. and McFiggans, G.: Modelling multi-phase halogen chemistry in the remote marine boundary layer: investigation of the influence of aerosol size resolution on predicted gas- and condensed-phase chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 4559–4573, doi:10.5194/acp-9-4559-2009, 2009.

Maasakkers, J. D., Jacob, D. J., Sulprizio, M. P., Scarpelli, T. R., Nesser, H., Sheng, J.-X., Zhang, Y., Hersher, M., Bloom, A. A., Bowman, K. W., Worden, J. R., Janssens-Maenhout, G. and Parker, R. J.: Global distribution of methane emissions, emission trends, and OH concentrations and trends inferred from an inversion of GOSAT satellite data for 2010–2015, *Atmos. Chem. Phys.*, 19(11), 7859–7881, doi:10.5194/acp-19-7859-2019, 2019.

MacDonald, S. M., Gómez Martín, J. C., Chance, R., Warriner, S., Saiz-Lopez, A., Carpenter, L. J. and Plane, J. M. C.: A laboratory characterisation of inorganic iodine emissions from the sea surface: dependence on oceanic variables and parameterisation for global modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(11), 5841–5852, doi:10.5194/acp-14-5841-2014, 2014.

Madronich, S. and Flocke, S.: The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry, in *Environmental Photochemistry*, edited by P. Boule, pp. 1–26, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 1999.

Mahajan, A. S., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Lee, J. D., McFiggans, G. B. and Plane, J. M. C.: Reactive iodine species in a semi-polluted environment, *Geophys. Res. Lett.*, 36(16), doi:10.1029/2009GL038018, 2009.

Mahajan, A. S., Plane, J. M. C., Oetjen, H., Mendes, L., Saunders, R. W., Saiz-Lopez, A., Jones, C. E., Carpenter, L. J. and McFiggans, G. B.: Measurement and modelling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(10), 4611–4624, doi:10.5194/acp-10-4611-2010, 2010.

Marenco et al., 1994: Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 99(D8), 16617–16632, doi:10.1029/94JD00021, 1994.

Martin, M., Pöhler, D., Seitz, K., Sinreich, R. and Platt, U.: BrO measurements over the Eastern North-Atlantic, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(24), 9545–9554, doi:10.5194/acp-9-9545-2009, 2009.

McFiggans, G., Plane, J. M. C., Allan, B. J., Carpenter, L. J., Coe, H. and O'Dowd, C.: A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D11), 14371–14385, doi:10.1029/1999JD901187, 2000.

Mickley, L. J., Jacob, D. J. and Rind, D.: Uncertainty in preindustrial abundance of tropospheric ozone: Implications for radiative forcing calculations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106(D4), 3389–3399, doi:10.1029/2000JD900594, 2001.

- Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel, E., Riemer, D. D., Palmer, P. I. and Barkley, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(7), 3405–3425, doi:10.5194/acp-10-3405-2010, 2010.
- Müller, J.-F., Stavrou, T. and Peeters, J.: Chemistry and deposition in the Model of Atmospheric composition at Global and Regional scales using Inversion Techniques for Trace gas Emissions (MAGRITTE~v1.1) -- Part 1: Chemical mechanism, *Geosci. Model Dev.*, 12(6), 2307–2356, doi:10.5194/gmd-12-2307-2019, 2019.
- Muñiz-Unamunzaga, M., Borge, R., Sarwar, G., Gantt, B., de la Paz, D., Cuevas, C. A. and Saiz-Lopez, A.: The influence of ocean halogen and sulfur emissions in the air quality of a coastal megacity: The case of Los Angeles, *Sci. Total Environ.*, 610–611, 1536–1545, doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.098, 2018.
- Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R., Shindell, D. T. and Stevenson, D. S.: Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project ( ACCMIP ), , 5277–5298, doi:10.5194/acp-13-5277-2013, 2013.
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J. and Putaud, J.-P.: Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431(7009), 676–680, doi:10.1038/nature02959, 2004.
- Ordóñez, C., Lamarque, J., Tilmes, S., Kinnison, D. E., Atlas, E. L., Blake, D. R., Santos, G. S. and Brasseur, G.: Bromine and iodine chemistry in a global chemistry- climate model : Description and evaluation of very short-lived oceanic sources , , 1–15, n.d.
- Osterman, G. B., Kulawik, S. S., Worden, H. M., Richards, N. A. D., Fisher, B. M., Eldering, A., Shephard, M. W., Froidevaux, L., Labow, G., Luo, M., Herman, R. L., Bowman, K. W. and Thompson, A. M.: Validation of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) measurements of the total, stratospheric, and tropospheric column abundance of ozone, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(D15), doi:10.1029/2007JD008801, 2008.
- Parrella, J. P., Jacob, D. J., Liang, Q., Zhang, Y., Mickley, L. J., Miller, B., Evans, M. J., Yang, X. and Pyle, J. A.: and Physics Tropospheric bromine chemistry : implications for present and pre-industrial ozone and mercury , , 6723–6740, doi:10.5194/acp-12-6723-2012, 2012.
- Parrish, D. D., Millet, D. B. and Goldstein, A. H.: Increasing ozone in marine boundary layer inflow at the west coasts of North America and Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(4), 1303–1323, doi:10.5194/acp-9-1303-2009, 2009.
- Prados-Roman, C., Cuevas, C. A., Fernandez, R. P., Kinnison, D. E., Lamarque, J.-F. and Saiz-Lopez, A.: A negative feedback between anthropogenic ozone pollution and enhanced ocean emissions of iodine, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(4), 2215–2224, doi:10.5194/acp-15-2215-2015, 2015a.

## Bibliographie

Prados-Roman, C., Cuevas, C. A., Hay, T., Fernandez, R. P., Mahajan, A. S., Royer, S.-J., Galí, M., Simó, R., Dachs, J., Großmann, K., Kinnison, D. E., Lamarque, J.-F. and Saiz-Lopez, A.: Iodine oxide in the global marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(2), 583–593, doi:10.5194/acp-15-583-2015, 2015b.

Prather, M. J., Holmes, C. D. and Hsu, J.: Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 39(9), doi:10.1029/2012GL051440, 2012.

Quack, B., Atlas, E., Petrick, G. and Wallace, D. W. R.: Bromoform and dibromomethane above the Mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D9), doi:10.1029/2006JD007614, 2007.

V. Rattigan, O., E. Shallcross, D. and Anthony Cox, R.: UV absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of CF<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I and CH<sub>2</sub>Cl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93(16), 2839–2846, doi:10.1039/A701529A, 1997.

Read, K. A., Mahajan, A. S., Carpenter, L. J., Evans, M. J., Faria, B. V. E., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Moller, S. J., Lewis, A. C., Mendes, L., McQuaid, J. B., Oetjen, H., Saiz-lopez, A., Pilling, M. J. and Plane, J. M. C.: Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean, *Nature*, 453(June), 1232–1236, doi:10.1038/nature07035, 2008.

Ryan Hossaini: *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 271–297, doi:10.1002/2016JD025756, 2016.

Saiz-lopez, A., Glasow, R. Von and Saiz-lopez, A.: *Chem Soc Rev*, 6448–6472, doi:10.1039/c2cs35208g, 2012.

Saiz-Lopez, A. and Fernandez, R. P.: On the formation of tropical rings of atomic halogens: Causes and implications, *Geophys. Res. Lett.*, 43(6), 2928–2935, doi:10.1002/2015GL067608, 2016.

Saiz-Lopez, A. and Plane, J. M. C.: Novel iodine chemistry in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 31(4), doi:https://doi.org/10.1029/2003GL019215, 2004.

Saiz-Lopez, A., Shillito, J. A., Coe, H. and Plane, J. M. C.: Measurements and modelling of I<sub>2</sub>, IO, OIO, BrO and NO<sub>3</sub> in the mid-latitude marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(6), 1513–1528, doi:10.5194/acp-6-1513-2006, 2006.

Saiz-Lopez, A., Chance, K., Liu, X., Kurosu, T. P. and Sander, S. P.: First observations of iodine oxide from space, *Geophys. Res. Lett.*, 34(12), doi:10.1029/2007GL030111, 2007.

