

## Mémoire

**Auteur** : Thomas, Loïc

**Promoteur(s)** : Mahieu, Emmanuel; 21687

**Faculté** : Faculté des Sciences

**Diplôme** : Master en sciences géographiques, orientation global change, à finalité approfondie

**Année académique** : 2022-2023

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/18676>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---



**Faculté des sciences  
Département de géographie**

# **Tendance post-pic du HCl stratosphérique dérivée de spectres solaires FTIR au sol et de simulations de modèles**

Mémoire présenté par : **Loïc Thomas**

pour l'obtention du titre de

**Master en sciences géographiques,  
orientation Global Change à finalité approfondie climatologie**

Année académique :

**2022-2023**

Date de défense :

**Septembre 2023**

Président de jury :

**Pr. Xavier FETTWEIS**

Promoteur :

**Pr. Emmanuel MAHIEU**

Jury de lecture :

**Dr. Simon CHABRILLAT**

**Pr. Louis FRANÇOIS**



## REMERCIEMENTS

---

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les personnes qui ont contribué à la réalisation de mon mémoire et à mon parcours académique.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement mon promoteur, Emmanuel Mahieu, pour sa guidance experte, son soutien inestimable et ses conseils éclairés qui ont grandement enrichi mon travail de recherche.

Mes sincères remerciements vont également à Josip Brajkovic et Daniele Minganti, dont l'aide précieuse en programmation et les conseils avisés ont été des atouts majeurs dans l'élaboration de ce mémoire.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Simon Chabrilat, responsable de l'équipe de météorologie chimique à l'Institut Royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique, pour m'avoir accueilli en tant que stagiaire et pour ses conseils éclairés au début de mon projet.

L'équipe du GIRPAS de l'université de Liège mérite également mes remerciements pour leur précieuse collaboration, particulièrement Irene Pardo Cantos pour son assistance et Diane Zander pour ses encouragements tout au long de cette année.

Ma famille et ma copine ont été une source constante de soutien et de motivation tout au long de mes années d'étude. Je tiens à exprimer ma reconnaissance particulière envers mon père, Emmanuel Thomas, dont le soutien et les encouragements ont été essentiels durant la rédaction de mon mémoire.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements sincères à mes amis géographes, avec qui j'ai partagé des années d'étude mémorables et qui ont été pour moi, de solides piliers depuis ma première année.

Chacune de ces personnes a contribué de manière significative à ma croissance personnelle et professionnelle, et je suis honoré d'avoir eu la chance de les avoir à mes côtés pendant cette étape importante de ma vie.

## RÉSUMÉ

---

La couche d'ozone joue un rôle essentiel en absorbant les radiations ultraviolettes nocives du soleil. Cependant, cette protection est menacée par des gaz tels que les CFCs et les HCFCs, qui appauvrissent la couche d'ozone. Pour contrer cela, le Protocole de Montréal a été établi en 1987 pour réduire et ensuite interdire leur production. Afin d'évaluer son efficacité, il est essentiel de déterminer des tendances fiables pour caractériser précisément l'évolution du chlore stratosphérique. Dans cette perspective, le chlorure d'hydrogène (HCl) se démarque en tant qu'indicateur de contrôle le plus approprié. Bien que le protocole ait réussi à réduire les émissions des gaz sources, les défis persistent dans la surveillance des tendances des composés chlorés dans la stratosphère, en raison des changements de circulation atmosphérique. Certaines études suggèrent que ces perturbations sont plus prononcées dans la stratosphère inférieure. Cette étude vise à déterminer si les tendances de HCl dans la stratosphère supérieure, mesurées par des spectromètres FTIR, sont plus stables et représentatives que dans la stratosphère inférieure. Pour ce faire, des données FTIR et modèles ont été analysés. Quatre bases de données de modèles différentes ont été utilisées pour comparer les résultats. Des séries temporelles, des colonnes partielles de HCl, ont été compilées pour les parties inférieure et supérieure de la stratosphère. Des méthodes d'analyse de tendance ont ensuite été appliquées, incluant des ajustements saisonniers et une approche de rééchantillonnage bootstrap pour évaluer les intervalles de confiance. La signification statistique des tendances a été évaluée en prenant en compte l'autocorrélation temporelle inhérente à ces données.

## ABSTRACT

---

The ozone layer plays a crucial role in absorbing harmful ultraviolet radiation from the sun. However, this protective function is threatened by gases such as CFCs and HCFCs, which lead to ozone layer depletion. To address this issue, the Montreal Protocol was established in 1987 to reduce and then ban their production. Evaluating its effectiveness requires accurate determination of reliable trends to characterize the evolution of stratospheric chlorine. In this context, hydrogen chloride (HCl) emerges as the most suitable indicator for control. Although the protocol has succeeded in reducing emissions, challenges persist in monitoring trends of chlorine compounds in the stratosphere, largely due to changes in atmospheric circulation. Some studies indicate that these disruptions are more pronounced in the lower stratosphere. This study aims to ascertain whether trends in upper stratospheric HCl, as measured by FTIR spectrometers, exhibit greater stability compared to those in the lower stratosphere. To achieve this objective, extensive analysis was conducted on FTIR and models data. Four distinct model databases were employed for comparison purposes. Time series of partial columns of HCl were computed for both the lower and upper stratospheric regions. Trend analysis methods, including seasonal adjustments and a bootstrap resampling approach to assess confidence intervals, were subsequently applied. The statistical significance of trends was evaluated while accounting for the inherent temporal autocorrelation present in these datasets.

## TABLE DES MATIERES

---

Remerciements .....	3
Résumé.....	4
Abstract .....	5
1 Liste des figures.....	8
2 Liste des tableaux.....	10
3 Liste des abréviations.....	11
1. Introduction .....	13
2. Concepts fondamentaux.....	16
2.1. Structure verticale de l'atmosphère.....	16
2.2. Composition de l'atmosphère .....	18
2.3. Circulation atmosphérique .....	20
2.3.1. Échelles temporelles caractéristiques.....	20
2.3.2. Circulation de Brewer-Dobson .....	21
3. État de l'art.....	23
3.1. Destruction de la couche d'ozone .....	23
3.2. Protocole de Montréal .....	24
3.3. Surveillance de la charge en chlore .....	26
3.4. Changement de circulation atmosphérique.....	28
3.5. Stabilité de la stratosphère supérieure .....	30
4. Question de recherche.....	33
5. Stations et données .....	34
5.1. Stations avec instrument FTIR .....	34
5.2. Modèles .....	43
5.2.1. BASCOE .....	45
5.2.2. ERA-Interim .....	46

5.2.3.	ERA5 .....	46
5.2.4.	BRAM3.....	47
5.2.5.	IFS-BASCOE .....	49
6.	Méthodologie.....	51
6.1.	Collecte des données.....	51
6.2.	Analyse spectroscopique et récupération des profils verticaux .....	51
6.3.	Détermination de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure.....	52
6.4.	Préparation des séries temporelles.....	55
6.5.	Analyse des tendances .....	56
6.5.1.	Prise en compte de l'autocorrélation temporelle des valeurs .....	59
7.	Résultats et discussion .....	60
7.1.	Séries temporelles .....	60
7.1.1.	Stratosphère inférieure .....	61
7.1.2.	Stratosphère supérieure .....	65
7.2.	Analyses de tendances .....	69
7.2.1.	De 1996 à 2019.....	69
7.2.2.	De 2004 à 2019.....	72
7.2.3.	De 2009 à 2019.....	74
8.	Conclusions et perspectives.....	78
	Références.....	81
	Liste des annexes.....	86
	Annexes .....	87



## LISTE DES FIGURES

---

- Figure 1 : Représentation schématique de la structure thermique de l'atmosphère avec ses différentes couches (Brasseur & Solomon, 2005)..... 16
- Figure 2 : Constantes de temps typiques associées au transport atmosphérique global. D'après Jacob (1999) et reprise dans (Brasseur & Jacob, 2017). ..... 20
- Figure 3 : Schéma de la circulation Brewer-Dobson en tant qu'effet combiné de la circulation résiduelle et du mélange dans la stratosphère et la mésosphère (Bönisch et al., 2011). ..... 21
- Figure 4 : Distribution verticale des colonnes partielles moyennes de HCl dans l'atmosphère à la station du Jungfraujoch à partir des mesures FTIR de l'année 2020. .... 27
- Figure 5 : a, Les séries chronologiques à long terme de la colonne totale d'HCl au Jungfraujoch (moyenne mobile sur une période d'intégration de 3 ans, avec un pas d'un mois; en rouge, échelle de gauche) et du taux de mélange volumique total de chlore troposphérique global (courbe bleue, échelle de droite, en parties par billion, p.p.t). Les panneaux inférieurs présentent les séries chronologiques moyennes mobiles de la colonne totale (1997-2011) d'HCl à Ny-Ålesund (b), Jungfraujoch (c) et Lauder (d), dérivées des observations NDACC-FTIR, ainsi que les simulations standards (vert) et S2000 (vert clair) de SLIMCAT. Les lignes fines rouges correspondent à la plage de  $\pm 2$  erreurs standards de la moyenne. Les colonnes minimales sont observées en juillet 2007 aux sites de l'hémisphère Nord (lignes en pointillé ; Mahieu et al., 2014). ..... 28
- Figure 6 : Évolution linéaire du HCl en fonction de la pression (les altitudes approximatives sont indiquées à droite) pour la période de 2004 à 2017 pour la zone 60°S-60°N avec des barres d'erreur d'un écart type (Bernath & Fernando, 2018). ..... 30
- Figure 7 : Tendances linéaires des concentrations d'HCl déterminées à partir des mesures de MLS entre 70 et 10 hPa (altitude d'environ 20 à 30 km) pour la bande de latitude de 45-50°N. La ligne bleue représente la tendance déterminée à partir des données brutes désaisonnalisées. La courbe rouge représente la tendance déterminée en incluant la série chronologique de N<sub>2</sub>O en tant que variable explicative. Les zones ombrées représentent les incertitudes à  $2\sigma$  pour chacune des tendances (Stolarski et al., 2018). ..... 32
- Figure 8 : Distribution géographique des stations de mesure. .... 36
- Figure 9 : Principaux vecteurs propres et valeurs propres des noyaux de moyennage du rapport de mélange en volume pour le HCl à la station du Jungfraujoch..... 53
- Figure 10 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère inférieure pour les 9 premiers sites, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange). .... 61

Figure 11 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère inférieure pour les 9 sites suivants, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange). ..... 63

Figure 12 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère supérieure pour les 9 premiers sites, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange). ..... 65

Figure 13 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère supérieure pour les 9 sites suivants, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange). ..... 67

Figure 14 : Taux de variation relatifs (%/an) entre 1996 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge) et ERA-I (bleu) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour un ensemble de stations. .... 69

Figure 15 : Taux de variation relatifs (%/an) entre 2004 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu) et BRAM3 (vert) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour un ensemble de stations. .... 72

Figure 16 : Taux de variation relatifs (%/an) entre 2009 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu), BRAM3 (vert) et IFS-BASCOE (jaune) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour les 9 premières stations. .... 74

Figure 17 : Taux de variation relatifs (%/an) entre 2009 (2010 pour Boulder) et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu), BRAM3 (vert) et IFS-BASCOE (jaune) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour les 9 dernières stations. .... 75

## LISTE DES TABLEAUX

---

<i>Tableau 1 : Fraction molaire atmosphérique moyenne et contenu massique total. Adapté de (Brasseur &amp; Solomon, 2005).</i> .....	19
<i>Tableau 2 : Coordonnées géographiques et périodes couvertes par les mesures HCl disponibles pour les 18 stations.</i> .....	37
<i>Tableau 3 : Aperçu des instruments et des spécifications de mesure pour les 18 stations. L'ensemble des informations disponibles dans ce tableau est compilé à partir du site du NDACC (NDACC, n.d.) et de l'article de Kohlhepp et al. (2012).</i> .....	40
<i>Tableau 4 : Liste des limites entre la stratosphère inférieure et la stratosphère supérieure pour les 18 stations sélectionnées.</i> .....	55

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

<b>4D-VAR</b> <i>Four-dimensional variational (assimilation)</i>	<b>GCM</b> <i>General Circulation Model</i>
<b>ACE-FTS</b> <i>Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer</i>	<b>HCFC</b> <i>Hydrochlorofluorocarbure</i>
<b>AoA</b> <i>Age of Air</i>	<b>HFC</b> <i>Hydrofluorocarbure</i>
<b>AVK</b> <i>AVeraging Kernel(s)</i>	<b>IASB</b> <i>Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique</i>
<b>BASCOE</b> <i>Belgian Assimilation System for Chemical ObsErvation</i>	<b>IFS</b> <i>Integrated Forecasting System</i>
<b>BDC</b> <i>Brewer-Dobson Circulation</i>	<b>IFS-BASCOE</b> <i>Modèle "Composition IFS Carbon Bond BASCOE"</i>
<b>BRAM</b> <i>BASCOE reanalysis of Aura MLS</i>	<b>InSb</b> <i>Indium Antimonide</i>
<b>C3S</b> <i>Copernicus Climate Change Service</i>	<b>IR</b> <i>Infrarouge</i>
<b>CAMS</b> <i>Copernicus Atmosphere Monitoring Service</i>	<b>IRWG</b> <i>Infrared Working Group</i>
<b>Cl<sub>y</sub></b> <i>Concentration totale de chlore troposphérique</i>	<b>MCT</b> <i>Mercury-Cadmium-Telluride</i>
<b>CFC</b> <i>Chlorofluorocarbure</i>	<b>MLS</b> <i>Microwave Limb Sounder</i>
<b>Cl<sub>y</sub></b> <i>Concentration totale de chlore stratosphérique</i>	<b>NASA</b> <i>National Aeronautic Space Agency</i>
<b>CTM</b> <i>Chemical Transport Model</i>	<b>NCAR</b> <i>National Center for Atmospheric Research</i>
<b>DOFS</b> <i>Degrees Of Freedom of the Signal</i>	<b>NCEP</b> <i>National Centers for Environmental Prediction</i>
<b>ECMWF</b> <i>European Centre for Medium-Range Weather Forecasts</i>	<b>NDACC</b> <i>Network for the Detection of Atmospheric Composition Change</i>
<b>ERA5</b> <i>ECMWF fifth-generation reanalysis</i>	<b>PSC</b> <i>Polar Stratospheric Cloud</i>
<b>ERA-I</b> <i>ECMWF Interim reanalysis</i>	<b>SAO</b> <i>Substances appauvrissant la couche d'ozone</i>
<b>FFSL</b> <i>Flux-Form Semi-Lagrangian</i>	<b>UV</b> <i>UltraViolet</i>
<b>FTIR</b> <i>Fourier Transform Infrared</i>	<b>vmr</b> <i>volume mixing ratio</i>



# 1. INTRODUCTION

---

La couche d'ozone joue un rôle crucial dans la protection de la vie sur Terre en absorbant les radiations ultraviolettes (UV) nocives provenant du soleil (Mahieu et al., 2007). Cependant, celle-ci est menacée par la libération de gaz tels que les chlorofluorocarbures (CFCs), les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs) et d'autres composés d'origine anthropique qui sont responsables de la formation de substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO ; Kohlhepp et al., 2012).

Pour remédier à cette situation critique, le Protocole de Montréal a été établi en 1987. Il s'agit d'un accord international visant à réduire et éliminer progressivement la production et l'utilisation de ces substances destructrices d'ozone (Mahieu et al., 2007 ; Kohlhepp et al., 2012). Cet accord historique a engendré des réductions significatives dans les émissions de gaz sources, ce qui s'est traduit par des changements observables dans la concentration de chlore inorganique dans l'atmosphère (Mahieu et al., 2007). Afin d'évaluer l'efficacité du Protocole de Montréal, il est crucial d'identifier des tendances robustes pour caractériser avec précision l'évolution du chlore stratosphérique. Puisque le principal constituant du chlore inorganique dans la stratosphère est le chlorure d'hydrogène (HCl) (Zander et al., 1992 ; Nassar et al., 2006 cités par Stolarski et al., 2018), cela en fait l'indicateur le plus pertinent pour ce suivi (Stolarski et al., 2018 ; Mahieu et al., 2019).

Malgré le succès du Protocole de Montréal, des défis demeurent quant à la surveillance et à l'évaluation précise des tendances de ces composés dans la stratosphère. En effet, en raison des perturbations dues aux changements de circulation atmosphérique, l'établissement des tendances à long terme des concentrations des substances telles que le HCl s'est complexifié (Mahieu et al., 2014 ; Bernath & Fernando ; 2018 et Stolarski et al., 2018).

Plusieurs études, (telles que celles de Bernath & Fernando, 2018 et Stolarski et al., 2018) ont démontré que ces perturbations étaient principalement localisées dans la stratosphère inférieure, ce qui laisse suggérer que les changements dans les concentrations de HCl sont plus cohérents dans la haute stratosphère (Bernath & Fernando, 2018). Dès lors, l'objectif de ce travail est de déterminer si les tendances de HCl établies dans la stratosphère supérieure, à partir de mesures d'absorption solaire effectuées au sol à l'aide de spectromètres

infrarouges à transformée de Fourier (FTIR), sont plus stables que dans la stratosphère inférieure.

Afin de comparer ces résultats, quatre autres bases de données provenant de différents modèles ont également été utilisées dans cette étude. Deux d'entre elles proviennent de réanalyses dynamiques (ERA-Interim et ERA5), la troisième d'une réanalyse chimique (BRAM3), et la quatrième combine des schémas chimiques pour la troposphère et la stratosphère (IFS-BASCOE). Pour tous les ensembles de données modèles, nous avons utilisé les données disponibles toutes les 6 heures.

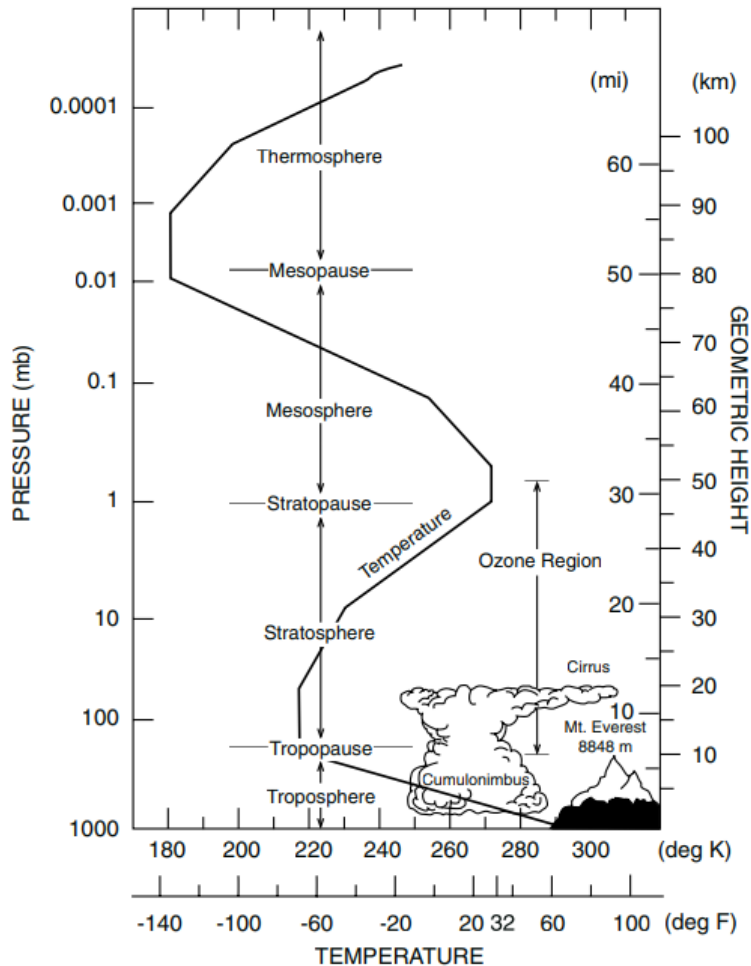
Diverses étapes ont été entreprises pour analyser les tendances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère inférieure et supérieure. L'approche a impliqué la collecte de données FTIR et de données modèles pour différentes stations, ainsi que des manipulations de données et des calculs effectués à l'aide de code Python. La détermination de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure a été basée sur une méthode d'estimation optimale, qui a permis de caractériser le contenu en informations définissant les profils de gaz récupérés (Barret et al., 2003). Les séries temporelles des données ont été préparées et des méthodes d'analyse de tendance ont été appliquées pour évaluer les évolutions à long terme, tout en prenant en compte les variations saisonnières. Une approche de rééchantillonnage bootstrap a été utilisée pour estimer les intervalles de confiance des tendances. De plus, la signification statistique de ces tendances a été évaluée en tenant compte de l'autocorrélation temporelle entre les valeurs successives, conformément à l'étude de Santer et al. (2000).

La structure de cette étude est articulée comme suit. Pour garantir une compréhension approfondie de notre recherche, nous commencerons par une explication des concepts fondamentaux dans le chapitre 2. Cela comprendra des définitions clés telles que la structure, la composition et la circulation de l'atmosphère, ainsi que la notion de gaz traces et les unités de mesure pertinentes. Dans le chapitre 3, un état de l'art sur le sujet est présenté, fournissant un contexte approfondi pour la recherche entreprise. Le chapitre 4 sera dédié à l'introduction de notre question de recherche. Le chapitre 5 détaille les stations sélectionnées, ainsi que les données FTIR et les données modèles utilisées pour l'analyse. Les méthodes de recherche sont exposées en détail dans le chapitre 6, où la méthodologie mise en œuvre est décrite en vue de l'obtention des résultats. Les résultats obtenus et les discussions correspondantes, comprenant les séries temporelles et les analyses de tendance, sont présentés en détail dans le chapitre 7. Enfin, dans le chapitre 8, les conclusions tirées de l'étude sont exposées, accompagnées d'une perspective sur les voies futures de recherche sur ce sujet.



## 2. CONCEPTS FONDAMENTAUX

### 2.1. STRUCTURE VERTICALE DE L'ATMOSPHÈRE



**Figure 1 :** Représentation schématique de la structure thermique de l'atmosphère avec ses différentes couches (Brasseur & Solomon, 2005).

L'atmosphère telle qu'observée aujourd'hui peut être subdivisée en couches verticales selon deux critères principaux : le profil vertical de la température et la composition atmosphérique. En analysant le changement graduel de température en fonction de l'altitude visible sur la figure 1, il devient possible d'identifier des couches atmosphériques successives, chacune caractérisée par des gradients verticaux opposés (Prignon, 2021).

La partie inférieure de l'atmosphère, connue sous le nom de troposphère, présente une caractéristique importante : les températures diminuent à mesure que l'altitude augmente. Constituant environ 85 % de la masse totale de l'atmosphère, la troposphère est le siège principal des phénomènes météorologiques. La limite supérieure de la troposphère

correspond à la tropopause et sa position verticale dépend fortement de la latitude et de la saison. Ainsi, elle se situe généralement aux alentours de 16 km d'altitude à l'équateur, tandis qu'elle se trouve à une hauteur d'environ 8 km aux niveaux des pôles (Minganti, 2022).

La structure thermique de la troposphère permet l'émergence d'une instabilité convective au sein des masses d'air. Celle-ci est principalement observable dans les quelques kilomètres les plus proches de la surface terrestre (Shepherd, 2003 cité par Minganti, 2022). Lorsqu'une masse d'air est en mouvement vers le haut, elle subit une expansion adiabatique (processus au cours duquel un gaz se dilate sans échange de chaleur avec son environnement) et donc un refroidissement, ce qui peut stopper son ascension. Néanmoins, si la température de l'air environnant se refroidit plus que la masse d'air ascendante, celle-ci reste plus légère et conserve ainsi sa flottabilité positive (Prignon, 2021).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1, au-dessus de la tropopause, la température augmente jusqu'à une altitude d'environ 50 km. Cette couche de l'atmosphère est appelée la stratosphère et sa limite supérieure est désignée sous le nom de stratopause. La stratosphère se distingue par une stabilité verticale prononcée, attribuable à l'augmentation de la température en fonction de l'altitude. Les mouvements convectifs sont ainsi inhibés, ce qui confère à la stratosphère une stratification stable (Minganti, 2022). La stratosphère joue un rôle majeur dans l'absorption des radiations solaires ultraviolettes (UV), ce qui conduit à un accroissement de la température avec l'altitude. Cette augmentation est en grande partie attribuable aux niveaux élevés d'ozone ( $O_3$ ) qui sont concentrés dans cette partie de l'atmosphère (Prignon, 2021). Plus d'informations concernant l' $O_3$  seront donnés dans la suite du rapport (cf. point 3.1).

Enfin, au-dessus de la stratopause, nous retrouvons successivement la mésosphère et la thermosphère (cf. figure 1). Néanmoins, étant donné que ces notions ne revêtent pas d'importance directe pour appréhender la suite de cette étude, nous ne nous attarderons pas davantage sur leur développement.

## 2.2. COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE

Avant d'examiner la composition de l'atmosphère, il est pertinent de présenter les unités fréquemment employées pour quantifier les concentrations des composants atmosphériques. Nous commençons par définir la mole, qui constitue l'unité de mesure de la quantité de substance dans le Système international d'unités (SI). La mole est utilisée pour décrire une quantité de particules (telles que des atomes, des molécules ou d'autres entités chimiques) et elle représente environ  $6,02214076 \times 10^{23}$  particules (Minganti, 2022).

Ensuite, le rapport de mélange permet d'exprimer le nombre de moles d'un constituant X par mole d'air (mol/mol). Du fait que la quantité de particules dans un gaz idéal est directement proportionnelle au volume occupé, il est possible d'établir un lien direct entre le rapport de mélange et le rapport de mélange volumique (vmr, volume mixing ratio, en anglais). Ce dernier est exprimé en parties par volume (ppv). Le vmr peut également être ajusté, pour des constituants qui présentent des abondances très faibles dans l'atmosphère, notamment en parties par million en volume (ppmv= $\text{ppv} \times 10^{-6}$ ), en parties par milliard en volume (ppbv= $\text{ppv} \times 10^{-9}$ ) ou encore, en parties par billion en volume (pptv= $\text{ppv} \times 10^{-12}$ ; Prignon, 2021 ; Minganti, 2022).

En ce qui concerne sa composition, l'atmosphère terrestre est constituée d'une variété de substances chimiques, parmi lesquelles les plus abondantes sont l'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Ces composés présentent des concentrations relatives généralement constantes dans l'homosphère (portion basse de l'atmosphère où les propriétés physiques et chimiques se mélangent de manière uniforme avec l'altitude). Les gaz nobles (argon, néon, hélium, krypton, xénon) sont également stables face aux processus chimiques (Brasseur & Solomon, 2005).

Le rapport de mélange (également appelé fraction molaire) des gaz bien mélangés et la masse totale correspondante de l'atmosphère pour l'air sec sont données dans le tableau suivant :

<i>Compound</i>	<i>Mole fraction</i>	<i>Total Mass Content (kg)</i>
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	$78.084 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{18}$
Oxygen (O <sub>2</sub> )	$20.946 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{18}$
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	$370 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{14}$
Argon (Ar)	$9340 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{16}$
Neon (Ne)	$18.18 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{13}$
Helium (He)	$5.239 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{12}$
Krypton (Kr)	$1.14 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{13}$
Xenon (Xe)	$0.086 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{12}$
Air	1	$5.1 \times 10^{18}$

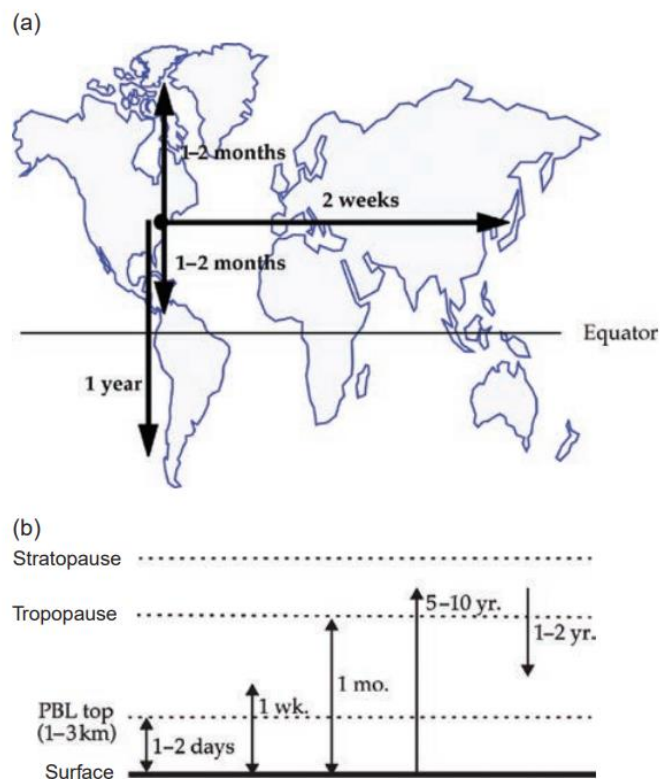
**Tableau 1** : Fraction molaire atmosphérique moyenne et contenu massique total. Adapté de (Brasseur & Solomon, 2005).

