

Mémoire

Auteur : Hiault, Florentin

Promoteur(s) : Mahieu, Emmanuel; 8584

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/2268.2/18682>

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.

**Université de Liège
Faculté des sciences
Département de géographie**

**Augmentation atmosphérique du HFC-23 (CHF₃) au-
dessus de la station de Jungfrauoch (Suisse)
d'après les spectres solaires infrarouges à haute
résolution au sol. Comparaison avec des données in
situ et satellitaires**

Mémoire présenté par : **Florentin HIAULT**

pour l'obtention du titre de

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

Année académique :

2022-2023

Date de défense :

Septembre 2023

Président de jury :

Pr. Xavier FETTWEIS

Promoteur :

Pr. Emmanuel MAHIEU

Co-promoteur :

Dr. Eric HALLOT

Jury de lecture :

Pr. Aurelia FERRARI

Dr. Alison DELHASSE

Remerciements

Par la présente, cet écrit met la touche finale à la rédaction de mon mémoire de recherche en vue de l'obtention de mon master en Global Change, orientation climatologie à l'Université de Liège.

Ces deux années ont été riches en expériences, apprentissages et rencontres qu'elles soient académiques ou amicales. Je suis extrêmement chanceux d'avoir pu effectuer ce mémoire de recherche au sein du Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire de l'Université de Liège. Cette expérience a été pour moi une formidable occasion d'apprendre, d'expérimenter et de m'épanouir en tant que scientifique. Pour cela je vous remercie tous !

Mes premiers remerciements vont à mon promoteur et directeur du GIRPAS, le Pr. Emmanuel Mahieu que je remercie tout particulièrement pour son encadrement à toute épreuve. Vos conseils avisés, le temps consacré ainsi que les efforts déployés pour aiguïser et nourrir ma curiosité scientifique m'ont été précieux. Pour cela et bien plus encore, je vous dis merci !

Je souhaite également remercier l'équipe du GIRPAS en commençant par sa secrétaire, Diane Zander que je remercie pour sa gentillesse. Les quelques moments à discuter m'ont été fort agréables. Je remercie très chaleureusement Irene Pardo Cantos qui m'a suivi au jour le jour lors de ce travail. Tu as été d'une grande aide par tes conseils avisés, ta disponibilité et ton soutien au cours de mon parcours.

Je voudrais aussi remercier mon co-promoteur le Dr. Eric Hallot, responsable de la cellule Télédétection de l'ISSeP. Merci de m'avoir accompagné dans ce projet et de m'avoir fait découvrir un autre type de recherche. Je remercie par ailleurs toute son équipe de recherche. J'ai passé d'excellents moments avec vous durant mon stage et je vous remercie pour la pertinence de vos conseils. Une pensée particulière au Dr. Coraline Wyard pour sa relecture de mes premiers essais ainsi que pour sa disponibilité.

Je suis reconnaissant à mon jury de lecture, la Pr. Aurélia Ferrari et la Dr. Alison Delhasse pour la lecture et l'évaluation de mon mémoire de master.

Mes derniers remerciements vont à ma famille et à mes amis qui m'ont toujours soutenu dans cette période et qui ont joué un rôle indirect dans la réussite de ce projet. À mes camarades de promotion avec qui j'ai partagé une année riche en aventures. Je remercie enfin mes parents pour leur soutien inconditionnel dans les moments de doutes avec une pensée particulière à mon père pour ses conseils et relectures avisés.

Résumé

L'activité anthropique a fortement impacté l'environnement terrestre ainsi que son climat. L'émission dans l'atmosphère de composés chimiques connus comme étant des gaz à effet de serre (GES) a sensiblement influencé le climat mondial. Les activités humaines ont également contribué à l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique avec l'émission de substances chimiques telles que les chlorofluorocarbures (CFC) et hydrochlorofluorocarbures (HCFC) employés à large échelle dans des processus industriels ou domestiques. Les hydrofluorocarbures (HFC) ont été mis au point par l'industrie en remplacement des CFC et HCFC. Bien qu'ils ne participent pas à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, ils sont de puissants GES. Ce travail de recherche étudie un HFC particulier : le HFC-23 (ou trifluorométhane). Ce composé chimique est visé par l'amendement de Kigali au Protocole de Montréal en tant que puissant GES.

Ce travail est motivé par l'existence de précédents dans la littérature scientifique ayant documenté l'évolution de son abondance atmosphérique au niveau global ou plus spécifiquement à partir de sites de mesures dans l'hémisphère sud.

Ce mémoire vise à caractériser l'accroissement de l'abondance atmosphérique du HFC-23 entre 2007 et 2020 en utilisant des données provenant de sites de mesure en Europe, complétées par des informations obtenues par télédétection.

Différents types de données sont employés dans ce travail. Les données FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, en anglais) issues de la station de recherche du Jungfraujoch (Suisse) sont exploitées à l'aide de l'algorithme SFIT4 à partir d'une stratégie d'inversion élaborée dans ce travail. Les données satellitaires issues de la plateforme SCISAT ainsi que des données *in situ* provenant de la station de recherche de Mace Head (Irlande) sont également utilisées.

Les analyses des tendances obtenues confirment l'accroissement de l'abondance atmosphérique du HFC-23. Les résultats dérivés des observations satellitaires présentent une forte corrélation avec ceux provenant des mesures au sol. En outre, l'ensemble des conclusions de cette étude concorde largement avec les constatations préexistantes dans la littérature scientifique.

Les défis expérimentaux rencontrés au cours de cette étude ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. En élargissant les limites spatiales et temporelles de cette investigation, il serait possible d'acquérir des données complémentaires, renforçant ainsi la précision des analyses de tendances. Une opportunité potentielle réside dans l'amélioration des paramètres spectroscopiques et des hypothèses sous-jacentes au calcul des erreurs pour les données FTIR. Enfin, la saisonnalité de l'abondance atmosphérique du HFC-23 pourrait être analysée, améliorant la précision des valeurs de tendances.

Abstract

Anthropogenic activity has had a major impact on the Earth's environment and climate. The emission into the atmosphere of chemical compounds known as greenhouse gases (GHGs) has significantly influenced global climate. Human activities have also contributed to the depletion of the stratospheric ozone layer through the emission of chemical substances such as chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), which are widely used in industrial and domestic processes. Hydrofluorocarbons (HFCs) have been developed by industry to replace CFCs and HCFCs. Although they do not contribute to the destruction of the stratospheric ozone layer, they are powerful GHGs. This research study focuses on a particular HFC: HFC-23 (or trifluoromethane). This chemical compound is covered by the Kigali Amendment to the Montreal Protocol as a powerful GHG.

This work is motivated by the existence of investigations in the scientific literature that have documented the evolution of its atmospheric abundance on a global level, or more specifically from measurement sites in the southern hemisphere.

This thesis aims to characterize the increase in atmospheric abundance of HFC-23 between 2007 and 2020 using data from measurement sites in Europe, supplemented by information obtained from remote-sensing.

Several data sets are used in this work. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) data from the Jungfraujoch research station (Switzerland) are processed using the SFIT4 algorithm, using on an inversion strategy developed in this work. Satellite data from the SCISAT platform and *in situ* data from the Mace Head research station (Ireland) are also used.

Trend analyses confirm the increasing atmospheric abundance of HFC-23. The results derived from satellite observations show a strong correlation with those from ground-based measurements. Moreover, the overall conclusions of this study are broadly in line with pre-existing findings in the scientific literature.

The experimental challenges encountered during this study open up new research perspectives. By expanding the spatial and temporal boundaries of this investigation, it would be possible to acquire more satellite data, thereby enhancing the accuracy of trend analyses. A potential opportunity lies in improving the spectroscopic parameters and assumptions underlying error calculations for FTIR data. Finally, the seasonality of atmospheric HFC-23 abundance could be analyzed, improving the accuracy of trend values.

Sommaire

Remerciements	3
Résumé	4
Abstract	5
Sommaire	6
Liste des acronymes	9
1. Éléments de contexte : l'atmosphère terrestre, sa composition et sa dynamique	12
1.1. L'atmosphère terrestre	12
1.1.1. Structure verticale de l'atmosphère.....	12
1.1.2. Aperçu de la composition de l'atmosphère terrestre	13
1.2. L'effet de serre	15
1.3. Les gaz à effet de serre	16
1.3.1. Évolution des gaz à effet de serre principaux	17
1.3.2. Composés halogénés atmosphériques.....	20
1.3.3. Le trifluorométhane (HFC-23)	22
1.4. Le transport atmosphérique	24
1.4.1. La circulation générale	24
1.4.2. Le transport vertical	26
1.5. L'ozone stratosphérique	27
1.5.1. Le mécanisme de Chapman	27
1.5.2. Les cycles catalytiques destructeurs d'ozone	28
1.5.3. L'amincissement de la couche d'ozone	30
1.6. Traités internationaux	32
1.6.1. Le plan d'action mondial.....	32
1.6.2. La convention de Vienne.....	32
1.6.3. Le protocole de Montréal	32
1.6.4. L'amendement de Kigali	33
2. Méthodologie et jeux de données	35
2.1. Sites d'études	35
2.1.1. La station de recherche du Jungfraujoch.....	35

2.1.2.	La station de recherche de Mace Head	36
2.2.	Techniques de mesures des composés atmosphériques.....	37
2.2.1.	La spectroscopie infrarouge : les concepts.....	37
2.2.2.	Spéctromètre(s) à transformée de Fourier.....	39
2.2.3.	Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse.....	41
2.2.4.	L'instrument GC-MS Medusa	42
2.3.	Les réseaux de mesures au sol et de télédétection.....	43
2.3.1.	Le réseau NDACC.....	43
2.3.2.	Le réseau AGAGE.....	44
2.3.3.	Le satellite SCISAT	44
2.4.	Données.....	47
2.4.1.	Les données ACE-FTS.....	47
2.4.2.	Les données GC-MS Medusa	49
2.4.3.	Paramètres auxiliaires.....	49
2.4.3.1.	Profils p-t	49
2.4.3.2.	Profil de distribution <i>a priori</i> (WACCM)	50
2.4.3.3.	Paramètres spectroscopiques.....	51
2.4.4.	L'algorithme SFIT4	53
2.4.4.1.	Principe général	53
2.4.4.2.	Formalisme mathématique.....	54
2.5.	Traitements appliqués aux données.....	55
2.5.1.	Stratégie d'inversion des données FTIR du Jungfraujoch	55
2.5.1.1.	Formulation d'une stratégie d'inversion ou de restitution	55
2.5.1.2.	Spectre synthétique produit par SFIT4	58
2.5.1.3.	Bilan d'erreurs et contenu en informations	60
2.5.2.	Stratégie et traitement des données ACE-FTS.....	62
2.5.2.1.	Délimitations des zones d'études.....	62
2.5.3.	Traitement des valeurs aberrantes	62
2.5.4.	Traitement des données GC-MS Medusa.....	64
2.5.5.	Inter-comparaison statistique	64
2.6.	Calculs de tendances.....	67
2.6.1.	Formulation d'un modèle général de tendance.....	68
2.6.2.	Formulation d'un modèle de rupture de tendance	69
3.	Résultats	70
3.1.	Tendance du HFC-23 (Jungfraujoch)	70
3.1.1.	Tendance linéaire	70
3.1.2.	Analyse de tendance avec point de rupture.....	71

3.2. Tendance du HFC-23 (Mace Head)	72
3.2.1. Tendance linéaire	72
3.2.2. Analyse de tendance avec point de rupture.....	73
3.3. Tendance du HFC-23 (ACE-FTS)	74
3.3.1. Résultats zone « Ireland »	74
3.3.1.1. Tendance linéaire	74
3.3.1.2. Tendance avec point de rupture.....	75
3.3.1.3. Evolution du taux de mélange <i>versus</i> altitude	76
3.3.1.4. Tendance linéaire	77
3.3.1.5. Tendance avec point de rupture.....	78
3.3.1.6. Evolution du taux de mélange <i>versus</i> altitude	79
3.4. Inter-comparaisons	80
3.5. Comparaison des résultats avec la littérature existante	82
4. Conclusion et perspectives	84
5. Références	86

Liste des acronymes

AGAGE	Advanced Global Atmospheric Gases Experiment
ALE	Atmospheric Lifetime Experiment
CAM	Community Atmosphere Model
CESM	Community Earth System Model
CFC	Chlorofluorocarbures
CLP	Couche limite planétaire
CSA	Canadian Space Agency
DOFS	Degrees Of Freedom for Signal
EAP	Effective Apodization Parameter
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
FTS	Fourier Transform Spectrometer
GAGE	Global Atmospheric Gases Experiment
GC-MS	Gas Chromatography- mass spectrometer
GES	Gaz à effet de serre
GIEC / IPCC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat / Intergovernmental Panel on Climate Change
GIRPAS	Groupe InfraRouge de Physique Atmosphérique et Solaire
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
HFC	Hydrofluorocarbures
HITRAN	High Resolution Transmission
IASI	Infrared Atmospheric Sounding Interferometer
IR	InfraRouge
IRWG	InfraRed Working Group
ISSeP	Institut Scientifique de Service Public
JPL	Jet Propulsion Laboratory
MAESTRO	Measurement of Aerosol Extinction in the Stratosphere and Troposphere Retrieved by Occultation
NCAR	National Center for Atmospheric Research
NDACC	Network for the Detection of Atmospheric Composition Change
NDSC	Network for the Detection of Stratospheric Change
ODP	Ozone Depletion Potential
OMM	Organisation Météorologique Mondiale

OPD	Optimal Estimation Method
PL	Pseudolines
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PRP	Pouvoir de Réchauffement Potentiel
PSC	Polar Stratospheric Cloud
RF	Radiative forcing
SACO	Substance appauvrissant la couche d'ozone
SZA	Solar Zenith Angle
TOR	Tropospheric Ozone Research
UV	Ultraviolets
VMR	Volume Mixing Ratio
WACCM	Whole Atmosphere Community Climate Model
WMO	World Meteorological Organization
ZCIT	Zone de Convergence InterTropicale

1. Éléments de contexte : l'atmosphère terrestre, sa composition et sa dynamique

1.1. L'atmosphère terrestre

1.1.1. Structure verticale de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre consiste en une enveloppe gazeuse divisée en 5 couches distinctes d'après le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (2021) (GIEC ou IPCC, en anglais). Cette subdivision se base sur deux critères principaux : le profil vertical de température et la composition atmosphérique.

La Figure 1-1 décrit selon la verticale, le profil typique de température atmosphérique et les différents niveaux associés.

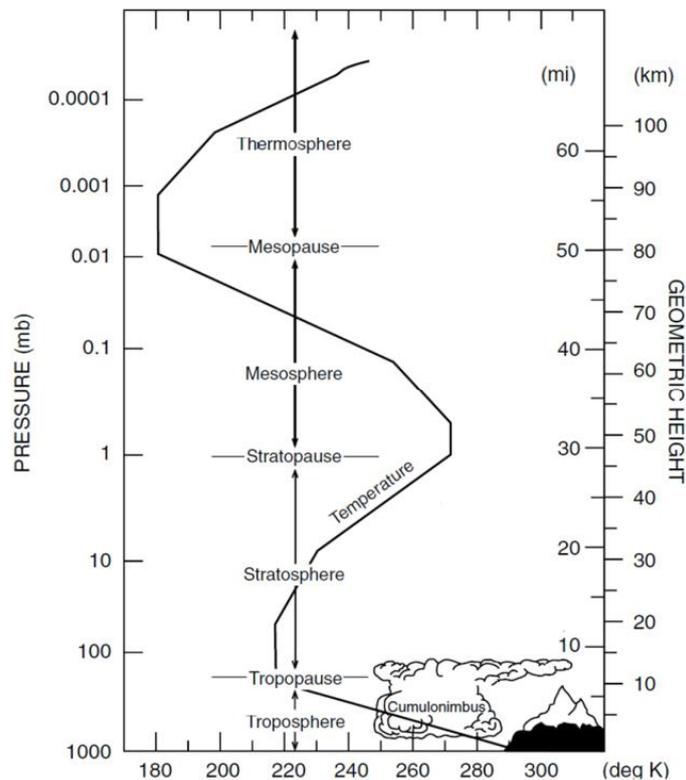


Figure 1-1 Structure verticale de l'atmosphère et de son profil de température typique en fonction de la pression et de l'altitude (Brasseur & Solomon, 2005).

L'observation du gradient vertical de température (variation de la température de l'air selon la verticale), permet de délimiter les différentes couches de l'atmosphère successives (Figure 1-1). Depuis la surface, la première couche est caractérisée par une décroissance verticale de température : c'est la **troposphère**. Cette couche est marquée par une forte turbulence (Shepherd, 2003) permettant un mélange efficace des masses d'air. La température verticale décroît

de $\sim 10^\circ \text{ K.km}^{-1}$ si l'atmosphère est considérée comme « sèche ». Si cette dernière est qualifiée « d'humide », le gradient vertical de température décroît alors de $\sim 6,5^\circ \text{ K.km}^{-1}$ (Shepherd, 2003). La température de l'air atteint ensuite un minimum pour des altitudes variants entre 7 à 8 km aux pôles et de 16 à 17 km sous les tropiques. Le gradient vertical de température associé est proche de zéro. Ce niveau, la tropopause, marque la limite entre la troposphère et la couche supérieure suivante. La hauteur de la tropopause peut également varier en fonction des saisons. Les limites en altitude évoquées précédemment ne sont pas absolues.

Au-dessus de la tropopause, le gradient vertical de température devient positif. Les températures maximales sont atteintes vers 50 km d'altitude (la stratopause) délimitant ainsi l'extension verticale de la **stratosphère**. Les abondances maximales d'ozone (O_3) se retrouvent dans cette couche. Cette particularité permet l'absorption d'une grande partie des rayons ultraviolets (UV) solaires par la stratosphère. Ce phénomène explique ainsi le gradient vertical positif de température. La couche est fortement stratifiée du fait du gradient vertical positif. Par conséquent, les mouvements verticaux sont fortement limités bien qu'existants (voir Section 1.3.2).

Au-delà de la stratopause, le gradient vertical de température redevient négatif. Les températures minimales sont atteintes vers 80-85 km d'altitude (la mésopause) délimitant ainsi l'extension verticale de la **mésosphère**. Le gradient négatif est dû au refroidissement radiatif produit par les émissions infrarouges (IR) du CO_2 (processus majoritaire) ainsi qu'à l'absorption plus faible des UV en comparaison à la stratosphère sous-jacente (Shepherd, 2003). L'ensemble stratosphère et mésosphère est nommé « atmosphère moyenne ».

Enfin, au-delà de la mésopause, le gradient vertical de température redevient positif. Celui-ci résulte de l'absorption des rayons UV. Cette dernière couche est nommée la **thermosphère**.

Cette brève description de la structure verticale de l'atmosphère, nous amène à discuter dans la prochaine section de sa composition.

1.1.2. Aperçu de la composition de l'atmosphère terrestre

Pour quantifier les abondances des constituants atmosphériques, il est nécessaire d'introduire les unités utilisées. Le rapport de mélange est l'unité la plus courante. Ce rapport exprime le nombre de moles d'un constituant X par mole d'air (mole/mole). Cette unité est liée au rapport de mélange volumique ou VMR (Volume Mixing Ratio, en anglais), exprimé en parties par volume (ppv). Lorsque la concentration d'un constituant est faible, une mise à

l'échelle est fréquemment utilisée. Ainsi, on définit les parties par million en volume (ppmv ou ppm = ppv. 10^{-6}), les parties par milliard (billion, en anglais) en volume (ppbv ou ppb = ppv. 10^{-9}) et les parties par billion (trillion, en anglais) en volume (pptv ou ppt = ppv. 10^{-12}).

Les résultats issus de la spectroscopie IR par transformée de Fourier sont généralement exprimés en colonnes totales. Cette unité exprime la densité numérique (nombre de particules par unité, particules.m⁻³) d'un constituant X intégré verticalement. Il s'agit donc du nombre total de molécules de X dans une colonne verticale avec une section horizontale de 1 cm² (molécules.cm⁻²). Pour des informations complémentaires approfondies, il est recommandé de consulter l'ouvrage de référence de Caballero (2014).

Il est d'usage de différencier trois catégories de gaz présents dans l'atmosphère suivant leur concentration. On définit ainsi les gaz majoritaires, minoritaires et les gaz en traces pour des concentrations ou abondances décroissantes respectivement.

Les trois composés majoritaires au sein des trois premières couches atmosphériques sont le diazote (N₂), le dioxygène (O₂) et l'argon (Ar). Ils représentent respectivement 78,08%, 20,95% et 0,93% en pourcentage volumique pour un air sec (IPCC, 2021). Les constituants mineurs comprennent la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), l'ozone (O₃), le méthane (CH₄) ainsi l'oxide nitreux (N₂O) (IPCC, 2021). Bien que leurs concentrations soient nettement plus faibles que celles des constituants majeurs, ces composés sont des acteurs clés dans le système climatique global. Ils peuvent effectivement interagir avec le rayonnement IR (CO₂, CH₄ et N₂O, voir Sections 1.2.1 et 1.2.2) ou UV (O₃, voir Section 1.4). De plus, le N₂O et le CH₄ sont également des précurseurs de radicaux (NO et OH, respectivement) impliqués dans la destruction de l'O₃ stratosphérique (voir Section 1.4.2). La vapeur d'eau, malgré sa grande variabilité spatiale et temporelle, demeure le gaz à effet de serre (GES) le plus efficace présent sur Terre (IPCC, 2021). Son abondance relative peut atteindre l'ordre du pourcent. Sa concentration troposphérique est principalement contrôlée par la température de l'air via les phénomènes d'évaporation, de condensation et de précipitation. Son effet sur l'ensemble du système climatique est d'avantage considéré comme un paramètre rétroactif que comme un forçage du changement climatique (IPCC, 2021). Les constituants mineurs ont une concentration allant de la centaine de ppb (N₂O) aux centaines de ppm (CO₂).

Enfin, il existe d'autres composés gazeux ayant une importance certaine dans le système climatique. Leurs concentrations sont plus faibles que celles des constituants mineurs : ce sont les gaz en traces. Le Tableau 1 présente les différentes concentrations des constituants atmosphériques majeurs, mineurs et en traces. Notons que la liste des gaz en traces présentée dans le tableau ci-dessous n'est pas exhaustive.

Constituant atmosphérique	Formule	VMR (air sec)	Source des données
Majoritaires			
Diazote	N ₂	0,781 ppv	IPCC (2021)
Dioxygène	O ₂	0,209 ppv	IPCC (2021)
Argon	Ar	0,00093 ppv	IPCC (2021)
Mineurs			
Dioxyde de Carbone	CO ₂	424 ppm (Mai 2023)	NOAA
Ozone stratosphérique	O ₃	8 ppm (30 – 35 km altitude)	NASA
Methane	CH ₄	1866,3 ± 3,3 ppb (2019)	IPCC (2021)
Vapeur d'eau	H ₂ O	Variable	IPCC (2021)
Oxide Nitreux	N ₂ O	332,1 ± 0,4 ppb (2019)	IPCC (2021)
En traces			
CFC-11	CCl ₃ F	224 ppt (2020)	WMO (2022)
CFC-12	CCl ₂ F ₂	497,2 ppt (2020)	WMO (2022)
Hexafluorure de soufre	SF ₆	10,3 ppt (2020)	WMO (2022)

Tableau 1-1 Composition moyenne de l'atmosphère (Sources : IPCC, NOAA, NASA, WMO).

1.2. L'effet de serre

Le Soleil fournit la principale source de chaleur à la Terre (surface et atmosphère) par l'émission de radiations. Afin de contrebalancer cet apport d'énergie, la surface de la Terre émet des radiations vers de l'espace. Ce type de rayonnement est situé dans le spectre IR avec un maximum d'émission pour des longueurs d'ondes (λ) entre 5 μm et 20 μm .

La surface terrestre absorbe environ 50% du rayonnement solaire incident (à courtes λ). Celle-ci se réchauffe et équilibre ce flux énergétique en excès par l'émission d'un rayonnement à longues λ (IR) vers l'atmosphère et l'espace. Les GES présents dans la troposphère absorbent et réémettent les radiations IR (IPCC, 2021). Une grande partie du rayonnement infrarouge tellurique est donc absorbé et réémis dans toutes les directions. Ce mécanisme qui conduit à un réchauffement de la surface terrestre est appelé l'effet de serre. Les GES dits « primaires » sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, l'oxide nitreux et l'ozone (IPCC, 2021). Ils sont naturellement présents dans l'atmosphère terrestre et participent à l'effet de serre naturel. Sans celui-ci, la température moyenne de la surface de la Terre serait de -18°C au lieu de 15°C, ce qui rendrait difficile la vie terrestre actuelle. En plus de cet effet de serre naturel, il existe un effet de serre anthropique. Les activités humaines ont contribué à une émission massive de GES dans l'atmosphère augmentant ainsi l'intensité de l'effet de serre naturel (IPCC, 2021). La conséquence la plus visible est l'augmentation de la température globale.

1.3. Les gaz à effet de serre

Pour la bonne compréhension de la suite de l'exposé, il est nécessaire d'en définir les notions inhérentes.

Le **forçage radiatif** (en anglais, Radiative Forcing ou RF) correspond à la « *Variation du rayonnement net (différence entre le flux radiatif reçu et le flux radiatif émis, exprimée en $W.m^{-2}$) à la tropopause ou au sommet de l'atmosphère due à la variation d'un facteur du changement climatique, telle qu'une modification de la concentration en dioxyde de carbone ou du rayonnement solaire* » (IPCC, 2021). On distingue deux types de RF. L'instantané ne tient pas compte des changements de température dans la stratosphère. L'effectif prend en compte les ajustements rapides de température.

La seconde notion essentielle est la **durée de vie atmosphérique globale** d'un gaz. Elle est utilisée pour différentes échelles de temps caractérisant la vitesse des processus affectant la concentration des gaz à l'état de traces (IPCC, 2021). Il existe plusieurs aspects essentiels tels que le temps de réponse ou d'ajustement (T_a) et le temps de rotation ou de renouvellement (T). Le temps de réponse est une « *échelle de temps caractérisant la décroissance d'une impulsion introduite dans le réservoir* » (IPCC, 2021). Un réservoir correspond à une quantité d'un élément dans un environnement donné (par exemple l'atmosphère). Le temps de rotation correspond au « *rapport entre la masse M [...] et le taux d'élimination total S du réservoir* » (IPCC, 2021). Ainsi le CO_2 est un exemple témoignant de la complexité de cette notion. Son T est de 4 ans environ dû aux échanges rapides entre l'atmosphère, le biote terrestre et l'océan. Une grande partie du CO_2 retourne dans l'atmosphère en quelques années. Le T_a associé est déterminé par les taux d'élimination du carbone par une série de facteurs avec des échelles de temps variant de quelques mois à des centaines de milliers d'années. De 15% à 40% du CO_2 reste dans l'atmosphère pour une période supérieure à 1000 ans. Entre 10% et 25% demeurent dans l'atmosphère pour une période supérieure à 10 000 ans. Enfin, le reliquat est éliminé sur plusieurs centaines de milliers d'années.

La dernière notion importante est le **Pouvoir de Réchauffement Potentiel (PRP)**. Il s'agit d'un indice mesurant le « *forçage radiatif consécutif à l'émission d'une unité de masse d'une substance donnée, accumulée sur un horizon temporel choisi par rapport à celle de la substance de référence, le dioxyde de carbone (CO_2)* » (IPCC, 2021). Il représente les effets combinés des différents temps de résidence d'une substance dans l'atmosphère et son efficacité à engendrer un forçage radiatif.

1.3.1. Évolution des gaz à effet de serre principaux

La Figure 1-2 ainsi que le Tableau 1-2 illustrent l'évolution passée des GES suivants : CO₂, CH₄ et N₂O (IPCC, 2021). Les taux de croissance (Figure 1-2) sont calculés en dérivant temporellement les moyennes globales de chaque gaz après suppression des effets des cycles saisonniers. Ils sont représentés dans les encadrés de chaque panneau de la figure. La série du CO₂ s'étend de 1958 à 2019 alors que celles du CH₄ et N₂O s'étendent de 1979 à 2019. Les concentrations sont exprimées en ppm ou ppb.