Saiz-Lopez, A., Lamarque, J.-F., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Ordóñez, C., Orlando, J. J., Conley, A. J., Plane, J. M. C., Mahajan, A. S., Sousa Santos, G., Atlas, E. L., Blake, D. R., Sander, S. P., Schauffler, S., Thompson, A. M. and Brasseur, G.: Estimating the climate significance of halogen-driven ozone loss in the tropical marine troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(9), 3939–3949, doi:10.5194/acp-12-3939-2012, 2012.

Saiz-Lopez, A., Fernandez, R. P., Ordóñez, C., Kinnison, D. E., Gómez Martín, J. C., Lamarque, J.-F.

- and Tilmes, S.: Iodine chemistry in the troposphere and its effect on ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(23), 13119–13143, doi:10.5194/acp-14-13119-2014, 2014.
- Sander, R. and Crutzen, P. J.: Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D4), 9121–9138, doi:doi:10.1029/95JD03793, 1996.
- Sander, S., Friedl, R., Golden, D., Kurylo, M., Huie, R., Orkin, V., Moortgat, G., Ravishankara, A. R., Kolb, C., Molina, M. and Finlayson-Pitts, B.: *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*; JPL Publication 02-25, 2003.
- Sarwar, G., Simon, H., Xing, J. and Mathur, R.: Importance of tropospheric ClNO<sub>2</sub> chemistry across the Northern Hemisphere, *Geophys. Res. Lett.*, 41(11), 4050–4058, doi:10.1002/2014GL059962, 2014.
- Sarwar, G., Gantt, B., Schwede, D., Foley, K., Mathur, R. and Saiz-Lopez, A.: Impact of Enhanced Ozone Deposition and Halogen Chemistry on Tropospheric Ozone over the Northern Hemisphere, *Environ. Sci. Technol.*, 49(15), 9203–9211, doi:10.1021/acs.est.5b01657, 2015.
- Schmidt, J. A., Jacob, D. J., Horowitz, H. M., Hu, L., Sherwen, T., Evans, M. J., Liang, Q., Suleiman, R. M., Oram, D. E., Breton, M. Le, Percival, C. J., Wang, S., Dix, B. and Volkamer, R.: Modeling the observed tropospheric BrO background : Importance of multiphase chemistry and implications for ozone , OH , and mercury , , 819–835, doi:10.1002/2015JD024229.Received, 2016.
- Sherwen, T., Schmidt, J. A., Evans, M. J., Carpenter, L. J., Großmann, K., Volkamer, R., Saiz-lopez, A., Prados-roman, C., Mahajan, A. S. and Ordóñez, C.: Global impacts of tropospheric halogens ( Cl , Br , I ) on oxidants and composition in GEOS-Chem, , 12239–12271, doi:10.5194/acp-16-12239-2016, 2016a.
- Sherwen, T., Evans, M. J., Carpenter, L. J., Andrews, S. J., Lidster, R. T., Dix, B., Koenig, T. K. and Sinreich, R.: Iodine ' s impact on tropospheric oxidants : a global model study in GEOS-Chem, , 1161–1186, doi:10.5194/acp-16-1161-2016, 2016b.
- Sherwen, T., Evans, M. J., Carpenter, L. J., Schmidt, J. A. and Mickley, L. J.: Halogen chemistry reduces tropospheric O<sub>3</sub> radiative forcing, , 1557–1569, doi:10.5194/acp-17-1557-2017, 2017.
- Shindell, D. T., Levy II, H., Schwarzkopf, M. D., Horowitz, L. W., Lamarque, J.-F. and Faluvegi, G.: Multimodel projections of climate change from short-lived emissions due to human activities, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(D11), doi:10.1029/2007JD009152, 2008.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Glasow, R. Von, Saiz-lopez, A. and Thornton, J. A.: *Tropospheric Halogen Chemistry : Sources , Cycling , and Impacts*, , doi:10.1021/cr5006638, 2015.
- Smith, J. V.: *Colloquium on Geology, Mineralogy, and Human Welfare*, National Academy of Sciences. [online] Available from: <https://books.google.fr/books?id=ukXUSKIVS0MC>, 1999.
- Sommariva, R. and von Glasow, R.: Multiphase Halogen Chemistry in the Tropical Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 46(19), 10429–10437, doi:10.1021/es300209f, 2012.
- Spietz, P., Gómez Martín, J. C. and Burrows, J. P.: Spectroscopic studies of the I<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

## Bibliographie

photochemistry: Part 2. Improved spectra of iodine oxides and analysis of the IO absorption spectrum, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 176(1), 50–67, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.023>, 2005.