Comme nous le voyons sur le tableau ci-dessus, le N<sub>2</sub> représente environ 78.08% du volume total de l'air, le O<sub>2</sub> environ 20.95%, l'argon (Ar) environ 0.93% et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) environ 0.03%. Cela signifie qu'ensemble, ces gaz représentent près de 99.99% du volume total de l'air. Ainsi, la multitude de composés restants ne représente qu'une infime partie de ce volume. Leurs très faibles abondances est la raison pour laquelle, ils sont appelés gaz traces. Néanmoins, les gaz traces revêtent une importance fondamentale en raison de leur réactivité élevée et de leurs répercussions significatives sur le fonctionnement global du système atmosphérique (Minganti, 2022).

Dans ce travail, les gaz traces considérés sont les composés halogénés (molécules qui contiennent un des éléments chimiques de la famille des halogènes) de l'atmosphère. Pour les plus abondants d'entre eux, les concentrations à la surface atteignent plusieurs centaines de pptv. Comme expliqué plus en détail au point 3.1, ces gaz possèdent un fort potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (ODP, Ozone Depletion Potential, en anglais) et de réchauffement global, ce qui a entraîné leur régulation depuis plusieurs décennies (Prignon, 2021). Pour plus d'informations sur les principaux gaz halogénés (ainsi que sur leurs ODP respectifs), veuillez consulter l'annexe 1.

## 2.3. CIRCULATION ATMOSPHÉRIQUE

### 2.3.1. Échelles temporelles caractéristiques



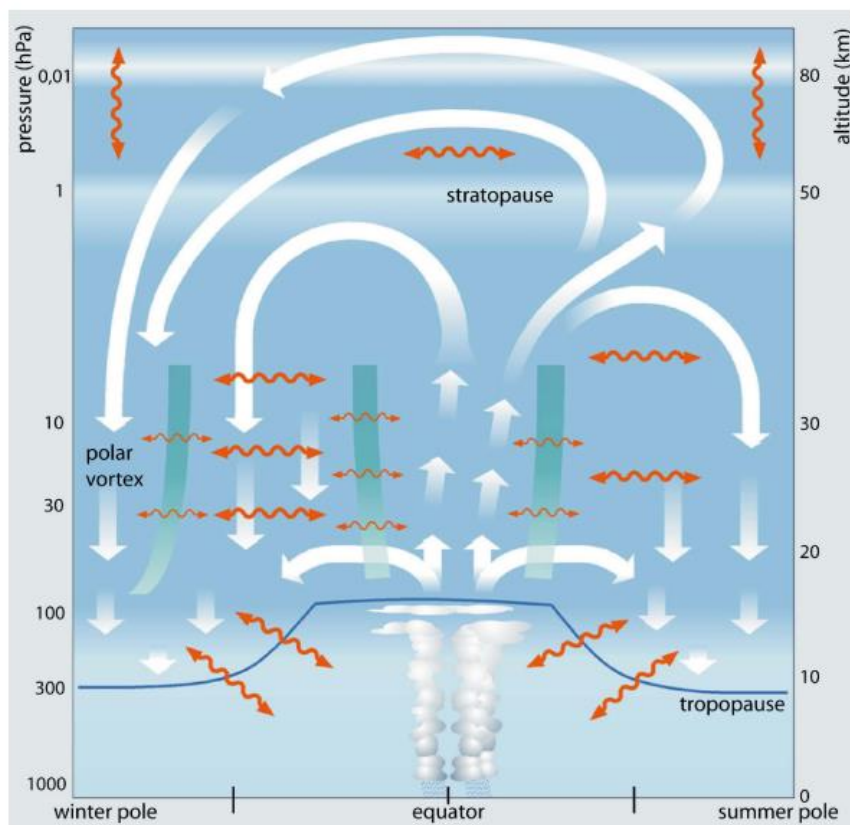
**Figure 2** : Constantes de temps typiques associées au transport atmosphérique global. D'après Jacob (1999) et reprise dans (Brasseur & Jacob, 2017).

Les échelles temporelles de transport peuvent être déduites à partir de la circulation atmosphérique connue et des observations de traceurs chimiques (gaz spécifiques choisis pour suivre des processus particuliers dans l'atmosphère). Des valeurs typiques pour la troposphère sont illustrées sur la figure 2. Notons que le transport horizontal est favorisé par les vents intenses. C'est pourquoi, il est plus rapide dans la direction longitudinale, ce qui permet à l'air de circuler autour du monde (dans une bande de latitude) en environ un mois. Le mélange méridional au sein d'un hémisphère prend environ trois mois, tandis que l'échange entre les hémisphères nécessite environ un an, ce qui est attribué à l'absence d'un fort gradient de forçage thermique à travers l'équateur (Brasseur & Jacob, 2017).

Dans la troposphère, le transport vertical est principalement induit par un mélange ascendant, avec des échelles temporelles d'environ une journée pour atteindre la couche limite planétaire (notée « PBL top » sur la figure 2 en référence à Planetary Boundary Layer en anglais) et d'environ un mois pour toute la troposphère. La durée de séjour de l'air troposphérique est d'environ 5 à 10 ans avant d'atteindre la stratosphère, tandis que l'air stratosphérique a généralement une durée de séjour de 1 à 2 ans avant de retourner à la troposphère (Brasseur & Jacob, 2017).

### 2.3.2. Circulation de Brewer-Dobson

La circulation de Brewer-Dobson (BDC, Brewer-Dobson Circulation, en anglais) joue un rôle majeur dans la régulation des distributions spatiales et temporelles des traceurs chimiques, ainsi que dans l'interconnexion des processus stratosphériques avec le système climatique (Riese et al., 2012 ; Butchart, 2014 ; Tweedy et al., 2017 cités par Minganti et al., 2020). Par conséquent, il est intéressant de définir rapidement la BDC pour la suite de ce rapport.



**Figure 3 :** Schéma de la circulation Brewer-Dobson en tant qu'effet combiné de la circulation résiduelle et du mélange dans la stratosphère et la mésosphère (Bönisch et al., 2011).

Comme nous le voyons sur la figure ci-dessus, la BDC dans la stratosphère se caractérise par l'ascension des masses d'air depuis la troposphère vers la stratosphère dans les régions tropicales, suivi d'un déplacement en direction des pôles dans la stratosphère et d'une descente au niveau des zones extratropicales (Minganti et al., 2020). La BDC ne façonne pas seulement la structure thermique bidimensionnelle de la stratosphère, mais elle exerce également une influence sur la durée de vie des SAO ainsi que des gaz à effet de serre (GES). De plus, elle joue un rôle majeur dans la redistribution des traceurs chimiques tels que l'ozone (Minganti, 2022).

En ce qui concerne le transport des traceurs, la BDC est souvent décomposée en deux composantes distinctes (cf. figure 3). La première est la circulation méridienne moyenne résiduelle lente (de plusieurs mois à plusieurs années). La seconde composante est celle de mélange quasi-horizontale bidirectionnelle, qui provoque un transport net de traceurs mais pas de masse avec des échelles de temps allant de quelques jours à quelques mois (Birner et Bönisch, 2011 ; Butchart, 2014 cités par Minganti, 2022).

Un dernier concept intéressant, que nous allons utiliser par la suite, est celui d'âge de l'air (AoA, Age of Air, en anglais). L'AoA constitue un indicateur direct de la BDC car il est défini comme le temps nécessaire pour que l'air parvienne à un emplacement particulier dans la stratosphère, soit depuis la surface terrestre, soit depuis l'entrée dans la stratosphère (Vaugh & Hall, 2002 cité par Prignon et al., 2021).

### 3. ÉTAT DE L'ART

---

#### 3.1. DESTRUCTION DE LA COUCHE D'OZONE

La majorité de l'ozone atmosphérique est contenue dans la stratosphère et sa concentration varie en fonction de l'altitude, la latitude et la période de l'année. L'ozone stratosphérique est indispensable à la vie sur terre telle que nous la connaissons puisqu'en absorbant le rayonnement UV, il limite la propagation des radiations les plus nocives (les UV-B et UV-C) jusqu'à la surface de la terre (Mahieu et al., 2007).

L'ozone est différencié en deux types, à savoir l'ozone stratosphérique qui est formé par des réactions photochimiques dans la stratosphère, et l'ozone troposphérique qui peut résulter soit du transfert de masses d'air de la stratosphère vers la troposphère, soit de la photo-oxydation de polluants précurseurs présents dans l'air ambiant, sous l'effet du rayonnement solaire UV. À l'inverse de l'ozone stratosphérique, l'ozone troposphérique est considéré comme hautement indésirable en raison de ses effets sur la santé humaine, la croissance des végétaux et l'intégrité de certains matériaux (Mahieu et al., 2007).

Le chlore inorganique à courte durée de vie est relâché dans la stratosphère via la photodissociation des gaz sources contenant des atomes de chlore. La photodissociation entraîne une fragmentation des molécules sous l'effet de l'absorption du rayonnement UV. Les différents gaz sources sont les chlorofluorocarbures (CFCs), les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs), le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ), les chlorures de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), le méthylchloroforme ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) ainsi que les halons (Kohlhepp et al., 2012). Il s'agit donc de composés halogénés dont nous avons parlé précédemment (cf. point 2.2). Les CFCs, qui font partie des principaux gaz sources, ont par exemple été intensivement utilisés en réfrigération, dans des matériaux d'isolation, dans les systèmes de conditionnement d'air ou encore comme propulseurs (aérosols). En raison de leur importante stabilité, ils s'accumulent dans la troposphère après émission. Ensuite, ils se diffusent progressivement vers la stratosphère avant d'être photodissociés (Mahieu et al., 2007).



Malheureusement, les produits chlorés réactifs, jouent un rôle majeur dans l'amincissement de la couche d'ozone et en particulier dans l'appauvrissement de l'ozone polaire car ils sont impliqués dans les cycles catalytiques destructeurs d'ozone (Molina et Rowland, 1974 ; Crutzen et al., 1978 cités par Kohlhepp et al., 2012). Les mécanismes faisant intervenir ces cycles sont responsables d'une destruction progressive, lente et relativement uniforme de l'ozone stratosphérique (Mahieu et al., 2007). En effet, si le chlore est naturellement présent dans la stratosphère, dans les années 1970 et 1980, l'émission des gaz sources d'origine anthropique caractérisés par un fort potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (ODP) a massivement augmenté sa concentration dans l'atmosphère (Mahieu et al., 2007 ; Kohlhepp et al., 2012).

### 3.2. PROTOCOLE DE MONTRÉAL

Comme nous pouvons le lire dans l'article de Reimann et al. (2018), les travaux de Molina et Rowland en 1974 ont d'abord permis de mettre en évidence les effets négatifs des radicaux chlorés issus des SAO. Cette publication révolutionnaire a marqué le début des premières restrictions sur la consommation de celles-ci. Par exemple, dès 1978, l'utilisation du CFC-11 a été interdite dans les aérosols en Suède et aux États-Unis, dans le cadre de politiques proactives menées par ces deux pays. Ces premières restrictions ont ensuite été suivies par des restrictions internationales plus ambitieuses. De plus, elles ont été renforcées à la suite de la détection d'une importante diminution de la couche d'ozone (connue sous le nom de "trou dans la couche d'ozone") au-dessus de l'Antarctique par Farman et al. (1985) et à la suggestion de Solomon et al. (1986) que le chlore libéré par les SAO était activé dans certaines conditions dans la stratosphère polaire. La diminution de la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique s'explique par les conditions météorologiques extrêmes rencontrées pendant l'hiver polaire, qui entraînent la formation de nuages stratosphériques polaires (PSCs, Polar Stratospheric Clouds, en anglais). Ces nuages sont caractérisés par la présence de particules qui, dès le retour de la lumière au printemps, sont le siège de réactions chimiques hétérogènes convertissant le chlore moléculaire ( $\text{Cl}_2$ ) en une substance active capable de détruire efficacement l'ozone. Ce phénomène est moins observé au pôle Nord en raison de la topographie plus irrégulière de la région, ce qui induit des conditions climatiques plus instables limitant généralement la persistance de ces nuages (Mahieu et al., 2007). Les

résultats d'enquêtes menées au sol et en altitude sur le trou d'ozone antarctique ont confirmé le rôle des SAO dans l'amincissement saisonnier sévère de la couche d'ozone (Hartmann et Watson, 1988 ; Solomon, 1989 cités par Reimann et al., 2018). Entre 1985 et 2001, une augmentation de la taille du trou dans la couche d'ozone antarctique a été constatée. Ce dernier est en effet passé d'une surface de 5 à 25 millions de km<sup>2</sup> (Mahieu et al., 2007).

Dans l'objectif de stabiliser la couche d'ozone et de permettre son rétablissement, le Protocole de Montréal a été ratifié par 46 pays en 1987 (Kohlhepp et al., 2012). Le principal accomplissement de ce texte réside dans l'établissement d'un calendrier progressif pour éliminer la production des SAO. Après sa ratification, le Protocole a été amendé et ajusté à plusieurs reprises, entraînant à chaque fois un renforcement des régulations existantes (Mahieu et al., 2007). Depuis sa création, les mesures atmosphériques à long terme sont devenues encore plus essentielles pour vérifier l'effet de la diminution progressive de la production de SAO. Au départ, les CFCs ont été remplacés par les HCFCs en raison de leur teneur plus faible en atomes de chlore et puis par les hydrofluorocarbures (HFCs) qui en sont complètement dépourvus. Désormais, en réponse à l'amendement de Kigali, les hydrofluoroléfines (HFO), des HFCs insaturés, ont été introduits sur le marché afin de contenir le fort potentiel de réchauffement climatique des HFCs. L'objectif étant, de garantir le succès continu du Protocole de Montréal, non seulement dans la reconstitution de la couche d'ozone, mais aussi dans la lutte contre le changement climatique (Reimann et al., 2018). Comme le mentionnent Mahieu et al. (2007), le Protocole de Montréal est l'un des rares accords internationaux qui a permis d'obtenir des résultats concrets en matière d'environnement. En effet, les émissions mondiales cumulées des principales SAO ont diminué de plus de 90 % entre 1988 et 2003, grâce aux restrictions imposées par le Protocole. L'annexe 2 permet de suivre l'évolution des principaux composés organiques chlorés entre 1960 et 2010. Nous pouvons par exemple, y observer la diminution rapide des émissions de CFCs suite à la publication de Molina et Rowland (1974) et en particulier suite à l'établissement du protocole de Montréal.

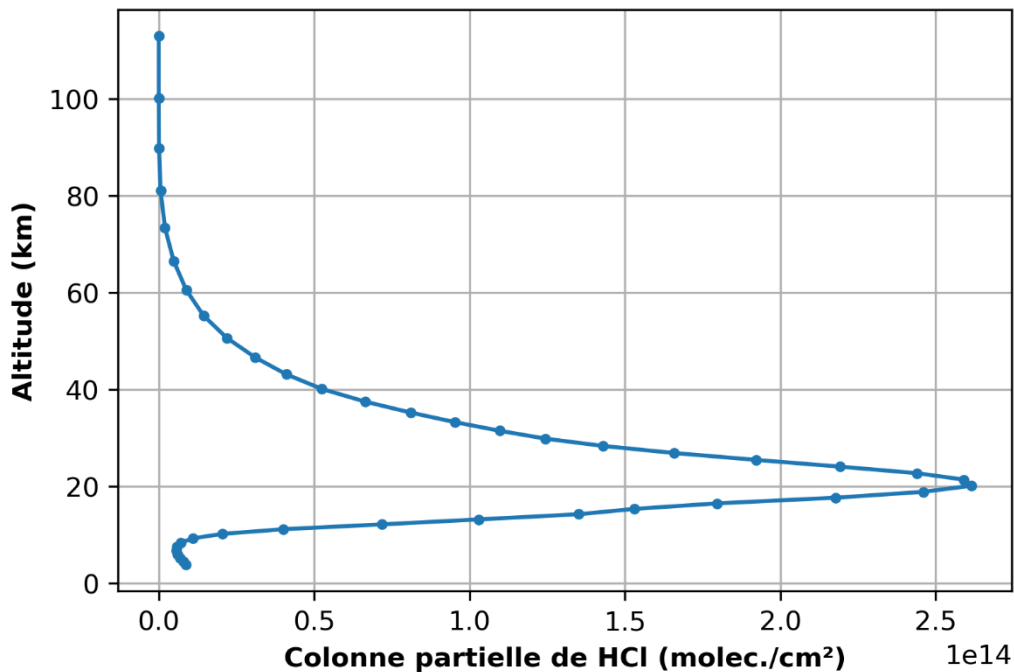
### 3.3. SURVEILLANCE DE LA CHARGE EN CHLORE

L'évolution de la concentration totale en chlore peut être suivie simultanément dans la troposphère et dans la stratosphère. Le  $CCl_y$  fait référence à la concentration totale de chlore dans la troposphère, qui peut être déterminée à partir de mesures in situ des principaux gaz chlorés émis à la surface de la terre. Selon les mesures effectuées, il est observé que la quantité totale de chlore dans la troposphère a connu une période de croissance soutenue jusqu'au début des années 1990, puis s'est stabilisée avant d'atteindre son pic en 1993, environ six ans après l'adoption du Protocole de Montréal. Cette évolution est visible sur la figure gauche de l'annexe 3. À partir de cette période, une légère mais constante diminution des niveaux de concentration en chlore dans la basse atmosphère a pu être observée (Mahieu et al., 2007). Dans l'article de Mahieu et al. (2014), nous pouvons lire que d'après l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM), cette diminution était d'environ 0,5 à 1% par an.

L'évolution de la quantité totale de chlore dans la stratosphère, notée  $Cl_y$ , est évaluée à l'aide de mesures spectrométriques des deux principaux composés chlorés présents dans cette partie de l'atmosphère, à savoir le HCl et le nitrate de chlore ( $ClONO_2$ ). L'évolution de la concentration de chlore dans la stratosphère présente des similitudes avec celle observée dans la troposphère. En effet, un pic de concentration est également atteint mais il est observé en 1996-1997, soit avec un léger décalage par rapport à la troposphère (cf. annexe 3). Ce retard s'explique par le temps nécessaire aux composés chlorés pour se diffuser de la troposphère vers la stratosphère (cf. point 2.3.1), en raison des processus de transport verticaux dans l'atmosphère. Ensuite, une diminution lente mais significative des concentrations de chlore est finalement observée dans la stratosphère, avec un taux d'environ 1 % par an. Ces observations sont basées sur une étude menée par Mahieu et al. (2007).

Comme nous pouvons l'imaginer, il est important de déterminer des tendances robustes permettant de caractériser précisément l'évolution du chlore stratosphérique afin de mesurer l'efficacité du Protocole de Montréal concernant les SAO. Le principal constituant du chlore inorganique dans la stratosphère est le HCl. En effet, il représente entre 75 à 80 % du chlore inorganique dans la plage de pression verticale de 68 à 10 hPa (Zander et al., 1992 ; Nassar et al., 2006 cités par Stolarski et al., 2018). C'est la raison pour laquelle, il s'agit de

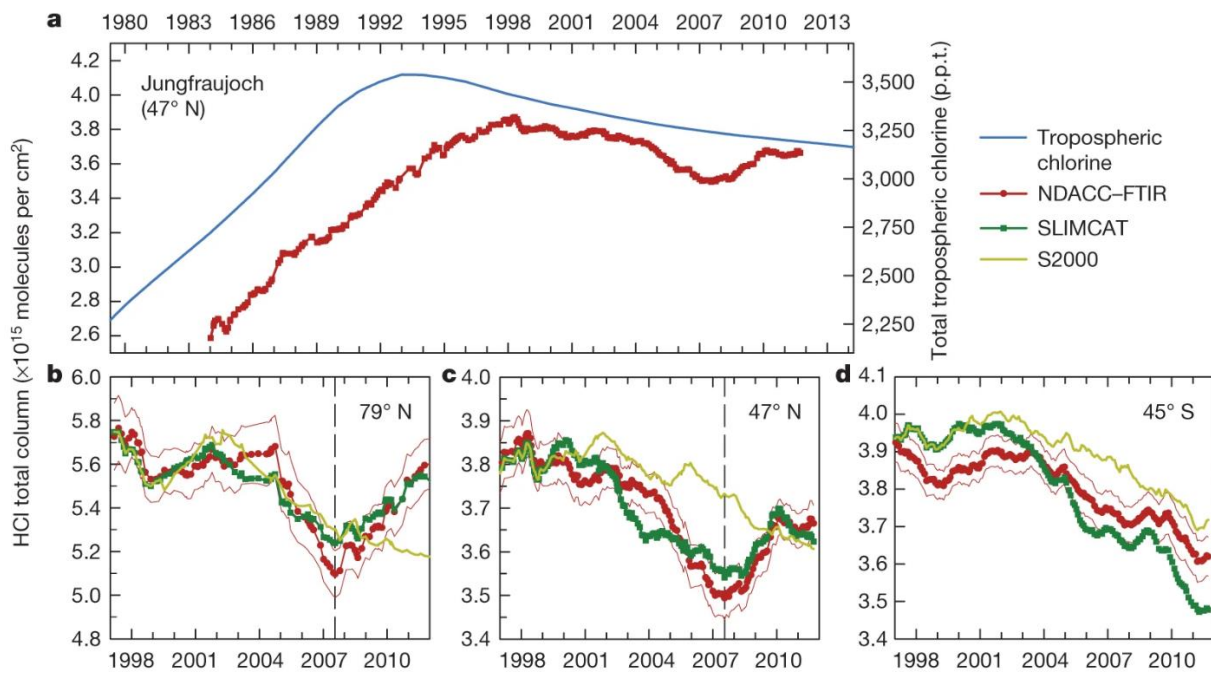
l'indicateur le plus pertinent pour évaluer la quantité totale de chlore stratosphérique inorganique (Stolarski et al., 2018 ; Mahieu et al., 2019).



**Figure 4 :** Distribution verticale des colonnes partielles moyennes de HCl dans l'atmosphère à la station du Jungfraujoch à partir des mesures FTIR de l'année 2020.

Comme nous pouvons le voir sur l'annexe 4, le maximum annuel de HCl se produit au printemps, vers avril/mai dans l'hémisphère nord et octobre/novembre dans l'hémisphère sud (Kohlhepp et al., 2012). En ce qui concerne la distribution verticale du HCl dans l'atmosphère, nous remarquons à l'aide de la figure 4, que les abondances les plus importantes sont observées dans la stratosphère et en particulier dans la partie basse de celle-ci. Nous observons notamment des valeurs maximales aux alentours de 20 km d'altitude.

Tel qu'illustré sur la figure 5, l'influence des émissions massives de CFCs, qui ont eu lieu jusqu'à la fin des années 1980, est clairement visible, avec une augmentation de l'abondance de HCl de près de 4%/an. Grâce aux efforts engendrés par le Protocole de Montréal pour réduire et éliminer la production et l'utilisation des CFCs, la colonne de HCl a atteint son maximum aux alentours de 1996 avant de montrer une décroissance proche de 1 %/an. (Mahieu et al., 2017).



**Figure 5** : a, Les séries chronologiques à long terme de la colonne totale d'HCl au Jungfraujoch (moyenne mobile sur une période d'intégration de 3 ans, avec un pas d'un mois; en rouge, échelle de gauche) et du taux de mélange volumique total de chlore troposphérique global (courbe bleue, échelle de droite, en parties par billion, p.p.t.). Les panneaux inférieurs présentent les séries chronologiques moyennes mobiles de la colonne totale (1997-2011) d'HCl à Ny-Ålesund (b), Jungfraujoch (c) et Lauder (d), dérivées des observations NDACC-FTIR, ainsi que les simulations standards (vert) et S2000 (vert clair) de SLIMCAT. Les lignes fines rouges correspondent à la plage de  $\pm 2$  erreurs standards de la moyenne. Les colonnes minimales sont observées en juillet 2007 aux sites de l'hémisphère Nord (lignes en pointillé ; Mahieu et al., 2014).

### 3.4. CHANGEMENT DE CIRCULATION ATMOSPHÉRIQUE

Selon Stolarski et al. (2018), il est attendu que la colonne totale d'HCl suive les variations de concentration des sources organiques de chlore mesurées à la surface (comme les CFCs), mais avec un délai de quelques années pour que les CFCs atteignent la stratosphère, avant de se transformer en composés de chlore inorganique. Néanmoins, comme nous pouvons le voir sur la figure 5, le HCl a montré une variabilité pluriannuelle significative au cours de l'avant dernière décennie.

En effet, les sites situés dans l'hémisphère Nord montrent un déclin plus rapide de la colonne totale de HCl à partir de 2004 suivi d'une augmentation après 2007 (cf. figure 5b, 5c). Cette augmentation dans l'hémisphère nord contraste avec la diminution continue des gaz sources près de la surface mentionnée précédemment. De plus, ce constat n'est pas

partagé pour l'hémisphère Sud, puisque comme nous pouvons le voir sur la figure 5d, la décroissance y reste continue (Mahieu et al., 2014).

Dans l'étude réalisée par Mahieu et al. (2014), une analyse statistique est utilisée pour quantifier les changements de colonne de HCl à différents sites. Tel qu'illustré sur l'annexe 5a, des diminutions significatives du HCl sont observées dans tous les sites de l'hémisphère Nord pour la période de 1997 à 2007. En ce qui concerne les changements de colonne de HCl dans l'hémisphère Sud, notons que ceux-ci ne sont pas considérés comme significatifs. Pour la période de 2007 à 2011, des augmentations de colonne sont observées pour tous les sites de l'hémisphère Nord, tandis que des taux négatifs ou indéfinis sont observés dans les sites de l'hémisphère Sud.

En utilisant des simulations modélisées, cette tendance anormale a pu être attribuée à un ralentissement de la circulation atmosphérique dans l'hémisphère nord, se produisant sur plusieurs années consécutives, qui transporte de l'air plus âgé (ce qui fait référence au concept d'AoA développé au point 2.3.2) vers la basse stratosphère et se caractérise par une conversion relative plus élevée des gaz sources en HCl. En d'autres termes, ce ralentissement prolonge l'exposition des CFCs au rayonnement UV, ce qui accentue la conversion des CFCs en HCl (Mahieu et al., 2014). Ce constat est déduit d'une simulation S2000 qui implémente la circulation de l'année 2000 année après année. Dans ce contexte, Mahieu et al. (2014) mettent en évidence la disparition de l'anomalie observée pour le HCl autour de 2007 (cf. figure 5b, 5c). Ce qui suggère, que les anomalies sont attribuables à des perturbations atmosphériques.