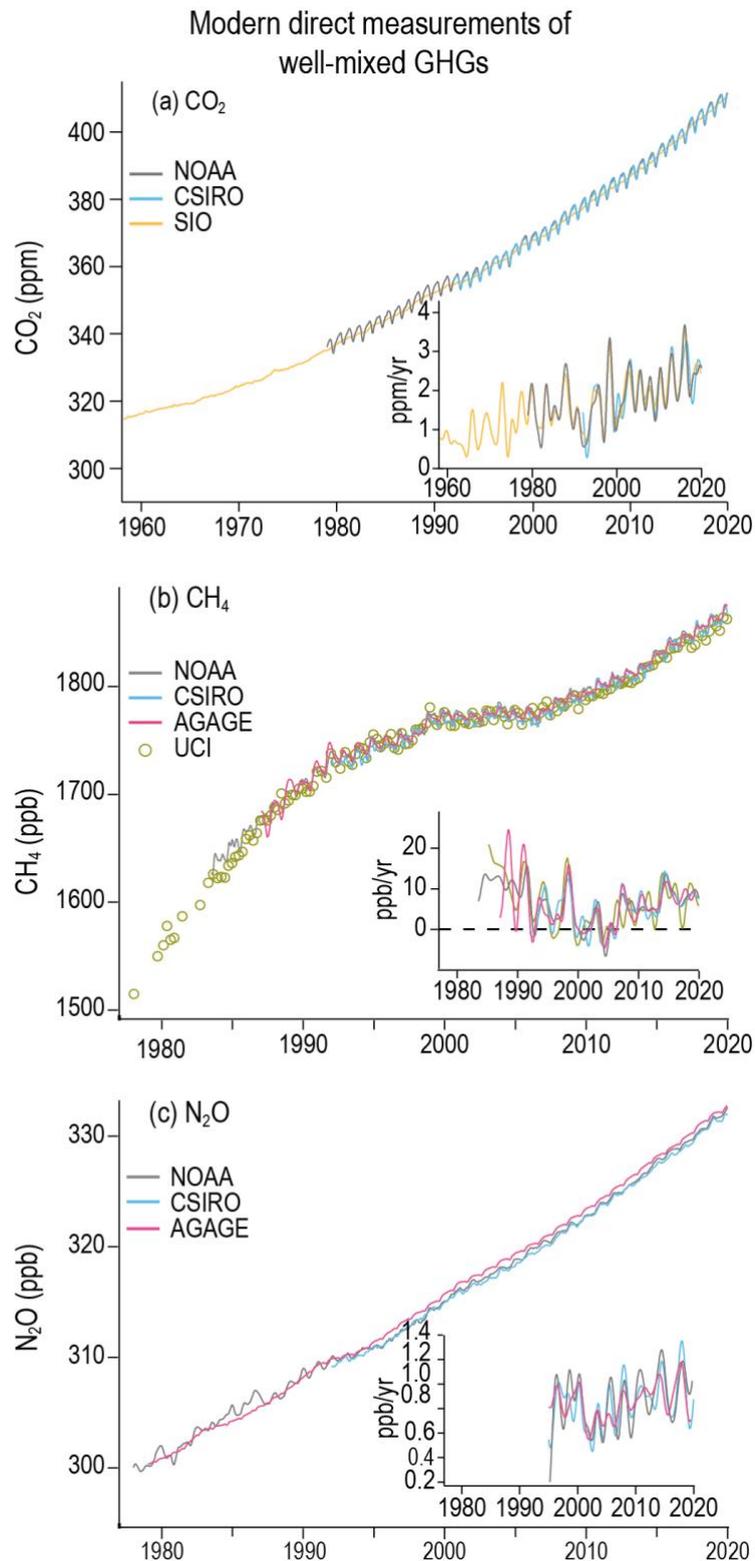


Figure 1-2 Moyenne mondiale des fractions molaires des gaz à effet de serre dans l'air sec (IPCC, 2021).

Le CO₂ présente une tendance positive de l'évolution de son rapport de mélange global annuel depuis 1958 (Figure 1-2a). Le taux de croissance augmente également depuis

les années 60 (Figure 1-2a encadré). Pour les années caractérisées par le phénomène El Niño, on observe des pics taux de croissance maximums, comme en 1997-1998 et 2015-2016 (Bastos et al., 2018). L'augmentation annuelle de CO₂ a connu une croissance de 2,0 ppm.an⁻¹ (écart type de 0,3 ppm.an⁻¹) entre 2000 et 2011 (IPCC, 2021). Durant la période 2011-2019, elle a augmenté de 2,4 ppm.an⁻¹ (écart type de 0,5 ppm.an⁻¹) selon l'IPCC (2021). Les différents réseaux de mesures ont rapporté une augmentation de 5% de la concentration globale annuelle de CO₂ depuis 2011, atteignant une valeur de 409.9 ± 0.4 ppm en 2019 (NOAA, 2020).

Le méthane présente une tendance positive de son rapport de mélange global annuel de 1980 à 2000. Ensuite, on remarque un « plateau » entre 2000 et 2006 (Figure 1-2b). Puis, on retrouve une tendance positive jusqu'à la fin de la période d'observation. La figure 1-2b met en lumière les changements marqués du taux de croissance au cours de la période d'observation. On remarque une diminution de la vitesse d'accumulation du méthane entre le début des années 1980 et la fin des années 1990. Ensuite, une faible variation des concentrations est observée de 1999 à 2006. Enfin, une reprise des augmentations depuis 2006 est visible sur la figure. Ces différentes fluctuations témoignent de la complexité des variations entre les sources et les puits de CH₄. Pour plus de détails à ce sujet, se référer à l'encadré 5.2 du chapitre 2 du dernier rapport de l'IPCC. Le rapport de mélange de CH₄ était de 1866,6 ± 3,3 ppb en 2019 (IPCC, 2021), ce qui correspond à une augmentation de 3,5% par rapport à 2011 (voir Tableau 1-2).

Le rapport de mélange du N₂O (Figure 1-2c) a augmenté de manière linéaire depuis le début de la période d'observation pour atteindre 332.1 ± 0.4 ppb en 2019 (IPCC, 2021). Le taux de croissance associé est de 0.79 ± 0.05 ppb.an⁻¹ entre 1995 et 2011 et de 0.96 ± 0.05 ppb.an⁻¹ entre 2012 et 2019 (IPCC, 2021).

Gaz	Durée de vie atmosphérique totale (années)	Abondance atmosphérique en 2011	Abondance atmosphérique en 2019	PRP (100 ans)	Émissions anthropiques principales	Contribution au RF depuis l'ère préindustrielle
CO₂	Variable	390,44 ± 0,16 ppm	409,9 ± 0,4 ppm	1	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion des combustibles fossiles • Changement d'affectation des sols 	66%
CH₄	11,8	1803,2 ± 1,2 ppb	1866,3 ± 3,3 ppb	29,8	<ul style="list-style-type: none"> • Agriculture (bétail et culture du riz) • Exploitation énergie fossile 	16%
N₂O	109	324,3 ± 0,1 ppb	332,1 ± 0,4 ppb	273	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation d'engrais azotés • Activités industrielles 	7%

Tableau 1-2 Description des caractéristiques des gaz à effet de serre principaux (IPCC, 2021 et WMO, 2022).

1.3.2. Composés halogénés atmosphériques

Définir la notion de **substance appauvrissant la couche d'ozone (SACO)** est nécessaire pour une bonne compréhension de cette section. Il s'agit de « *l'ensemble des gaz d'origine humaine qui détruisent l'ozone (O₃) lorsqu'ils atteignent la couche d'ozone dans la stratosphère* » (IPCC, 2021). Afin de quantifier cet effet, le terme **ODP** (Ozone Depletion Potential, en anglais) est généralement utilisé. Si un composé a une valeur d'ODP égale à 0, il n'a pas d'action destructive sur l'ozone stratosphérique. Les SACO incluent notamment les **chlorofluorocarbures (CFC)** et les **hydrochlorofluorocarbures (HCFC)** qui seront discutés dans cette section. Les CFC et HCFC constituent également de puissants GES (voir Tableau 1-3) avec des PRP significatifs. Les **hydrofluorocarbures (HFC)** sont également une famille de gaz atmosphériques dont les implications seront discutées dans cette section. À la différence des CFC et HCFC, les HFC ne participent pas à la destruction de l'ozone stratosphérique (WMO, 2022).

Les CFC, HCFC et HFC contribuent respectivement à 8%, 2% et 1% à l'augmentation du forçage radiatif depuis l'ère industrielle (WMO, 2022). Ces composés sont des dérivés d'alcanes (C_nH_{2n+2}) porteurs d'atomes de fluor et de chlore. La Figure 1-3 présente l'évolution de certains CFC, HCFC et HFC. A noter la différence d'échelle verticale entre les deux panneaux de la figure ainsi que les périodes d'observation différentes.

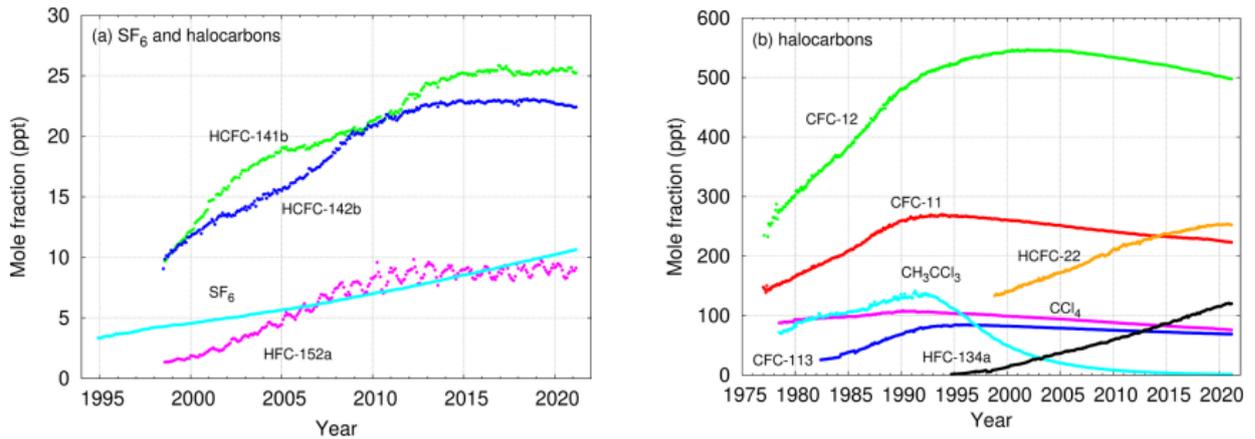


Figure 1-3 Fractions molaires moyennes mensuelles des principaux halocarbures (WMO, 2022).

Les CFC ont été synthétisés pour la première fois dans les années 1930 et aucune source naturelle n'a pu être identifiée. Ils ont été utilisés dans certaines applications industrielles : en tant qu'agents propulseurs ; dans les systèmes de réfrigération et de climatisation ; en tant qu'agents gonflants pour l'expansion des mousses et les emballages pour le nettoyage des composants électroniques (WMO, 2022). Depuis les années 1950, l'industrie chimique a produit de très grandes quantités de CFC, principalement du CFC-12 (CCl₂F₂) et du CFC-11 (CCl₃F). Les CFC possèdent un fort pouvoir destructeur de l'ozone stratosphérique ainsi que des valeurs de PRP significatives (voir Tableau 1-3). Visés par le protocole de Montréal (voir Section 1.6.3), leur concentration atmosphérique tend à diminuer graduellement (voir Figure 1-3b).

En raison de l'interdiction progressive de la production des CFC, les fabricants ont mis au point des substituts moins nocifs pour la couche d'ozone stratosphérique. Les HCFC ont été les premiers substituts avec moins d'atomes de Cl que les chlorofluorocarbones et plus sensibles à l'oxydation par le radical hydroxyle (OH) (en raison de la liaison C-H). Cela limite donc la fraction de HCFC qui peut atteindre la stratosphère (WMO, 2022). Leurs applications industrielles/domestiques sont similaires à celles des CFC. Les principaux HCFC sont le HCFC-22 (CHClF₂), le HCFC-142b (CH₃CClF₂) et le HCFC-141b (CH₃CCl₂F) d'après WMO (2022). Les PRP et ODP associés sont repris dans le Tableau 1-3.

Enfin, une deuxième famille de substitut au CFC a été développée par l'industrie chimique, il s'agit des HFC. Les propriétés et applications sont logiquement similaires à celles des HCFC et CFC. Au début de leur commercialisation, leur croissance a été limitée par les coûts de production plus élevés que ceux des CFC et des HCFC. Les plus abondants d'entre eux sont le HFC-134a (CH₂FCF₃) et le HFC-23 (CHF₃). Les PRP et ODP associés sont repris dans le Tableau 1-3.

Gaz	Durée de vie stratosphérique (années)	Durée de vie atmosphérique totale (années)	Abondance atmosphérique (2020) en ppt	ODP	PRP (100 ans)
CFC-12	103	102	497,2	0,75	12500
CFC-11	55	52	224	1	6410
HCFC-22	120	11,6	247,8	0,038	1910
HCFC-142b	148	17,1	21,7	0,057	2190
HCFC-141b	49,4	8,81	24,5	0,102	808
HFC-134a	313	13,5	113,0	0	1470
HFC-23	3636	228	33,7	0	14700

Tableau 1-3 Description des principales caractéristiques des CFC, HCFC et HFC (WMO, 2022)

1.3.3. Le trifluorométhane (HFC-23)

Le trifluorométhane (CHF_3), également appelé HFC-23, est donc un gaz faisant partie de la famille des HFC. Il possède une longue durée de vie dans l'atmosphère (228 ans) et son PRP associé (horizon de 100 ans) est de 14700 (WMO, 2022). Le forçage radiatif ($6,5 \pm 0,2 \text{ mW.m}^{-2}$) dû au HFC-23 est le troisième plus important des HFC en 2020 (WMO, 2022). Il s'agit principalement d'un sous-produit rejeté lors de la production d'autres composés (HCFC-22 en majorité). De nombreux travaux majeurs sur le HFC-23 ont établi un lien entre les émissions de CHF_3 et la production de HCFC-22 (Simmonds et al., 2018, Stanley et al., 2020). Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE, 2020) a démontré que la Chine est le plus grand producteur de HCFC-22 (61% de la production mondiale en 2018) ; l'Inde le deuxième (< 10%). D'après le rapport du PNUE (2020), la Chine a émis 14 Gg de HFC-23 (en ne prenant en compte que la sous-production de HCFC-22) en 2018.

Il existe d'autres facteurs d'émission de HFC-23 tels que la production de tétrafluoroéthylène (TFE), gaz utilisé comme propulseur pour les aérosols de produits alimentaires (Sung et al., 2006) ; dans la production d'hexafluoropropylène (HFP) utilisé dans la synthèse du TFE (Ebnesajjad, 2015 ; Section 7.2.2.1). Les émissions de HFC-23 peuvent également provenir de diverses utilisations : matière première (production d'halon-1301) ; réfrigérant à basse température ; agent extincteur spécifique ; produit chimique dans l'industrie des semi-conducteurs (pour la gravure au plasma) d'après WMO (2022).

La concentration atmosphérique de HFC-23 n'a cessé d'augmenter depuis 2007 pour atteindre $33,7 \pm 0,9 \text{ ppt}$ en 2020, contre $28,9 \pm 0,7 \text{ ppt}$ en 2016 (données AGAGE). Le précédent rapport (WMO, 2018) sur l'état de l'appauvrissement de la couche d'ozone a montré une réduction de son taux de croissance de $1,1 \text{ ppt.an}^{-1}$ à $0,9 \text{ ppt.an}^{-1}$ entre 2014 et 2016 (Montzka et al., 2018). Cette tendance est maintenant inversée avec une croissance de $1,3 \text{ ppt.an}^{-1}$ vers 2018/2019 (Stanley et al., 2020). Le changement mondial de la fraction molaire de HFC-23 était de $4,8 \pm 1,1 \text{ ppt}$ ($17 \pm 4 \%$) entre 2016 et 2020, contre $4,0 \pm 1,0 \text{ ppt}$ ($16 \pm 4 \%$) entre 2012 et 2016. La Figure 1-4 présente les fractions molaires moyennes annuelles et les récentes projections (WMO, 2022).

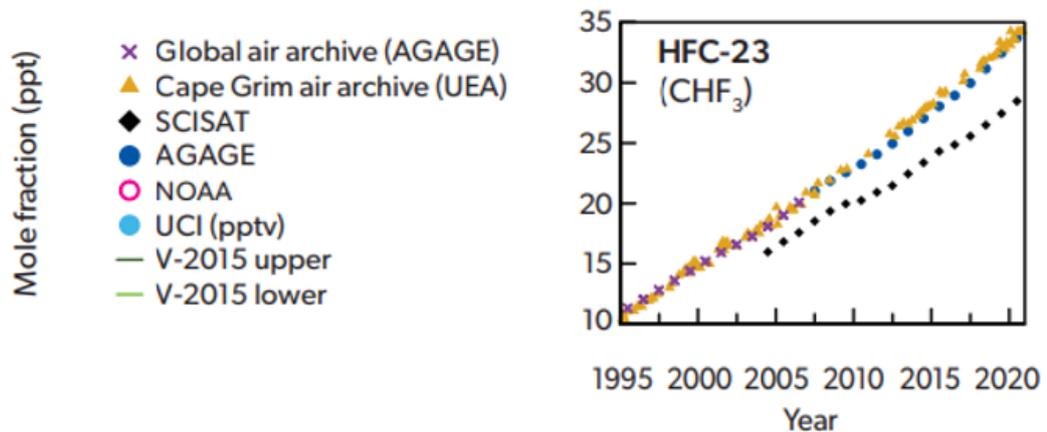


Figure 1-4 Fractions molaires moyennes annuelles et projections récentes du HFC-23 (WMO,2022).

La concentration de CHF₃ peut être mesurée par télédétection (voir Section 2.5) dans la haute troposphère (Fernando et al., 2019). Ces mesures moyennes (pour les latitudes de 60°S à 60°N) étaient environ 15 à 20 % inférieures aux estimations de surface (réseau AGAGE). Le taux de croissance déduit des mesures par télédétection est également plus faible avec une augmentation de $0,6 \pm 0,1$ ppt (14 ± 1 %) de 2016 à 2020. Cet écart s'explique notamment par le fait que SCISAT mesure dans la stratosphère alors que les stations aux sols mesurent principalement dans la troposphère. Les émissions du HFC-23 sont principalement émises en surface dans l'hémisphère nord. Elles sont par la suite mixées dans la troposphère via la couche limite planétaire (CLP, influencée par le frottement de la surface) et le phénomène de turbulence. Une certaine partie du HFC-23 sera détruite dans la troposphère par le phénomène d'oxydation des liaisons C-H par le radical OH. La partie restante sera transportée dans la troposphère libre et atteindra la stratosphère dans les zones de convergences intertropicales. Ce phénomène explique la différence de valeur observée entre les données satellitaires et sols.

Des observations au sol à partir de mesures FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy, voir Section 2.7) ont été effectuées à Rikubetsu, au Japon, et à la station de Syowa, en Antarctique (Takeda et al., 2021). La tendance calculée à Rikubetsu en décembre-janvier-février sur la période 2008-2019 est de $0,928 \pm 0,108$ ppt.an⁻¹. C'est compatible avec les mesures depuis la station AGAGE de Trinidad Head (41,1° N, 124,2° W) avec $0,892 \pm 0,023$ ppt.an⁻¹ pour la période 2008-2016 (Takeda et al., 2021). À la station de Syowa, la tendance sur 2007-2016 est de $0,819 \pm 0,071$ ppt.an⁻¹, ce qui est cohérent avec la station AGAGE de Cape Grim (40,7° S, 144,7° E) avec $0,874 \pm 0,002$ ppt.an⁻¹ (WMO, 2022). Takeda et al. (2021) ont comparé des sites dans les deux hémisphères. Les sites dans l'hémisphère sud ne sont pas soumis à l'influence des sources de HFC-23. Ainsi, les

tendances issues de ces sites ne présentent pas de variations saisonnières en comparaison avec les sites dans l'hémisphère nord.

Cependant, il faut mentionner que les tendances de ces stations (Rikubetsu et Syowa) ont un biais négatif de -15% à -10% par rapport aux données *in situ* du réseau AGAGE (principalement en raison de l'incertitude systématique qui affecte les paramètres spectroscopiques du HFC-23).

1.4. Le transport atmosphérique

1.4.1. La circulation générale

Les mouvements de l'air jouent un rôle essentiel dans la distribution des espèces chimiques dans l'atmosphère. Les trois forces principales sont : la gravité, le gradient de pression et la force de Coriolis. L'atmosphère étant plus fine verticalement qu'horizontalement, la plus grande échelle de mouvement se situe à l'horizontale, formant ainsi la circulation générale (Jacob, 1999).

Cette circulation présente plusieurs caractéristiques (voir Figure 1-5) :

- Près de l'équateur : la zone de convergence intertropicale (ZCIT) fournit un fort mouvement d'ascension accompagné de nuages et de pluie (les nuages peuvent atteindre la tropopause). Sa position varie selon la saison (vers le nord de janvier à juillet).
- De l'équateur à 20° - 30° de latitude (N/S) : c'est le domaine des vents "Alizés", qui soufflent vers l'ouest.
- À la ceinture subtropicale : des systèmes de hautes pressions (anticyclones subtropicaux) prévalent dans les deux hémisphères. Cette zone est généralement associée à des conditions sèches.
- Aux latitudes plus élevées (moyennes) : les vents d'ouest soufflent (vers l'est) et sont plus intenses dans l'hémisphère sud (les "cinquantièmes-hurlants" / "quarantièmes-rugissants").

Le modèle de circulation générale d'Hadley est couramment adopté. Il explique la circulation mondiale comme une brise de mer globale entraînée par le contraste de température entre l'équateur (chaud) et les pôles (froids). Cela explique la localisation de la ZCIT et sa variation saisonnière. Le modèle de circulation se compose de trois cellules atmosphériques principales (voir Figure 1-5) :

- Cellules de Hadley : de l'équateur à 30° de latitude
- Cellules de Ferrel : de 30° de latitude à 60° de latitude
- Cellules polaires : de 60° de latitude aux pôles.

L'existence de trois cellules s'explique par l'équilibre entre la force de Coriolis et la force de gradient de pression.

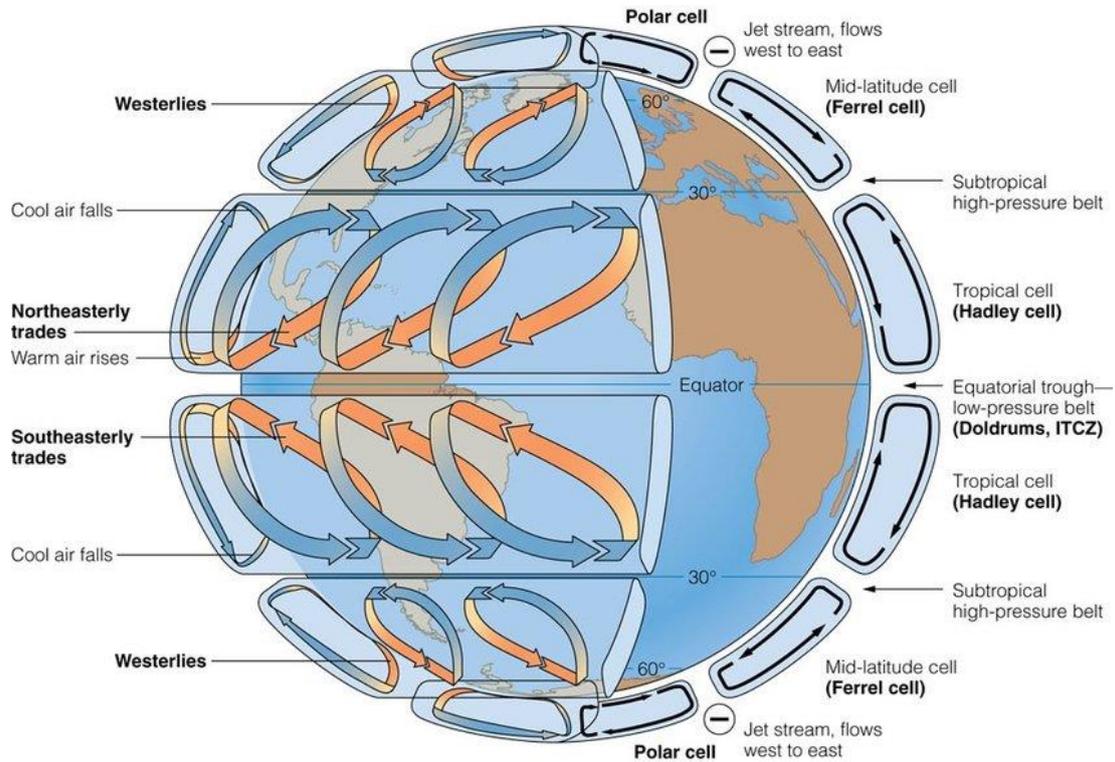


Figure 1-5 Situation idéalisée du modèle de circulation atmosphérique générale de Hadley (Lei Li, 2018).

En fonction de la circulation atmosphérique globale, il est possible de calculer des échelles de temps typiques pour le transport horizontal dans la troposphère (voir Figure 1-6). Le transport est le plus rapide dans la direction longitudinale (vitesse du vent d'environ $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Il faut donc quelques semaines pour que l'air fasse le tour du globe dans une bande latitudinale spécifique. Le transport méridien est le plus lent (vitesse du vent : $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Il faut 1 à 2 mois pour les échanges entre les tropiques et les régions polaires (Jacob, 1999). Enfin, l'échange entre les deux hémisphères prend typiquement un an en raison du manque de forçage thermique à travers l'équateur.

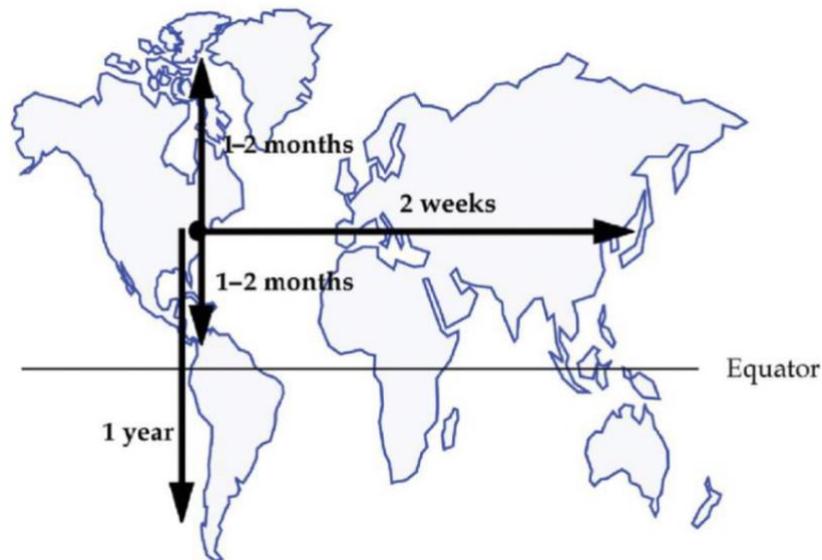


Figure 1-6 Échelles de temps pour le transport atmosphérique horizontal des gaz à l'état de traces (Brasseur & Jacob, 2017).

1.4.2. Le transport vertical

Les espèces chimiques peuvent également être transportées selon la verticale en raison de multiples facteurs tels que la flottabilité, la stabilité atmosphérique et la turbulence. Les gaz à l'état de traces peuvent atteindre différents niveaux de l'atmosphère en fonction de leur durée de vie atmosphérique. Ces facteurs entraînent des échelles de temps différentes pour le transport vertical (voir Figure 1-7). Les gaz à l'état de traces dont la durée de vie atmosphérique est supérieure à un mois entraînent un bon mélange vertical dans la troposphère. Une durée de vie plus courte entraîne un gradient vertical important (Jacob, 1999). En moyenne, le mélange entre la surface et la tropopause dure environ un mois. Le mélange de la surface à la CLP prend 1 à 2 jours. La ventilation de la CLP avec l'air de la troposphère moyenne prend en moyenne une semaine (Jacob, 1999). Les échelles de temps entre la surface et la stratosphère sont beaucoup plus longues, en raison de l'inversion de température dans la stratosphère. Les échanges entre la troposphère et la stratosphère durent 5 à 10 ans. Le chemin inverse dure 1 à 2 ans (Jacob, 1999).

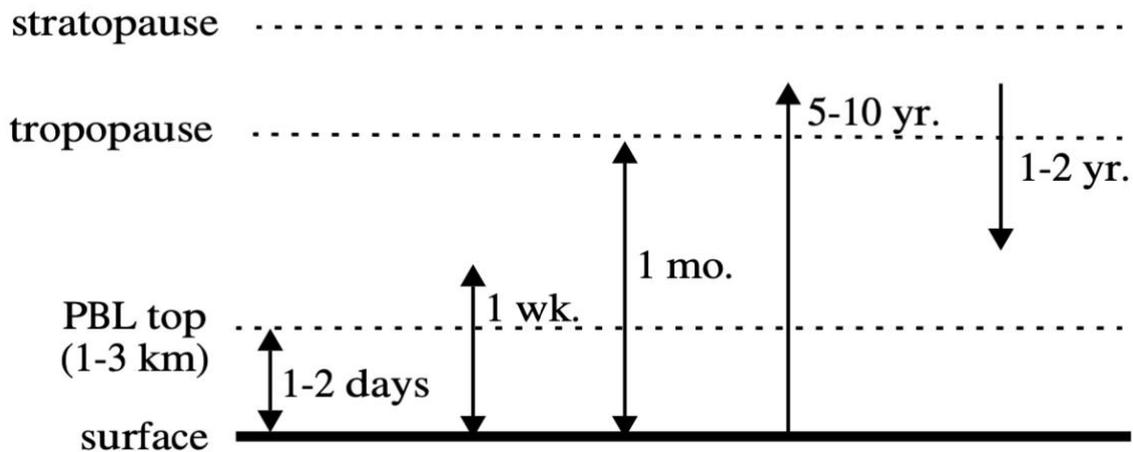


Figure 1-7 Échelles de temps caractéristiques du transport vertical (Jacob, 1999).