Staehelin, J.; Tummon, F.; Revell, L.; Stenke, A.; Peter, T.: Tropospheric Ozone at Northern Mid-Latitudes: Modeled and Measured Long-Term Changes., *Atmosphere (Basel)*., 8(163), 2017.

Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J.-F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J.-F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K. and Szopa, S.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(D8), doi:10.1029/2005JD006338, 2006.

Stevenson, D. S., Zhao, A., Naik, V., O'Connor, F. M., Tilmes, S., Zeng, G., Murray, L. T., Collins, W. J., Griffiths, P. T., Shim, S., Horowitz, L. W., Sentman, L. T. and Emmons, L.: Trends in global tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime since 1850 from AerChemMIP, *Atmos. Chem. Phys.*, 20(21), 12905–12920, doi:10.5194/acp-20-12905-2020, 2020.

Stone, D., Whalley, L. K. and Heard, D. E.: Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> radicals: field measurements and model comparisons, *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6348–6404, doi:10.1039/C2CS35140D, 2012.

Stone, D., Sherwen, T., Evans, M. J., Vaughan, S., Ingham, T., Whalley, L. K., Edwards, P. M., Read, K. A., Lee, J. D., Moller, S. J., Carpenter, L. J., Lewis, A. C. and Heard, D. E.: Impacts of bromine and iodine chemistry on tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: comparing observations with box and global model perspectives, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(5), 3541–3561, doi:10.5194/acp-18-3541-2018, 2018.

Surl, L., Donohoue, D., Aiuppa, A., Bobrowski, N. and von Glasow, R.: Quantification of the depletion of ozone in the plume of Mount Etna, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(5), 2613–2628, doi:10.5194/acp-15-2613-2015, 2015.

Szopa, S., Balkanski, Y., Schulz, M., Bekki, S., Cugnet, D., Fortems-Cheiney, A., Turquety, S., Cozic, A., Déandris, C., Hauglustaine, D., Idelkadi, A., Lathièrre, J., Lefevre, F., Marchand, M., Vuolo, R., Yan, N. and Dufresne, J.-L.: Aerosol and ozone changes as forcing for climate evolution between 1850 and 2100, *Clim. Dyn.*, 40(9), 2223–2250, doi:10.1007/s00382-012-1408-y, 2013.

Tarasick, D., Galbally, I.E., Cooper, O.R., Schultz, M.G., Ancellet, G., Leblanc, T., Wallington, T.J., Ziemke, J., Liu, X., Steinbacher, M., Staehelin, J., Vigouroux, C., Hannigan, J.W., García, O., Foret, G., Zanis, P., Weatherhead, E., Petropavlovskikh, J. L.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties., *Elem Sci Anth*, 7(1), doi:10.1525/elementa.376., 2019.

Thomas, J. L., Stutz, J., Lefer, B., Huey, L. G., Toyota, K., Dibb, J. E. and von Glasow, R.: Modeling chemistry in and above snow at Summit, Greenland – Part 1: Model description and results, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(10), 4899–4914, doi:10.5194/acp-11-4899-2011, 2011.