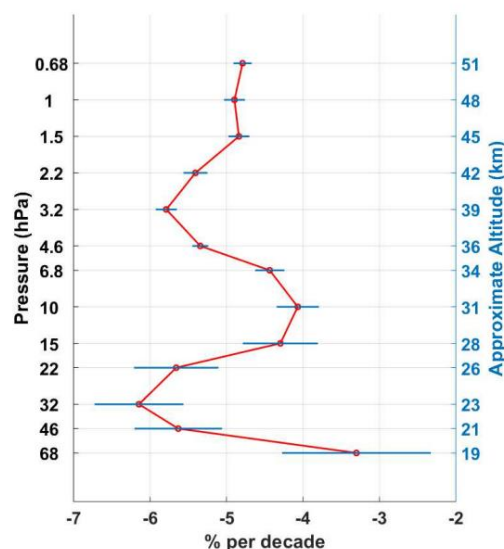
Comme il est possible de l'imaginer, ces perturbations rendent complexe l'établissement des tendances à long terme des concentrations de HCl dans la stratosphère, ce qui entrave la comparaison directe avec l'évolution troposphérique des gaz sources et complique le suivi de l'efficacité du Protocole de Montréal (Mahieu et al., 2019). Cette variabilité doit alors être correctement prise en compte lors de l'évaluation des tendances de HCl (Mahieu et al., 2014).

### 3.5. STABILITÉ DE LA STRATOSPHERE SUPÉRIEURE

Plusieurs études ont démontré que les perturbations, liées au ralentissement de la circulation atmosphérique, étaient principalement localisées dans la stratosphère inférieure. Ce qui laisse suggérer que les changements dans les concentrations de HCl sont plus cohérents et moins influencés par les variations régionales dans la haute stratosphère (Bernath & Fernando, 2018).

Parmi ces différentes études, nous pouvons citer celle de Bernath & Fernando (2018). Celle-ci est basée sur l'expérience ACE-FTS (Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer) qui mesure les spectres d'occultation solaire infrarouge de l'atmosphère terrestre. À partir de ces mesures, les profils altitudinaux des rapports de mélange volumique de HCl sont déterminés.

Dans cette étude, les auteurs ont eux aussi constaté que les variations dynamiques de l'atmosphère compliquaient l'interprétation des tendances du HCl stratosphérique. En effet, des variations régionales ont été observées dans la basse stratosphère, même si la tendance générale reste négative à l'échelle mondiale. Pour atténuer ces effets dynamiques, Bernath & Fernando ont utilisé une corrélation avec un traceur à longue durée de vie, le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O). L'inclusion du N<sub>2</sub>O dans l'analyse a permis de réduire l'impact des variations dynamiques et d'améliorer la détermination des tendances du HCl.



**Figure 6 :** Évolution linéaire du HCl en fonction de la pression (les altitudes approximatives sont indiquées à droite) pour la période de 2004 à 2017 pour la zone 60°S-60°N avec des barres d'erreur d'un écart type (Bernath & Fernando, 2018).

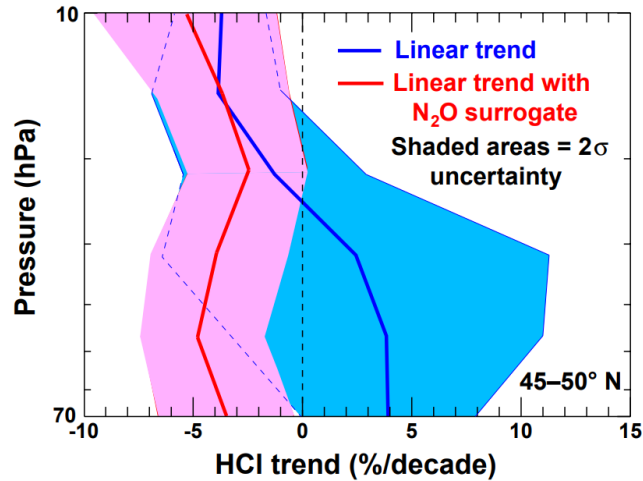
L'analyse des données montre que les variations régionales du HCl sont observées principalement dans la basse stratosphère, tandis que la haute stratosphère semble plus stable (cf. figure 6). Les valeurs de tendance moyenne dans la haute stratosphère sont de  $-4,8 \pm 0,2$  %/décennie pour la période 2004-2017, et la moyenne de tous les niveaux de pressions stratosphériques donne  $-5,0 \pm 0,8$  %/décennie (Bernath & Fernando, 2018).

Une seconde étude que nous pouvons citer est celle réalisée par Stolarski et al. (2018). Celle-ci est basée sur l'utilisation des données provenant du sondeur micro-onde au limbe (MLS, Microwave Limb Sounder), appartenant au satellite Aura de la NASA. Elle a permis d'examiner les variations de HCl et de les comparer aux variations de N<sub>2</sub>O en tant que mesure de la variabilité de la circulation atmosphérique.

Les résultats de Stolarski et al. (2018) mettent en évidence des différences significatives entre la stratosphère supérieure et inférieure en ce qui concerne les variations de HCl. Dans la stratosphère supérieure, où le gradient vertical du chlore inorganique est faible, les variations de HCl sont en accord avec les attentes liées aux réglementations sur les SAO, montrant une diminution de HCl conforme à la réduction des sources de chlore organique à la surface.

Cependant, dans la stratosphère inférieure, où le gradient vertical du chlore inorganique est plus élevé, les variations de HCl sont plus complexes. En utilisant les mesures de N<sub>2</sub>O comme paramètre de régression temporelle, ces auteurs parviennent à isoler les tendances de HCl des variations dynamiques dues à la circulation atmosphérique. Les résultats corrigés indiquent une diminution significative de HCl dans la stratosphère inférieure, confirmant ainsi les attentes liées aux réglementations sur les SAO.





**Figure 7 :** Tendance linéaire des concentrations d'HCl déterminée à partir des mesures de MLS entre 70 et 10 hPa (altitude d'environ 20 à 30 km) pour la bande de latitude de 45-50°N. La ligne bleue représente la tendance déterminée à partir des données brutes désaisonnalisées. La courbe rouge représente la tendance déterminée en incluant la série chronologique de N<sub>2</sub>O en tant que variable explicative. Les zones ombrées représentent les incertitudes à 2 $\sigma$  pour chacune des tendances (Stolarski et al., 2018).

Pour cette seconde étude, les résultats ont encore une fois, permis de mettre en évidence que les tendances de HCl étaient fortement influencées par des facteurs dynamiques tels que la circulation atmosphérique. Afin de s'affranchir de ces perturbations, les auteurs ont démontré que l'utilisation de mesures complémentaires, comme celles du N<sub>2</sub>O, permettaient de mieux comprendre ces variations et ainsi, d'obtenir des estimations plus précises des tendances de HCl (cf. figure 7). À nouveau, cette étude a démontré des différences entre la stratosphère supérieure et inférieure lors de l'analyse des variations de HCl. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 7, le substitut de N<sub>2</sub>O a eu peu d'effet aux niveaux supérieurs à 20 hPa (approximativement 25 km), où le chlore inorganique est moins sensible à la variabilité dynamique.

## 4. QUESTION DE RECHERCHE

---

Il est intéressant de spécifier que les deux études citée au point précédent, se fondent sur des données provenant d'instruments en orbite (ACE-FTS et Aura MLS). Or, les deux missions correspondantes approchent de leur échéance et aucune mission de remplacement n'est programmée à l'heure actuelle. En effet, le satellite SCISAT-1 sur lequel nous retrouvons l'instrument ACE-FTS, a initialement été conçu pour une mission de deux ans (ACE, n.d.), à partir de son lancement en 2003. Ensuite, en ce qui concerne le satellite Aura, nous pouvons lire sur le site de la NASA développé spécifiquement pour ce dernier, que la mission devrait se terminer aux alentours de 2025-2026 (Aura, 2023). Notons que le lancement a eu lieu en 2004 et la durée nominale de la mission était de six ans. Par conséquent, la surveillance du chlore stratosphérique sera bientôt entièrement sous la responsabilité du « Network for the Detection of Atmospheric Composition Change » (NDACC). Dans cette optique, il est essentiel de développer des approches de surveillance robustes et fiables à partir de bases de données alternatives à celles utilisées dans les articles de Bernath & Fernando (2018) et de Stolarski et al. (2018).

## 5. STATIONS ET DONNÉES

---

### 5.1. STATIONS AVEC INSTRUMENT FTIR

Le premier type de données utilisé pour la réalisation de ce travail a été obtenu à partir de mesures d'absorption solaire effectuées au sol à l'aide de spectromètres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR). Il s'agit d'instruments à haute résolution spectrale qui appartiennent au NDACC. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un réseau international dont l'objectif est d'établir des bases de données à long terme afin de détecter les changements et les tendances de la composition atmosphérique et de comprendre leurs impacts sur la mésosphère, la stratosphère et la troposphère (NDACC, n.d.). Puisque le soleil est la source de radiation utilisée, il faut que ce dernier soit au-dessus de l'horizon et que l'atmosphère soit dépourvue de nuages pour pouvoir enregistrer des mesures. Cette dépendance génère donc des lacunes significatives dans l'échantillon de données, notamment pendant l'hiver aux sites polaires (Kohlhepp et al., 2012).

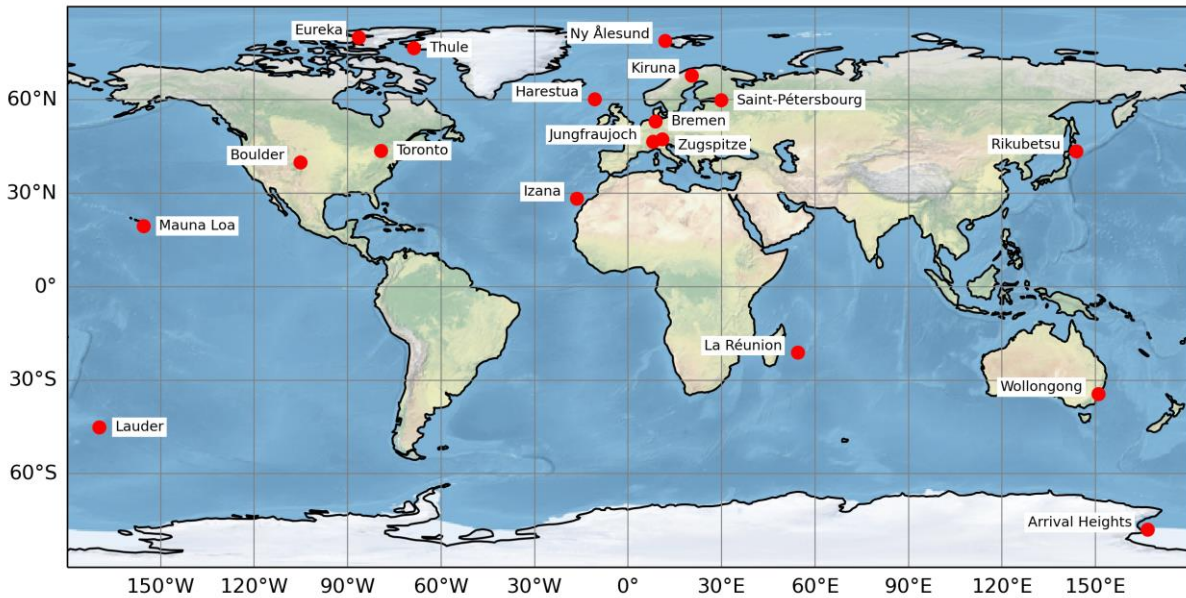
Les spectromètres couvrent une certaine plage spectrale d'environ 600 à 4300  $\text{cm}^{-1}$  d'après Kohlhepp et al. (2012), ce qui est également visible à l'annexe 6. Grâce à des filtres optiques appropriés, il est possible de mesurer des spectres dans des bandes limitées. Cela permet d'améliorer le rapport signal-bruit. La plage spectrale est captée par deux détecteurs refroidis à l'azote liquide, à savoir un détecteur « Indium-Antimonide » (InSb) pour la partie à courte longueur d'onde et un détecteur « Mercury-Cadmium-Telluride » (MCT) pour la partie à longue longueur d'onde (Kohlhepp et al., 2012 ; Buchholz et al., 2017).

Comme le mentionnent Kohlhepp et al. (2012), ces spectres à haute résolution comprennent de nombreuses raies d'absorption distinctes et superposées pour un certain nombre de constituants atmosphériques. À la station du Jungfraujoch par exemple, des centaines de milliers de raies sont enregistrées dans ces spectres (Mahieu et al, 2017). Ces auteurs mentionnent également que les raies d'absorption nous donnent des indications sur les molécules de l'atmosphère qui ont absorbé du rayonnement infrarouge (IR) solaire et ce, principalement entre la surface du sol et 50 km d'altitude.

L'aire située sous ces raies d'absorption permet de connaître l'abondance totale du gaz absorbant le long de la ligne de visée puisque celle-ci est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes. De plus, la forme des raies spectrales fournit des informations supplémentaires sur la répartition verticale de l'absorbeur dans l'atmosphère qui ne peut être récupérée qu'avec une résolution limitée. Notons que le profil de la raie subit un élargissement par la pression atmosphérique (Kohlhepp et al., 2012 ; Mahieu et al., 2017).

À l'annexe 6, vous trouverez un exemple illustrant certaines des micro-fenêtres spectrales sélectionnées utilisées pour déterminer l'abondance de certaines molécules à l'aide de la technique FTIR (Mahieu et al., 2017). Comme nous l'indiquent Kohlhepp et al. (2012), l'objectif est d'optimiser le contenu d'information concernant un gaz cible et de minimiser l'influence des espèces interférentes. Les mesures disponibles sur cette figure proviennent d'un spectromètre Bruker 120HR installé en 1990 à la station du Jungfraujoch. La sous figure A présente les domaines spectraux couverts par les différents filtres optiques et détecteurs MCT et InSb présents sur ce site. Les bandes passantes sont influencées par l'absorption de certains gaz, ce qui permet de définir des fenêtres d'analyse. Les sous figures B à F montrent une sélection de micro-fenêtres spectrales pour lesquelles l'échelle horizontale a été agrandie. Celles-ci nous donnent des indications sur l'absorption de certaines molécules cibles comme le CFC-12 par exemple. Les flèches permettent d'identifier les différentes signatures spectrales de ces molécules. Comme nous pouvons le voir, les absorptions spectrales affichent une variété de formes et d'intensités, qui sont notamment influencées par des facteurs tels que l'abondance totale dans l'atmosphère, la répartition verticale, la masse et la structure moléculaire de ces espèces (Mahieu et al., 2017).

Le groupe de travail sur l'infrarouge (IRWG, Infrared Working Group), qui fait partie du NDACC, gère une vingtaine d'instruments FTIR, répartis sur tous les continents et couvrant une plage de latitude de 80°S à 80°N (NDACC, n.d.). Les spectres d'absorption sont utilisés pour récupérer les concentrations de plusieurs composants gazeux de l'atmosphère dont le HCl (ACOM, n.d.). En effet, depuis sa création en 1990, l'un des intérêts majeurs du NDACC est la surveillance des SAO afin d'évaluer le succès du Protocole de Montréal et le domaine de l'IR est particulièrement approprié à la détection et à la surveillance des espèces halogénées (Mahieu et al., 2017).



**Figure 8 :** *Distribution géographique des stations de mesure.*

À partir de tous les sites pour lesquels des données FTIR étaient disponibles en format HDF (Hierarchical Data Format) pour le HCI, 18 sites ont été sélectionnés. Notons que les fichiers HDF sont conçus pour stocker, échanger, gérer et archiver des données complexes (Earthdata, n.d.). La distribution géographique de ces stations est présentée sur la figure 8. Nous pouvons remarquer une bonne couverture latitudinale et longitudinale malgré une densité plus importante de sites dans l'hémisphère Nord. Le tableau 2 répertorie les coordonnées et les périodes de mesures des différents sites exploités dans cette étude. Les 3 seuls sites écartés pour lesquels nous disposions de données sont Moshiri (Japon), Altzomoni (Mexique) et Paramaribo (Suriname). Moshiri a directement été rejeté car les mesures HCI, n'étaient disponibles que jusqu'en 2007. En ce qui concerne Altzomoni, les données n'étaient accessibles qu'à partir de 2012, ce qui ne laissait pas suffisamment de marge pour les analyses de tendance d'après nous. Enfin, pour Paramaribo, bien que nous disposions de mesures de 2004 à 2020, des problèmes ont été rencontrés lors des traitements de données, c'est pourquoi, nous avons décidé de l'écartier.

Site de mesure	Latitude	Longitude	Altitude a.s.l. (m)	Début des mesures HCl disponibles	Fin des mesures HCl disponibles
Eureka, Canada	80,05° N	86,42° O	610	2006	2020
Ny Ålesund, Norvège	78,92° N	11,93° E	15	1993	2020
Thule, Groenland	76,63° N	68,74° O	225	1999	2021
Kiruna, Suède	67,84° N	20,41° E	419	1996	2022
Harestua, Norvège	60,20° N	10,80° E	596	2008	2020
Saint-Pétersbourg, Russie	59,90° N	29,80° E	20	2009	2020
Bremen, Allemagne	53,10° N	8,80° E	27	2004	2020
Zugspitze, Allemagne	47,42° N	10,98° E	2964	1995	2019
Jungfrauoch, Suisse	46,55° N	7,98° E	3580	1986	2021
Toronto, Canada	43,66° N	79,40° O	174	2002	2020
Rikubetsu, Japon	43,46° N	143,77° E	380	1995	2022
Boulder, États-Unis	39,99° N	105,26° O	1634	2010	2021
Izaña, Espagne	28,30° N	16,48° O	2367	1999	2020
Mauna Loa, États-Unis	19,54° N	155,58° O	3397	1995	2021
La Réunion, France	21,10° S	54,40° E	2155	2004	2019
Wollongong, Australie	34,41° S	150,88° E	30	1996	2020
Lauder, Nouvelle-Zélande	45,04° S	169,68° O	370	1991	2021
Arrival Heights, Antarctique	77,83° S	166,67° E	184	1992	2021

**Tableau 2** : Coordonnées géographiques et périodes couvertes par les mesures HCl disponibles pour les 18 stations.

Le tableau 2 permet d'avoir une vue d'ensemble sur les coordonnées géographiques ainsi que sur les périodes couvertes par les mesures HCl qui ont été mises à notre disposition pour les 18 stations sélectionnées dans ce rapport. Puisque les mesures HCl sont celles qui m'ont été transmises, il est probable que les années de début et de fin ne concordent pas exactement avec celles mentionnées sur le site du NDACC. Notons également que la période couverte par les mesures n'a pas toujours été utilisée dans sa totalité pour toutes les stations. C'est par exemple le cas de la station du Jungfrauoch, où il a été décidé de ne pas utiliser les données provenant du premier instrument FTIR, à savoir le « Home-built FTS ». Cet instrument est un peu moins performant que le Bruker 120HR actuellement en fonction à la station, mais la raison qui a réellement motivé ce choix est que la série temporelle couverte par le deuxième instrument est jugée suffisamment étendue pour la réalisation de cette étude. C'est la raison pour laquelle, la période de mesure utilisée pour réaliser les séries temporelles commence en 1997 et non pas en 1986 pour ce site. En ce qui concerne les stations de Lauder et Arrival Heights, les séries temporelles disponibles dans ce rapport débutent respectivement en 2001 et 1997, et non pas en 1991 et 1992, comme nous aurions

pu nous y attendre après la lecture du tableau 2. La raison en est que les données disponibles avant ces dates étaient fournies sous forme de colonnes totales, sans information sur la distribution verticale de HCl. Les mesures provenant des instruments couvrant ces périodes n'ont donc pas non plus été prises en compte. De plus, notons que nous nous intéressons prioritairement à la période à partir de laquelle le  $Cl_y$  commence à décroître, soit approximativement à partir de 1996-1997 (cf. point 3.3).

Malgré l'exclusion de données issues de certains instruments pour certains sites, des combinaisons de mesures provenant de différents instruments ont parfois été utilisées pour une seule et même station. Comme nous pouvons le voir sur le tableau 3, c'est le cas pour une majorité de sites (par exemple, Thule, Lauder ou encore Arrival heights). En effet, pour tous ces sites, nous utilisons à chaque fois 2 ou 3 instruments différents. Selon Kohlhepp et al. (2012), lorsqu'un nouvel instrument est déployé sur un site, une inter-comparaison avec l'ancien instrument est réalisée dans la mesure du possible. Ainsi, les séries chronologiques présentées peuvent être considérées comme cohérentes. Si un inter-calibrage n'est pas réalisable, il faut postuler qu'il n'y a pas de biais même s'il s'agit alors d'une incertitude. Pour les sites de Kiruna, Harestua, Rikubetsu et Boulder, notons que des instruments ont été améliorés sans nécessairement les remplacer, comme en ajoutant un système électronique plus performant par exemple (NDACC, n.d.).

Il est important de mentionner que certaines stations ont connu des pannes instrumentales. C'est le cas de Mauna Loa où l'instrument Bruker 120HR, installé en 1995, est devenu défaillant au début des années 2000. En 2010, l'instrument a été renvoyé au fabricant pour des améliorations et a repris ses opérations en août 2011 avec un modèle 125HR. À Rikubetsu, un spectromètre Bruker IFS 120M a été installé en 1995, mais il est tombé en panne en 2010. Ce dernier n'a été remplacé qu'en 2014 par un Bruker 120/125HR (NDACC, n.d.). Cela a inévitablement engendré des difficultés lors de l'enregistrement des mesures pour ces deux stations. Dès lors, il est probable que ces enregistrements présentent des lacunes importantes durant certaines périodes.

Un dernier cas particulier est celui de la station de La Réunion puisqu'il s'agit en réalité d'une station occupant deux sites différents et pour laquelle les mesures disponibles proviennent de 3 instruments. En effet, nous disposons de données collectées à Saint Denis, capitale de La Réunion ainsi que des données dispensées depuis la montagne de Maïdo. Les

coordonnées géographiques de la station située à Saint Denis sont 20.9° S, 55.5° E pour une altitude 85 m au-dessus du niveau de la mer contre 21.1° S, 55.4° E et 2155 m pour le site de Maïdo. Bien qu'il ne s'agisse pas rigoureusement de la même latitude et de la même longitude, ces différences minimales ont un impact négligeable sur la colonne totale de HCl présent dans la stratosphère. En ce qui concerne l'élévation, puisque nous nous intéressons aux concentrations stratosphériques de HCl, nous considérons que ces variations sont également négligeables.



Site de mesure	Instrument	Résolution spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Algorithme de récupération
Eureka, Canada	Bruker 125HR	0.0035	SFIT4
Ny Ålesund, Norvège	Bruker 120M	0.004	SFIT4
	Bruker 120HR	0.0028	
Thule, Groenland	Bruker 120M	0.0035	SFIT4
	Bruker 120 HR		
Kiruna, Suède	Bruker 120HR/125HR	0.002 - 0.005	PROFFIT
Harestua, Norvège	Bruker 120M/125M	0.0035	SFIT4
Saint-Pétersbourg, Russie	Bruker IFS 125HR	0.002 - 0.005	SFIT4
Bremen, Allemagne	Bruker 125HR	0.0028	SFIT4
Zugspitze, Allemagne	Bruker 120HR	0.0028	
	Bruker 125HR		PROFFIT
Jungfraujoch, Suisse	Home built FTS	0.0028	SFIT4
	Bruker 120HR	0.0019 - 0.0061	
Toronto, Canada	Bomem DA8	0.004	SFIT4
Rikubetsu, Japon	Bruker 120M	0.004	SFIT4
	Bruker 120HR/125HR	0.0035	
Boulder, États-Unis	Bruker 120M/125HR		
Izana, Espagne	Bruker 120M	0.0035 - 0.005	PROFFIT
	Bruker 125HR	0.0035 - 0.005	
Mauna Loa, États-Unis	Bruker 120HR	0.0035	SFIT4
	Bruker 125HR		
La Réunion, France	Bruker 120M		SFIT4
	Bruker 125HR		
Wollongong, Australie	Bomem DA8	0.004	SFIT4
	Bruker 125HR	0.004	
Lauder, Nouvelle-Zélande	Bruker 120M	0.0035	SFIT4
	Bruker 120HR	0.0035	
	Bruker 125HR	0.0035	
Arrival Heights, Antarctique	Bomem DA2	0.02	SFIT4
	Bruker 120M	0.0035	
	Bruker 125HR	0.0035	

**Tableau 3** : Aperçu des instruments et des spécifications de mesure pour les 18 stations. L'ensemble des informations disponibles dans ce tableau est compilé à partir du site du NDACC (NDACC, n.d.) et de l'article de Kohlhepp et al. (2012).

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 3, les différents modèles de spectromètres utilisés sont nombreux. Dans plusieurs stations, les appareils ont été remplacés par de nouveaux instruments plus performants. Les instruments sont parfois mis à jour au cours de leur durée de vie (Buchholz et al., 2017). Différents types d'instruments ont donc été utilisés pour la réalisation de cette étude. D'après Kohlhepp et al. (2012), les différences instrumentales entre les spectromètres Bruker sont minimes. Le Bruker 125HR est la version

la plus récente, comportant une électronique améliorée, ce qui permet de réduire le bruit dans les spectres. Les instruments 120M et 125M sont des versions mobiles, celles-ci sont alors plus compactes que les spectromètres 120HR et 125HR. En général, régler les spectromètres mobiles serait plus délicat à faire que pour leurs homologues fixes, ce qui peut compliquer l'obtention d'un alignement optique optimum et stable dans le temps. Cependant, toujours selon Kohlhepp et al. (2012), cela aurait principalement un impact sur la restitution des profils, et donc potentiellement sur la distribution des colonnes partielles (notamment entre la stratosphère inférieure et supérieure), plutôt que sur les abondances des colonnes que nous utilisons dans cette étude. Par conséquent, nous ne nous attendons pas non plus à observer des divergences significatives entre les différents instruments Bruker. En ce qui concerne les instruments Bomem, seules les données provenant d'instruments Bomem DA8 ont été utilisées à Toronto et à Wollongong ainsi que celles provenant d'un appareil Bomem DA2 situé à Arrival Heights. Selon l'étude approfondie de Batchelor et al. (2010) sur les différences inter-instrumentales entre le spectromètre Bruker 125HR et l'instrument Bomem DA8 concernant les mesures des colonnes totales de gaz traces dont le HCl, les différences entre ces deux instruments ont été évaluées à moins de 3,5 %. Cette inter-comparaison a été permise grâce à des campagnes de validation ACE de 2007 et 2008 dans l'Arctique canadien à Eureka (Nunavut), ce qui a fourni une excellente opportunité pour comparer les mesures de plusieurs spectromètres FTIR. Néanmoins, en ce qui concerne l'instrument Bomem DA2 de Arrival Heights, nous n'avons pas trouvé de telles informations. Étant donné que la résolution spectrale de cet appareil est de  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ , une moins bonne qualité des données est attendue entre 1992 et 1995 (période d'utilisation de cet instrument).

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 3, la résolution spectrale des instruments FTIR actuellement utilisés varie généralement entre  $0.002$  et  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . Il est évident qu'au fil du temps, la résolution s'est globalement un peu améliorée (voir résolution de l'appareil Bomem DA2 par exemple). Notons que pour certaines stations, des intervalles de résolution sont donnés, c'est notamment le cas lorsque nous mentionnons la résolution maximale (qui peut être de  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ ) et celle qui est habituellement utilisée (comme pour Kiruna par exemple). En effet, la résolution peut être choisie en fonction de la hauteur du soleil mais

globalement, il est intéressant de souligner qu'enregistrer un spectre à haute résolution prend significativement plus de temps.

Des algorithmes mettant en œuvre la méthode d'estimation optimale (Rodgers, 2000 cité par Mahieu et al., 2021) sont utilisés pour extraire des informations géophysiques à partir de spectres FTIR au sol. Selon Barret et al. (2003), les algorithmes de récupération des profils améliorent la qualité des mesures de colonnes totales tout en fournissant des informations sur les distributions verticales. Comme le mentionnent Kohlhepp et al. (2012), seuls quelques codes de restitution différents sont utilisés au sein de l'IRWG. Actuellement, comme nous pouvons le voir dans le tableau 3, l'algorithme de récupération généralement utilisé pour la plupart des sites est SFIT4 mais nous retrouvons également PROFFIT (PROFile FIT). SFIT4 est une mise à jour de SFIT2 qui a été développé conjointement au NASA Langley Research Center à Hampton, aux États-Unis, au National Center for Atmospheric Research (NCAR) à Boulder, toujours aux États-Unis, et au National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA) à Lauder, en Nouvelle-Zélande (Rinsland et al., 1998 cité par Kohlhepp et al., 2012 et Mahieu et al., 2021). L'algorithme PROFFIT a été développé à l'Institute for Meteorology and Climate Research du Karlsruhe Institute of Technology (KIT), et il a été démontré que ses résultats sont équivalents à ceux obtenus avec SFIT2 (Hase et al., 2004; Duchatelet et al., 2010 cités par Kohlhepp et al., 2012).