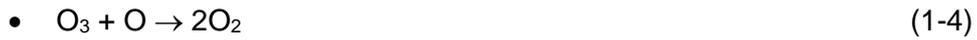
1.5. L'ozone stratosphérique

L'ozone joue un rôle majeur en absorbant les UV-C et les UV-B, ce qui permet à la biosphère d'être protégée de ces rayonnements nocifs. Il réémet cette énergie absorbée sous forme de chaleur (IPCC, 2021). Cela explique la structure thermique de la stratosphère (gradient de température positif). L'ozone est surveillé depuis les années 1920 par des stations au sol (réseau Dobson, spectromètres UV) et depuis les années 1970 depuis l'espace.

1.5.1. Le mécanisme de Chapman

Comme mentionné dans le précédent paragraphe, la présence d'ozone à haute altitude a été déterminée dans les années 1920 à partir d'observations du spectre UV solaire. *Sydney Chapman* (scientifique britannique) a proposé une théorie connue sous le nom de *mécanisme de Chapman*, qui constitue la base de notre compréhension de l'ozone stratosphérique (Chapman, 1930). Le mécanisme est constitué des réactions suivantes :





- (1) : $\lambda < 242 \text{ nm}$
- (2) : faible probabilité dans la stratosphère
- (3) : M le « troisième corps » stabilise l' O_3 en absorbant l'énergie des vibrations
- (4) : recombinaison
- (5) : photodissociation

Le mécanisme de Chapman permet d'expliquer la répartition verticale de l'ozone (voir Figure 1-8). Pourtant, il existe un écart entre la théorie et les observations (Jacob, 1999). Ceci peut s'expliquer par des puits supplémentaires d' O_3 qui n'étaient pas connus à cette période (voir Section 1.5.2.).

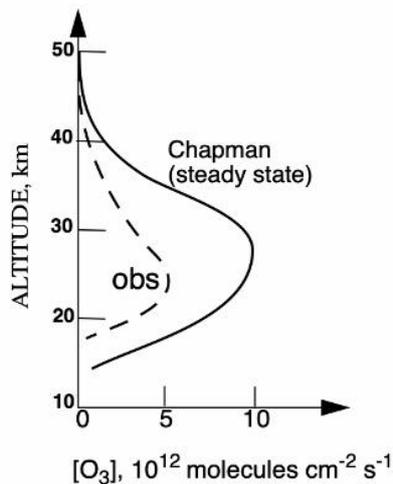


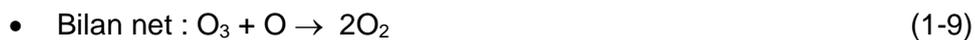
Figure 1-8 Mécanisme de Chapman à basse altitude : profils verticaux calculés et observés des concentrations de O_3 (Jacob, 1999).

1.5.2. Les cycles catalytiques destructeurs d'ozone

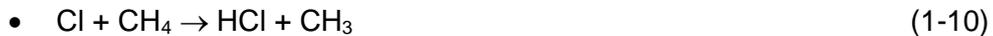
Les cycles catalytiques destructeurs d'ozone stratosphérique ont été découverts dans les années 1950. Il en existe plusieurs impliquant différentes espèces chimiques : les radicaux d'oxyde d'hydrogène (HO_x), d'oxyde d'azote (NO_x), de chlore (ClO_x) et de brome (BrO_x). Les CFC et HCFC ne possèdent que des atomes de chlore destructeurs d'ozone

stratosphérique. C'est pour cela, que les exemples suivants traiteront uniquement de réactions impliquant des composés chlorés.

Molina et Rowland (1974) ont publié des résultats témoignant de la perte potentielle d'ozone associée à l'augmentation des concentrations atmosphériques de CFC. Ces espèces chimiques sont inertes dans la troposphère. Mais après vers la stratosphère, elles libèrent des atomes de chlore sous l'effet de la photolyse. Les réactions du CFC-12 sont détaillées ici :



Ce cycle se termine par la conversion de ClO_x (~ concentration de ClO) en réservoir de chlore, HCl et ClONO_2 (aussi dénoté ClONO , forme majoritaire) :



En règle générale, la durée de vie du ClONO_2 est d'environ un jour et de quelques semaines pour le HCl (Molina et Rowland, 1974). Ces réservoirs peuvent renvoyer du ClO_x :



La Figure 1-9 présente les sources et puits du ClO_x et Cl_y . Il est courant de définir Cl_y en tant que famille chimique comme étant la somme de ClO_x et de ses réservoirs (Jacob, 1999). Le taux de perte d'ozone par le ClO_x peut être estimé à partir des concentrations de CFC et d'autres halocarbures, du temps de résidence de l'air dans la stratosphère et de la répartition entre Cl_y et Cl_x .

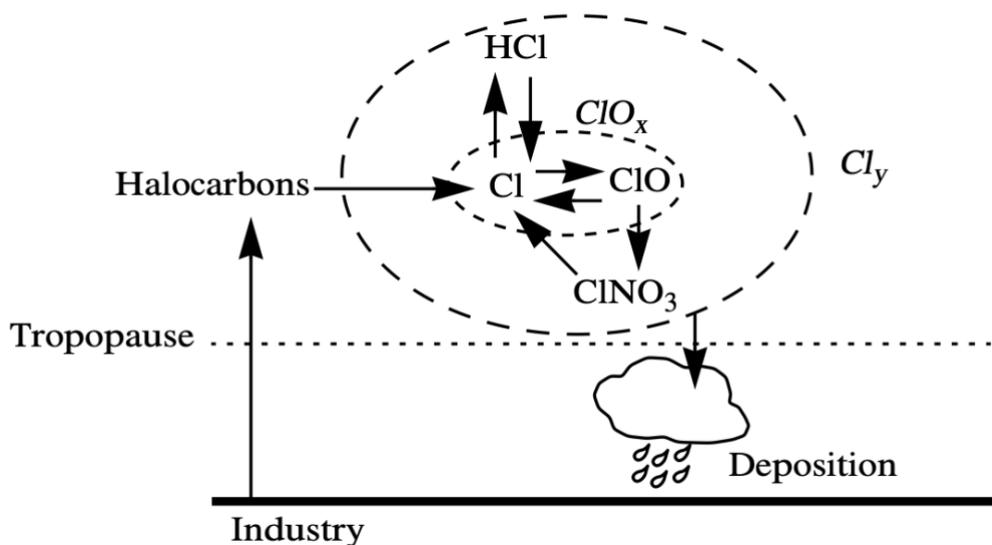
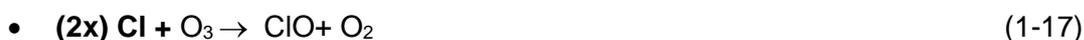


Figure 1-9 Sources et puits de ClO_x et de Cl_y stratosphériques (Jacob, 1999).

1.5.3. L'amincissement de la couche d'ozone

Farman et al. (1985) ont démontré une diminution de l'ozone stratosphérique au printemps au-dessus de l'Antarctique, sans autres signes de diminution durant les autres saisons. Les observations par satellite ont montré que l'appauvrissement de l'ozone était avéré au-dessus du vortex antarctique (région circumpolaire comprenant la plupart des latitudes polaires méridionales). Ce phénomène ne se produit qu'au printemps (en Antarctique), avec un appauvrissement de l'O₃ stratosphérique essentiellement entre 10 et 20 km d'altitude. Cette zone contient la majeure partie de l'ozone stratosphérique total au printemps polaire. En raison des faibles conditions de luminosité dans cette région, les réactions précédentes (1-1 à 1-13) se réalisent à un taux non significatif.

De nouveaux cycles catalytiques décrits dans Jacob (1999) incluant entre autres ClO_x. Ceux-ci se décrivent comme suit :



- Bilan net : $2O_3 \rightarrow 3O_2$ (1-18)

Ce cycle est moins dépendant du composé d'atomes d'O que le précédent ClO_x . Un autre cycle catalytique a été découvert, incluant le BrO_x , mais il ne sera pas abordé ici (pour des informations approfondies, se référer à Jacob, 1999).

Poole et McCormick (1988) ont prouvé le rôle critique des réactions à basse température dans la stratosphère expliquant ainsi les fortes concentrations de ClO_x dans cette couche atmosphérique. L'isolation de la masse d'air en hiver (en raison du vortex polaire antarctique) favorise des températures suffisamment basses pour autoriser la formation de nuages semblables à de la glace nommés PSC (Polar Stratospheric Cloud, en anglais). L'article de Molina (1991) présente les réactions de chimie hétérogène (prenant place dans les PSC) qui favorise la conversion des réservoirs de chlore stable (HCl et $ClNO_2$) en chlore actif destructeur d'ozone stratosphérique :

- $HCl + ClONO_2 \rightarrow HNO_3 + Cl_2$ (1-19)

(Activation du chlore et dénitrification)

- $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NAT$ (1-20)

- $ClONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HOCl$ (1-21)

- $HOCl + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$ (1-22)

La baisse des températures (en juin) dans le vortex antarctique contribue à la formation de PSC, conduisant à une accumulation d'atomes de Cl dans la stratosphère au-dessus du pôle Sud. La force du vortex polaire antarctique limite la dissémination de ces atomes. Lorsque le Soleil est de retour (en septembre), l'augmentation de la température permet la photodissociation du Cl_2 en atomes de Cl, ce qui conduit à l'appauvrissement de l'ozone. En Arctique, ce phénomène est généralement moins persistant qu'en Antarctique (le vortex arctique peut être perturbé, se rompre et se réchauffer).

Ces phénomènes décrits ci-dessus, accompagnés par des alertes scientifiques, amènent à une prise de conscience, laquelle se traduit dans l'action politique, notamment par des sommets internationaux qui ont conduits à l'adoption et à la mise en œuvre de différents textes.

1.6. Traités internationaux

1.6.1. Le plan d'action mondial

À la suite des découvertes précédentes, le PNUE a défini un "Plan d'action mondial" destiné à protéger la couche d'ozone. Il a été adopté en 1977 par 32 pays et a pour but de protéger la couche d'ozone par plusieurs actions :

- Intensifier la recherche sur les processus qui affectent les concentrations d'ozone stratosphérique.
- Estimer les conséquences de l'amincissement de la couche d'ozone sur la santé humaine, son environnement et le climat.
- Surveiller la couche d'ozone et le rayonnement UV.
- Évaluer l'impact économique et les avantages des mesures réglementaires.

La Communauté européenne (Mahieu, 2021), a pris des premières mesures en imposant le gel de la production de CFC-11 et CFC-12 et la diminution progressive de leurs utilisations dans les bombes aérosols (objectif de 30% de réduction à partir de 1982).

1.6.2. La convention de Vienne

En 1981, le PNUE a présenté à la communauté internationale un premier projet de Convention mondiale de la couche d'ozone. Vingt-huit pays l'ont adoptée le 22 mars 1985 (Mahieu, 2021) Cette convention de Vienne organise l'échange d'informations entre les États et crée des mécanismes de flexibilité (protocole, amendements) avec l'implication des pays en voie de développement (source : <https://www.unep.org/fr>). Cependant, elle ne contient aucun calendrier ni aucune mesure de réduction des émissions ou de la production de substances appauvrissant la couche d'ozone car aucun accord ou compromis n'a pu être trouvé entre les pays signataires.

1.6.3. Le protocole de Montréal

Deux mois après la signature de la convention de Vienne, Farman publie ses observations sur le "trou d'ozone" au-dessus de l'Antarctique. Largement relayée par les médias, cette diffusion a contraint les gouvernements à intensifier les négociations entamées par la convention. Le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone a été adopté par 46 pays le 16 septembre 1987 (Mahieu, 2021).

Le protocole a été ratifié par 196 pays depuis le 1er janvier 1989, ajusté et amendé à plusieurs reprises (120+ pour Kigali à la mi-2021). Son objectif est de protéger la couche d'ozone, d'adopter des mesures de précaution pour réduire - puis éliminer - de manière "équitable" la consommation, la production et le commerce des SACO (Godin-Beekmann, 2013). Il encourage la coopération (scientifique, technique, etc.) entre les parties pour atteindre ces objectifs plus rapidement. Le protocole contient des mécanismes de flexibilité permettant d'adapter le texte en fonction de l'évolution des connaissances et de l'atmosphère (rapport de synthèse).

1.6.4. L'amendement de Kigali

La diminution des CFC et HCFC dans le cadre du protocole de Montréal a eu des effets bénéfiques sur le climat (Velders et al., 2007). Pour continuer dans cette voie, les parties au protocole de Montréal ont convenu d'un amendement à Kigali, au Rwanda, en octobre 2016.

Cet amendement a ajouté dix-huit HFC en tant que substances réglementées au protocole de Montréal. Il a établi un calendrier pour réduire progressivement leur production et leur consommation ou, dans le cas du HFC-23, pour réduire les émissions des sous-produits.

La période 2011-2013 est choisie pour établir la consommation/production de référence pour chacune des parties dites "non visées par l'article 5" (les pays dits développés). En vertu de l'article 5, deux groupes de parties bénéficiant de délais de mise en œuvre des réductions sont identifiés : la première catégorie comprend la Chine et le Brésil, et la seconde catégorie concerne les grands utilisateurs de climatiseurs (WMO, 2022).

En septembre 2022, 138 parties avaient ratifié, approuvé ou accepté l'amendement de Kigali. Les HFC contrôlés par l'amendement comprennent le HFC-23, le HFC-134, le HFC-134a, le HFC-143, le HFC-245fa, le HFC365mfc, le HFC-227ea, le HFC-236cb, le HFC-236ea, le HFC-236fa, le HFC-245ca, le HFC-43-10mee, le HFC-32, le HFC-125, le HFC-143a, le HFC-41, le HFC-152, et le HFC-152a (WMO, 2022). L'amendement précise que les émissions de HFC-23 générées lors de la production de HCFC ou de HFC doivent être arrêtées dans la mesure du possible à partir de janvier 2020.

La Figure 1-10 présente les émissions des HFC et leur impact sur la température moyenne globale à la surface terrestre en incluant les effets de l'amendement de Kigali. On peut y distinguer un scénario sans mesures de contrôle des HFC au niveau mondial (bleu), et les scénarii 2018 et 2022—qui supposent une stricte conformité avec l'amendement (orange et rose, respectivement). Enfin, une troisième hypothèse prévoit un arrêt total de la

production mondiale de HFC (courbe noire en pointillée). La notion de CO₂ équivalent (CO₂-eq) fait référence à « la quantité d'émission de dioxyde de carbone (CO₂) qui provoquerait le même forçage radiatif intégré ou le même changement de température, sur un horizon donné, qu'une quantité émise d'un gaz à effet de serre (GES) ou d'un mélange de GES ». (IPCC, 2021).

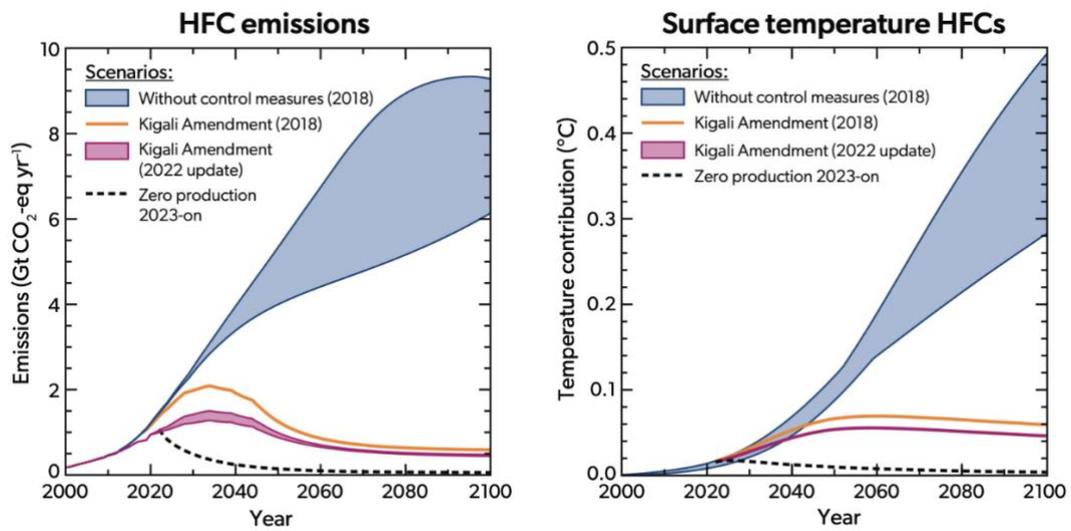


Figure 1-10 Émissions de HFC (à gauche) et leur impact sur la température moyenne à la surface du globe (à droite), d'après WMO (2022)

2. Méthodologie et jeux de données

Après la description de l'atmosphère et de ses principales caractéristiques physico-chimiques, nous allons décrire les techniques de mesures sur lesquelles sont basées les données scientifiques exploitées dans ce travail, leur collecte à des stations scientifiques et leur exploitation par des programmes internationaux souvent organisés en réseaux. Les pré-traitements appliqués dans le cadre de ce travail de recherche y seront également discutés.

2.1. Sites d'études

2.1.1. La station de recherche du Jungfraujoch

La station de recherche scientifique du Jungfraujoch (46,55 °N, 7,98 °E) est située sur un col reliant les sommets du Mönch (4107 m) et de la Junfrau (4158 m) dans les montagnes alpines suisses (voir Figure 2-3). Du fait de son altitude élevée (3 580 m au-dessus du niveau moyen de la mer), la station se trouve la majorité du temps dans des conditions dites de « troposphère libre » (Prignon et al., 2019). Ces conditions atmosphériques, ainsi que la présence voisine du grand glacier d'Aletsch, limitent la présence de vapeur d'eau, interférence majeure dans le domaine infrarouge (moins de 45% de l'air présent à ce niveau d'altitude provient en moyenne de la CLP) (Coen et al., 2011).

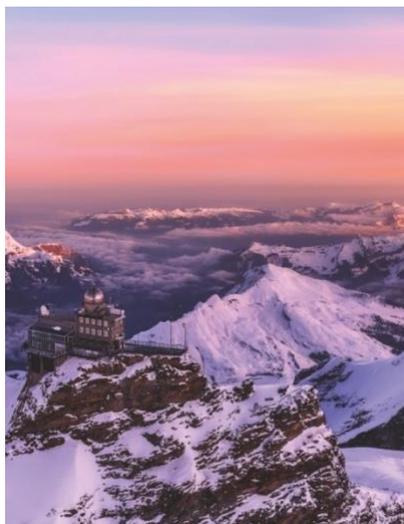


Figure 2-1 La station de recherche du Jungfraujoch (crédit photo : Paedii Luchs via Stocksy).

L'université de Liège, sous la direction du Pr Migeotte (Zander et al., 2008), a collecté dès le début des années 50 les premiers spectres solaires IR à ce site, à l'aide d'un spectromètre à réseau. Depuis les années 80, deux spectromètres FTIR (Fourier Transform

InfraRed Spectroscopy) ont été utilisés, d'abord un instrument dit « home-made » (de 1984 à 2008), ensuite un spectromètre commercial Bruker (IFS-120HR), de 1990 à aujourd'hui (Prignon et al., 2019). Ce dernier est équipé de deux détecteurs : un InSb (antimoniure d'indium) et un HgCdTe (tellure de mercure et de cadmium) aussi nommé MCT. Cinq filtres optiques sont également utilisés (en séquence), de façon à augmenter le rapport signal sur bruit (S/N) des spectres. Quatre filtres optiques sont utilisés avec le détecteur InSb, un avec le détecteur MCT. Les instruments mesurent dans le domaine spectral de l'IR moyen (2 à 14 μm). Les résolutions spectrales ($0,003 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que le rapport signal sur bruit (souvent supérieur à 1000) en font des instruments de mesures puissants et précis (Prignon et al., 2019).

Depuis le début des années 1990, la station du Jungfraujoch fait partie du réseau NDACC (en anglais : Network for the Detection of Atmospheric Composition Change ; voir section 2.3.1.1). La station participe à l'inventaire et au suivi de multiples espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Le Tableau 2-1 présente les principaux composés chimiques suivis par la station classés par enjeux environnementaux.

Gaz à effet de serre	H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, CF ₄ , SF ₆	Protocole de Kyoto et Accord de Paris
Lien avec l'ozone stratosphérique	O ₃ , NO, NO ₂ , HNO ₃ , ClONO ₂ , HCl, HF, COF ₂ , CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HCFC-142b, CCl ₄ , CH ₃ Cl	Protocole de Montréal
Qualité de l'air, combustion de la biomasse, production, stockage et transport de gaz/ pétrole	CO, CH ₃ OH, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , HCN, HCHO, HCOOH, PAN, NH ₃	Programme européen Copernicus
Autres	Sulfure de Carbonyle (OCS), N ₂ isotopologues (HDO, H ₂ ¹⁸ O)	Différentes applications

Tableau 2-1 Gaz actuellement ciblés par le programme de surveillance FTIR mené à la station du Jungfraujoch, classés par enjeux environnementaux (Mahieu et al., 2017).

2.1.2. La station de recherche de Mace Head

La station de recherche de Mace Head est située sur la côte ouest de l'Irlande. Cette localisation favorise l'étude de composés présents dans l'air marin et continental (voir Figure 2-2), qu'ils soient d'origine humaine ou naturelle. Le principal objectif de cette station est la surveillance des tendances à long terme des changements de la composition de l'atmosphère.

Les premières mesures de composés atmosphériques ont débuté en 1978 avec notamment le CFC-12, CH_3CCl_3 , CCl_4 , et N_2O . Depuis cette période, de nouvelles molécules ont été ajoutées : d'autres CFC, les HCFC, HFC, PFC ou perfluorocarbures, halons et halocarbures (source : <https://agage.mit.edu/stations/mace-head>).

De multiples instruments ont été utilisés depuis la mise en service de la station. Un premier chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse (GC-MS ou Gas Chromatography- mass spectrometer en anglais) a été installé en 1994. Il a ensuite été remplacé par un Agilent 5973 MS en 1998 qui a été mis hors service en 2004 pour un nouveau GC-MS Medusa.

La station fait partie de réseaux et de programmes internationaux tels que le réseau AGAGE (en anglais : Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), l'organisation météorologique mondiale (OMM ou en anglais : WMO pour World Meteorology Organization) ainsi que du projet TOR (En anglais : Tropospheric Ozone Research).



Figure 2-2 Emplacement de la station de recherche de Mace Head (Grand et al., 2011).

2.2. Techniques de mesures des composés atmosphériques

2.2.1. La spectroscopie infrarouge : les concepts

Le rayonnement électromagnétique constitue la principale source d'énergie pour de nombreux processus physiques. L'énergie interne d'une molécule peut exister sous différentes formes : l'énergie cinétique (due à l'agitation thermique), l'énergie électronique, l'énergie de rotation et l'énergie de vibration. La matière peut interagir avec le rayonnement électromagnétique (voir Figure 2-3). L'encadré ci-dessous décrit trois types d'interactions possibles.

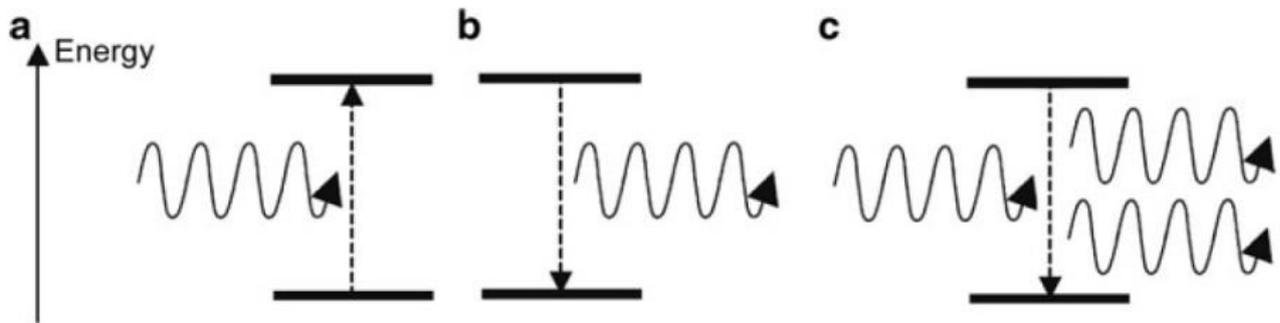


Figure 2-3 Exemple d'interactions rayonnement-matière (Mahieu, 2021).

- a. Absorption stimulée d'un photon** : excitation d'un atome (ou d'une molécule), transition vers un état d'énergie plus élevée.
- b. Emission spontanée d'un photon** : transition d'un état excité à un état d'énergie inférieure.
- c. Emission stimulée** : une molécule dans un état excité interagit avec un photon d'énergie appropriée (2 photons de même énergie émis). Les phases, fréquences, polarisations et directions associées sont identiques à celles du photon originel.

La spectroscopie infrarouge est un champ d'application de la spectroscopie moléculaire impliquant uniquement la radiation infrarouge (Stuart, 2004). Cette méthode exploite le fait que certaines molécules possèdent des fréquences spécifiques de vibrations (ou modes de vibrations et de rotation. L'unité utilisée est le nombre d'onde σ (inverse de la longueur d'onde, exprimé en cm^{-1}). Le spectre IR est compris entre $1 \mu\text{m}$ et $13 \mu\text{m}$ (Stuart, 2004). L'énergie associée permet des transitions entre les niveaux d'énergies vibrationnels et rotationnels.

Pour qu'une espèce soit active dans l'infrarouge, elle doit posséder un moment dipolaire permanent ou résultant des vibrations moléculaires (mode de vibration actif). Ce n'est que dans ces conditions qu'une molécule peut interagir avec un photon (la charge doit être distribuée de manière inhomogène). Les molécules diatomiques homonucléaires telles que N_2 et O_2 n'ont donc pas de spectre rovibrationnel pur (elles sont inactives dans l'IR).

En mécanique quantique, l'énergie de rotation d'une molécule (exprimée en cm^{-1}) peut être approximée par la formulation suivante (Stuart, 2004) :

- $E_J = B \times J(J+1)$ (2-1)

Avec :

- J : le nombre quantique de rotation (0, 1, 2 ...).
- B : la constante rotationnelle : $B = h^2 / (8\pi^2 \times I)$.
 - o h : la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Joule).
 - o I : le moment d'inertie d'une molécule diatomique assimilée à un rotateur rigide.

Les niveaux quantiques d'énergie de vibration d'une molécule peuvent être exprimés en utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique (Stuart, 2004). La formulation associée est la suivante :

- $E_v (\text{cm}^{-1}) = (v + \frac{1}{2}) \times H\omega_0$ (2-2)

Avec :

- v : le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2 ...).
- $H\omega_0 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (ou 0,1 eV) : la distance séparant les différents niveaux d'énergie vibrationnels (selon l'approximation de l'oscillateur harmonique).

Les différents comportements vibrationnels peuvent être décrits selon des termes dits « fondamentaux ». Ils correspondent aux modes normaux de vibration (source : https://sites.cns.utexas.edu/jones_ch431/normal-modes-vibration). Il en existe deux types : les modes d'étirement (en anglais : stretching) et de flexion ou cisaillement (en anglais : bending ou shear). Le mode d'étirement se réfère à une variation de longueur de liaison entre les noyaux des atomes. Le mode de flexion implique, quant à lui, un changement d'angles de liaison dans la molécule. La Figure 2-4 illustre les différents modes de vibration de la molécule d'eau. Chaque mode possède une fréquence propre de vibration (correspondant à un nombre d'ondes exprimé en cm^{-1}).

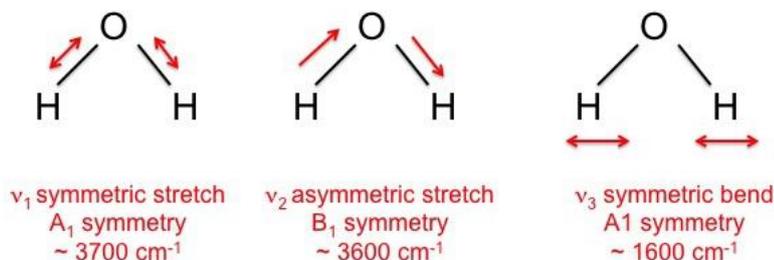


Figure 2-4 Les trois modes de vibrations fondamentaux de l'eau (Richard Jones, utexas.edu).