- Thornton, J. A. and Abbatt, J. P. D.: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Reaction on Submicron Sea Salt Aerosol: Kinetics, Products, and the Effect of Surface Active Organics, *J. Phys. Chem. A*, 109(44), 10004–10012, doi:10.1021/jp054183t, 2005.
- Vogt, R., Crutzen, P. J. and Sander, R.: A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383(6598), 327–330, doi:10.1038/383327a0, 1996.
- Volkamer, R., Baidar, S., Campos, T. L., Coburn, S., DiGangi, J. P., Dix, B., Eloranta, E. W., Koenig, T. K., Morley, B., Ortega, I., Pierce, B. R., Reeves, M., Sinreich, R., Wang, S., Zondlo, M. A. and Romashkin, P. A.: Aircraft measurements of BrO, IO, glyoxal, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> and aerosol extinction profiles in the tropics: comparison with aircraft-/ship-based in situ and lidar measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 8(5), 2121–2148, doi:10.5194/amt-8-2121-2015, 2015.
- Volz, A. and Kley, D.: Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, 332(6161), 240–242, doi:10.1038/332240a0, 1988.
- Walcek, C. J., Brost, R. A., Chang, J. S. and Wesely, M. L.: SO<sub>2</sub>, sulfate and HNO<sub>3</sub> deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmos. Environ.*, 20(5), 949–964, doi:https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90279-9, 1986.
- Wang, S. and Pratt, K. A.: Molecular Halogens Above the Arctic Snowpack: Emissions, Diurnal Variations, and Recycling Mechanisms, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122(21), 7,11,912–991, doi:https://doi.org/10.1002/2017JD027175, 2017.
- Wang, S., Schmidt, J. A., Baidar, S., Coburn, S., Dix, B., Koenig, T. K., Apel, E., Bowdalo, D., Campos, T. L., Eloranta, E., Evans, M. J., DiGangi, J. P., Zondlo, M. A., Gao, R.-S., Haggerty, J. A., Hall, S. R., Hornbrook, R. S., Jacob, D., Morley, B., Pierce, B., Reeves, M., Romashkin, P., ter Schure, A. and Volkamer, R.: Active and widespread halogen chemistry in the tropical and subtropical free troposphere, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112(30), 9281 LP – 9286, doi:10.1073/pnas.1505142112, 2015.
- Wang, X., Jacob, D. J., Eastham, S. D., Sulprizio, M. P., Zhu, L., Chen, Q., Alexander, B., Sherwen, T., Evans, M. J., Lee, B. H., Haskins, J. D., Lopez-Hilfiker, F. D., Thornton, J. A., Huey, G. L. and Liao, H.: The role of chlorine in global tropospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 19(6), 3981–4003, doi:10.5194/acp-19-3981-2019, 2019.
- Wang, Y. and Jacob, D. J.: Anthropogenic forcing on tropospheric ozone and OH since preindustrial times, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D23), 31123–31135, doi:10.1029/1998JD100004, 1998.
- Wesely, M. L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23(6), 1293–1304, doi:https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90153-4, 1989.
- Wild, O.: Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(10), 2643–2660, doi:10.5194/acp-7-2643-2007, 2007.
- Wild, O. and Palmer, P.: How sensitive is tropospheric oxidation to anthropogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 35, 2008.

## Bibliographie

- Wild, O., Voulgarakis, A., O'Connor, F., Lamarque, J.-F., Ryan, E. M. and Lee, L.: Global sensitivity analysis of chemistry--climate model budgets of tropospheric ozone and OH: exploring model diversity, *Atmos. Chem. Phys.*, 20(7), 4047–4058, doi:10.5194/acp-20-4047-2020, 2020.
- Worton, D. R., Sturges, W. T., Schwander, J., Mulvaney, R., Barnola, J.-M. and Chappellaz, J.: 20th century trends and budget implications of chloroform and related tri- and dihalomethanes inferred from firn air, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(10), 2847–2863, doi:10.5194/acp-6-2847-2006, 2006.
- Xiao, X., Prinn, R., Weiss, R., Simmonds, P. and Fraser, P.: Optimal Estimation of the Surface Fluxes of Chloromethanes Using a 3-D Global Atmospheric Chemical Transport Model, *AGU Fall Meet. Abstr.*, 613, 2007.
- Xue, L., Gu, R., Wang, T., Wang, X., Saunders, S., Blake, D., Louie, P. K. K., Luk, C. W. Y., Simpson, I., Xu, Z., Wang, Z., Gao, Y., Lee, S., Mellouki, A. and Wang, W.: Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: analysis of a severe photochemical smog episode, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(15), 9891–9903, doi:10.5194/acp-16-9891-2016, 2016.
- Yang, X., Pyle, J. A., Cox, R. A., Theys, N. and Van Roozendaal, M.: Snow-sourced bromine and its implications for polar tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(16), 7763–7773, doi:10.5194/acp-10-7763-2010, 2010.
- 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(4), 2063–2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013, 2013.
- Yvon-Lewis, S. A. and Butler, J. H.: The potential effect of oceanic biological degradation on the lifetime of atmospheric CH<sub>3</sub>Br, *Geophys. Res. Lett.*, 24(10), 1227–1230, doi:10.1029/97GL01090, 1997.
- Zellner, R.: John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis: Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change, *J. Atmos. Chem.*, 37(2), 212–214, doi:10.1023/A:1006483708571, 2000.
- Zhu, L., Jacob, D. J., Eastham, S. D., Sulprizio, M. P., Wang, X., Sherwen, T., Evans, M. J., Chen, Q., Alexander, B., Koenig, T. K., Volkamer, R., Huey, L. G., Le Breton, M., Bannan, T. J. and Percival, C. J.: Effect of sea salt aerosol on tropospheric bromine chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 19(9), 6497–6507, doi:10.5194/acp-19-6497-2019, 2019.
- Ziemke, J., Chandra, S., Labow, G., Bhartia, P., Froidevaux, L. and Witte, J.: A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI and MLS measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, doi:10.5194/acp-11-9237-2011, 2011.