En fonction de la station, un certain nombre de couches sont définies, entre 41 et 48, avec des épaisseurs qui augmentent progressivement de l'altitude de la station à environ 120 km. Ces épaisseurs varient de quelques centaines de mètres pour les basses couches jusqu'à plus d'une dizaine de km pour les couches les plus élevées (Mahieu et al., 2021). Selon Mahieu et al. (2021), il est important de souligner que les profils de stratification convergent au-delà de 5 km d'altitude, créant ainsi une grille verticale commune pour tous les sites du NDACC. De plus, la pression atmosphérique, la température et la composition chimique sont considérées comme homogènes dans ces couches.

L'analyse de ces données nécessite d'obtenir les profils de température et de pression qui sont fournis par les centres nationaux de prévision environnementale (NCEP, National Centers for Environmental Prediction, en anglais ; voir <https://www.weather.gov/ncep/> ; Mahieu et al., 2021) ou à partir de données radiosondes (Kohlhepp et al., 2012).

## 5.2. MODÈLES

En plus des mesures FTIR, les données provenant de quatre autres bases de données ont été utilisées dans cette étude. Afin de comprendre le fonctionnement de ces différents ensembles de données, il est d'abord important de définir ce qu'est une réanalyse.

Une réanalyse est une méthode utilisée pour créer des ensembles de données climatiques cohérents et homogènes en combinant des observations météorologiques provenant de diverses sources (telles que des ballons-sondes, des avions, des satellites et des stations météorologiques au sol), avec des modèles numériques de prévision du temps (Prignon, 2021). D'après le Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme (ECMWF, European Centre for Medium-Range Weather Forecasts), les réanalyses permettent de fournir des estimations de différents paramètres atmosphériques tels que la température de l'air, la pression et le vent à différentes altitudes, ainsi que des paramètres de surface tels que les précipitations, l'humidité du sol, la hauteur des vagues océaniques et la température de surface de la mer. Ces estimations sont calculées pour toutes les localités de la planète et couvrent des périodes relativement longues, typiquement plusieurs décennies (ECMWF, n.d.). Les réanalyses sont largement utilisées dans la recherche pour comprendre divers processus atmosphériques ainsi que la variabilité climatique. Elles jouent également un rôle essentiel dans la validation des modèles climatiques. De plus, elles sont utilisées pour identifier et étudier les changements climatiques au fil du temps (Minganti, 2022).

Ainsi, en raison du nombre d'informations que les réanalyses apportent sur la composition de l'atmosphère (C3S, n.d.), celles-ci fournissent des données idéales pour suivre l'évolution des concentrations de HCl. Notons que les champs météorologiques issus des réanalyses sont fréquemment utilisés pour piloter les modèles de transport chimique (CTMs, Chemical Transport Models, en anglais). Cette approche permet de simuler des distributions réalistes de traceurs chimiques (Monge-Sanz et al., 2012 ; Long et al., 2017 cités par Minganti et al., 2020). Comparées aux données d'observations assimilées, elles présentent l'avantage significatif d'être réparties de manière régulière dans le temps et l'espace (Minganti, 2022).

Il est important de spécifier que deux types de réanalyses ont été utilisées pour la production des quatre bases de données exploitées dans ce rapport. En effet, les réanalyses

se divisent en deux catégories : les réanalyses dynamiques, qui n'incorporent que des données d'observations liées à la dynamique atmosphérique, et les réanalyses chimiques, qui, quant à elles, intègrent également des données d'observations relatives à la composition chimique de l'atmosphère (Miganti, 2022). Parmi les trois réanalyses utilisées, nous retrouvons deux dynamiques (ERA-Interim et ERA5) et une chimique (BRAM3).

Les deux premiers ensembles de données proviennent de deux expériences de BASCOE CTM ou ses simulations sont pilotées par des réanalyses dynamiques. BASCOE est l'acronyme de « Belgian Assimilation System for Chemical Observations » et BASCOE CTM est un modèle de chimie et de transport atmosphérique, qui est développé par l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique (IASB). Pour ces deux ensembles de données, BASCOE est donc utilisé comme modèle de chimie et de transport. Le modèle est entraîné par les champs météorologiques de ERA-Interim pour la première base de données, et par ceux de ERA5 pour la seconde. Ainsi, pour la suite du rapport, nous avons respectivement nommé ces deux bases de données par le nom de leur réanalyse, soit « ERA-I » et « ERA5 ».

Ensuite, le troisième ensemble de données provient de BRAM3, qui, comme nous l'avons précisé précédemment, est une réanalyse chimique. Cela signifie que pour les champs météorologiques, BRAM3 est entraîné par une réanalyse dynamique, en l'occurrence ERA5. Pour la chimie, en revanche, BRAM3 utilise l'assimilation de données satellites provenant d'Aura MLS et en faisant appel à BASCOE uniquement comme opérateur d'assimilation (BASCOE DAS, BASCOE Data Assimilation System). Comme pour la première base de données, ce troisième ensemble a simplement été désigné par le nom de la réanalyse chimique utilisée, c'est-à-dire « BRAM3 ».

La quatrième base de données, que nous avons nommée « IFS-BASCOE » est un peu plus complexe. En effet, celle-ci provient d'un modèle de composition atmosphérique avancé qui combine efficacement des schémas chimiques pour la troposphère et la stratosphère. Il s'agit du modèle « C-IFS-CB05-BASCOE », qui utilise le schéma de chimie troposphérique CB05 et le schéma de chimie stratosphérique BASCOE pour simuler les réactions chimiques dans l'atmosphère. En ce qui concerne les champs météorologiques, ce quatrième ensemble de données est toujours entraîné par ERA5. Conceptuellement parlant, il est similaire aux deux premières bases de données (ERA-Interim et ERA5) mais il y a de grosses différences

par rapport à la résolution, le transport ou encore la chimie troposphérique (D. Minganti, communication personnelle, Août 03, 2023).

Notons que pour l'ensembles des bases de données, nous avons exploité les données disponibles toutes les 6 heures, peu importe leur résolution temporelle respective. Des informations plus détaillées concernant BASCOE et les différentes bases de données utilisées sont disponibles ci-dessous.

### 5.2.1. BASCOE

Le Système d'Assimilation des Observations Chimiques de Belgique (BASCOE) est un système développé par l'IASB qui offre la flexibilité d'être utilisé soit comme un modèle de transport chimique, soit comme un système d'assimilation de données (Minganti, 2022).

Les CTMs ont la capacité de simuler les effets de la chimie et du transport sur les constituants chimiques de l'atmosphère. Contrairement aux modèles climatiques globaux (GCMs, General Circulation Models, en anglais), les CTMs ne résolvent pas directement les équations primitives de la dynamique de l'atmosphère et ne prennent donc pas en compte la circulation atmosphérique. Pour ce faire, les CTMs peuvent être couplés aux GCMs dans une configuration en ligne, permettant ainsi de résoudre conjointement la chimie et le transport de l'atmosphère, tandis que le GCM s'occupe de la dynamique. Cette configuration est connue sous le nom de modèle de chimie-climat (CCM, Chemistry-Climate Model, en anglais ; Prignon, 2021).

De plus, les CTMs peuvent également fonctionner en mode hors ligne, où les champs météorologiques nécessaires pour piloter le CTM proviennent de réanalyses météorologiques (Prignon, 2021). Comme nous l'avons vu précédemment, c'est le cas de nos deux premières bases de données, puisque le modèle a été entraîné par les champs météorologiques provenant de ERA-Interim et ERA5. Le fait de piloter un CTM avec des réanalyses permet une comparaison directe entre les distributions observées et simulées des traceurs chimiques (Prignon, 2021). Ce qui facilite l'évaluation de la performance des modèles et la vérification de leur capacité à reproduire les observations réelles.

BASCOE CTM est spécifiquement conçu pour simuler la chimie stratosphérique, mais il ne peut donc pas représenter la dynamique atmosphérique. Par conséquent, il requiert des données externes concernant la pression de surface et les vents horizontaux, et calcule en

interne la composante verticale de la vitesse du vent en suivant le principe de conservation de la masse (Minganti, 2022). Il utilise un schéma d'advection semi-lagrangien de forme de flux (FFSL, Flux-Form Semi-Lagrangian, en anglais) pour simuler le déplacement des espèces chimiques dans l'atmosphère. C'est l'algorithme FFSL qui dérive les vents verticaux à partir de la conservation de la masse. Ce schéma est exécuté sur une grille horizontale commune de résolution relativement basse ( $2^\circ \times 2.5^\circ$ ) pour toutes les réanalyses, tandis que la grille verticale dépend de la réanalyse d'entrée (Minganti et al., 2020 ; Prignon et al., 2021 ; Minganti et al., 2022). L'intervalle de temps initial du modèle est de 30 minutes mais il peut être divisé afin d'améliorer la stabilité lorsque c'est nécessaire (Minganti, 2022). Le schéma chimique traite de manière explicite la chimie stratosphérique et englobe un ensemble de 65 espèces chimiques et 243 réactions (Prignon et al., 2019).

### 5.2.2. ERA-Interim

ERA-Interim (également notée ERA-I) est une réanalyse atmosphérique globale produite l'ECMWF (Dee et al., 2011), qui couvre la période de 1979 à 2019. Depuis sa création, en 2006, elle a été appliquée avec succès à des milliers d'applications de recherche (Hoffmann et al., 2019).

La réanalyse ERA-I utilise le schéma d'assimilation de données incrémental 4D-VAR et est produite en utilisant le Cycle 31r2 du système de prévision intégré (IFS, Integrated Forecasting System) 2006, qui associe le modèle atmosphérique aux modèles de surface terrestre et océanique (Hoffmann et al., 2019 ; Minganti, 2022). Les données sont disponibles avec une résolution horizontale d'environ 79 km, sur 60 niveaux verticaux, depuis la surface jusqu'à 0.1 hPa. De plus, ERA-I fournit des analyses toutes les 6 heures pour les heures de référence 00:00, 06:00, 12:00 et 18:00 UTC (Hoffmann et al., 2019).

### 5.2.3. ERA5

ERA5 est une autre réanalyse dynamique produite par l'ECMWF. Il s'agit d'une version plus récente et améliorée de la réanalyse ERA-I, qui utilise des modèles plus sophistiqués et des observations plus récentes afin de produire une estimation plus précise de l'état de l'atmosphère (Prignon et al., 2021). Selon Hoffmann et al. (2019), les principales améliorations d'ERA5 sont la résolution spatiale et temporelle beaucoup plus élevées (voir annexe 7). En effet, les données ERA5 couvrent la période de 1979 à aujourd'hui, avec une

résolution spatiale de 31 km sur 137 niveaux verticaux (depuis la surface jusqu'à une hauteur de 80 km) et avec une résolution temporelle horaire (Prignon, 2021). Grâce à l'annexe 8, nous pouvons observer une comparaison graphique qui met en évidence les améliorations apportées à la couverture verticale et à l'échantillonnage de ERA5 par rapport à ERA-I. De plus, notons que la représentation des processus troposphériques et la précision des données y sont également améliorées (Hoffmann et al., 2019).

ERA5 propose également un ensemble de données permettant d'évaluer les incertitudes associées aux données de réanalyse. Cela signifie qu'ERA5 fournit plusieurs versions différentes des données de réanalyse, chacune basée sur une assimilation légèrement différente des informations, dans le but de quantifier ces incertitudes. Ces ensembles de données multiples permettent d'évaluer la fiabilité des résultats de la réanalyse et d'estimer les incertitudes associées. À l'inverse, ERA-I ne fournit pas ce type d'information, ce qui peut rendre plus difficile l'évaluation des incertitudes dans les données de réanalyse (Hoffmann et al., 2019).

#### 5.2.4. BRAM3

BRAM3 est la troisième version d'une réanalyse atmosphérique produite par l'IASB pour les observations chimiques d'Aura MLS. La réanalyse chimique de BASCOE assimile les observations de MLS en utilisant le système d'assimilation de données BASCOE pour effectuer l'analyse (Minganti, 2022). Ainsi, le nom « BRAM3 » vient de BASCOE Reanalysis of Aura MLS version 3. Cette réanalyse n'étant pas encore publique, il n'y a pas encore d'articles scientifiques qui y sont associés. C'est pourquoi, la plupart des informations ci-dessous proviennent des articles concernant la version antérieure, à savoir BRAM2.

Comme nous l'avons vu, BRAM2 et BRAM3 utilisent le modèle de transport chimique de BASCOE pour produire des réanalyses de la composition chimique de l'atmosphère à haute résolution spatiale et temporelle (Errera et al., 2019). Avant d'aller plus loin dans la description générale et commune de ces deux versions, notons les différences principales que nous avons pu relever entre celles-ci. Minganti et al. (2020) précisent que les données de champs dynamiques de ERA-I sont utilisées pour alimenter le modèle de BRAM2. Or, il s'agit de celles provenant de ERA5 pour BRAM3 (Minganti, 2022). De plus, selon Errera et al. (2019), BRAM2 a une résolution horizontale de 3,75° de longitude par 2,5° de latitude. Cela



signifie que sa résolution est inférieure à celle de la configuration du CTM (Minganti, 2022). La grille verticale est composée de 37 niveaux de pression hybrides, s'étendant de la surface jusqu'à 0.1 hPa, qui sont un sous-ensemble des 60 niveaux d'ERA-I (Errera et al., 2019). La résolution verticale dépend de l'altitude puisque celle-ci est d'environ 1 km à 100 hPa, 1,5 km dans la stratosphère moyenne et augmente à 5 km au-dessus de 1 hPa (Errera et al., 2019 ; Minganti, 2022). BRAM3 dispose quant à elle de résolutions horizontales et verticales plus fines que BRAM2 (Minganti, 2022). Néanmoins, en raison du manque d'informations détaillées concernant cette dernière version, nous n'avons pas été en mesure de fournir davantage de précisions à ce sujet.

En ce qui concerne la résolution temporelle, l'intervalle de temps initial du modèle est de 30 minutes (Errera et al., 2019). Néanmoins, comme pour tous les autres ensembles de données, nous avons exploité les données disponibles toutes les 6 heures.

Aura MLS est un instrument de mesure embarqué sur la sonde spatiale Aura de la NASA. Il s'agit d'un spectromètre à micro-ondes qui mesure l'émission thermique de l'atmosphère dans une certaine gamme de bandes spectrales. Cet instrument permet de recueillir des profils verticaux de la composition chimique de l'atmosphère terrestre, de la troposphère supérieure à la mésosphère. Il effectue des mesures de jour et de nuit entre 82°S et 82°N le long de 15 orbites par jour et est capable de mesurer une quinzaine d'espèces chimiques différentes (Errera et al., 2019 ; Wargan et al., 2022). Au moment de la rédaction de cette étude, la mission MLS couvre plus de 18 ans de mesures presque ininterrompues depuis août 2004. Les observations MLS ont fourni et continuent de fournir des informations inestimables sur la composition stratosphérique, ses changements et sa variabilité (Wargan et al., 2022).

Errera et al. (2019) précisent que pour la réanalyse BRAM2 de BASCOE (mais il en est de même pour BRAM3), seules certaines espèces ont été assimilées dont le HCl sur lequel porte notre intérêt pour la réalisation de cette étude.

### 5.2.5. IFS-BASCOE

Les données « IFS-BASCOE » sont le résultat d'une expérience menée par M. Chabrillat. En effet, les données de départ proviennent de « C-IFS-CB05-BASCOE ». Comme le mentionnent Huijnen et al. (2016), il s'agit d'un modèle de chimie atmosphérique qui combine efficacement des schémas chimiques pour la troposphère et la stratosphère. Ce dernier vise à fournir des prévisions opérationnelles quotidiennes de la composition de l'atmosphère, en se concentrant sur la chimie troposphérique et stratosphérique.

La chimie stratosphérique provient du système BASCOE, présenté précédemment. Ce dernier est combiné avec le module de chimie CB05 modifié pour la troposphère. Ce module est actuellement utilisé opérationnellement dans le Service de Surveillance de l'Atmosphère de Copernicus (CAMS, Copernicus Atmosphere Monitoring Service). L'idée dans cette approche est de faire en sorte que le module de chimie troposphérique ou stratosphérique soit appliqué en fonction de l'altitude de chaque case de la grille par rapport à la tropopause. En d'autres termes, cela signifie que le premier module est utilisé pour les cases situées en dessous de la tropopause et le deuxième pour les cases situées au-dessus.

Au départ, un schéma de chimie troposphérique a été intégré dans le système IFS de l'ECMWF. Ce qui a donné le C-IFS (Composition-IFS) qui était basé sur le schéma de chimie Carbon Bond (CB05). Malgré le fait que ce dernier offrait une bonne capacité de modélisation de la composition de la troposphère, des lacunes importantes étaient présentes pour la stratosphère. Il a donc fallu étendre le C-IFS avec un module de chimie stratosphérique. Pour ce faire, c'est le système BASCOE qui a été sélectionné. Ce dernier a en effet été développé pour assimiler des observations satellites de la composition stratosphérique. Le système d'assimilation utilisé est l'algorithme 4D-VAR.

Le schéma troposphérique CB05 a été combiné avec le schéma chimique stratosphérique du CTM de BASCOE afin de former un mécanisme chimique unique qui englobe la chimie troposphérique et stratosphérique pour tout l'atmosphère (C-IFS-Atmos). Néanmoins, cette approche était très coûteuse en temps de calcul dû à ce mécanisme chimique étendu. Par conséquent, une approche pour une fusion optimisée a permis de traiter de manière séparée les réactions chimiques propres à la troposphère et à la stratosphère, ce qui a

considérablement réduit les coûts de calcul du solveur chimique par rapport à une approche où toutes les réactions étaient activées dans toute l'atmosphère.

Finalement, la fusion des mécanismes de chimie troposphérique et stratosphérique dans C-IFS-CB05-BASCOE permet une transition fluide entre les régimes chimiques en fonction de l'altitude par rapport au niveau de la tropopause. La tropopause est définie en fonction de la composition chimique de l'atmosphère, ce qui permet de suivre dynamiquement les cellules troposphériques et stratosphériques, et d'adopter le schéma chimique approprié en conséquence.

Le modèle C-IFS-CB05-BASCOE a été évalué en utilisant des observations satellitaires pour évaluer la performance de la chimie de l'ozone et d'autres gaz trace dans la stratosphère. Les résultats montrent une bonne correspondance avec les observations pour l'ozone stratosphérique, avec des améliorations significatives par rapport aux versions précédentes du modèle qui utilisaient un schéma linéaire pour l'ozone stratosphérique.

L'intégralité des informations données dans ce sous-chapitre provient de l'article de Huijnen et al. (2016), qui décrit toutes les étapes qui ont permis d'aboutir au modèle C-IFS-CB05-BASCOE. Pour obtenir plus d'information sur cette partie, il est donc vivement conseillé de se référer à cet article.

## 6. MÉTHODOLOGIE

---

Dans cette partie du travail, il est évident que la plupart des manipulations de données, créations de graphiques, que cela soit pour la visualisation des séries temporelles, ou pour des analyses de tendance, etc. ont été réalisées à l'aide de codes python préalablement développés ou adaptés.

### 6.1. COLLECTE DES DONNÉES

Dans un premier temps, il a fallu collecter les données FTIR disponibles pour chaque site. En ce qui concerne les données modèles, il a d'abord fallu déterminer les bases de données pertinentes pour cette analyse. Il s'agit d'ensembles de données globalement complets et cohérents, utilisant les lois de la physique. Naturellement, ces ensembles de données sont extrêmement volumineux et nous ne nous intéressons pas à la terre dans son ensemble mais à certaines zones spécifiques déterminées par la position des stations pour lesquelles les données FTIR sont disponibles. Afin de réduire drastiquement le volume des données, il a alors fallu interpoler les enregistrements en fonction de la latitude et de la longitude de chaque station. L'interpolation spatiale est un processus d'estimation de valeurs inconnues entre des points de données échantillonnés ou simulés. Ces valeurs sont estimées sur base des quatre points de données les plus proches (voisins) des coordonnées des stations. Cette partie a également permis de n'extraire que les informations utiles à cette analyse comme les données concernant le HCl, la pression à la surface et à la tropopause ainsi que la température. Ces manipulations ont été réalisées durant mon stage au sein de l'IASB.

### 6.2. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE ET RÉCUPÉRATION DES PROFILS VERTICAUX

Les analyses à l'aide des codes de référence NDACC de plages spectrales étroites (soigneusement sélectionnées) renseignent sur le nombre total de molécules ayant absorbé de la lumière le long de la ligne de visée. En d'autres termes, cela permet de déterminer les colonnes totales d'un gaz cible (comme le HCl par exemple).

Ensuite, grâce à l'exploitation de la dépendance de la pression et de la température sur les formes des raies spectrales, il est possible de déterminer la distribution verticale de ce gaz dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. Pour ce faire, la méthode d'estimation optimale

de Rodgers (citée précédemment), implémentée de manière semi-empirique, est utilisée. Cette méthode est spécialement conçue pour extraire des informations détaillées sur les profils verticaux de gaz atmosphériques à partir des mesures spectrales. Néanmoins, il est nécessaire que les états a priori (essentiellement les distributions verticales a priori pour les molécules d'intérêt et leurs matrices de covariance ou de régularisation associées) soient correctement établis. Les mesures a priori fournissent des valeurs initiales (pour les profils verticaux du HCl par exemple) qui permettent de guider le processus de récupération.

Chaque distribution verticale récupérée ( $x_r$ ) est liée à d'autres quantités importantes de la manière suivante :

$$x_r = x_a + A(x - x_a) \quad (1)$$

où  $x$  et  $x_a$  sont, respectivement, les vecteurs d'état réel et a priori et  $A$  la matrice d'AVeraging Kernel (AVK). L'examen de  $A$  permet de caractériser objectivement le contenu en informations de la récupération. Par exemple, la trace de  $A$  donne le nombre de pièces d'informations indépendantes disponibles au terme de l'inversion, ou le degré de liberté du signal (DOFS, Degrees Of Freedom of the Signal, en anglais). En parallèle, l'inspection des lignes de la matrice  $A$  et de ses vecteurs et valeurs propres fournit des informations sur les plages d'altitude atmosphérique auxquelles la mesure est réellement sensible, ainsi que sur son degré de sensibilité.

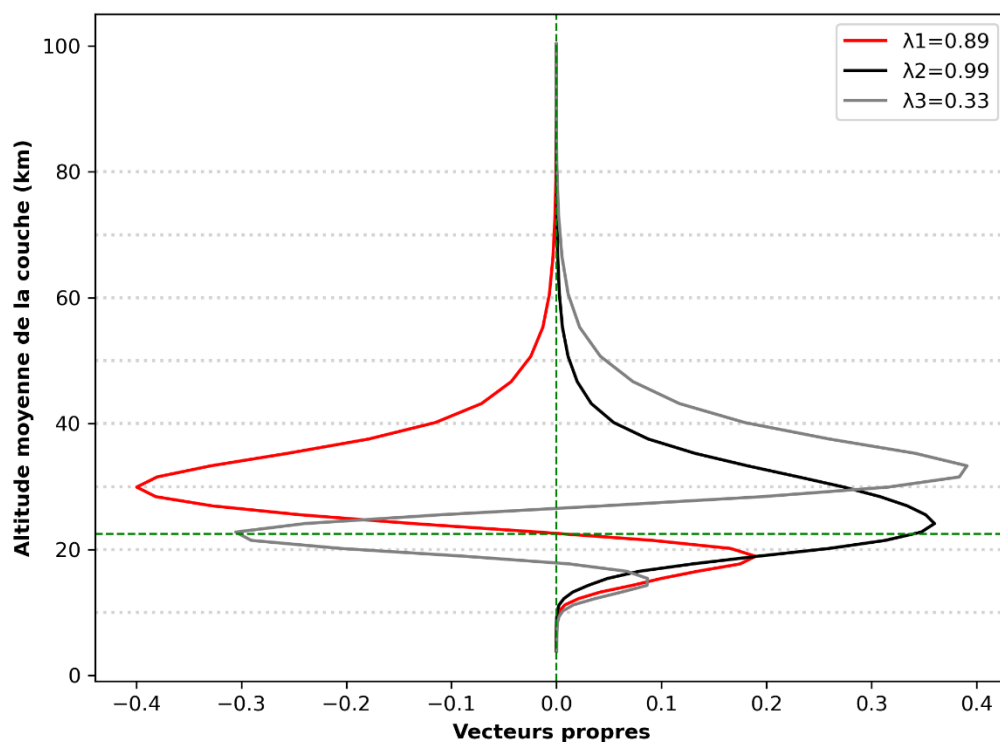
### 6.3. DÉTERMINATION DE LA LIMITE ENTRE LA STRATOSPHERE INFÉRIEURE ET SUPÉRIEURE

Pour cette partie, il a fallu déterminer l'altitude séparant la stratosphère inférieure de la stratosphère supérieure pour chacune des stations. Puisque l'objectif de ce rapport est de déterminer si les tendances des colonnes partielles de HCl sont plus stables dans la stratosphère supérieure par rapport à la stratosphère inférieure, il est important de fixer une altitude de séparation entre les deux et ce, pour chaque site. En effet, le profil vertical de l'atmosphère varie en fonction de la latitude.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode détaillée dans l'article de Barret et al. (2003). Celle-ci est basée sur la méthode d'estimation optimale qui permet de caractériser les profils récupérés en utilisant les AVK (définis au point précédent). Le vmr est calculé en effectuant une moyenne pondérée de l'ensemble du profil de gaz, et les poids utilisés pour cette

pondération sont déterminés par les AVK correspondants. Notons que ceux-ci représentent en réalité des fonctions gaussiennes. Les amplitudes de ces fonctions fournissent des informations sur la sensibilité de la récupération dans chaque couche verticale de l'atmosphère. En d'autres termes, elles nous indiquent à quel point les mesures spectrales sont influencées par les variations de concentration de gaz à différentes altitudes. De plus, les largeurs des fonctions gaussiennes représentent la résolution verticale associée à chaque couche.

Ensuite, la décomposition de la matrice des AVK en vecteurs et en valeurs propres permet d'obtenir une estimation quantitative de l'information récupérée à partir des mesures spectrales. Lorsque les vecteurs propres correspondent à des valeurs propres proches de 1, cela signifie que ces composantes du profil proviennent principalement des mesures. En revanche, lorsque les valeurs propres sont proches de 0, cela indique que ces composantes proviennent principalement de l'a priori, c'est-à-dire des informations initiales sur le profil de gaz trace avant les mesures. En somme, les valeurs propres fournissent un rapport qui reflète la proportion d'informations provenant des mesures pour chaque composante du profil (Barret et al., 2003).



**Figure 9** : Principaux vecteurs propres et valeurs propres des noyaux de moyennage du rapport de mélange en volume pour le HCl à la station du Jungfraujoch.

Sur la figure ci-dessus, nous pouvons observer les trois premiers vecteurs propres de la matrice des noyaux de moyennage et leurs valeurs propres correspondantes pour la station du Jungfraujoch. Comme nous pouvons le constater, pour les deux premières composantes, la majorité de l'information est récupérée à partir des mesures (89% et 99% respectivement). En ce qui concerne la troisième composante, bien que la partie de l'information récupérée à partir des mesures ne soit pas négligeable, celle-ci est minoritaire par rapport à l'a priori (seulement 33% provient des mesures). Il est également intéressant de constater, grâce à cette figure, que la plupart des informations sur les profils de HCl contenues dans les mesures proviennent des altitudes comprises entre 15 et 45 km.