2.2.2. Spectromètre(s) à transformée de Fourier

Les données d'ACE-FTS (voir Section 2.4.1) et de la station du Jungfraujoch (voir Section 2.1.1) utilisées dans ce travail proviennent de mesures effectuées par des interféromètres optiques. Ces instruments sont des composantes clés dans les mesures IR. Cette section présente le principe de mesure de l'interféromètre le plus courant : celui de

Michelson (Al-Saeed & Khalil, 2010). Bien que les instruments utilisés au Jungfraujoch et à bord de SCISAT (voir Section 2.3.3) soient plus complexes, le principe physique reste le même.

Le faisceau optique entrant (voir Figure 2-5), est divisé en deux composantes équivalentes par un séparateur de faisceau, ou lame séparatrice (en anglais : beamsplitter). La première composante est dirigée vers le miroir fixe tandis que la résultante est dirigée vers le miroir mobile (Al-Saeed & Khalil, 2010). Par la suite, elles sont réfléchies par les miroirs en direction de la lame séparatrice. Finalement, les deux composantes sont recombinaées et dirigées vers le détecteur.

L'intensité optique à la sortie de l'interféromètre est enregistrée en fonction de la différence de chemin optique (OPD ou Optical Path Difference, en anglais) donnant l'interférogramme. L'OPD correspond à la différence entre deux chemins optiques de deux ondes (Al-Saeed & Khalil, 2010).

Supposons la situation dans laquelle les deux miroirs sont à égale distance du séparateur de faisceau (distance Z_R sur la Figure 2-5). La valeur de l'OPD résultante de cette configuration est nulle. Par la suite, les deux composantes du faisceau combinées seront transmises perpendiculairement à l'interféromètre.

Supposons maintenant, que le miroir mobile se trouve à la distance $\Delta Z / 2$ (voir Figure 2-5). Cette configuration autorise une différence de longueur de chemin entre les deux composantes réfléchies. L'OPD associée à ce cas de figure sera, à la différence de la première situation, non nulle. Cet état de fait favorise la production de figures d'interférences (constructives ou destructives). Notons que la position du miroir mobile peut être mesurée de manière précise à l'aide d'un laser He-Ne (Al-Saeed & Khalil, 2010).

L'interférogramme est obtenu en enregistrant l'intensité optique en sortie de l'interféromètre en fonction de l'OPD. Une transformé de Fourier est appliquée afin d'obtenir le spectre observé. La résolution de l'instrument FTS est déterminée par l'OPD maximale entre les deux miroirs (Al-Saeed & Khalil, 2010).

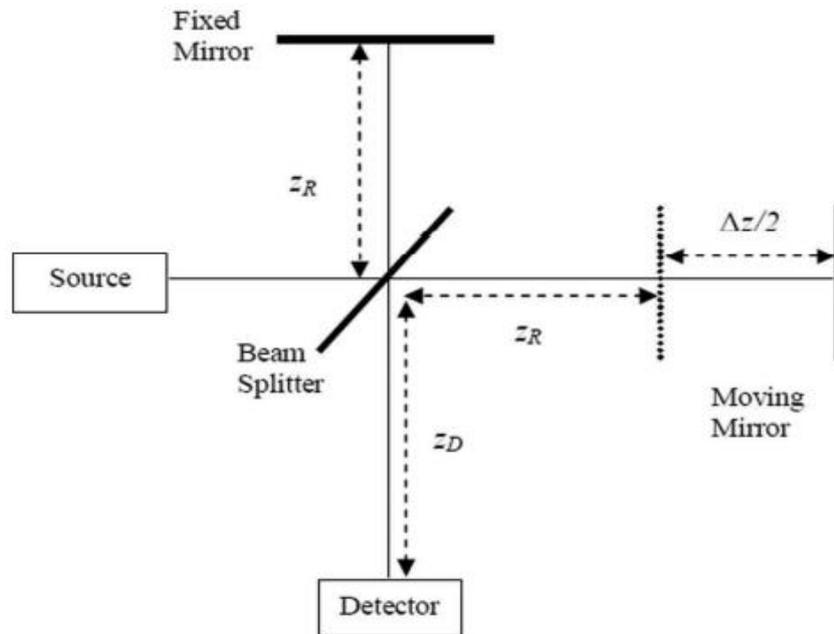


Figure 2-5 Interféromètre de Michelson (Al-Saeed & Khalil, 2010).

2.2.3. Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse.

La chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (en anglais GC-MS ou gas chromatography-mass spectrometry) est une méthode analytique combinant les caractéristiques de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier les composantes d'un échantillon (liquide, gazeux ou solide) (Al-Rubaye et al., 2017). Les données de la station de Mace Head ont été obtenues par application de cette technique.

Un échantillon est analysé dans un premier temps avec la chromatographie gazeuse (GC). Il est vaporisé puis séparé en ses différentes composantes grâce d'une colonne capillaire recouverte d'une phase stationnaire (liquide ou solide). Chaque composé séparé s'élué de la colonne en fonction de son point d'ébullition et de sa polarité. Le temps d'éluion est appelé temps de rétention d'un élément (source : <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home.html>).

Les composantes de l'échantillon (également appelés analytes) sont par la suite ionisées et fragmentées par le spectromètre de masse (MS). Puis, les analytes sont accélérés à l'aide de l'analyseur de masse de l'instrument (quadripôle ou piège à ions). Les ions sont séparés en fonction des différents rapports masse/charge électronique (m/z). Enfin, les signatures des ions fragmentés sont retranscrites en fonction de leurs rapports m/z sur un chromatogramme en phase gazeuse (source : <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gc-ms-principle-instrument->

[and-analyses-and-gc-msms-362513](https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gc-ms-principle-instrument-and-analyses-and-gc-msms-362513)). La surface des pics est proportionnelle à la quantité du composé correspondant. La Figure 2-6 décrit le principe de fonctionnement du GC-MS.

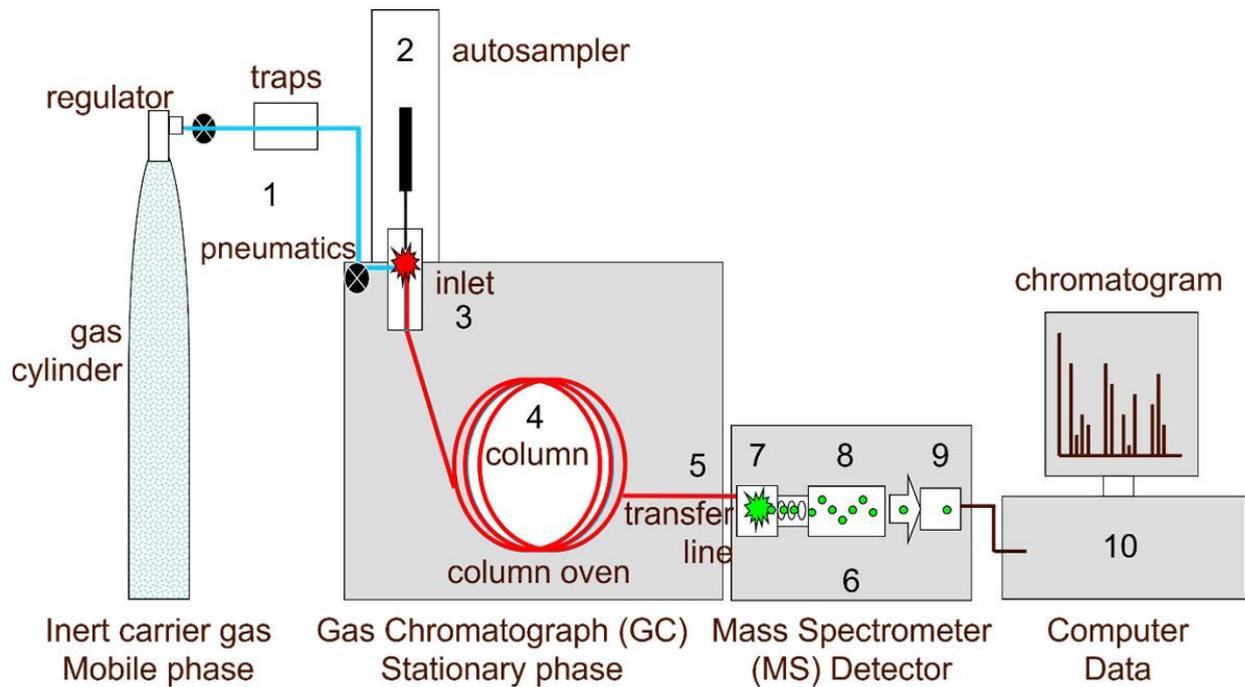


Figure 2-6 Schéma simplifié d'un GC-MS (source : <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gc-ms-principle-instrument-and-analyses-and-gc-msms-362513>)

2.2.4. L'instrument GC-MS Medusa

L'instrument Medusa GC-MS se compose d'un micro piège rempli d'un adsorbant refroidi à ~ -175 °C afin de pré-concentrer les analytes durant le prélèvement de deux litres d'air ambiant (Simmonds et al., 2017). Les mesures sont effectuées toutes les deux heures. Elles sont par la suite comparées avec des mesures-étalons afin de corriger la dérive de la réponse instrumentale à court terme.

Un algorithme de traitement statistique (O'Doherty et al., 2001) est employé afin d'établir des moyennes mensuelles de références en excluant les valeurs de pollutions locales et régionales. Le programme suppose que les données non polluées suivent une distribution gaussienne autour de la valeur de référence. Un processus itératif favorise la filtration des données non conformes à cette distribution. Les valeurs étant supérieures ou inférieures à trois fois l'écart type de la valeur de référence sont considérées comme étant « polluées » et marquées comme telles dans les produits disponibles pour l'utilisateur (O'Doherty et al., 2001).

2.3. Les réseaux de mesures au sol et de télédétection

2.3.1. Le réseau NDACC

Le réseau NDACC et son prédécesseur le NDSC (en anglais : Network for the Detection of Stratospheric Change) sont des programmes internationaux de recherche et de mesure. Ils sont composés de stations de recherche exploitant des techniques de mesure par télédétection ou/et sondage, avec l'objectif d'effectuer des mesures à long terme. Le programme initial était axé sur l'observation et la compréhension de l'état physique et chimique de la stratosphère (en particulier de la couche d'ozone de la Terre). Aujourd'hui, il s'étend à la troposphère afin d'évaluer l'impact des changements de la stratosphère sur la basse troposphère et sur le climat mondial (source : <https://ndacc.larc.nasa.gov/>).

En 2016, le NDACC était composé de plus de 70 stations de recherche active avec plus de 160 instruments. Le réseau a été reconnu par des agences et programmes scientifiques internationaux tels que le PNUE et l'OMM.

Le groupe de travail sur l'infrarouge (Infrared Working Group ou IRWG, en anglais) représente un réseau de plus de vingt instruments FTIR d'observation solaire répartis entre les latitudes 80°S et 80°N sur l'ensemble des continents (voir Figure 2-7). Ces instruments enregistrent des spectres de transmission solaire dans l'infrarouge moyen à haute résolution spectrale. Ces spectres contiennent nombres de signatures spectrales spécifiques résultant de transitions vibrationnelles-rotationnelles des gaz atmosphériques. Les gaz ciblés par priorité sont : O₃, HCl, HF, ClONO₂, HNO₃, N₂O, CH₄, CO, C₂H₆ et HCN.

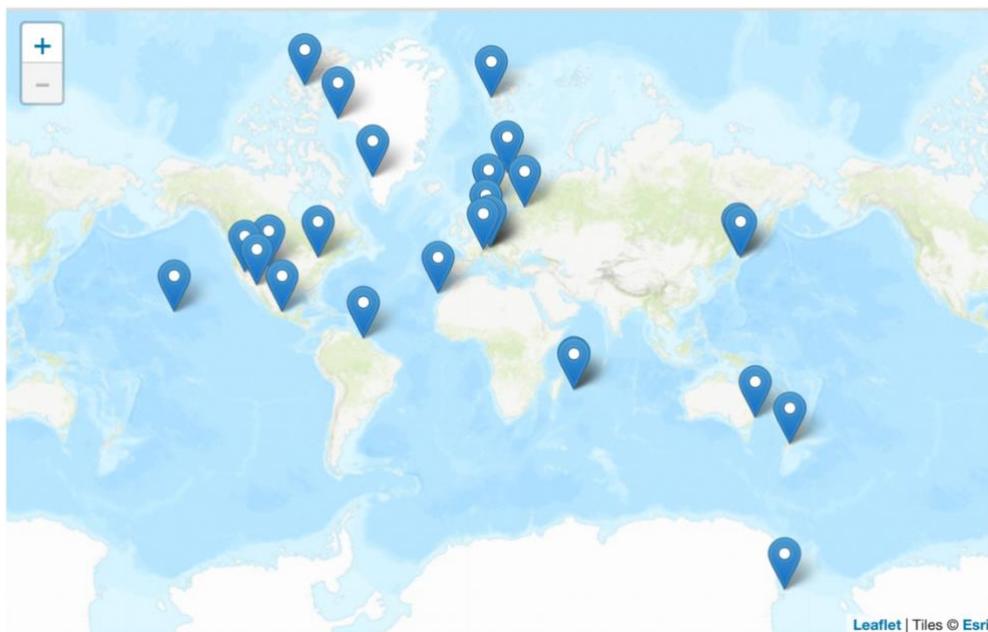


Figure 2-7 Localisation des stations NDACC du groupe de travail infrarouge (Source : <https://ndacc.larc.nasa.gov/>).

2.3.2. Le réseau AGAGE

Le réseau AGAGE mesure la composition des SACO et des GES depuis 1993 (Prinn et al., 2018). AGAGE est la résultante de précédents programmes de mesures tels qu'ALE (en anglais : Atmospheric Lifetime Experiment) ayant officié entre 1978 et 1981 puis de GAGE (en anglais : Global Atmospheric Gases Experiment) actif de 1982 à 1992 (Prinn et al., 2018). Présentement, le réseau de mesure AGAGE est reconnu internationalement pour sa capacité à mesurer et à estimer l'abondance et les tendances des d'espèces chimiques visées par le protocole de Montréal et les différents rapports du GIEC (Prinn et al., 2018).

Les stations de mesure d'AGAGE sont réparties sur des sites côtiers et montagneux (voir Figure 2-8). Cette localisation caractéristique permet de fournir des informations précises sur les molécules d'intérêt ayant une longue durée de vie atmosphérique par rapport au temps de circulation atmosphérique. Pour des informations complémentaires approfondies, il est recommandé de consulter l'article de Prin et al. (2018).

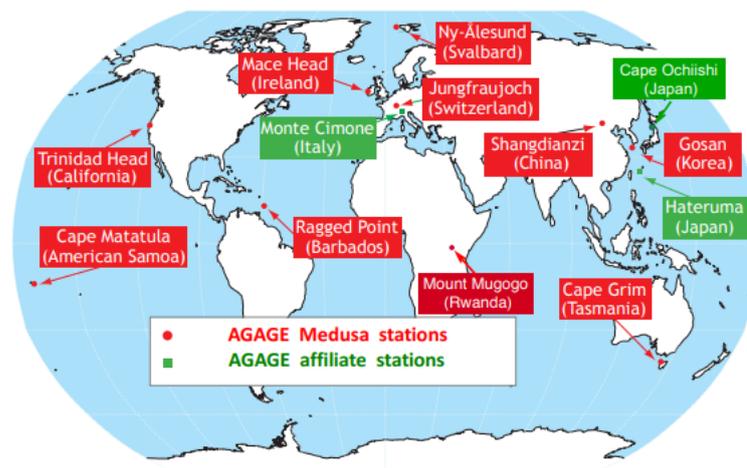


Figure 2-8 Localisation des stations ayant des instruments GC-MS (Prinn et al., 2018).

2.3.3. Le satellite SCISAT

La mission satellitaire SCISAT est le fruit d'une collaboration entre le CSA (En anglais : Canadian Space Agency), des universités internationales, dont l'Université Libre de Bruxelles et l'ULiège, et l'industrie canadienne. SCISAT est la plate-forme ayant à son bord deux instruments principaux : MAESTRO et ACE-FTS.

Il fut conçu pour une durée de vie utile de deux ans. Malgré cela, il est toujours opérationnel en 2023, ce qui constitue un fait remarquable pour une mission de cette envergure (Canadienne, 2020).

Le satellite a été lancé en 2003 à 650 km d'altitude selon une orbite circulaire (plan orbital incliné de $73,9^\circ$ par rapport à l'équateur). Cette inclinaison autorise la répétition annuelle de sa latitude de mesure (Bernath, 2017). Le satellite s'enfonce en moyenne de 1 km par an en raison de l'absence de carburant et de son incapacité à maintenir son orbite à cause de la traînée atmosphérique (Bernath, 2017).

Les instruments présents à bord du satellite effectuent des mesures selon la méthode d'occultation solaire (Bernath, 2017 ; Bernath, 2020). Du fait de la position du plan de l'orbite (approximativement perpendiculaire au vecteur Terre-Soleil) en décembre et en juin, il n'y a pas de mesures disponibles durant ces deux périodes. SCISAT réalise 30 occultations par jour (15 levers et 15 couchers de soleil). Celles-ci sont espacées de 24° de longitude (équivalent à 2600 km près de l'équateur).

Le programme ACE fait suite à la mission ATMOS (en anglais : Atmospheric Trace MOleculer Spectroscopy) opérée à bord des navettes spatiales américaines entre 1985 et 1994 (Bernath, 2017). Son objectif premier fut de mesurer et de comprendre les processus chimiques qui régissent la distribution de l'ozone dans l'atmosphère terrestre aux latitudes septentrionales (Canadienne, 2020).

Par la suite, les instruments affiliés au programme ACE ont mesuré une large gamme d'oxydes d'azote et de molécules organiques (dans la haute troposphère) pour surveiller la pollution de l'air (Bernath, 2020). De plus, certaines espèces chimiques (HCFC-141b, HFC-134a, HFC-23, ...) ont pu être mesurées pour la première fois depuis l'espace grâce à ce programme (Bernath, 2017 ; Bernath, 2020). La liste des gaz cibles est en constante expansion.

Le principal instrument de SCISAT est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTS pour Fourier Transform Spectrometer en anglais) à haute résolution ($0,02 \text{ cm}^{-1}$) fonctionnant de 150 à 4400 cm^{-1} . Il est utilisé afin de déterminer les profils verticaux de température et des rapports de mélange volumique (VMR ou Volume Mixing Ratio en anglais) des gaz à l'état de traces (Bernath, 2017).

Le FTS mesure (au lever et au coucher du soleil) des séquences de spectres d'absorption atmosphérique en utilisant la géométrie d'observation par occultation (voir Figure 2-9). Les mesures d'ACE-FTS sont enregistrées toutes les deux secondes. L'espacement vertical correspondant est entre 2 et 6 km. Celui-ci diminue aux altitudes les plus basses en raison du phénomène de diffraction (Bernath, 2017). Ces séquences d'observations n'ont pas les mêmes trajectoires obliques et de hauteurs tangentes. Les données sont ensuite analysées dans les stations au sol et converties en profils verticaux de divers constituants atmosphériques (Lachance et al., 2013 ; Bernath, 2017). La résolution verticale du FTS est typiquement de 3 km pour une gamme d'altitude allant de 5 km (ou du sommet des nuages) à 150 km d'altitude (Bernath, 2017).

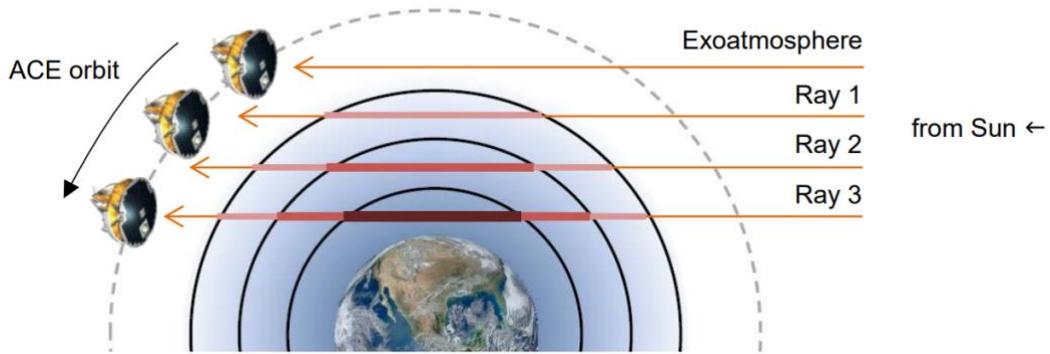


Figure 2-9 Principe de mesure satellitaire par occultation pour une orbite terrestre (Lachance et al., 2013).

La méthode de mesure par occultation (Bernath, 2017) présente une haute résolution verticale, mais une résolution horizontale faible (300 km) dans la direction de l'occultation. Avec ce procédé, le produit final mesuré est une colonne partielle du constituant chimique cible. Par comparaison, la méthode de mesure dite « nadir » présente des caractéristiques différentes. Les produits associés présentent une haute résolution spatiale mais, une faible résolution verticale (voir Figure 2-9). Cette méthode est notamment utilisée avec l'instrument IASI (en anglais : Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) sur les satellites MetOp. Pour plus d'informations sur cette technique de mesure, voir l'article de Garcia-Sobrino et al. (2017).

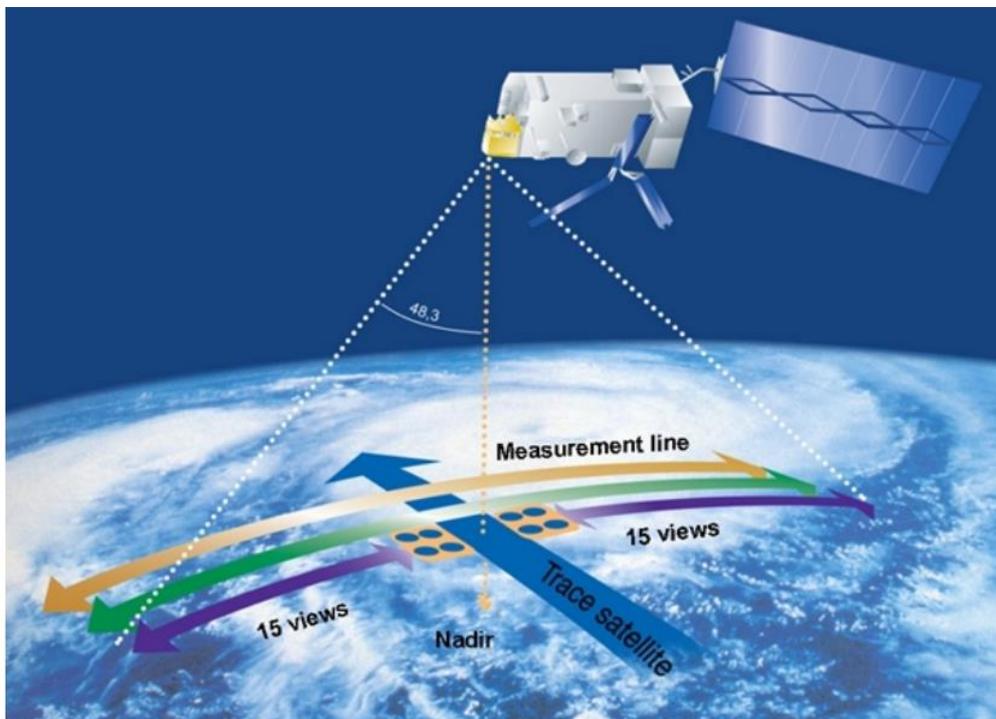


Figure 2-10 Principe de fonctionnement de l'instrument IASI (Hilton et al., 2012)

Le satellite SCISAT peut également mesurer la présence de nuages et d'aérosols grâce à l'instrument MAESTRO (en anglais : Measurement of Aerosol Extinction in the Stratosphere

and Troposphere Retrieved by Occultation). Il s'agit d'un double spectromètre couvrant la région spectrale allant de 285 nm à 1020 nm avec une résolution spectrale de 2 nm (Bernath, 2017). La résolution verticale associée est d'environ 1 km.

Pour des informations complémentaires sur les aspects techniques et le fonctionnement des différents instruments de SCISAT, se référer aux articles de Bernath (2005, 2017, 2020) et de Lachance et al. (2013).

2.4. Données

Les données issues des instruments ACE-FTS et GC-MS Medusa sont toutes deux employées dans ce travail de recherche. Bien que les méthodes de mesures (FTIR et GC-MS respectivement) soit différentes, les produits finaux sont tous deux exprimés en ppt. L'inter-comparaison des tendances issues de ces deux jeux de données n'est donc pas un problème.

2.4.1. Les données ACE-FTS

Les données de rapport de mélange en volume (en anglais : Volume Mixing Ratio ou VMR) de l'instrument ACE-FTS de la mission SCISAT ont été utilisées dans le cadre de ce travail afin d'effectuer une comparaison avec les données sols. La version actuelle (la plus récente) des données FTS est la 5.2 (lien d'accès : <https://database.scisat.ca/>). La version 5.0 a été utilisée pour ce travail (les versions 5.1 et 5.2 n'étant pas ouvertes au public lors des expérimentations).

Les données sont composées de trois « niveaux » (Bernath et al., 2020b). Celles de « niveau 0 » correspondent aux interférogrammes. Le « niveau 1 » est quant à lui issu du traitement par transformée de Fourier du niveau précédent. Les données associées correspondent aux différents spectres atmosphériques. Enfin, le « niveau 2 » utilisé dans ce travail, correspond aux profils verticaux de T, p et VMR des constituants atmosphériques mesurés par l'instrument (interpolés sur une grille d'altitude de 1 km). Cependant, les profils verticaux ne sont pas statistiquement traités ou filtrés (des valeurs aberrantes ou « outliers » sont possibles).

Chaque molécule-cible possède ses propres micro-fenêtres de mesures (présélectionnées d'après des mesures en laboratoire) ainsi que les interférences associées (Bernath et al., 2020b). Les Tableaux 2-2 et 2-3 présentent respectivement les micro-fenêtres et les molécules interférentes du HFC-23 utilisées pour les versions 5 et ultérieures.

Les fenêtres n° 5, 8, 11, 13 et 15 utilisent les mêmes paramètres de référence (mise à l'échelle ...). Les trois dernières micro-fenêtres sont utilisées afin d'améliorer les résultats de différentes interférences. Les isotopologues H₂O et HDO (Tableau 2-3) sont associés aux micro-fenêtres 17 et 19 (Tableau 2-2). L'isotopologue N¹⁵NO (Tableau 2-3) est associé à la micro-fenêtre 18. Un isotopologue est une espèce chimique différent d'une autre uniquement par la présence d'un ou plusieurs isotopes dans sa formule chimique (Risi, 2009).

N°	Centre de la fenêtre (cm ⁻¹)	Largeur de la micro-fenêtre (cm ⁻¹)	Altitude inférieure de mesure (km)	Altitude supérieure de mesure (km)
1	1140,65	0,9	20	35
2	1143,39	3,38	20	35
3	1145,76	0,28	20	35
4	1147,35	1,7	20	35
5	1147,35	1,7	5	20
6	1148,62	0,84	20	35
7	1152,19	3,18	20	35
8	1154,06	0,64	5	20
9	1154,1	0,76	20	35
10	1156	1,72	20	35
11	1156,64	2,56	5	20
12	1157,31	1,1	20	35
13	1158,98	1,08	5	20
14	1159,51	3,3	20	35
15	1161,43	0,78	5	20
16	1163,5	1	20	35
17	1950,1	0,35	6	20
18	2566,22	0,26	12	21
19	2723,31	0,45	8	21

Tableau 2-2 Micro-fenêtres de mesures des spectres d'absorption du HFC-23 par l'instrument FTS du satellite SCISAT (d'après : https://database.scisat.ca/level2/ace_v5.2/ACE-SOC-0038-ACE-FTS_Spectroscopy-version_5.x.pdf).

Molécule	Isotopologues	Limite d'altitude inférieure (km)	Limite d'altitude maximale (km)
CH ₃ CCl ₂ F	CH ₃ CCl ₂ F	5	22
H ₂ O	H ₂ O	5	40
CCl ₂ F ₂	CCl ₂ F ₂	5	23-28
H ₂ O	HDO	5	21
O ₃	O ₃	5	21
C ₂ H ₅ NO ₃	C ₂ H ₅ NO ₃	5	35
N ₂ O	N ₂ O	5	35
N ₂ O	N ¹⁵ NO	5	21
N ₂ O	¹⁵ NNO	5	22

N₂O	N ₂ ¹⁸ O	5	22
CH₄	CH ₄	5	30
CH₄	CH ₃ D	5	30
COF₂	COF ₂	6	20

Tableau 2-3 Molécules interférentes dans le processus de mesure du HFC-23 par l'instrument FTS du satellite SCISAT (d'après https://database.scisat.ca/level2/ace_v5.2/ACE-SOC-0038-ACE-FTS_Spectroscopy-version_5.x.pdf).