Ziska, F., Quack, B., Tegtmeier, S., Stemmler, I. and Krüger, K.: Future emissions of marine halogenated very-short lived substances under climate change, *J. Atmos. Chem.*, 74(2), 245–260, doi:10.1007/s10874-016-9355-3, 2017.

**Titre :** Rôle et fonctionnement des atmosphères naturelles ou faiblement polluées dans la régulation de la capacité oxydante de l'atmosphère terrestre

**Mots clés :** Chimie atmosphérique ; capacité oxydante ; Halogènes troposphériques ; Développement et évaluation de modèle

**Résumé :** La chimie des espèces halogénées (Cl, Br, I) dans l'atmosphère joue un rôle, à l'échelle mondiale, dans le puits chimique d'ozone troposphérique, gaz à effet de serre et source principale du radical hydroxyle (OH). Par conséquent, la chimie des composés halogénés peut affecter le radical OH dont la concentration est assimilée au pouvoir oxydant de la troposphère, et ainsi modifier le temps de vie de gaz à effet de serre comme le méthane. Néanmoins, cette chimie est rarement représentée pour la troposphère dans les modèles de chimie climat. Le modèle numérique tridimensionnel de chimie-climat LMDz-INCA, qui est inclus dans le modèle de système Terre de l'IPSL, a été utilisé tout au long de cette thèse pour comprendre et quantifier le rôle de la chimie des composés halogénés sur la chimie troposphérique photooxydante dans des atmosphères naturelles. Dans un premier temps, les espèces halogénées, leurs sources d'émissions vers l'atmosphère et leurs puits physiques, leurs réactions chimiques ont été intégrées dans INCA. Un important travail d'évaluation des résultats du modèle pour une simulation de référence d'un an a été réalisé en confrontant ces résultats à des synthèses d'observations in-situ des concentrations de composés halogénés et aux résultats de modèles équivalents. Il a été démontré que la représentation de cette chimie était suffisamment satisfaisante pour simuler l'impact des halogènes sur le système photooxydant dans la troposphère et particulièrement dans la couche limite atmosphérique. La réponse du système chimique troposphérique  $O_x$ , HOx, NOx, CH<sub>4</sub> et COVs à ces changements a ainsi pu être quantifiée. À l'échelle de toute la troposphère, la charge massique d'O<sub>3</sub> diminue de 22%, celle d'OH de 8% et celle des NOx de 33% lors de la prise en compte de la chimie des espèces halogénées.