Enfin, comme illustré sur la figure 9, les mesures révèlent la présence de deux informations indépendantes qui permettent de récupérer les abondances de HCl dans deux plages d'altitude distinctes presque indépendamment (Barret et al., 2003). D'une part, dans la partie basse de la stratosphère, c'est-à-dire entre 15 et 22,1 km, et d'autre part, dans la partie haute de la stratosphère, entre 22,1 et 45 km pour l'exemple de la figure 9. En effet, ces deux plages d'altitude sont presque indépendantes l'une de l'autre, ce qui signifie que la mesure des abondances de HCl dans chaque plage peut être effectuée avec une certaine indépendance, grâce aux deux informations distinctes contenues dans les mesures spectrales. En moyenne, notons que le DOFS (cf. point 6.3) est d'environ 2.26 (soit supérieur à 2) avec un écart-type proche de 0.22 pour l'ensemble des données obtenues à la station du Jungfraujoch.

À l'annexe 9, nous retrouvons les principaux vecteurs propres et valeurs propres des AVK du rapport de mélange en volume pour le HCl pour différentes stations situées à des latitudes variées. Globalement, les limites visibles pour ces différents sites ne changent pas fondamentalement par rapport à celles établies pour la figure 9. Nous noterons que les seules différences remarquables sont que la plupart des informations sur les profils de HCl proviennent des altitudes comprises entre 20 et 50 km pour le site de La Réunion (21,10° S) et entre 15 et 25 km pour celui d'Arrival Heights (77,83° S). Ce qui semble parfaitement logique en raison des variations d'épaisseur de la troposphère entre les basses et les hautes latitudes.

Site de mesure	Latitude	Limite strat inf/strat sup (km)
Eureka, Canada	80,05° N	22,10
Ny Ålesund, Norvège	78,92° N	22,10
Thule, Groenland	76,63° N	22,10
Kiruna, Suède	67,84° N	24,13
Harestua, Norvège	60,20° N	23,44
Saint-Pétersbourg, Russie	59,90° N	18,31
Bremen, Allemagne	53,10° N	23,44
Zugspitze, Allemagne	47,42° N	26,23
Jungfraujoch, Suisse	46,55° N	22,10
Toronto, Canada	43,66° N	23,44
Rikubetsu, Japon	43,46° N	23,44
Boulder, États-Unis	39,99° N	24,81
Izaña, Espagne	28,30° N	26,94
Mauna Loa, États-Unis	19,54° N	24,81
La Réunion, France	21,10° S	26,22
Wollongong, Australie	34,41° S	22,10
Lauder, Nouvelle-Zélande	45,04° S	22,10
Arrival Heights, Antarctique	77,83° S	19,54

**Tableau 4** : Liste des limites entre la stratosphère inférieure et la stratosphère supérieure pour les 18 stations sélectionnées.

Après analyse des vecteurs et des valeurs propres pour les différentes stations sélectionnées dans cette étude, les altitudes de séparation ont été déterminées pour chaque site de façon indépendante. Celles-ci sont regroupées dans le tableau 4.

Afin de gagner du temps, nous avons fait l'hypothèse que les altitudes correspondant à la base de la stratosphère inférieure et au sommet de la stratosphère supérieure étaient fixes pour tous les sites. Celles-ci ont respectivement été fixées à 10 km et 40 km d'altitude.

#### 6.4. PRÉPARATION DES SÉRIES TEMPORELLES

Une fois les étapes précédentes réalisées, il est alors temps de générer des graphiques démontrant les séries temporelles des colonnes partielles de HCl pour les différentes sites. Ces séries sont réalisées sur base des limites entre la stratosphère inférieure et supérieure déterminées à l'étape précédente. Dès lors, les séries temporelles pour chaque partie de la stratosphère et pour chaque site sont obtenues. Ainsi, une comparaison visuelle entre les séries temporelles de chaque partie de la stratosphère et de chaque site permet déjà d'avoir une idée approximative des tendances pour les différents sites.



À ce stade de l'étude, il est important de préciser que les profils provenant des données modèles n'ont pas été lissés par les AVK des données FTIR. Comme dans l'étude menée par Mahieu et al. (2021) sur le nitrate de peroxyacétyle (PAN), notre analyse présentera de manière cohérente des comparaisons directes entre les ensembles de données modèles et FTIR à leur résolution maximale. Nous avons en effet, également fait l'hypothèse simplificatrice que les colonnes lissées des modèles ne sont pas significativement différentes des colonnes non lissées (Mahieu et al., 2021).

## 6.5. ANALYSE DES TENDANCES

Après avoir réalisé une analyse visuelle des différentes séries temporelles, il est nécessaire d'évaluer les tendances. Pour ce faire, des moyennes journalières des données FTIR disponibles ont été déterminées pour les jours où des observations ont été faites. Pour rappel, les instruments FTIR sont dépendants des conditions météorologiques. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la partie « stations et données » de cette étude, il faut, pour pouvoir enregistrer, que le soleil soit au-dessus de l'horizon et que l'atmosphère soit dépourvue de nuages. Cette dépendance génère des lacunes significatives dans l'échantillon de données (échantillonnage temporel généralement de quelques jours par semaine) et ce, surtout pendant l'hiver aux sites polaires (Kohlhepp et al., 2012 ; Mahieu et al., 2021). Afin de pouvoir confronter les différentes bases de données entre elles, seules les moyennes journalières, des données modèles pour les jours où des mesures FTIR ont été effectuées, sont sélectionnées. Une fois cette étape réalisée, des moyennes mensuelles sont générées afin de les introduire dans l'outil de tendance, sélectionné au préalable, pour cette étude. Rappelons que l'objectif général d'une analyse de tendance est de déterminer s'il existe des tendances statistiquement significatives à long terme dans les différents ensembles de données (Gardiner et al. 2008). Notons que des tendances séparées sont calculées pour la stratosphère inférieure et supérieure afin de pouvoir les comparer.

Les données exprimant les concentrations d'un gaz particulier dans l'atmosphère comme le HCl sont souvent exprimées en termes de tendance annuelle. Afin que ces informations soient utilisables de manière fiable, il est important de prendre en compte l'incertitude liée à ces résultats. Cela est particulièrement complexe en raison des variations saisonnières importantes et d'autres facteurs qui peuvent influencer les données collectées (Gardiner et al. 2008).

La méthode d'analyse de tendance finalement retenue s'est avérée être celle détaillée dans l'article de Gardiner et al. (2008). D'après les auteurs de l'article, cette méthode est basée sur un modèle statistique qui fait des hypothèses minimales sur les distributions d'incertitudes associées aux données brutes. Elle a été développée pour des ensembles de données à long terme comme des mesures de gaz effectuées sur des périodes de dix ans ou plus.

Comme nous le savons, l'approche la plus simple est d'ajuster une ligne droite aux données (à l'aide de la méthode des moindres carrés par exemple). Le coefficient directeur de cette droite peut alors être utilisé pour indiquer la tendance à long terme. Dès lors, il est important d'associer des limites de confiance à ce coefficient. Pour ce faire, il est nécessaire d'estimer la contribution des effets aléatoires dans les données à la variation probable de la pente qui serait calculée si les données étaient recueillies un certain nombre fois dans des conditions identiques. En effet, si les effets aléatoires peuvent être supposés indépendants et identiquement distribués selon une distribution normale (gaussienne), alors il est facile de démontrer que le coefficient directeur de la droite de régression suit également une distribution normale. Cela permet de calculer facilement des limites de confiance pour cette pente (Gardiner et al. 2008).

Néanmoins, comme le mentionnent Gardiner et al. (2008) et comme nous l'avons vu sur l'annexe 4, les mesures FTIR montrent des effets intra-annuels significatifs, ce qui signifie que les données peuvent s'écarter considérablement d'un ajustement linéaire en fonction de la période de l'année. Cela implique que les points de données ne sont pas indépendants les uns des autres, mais sont plutôt corrélés dans le temps. De plus, même pour les mesures effectuées au même endroit et pendant la même période, la distribution observée des mesures peut avoir des caractéristiques qui ne suivent pas une distribution normale. Pour obtenir des estimations valides des tendances, il est donc nécessaire de tenir compte à la

fois de la variabilité intra-annuelle (effets saisonniers) et de la non-normalité potentielle des distributions associées aux mesures. Cela peut être un défi car cela signifie que les méthodes traditionnelles qui supposent des données indépendantes et normalement distribuées peuvent ne pas être adaptées dans ce cas particulier. Des méthodes statistiques plus sophistiquées et adaptées à ces conditions spécifiques peuvent être nécessaires pour obtenir des résultats fiables concernant les tendances pour ce type de données.

Dans cet article, Gardiner et al. (2008) proposent une approche qui améliore le modèle de tendance linéaire de base en y ajoutant une fonction intra-annuelle pour représenter les effets saisonniers présents dans les données. Le modèle intra-annuel utilisé permet en effet de capturer la périodicité sous-jacente des données et de réduire l'impact des données rares ou manquantes (pendant les mois d'hiver dans les sites de haute latitude par exemple).

De plus, pour déterminer les limites de confiance associées aux estimations de tendance, l'approche utilise une méthode de régression par moindres carrés en conjonction avec une méthode de rééchantillonnage bootstrap. L'intérêt de cette approche est qu'elle utilise des techniques bien connues de moindres carrés sans exiger l'hypothèse de normalité des données. En d'autres termes, elle ne repose pas sur l'assomption que les données suivent une distribution normale. Cela est important car, comme nous l'avons mentionné précédemment, les données peuvent présenter des caractéristiques non normales. La méthode de bootstrap est une technique statistique qui consiste à effectuer des rééchantillonnages répétés et aléatoires, avec remise, à partir des éléments de l'échantillon original. Chaque échantillon est de la même taille que l'ensemble d'origine. Ces rééchantillonnages multiples permettent de recréer de nouvelles données fictives qui permettent à leur tour d'estimer comment les variations aléatoires dans les données pourraient affecter les résultats de tendance. Notons que ce processus de rééchantillonnage est effectué un grand nombre de fois (typiquement 5000 fois dans notre cas) pour obtenir de multiples ensembles de résultats de tendance et de variabilité intra-annuelle. Ensuite, à partir de ces ensembles, nous calculons les intervalles de confiance de 95% pour les estimations de tendance, ce qui nous permet de quantifier l'incertitude associée à ces estimations. En d'autres termes, cela signifie que nous avons 95% de confiance que la vraie valeur de tendance se situe à l'intérieur de cet intervalle (Gardiner et al., 2008).

En résumé, l'approche décrite dans cet article offre une méthode plus complète et adaptée pour analyser les tendances dans les données, en considérant à la fois les variations saisonnières et en évitant de faire des hypothèses strictes sur la distribution des données. Cela permet de fournir des estimations plus robustes et fiables des tendances à partir de ces données complexes. Pour obtenir plus d'informations à propos de la méthode d'analyse de tendance utilisée dans cette étude, il est vivement conseillé de se référer à l'article de Gardiner et al. (2008).

#### 6.5.1. Prise en compte de l'autocorrélation temporelle des valeurs

Selon Santer et al. (2000), certaines études font l'hypothèse implicite d'une indépendance statistique des valeurs, bien que cela ne soit pas toujours vérifié.

Puisque les valeurs des colonnes totales de HCl présentent une forte autocorrélation temporelle, il est important d'affiner la méthode d'analyse de tendances vue au point précédent. En effet, la méthode de bootstrap a tendance à définir des intervalles de confiance trop étroits lorsque les données sont autocorrélées.

Dès lors, il est important d'implémenter l'outil d'évaluation de tendances afin de l'informer de la présence d'une autocorrélation temporelle entre les données. Lorsque celle-ci est importante, cela va avoir pour conséquence d'agrandir les intervalles de confiance en les multipliant par un facteur correcteur.

Dans ce rapport, les tendances ainsi que leurs incertitudes correspondantes, ont donc été générées à partir d'un outil Matlab basé sur la méthode d'analyse développée dans l'article de Gardiner et al. (2008) et implémenté par la méthode d'affinage des tendances détaillée dans l'article de Santer et al. (2000) afin de prendre en compte les effets d'autocorrélation entre les valeurs successives des colonnes partielles de HCl.

## 7. RÉSULTATS ET DISCUSSION

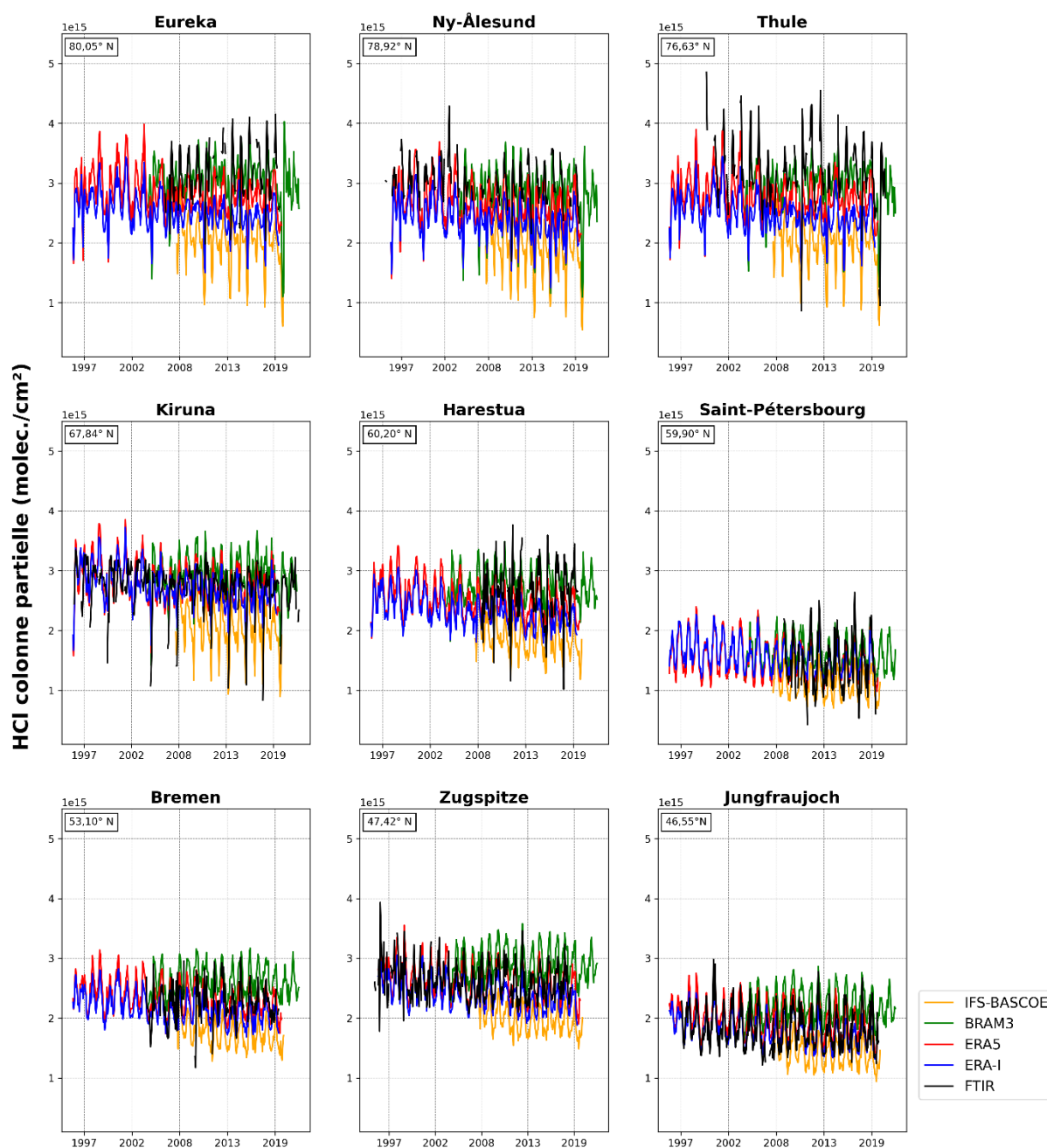
---

### 7.1. SÉRIES TEMPORELLES

Dans cette partie, nous allons analyser les séries temporelles des colonnes totales de HCl (exprimées en molécules/cm<sup>2</sup>) pour les différentes stations en fonction de la stratosphère inférieure et supérieure. Les stations sont classées en fonction de leur latitude, du nord au sud. Evidemment, en ce qui concerne les données FTIR, les périodes d'observation ne sont pas les mêmes pour toutes les stations. Comme nous l'avons vu précédemment, pour certaines stations, les mesures FTIR sont déjà collectées depuis plusieurs dizaines d'années (c'est notamment le cas pour Ny Ålesund, le Jungfraujoch ou encore Arrival Heights) alors que pour d'autres, cela fait à peine un peu plus d'une dizaine d'années (comme pour Harestua, Saint-Pétersbourg ou encore Boulder). Pour les données modèles, les séries temporelles sont identiques.

Il est important de souligner que certaines stations, en particulier Mauna Loa et Rikubetsu, pourraient présenter des lacunes dans leurs enregistrements FTIR en raison de problèmes antérieurs liés aux instruments. De plus, les séries chronologiques des sites localisés à des latitudes plus élevées vont inévitablement montrer davantage de discontinuités que les autres stations, du fait de la dépendance des mesures FTIR vis-à-vis de la position du soleil au-dessus de l'horizon. Pour rappel, une analyse approfondie de ces aspects a été élaborée au point 5.1.

### 7.1.1. Stratosphère inférieure

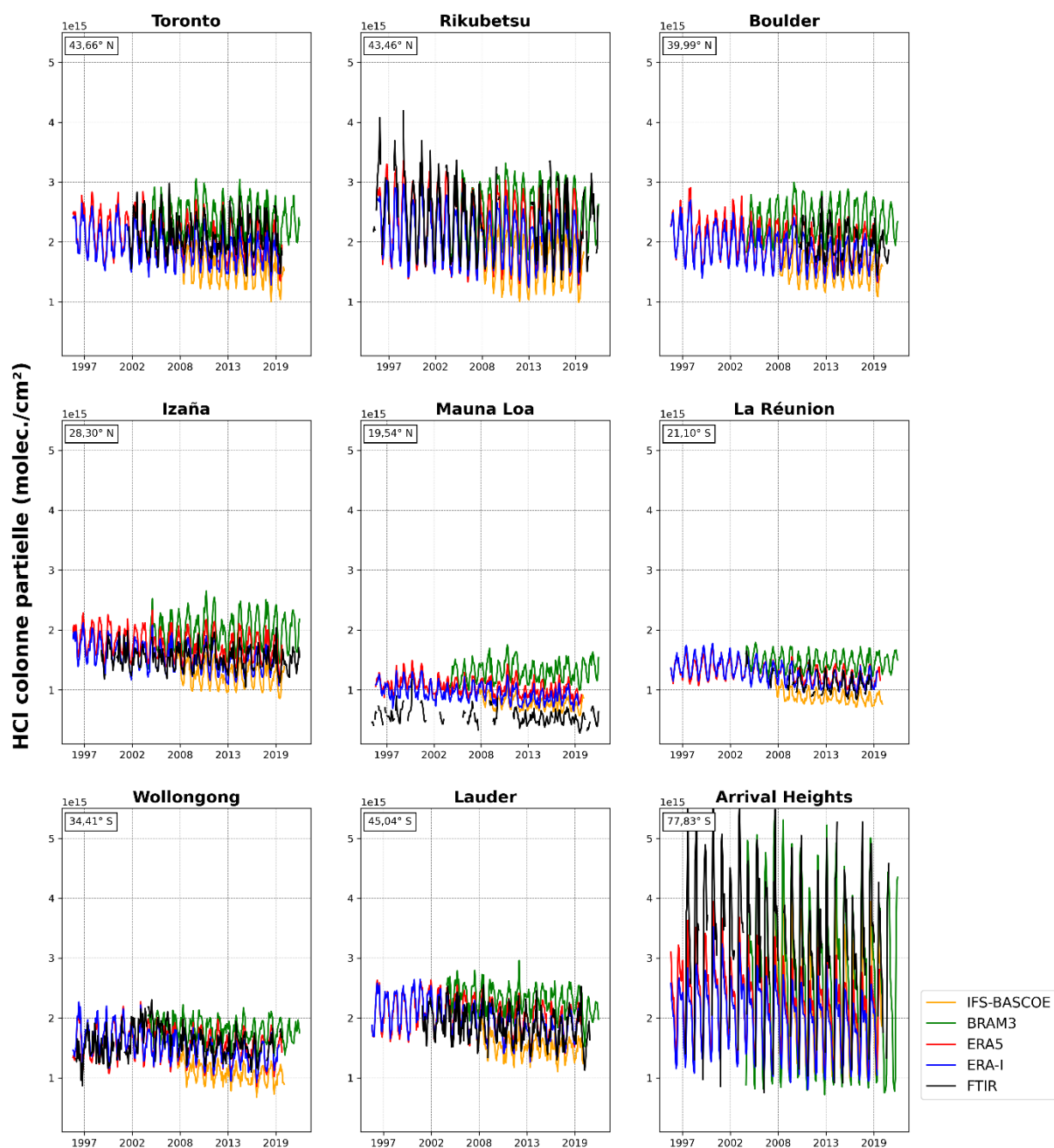


**Figure 10** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère inférieure pour les 9 premiers sites, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 10, la variabilité saisonnière dans l'abondance des colonnes totales de HCl est très importante. Elle est également plus marquée pour les hautes latitudes. Nous pouvons observer une bonne correspondance globale entre les différentes bases de données pour la plupart des stations. Notons tout de même que BRAM3 semble fournir des concentrations d'HCl plus importantes avec parfois des tendances

croissantes par rapport aux autres modèles. À l'inverse, de IFS-BASCOE qui montre généralement des quantités plus faibles que la tendance générale. En ce qui concerne les données FTIR, celles-ci semblent plutôt cohérentes par rapport aux données modèles avec parfois une variabilité plus importante, comme à Thule par exemple.

Il est également intéressant de constater que les abondances des colonnes partielles semblent généralement cohérentes pour les sites situés à des latitudes semblables. C'est notamment le cas lorsque nous observons les trois premières sous figures (Eureka, Ny Ålesund et Thule) qui sont des stations de haute latitude ( $80.05^\circ$  N,  $78.92^\circ$  N et  $76.63^\circ$  N). Notons une légère différence entre Harestua et Saint-Pétersbourg, ce qui n'est pas incohérent puisque les limites entre la stratosphère inférieure et supérieure ont respectivement été établies à 23,44 et 18,31 km à l'aide de la méthode détaillée au point 6.3. Il en est de même pour les stations de Zugspitze et du Jungfraujoch qui présentent des limites respectives de 26,23 et 22,10 km. Il est alors évident, au vu de la distribution verticale des concentrations moyennes de HCl dans l'atmosphère (cf. figure 4), que cela a un effet sur les colonnes partielles de la stratosphère inférieure et supérieure. Rappelons que sur la figure 4, les valeurs maximales de concentration avaient été observées aux alentours de 20 km d'altitude (pour la station du Jungfraujoch justement).



**Figure 11** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par  $\text{cm}^2$  dans la stratosphère inférieure pour les 9 sites suivants, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange).

Sur cette seconde figure, nous pouvons observer l'abondance des colonnes totales pour les 9 sites suivants dont 4 situés dans l'hémisphère sud. Les observations précédemment faites pour BRAM3 et IFS-BASCOE se confirment ici aussi. Visuellement, les tendances démontrées par BRAM3 semblent relativement stables voir croissantes sur les dernières années pour certaines stations (comme celle de Mauna Loa par exemple).



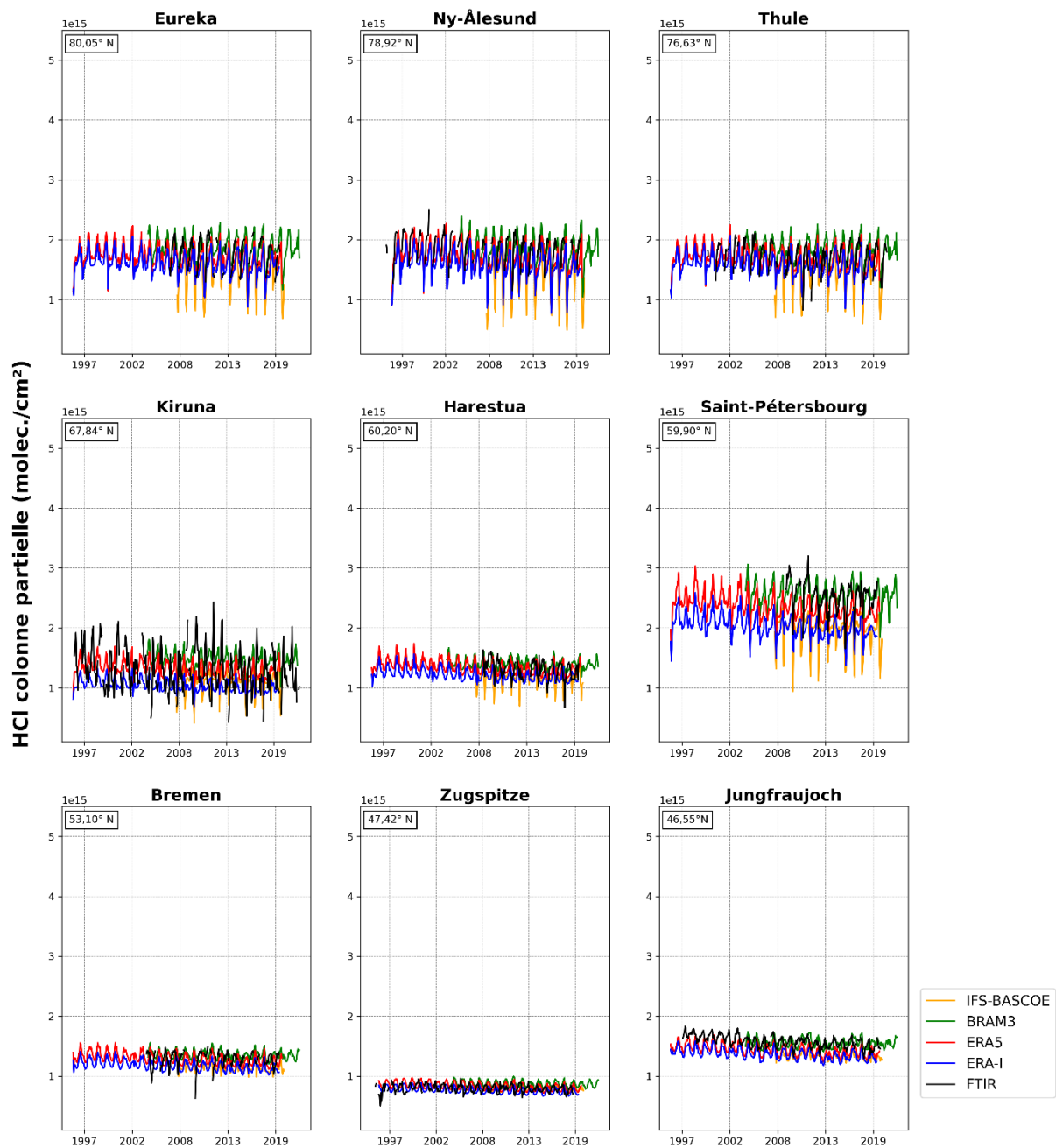
Pour ce même site, les mesures FTIR s'éloignent fortement de la tendance générale et semblent moins cohérentes. Les pannes instrumentales qui y ont été rencontrées peuvent potentiellement être mises en cause. Comme nous l'avons souligné à plusieurs reprises, Mauna Loa et Rikubetsu se distinguent par la distribution épisodique des données FTIR disponibles. Les lacunes présentes dans leurs séries temporelles respectives sont particulièrement visibles pour ces deux stations.

De plus, les sites proches de l'équateur présentent des valeurs d'abondance nettement moins importantes que les stations qui en sont plus éloignées. Ce constat est particulièrement visible pour les stations de Mauna Loa et de La Réunion qui sont situées dans la zone intertropicale.