2.4.2. Les données GC-MS Medusa

Les données issues de la station de recherche Mace Head (réseau AGAGE) sont obtenues à partir des mesures de l'instrument GC-MS Medusa. Les mesures disponibles du réseau AGAGE s'étendent de 1993 à nos jours. Les données de 33 composés chimiques sont accessibles au public (lien d'accès : https://agage2.eas.gatech.edu/data_archive/).

Le HFC-23 y est mesuré depuis octobre 2007 (Simmonds et al., 2018), il s'agit de données de surface. Les produits VMR du HFC-23 sont fournis sous forme de moyennes mensuelles ou journalières (exprimées en ppt).

2.4.3. Paramètres auxiliaires

Cette section présente un ensemble de paramètres auxiliaires utilisés à la fois dans l'analyse des spectres avec l'algorithme SFIT4 (voir Section 2.4.4) et pour les données issues du programme ACE (voir : https://database.scisat.ca/level2/ace_v5.2/ACE-SOC-0038-ACE-FTS_Spectroscopy-version_5.x.pdf). Seront discutés successivement, les profils pression-température (p-t), les *a priori* rapport de mélange en volume ainsi que des paramètres spectroscopiques (paramètres « raies par raies » et pseudo-raies).

2.4.3.1. Profils p-t

Les différents niveaux de pression (p) et de température (T) adoptés dans nos calculs sont fournis par le NCEP (en anglais, National Centers for Environmental Prediction, voir : <https://www.weather.gov/ncep/>). Les profils utilisés pour le site du Jungfraujoch sont calculés quotidiennement.

Les données météorologiques du NCEP proviennent de différentes sources de données telles que des radiosondes et des satellites polaires de la NOAA. Un radiosondage est obtenu par un lâché depuis le sol d'un ballon gonflé à l'hélium ou au dihydrogène (source : <http://education.meteofrance.fr/dossiers-thematiques/observer-et-mesurer/l-atmosphere/les-nuages-de-bas-en-haut>). Le dispositif contient une série d'instruments qui

permettent d'établir un profil vertical d'un ensemble de variables météorologiques (T° , vitesse du vent, humidité ...).

Les profils p-T sont interpolés selon un schéma de stratification verticale ou modèle en couches. Chaque couche est supposée constante en termes de température, de pression et de rapport de mélange des gaz cibles et leurs interférences. Les données du NCEP contiennent des incertitudes sur les profils de températures. Celles-ci sont intégrées dans le bilan d'erreur (voir Section 2.5.1.3).

2.4.3.2. Profil de distribution *a priori* (WACCM)

L'algorithme SFIT-4 (voir Section 2.4.4) utilisé nécessite de disposer d'un jeu de profils *a priori* des gaz cible et interférents. Les profils utilisés représentent au mieux l'état moyen le plus probable au-dessus de la station du Jungfraujoch. Pour ce travail, les données de WACCM (en anglais : Whole Atmosphere Community Climate Model) ont été employées. La version la plus récente dénotée WACCM7 par l'IRWG a été utilisée dans ce travail.

WACCM est une configuration du modèle CAM (en anglais : Community Atmosphere Model), le modèle atmosphérique du CESM (en anglais, Community Earth System Model) couplé au NCAR (Gettelman et al., 2019). Le modèle WACCM a été développé afin de simuler les aspects physiques, dynamiques et chimiques de l'atmosphère globale (Garcia et al., 2007). WACCM a également été employé pour des couplages de simulations climatiques (Marsh et al., 2013).

WACCM4 est capable de représenter un ensemble complet de constituants chimiques. Il possède des points communs avec CAM6 (CAM version 6) mais ajoute une composante de chimie atmosphérique en calculant les oxydants spécifiés dans CAM6 (Gettelman et al., 2019). Les réactions chimiques modélisées sont adaptées à plusieurs couches atmosphériques : troposphère, stratosphère, mésosphère et thermosphère inférieure. Les familles chimiques comprises dans le processus sont : O_x , NO_x , ClO_x , BrO_x ainsi que le CH_4 et ses produits de dégradation (Gettelman et al., 2019). N_2O et H_2O sont également inclus, étant respectivement les principales sources de NO_x et de HO_x . Le mécanisme WACCM comprend un total de 231 espèces en solution, 583 réactions chimiques séparées en 403 réactions en phase gazeuse, 13 réactions troposphériques, 150 réactions de photolyse et 17 réactions stratosphériques. (Gettelman et al., 2019). Le profil *a priori* du HFC-23 adjoint à WACCM est basé sur les données ACE-FTS pour l'année 2007 (Harrison et al., 2012).

WACCM7 possède une résolution horizontale de 1° environ ($0,9^\circ$ de latitude par $1,25^\circ$ de longitude). Le modèle comporte 70 niveaux verticaux s'étalant de la surface au niveau de pression atmosphérique de 6.10^{-6} hectopascals (hPa) soit environ 140 km

d'altitude (Gettelman et al., 2019). Les données de cette simulation globale multidécennale sont extraites pour chacune des stations NDACC, moyennées et interpolées sur le modèle en couche correspondant.

2.4.3.3. Paramètres spectroscopiques

La création d'un spectre synthétique par l'algorithme SFIT4 nécessite de disposer de paramètres spectroscopiques. Il peut s'agir de paramètres « raie par raie » comme ceux compilés par HITRAN (en anglais : High Resolution Transmission) (I. Gordon et al., 2021), ou encore de pseudo-raies (en anglais : pseudolines, ou PL).

Pour les obtenir, le gaz cible est placé dans une cellule de mesure à pression et température contrôlables. A l'aide d'un spectromètre, on enregistre des spectres d'absorption de la molécule cible à différentes pressions et températures atmosphériques. Cela permet de créer des sections efficaces (en anglais : cross section) de laboratoire. Ensuite, ces sections efficaces sont converties en spectres de transmittance et ajustées à l'aide d'un algorithme avec des pseudo-raies pour permettre à SFIT4 de reproduire le plus fidèlement possible le spectre d'absorption de la molécule cible.

Les pseudoraies du HFC-23 (version 2011) sont basées sur les spectres de sections efficaces de Chung (2005) couvrant le domaine entre 1100 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} . La longueur de la cellule de mesure est de 9,28 cm et la résolution spectrale de $0,020\text{ cm}^{-1}$ (source : <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/data/spec/Pseudo/Readme.chf3.pdf>). Les sections efficaces ont été converties en spectres de transmittance à partir de la connaissance de la longueur de la cellule et des concentrations de gaz. En utilisant l'algorithme GFIT (Baker et al., 2021), les spectres obtenus ont été ensuite ajustés. La pseudo-liste finale comprend 28 000 raies spectroscopiques.

L'eau est une interférence majeure du spectre IR du fait de sa forte absorption. Sa spectroscopie doit être la plus précise possible pour son propre ajustement, mais également pour ceux d'autres gaz cibles comme le HFC-23. H_2O possède plusieurs isotopologues. Parmi-ceux-ci, on peut citer l'eau lourde (D_2O ou $^2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que l'eau semi-lourde HDO (HO^2H) (Risi, 2009). Cette caractéristique nécessite l'emploi de listes spectroscopiques spécifiques. Les listes spectroscopiques HITRAN version 2016 (HITRAN16) ainsi qu'ATM version 2018 (ATM18) ont été utilisées (I. Gordon et al., 2017).

La compilation HITRAN (accessible à : <http://www.hitran.org/>) est composée de plusieurs composantes (I. Gordon et al., 2017) :

- Des paramètres spectroscopiques « lignes par lignes » pour les calculs d'absorption et de radiances moléculaires à haute résolution.
- Des sections transversales d'absorption IR.

- Des ensembles de données sur l'absorption induite par la collision.
- Des tableaux d'indices de réfraction des aérosols.
- Des données globales servant à l'archivage pour les versions suivantes.

HITRAN16 a amélioré la modélisation des processus radiatifs de l'atmosphère terrestre. De nouveaux paramètres ont été introduits par rapport à la version de 2012 (HITRAN12) ainsi que de nouvelles bandes de mesures et isotopologues tels que C₂N₂ et COCl₂ (I. Gordon et al., 2017). HITRAN20 a été utilisée pour d'autres molécules comme l'ozone, l'oxyde nitreux ou encore l'ammoniac. Les spécificités de cette compilation sont décrites dans l'article de I. E. Gordon et al. (2022).

Le Jet Propulsion Laboratory (JPL) a comparé et évalué la précision de différentes listes spectroscopiques pour H₂O. Parmi celles-ci, on y retrouve les listes HITRAN (2008, 2012, 2016) et ATM (2016 et 2018). Afin de sélectionner les paramètres optimums, une évaluation des listes candidates a été réalisée en les utilisant pour ajuster les spectres de laboratoires et atmosphériques. Les résidus d'ajustement (RMS) et la cohérence d'une bande de mesure à une autre des quantités de gaz récupérées ont été analysés par la suite. La liste spectroscopique finale est générée en sélectionnant les segments les plus adaptés des listes candidates. Dans ce travail, la liste spectroscopique adoptée pour H₂O contient des informations issues d'HITRAN2016 et d'ATM18 (voir <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/specdata.html>). Le Tableau 2-4 présente les différentes caractéristiques des listes spectroscopiques HITRAN et ATM.

Listes spectroscopiques	Nombre total de lignes spectroscopiques	Nombre total de lignes spectroscopiques pour H ₂ O et leurs fréquences de mesure (cm ⁻¹)	Nombre total de lignes spectroscopiques pour HDO et leurs fréquences de mesure (cm ⁻¹)	Nombre total de lignes spectroscopiques pour D ₂ O et leurs fréquences de mesure (cm ⁻¹)
HITRAN08	69 201	54 117 (0 à 25 232 cm ⁻¹)	15 024 (0 à 22 708 cm ⁻¹)	/
HITRAN12	224 515	209 492 (0 à 25 710 cm ⁻¹)	15 023 (0 à 22 708 cm ⁻¹)	/
HITRAN16	304 225	207 277 (0 à 25 711 cm ⁻¹)	73 460 (0 à 19 935 cm ⁻¹)	23 488 (0 à 12 797 cm ⁻¹)
ATM16	169 134	147 636 (0 à 25 711 cm ⁻¹)	18, 713 (0 à 22 708 cm ⁻¹)	2 785 (2 198 à 4 255 cm ⁻¹)
ATM18	244 136	148 486 (0 to 25 711 cm ⁻¹)	71 424 (0 to 19 935 cm ⁻¹)	24 226 (0 to 12 797 cm ⁻¹)

Tableau 2-4 Caractéristiques principales des différentes listes spectroscopiques utilisées (source : <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/specdata.html>).

2.4.4. L'algorithme SFIT4

2.4.4.1. Principe général

Cet algorithme est employé afin de déterminer les abondances verticales (colonnes partielles et totales) des gaz atmosphériques. Le code est co-développé principalement au NCAR (en anglais : National Center for Atmospheric Research) et à l'Université de Brême. La version actuellement employée au sein du GIRPAS (Groupe InfraRouge de Physique Atmosphérique et Solaire, ULiège) est la 1.0.18.

Le code génère un spectre synthétique via un calcul itératif dans une gamme spectrale spécifique et l'ajuste au spectre FTIR observé. La Figure 2-11 illustre le processus. Le spectre synthétique est obtenu notamment à l'aide d'un modèle atmosphérique et à partir des paramètres de listes spectroscopiques (voir Section 2.4.4.3) Le modèle atmosphérique est composé de profils verticaux de pression et de température (profils p-T, voir Section 2.4.4.1) ainsi que les profils de distributions des gaz cible et interférents. Les profils verticaux sont modélisés en 41 couches successives d'épaisseurs croissantes entre l'élévation de la station (3,58 km) et 120 km d'altitude. Les couches les plus proches du sol possèdent une épaisseur plus fine afin de mieux représenter la variabilité des GES et la variation rapide de la pression et du profil de distribution de la vapeur d'eau. Il est important de définir un état a priori représentatif de façon à faciliter la convergence de SFIT4 vers une solution fiable.

Le spectre synthétique est ajusté dans les limites autorisées afin de correspondre au mieux avec le spectre mesuré (Buckinx, 2021). Cette étape est réalisée de manière itérative en calculant la différence entre les deux spectres. Puis l'algorithme effectue une mise à l'échelle des paramètres inclus afin de minimiser les différences entre spectres observé et simulé. Lorsque la meilleure concordance est obtenue, il y a convergence entre les données (flèche bleue, Figure 2-11). Ce processus permet de générer les profils verticaux du gaz cible et de ses interférences. Les colonnes totales (et partielles quand cela est pertinent ; exprimées en molecules.cm^{-2}) sont extraites de ces produits (Hase et al., 2004).

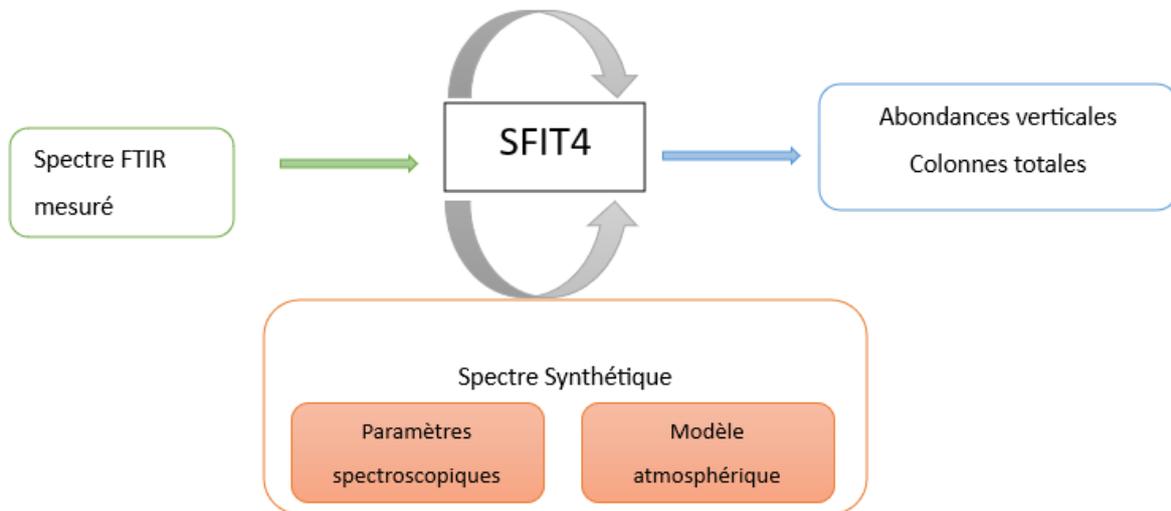


Figure 2-11 Principe de fonctionnement de l'algorithme SFIT4, adapté de Buckinx (2021).

2.4.4.2. Formalisme mathématique

La version 1.0.18 de SFIT4 est basée sur la méthode d'estimation optimale (en anglais, Optimal Estimation Method ou OEM) de Rodgers (Rodgers, 1976 ; Rodgers, 2000). Il s'agit d'une version mise à jour de l'algorithme SFIT2 (Pougatchev et al., 1995).

Le spectre mesuré y peut être décrit suivant la formulation suivante (Rodgers, 2000) :

$$\bullet \quad y = F(x, b) + \varepsilon \quad (2-3)$$

Avec :

- F : Le modèle avancé (en anglais, forward model).
- x : Le profil vertical vectoriel du gaz considéré.
- b : Les paramètres non extrait par l'algorithme (température, pression ...).
- ε : Le « bruit » mesuré.

En utilisant une série de Taylor autour du profil *a priori* x_a et de la meilleure estimation \hat{b} de b , l'expression linéaire de l'équation (2-3) s'écrit :

$$\bullet \quad y = F(x_a, \hat{b}) + \frac{\partial F}{\partial x}(x - x_a) + \frac{\partial F}{\partial b}(b - \hat{b}) + \varepsilon \quad (2-4)$$

Soit :

$$\bullet \quad y = y_a + K(x - x_a) + K_b(b - \hat{b}) + \varepsilon \quad (2-5)$$

Avec :

- y_a : Le spectre calculé depuis l'*a priori*.
- K, K_b : Les matrices des fonctions de pondération (également appelés Jacobiens) pour x et b respectivement.

En inversant l'équation (2-5), on obtient la meilleure estimation \hat{x} de x s'écrivant de la manière suivante :

$$\bullet \quad \hat{x} = x_a + GK(x - x_a) + GK_b(b - \hat{b}) + G\varepsilon \quad (2-6)$$

Avec :

- $G = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y}$: La matrice de gain ou fonction de contribution qui représente la sensibilité des paramètres extraits par l'algorithme par rapport aux mesures.

Les développements mathématiques supplémentaires décrits plus en détails dans Rodgers (2000) permettent de définir la « matrice moyenne du noyau » (en anglais, averaging kernel matrix) ou A :

$$\bullet \quad A = GK = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} \quad (2-7)$$

Chaque ligne de cette matrice représente la sensibilité de la valeur extraite par l'algorithme par rapport à la valeur réelle. La somme des éléments diagonaux de A est appelée (en anglais), « degrees of freedom for signal » ou DOFS. La valeur du DOFS renseigne sur le contenu en informations verticales (voir Section 2.5.1.3).

2.5. Traitements appliqués aux données

2.5.1. Stratégie d'inversion des données FTIR du Jungfraujoch

2.5.1.1. Formulation d'une stratégie d'inversion ou de restitution

L'inversion (ou la restitution) des données FTIR du Jungfraujoch a été réalisée à l'aide de l'algorithme SFIT4. Les limites retenues pour la fenêtre spectrale sont issues des informations contenues dans les articles de Mahieu et al. (2021) et Takeda et al. (2021). Ces limites s'étendent de $1138,5 \text{ cm}^{-1}$ à 1160 cm^{-1} . Les paramètres spectroscopiques employés ont été décrits dans la section 2.4.3.

Les principales interférences associées ont pu être déterminées à l'aide des informations disponibles dans les articles cités dans le paragraphe précédent et à partir de la documentation d'ACE (voir Section 2.4.1). Les interférences extraites sous formes de profils sont H_2O , N_2O et O_3 . Le CFC-12, HDO, CH_4 , HCFC-22 et le PAN (peroxyacetyl nitrate, en

anglais) ont été extraits sous forme de colonnes. Dans ce dernier cas, un facteur multiplicatif identique est appliqué à tous les taux de mélange *a priori* (dans toute la gamme d'altitude du modèle atmosphérique), pour chacune de ces interférences secondaires.

Une régularisation L1 de type Tikhonov (Sussmann et al., 2011) a été testée afin d'optimiser le contenu en informations en conservant des profils obtenus cohérents, dépourvus d'oscillations, tout en minimisant le budget d'erreur (voir Section 2.5.1.3). Cette régularisation est souvent employée pour résoudre les problèmes mal posés/conditionnés (En anglais : *ill-posed*) (Sussmann et al., 2011). L'approche usuelle est d'utiliser la méthode des moindres carrés afin de supprimer les résidus. Le développement mathématique de cette méthode est décrit dans l'article de Sussmann et al. (2011). La « force » de cette régularisation se caractérise par le paramètre α . Celui-ci peut être estimé en minimisant les erreurs de lissage et de mesure (Steck, 2002). Pour ce travail, la valeur α est fixée à 13 000. Le rapport signal sur bruit (en anglais : signal over noise ratio ou SNR) a été fixé à 200. Cet SNR constant a été appliqué afin d'homogénéiser la série temporelle obtenue.

Au cours des différents tests de l'algorithme SFIT4, il est apparu que l'instrument FTIR Bruker de la station du Jungfraujoch avait eu une perte partielle d'alignement durant l'année 2012. Cet état de fait s'est prolongé pendant plusieurs mois de mesures. La modulation de l'instrument s'en est retrouvée affectée, entraînant une variation de l'intensité du signal avec la différence de marche lors du déplacement du miroir mobile de l'instrument. Pour corriger cet effet, une fonction EAP (en anglais : Effective Apodization Parameter) polynomiale d'ordre deux a été ajustée pour chacune des restitutions.

Enfin, une dépendance du signal avec l'angle solaire zénithal (en anglais : Solar Zenith Angle ou SZA) a été corrigée. Pour ce faire, une méthode de correction utilisée dans l'article de Mahieu et al. (2021) a été appliquée. Le développement mathématique se décompose de la sorte (assumant une dépendance linéaire) :

- $Colonne_{tot} = a \times SZA + b$ (2-8)

- $Colonne_{tot_corr} = b + a \times SZA_{ref}$ (2-9)

Avec $SZA_{ref} = 78^\circ$ (d'après l'observation de la distribution des mesures de la Figure 2-12, haut).

Calculons la différence entre les deux équations :

- $Colonne_{tot_corr} - Colonne_{tot} = b + a \times SZA_{ref} - b - a \times SZA$ (2-10)

Que l'on peut réécrire de la manière suivante :

- $Colonne_{tot_corr} = Colonne_{tot} + a \times (SZA_{ref} - SZA)$ (2-11)

Et donc on a :

- $Colonne_{tot_corr} = Colonne_{tot} + a \times (78 - SZA)$ (2-12)

Cette méthode permet de corriger avec le plus de précision la dépendance de la mesure à l'angle zénithal. La Figure 2-12 présente l'évolution de l'inclinaison de la courbe de tendance pour une colonne totale non corrigée de la dépendance (Figure 2-12 haut) par rapport à la correction apportée (Figure 2-12 bas). Dans ce dernier cas, on remarque la quasi-horizontalité de la courbe de tendance, signe que la dépendance au SZA a été corrigée.

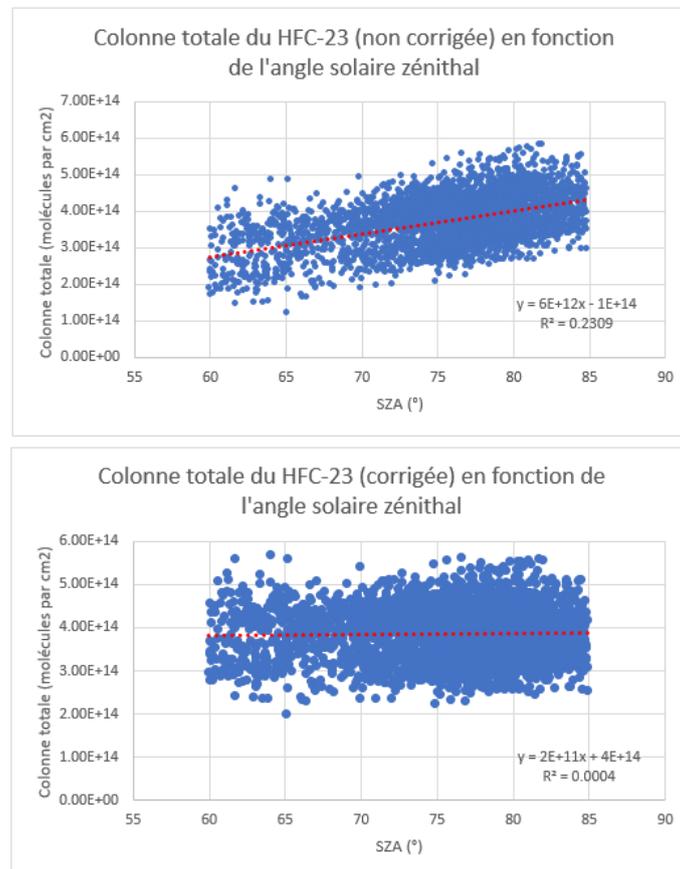


Figure 2-12 Représentations de la colonne totale du HFC-23 en fonction de l'angle solaire zénithal, avant et après correction de la dépendance.

2.5.1.2. Spectre synthétique produit par SFIT4

La Figure 2-12 illustre une représentation du spectre de la fenêtre et les simulations réalisées par l'algorithme SFIT4 pour le HFC-23 et les espèces chimiques interférentes. Le code python utilisé a été partagé par Irene Pardo Cantos (GIRPAS). La date représentée sur la figure est le 21 janvier 2010 avec un SZA apparent de 76,62°.

Le panneau A présente les résidus (observés – calculés) exprimés en %. La valeur de l'écart type moyen y est également présente (0,217%). Le panneau B illustre la superposition entre les spectres simulés (ligne rouge) et observés (ligne noire) dans les limites de la fenêtre spectrale. Ensuite, le panneau C rend compte des raies d'absorptions des différentes espèces chimiques interférentes. Certains composés tels que le CFC-12 et HCFC-22 ont été décalés vers le haut pour plus de clarté. Les gaz interférents les plus significatifs sont l'ozone, l'eau (H₂O + HDO) et l'oxyde nitreux. Enfin, le dernier panneau (D) illustre l'absorption spectrale du HFC-23 à la fin du processus itératif, correspondant à une colonne totale de $3,79 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². Il est important de noter la différence d'échelles verticales entre les trois dernières sous-figures. Le HFC-23 présente une absorption plus faible que d'autres interférences. L'allure de la forme de l'absorption spectrale du HFC-23 est cohérente avec celle présentée dans l'article de Mahieu et al. (2021).

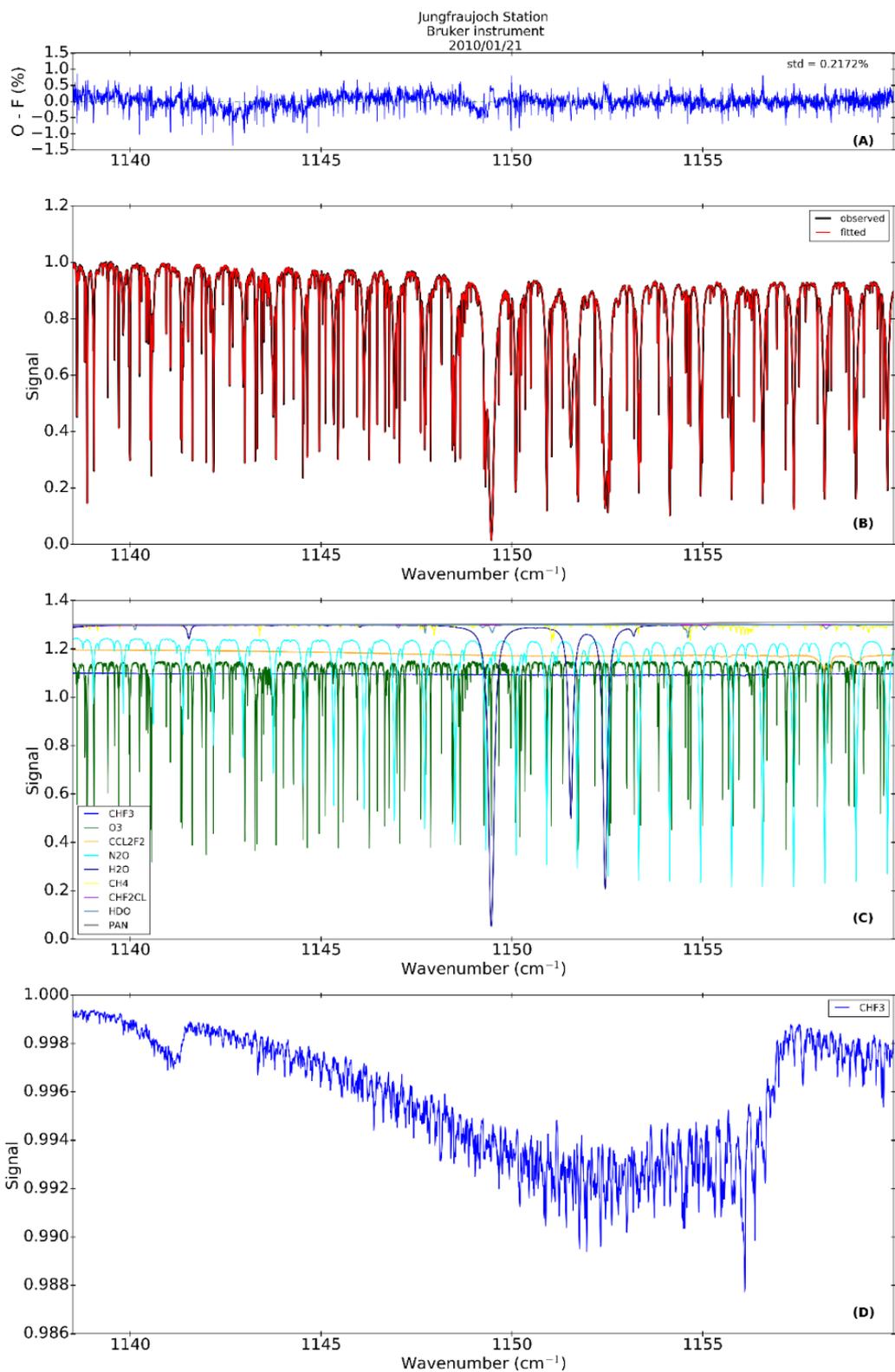


Figure 2-13 Simulation de la fenêtre spectrale 1138,5 - 1160 cm⁻¹ pour un spectre enregistré par l'instrument FTIR Bruker IFS-120HR à la station du Jungfraujoch le 21 janvier 2010.