Pour mieux appréhender l'ampleur de ces changements sur la capacité oxydante et en comprendre les mécanismes, des tests de sensibilités, consistant à diminuer tour à tour les émissions ou concentrations des précurseurs de l'ozone, ont été réalisés. Ceux-ci ont montré qu'avec la prise en compte de la chimie des composés halogénés, l'O<sub>3</sub> devient plus sensible aux perturbations en NOx, CH<sub>4</sub> et COV. Par contre, le radical OH devient plus résilient face à ces perturbations puisqu'il devient moins dépendant de l'O<sub>3</sub> et plus dépendant de ses autres sources chimiques, espèces halogénées y compris. La comparaison entre les simulations pour des conditions préindustrielles et présentes ont montré que la sensibilité de la charge massique d'ozone troposphérique aux changements d'émissions qui se sont déroulées depuis 1850 est ~20% plus faible lorsque la chimie des composés halogénés est prise en compte. Afin de mieux comprendre la résilience du radical OH face à des changements d'émissions, la probabilité de recyclage a été quantifiée. Dans un scénario préindustriel, r augmente de 12% ce qui montre l'importance de la considération de la chimie des composés halogénés pour explorer la chimie oxydante des atmosphères du passé. Pour les conditions actuelles, r dépasse 60% en moyenne mondiale, suggérant qu'un effet tampon sur les concentrations d'OH se met en place. L'impact de la chimie des composés halogénés étant important sur les changements de charge massique de l'ozone et la capacité oxydante, entre l'époque préindustrielle et aujourd'hui, les exercices internationaux s'intéressant à l'évolution de ces espèces entre le préindustriel, le présent et le futur auraient intérêt à considérer cette chimie pour mieux caractériser le forçage radiatif lié notamment à l'ozone.

**Title:** Role and functioning of natural or weakly polluted atmospheres in the regulation of the oxidizing capacity of the Earth's atmosphere.

**Keywords:** Atmospheric chemistry; Oxidative capacity; Tropospheric halogens; Model development and evaluation

**Abstract:** The atmospheric chemistry of halogenated species (Cl, Br, I) plays a role in the global chemical sink of tropospheric ozone, a greenhouse gas that is also the main source of hydroxyl radicals (OH). As a consequence, the chemistry of halogenated compounds can perturb OH, whose concentration reflects the oxidizing capacity of the troposphere, and can therefore influence the atmospheric lifetime of greenhouse gases such as methane. Despite this, the tropospheric chemistry of halogen is rarely described in climate-chemistry models. The LMDz-INCA 3-D climate-chemistry model, which is part of the IPSL Earth system model, has been used throughout this thesis to understand and quantify the role of tropospheric halogenated compounds on the photooxidizing chemistry in natural atmospheres. First, the halogenated species, their emission sources and physical sinks, their chemistry were integrated into INCA. A one-year reference simulation was used to carry out an in depth model evaluation. Comparisons were made with compilations of in-situ observations of some halogenated species and with the results from similar models. The representation of this chemistry was shown to correctly simulate the impact of halogens on the photooxidizing system in the troposphere and in particular in the boundary layer. The changes affecting the tropospheric chemical system (Ox, HOx, NOx, CH<sub>4</sub> and VOCs) were thus quantified. The chemistry of halogenated species was shown to decrease O<sub>3</sub> burden by 22%, that of OH by 8% and that of NOx by 33%.

Second, to better understand the effect on the oxidizing capacity, sensitivity tests, consisting of reducing independently the emissions or concentrations of ozone precursors, were carried out. They show that in the presence of the chemistry of halogenated compounds, O<sub>3</sub> becomes more sensitive to perturbations in NOx, CH<sub>4</sub> and VOC. On the other hand, the OH radical becomes more resilient to these changes since it becomes less dependent on O<sub>3</sub> and more dependent on its other chemical sources, which include halogenated species. The comparison between pre-industrial and present-day simulations show that the sensitivity of the tropospheric ozone burden is ~20% lower when the chemistry of halogenated compounds is considered. In order to better understand the resilience of the OH radical to changes in emissions, the recycling probability of OH (r) was quantified. In a pre-industrial scenario, r increases by 12%, thus emphasizing the importance of considering the chemistry of halogens in exploring the oxidative chemistry of past atmospheres. For current conditions, r exceeds 60% on a global average, suggesting that a buffering effect on OH concentrations is occurring. Since changes in ozone burden and oxidative capacity between pre-industrial and present-day simulations are considerable, international exercises aiming at assessing the evolution of these species over the preindustrial, the present and the future periods should account for the role of tropospheric chemistry of halogenated compounds to better quantify the ozone radiative forcing.