Ensuite, comme nous l'avons mentionné précédemment, la variabilité des mesures est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de l'équateur. C'est particulièrement visible sur les sites comme Eureka où les mesures varient fortement au cours d'une même année. C'est d'ailleurs ce que nous avons observé sur l'annexe 4 : la variabilité intra-annuelle est en effet d'autant plus importante que les stations sont situées à de hautes latitudes. Nous pouvons d'ailleurs aisément constater que celle-ci est nettement moins importante pour les sites situés dans la zone intertropicale. La variabilité plus importante du chlore dans l'atmosphère aux hautes latitudes est le résultat d'une combinaison de facteurs liés à la circulation atmosphérique, aux basses températures ainsi qu'aux réactions chimiques hétérogènes. Selon les observations de Froidevaux et al. (2015), il est notable que le HCl présente une variabilité latitudinale significative à court terme au sein de la basse stratosphère.

Enfin, il est intéressant de souligner que Arrival Heights est un site particulier, puisque comme nous l'avons mentionné dans l'état de l'art, les conditions météorologiques extrêmes, qui sont rencontrées pendant l'hiver polaire, entraînent la formation de PSCs. Ceux-ci sont le siège de réactions chimiques hétérogènes favorisant la libération de chlore (Mahieu et al., 2007). C'est la raison pour laquelle les variations intra-annuelles y sont particulièrement importantes. Notons que les données BRAM3 et FTIR présentent des fluctuations plus prononcées et assez bien corrélées, surtout par rapport aux données ERA-I ou ERA5 pour lesquelles la variabilité intra-annuelle est nettement plus faible. Pour une meilleure visibilité de cette sous-figure, veuillez consulter l'annexe 10. Notons que l'ordre de la légende y a été légèrement modifié afin d'améliorer la visibilité du graphique.

## 7.1.2. Stratosphère supérieure



**Figure 12** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère supérieure pour les 9 premiers sites, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange).

Désormais, nous passons aux séries temporelles pour la stratosphère supérieure. Comme nous pouvons rapidement le constater, la variabilité saisonnière semble amoindrie, surtout pour les stations de basse latitude. De plus, les abondances sont également moins importantes que pour la stratosphère inférieure.

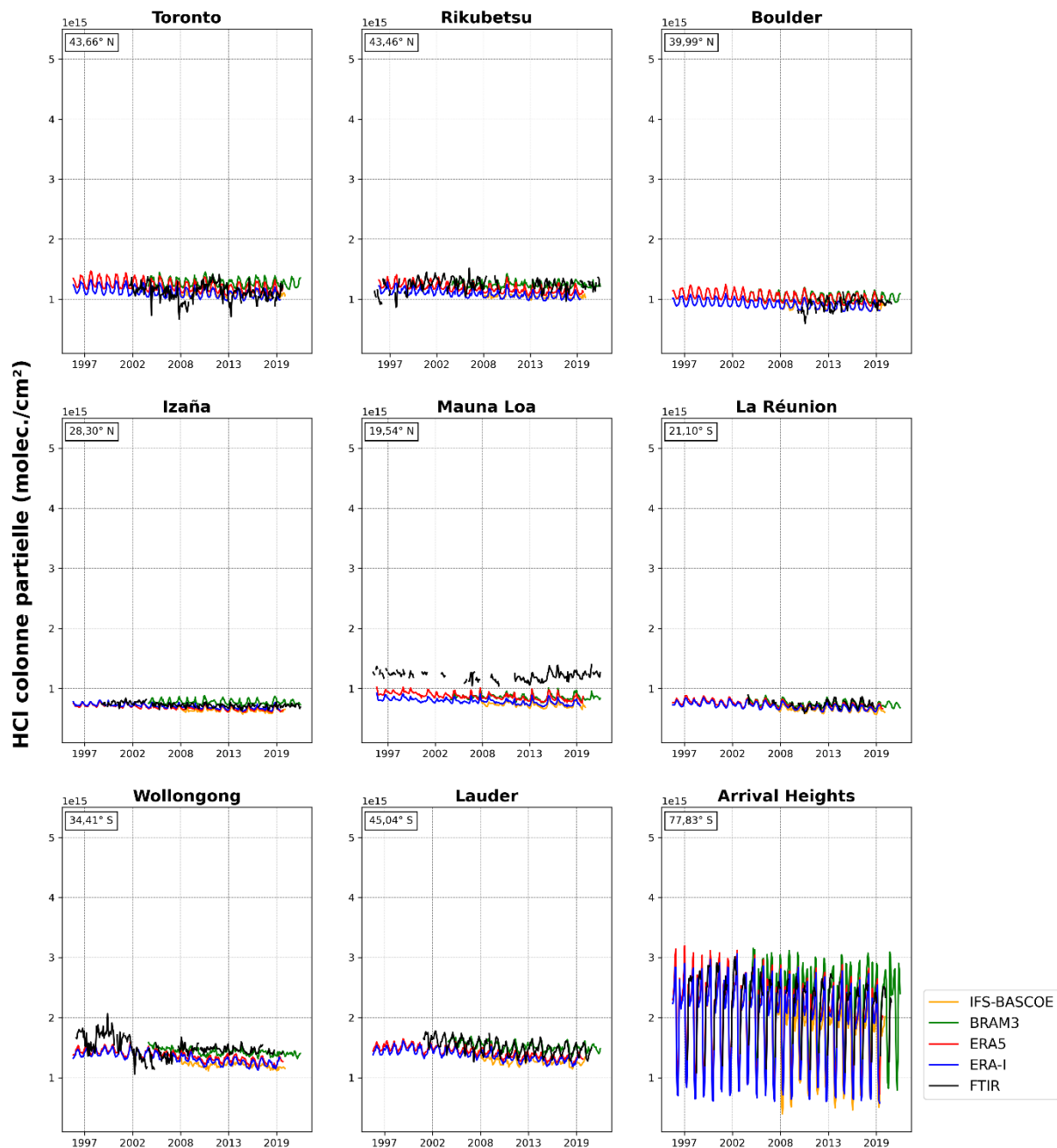
Il convient de remarquer que le constat précédemment fait pour les stations d'Harestua et de Saint-Pétersbourg ainsi que celles de Zugspitze et du Jungfraujoch peut également être observé sur cette figure. Les différences entre les abondances des colonnes partielles, malgré des latitudes similaires, semblent en effet être causées par le choix de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure pour chacun de ces sites.

En ce qui concerne la correspondance entre les différentes bases de données, celle-ci semble globalement bonne entre toutes les bases de données. Nous pouvons, par exemple, observer une assez bonne concordance à l'annexe 11 pour la station de Ny Ålesund (avec l'axe des ordonnées modifié). Notons que les concentrations semblent légèrement plus importantes pour BRAM3 pour certaines stations, comme pour Saint-Pétersbourg par exemple, site pour lequel nous observons une moins bonne correspondance globale.

Pour les données FTIR, une bonne correspondance est visible pour la plupart des sites, à l'exception de Kiruna éventuellement. Notons également une bonne corrélation avec les données BRAM3 pour Saint-Pétersbourg. Concernant la station du Jungfraujoch, la concordance de nos observations avec celles réalisées par Mahieu et al. (2019), renforce notre confiance dans la validité de nos résultats. Ces derniers avaient d'ailleurs mis en évidence, un biais systématique d'environ 20% entre les données FTIR et les données provenant de ERA-I pour le Jungfraujoch. Comme nous pouvons le voir sur le zoom réalisé à l'annexe 12, nous observons également un biais (de l'ordre de 15%) entre ces deux bases de données.

Notons que les légères différences avec les données FTIR pourraient être dues au fait que les données modèles ne sont pas interpolées vers la même grille d'altitude que les données FTIR et les AVK ne sont pas appliqués non plus (D. Minganti, communication personnelle, Juillet 24, 2023). En effet, comme nous l'avons spécifié au point 6.4, les profils provenant des données modèles n'ont pas été lissés par les noyaux de moyennage des données FTIR.

Globalement, il est également important de noter que les différences observées entre différentes séries de données (pour le site de Kiruna notamment) pourraient résulter d'éventuelles erreurs de traitement des données.



**Figure 13** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl en molécules par cm<sup>2</sup> dans la stratosphère supérieure pour les 9 sites suivants, telles que mesurées par FTIR (ligne noire) et simulées par ERA5 (ligne rouge), ERA-I (ligne bleue), BRAM3 (ligne verte) et IFS-BASCOE (ligne orange).

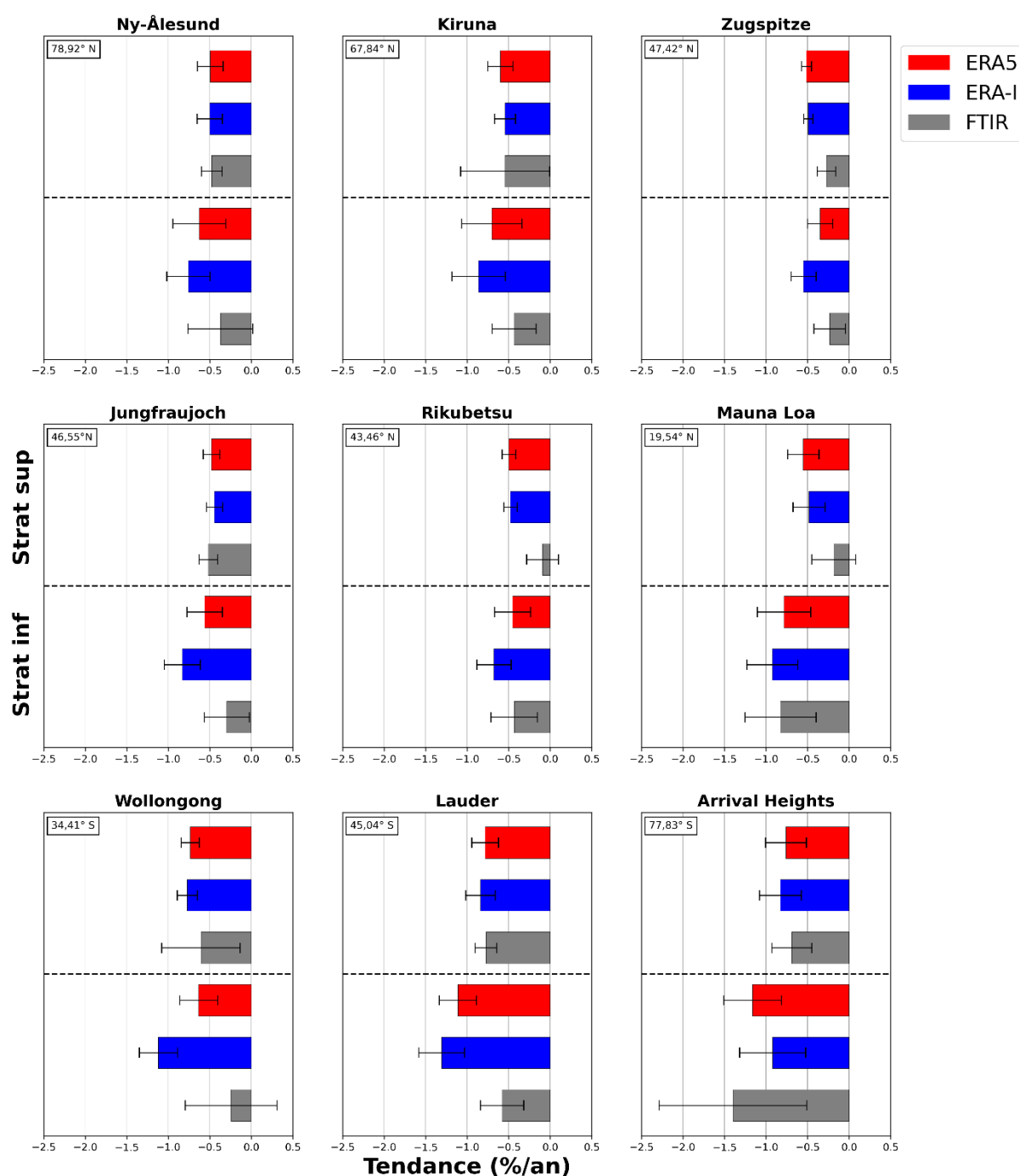
Enfin, sur cette dernière figure où nous pouvons observer l'abondance des colonnes totales de la stratosphère supérieure pour les 9 sites suivants, les constats réalisés sur la figure 12 sont également valables.

Nous observons à nouveau un écart entre les données FTIR et les données modèles pour la station de Mauna Loa, mais il s'agit cette fois d'un biais systématique positif (contre un biais négatif dans la stratosphère inférieure). Ce qui n'est pas complètement incohérent puisque cela réduirait probablement la différence au niveau des colonnes totales.

En résumé, bien qu'une légère décroissance semble être observée dans de nombreuses stations et que la variabilité est amoindrie dans la partie supérieure de la stratosphère, il est difficile de tirer des conclusions précises concernant les tendances uniquement à partir d'une analyse visuelle. C'est pourquoi le prochain point est dédié à des analyses de tendance sur base de la méthode décrite précédemment (cf. point 6.5).

## 7.2. ANALYSES DE TENDANCES

### 7.2.1. De 1996 à 2019



**Figure 14** : Taux de variation relatifs (%/an) entre 1996 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge) et ERA-I (bleu) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour un ensemble de stations.

Dans cette première partie dédiée aux analyses de tendances, nous allons nous intéresser aux stations disposant des plus longs enregistrements de mesures FTIR. Ce choix est également déterminé par la disponibilité des données provenant des deux premiers modèles, à savoir ERA-I et ERA5. Comme nous l'avons mentionné au point 5.2, il s'agit d'un jumelage entre le modèle BASCOE et les réanalyses ERA-Interim et ERA5. En effet, le modèle est entraîné par les champs de pression de surface et de vent horizontal de ces deux réanalyses. C'est pourquoi les 9 stations présentes sur la figure 14 ont été sélectionnées.

Cette figure est particulièrement intéressante puisque, comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, grâce aux efforts engendrés par le Protocole de Montréal, la colonne de HCl a atteint son maximum aux alentours de 1996 et a été suivie par une diminution d'environ 0.5 à 1 % par an (Mahieu et al., 2014 ; Froidevaux et al., 2015 ; Mahieu et al., 2017 ; ). Il est également important de rappeler que l'intervalle de temps allant de 1996 à 2019 couvre la période durant laquelle une variabilité pluriannuelle significative a été observée. En effet, comme nous avons pu l'observer sur la figure 5, les sites situés dans l'hémisphère Nord ont montré un déclin plus rapide de la colonne totale de HCl à partir de 2004 suivie d'une augmentation après 2007 (Mahieu et al., 2014).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 14, les tendances expriment toutes un taux de variation de la colonne de HCl négatif, qu'il s'agisse de la stratosphère inférieure ou supérieure. Notons que les taux varient entre environ -0.24 %/an (pour Wollongong) et -1.4 %/an (pour Arrival Heights) pour la stratosphère inférieure ainsi qu'entre environ -0.09 %/an (pour Rikubetsu) et -0.84 %/an (pour Lauder) pour la stratosphère supérieure. À ce stade de l'étude, nous pouvons faire un parallèle avec les résultats obtenus par Froidevaux et al. (2015). Ces derniers ont observé des tendances à long terme (1997-2013 pour la stratosphère inférieure et 1997-2010 pour la stratosphère supérieure) principalement négatives, oscillant entre environ -0,5 %/an (stratosphère supérieure) et -1 %/an (stratosphère inférieure). Ce qui semble globalement en accord avec nos propres résultats.

Froidevaux et al. (2015) ont également mis en évidence des divergences entre les résultats obtenus pour l'hémisphère nord et l'hémisphère sud. Ils ont en effet observé des tendances moins négatives dans l'hémisphère nord, ce qui, à nouveau, semble correspondre aux constatations réalisées sur base de la figure 14.

Nous observons également une bonne correspondance globale entre les taux provenant de ces trois bases de données (FTIR, ERA-I et ERA5) et ce, surtout dans la stratosphère supérieure. En effet, comme nous pouvons par exemple l'observer au niveau de la station de Ny Ålesund, le taux est d'environ -0.5 %/an pour les trois ensembles de données.

En ce qui concerne les intervalles de confiance, ceux-ci sont généralement plus faibles dans la stratosphère supérieure par rapport à la stratosphère inférieure. La majorité des tendances données, qu'il s'agisse de partie supérieure ou de la partie inférieure de la stratosphère, sont également significatives. En effet, comme le mentionnent Gardiner et al. (2008), si l'intervalle de confiance 95% associé au gradient, calculé à partir de cette distribution empirique, ne contient pas de zéro, alors, d'un point de vue statistique formel, il y a des raisons de douter de l'hypothèse nulle qui est "qu'il n'y a aucune tendance sous-jacente linéaire sur la durée des données".



7.2.2. De 2004 à 2019

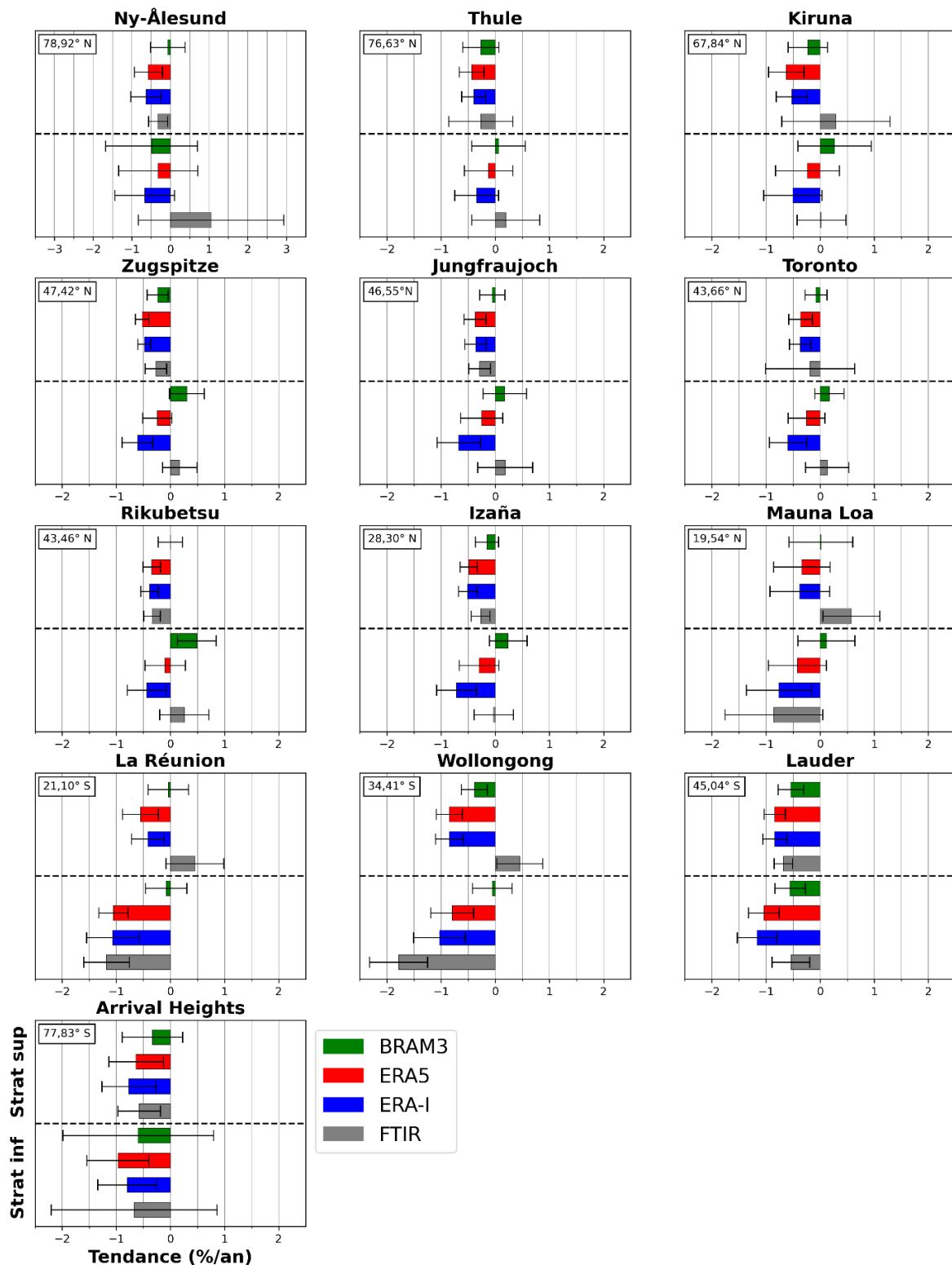


Figure 15 : Taux de variation relatifs (%/an) entre 2004 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu) et BRAM3 (vert) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour un ensemble de stations.

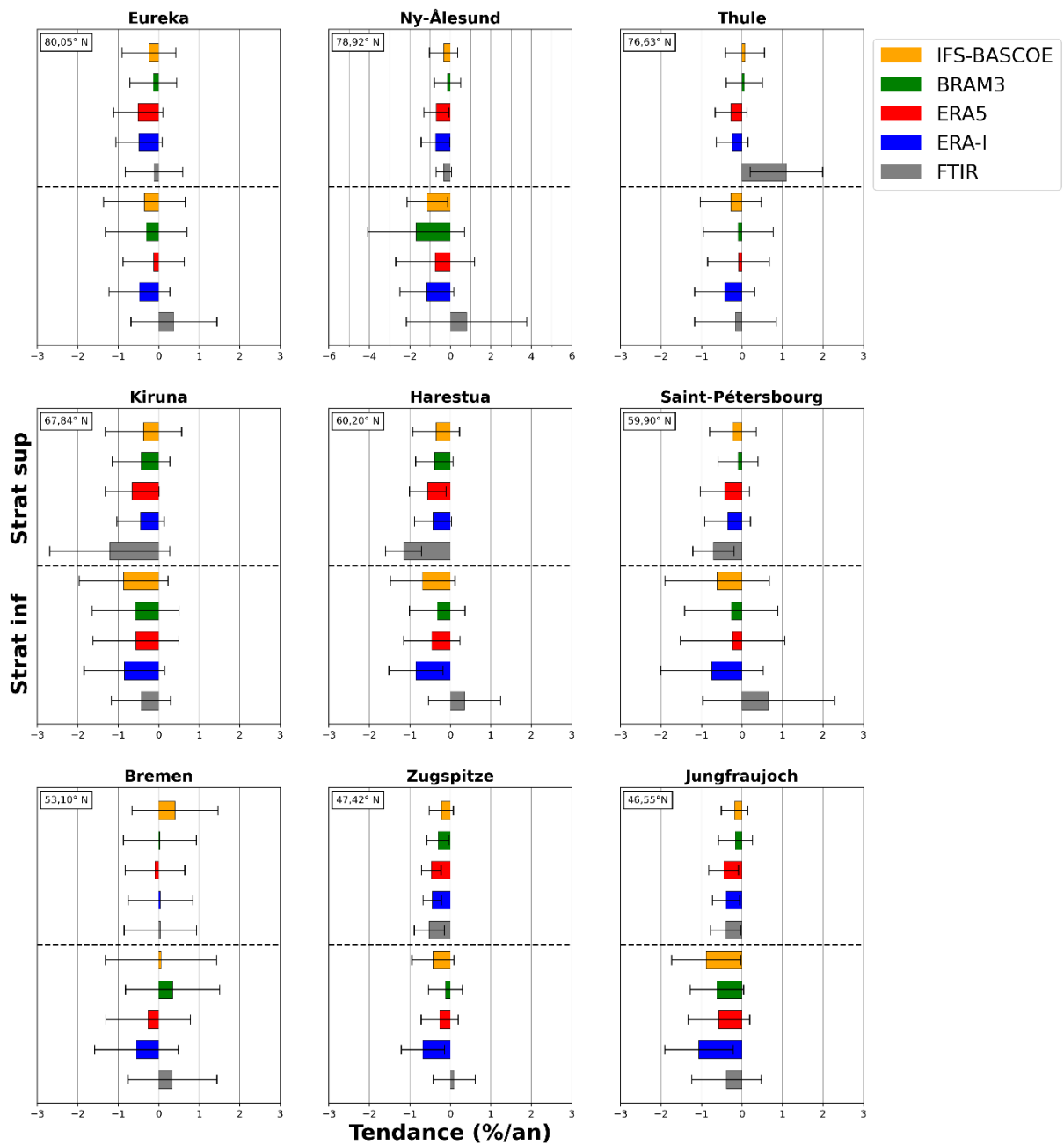
L'intérêt de cette deuxième période d'analyse de tendances est que désormais, une quatrième base de données a pu être ajoutée. En effet, les données BRAM3 qui s'étendent de 2004 à aujourd'hui ont pu être intégrées sur la figure 15. Comme nous l'avons vu au point 5.2.4, BRAM3 est produit par l'assimilation des observations de MLS provenant du satellite Aura (Errera et al., 2019). Dès lors, en choisissant 2004 comme date de départ et 2019 comme date de fin (déterminée par la disponibilité des données FTIR pour certains sites), nous avons pu générer des tendances pour 13 de nos 18 stations de départ. Notons que pour des raisons de lisibilité, seul l'axe des abscisses de la première sous-figure (celle correspondant à la station de Ny Ålesund), est un peu plus étendu que pour les autres.

Nous remarquons assez vite grâce à cette figure que les tendances fondées sur BRAM3 sont généralement moins importantes que pour les autres ensembles. De plus celles-ci sont non significatives pour la plupart des sites, à l'exception de Zugspitze, Wollongong et Lauder pour la stratosphère supérieure et uniquement Lauder et Rikubetsu pour la stratosphère inférieure. Globalement la significativité des tendances semblent légèrement réduite par rapport à la période d'analyse précédente. Néanmoins, celle-ci s'avère à nouveau plus satisfaisante dans la stratosphère supérieure par rapport à la stratosphère inférieure. Les barres d'incertitude sont en effet toujours plus petites dans la partie supérieure de la stratosphère.

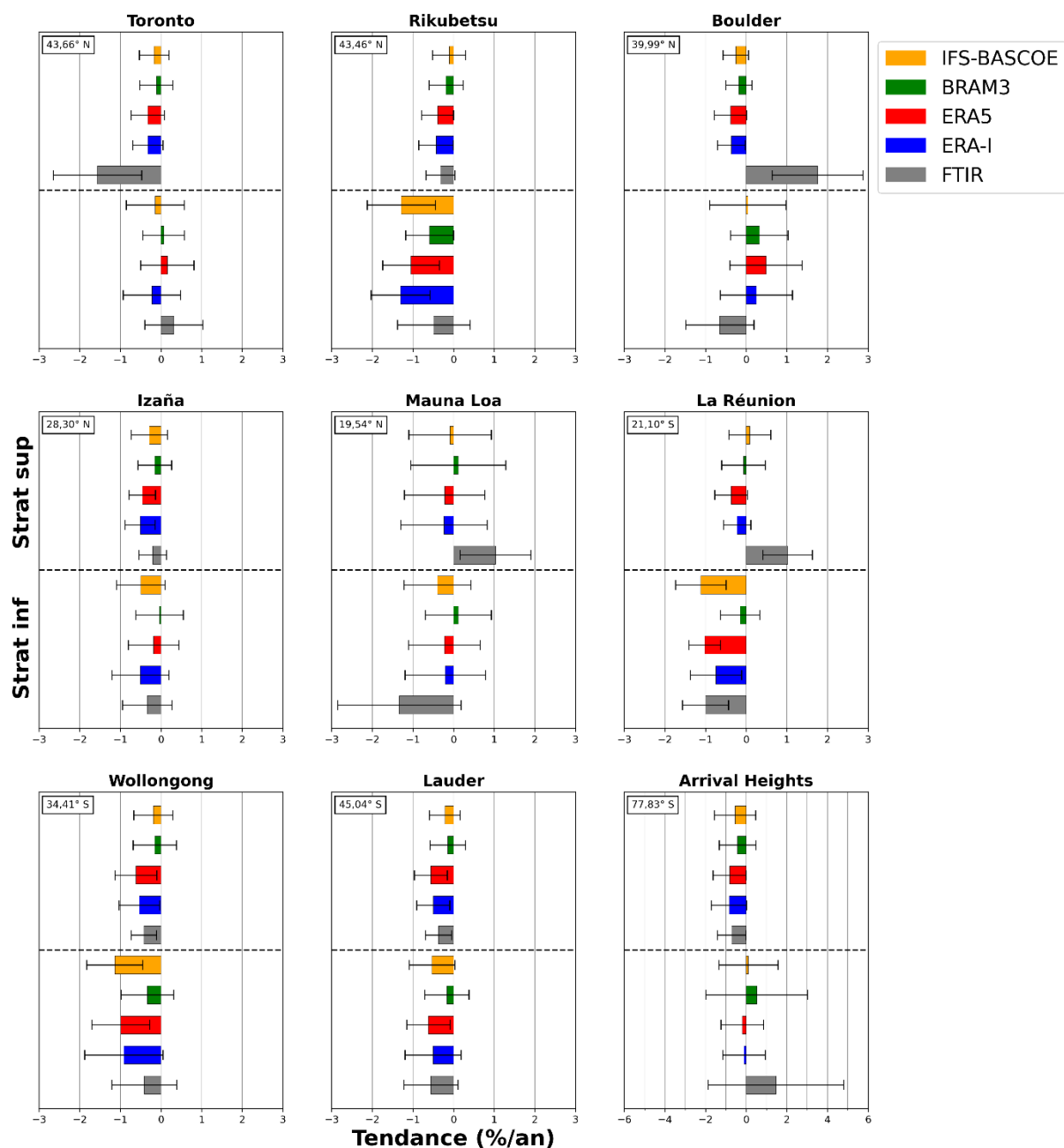
Notons que la période d'analyse a été réduite à une quinzaine d'années, ce qui a pour conséquence d'écarter les années caractérisées par une variabilité annuelle moindre (cf. figure 5a). Malgré cela, les tendances déduites à partir des données FTIR dans la stratosphère supérieure sont encore significatives pour plusieurs stations. C'est le cas pour les sites de Ny Ålesund, Zugspitze, du Jungfraujoch, Rikubetsu, Izaña, Lauder et Arrival Heights. Notons tout de même qu'une tendance positive significative est également observée à Mauna Loa (même si la distribution épisodique des données et la potentielle moindre qualité de celles-ci sont probablement en cause) ainsi qu'à Wollongong.