2.5.1.3. Bilan d'erreurs et contenu en informations

Cette section présente le bilan d'erreurs généré caractérisant les données FTIR du Jungfraujoch dans le cas de la restitution du HFC-23. Le contenu en information des mesures sera également discuté. L'algorithme SFIT-4 est capable de calculer un bilan d'erreur moyennant l'établissement d'hypothèses d'incertitudes dans un fichier de contrôle.

Le Tableau 2-5 présente les principales sources d'erreurs (mesures, température, molécules interférentes ...) affectant le calcul des colonnes totales du Jungfraujoch. Pour chaque composante, la moyenne et l'écart type (std) sont représentés. Le bilan d'erreur (calculé pour l'année 2010) a été obtenu en utilisant un code python partagé par l'équipe du GIRPAS. Chaque erreur est caractérisée par une composante aléatoire (en anglais : random) et systématique (en anglais : systematic) (Pardo Cantos et al., 2022).

L'erreur aléatoire totale est d'environ 11%. Elle est principalement influencée par les incertitudes associées aux profils de températures. L'erreur sur la mesure constitue la deuxième contribution avec en moyenne 5,7% d'incertitude. Le calcul d'erreur aléatoire concernant le HFC-23 a été paramétré à partir de valeurs correspondantes à la meilleure estimation possible de son profil. Elles ont été déterminées en adéquation avec les erreurs issues de l'instrument ACE.

L'erreur systématique totale est d'approximativement 22%, ce qui constitue la plus grande source d'incertitude. Celle-ci est surtout influencée par l'incertitude caractérisant les paramètres spectroscopiques du HFC-23. Pour ce paramètre d'incertitude, les informations issues du Jet Propulsion Laboratory (JPL) ont été exploitées (voir: https://mark4sun.jpl.nasa.gov/data/spec/Pseudo/CHF3_PLL_Update.pdf). La littérature associe une erreur spectroscopique totale de 15%. Dans ce travail, il a été décidé d'utiliser une erreur spectroscopique totale de 20%.

Error Type	Mean	Std
Random components		
Total uncertainty (molecules cm ⁻²)	3,35E+13	7,97E+12
Total error (%)	10,98	4,09
Temperature error (%)	9,12	3,14
Total measurement error (%)	5,66	3,05
interfering_species error (%)	1,36	0,73
Smoothing error (%)	0,79	0,22
sza error (%)	0,60	0,25
retrieval_parameters error (%)	0,09	0,05

Systematic components		
Total uncertainty (molecules cm ⁻²)	6,90E+13	7,91E+12
Total error (%)	21,71	1,19
lineint_chf3 error (%)	20,00	0,00
Temperature error (%)	8,00	2,79
linepair_chf3 error(%)	0,83	0,02
Sza error (%)	0,18	0,07
Smoothing error (%)	0,17	0,05
linetair_chf3 error (%)	0,14	0,01

Tableau 2-5 Bilan des principales sources d'erreurs affectant le calcul des colonnes totales du HFC-23 à partir des données du Jungfraujoch.

L'information verticale associée aux résultats de SFIT4 est caractérisée par la matrice A décrite dans l'équation 2-7. Son analyse objective nous renseigne sur la sensibilité de la mesure du HFC-23 en termes de gamme d'altitude, du nombre de pièces d'information disponibles, ... Une analyse des vecteurs et valeurs propres (en anglais : eigen vectors) de la matrice A (voir équation 2-7) a été réalisée. La Figure 2-14 présente l'évolution verticale des valeurs du vecteur propre principal de la matrice A. La valeur propre (en anglais : eigen value) est d'un. Cela signifie que 100% de l'information sur le profil vertical du HFC-23 provient de l'inversion par l'algorithme (Rodgers, 2000). Elle est donc pas influencée par l'*a priori*. La valeur du DOFS (voir Section 2.4.4.2) associé aux données FTIR du Jungfraujoch est d'un. Seule une colonne totale peut être déduite des restitutions.

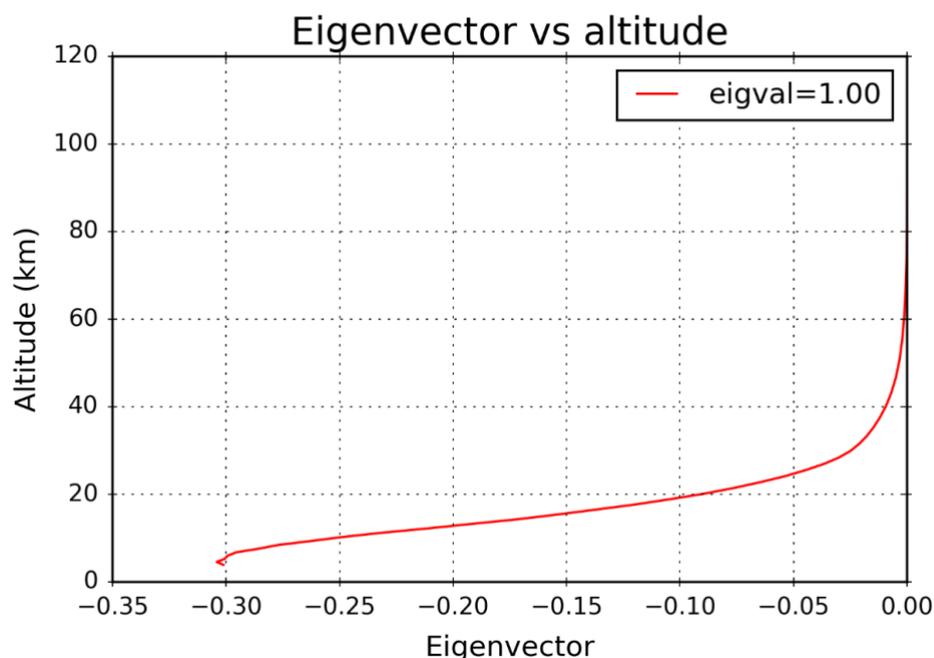


Figure 2-14 Vecteur propre principal de la restitution du HFC-23 par SFIT4.

2.5.2. Stratégie et traitement des données ACE-FTS

2.5.2.1. Délimitations des zones d'études

L'analyse et l'exploitation des données satellitaires ont été réalisées durant un stage effectué au sein de l'Institut Scientifique de Service Public (ISSeP) durant l'année académique 2022-2023. La première étape fut de délimiter deux zones d'études afin d'établir un premier échantillonnage des données. La Figure 2-15 présente leurs localisations.

La zone d'étude « Ireland » a pour coordonnées de -25°O à 5°E de longitude et de 40°N à 60°N de latitude. La zone « Switzerland » s'étend de -5°O à 15°E de longitude et de 40°N à 60°N de latitude. La première zone est plus importante en longitude (de couleur verte et orange car elle recoupe la seconde) afin de prendre en compte l'influence des vents d'ouest dominants à la latitude de Mace Head (Auvray et Bay., 2005). Chaque aire d'étude est associée soit à la station de Mace Head (« Ireland ») ou à celle du Jungfraujoch (« Switzerland »).

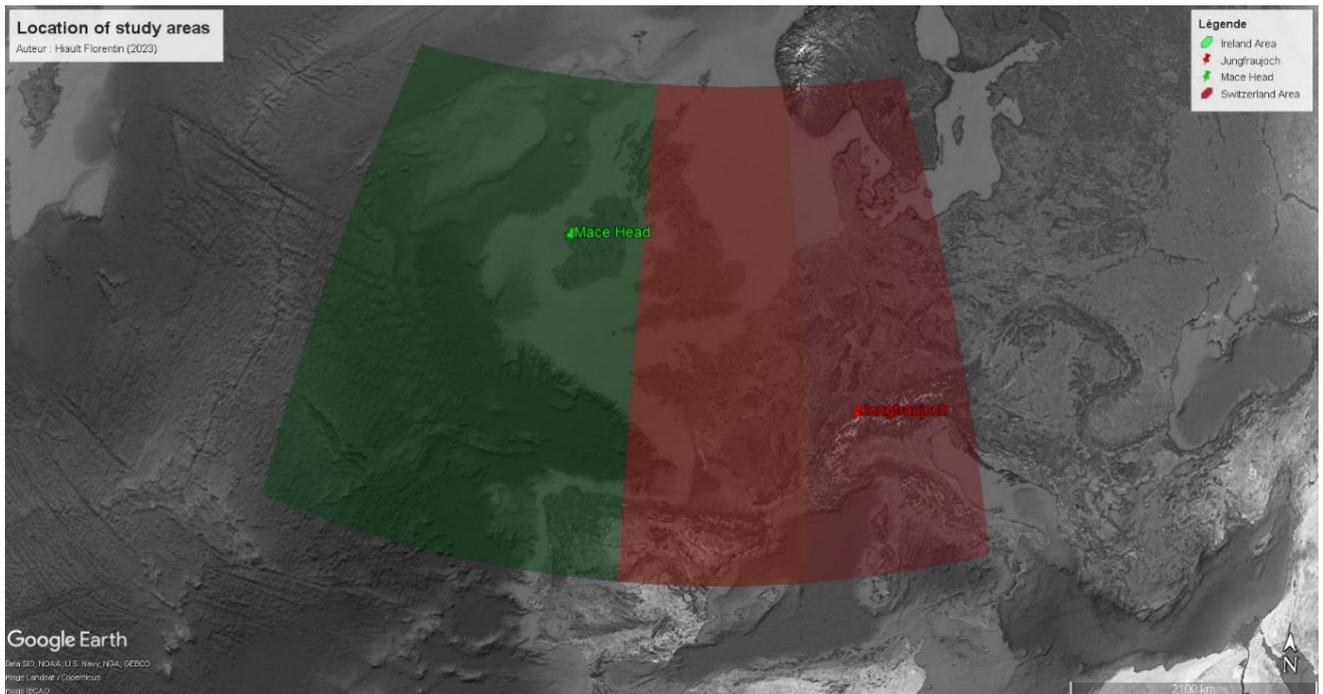


Figure 2-15 Localisation des deux zones d'études (données ACE-FTS).

2.5.3. Traitement des valeurs aberrantes

Les valeurs aberrantes (en anglais : outliers) constituent un aspect important dans le traitement d'une série de données scientifiques. L'application d'une méthode statistique

rigoureuse est essentielle afin de ne pas inclure des valeurs non significatives ou potentiellement biaisées dans nos calculs de tendances. De plus, le jeu de données brute présente généralement des valeurs « polluées » et marquées comme telles. Dans ce travail, pour les données d'ACE-FTS, il a été décidé de considérer comme valeur aberrante toute donnée qui est supérieure ou inférieure à une fois l'écart-type autour de la valeur de tendance.

Dans un premier temps, un calcul des moyennes journalières (via Excel) a été réalisé sur l'échantillon brut de données. Ensuite, une droite de régression linéaire a été appliquée. Ceci a permis de calculer une valeur de tendance à l'aide des valeurs du coefficient directeur de la droite de régression et de son ordonnée à l'origine. Les bornes supérieures et inférieures de l'intervalle de confiance ont été calculées en ajoutant ou soustrayant la valeur de l'écart type à celle de la tendance en chaque point de mesure. Le code développé en python pour traiter les données brutes (sous forme de NetCDF), enlever les données « polluées », générer les deux zones d'études et traiter les outliers est disponible en annexe de ce travail. La Figure 2-16 permet de visualiser la méthode de traitement statistique employée.

Série temporelle du HFC-23 des données ACE-FTS (moyennes journalières)

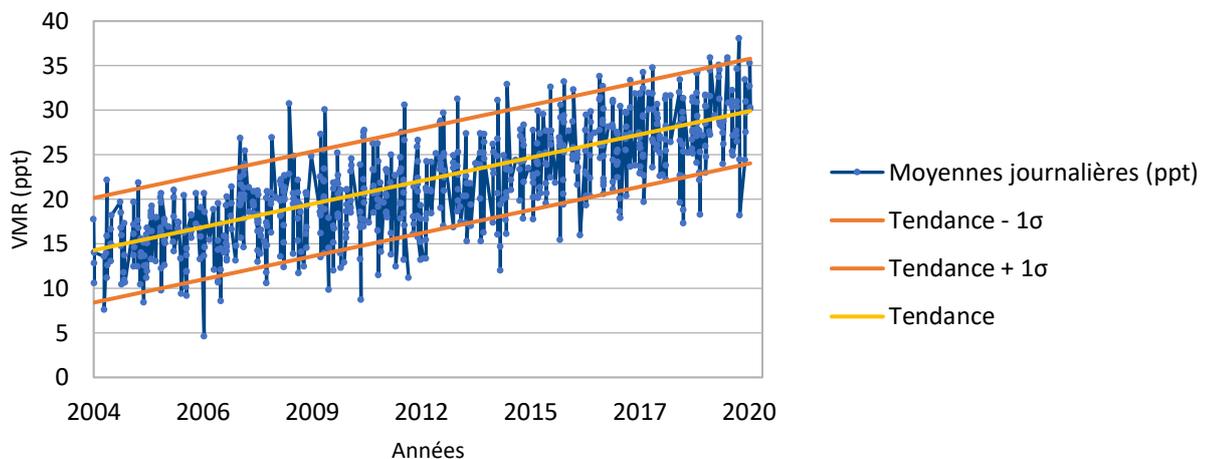


Figure 2-16 Visualisation graphique du filtrage des outliers.

Les différents traitements statistiques employés ont conduit à diminuer le nombre de données réellement disponibles pour le calcul de tendance (voir Section 2.6). Les données brutes étaient constituées de 17 352 600 données. Ce nombre comprend toutes les latitudes/longitudes disponibles ainsi que l'entièreté de la période de mesure (2004 à 2023). Comme explicité dans la section 2.4.1, l'instrument ACE-FTS mesure toutes les deux secondes lors d'une occultation. Cela implique un

nombre important de données par altitude et par jour de mesure. Les moyennes journalières sont calculées en intégrant les données sur l'ensemble du profil d'altitude (3,5 à 149,5 km).

Les données entre 2007 et 2020 « Ireland » post-traitements contiennent 780 moyennes journalières et 158 moyennes mensuelles (exprimées en ppt). Les données entre 2007 et 2020 « Switzerland » post-traitement contiennent 656 moyennes journalières et 154 moyennes mensuelles (exprimées en ppt).

2.5.4. Traitement des données GC-MS Medusa

Le traitement statistique du jeu de donnée de Mace Head a été d'une complexité moindre en comparaison aux données ACE-FTS. Cela provient en partie du fait que le réseau ACAGE pré-traite les valeurs aberrantes (voir Section 2.2.4). Les valeurs considérées comme telles apparaissent avec la lettre « P » dans les fichiers de données. Ce marquage peut être associée à un épisode de pollution, une période de maintenance ou un problème instrumental. Un simple algorithme avec condition appliquée dans un tableur a été réalisée afin de filtrer les données. Par la suite, un calcul de moyennes quotidiennes a été effectué dans un tableur. Finalement, le nombre de moyennes journalières disponibles après traitement est de 4 310. Il y a 158 moyennes mensuelles disponibles pour l'analyse de tendances.

2.5.5. Inter-comparaison statistique

Cette section présente une inter-comparaison statistique entre les différents jeux de données. Premièrement, une comparaison entre les données d'ACE-FTS (zone « Ireland ») et celles de Mace Head sera présentée. Ensuite, les données calculées avec l'algorithme seront confrontées à celles calculées dans l'article de Mahieu et al. (2021). Bien que cet article présente les résultats du PAN en tant que gaz cible, le HFC-23 fait partie des molécules interférentes prises en compte. Il est donc intéressant de comparer deux jeux de données de colonnes totales intégrant le HFC-23. Un code python a été développé pour réaliser cette inter-comparaison (voir annexe du travail sur MatheO).

Les Tableaux 2-6 et 2-7 présentent les inter-comparaisons statistiques entre ACE-Mace Head et HFC-23 (gaz cible) – HFC-23 (interférence) respectivement. Le calcul de l'erreur aléatoire est basé la division de l'écart type par la racine carrée du nombre de mesures (voir annexe du travail sur MatheO).

Statistiques	HFC-23 (gaz cible)	HFC-23 (interférence, Mahieu et al., 2021)
Moyenne (molécule.cm ⁻²)	3,78E+14	3,71E+14
Médiane (molécule.cm ⁻²)	3,83E+14	3,73E+14
Ecart-type (molécule.cm ⁻²)	6,24E+13	5,97E+13
Erreur aléatoire	2,24E+12	2,15E+12
Corrélation	0,88	
RMSE	3,15E+13	
Biais moyen	7,61E+12	

Tableau 2-6 Inter-comparaison statistique entre les données d'ACE ("Ireland") et celles de Mace Head (MHD).

Statistiques	ACE	Mace Head (MHD)
Moyenne (ppt)	22,82	27,80
Médiane (ppt)	22,71	27,86
Ecart-type (ppt)	4,01	3,91
Erreur aléatoire	0,15	0,15
Corrélation	0,84	
RMSE	5,47	
Biais moyen	4,98	

Tableau 2-7 Inter-comparaison statistique entre les données du HFC-23 (gaz cible) et celles de l'article de Mahieu et al. (2021).

Les corrélations illustrées dans les Tableaux 2-6 et 2-7 sont acceptables avec des valeurs respectives d'environ 0,84 et 0,88. Les valeurs de RMSE fournissent une indication de la dispersion des données et de la variabilité des qualités de prédictions. Les valeurs associées sont à mettre en comparaison avec les moyennes des observations. Les valeurs fournies (Tableaux 2-6 et 2-7) ne sont pas anormales d'un point de vue statistique. Le biais moyen évalue la précision des prédictions (sous ou surestimation des valeurs de la variable d'intérêt). Plus la valeur associée est proche de zéro, meilleure est la prédiction. Cependant, dans le cas où les valeurs sont majoritairement sous ou surestimées, le biais moyen peut présenter des faibles valeurs également. L'impact de ce paramètre n'est donc pas obligatoirement pertinent dans ce travail.

Les Figures 2-17 et 2-18 présentent une comparaison graphique (sous forme de nuage de points) entre les jeux de données évoquées précédemment. Une droite de

régression linéaire a été tracée sur chaque graphique. Les données représentées sur la Figure 2-18 ont été séparées selon plusieurs périodes de mesures. Les valeurs de l'année 2012 ont été colorées en jaune tandis que celles de la période 2016-2019 l'ont été en vert. Cette distinction a été faite afin de vérifier que les données concernées n'étaient pas significativement supérieures ou inférieures à la droite de régression linéaire. Ces deux périodes ont été sélectionnées pour prendre en compte les potentiels biais engendrés par le désalignement instrumental de l'année 2012 (voir Section 2.5.1.1). Les deux figures ne présentent pas un nombre de valeurs significativement différent de la droite de régression linéaire.

La différence de valeurs observée entre les données ACE-FTS (« Ireland ») et Mace-Head (MHD) peut s'expliquer. L'instrument ACE-FTS mesure principalement dans la stratosphère alors que l'instrument de la station Mace Head mesure principalement dans la troposphère. Les émissions du HFC-23 sont principalement émises dans l'hémisphère nord (voir chapitre 1). Celles-ci sont émises en surface puis une partie est mixée dans la couche limite sous l'effet de la turbulence atmosphérique. Ensuite, la masse d'air se déplace dans la free troposphère pour atteindre la stratosphère au niveau des zones de convergences intertropicales. La notion de l'âge de l'air est à prendre en compte dans notre situation (l'air mesuré dans la stratosphère n'a pas le même « âge » que l'air troposphérique). Lorsque l'instrument ACE-FTS mesure en occultation, cela correspond donc à un temps $t - \Delta t$ par rapport à l'âge troposphérique. Ainsi s'explique le biais observé entre les données d'ACE-FTS et de Mace Head.

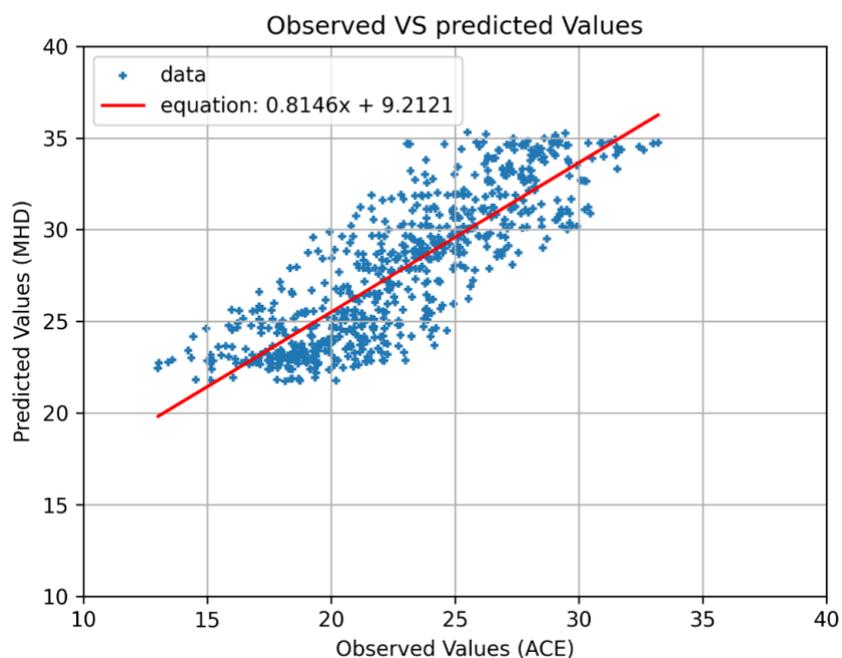


Figure 2-17 Inter-comparaison sous forme de nuage de points entre les données d'ACE et de Mace Head (MHD).

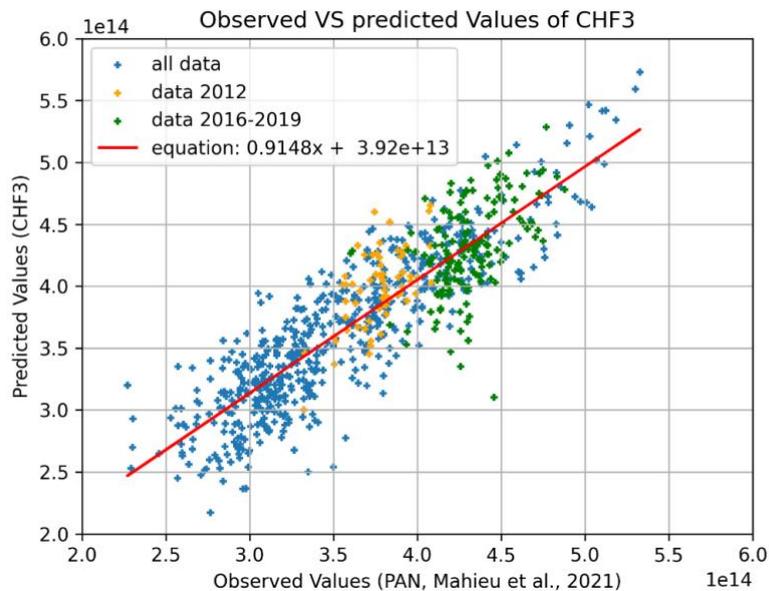


Figure 2-18 Inter comparaison sous forme de nuage de points entre les données du HFC-23 calculées et de l'article de Mahieu et al. (2021)

2.6. Calculs de tendances

Cette section présente l'outil statistique employé dans le calcul des tendances des jeux de données. Les articles de Friedrich et al. (2020a ; 2020b) ont constitué les sources d'informations principales. Le code a été développé en langage informatique R puis a été adapté en langage Python par l'équipe du GIRPAS. L'identification des tendances d'un composé chimique est cruciale dans le processus de suivi de son abondance atmosphérique. C'est également un outil de contrôle des effets attendus des textes internationaux contraignants.

Les séries de données utilisées dans ce travail peuvent souffrir de différents biais. Il peut s'agir d'observations manquantes dues à des conditions de mesures défavorables ou à une défaillance de l'instrument (Friedrich et al., 2020a). Dans le cas des données FTIR, le manque de données (nécessité d'avoir un ciel sans nuages pour mesurer) ; leur auto-corrélation, la saisonnalité et les changements interannuels compliquent le calcul des tendances et une évaluation fiables des incertitudes qui les affectent.

Le modèle de rupture de tendance (en anglais : broken trend) sera explicité dans cette section. Celui-ci utilise une méthode bootstrap (Friedrich et al., 2020a) afin de déterminer

notamment l'emplacement du changement de tendance du jeu de donnée. La méthode d'analyse par bootstrap a déjà été employée notamment dans une analyse linéaire de GES (Gardiner et al., 2008). Cependant, cette approche souffre de deux problèmes majeurs : l'absence d'intervalle de confiance pour la localisation du point de rupture ainsi que la non prise en compte de l'auto-corrélation des données (Friedrich et al., 2020a). Pour résoudre ce problème, la méthode « wild bootstrap » a été adoptée.

2.6.1. Formulation d'un modèle général de tendance

Soit y_t les mesures d'un gaz cible à l'instant t (t compris entre 1 et T). Le modèle général de tendance peut se formuler comme suit (Friedrich et al., 2020a) :

$$\bullet \quad y_t = d_t + s_t + u_t \quad (2-13)$$

Avec :

- d_t La tendance à long terme.
- s_t La tendance saisonnière intra-annuelle (déterministe).
- $u_t = \sigma_t v_t$ Le terme d'erreur stochastique (représentant les fluctuations à court terme).
 - σ_t : La séquence déterministe.
 - v_t : Le processus linéaire à coefficients absolus sommables.

Cette formulation implique que la dépendance s'atténue avec le temps. Ce processus est néanmoins assez lent ce qui favorise une autocorrélation significative.

La tendance saisonnière peut être estimée à l'aide de termes de Fourier :

$$\bullet \quad s_t = \sum_{j=1}^S a_j \cos(2j\pi t) + b_j \sin(2j\pi t) \quad (2-14)$$

Avec a_j et b_j les termes de Fourier. L'article de Gardiner et al. (2008) a démontré que la valeur de S égale à trois permet une modélisation acceptable de la variabilité saisonnière. Les valeurs manquantes sont représentées de la manière suivante :

$$\bullet \quad M_t = \begin{cases} 1 & \text{si } y_t \text{ est observé} \\ 0 & \text{si } y_t \text{ est manquant} \end{cases} \quad (2-15)$$

Avec M_t , la variable binaire indépendante des observations t pouvant prendre des valeurs entre 1 et T .

2.6.2. Formulation d'un modèle de rupture de tendance

L'équation (2-13) peut se réécrire de la manière suivante (Friedrich et al., 2020a) :

$$\bullet \quad d_t = \alpha + \beta t + \delta D_{t,T_1} \quad (2-16)$$

Où :

$$\bullet \quad D_{t,T_1} = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T_1 \\ t - T_1 & \text{si } t \geq T_1 \end{cases} \quad (2-17)$$

Les équations (2-16) et (2-17) décrivent un modèle linéaire de rupture de tendance avec un point de rupture unique et inconnu T_1 . L'intercepte et le paramètre de pente avant la rupture sont α et β respectivement. Lorsque $t \geq T_1$, la variable D_{t,T_1} traduit un changement dans le coefficient de pente de β à $(\beta + \delta)$ en modifiant l'interception afin de garantir une continuité à la date de rupture. De cette façon, le changement de pente ne sera pas brutal lors du passage à T_1 . Les paramètres de la spéciation de Fourier sont repris dans l'équation 2-14, ceux d'intérêts sont $(\alpha + \beta + \delta)$. La date de rupture est représentée avec T_1 .

Le formalisme mathématique du calcul des intervalles de confiances ainsi que ceux de différents tests statistiques sont décrits en détails dans les articles de Friedrich et al. (2020a ; 2020b).

3. Résultats

Après avoir exposé la méthodologie de recherche et les données utilisées, nous détaillerons les résultats dérivés des analyses de tendances. Chaque catégorie de données sera abordée séquentiellement. Ensuite, nous procéderons à une comparaison croisée des tendances observées. Enfin, nous établirons une mise en contexte en relation avec les références bibliographiques.

3.1. Tendances du HFC-23 (Jungfraujoch)

Les tendances décrites dans cette partie sont dérivées des données FTIR recueillies à la station du Jungfraujoch (voir Section 2.1.1). Les tendances linéaires ainsi que les tendances présentant des ruptures (voir Sections 2.6.1 et 2.6.2) sont illustrées dans les Figures 3-1 et 3-2, respectivement

3.1.1. Tendances linéaires

La Figure 3-1 présente la tendance linéaire calculée entre 2007 et 2020 à partir de moyennes mensuelles des données FTIR. Les points bleus représentent les moyennes mensuelles tandis que les barres d'erreurs verticales représentent la déviation des données (à \pm un écart-type). La courbe noire représente l'augmentation linéaire des données tandis que la courbe violette symbolise une tendance à laquelle une série de Fourier du troisième ordre a été ajustée (Stoffer & Bloomfield, 2000 ; Gardiner et al., 2008). Deux valeurs de tendances sont présentées ici : la première exprimée en molécules par centimètres carrés par an ($\text{molec.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et la seconde (relative) exprimée en pourcentage par an ($\%.\text{an}^{-1}$). Ce calcul est effectué en prenant la valeur de tendance et en la divisant par la moyenne de toutes les moyennes mensuelles, puis en multipliant le résultat par cent pour obtenir une mesure en pourcentage par an. L'abondance atmosphérique du HFC-23 augmente de $(1,46 \pm 0,09) \times 10^{13} \text{ molec.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$. La tendance linéaire relative associée est de $(3,71 \pm 0,23) \%. \text{an}^{-1}$.