En ce qui concerne les données ERA-I et ERA5, des tendances négatives significatives sont observées dans la stratosphère supérieure pour l'ensemble de stations, à l'exception de Mauna Loa.

7.2.3. De 2009 à 2019



**Figure 16** : Taux de variation relatifs (%/an) entre 2009 et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu), BRAM3 (vert) et IFS-BASCOE (jaune) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour les 9 premières stations.



**Figure 17 :** Taux de variation relatifs (%/an) entre 2009 (2010 pour Boulder) et 2019 pour les séries chronologiques des colonnes partielles de HCl au-dessus et en dessous de la limite entre la stratosphère inférieure et supérieure, tels que mesurés par FTIR (gris) et simulés par ERA5 (rouge), ERA-I (bleu), BRAM3 (vert) et IFS-BASCOE (jaune) avec leurs intervalles de confiance respectifs pour les 9 dernières stations.

Pour cette troisième période d'analyse, toutes les bases de données ainsi que toutes les stations peuvent être exploitées. Evidemment, cela exerce une influence importante sur l'étendue de la période puisque nous ne pouvons établir des tendances que sur une dizaine d'années. L'intervalle de temps va de 2009 à 2019 pour l'ensemble des stations à l'exception de Boulder pour laquelle les données FTIR ne sont disponibles qu'à partir de 2010. Comme

pour la figure 15, notons également que pour des raisons de visibilité, seul l'axe des abscisses des sous-figures correspondant aux stations de Ny Ålesund et de Arrival Heights, est un peu plus étendu que pour les autres (sur les figures 16 et 17).

Dans un premier temps, il est intéressant d'analyser les tendances pour la dernière base de données ajoutée, à savoir, IFS-BASCOE. La majorité du temps, celle-ci présente des tendances négatives. Néanmoins, ces dernières sont également non significatives dans la grande majorité des cas. En réalité, il convient de souligner qu'une plus grande partie des tendances, quelle que soit la base de données utilisée, n'est pas significative. Cette situation s'explique par la réduction de la période d'analyse.

De manière générale, au plus une série est étendue, au plus sa tendance sera établie de manière robuste. Cependant, cela ne signifie pas pour autant que l'incertitude sur la tendance diminuera automatiquement. Néanmoins, il est évident que dans le contexte de notre étude, les séries les plus courtes sont davantage affectées par la variabilité interannuelle accentuée ces dernières années par rapport aux séries plus longues (1996-2019). En effet, il convient de souligner que la période, débutant en 2009, semble encore se situer dans la phase d'augmentation des concentrations de HCl, qui est survenue après la décroissance plus prononcée (cf. figure 5).

Bien que cette part de taux de variation relatifs non significatifs soit plus importante par rapport aux autres périodes d'analyse, il est important de signaler que certaines stations ne suivent pas cette tendance. Effectivement, nous pouvons remarquer que pour un certain nombre de sites, les tendances obtenues à partir de ERA-I, ERA5 et surtout à partir des données FTIR, restent significatives. C'est par exemple le cas de la station de Zugspitze, du Jungfraujoch ou encore de Lauder. Cette observation est, à nouveau, principalement valide dans la partie supérieure de la stratosphère.

En ce qui concerne, cette fois-ci, exclusivement les données FTIR, nous remarquons une proportion encore plus élevée de tendances significatives, spécifiquement dans la stratosphère supérieure. C'est ce que nous pouvons constater sur les sous-graphiques correspondant aux stations d'Harestua, Saint-Pétersbourg, Toronto, Wollongong ou encore Arrival Heights où des taux de variation négatifs sont présentés. Néanmoins, il est important

de souligner que certaines tendances significatives positives sont également observées pour les sites de Thule, Boulder, Mauna Loa ou encore, La Réunion.

Comme souligné par Sander et al. (2000) dans leur recherche, l'obtention d'estimations précises des tendances à court terme et l'évaluation de leur validité statistique peuvent s'avérer complexes. Les fluctuations de bruit et la présence d'une autocorrélation temporelle marquée au sein de certaines données contribuent à élargir les intervalles de confiance entourant les estimations de tendance.

## 8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

En ce qui concerne les séries temporelles, les résultats montrent une variabilité saisonnière marquée dans l'abondance des colonnes totales de HCl, avec des tendances plus prononcées aux hautes latitudes. La corrélation générale entre les différentes bases de données est globalement satisfaisante, bien que des divergences puissent être attribuées aux variations entre les modèles et les observations FTIR. Il est à noter que les valeurs provenant des données IFS-BASCOE sont généralement légèrement inférieures à la tendance générale, à l'inverse des données BRAM3.

Les données BRAM3 présentent souvent une bonne concordance avec les données FTIR (cf. annexes 10 et 12 par exemple) et ce, particulièrement dans la partie supérieure de la stratosphère. Cette cohérence semble logique, compte tenu de l'assimilation, par BRAM3, de données satellitaires provenant d'Aura MLS (cf. point 5.2.4).

L'analyse de tendances sur différentes périodes (1996-2019, 2004-2019, 2009-2019) permet de mieux comprendre l'évolution des concentrations de HCl au fil du temps. Entre 1996 et 2019, les analyses approfondies des séries temporelles des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère inférieure et supérieure ont majoritairement révélé des tendances significatives et cohérentes, malgré la complexité des données et des facteurs environnementaux en jeu. En effet, les 9 sites pour lesquels des données FTIR étaient disponibles ont montré des tendances négatives et ce, avec des intervalles de confiance acceptables dans la plupart des cas. Les concentrations atmosphériques de HCl diminuent indéniablement depuis que la colonne de HCl a atteint son maximum aux alentours de 1996 pour ces différents sites. Ce qui laisse suggérer que les efforts engendrés par le Protocole de Montréal pour réduire et éliminer la production et l'utilisation de SAO sont efficaces. Ces observations sont similaires à celles observées dans les études de Kohlhepp et al. (2012), Froidevaux et al., (2015) et Mahieu et al. (2017) et les valeurs de tendances sont généralement cohérentes en correspondance aux valeurs mentionnées dans ces études.

Les tendances observées sur la période 2004-2019 sont globalement moins significatives en comparaison avec la période 1996-2019 et cette disparité est encore plus prononcée lorsque nous les comparons avec la période 2009-2019. Cela souligne l'impact de la période d'analyse sur la signification statistique des résultats. En effet, obtenir des évaluations

précises des tendances à court terme et déterminer leur validité statistique reste un défi. Ainsi, il peut être difficile, dans certains cas, de conclure que les tendances observées diffèrent de zéro, en raison des incertitudes significatives qui les accompagnent (Sander et al, 2000). Il est évident que les périodes de 2004-2019 et 2009-2019 sont davantage marquées par les perturbations dues aux changements de circulation atmosphérique.

Dans tous les cas, il est à noter que les données provenant des mesures FTIR ainsi que celles provenant des réanalyses ERA-I et ERA5 semblent généralement plus significatives. En effet, bien qu'exprimant régulièrement des tendances négatives, les données BRAM3 et IFS-BASCOE ne se sont pas révélées très concluantes d'un point de vue statistique.

Tout comme les différents ensembles de données, certaines stations permettent d'obtenir des tendances plus stables (principalement dans la stratosphère supérieure) et moins impactées par les incertitudes. Nous noterons par exemple, les stations suivantes : Ny Ålesund, Zugspitze, le Jungfraujoch, Rikubetsu, Lauder et Arrival Heights.

En ce qui concerne la stabilité des tendances au sein de la stratosphère, similairement à ce qu'ont observé Bernath & Fernando (2018) et Stolarski et al. (2018), nous avons noté que cette constance était plus marquée dans la stratosphère supérieure par rapport à la stratosphère inférieure. Ce qui nous amène à conclure qu'il est préférable d'observer les tendances de colonnes partielles de HCl dans la stratosphère supérieure afin de s'affranchir davantage des perturbations atmosphériques. De plus, comme nous l'avons vu, les mesures FTIR semblent fournir une bonne estimation des concentrations de HCl présentes dans la partie supérieure de la stratosphère.

En ce qui concerne les pistes d'amélioration, comme nous avons pu le souligner à plusieurs reprises dans la méthodologie, certaines approximations ont été réalisées dans cette étude. Il serait potentiellement intéressant de tenir davantage compte des limites effectives de la stratosphère (c'est-à-dire, les altitudes correspondant à la base de la stratosphère inférieure et au sommet de la stratosphère supérieure).



Il est également pertinent de souligner que les profils provenant des données modèles n'ont pas été lissés par les noyaux de moyennage des données FTIR, une approche qui pourrait être envisagée dans des recherches ultérieures. Celle-ci permettrait d'examiner plus en détail les effets de la suppression de la résolution verticale supérieure, présente dans les données modèles, sur les résultats obtenus.

En conclusion, les comparaisons entre différentes bases de données ont démontré une bonne corrélation générale. L'analyse des tendances sur différentes périodes a révélé des résultats significatifs, soulignant l'efficacité des efforts du Protocole de Montréal dans la réduction des SAO. Malgré des variations, des tendances négatives cohérentes et significatives ont été constatées, en particulier dans la stratosphère supérieure. Les mesures FTIR et les réanalyses ERA-I et ERA5 ont généralement fourni des données plus probantes. Les résultats suggèrent que l'observation des tendances de HCl dans la stratosphère supérieure pourrait réduire l'effet des perturbations atmosphériques. Cette méthodologie prometteuse pourrait encore progresser en considérant les limites supérieure et inférieure de la stratosphère, ainsi qu'en explorant les effets potentiels de résolutions différentes. Les données à long terme disponibles offrent des perspectives encourageantes pour une analyse plus approfondie et des découvertes futures dans ce domaine. Elles permettront ainsi de soutenir le Protocole de Montréal en fournissant des données de tendances fiables pour la stratosphère, quasi globales, et de pallier le manque de données satellitaires prévu pour les prochaines années.

## RÉFÉRENCES

---

- ACE (n.d.). Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). <http://www.ace.uwaterloo.ca/index.php>. Consulté le 05 août 2023.
- ACOM (n.d.). *Infrared Working Group*. Atmospheric Chemistry Observations & Modeling (ACOM). <https://www2.acom.ucar.edu/irwg>. Consulté le 17 juillet 2023.
- Andersen, S. O., Halberstadt, M. L., & Borgford-Parnell, N. (2013). Stratospheric ozone, global warming, and the principle of unintended consequences—An ongoing science and policy success story. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(6), 607–647. <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.791349>.
- Aura. (2023). *Potential Evolution of Aura Mission*. Aura Atmospheric Chemistry. [https://aura.gsfc.nasa.gov/Potential\\_Evolution\\_of\\_Aura.html](https://aura.gsfc.nasa.gov/Potential_Evolution_of_Aura.html). Consulté le 05 août 2023.
- Barret, B., De Mazière, M., and Mahieu, E. (2003). Ground-based FTIR measurements of CO from the Jungfraujoch: characterisation and comparison with in situ surface and MOPITT data. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2217–2223. <https://doi.org/10.5194/acp-3-2217-2003>.
- Batchelor, R. L., Kolonjari, F., Lindenmaier, R., Mittermeier, R. L., Daffer, W., Fast, H., Manney, G., Strong, K., and Walker, K. A. (2010). Four Fourier transform spectrometers and the Arctic polar vortex: instrument intercomparison and ACE-FTS validation at Eureka during the IPY springs of 2007 and 2008. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 51–66. <https://doi.org/10.5194/amt-3-51-2010>.
- Bernath, P. and Fernando, A. M. (2018). Trends in stratospheric HCl from the ACE satellite mission. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 217, 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.05.027>.
- Bönisch, H., Engel, A., Birner, T., Hoor, P., Tarasick, D. W., & Ray, E. A. (2011). On the structural changes in the Brewer-Dobson circulation after 2000. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(8), 3937–3948. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3937-2011>.
- Brasseur, G. P., & Jacob, D. J. (2017). Model Equations and Numerical Approaches. In *Modeling of Atmospheric Chemistry* (pp. 84–204). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781316544754.005>.
- Brasseur, G. P., & Solomon, S. (2005). *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere* (Vol. 32). Springer Netherlands.
- Buchholz, R. R., Deeter, M. N., Worden, H. M., Gille, J., Edwards, D. P., Hannigan, J. W., Jones, N. B., Paton-Walsh, C., Griffith, D. W. T., Smale, D., Robinson, J., Strong, K., Conway, S., Sussmann, R., Hase, F., Blumenstock, T., Mahieu, E., and Langerock, B. (2017). Validation of MOPITT carbon monoxide using ground-based Fourier transform infrared spectrometer data from NDACC. *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1927–1956. <https://doi.org/10.5194/amt-10-1927-2017>.

C3S (n.d.). *Climate Reanalysis*. Copernicus Climate Change Service (C3S). <https://climate.copernicus.eu/climate-reanalysis#:~:text=Reanalyses%20are%20among%20the%20most,grids%20at%20sub%2Ddaily%20intervals>. Consulté le 7 août 2023.

Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, I., Kållberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., and Vitart, F. (2011). The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 137, 553–597. <https://doi.org/10.1002/qj.828>.

Earthdata (n.d.). *Hierarchical Data Format (HDF)*. Earth science data collections (Earthdata). <https://www.earthdata.nasa.gov/technology/hierarchical-data-format-hdf>. Consulté le 13 août 2023.

ECMWF (n.d.). *Climate reanalysis*. European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF). <https://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis>. Consulté le 06 août 2023.

Errera, Q., Chabrillat, S., Christophe, Y., Debossher, J., Hubert, D., Lahoz, W., Santee, M. L., Shiotani, M., Skachko, S., von Clarmann, T., and Walker, K. (2019). Technical note: Reanalysis of Aura MLS chemical observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 13647–13679, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13647-2019>.

Froidevaux, L., Anderson, J., Wang, H.-J., Fuller, R. A., Schwartz, M. J., Santee, M. L., Livesey, N. J., Pumphrey, H. C., Bernath, P. F., & Russell, J. M. (2015). Global Ozone Chemistry And Related trace gas Data records for the Stratosphere (GOZCARDS): methodology and sample results with a focus on HCl, H<sub>2</sub>O, and O<sub>3</sub>. *Atmos. Chem. Phys.*, 15(18), 10471–10507. <https://doi.org/10.5194/acp-15-10471-2015>.

Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999–2049. <http://dx.doi.org/10.1002/qj.3803>.

Hoffmann, L., Günther, G., Li, D., Stein, O., Wu, X., Griessbach, S., Heng, Y., Konopka, P., Müller, R., Vogel, B., and Wright, J. S. (2019) From ERA-Interim to ERA5: the considerable impact of ECMWF's next-generation reanalysis on Lagrangian transport simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 3097–3124. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3097-2019>.

Huijnen, V., Flemming, J., Chabrillat, S., Errera, Q., Christophe, Y., Blechschmidt, A.-M., Richter, A., and Eskes, H. (2016). C-IFS-CB05-BASCOE: stratospheric chemistry in the Integrated Forecasting System of ECMWF. *Geosci. Model Dev.*, 9, 3071–3091. <https://doi.org/10.5194/gmd-9-3071-2016>.

Kohlhepp, R., Ruhnke, R., Chipperfield, M. P., De Mazière, M., Notholt, J., Barthlott, S., Batchelor, R. L., Blatherwick, R. D., Blumenstock, Th., Coffey, M. T., Demoulin, P., Fast, H., Feng, W., Goldman, A., Griffith, D. W. T., Hamann, K., Hannigan, J. W., Hase, F., Jones, N. B., Kagawa, A., Kaiser, I., Kasai, Y., Kirner, O., Kouker, W., Lindenmaier, R., Mahieu, E., Mittermeier, R. L., Monge-Sanz, B., Morino, I., Murata, I., Nakajima, H., Palm, M., Paton-Walsh, C., Raffalski, U., Reddmann, Th., Rettinger, M., Rinsland, C. P., Rozanov, E., Schneider, M., Senten, C., Servais, C., Sinnhuber, B.-M., Smale, D., Strong, K., Sussmann, R., Taylor, J. R., Vanhaelewyn, G., Warneke, T., Whaley, C., Wiehle, M., and Wood, S. W. (2012). Observed and simulated time evolution of HCl, ClONO<sub>2</sub>, and HF total column abundances. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3527–3556. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3527-2012>.

Mahieu, E. (2007). *La destruction de la couche d'ozone et ses implications en Région wallonne*. Jambes, Belgium: Ministère de la Région Wallonne - DGRNE. <https://hdl.handle.net/2268/2423>. Consulté le 05 août 2023.

Mahieu, E. (2021). *Molecular spectroscopy* [Support de cours]. Université de Liège, Liège, Belgique.

Mahieu, E., Theate, P., & Brahy, V. (2007). La destruction de la couche d'ozone. In *La destruction de la couche d'ozone*. Ministère de la Région Wallonne - DGRNE. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/35015>. Consulté le 05 août 2023.

Mahieu, E., Chipperfield, M. P., Notholt, J., Reddmann, T., Anderson, J., Bernath, P. F., Blumenstock, T., Coffey, M. T., Dhomse, S. S., Feng, W., Franco, B., Froidevaux, L., Griffith, D. W. T., Hannigan, J. W., Hase, F., Hossaini, R., Jones, N. B., Morino, I., Murata, I., ... Walker, K. A. (2014). Recent Northern Hemisphere stratospheric HCl increase due to atmospheric circulation changes. *Nature*, 515, 104–107. <https://doi.org/10.1038/nature13857>.

Mahieu, E., Bader, W., Bovy, B., Demoulin, P., Flock, O., Franco, B., Lejeune, B., Prignon, M., Roland, G., et Servais, C. (2017). Surveillance de l'atmosphère terrestre depuis la station du Jungfraujoch : une épopée liégeoise entamée voici plus de 65 ans !. *Bulletin de la Société Géographique de Liège*, 68 (2017/1), 119–130. <https://doi.org/10.25518/0770-7576.4592>.

Mahieu, E., Prignon, M., Servais, C., Chabrilat, S., Errera, Q., Friedrich, M., Smeekes, S., Froidevaux, L., Salawitch, R. J., Wales, P., Notholt, J., & Chipperfield, M. P. (2019). Post-peak trend of upper stratospheric hydrogen chloride derived from ground-based FTIR solar spectra and model simulations. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/237056>. Consulté le 11 avril 2023.

Mahieu, E., Fischer, EV, Franco, B, Palm, M, Wizenberg, T, Smale, D, Clarisse, L, Clerbaux, C, Coheur, P-F, Hannigan, JW, Lutsch, E, Notholt, J, Pardo Cantos, I, Prignon, M, Servais, C, Strong, K. (2021). First retrievals of peroxyacetyl nitrate (PAN) from ground-based FTIR solar spectra recorded at remote sites, comparison with model and satellite data. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 9 (1): 00027. <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00027>.

Minganti, D. (2022). *Evaluating the stratospheric circulation and its variability in a Chemistry-Climate Model with reanalyses and observations of nitrous oxide*. Thèse de doctorat, Liège,

Université de Liège, inédit, 259 p. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/289504>. Consulté le 12 août 2023.

Minganti, D., Chabrillat, S., Christophe, Y., Errera, Q., Abalos, M., Prignon, M., Kinnison, D. E., and Mahieu, E. (2020). Climatological impact of the Brewer–Dobson circulation on the N<sub>2</sub>O budget in WACCM, a chemical reanalysis and a CTM driven by four dynamical reanalyses. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 12609–12631. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12609-2020>.

Minganti, D., Chabrillat, S., Errera, Q., Prignon, M., Kinnison, D. E., Garcia, R. R., Abalos, M., Alsing, J., Schneider, M., Smale, D., Jones, N., & Mahieu, E. (2022). Evaluation of the N<sub>2</sub>O Rate of Change to Understand the Stratospheric Brewer-Dobson Circulation in a Chemistry-Climate Model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127 (22). <https://doi.org/10.1029/2021JD036390>.

Molina, M., Rowland, F. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249, 810–812. <https://doi.org/10.1038/249810a0>.

NDACC (n.d.). *FTIR Spectrometer*. Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC). <https://ndacc.larc.nasa.gov/instruments/ftir-spectrometer>. Consulté le 17 juillet 2023.

Prignon, M. (2021). *Stratospheric circulation changes: investigations using multidecadal observations and simulations of inorganic fluorine*. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, inédit, 133 p. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/260555>. Consulté le 12 août 2023.

Prignon, M., Chabrillat, S., Minganti, D., O'Doherty, S., Servais, C., Stiller, G., Toon, G. C., Vollmer, M. K., and Mahieu, E. (2019). Improved FTIR retrieval strategy for HCFC-22 (CHClF<sub>2</sub>), comparisons with in situ and satellite datasets with the support of models, and determination of its long-term trend above Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 12309–12324. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12309-2019>.

Prignon, M., Chabrillat, S., Friedrich, M., Smale, D., Strahan, S. E., Bernath, P. F., et al. (2021). Stratospheric fluorine as a tracer of circulation changes: Comparison between infrared remote sensing observations and simulations with five modern reanalyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(19), 1–24. <https://doi.org/10.1029/2021JD034995>.

Reimann, S., Elkins, J. W., Fraser, P. J., Hall, B. D., Kurylo, M. J., Mahieu, E., Montzka, S. A., Prinn, R. G., Rigby, M., Simmonds, P. G., & Weiss, R. F. (2018). Observing the atmospheric evolution of ozone-depleting substances. *Comptes Rendus Geoscience*, 350, 384–392. <https://doi:10.1016/j.crte.2018.08.008>.

Santer, B. D., Wigley, T. M. L., Boyle, J. S., Gaffen, D. J., Hnilo, J. J., Nychka, D., Parker, D. E., & Taylor, K. E. (2000). Statistical significance of trends and trend differences in layer-average atmospheric temperature time series. *Journal of Geophysical Research*, 105(D6), 7337–7356. <https://doi.org/10.1029/1999JD901105>.

Stolarski, R. S., Douglass, A. R., and Strahan, S. E. (2018). Using satellite measurements of N<sub>2</sub>O to remove dynamical variability from HCl measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5691–5697. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5691-2018>.

Wargan, K., Weir, B., Manney, G., L., Cohn, S. E., Knowland, K. E., Wales, P. A., & Livesey, N. J. (2023). M2-SCREAM: A stratospheric composition reanalysis of Aura MLS data with MERRA-2 transport. *Earth and Space Science*, 10(2). <https://doi.org/10.1029/2022EA002632>.

## LISTE DES ANNEXES

---

<i>Annexe 1 : Durées de vie atmosphérique, émissions mondiales, potentiels de destruction de l'ozone et potentiels de réchauffement global de certains gaz sources halogénés et de gaz substitués HFC (Andersen et al., 2013).</i> .....	87
<i>Annexe 2 : Emissions globales des principaux composés organiques chlorés inventoriés par AFEAS (Mahieu, 2007).</i> .....	88
<i>Annexe 3 : Evolution de la charge en chlore troposphérique et stratosphérique (Mahieu et al., 2007).</i> .....	89
<i>Annexe 4 : Cycle annuel de HCl aux différents sites tel que déterminé par différentes bases de données (Kohlhepp et al., 2012).</i> .....	90
<i>Annexe 5 : Taux de changement relatifs de HCl pour huit sites du NDACC (Mahieu et al., 2014).</i> .....	91
<i>Annexe 6 : Configuration typique d'une installation FTIR au sol : deux détecteurs et plusieurs filtres optiques (Mahieu, 2021).</i> .....	92
<i>Annexe 7 : Caractéristiques des réanalyses ERA5 et ERA-Interim (Hoffmann et al., 2019).</i> ....	92
<i>Annexe 8 : Couverture verticale et échantillonnage des réanalyses ERA-Interim et ERA5 (Hoffmann et al., 2019).</i> .....	93
<i>Annexe 9 : Principaux vecteurs propres et valeurs propres des noyaux de moyennage du rapport de mélange en volume pour le HCl à différentes stations.</i> .....	94
<i>Annexe 10 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère inférieure pour le site d'Arrival Heights telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.</i> .....	95
<i>Annexe 11 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère supérieure pour le site de Ny Ålesund telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.</i> .....	95
<i>Annexe 12 : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère supérieure pour le site du Jungfraujoch telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.</i> .....	96

## ANNEXES

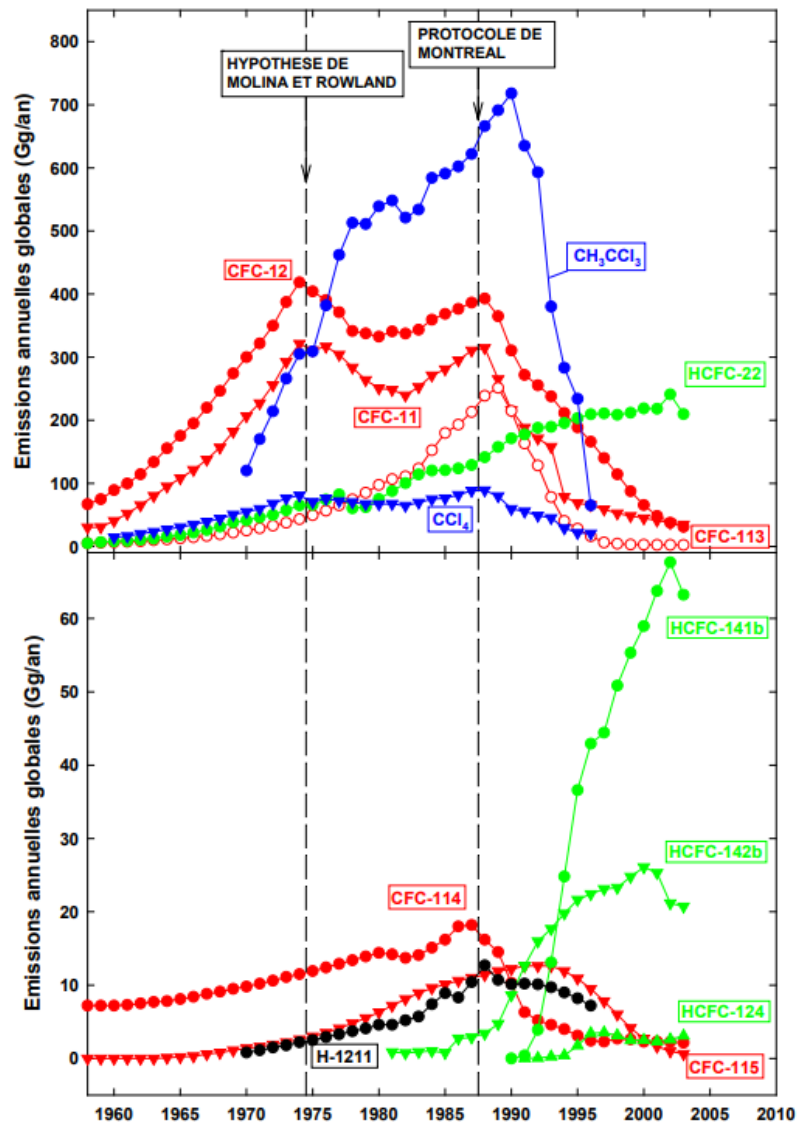
**Annexe 1** : Durées de vie atmosphérique, émissions mondiales, potentiels de destruction de l'ozone et potentiels de réchauffement global de certains gaz sources halogénés et de gaz substitués HFC (Andersen et al., 2013).