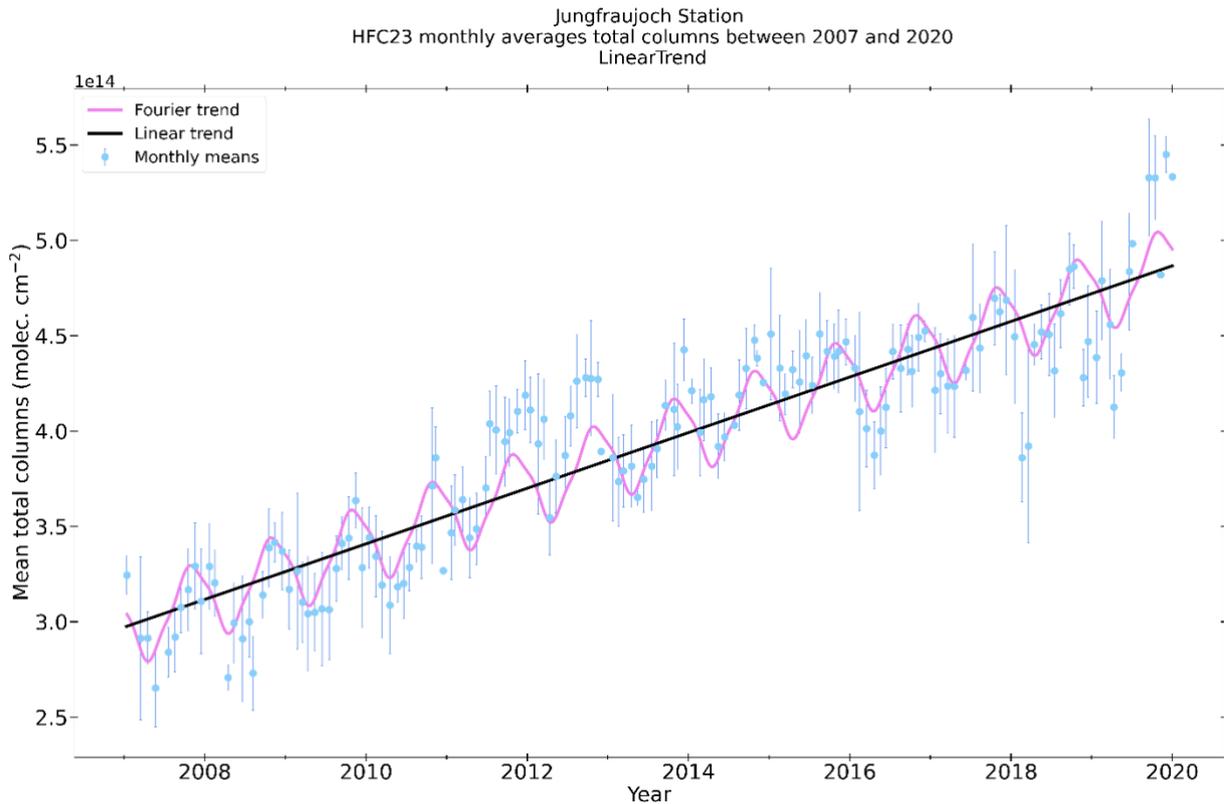


Figure 3-1 Série temporelle des colonnes totales mensuelles du HFC-23, (molec.cm²) d'après les données FTIR de la station du Jungfraujoch.

3.1.2. Analyse de tendance avec point de rupture

La Figure 3-2 illustre l'analyse « broken trend » estimée entre 2007 et 2020 à partir de moyennes mensuelles des données FTIR. La ligne verticale rouge représente la localisation temporelle du point de rupture estimé aux alentours de l'année 2012 (2012,39 en année décimale). Les lignes verticales noires symbolisent l'intervalle de confiance associé (2010,45 et 2019,96 en année décimale). Les points bleus avec les barres d'erreurs associées représentent les moyennes mensuelles et leur variabilité (\pm un écart-type). La courbe violette représente également une tendance à laquelle une série de Fourier a été appliquée (voir paragraphe précédent).

Au niveau du point d'inflexion, deux courbes en pointillées (noire et verte) divergent. La première s'inscrit dans la continuité de la courbe en noire « Broken trend ». La courbe en pointillée verte représente la divergence entre un état non perturbé (courbe pointillée noire) et le taux actuel d'évolution supposé du HFC-23. La tendance pré-rupture (de 2007 à ~ 2012) est de $(2,04 \pm 0,59) \times 10^{13}$ molec.cm⁻².an⁻¹ représentant une tendance relative de $(5,20 \pm 1,51) \%$.an⁻¹. La tendance post-rupture est de $(1,13 \pm 72,63) \times 10^{13}$ molec.cm⁻².an⁻¹

soit $(2,87 \pm 184,72) \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. La différence de valeurs de tendances est de $(-0,92 \pm 72,03) \times 10^{13} \text{ molec. cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ équivalent à un changement relatif de $(-2,33 \pm 78,64) \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$.

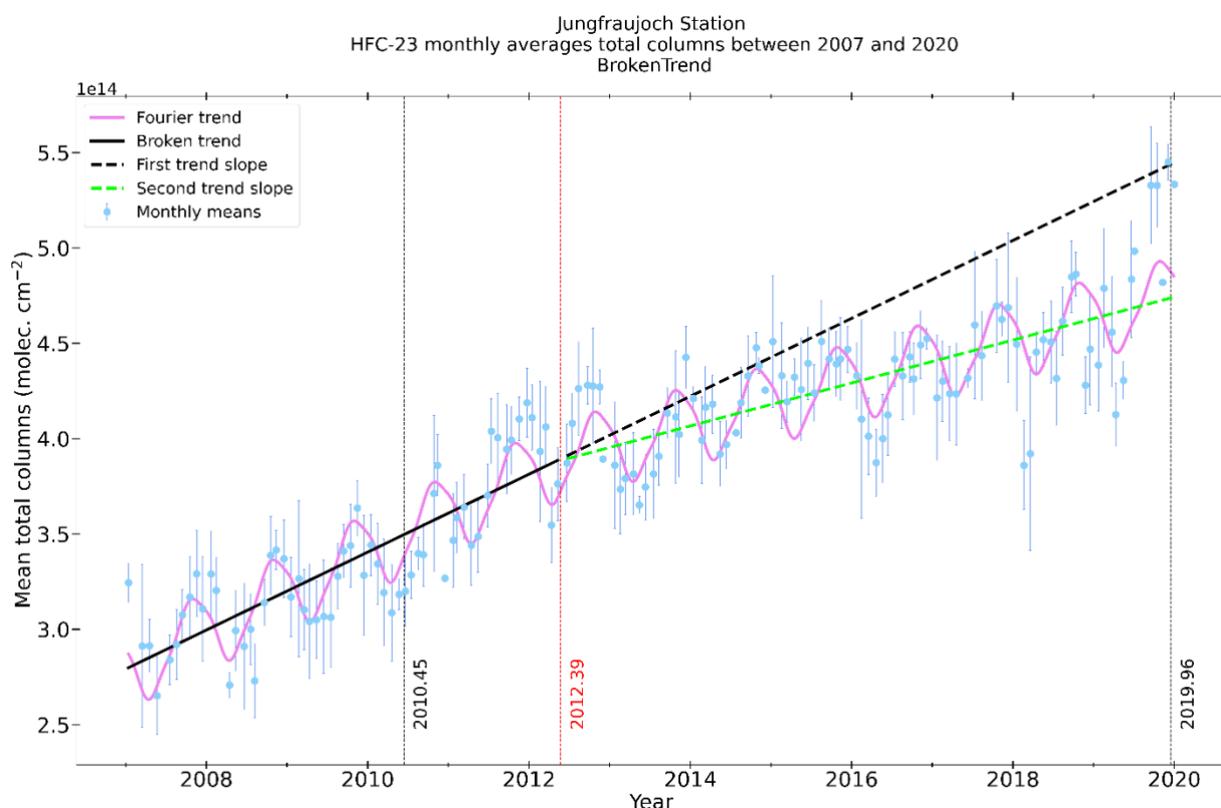


Figure 3-2 Analyse dite "broken trend" des colonnes totales mensuelles moyennes du HFC-23 (molec. cm^{-2}) d'après les données FTIR de la station du Jungfraujoch.

3.2. Tendances du HFC-23 (Mace Head)

Les tendances exposées dans cette section sont dérivées des données GC-MS Medusa recueillies à la station de Mace Head (Section 2.1.2). Les tendances linéaires et celles présentant des ruptures (voir Sections 2.6.1 et 2.6.2) sont respectivement illustrées par les Figures 3-3 et 3-4. La description des différentes courbes et de leur signification est analogue à celle de la section 3.1. Dans cette section, nous nous focaliserons sur la présentation des valeurs de tendances calculées.

3.2.1. Tendances linéaires

La Figure 3-3 illustre la tendance linéaire calculée entre 2007 et 2020 à partir des moyennes mensuelles des données GC-MS Medusa. L'abondance atmosphérique

augmente linéairement de $(0,98 \pm 0,02)$ ppt.an⁻¹ correspondant à une augmentation relative de $(3,61 \pm 0,07)$ %.an⁻¹.

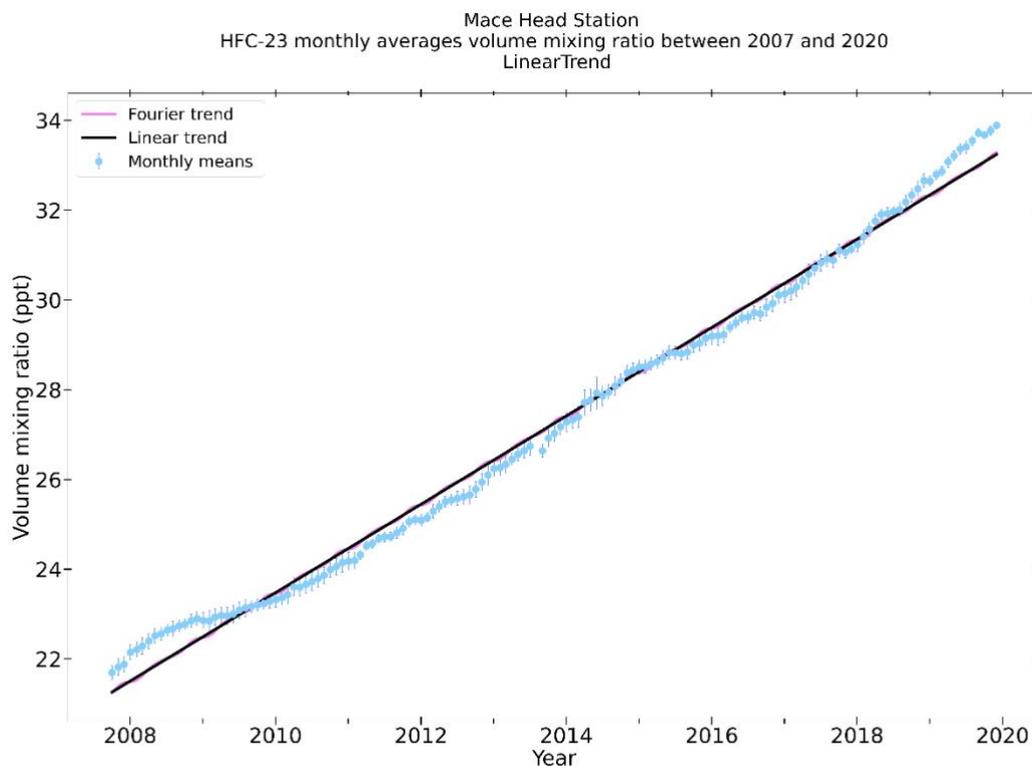


Figure 3-3 Tendance linéaire du HFC-23 (moyennes mensuelles) exprimée en ppt.an⁻¹ d'après les données de la station Mace Head.

3.2.2. Analyse de tendance avec point de rupture

La Figure 3-4 illustre la tendance « broken » estimée entre 2007 et 2020 à partir de moyennes mensuelles des données GC-MS Medusa. Le point de rupture est estimé à début 2011 (2011,14 en année décimale) avec un intervalle de confiance situé entre l'année 2010 (2010,94) et 2011 (2011,37 en année décimale). La tendance pré-rupture est de $(0,65 \pm 0,04)$ ppt.an⁻¹ soit $(2,38 \pm 0,16)$ %.an⁻¹ en tendance relative. Après le point d'inflexion, la valeur de tendance est de $(1,06 \pm 0,09)$ ppt.an⁻¹ correspondant à une augmentation relative de $(3,90 \pm 0,33)$ %.an⁻¹. La différence entre les valeurs de tendances pré et post-rupture est de $(0,42 \pm 0,02)$ ppt.an⁻¹ soit $(1,52 \pm 0,11)$ %.an⁻¹.

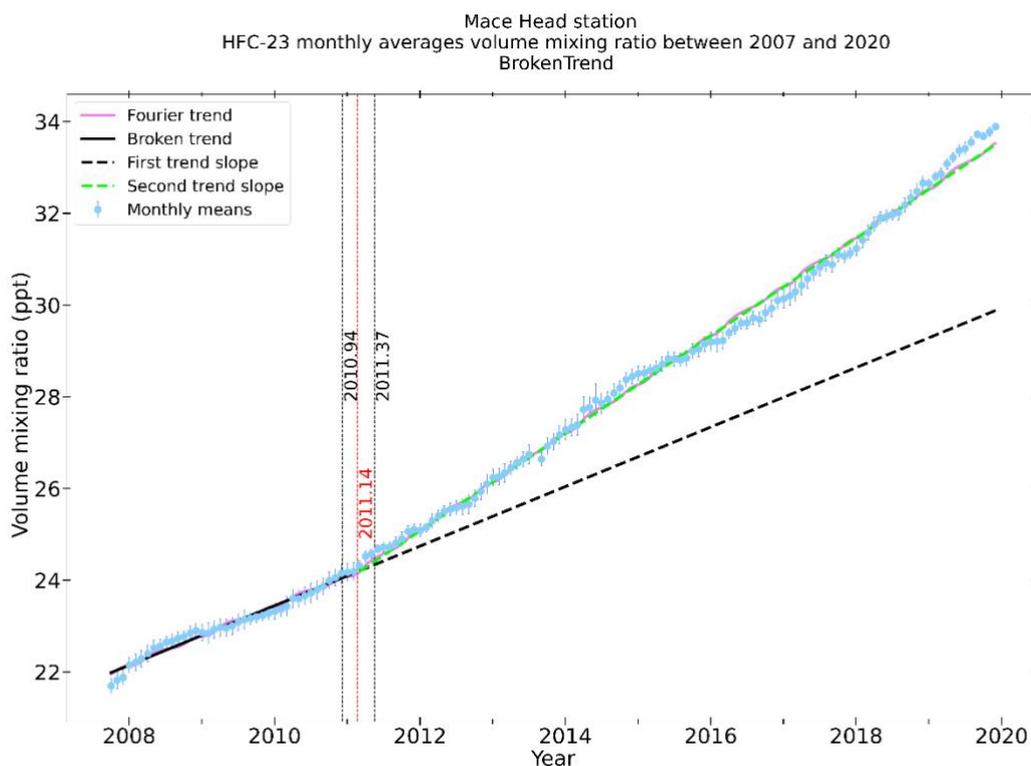


Figure 3-4 Analyse dite « broken trend » des rapports de mélanges volumiques mensuels moyens du HFC-23 (pppt) d'après les données de la station Mace Head.

3.3. Tendance du HFC-23 (ACE-FTS)

Les sections suivantes présentent les résultats dérivés des données ACE-FTS pour la zone « Ireland » et « Switzerland ». Les différentes valeurs de tendances (linéaires et « broken ») y seront décrites. Enfin, l'évolution du taux de mélange entre 2007 et 2020 (exprimé en ppt) en fonction de l'altitude sera discutée.

3.3.1. Résultats zone « Ireland »

3.3.1.1. Tendance linéaire

La Figure 3.5 présente les résultats de tendance linéaire des données ACE-FTS entre 2007 et 2020. L'abondance atmosphérique du HFC-23 augmente de $(0,87 \pm 0,06)$ ppt.an⁻¹ correspondant à une augmentation relative de $(3,93 \pm 0,27)$ %.an⁻¹.

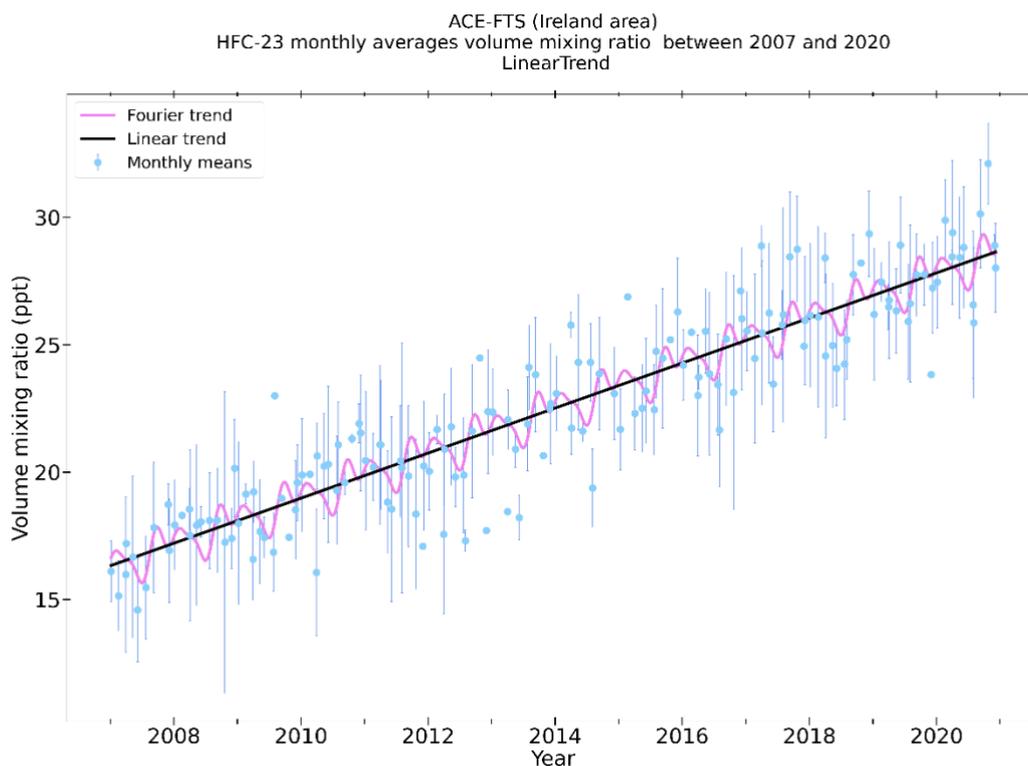


Figure 3-5 Tendence linéaire du HFC-23 (moyennes mensuelles) exprimée en $\text{ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ d'après les données ACE-FTS (zone « Ireland »).

3.3.1.2. Tendence avec point de rupture

La Figure 3-6 illustre la tendance « broken » estimée entre 2007 et 2020 à partir de moyennes mensuelles des données ACE-FTS. Le changement de pente est estimé au milieu de l'année 2012 (2012,59) avec un intervalle de confiance associé entre 2007 (2007,24) et 2020 (2020,59). La tendance pré-rupture est estimée à $(0,77 \pm 4,75) \text{ ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(3,43 \pm 22,09) \text{ }\cdot\text{an}^{-1}$ en relatif. La tendance post-rupture est de $(0,94 \pm 9,52) \text{ ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(4,18 \pm 42,29) \text{ }\cdot\text{an}^{-1}$ en tendance relative. La différence de valeurs entre les deux tendances est de $(0,17 \pm 4,54) \text{ ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(0,75 \pm 26,95) \text{ }\cdot\text{an}^{-1}$ en relatif.

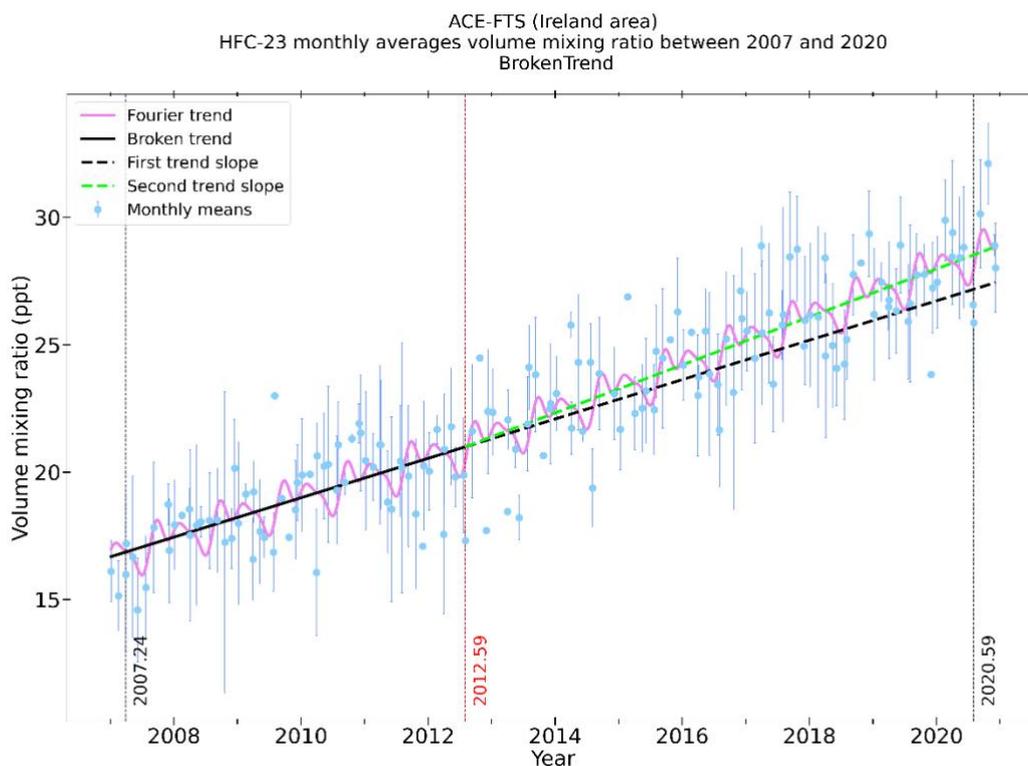


Figure 3-6 Analyse dite « broken trend » des rapports de mélanges volumiques mensuels moyens du HFC-23 (ppt) d'après les données ACE-FTS (zone « Ireland »).

3.3.1.3. Evolution du taux de mélange versus altitude

La Figure 3-7 illustre la variation du taux de mélange du HFC-23 en fonction de l'altitude de mesure dans la région "Ireland", en utilisant les données provenant de l'instrument ACE-FTS. Cette représentation s'est inspirée de l'article d'Harrison et al. (2012). Le code Python développé durant cette recherche est mis à disposition en annexe de ce travail (MatheO). L'axe vertical, exprimé en kilomètres, s'étend de 5,5 km à 34,5 km. Au-delà de cette altitude, les valeurs provenant des données ACE-FTS restent constantes et égales. Cette constance est due au fait qu'il s'agit exclusivement des valeurs des profils *a priori* postulées lors des analyses.

Il est notable que la moyenne du taux de mélange du HFC-23 présente une augmentation entre les années 2007 et 2020, ce constat concorde avec l'analyse globale des tendances tirées des données ACE-FTS. Cependant, il est à noter la présence d'une valeur aberrante pour l'année 2014, spécifiquement au voisinage de l'altitude de 5,5 km. Il est également perceptible que le taux de mélange connaît une diminution de la surface jusqu'à environ 18,5 km d'altitude. Cette décroissance peut être attribuée à l'interaction avec le radical hydroxyle. Par ailleurs, l'augmentation constatée de 18,5 km jusqu'à 34,5 km

semble découler de l'accumulation du HFC-23 due à sa longue durée de vie, conformément aux conclusions d'Harrison et al. (2012).

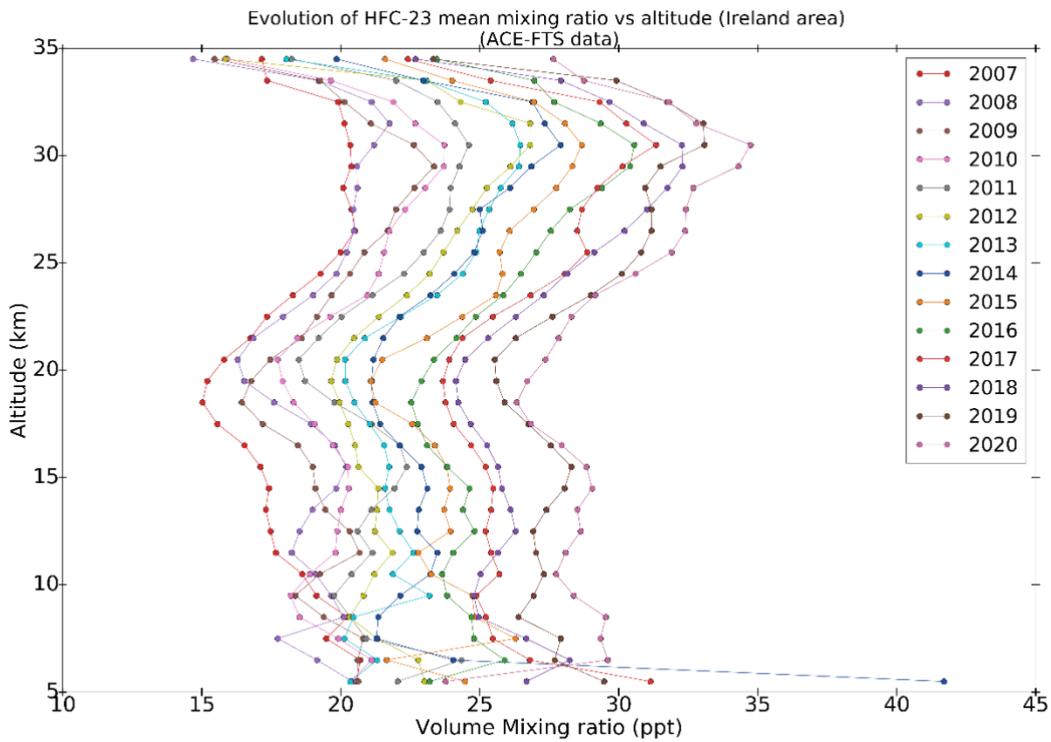


Figure 3-7 Evolution du taux de mélange du HFC-23 (ppt) en fonction de l'altitude (zone « Ireland »).

3.3.1.4. Tendence linéaire

La Figure 3.8 présente les résultats de tendance linéaire des données ACE-FTS de la zone « Switzerland » entre 2007 et 2020. L'abondance atmosphérique du HFC-23 augmente de $(0,89 \pm 0,06)$ ppt.an⁻¹ correspondant à une augmentation relative de $(4,12 \pm 0,27)$ %.an⁻¹.

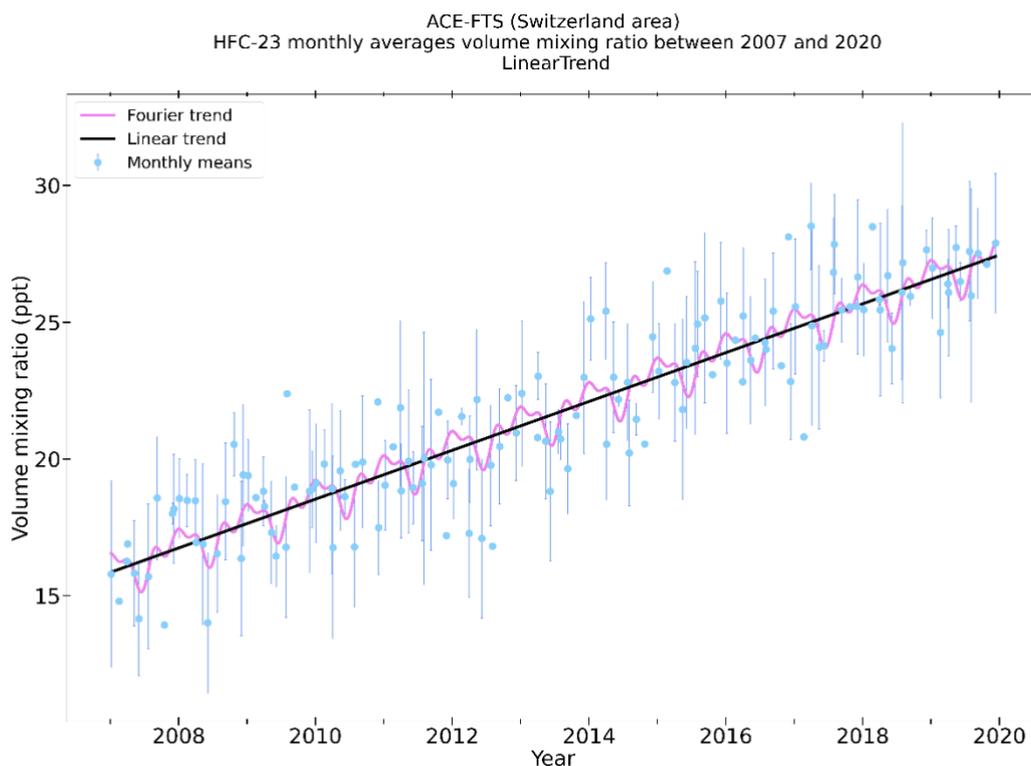


Figure 3-8 Tendence linéaire du HFC-23 (moyennes mensuelles) exprimée en $\text{ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ d'après les données ACE-FTS (zone « Switzerland »).