Halogen source gas	Atmospheric lifetime (years)	Global emissions in 2008 (kt/yr) <sup>a</sup>	Ozone depletion potential (ODP) <sup>c</sup>	Global warming potential (GWP <sub>100 yr</sub> ) <sup>c</sup>
<i>Chlorine</i>				
CFC-11	45	52–91	1	4750
CFC-12	100	41–99	0.82	10,900
CFC-113	85	3–8	0.85	6130
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	26	40–80	0.82	1400
HCFCs	1–17	385–481	0.01–0.12	77–2220
Methyl chloroform (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	5	Less than 10	0.16	146
Methyl chloride	1	3600–4600	0.02	13
<i>Bromine</i>				
Halon-1301	65	1–3	15.9	7140
Halon-1211	16	4–7	7.9	1890
Methyl bromide (CH <sub>3</sub> Br)	0.8	110–150	0.66	5
Very short-lived gases (e.g., CHBr <sub>3</sub> )	Less than 0.5	<sup>b</sup>	<sup>b</sup> Very low	<sup>b</sup> Very low
<i>Hydrofluorocarbons (HFCs)</i>				
HFC-134a	13.4	149±27	0	1430
HFC-23	222	12	0	14800
HFC-143a	47.1	17	0	4470
HFC-125	28.2	22	0	3500
HFC-152a	1.5	50	0	124
HFC-32	5.2	8.9	0	675
HFO-1234yf	11 days	n.a.	0	4

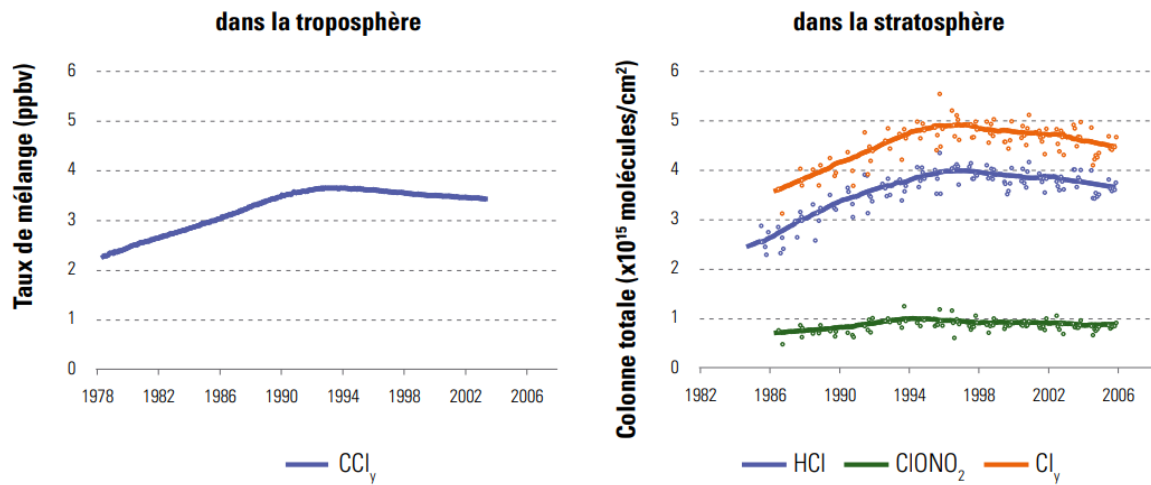
Notes: <sup>a</sup>Includes both human activities (production and banks) and natural sources. Emissions are in units of kilotonnes per year (1 kilotonne = 1000 metric tons = 1 gigagram = 10<sup>9</sup> grams). <sup>b</sup>Estimates are very uncertain for most species. <sup>c</sup>100-yr GWPs updated from IPCC AR4; data on HFO-1234yf from Nielsen et al. (2007). Values are calculated for emissions of an equal mass of each gas. Source: Updated by the authors from Fahey and Hegglin (2011).



**Annexe 2 :** Emissions globales des principaux composés organiques chlorés inventoriés par AFEAS (Mahieu, 2007).

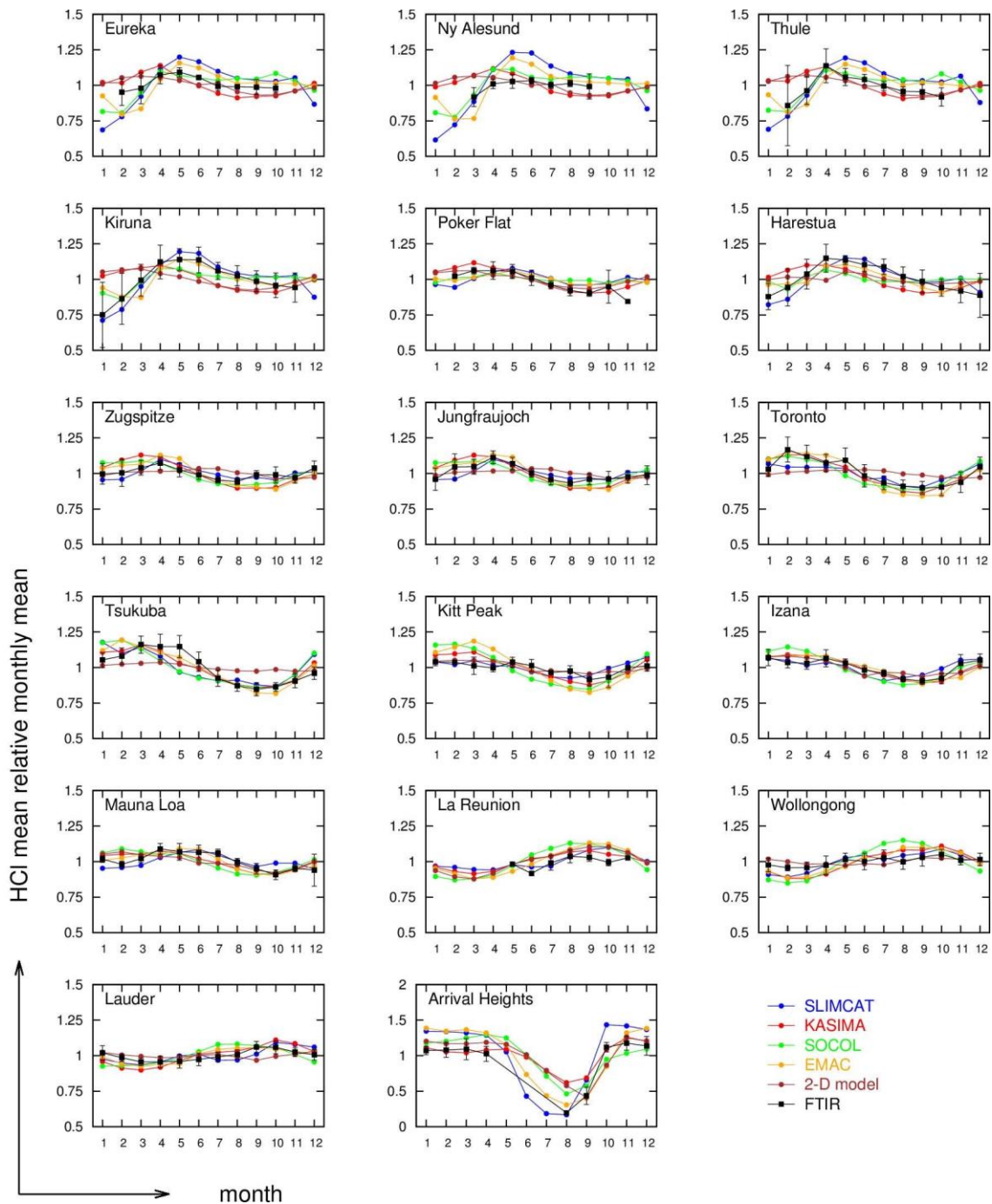


**Annexe 3** : Evolution de la charge en chlore troposphérique et stratosphérique (Mahieu et al., 2007).



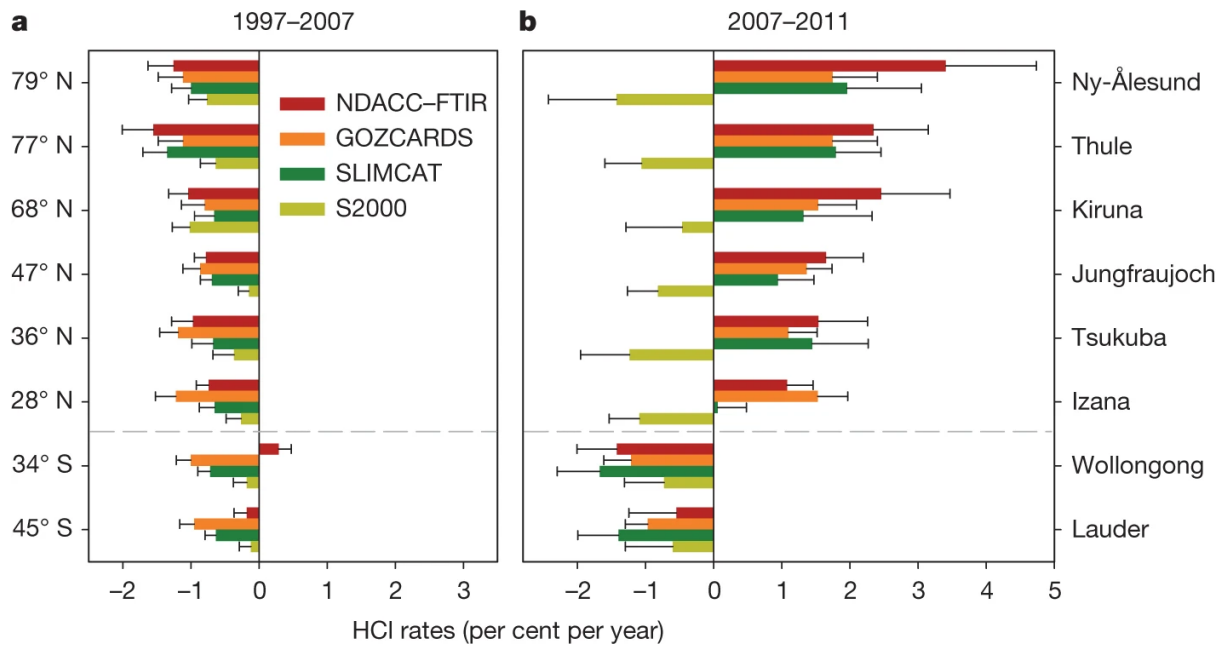
La charge en chlore troposphérique est déduite de mesures in situ effectuées par le réseau AGAGE (Advanced, Global Atmospheric Gases Experiment) et la charge en chlore stratosphérique est déduite de télémessures effectuées par l'Université de Liège à la station scientifique internationale du Jungfraujoch (Alpes suisses, 46,5°N, altitude 3580 m).

**Annexe 4 : Cycle annuel de HCl aux différents sites tel que déterminé par différentes bases de données (Kohlhepp et al., 2012).**



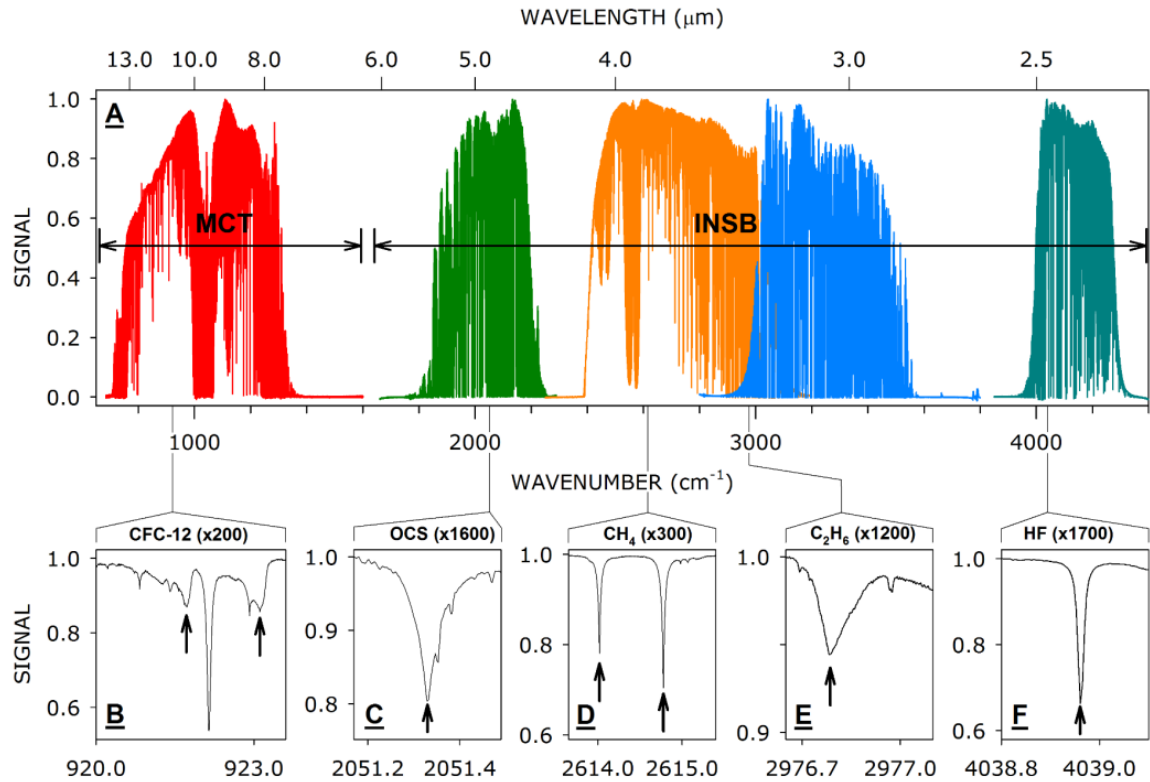
*Cycle annuel de HCl aux différents sites tel que déterminé par les instruments FTIR (en noir) et simulé par SLIMCAT (en bleu), KASIMA (en rouge), SOCOL (en vert), EMAC (en orange) et le modèle Bremen 2-D (en brun). Les moyennes mensuelles relatives ont été calculées en normalisant les moyennes mensuelles avec la moyenne annuelle respective, puis en faisant la moyenne sur la période 2000-2009. Les barres d'erreur des mesures FTIR représentent l'écart-type.*

**Annexe 5 : Taux de changement relatifs de HCl pour huit sites du NDACC (Mahieu et al., 2014).**



*a, Les taux de variation (pourcentage par an) pour la période 1997-2007 (1999-2007 pour Thulé et Izana, 1998-2007 pour Tsukuba). b, Comme pour a mais pour 2007-2011. Les taux de changement ont été dérivés des ensembles de données d'observation FTIR et GOZCARDS et des deux séries chronologiques simulées SLIMCAT (voir code de couleur). Les barres d'erreur correspondent au niveau d'incertitude 2σ.*

**Annexe 6** : Configuration typique d'une installation FTIR au sol : deux détecteurs et plusieurs filtres optiques (Mahieu, 2021).



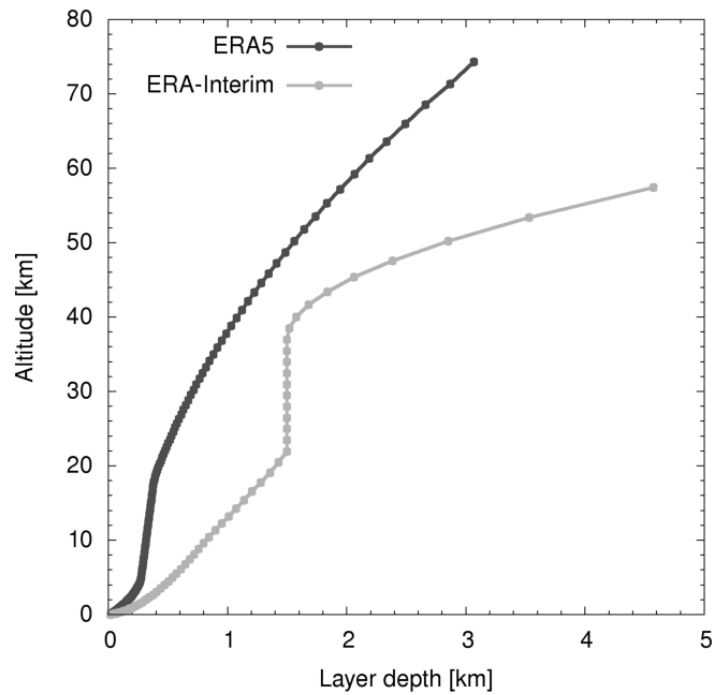
**Annexe 7** : Caractéristiques des réanalyses ERA5 et ERA-Interim (Hoffmann et al., 2019).

	ERA5	ERA-Interim
<b>Characteristics</b>		
Implementation date	8 Mar 2016	12 Dec 2006
Horizontal resolution	$T_L 636$ (~ 31 km)	$T_L 255$ (~ 79 km)
Horizontal transform grid <sup>a</sup>	$0.3^\circ \times 0.3^\circ$	$0.75^\circ \times 0.75^\circ$
Vertical resolution	137 levels up to 0.01 hPa	60 levels up to 0.1 hPa
Temporal resolution	Hourly	6-hourly
IFS cycle <sup>b</sup>	41r2	31r2
Period covered	1950–now	1979–now
Reference	Hersbach and Dee (2016)	Dee et al. (2011)
<b>Resource requirements</b>		
CPU time (s)	3130	350
Main memory (MB)	5800	530
Disk storage (GB)	450	5.8

<sup>a</sup> These entries refer to the longitude  $\times$  latitude grids on which we retrieved the data from ECMWF.

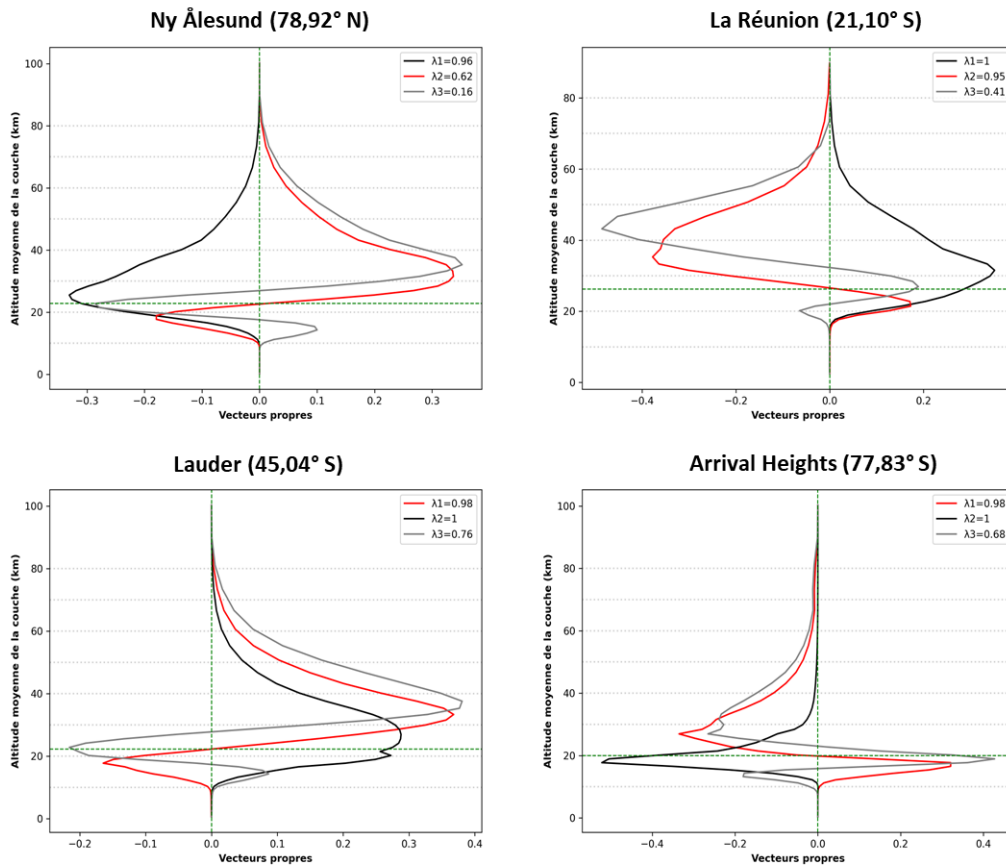
<sup>b</sup> For a detailed description of ECMWF's Integrated Forecast System (IFS) cycle characteristics see <https://www.ecmwf.int/en/forecasts/documentation-and-support/changes-ecmwf-model> (last access: 14 November 2018).

**Annexe 8 : Couverture verticale et échantillonnage des réanalyses ERA-Interim et ERA5 (Hoffmann et al., 2019).**

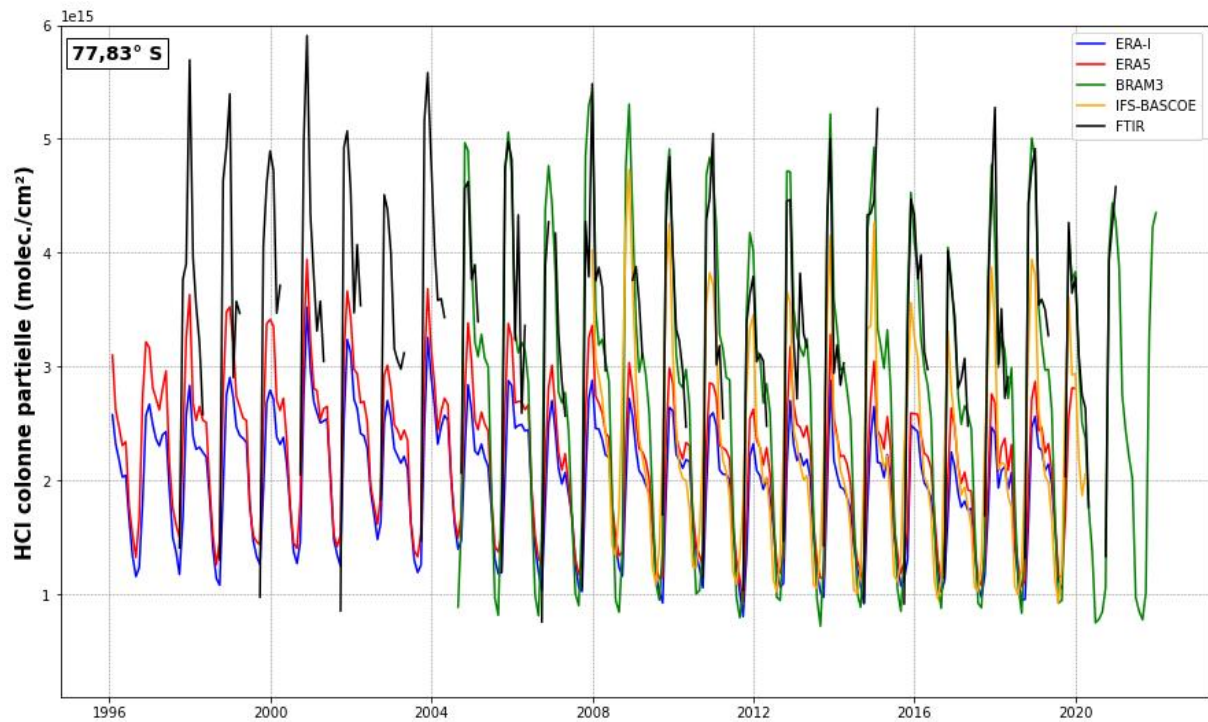


*Couverture verticale et échantillonnage des réanalyses ERA-Interim (gris clair) et ERA5 (gris foncé). Les profondeurs des couches et les altitudes médianes des couches sont calculées à l'aide de la formule barométrique en utilisant une hauteur d'échelle constante de 7 km et une pression de surface de 1013,25 hPa.*

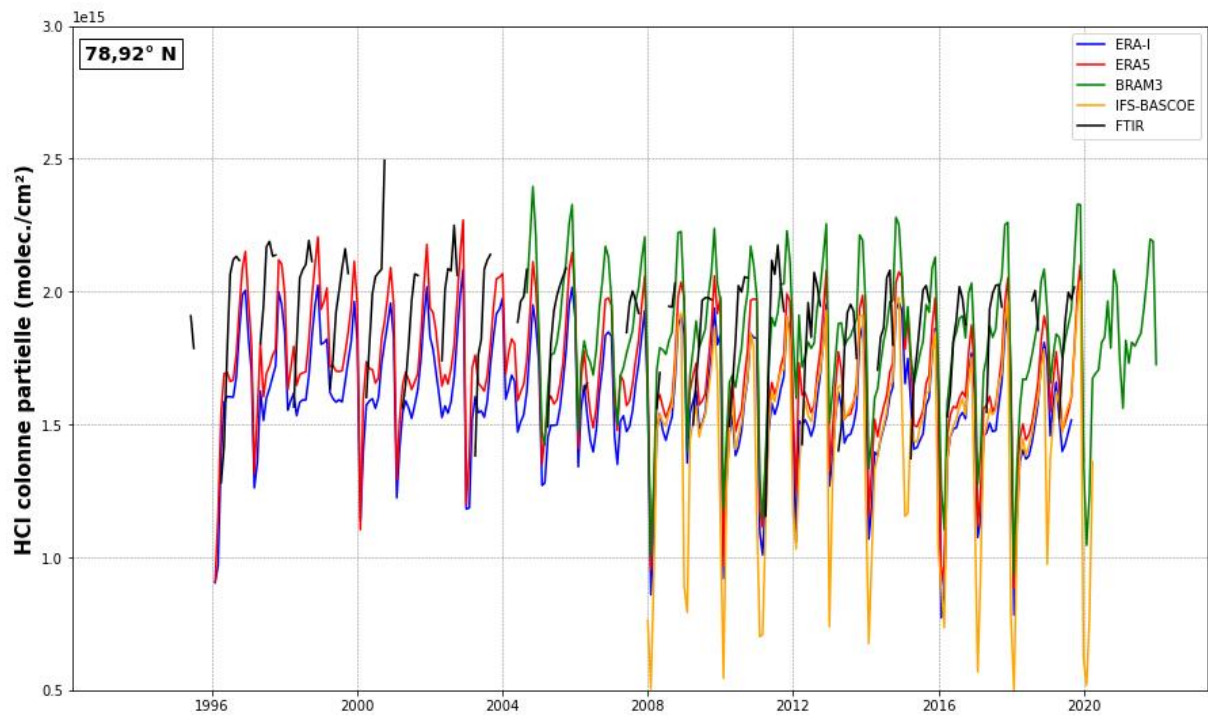
**Annexe 9 : Principaux vecteurs propres et valeurs propres des noyaux de moyennage du rapport de mélange en volume pour le HCl à différentes stations.**



**Annexe 10** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère inférieure pour le site d'Arrival Heights telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.



**Annexe 11** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère supérieure pour le site de Ny Ålesund telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.





**Annexe 12** : Séries temporelles des abondances des colonnes partielles de HCl dans la stratosphère supérieure pour le site du Jungfraujoch telles que mesurées ou simulées par différentes bases de données.