3.3.1.5. Tendence avec point de rupture

La Figure 3-9 illustre la tendance « broken » estimée entre 2007 et 2020 à partir de moyennes mensuelles des données ACE-FTS (zone « Switzerland »). Le point de rupture est estimé au début de l'année 2012 (2012,25) avec un intervalle de confiance associé entre 2007 (2007,13) et 2018 (2018,14). La tendance pré-rupture est estimée à $(0,76 \pm 10,85)$ $\text{ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(3,52 \pm 50,13)$ $\%\cdot\text{an}^{-1}$ en relatif. La tendance post-rupture est de $(0,97 \pm 17,53)$ $\text{ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(4,46 \pm 80,96)$ $\%\cdot\text{an}^{-1}$ en tendance relative. La différence de valeurs entre les deux tendances est de à $(0,20 \pm 6,68)$ $\text{ppt}\cdot\text{an}^{-1}$ soit $(0,94 \pm 32,66)$ $\%\cdot\text{an}^{-1}$ en relatif.

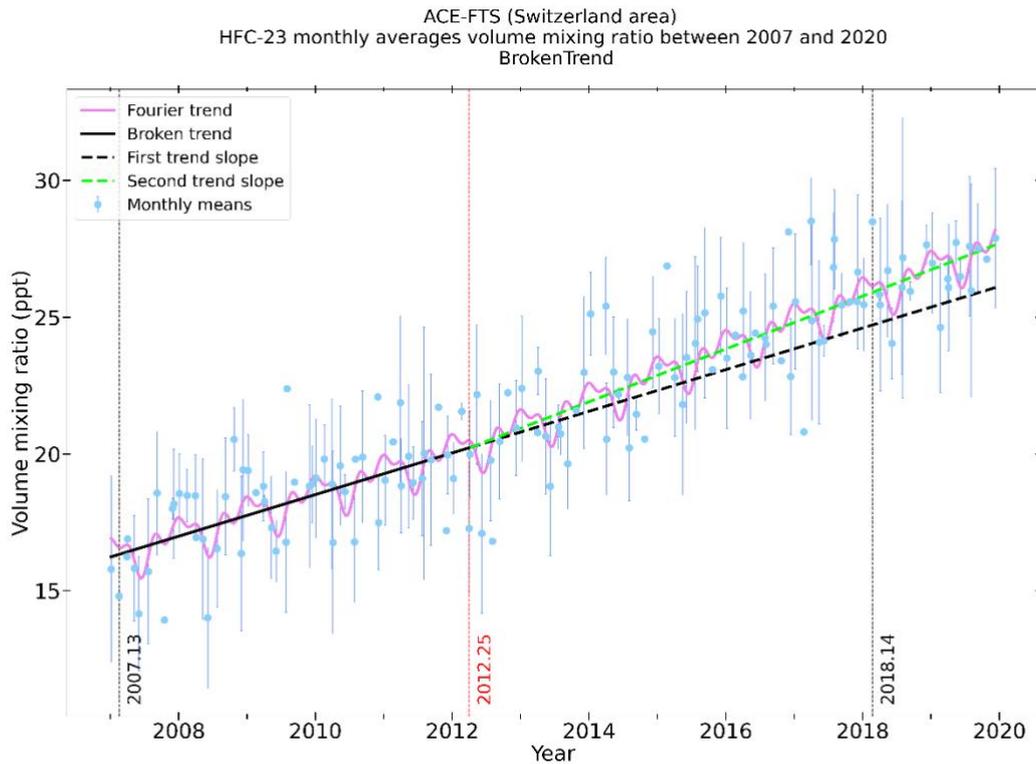


Figure 3-9 Analyse dite « broken trend » des rapports de mélanges volumiques mensuels moyens du HFC-23 (ppt) d'après les données ACE-FTS (zone « Switzerland »).

3.3.1.6. Evolution du taux de mélange versus altitude

La Figure 3-10 présente l'évolution du taux de mélange du HFC-23 en fonction de l'altitude de mesure (données d'ACE-FTS) pour la zone « Switzerland ».

L'axe vertical (exprimé en km) s'étend de 5,5 km à 34,5 km, pour les mêmes raisons qu'à la section 3.1.3.1. Les observations de la Figure 3-10 sont semblables à celles de la section 3.3.1.3.

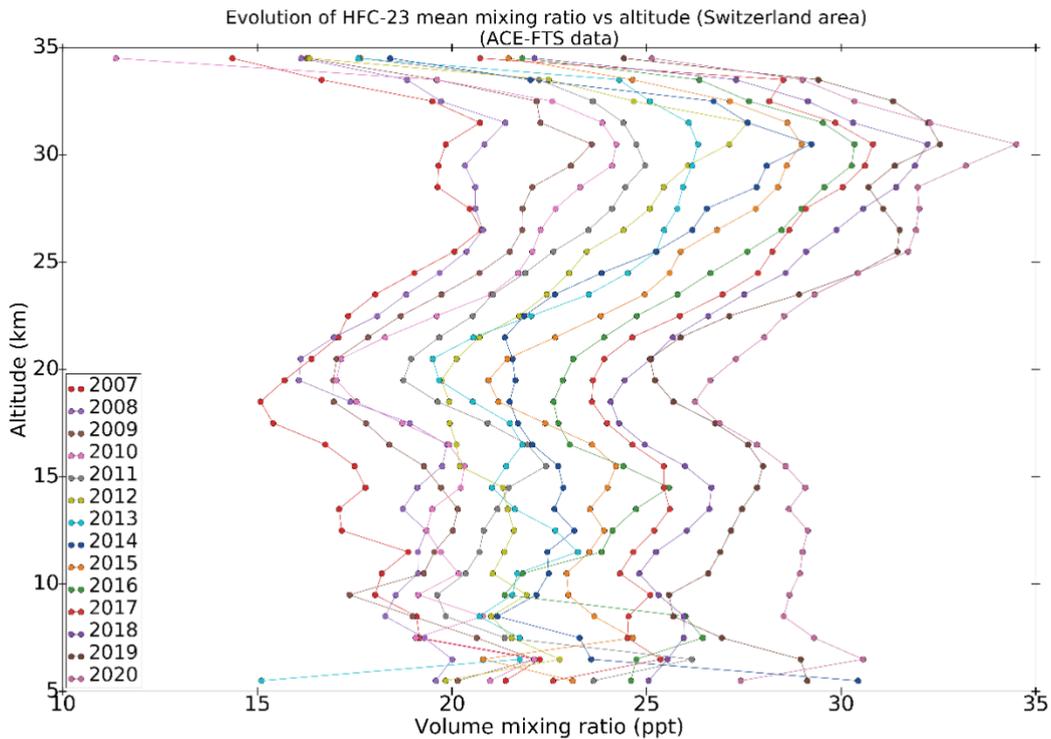


Figure 3-10 Evolution du taux de mélange du HFC-23 (ppt) en fonction de l'altitude (zone « Switzerland »).

3.4. Inter-comparaisons

Cette section présente l'inter-comparaison des valeurs de tendances présentées dans les sections 3.3.1 et 3.3.2. Le Tableau 3-1 récapitule l'ensemble des valeurs obtenues dans nos analyses.

Les valeurs de tendances linéaires entre les données issues de Mace Head et ACE-FTS (« Ireland ») sont comparables (voir Tableau 3-1), même si les données d'ACE-FTS montrent des valeurs de tendances inférieures aux données issues de Mace Head. La raison de ce décalage a été décrite dans la section 1.3.3. Les valeurs de tendances linéaires relatives de l'ensemble des jeux de données ont été surlignées en rouge (voir Tableau 3-1) afin d'illustrer la corrélation significative entre les différentes tendances.

Les points de ruptures estimés à l'aide de la méthode « broken » sont sensiblement comparables entre les deux jeux de données. Cependant, la gamme de cette estimation est plus étroite pour les données issues de Mace Head par rapport aux données d'ACE-FTS. Dans les deux cas, les tendances pré-rupture sont inférieures aux tendances post-rupture (voir Tableau 3-1), bien que l'incertitude associée aux données ACE-FTS soit sensiblement plus importante. Malgré cela, les résultats présentés montrent l'adéquation de ces deux jeux

de données dans le cadre de ce travail. Les données issues d'ACE-FTS ainsi que de la station Mace Head montrent une accélération de la vitesse d'accumulation du HFC-23 à partir du point de rupture. Cet état de fait est un résultat d'importance. Il souligne l'importance de l'amendement de Kigali (voir Section 1.6.4) entré en vigueur le 1^{er} janvier 2019 qui devra mener à une réduction des émissions du HFC-23.

Afin d'effectuer une comparaison entre les données FTIR provenant de la station du Jungfraujoch et celles issues d'ACE-FTS, nous prendrons comme référence les valeurs de tendances relatives, étant donné que les deux ensembles de données sont exprimés dans des unités différentes. Les tendances linéaires relatives se révèlent comparables, bien que celles obtenues à partir des données ACE-FTS ($4,12 \pm 0,27 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$) soit légèrement supérieures à celles du Jungfraujoch ($3,71 \pm 0,23 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$). Une disparité se manifeste pour la tendance "broken", même si les deux dates de rupture sont estimées approximativement à la même période (~2012). Les intervalles d'incertitude associés sont relativement considérables (voir Sections 3.1.2 et 3.3.2.2).

Au-delà des points d'inflexion respectifs, une divergence de comportement se dessine. Les données ACE-FTS révèlent une augmentation post-rupture de la tendance, tandis que les données du Jungfraujoch montrent un comportement inverse (voir Tableau 3-1). Cette disparité pourrait être attribuée au problème instrumental (désalignement optique) qui a affecté le spectromètre Bruker utilisé à la station (voir Section 2.5.1.1). Malgré l'application d'une fonction EAP d'ordre deux, les colonnes totales et les tendances qui les caractérisent ont probablement été affectées par ce défaut temporaire.

En résumé, les valeurs de tendances relatives linéaires montrent une concordance notable entre tous les ensembles de données. Ces résultats globaux illustrent clairement une augmentation de l'abondance atmosphérique du HFC-23. De plus, la date du point d'inflexion est estimée autour de la même période, indépendamment de l'ensemble de données utilisé. Les résultats issus des instruments GC-MS Medusa et ACE-FTS démontrent une augmentation de la valeur de la tendance après le point d'inflexion. Concernant les données FTIR, la cohérence interne de la série temporelle est probablement insuffisante à l'heure actuelle lorsqu'il s'agit de déterminer une tendance avec rupture, et nous concluons qu'il est plus approprié de s'en tenir à l'analyse linéaire qui fournit des résultats plus fiables.

	ACE (Ireland)	ACE (Switzerland)	Mace Head	Jungfraujoch FTIR
Tendance (linéaire)	(0,87 ± 0,06) ppt.an ⁻¹	(0,89 ± 0,06) ppt.an ⁻¹	(0,98 ± 0,02) ppt.an ⁻¹	(1,46 ± 0,09) × 10 ¹³ molec.cm ⁻² .an ⁻¹
Tendance relative (linéaire)	(3,93 ± 0,27) %.an ⁻¹	(4,12 ± 0,27) %.an ⁻¹	(3,61 ± 0,07) %.an ⁻¹	(3,71 ± 0,23) %.an ⁻¹
Pente 1 (broken)	(0,77 ± 4,75) ppt.an ⁻¹	(0,76 ± 10,85) ppt.an ⁻¹	(0,65 ± 0,04) ppt.an ⁻¹	(2,04 ± 0,59) × 10 ¹³ molec.cm ⁻² .an ⁻¹
Pente 2 (broken)	(0,94 ± 9,52) ppt.an ⁻¹	(0,97 ± 17,53) ppt.an ⁻¹	(1,06 ± 0,09) ppt.an ⁻¹	(1,13 ± 72,63) × 10 ¹³ molec.cm ⁻² .an ⁻¹
Changement de tendance (broken)	(0,17 ± 4,54) ppt.an ⁻¹	(0,20 ± 6,68) ppt.an ⁻¹	(0,42 ± 0,02) ppt.an ⁻¹	(-0,92 ± 72,03) × 10 ¹³ molec.cm ⁻² .an ⁻¹
Tendance relative 1 (broken)	(3,43 ± 22,09) %.an ⁻¹	(3,52 ± 50,13) %.an ⁻¹	(2,38 ± 0,16) %.an ⁻¹	(5,20 ± 1,51) %.an ⁻¹
Tendance relative 2 (broken)	(4,18 ± 42,29) %.an ⁻¹	(4,46 ± 80,96) %.an ⁻¹	(3,90 ± 0,33) %.an ⁻¹	(2,87 ± 184,72) %.an ⁻¹
Changement de tendance relative (broken)	(0,75 ± 26,95) %.an ⁻¹	(0,94 ± 32,66) %.an ⁻¹	(1,52 ± 0,11) %.an ⁻¹	(-2,33 ± 78,64) %.an ⁻¹

Tableau 3-1 Tableau synthétique des valeurs de tendances.

3.5. Comparaison des résultats avec la littérature existante

Cette section compare les valeurs de tendances issues de nos analyses avec celles de la littérature existante.

Les tendances linéaires (ACE-FTS et Mace Head) sont comparables à celles documentées dans l'article de Montzka et al. (2018). Ce même article témoigne d'une réduction du taux de croissance de 1,1 ppt.an⁻¹ à 0,9 ppt.an⁻¹ entre 2014 et 2016, puis, l'article de Stanley et al. (2020) décrit cette fois une augmentation de celui-ci aux alentours de 2018-2019 (croissance de 1,3 ppt.an⁻¹). Les tendances « broken » (données ACE-FTS et Mace Head) témoignent du même comportement malgré le fait que l'analyse effectuée dans ce travail situe le point d'inflexion aux alentours de l'année 2012. La littérature citée n'utilisant pas la même analyse statistique des tendances (voir Section 2.6), la différence constatée peut provenir de cet aspect.

L'article de Takeda et al. (2021) présente des tendances du HFC-23 à partir de données FTIR. Les périodes de mesures sont comparables avec celle de ce travail (2008-2019 et 2007-2016 pour Rikubetsu et Syowa respectivement). La tendance calculée à Rikubetsu est

de $(0,928 \pm 0,108)$ ppt.an⁻¹ et de $(0,819 \pm 0,071)$ ppt.an⁻¹ pour Syowa. Les valeurs de tendances de ce travail sont comparables à celles de l'article cité.

L'article d'Harrison et al. (2012) présente les tendances du HFC-23 à partir de données ACE-FTS en les comparant à des données sols (notamment de la station Cape Grim, AGAGE). Les données satellitaires montrent une augmentation de $3,9 \pm 1,3$ % par an sur la période 2004-2010. Les données d'ACE-FTS bien que spatialement limitées dans ce travail montrent une augmentation de $(3,93 \pm 0,27)$ % par an (« Ireland ») et de $(4,12 \pm 0,27)$ % par an (« Switzerland »). Nous avons donc une bonne corrélation entre ces résultats et ceux de l'article d'Harrison et al. (2012). À noter cependant que la période de mesure retenue dans l'article (Harrison et al., 2012) est moins importante (2004-2010) que celle de ce travail (2007-2020).

4. Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de recherche fut l'étude du HFC-23 (ou trifluorométhane), composé chimique appartenant à la famille des hydrofluorocarbures (HFC). Le HFC-23 faisant partie de la liste des gaz à effet de serre (GES) ciblés par l'amendement de Kigali au Protocole de Montréal (2016), l'étude de l'évolution de son abondance atmosphérique demeure un sujet important de recherche n'ayant pas encore été investigué outre-mesure.

À cette fin, nous avons élaboré une stratégie de recherche permettant la caractérisation de l'augmentation de son abondance atmosphérique à partir de sites de mesures européens impliquant des techniques de mesures différentes (stations de recherche du Jungfraujoch et de Mace Head), complétées de données satellitaires (données ACE-FTS). Plusieurs objectifs ont été formulés pour ce travail. L'apport des données satellitaires en appuis des données sols devait permettre de rendre compte de la complémentarité de ces deux sources de mesures. L'analyse des tendances du HFC-23 à partir de sites européens se comparait-elle aux résultats issus de la littérature malgré une zone d'étude relativement restreinte spatialement ?

Les résultats de ce travail ont été dans l'ensemble concluant pour la majorité des aspects évoqués précédemment. Les résultats des tendances linéaires (relatives) se corrélaient entre les différents jeux de données. Elles témoignent toutes de l'augmentation avérée de l'abondance atmosphérique du HFC-23. Les résultats des tendances « broken » (relatives) sont corrélés entre les données d'ACE-FTS et de la station de Mace Head. Elles rendent compte d'une augmentation de tendances après l'année 2012. Les données de la station du Jungfraujoch, bien que présentant la même date d'inflexion, illustrent davantage une réduction de tendance après le dit point. Cependant, nous avons évoqué la possibilité que ce comportement est le fruit d'un défaut instrumental temporaire. Si nous considérons les tendances linéaires sans point de rupture, nous constatons que toutes les séries temporelles traitées ici montrent une grande cohérence, avec une vitesse de croissance moyenne du HFC-23 proche de $3.7\%.an^{-1}$. L'apport des données satellitaires est donc concluant pour ce travail. Il permet de confirmer les tendances provenant des sites de mesures au sol. En outre, les résultats de ce travail sont en bon accord avec ceux de la littérature existante.

Malgré les résultats prometteurs de ce mémoire, certaines limites expérimentales nous sont apparues. Celles-ci peuvent contribuer à l'élaboration de nouvelles possibilités de recherche sur ce sujet. Dans un premier temps, nous pouvons nous interroger sur les limites de l'utilisation des données ACE-FTS pour ce travail. En effet, la troncature des limites spatiales de ces données ne permet pas d'obtenir un nombre important de valeurs à

analyser, limitant ainsi la précision des analyses de tendances (essentiellement dans le cas des analyses « broken »). Un élargissement des zones d'études serait un aspect à étudier dans le cadre d'un travail de recherche basé sur cette méthode de travail.

De plus, une période de mesure plus étendue permettrait de disposer d'un nombre de valeurs plus élevé, améliorant de fait la précision des mesures. En poursuivant sur cette thématique, nous pouvons imaginer utiliser l'algorithme SFIT4 dans l'optique de caractériser l'évolution future de l'abondance atmosphérique du HFC-23 (pour une période au-delà de 2023).

L'utilisation de paramètres spectroscopiques plus récents constitue également un nouvel aspect à étudier. Lors de ce travail, nous avons utilisé les pseudoraies version 2011. La version 2020 étant disponible, cela peut constituer un futur axe de recherche. L'affinage des hypothèses formulées lors du bilan d'erreur est par ailleurs un aspect à prospecter. Enfin, nous pouvons analyser plus finement les données en séparant les valeurs en hiver (décembre-janvier-février) et en été (juin-juillet-août). La saisonnalité de l'abondance atmosphérique du HFC-23 serait ainsi analysée, et nous pourrions évaluer l'à-propos de n'utiliser que les données FTIR hivernales, moins affectées par les interférences de la vapeur d'eau et du PAN, pour la détermination de valeurs de tendances potentiellement plus précises.

Pour conclure, ce travail de recherche a permis de documenter précisément l'augmentation de la concentration atmosphérique du HFC-23, entre 2007 et 2020, depuis des sites de mesures européens avec l'apport de la télédétection satellitaire. Cette augmentation étant avérée, elle permet d'attester de la nécessité de l'amendement de Kigali entré en vigueur en janvier 2019. La surveillance continue de l'évolution de la concentration atmosphérique de HFC-23 et dans une large mesure des HFC, reste cruciale afin de garantir la correcte mise en œuvre du dit amendement.

5. Références

- Al-Rubaye, A. F., Hameed, I. H., & Kadhim, M. J. (2017). A review : Uses of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) technique for analysis of bioactive natural compounds of some plants. *International journal of toxicological and pharmacological research*, 9(01). <https://doi.org/10.25258/ijtpr.v9i01.9042>
- Al-Saeed, T. A., & Khalil, D. (2010). Diffraction effects in optical microelectromechanical system Michelson interferometers. *Applied Optics*. <https://doi.org/10.1364/ao.49.003960>
- Auvray, M., & Bey, I. (2005). Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget. *Journal of Geophysical Research*, 110(D11). <https://doi.org/10.1029/2004jd005503>
- Baker, I., Natraj, V., Xu, F., Chen, S., Gong, F., Pongetti, T. J., Sung, K., Toon, G. C., Sander, S. P., & Yung, Y. L. (2021). GFIT3 : A full physics retrieval algorithm for remote sensing of greenhouse gases in the presence of aerosols. *Atmospheric Measurement Techniques*. <https://doi.org/10.5194/amt-2021-84>
- Bastos, A., Friedlingstein, P., Sitch, S., Low, W. C., Mialon, A., Wigneron, J., Arora, V. K., Briggs, P. R., Peñuelas, J., Ciais, P., Chevallier, F., Cheng, L., Delire, C., Haverd, V., Jain, A. K., Joos, F., Kato, E., Lienert, S., Lombardozzi, D., . . . Zhu, D. (2018). Impact of the 2015/2016 El Niño on the terrestrial carbon cycle constrained by bottom-up and top-down approaches. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 373(1760), 20170304. <https://doi.org/10.1098/rstb.2017.0304>
- Bernath, P. F. (2005). Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) : Mission Overview. *Geophysical Research Letters*, 32(15). <https://doi.org/10.1029/2005gl022386>
- Bernath, P. F. (2017). The Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 186, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.006>

- Bernath, P. F., Steffen, J., Crouse, J., & Boone, C. D. (2020). Sixteen-year trends in atmospheric trace gases from orbit. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 253, 107178. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107178>
- Bernath, P. F., Steffen, J., Crouse, J., & Boone, C. D. (2020b). Atmospheric Chemistry Experiment SciSat Level 2 Processed Data, v4.0. *Federated Research Data Repository*. <https://doi.org/10.20383/101.0291>
- Brasseur, G., & Jacob, D. J. (2017). Modeling of Atmospheric Chemistry. *Modeling of Atmospheric Chemistry*. <https://doi.org/10.1017/9781316544754>
- Brasseur, G., & Solomon, S. (2005). Aeronomy of the Middle Atmosphere. In *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3824-0>
- Buckinx, E. (2021). *Is the covid-19 lockdown affecting air quality above the Jungfraujoch Observatory?* [Mémoire de Master]. Université de Liège.
- Caballero, R. (2014). *Physics of the Atmosphere*. Iop Expanding Physics.
- Cantos, I. P., Mahieu, E., Chipperfield, M. P., Smale, D. A., Hannigan, J. W., Friedrich, M., Fraser, P. E., Krummel, P. B., Prignon, M., Makkor, J., Servais, C., & Robinson, J. (2022). Determination and analysis of time series of CFC-11 (CCl₃F) from FTIR solar spectra, *in situ* observations, and model data in the past 20 years above Jungfraujoch (46°N), Lauder (45°S), and Cape Grim (40°S) stations. *Environmental Science: Atmospheres*, 2(6), 1487–1501. <https://doi.org/10.1039/d2ea00060a>
- Chapman, S. (1930). XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 10(64), 369-383. <https://doi.org/10.1080/14786443009461588>
- Chung, Y. C. (2005). Absorption cross-sections off HFC-23 at atmospheric conditions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96(2), 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2005.04.004>
- Coen, M. C., Weingartner, E., Furger, M., Nyeki, S., Prévôt, A. S. H., Steinbacher, M., & Baltensperger, U. (2011). Aerosol climatology and Planetary boundary Influence at

- the Jungfrauoch analyzed by synoptic Weather Types. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(12), 5931-5944. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5931-2011>
- Delmas, R., Mégie, G., & Peuch, V. H. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère* (2nd ed.). Belin.
- Diffraction effects in optical microelectromechanical system Michelson interferometers. (2010). *Applied Optics*, 49(20), 3960. <https://doi.org/10.1364/ao.49.003960>
- Ebnesajjad, S., Preparation of Tetrafluoroethylene and Other Monomers, Dans: Fluoroplastics (2nd Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 48–75 pp., 2015.
- Emissions Gap Report 2020*. (n.d.). UNEP - UN Environment Programme. <https://www.unep.org/emissions-gap-report-2020>
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., & Shanklin, J. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315(6016), 207-210. <https://doi.org/10.1038/315207a0>
- Farman, J. C., Murgatroyd, R. J., Silnickas, A., & Thrush, B. A. (1985). Ozone photochemistry in the antarctic stratosphere in summer. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 111(470), 1013-1025. <https://doi.org/10.1002/qj.49711147006>
- Fernando, A. M., Bernath, P. F., & Boone, C. G. (2019). Trends in atmospheric HFC-23 (CHF₃) and HFC-134a abundances. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 238, 106540. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.06.019>
- Friedrich, M. M., Beutner, E., Reuvers, H., Smeekes, S., Urbain, J., Bader, W., Franco, B., Lejeune, B., & Mahieu, E. (2020a). A statistical analysis of time trends in atmospheric ethane. *Climatic Change*, 162(1), 105-125. <https://doi.org/10.1007/s10584-020-02806-2>
- Friedrich, M. M., Smeekes, S., & Urbain, J. (2020b). Autoregressive wild bootstrap inference for nonparametric trends. *Journal of Econometrics*, 214(1), 81-109. <https://doi.org/10.1016/j.jeconom.2019.05.006>

- Garcia, R. R., Marsh, D. R., Kinnison, D. E., Boville, B. A., & Sassi, F. (2007). Simulation of Secular Trends in the Middle Atmosphere, 1950–2003. *Journal of Geophysical Research*, 112(D9). <https://doi.org/10.1029/2006jd007485>
- Garcia-Sobrino, J., Serra-Sagrista, J., & Bartrina-Rapesta, J. (2017). Hyperspectral IASI L1C Data Compression. *Sensors*, 17(6), 1404. <https://doi.org/10.3390/s17061404>
- Gardiner, T. A., Forbes, A., De Mazière, M., Vigouroux, C., Mahieu, E., Démoulin, P., Velazco, V. A., Notholt, J., Blumenstock, T., Hase, F., Kramer, I., Sussmann, R., Stremme, W., Mellqvist, J., Strandberg, A., Ellingsen, K., & Gauss, M. (2008). Trend analysis of greenhouse gases over Europe measured by a network of ground-based remote FTIR instruments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(22), 6719-6727. <https://doi.org/10.5194/acp-8-6719-2008>
- Gettelman, A., Mills, M. J., Kinnison, D. E., Garcia, R. R., Smith, A. M., Marsh, D. R., Tilmes, S., Vitt, F., Bardeen, C. G., McInerney, J., Liu, H., Solomon, S. C., Polvani, L. M., Emmons, L. K., Lamarque, J., Richter, J. H., Glanville, A. S., Bacmeister, J. T., Phillips, A. N., . . . Randel, W. J. (2019). The Whole Atmosphere Community Climate Model Version 6 (WACCM6). *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124(23), 12380-12403. <https://doi.org/10.1029/2019jd030943>
- Godin-Beekmann, S. (2013). Évolution de la couche d’ozone sous l’effet du protocole de Montréal et du changement climatique. *La Météorologie*, 8(80), 59. <https://doi.org/10.4267/2042/48795>
- Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hargreaves, R., Hashemi, R., Karlovets, E., Skinner, F. K., Conway, E. K., Hill, C., Kochanov, R. V., Tan, Y. H., Wcisło, P., Finenko, A. A., Nelson, K. A., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K., Coustenis, A., . . . Yurchenko, S. N. (2022b). The HITRAN2020 Molecular Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 277, 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>

Gordon, I., Rothman, L., Hill, C., Kochanov, R., Tan, Y., Bernath, P., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K., Drouin, B., Flaud, J., Gamache, R., Hodges, J., Jacquemart, D., Perevalov, V., Perrin, A., Shine, K., Smith, M., . . . Zak, E. (2017). The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 203, 3-69.

<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>

Grant, A., Yates, E. L., Simmonds, P., Derwent, R. G., Manning, A. J., Young, D. R., Shallcross, D. E., & O'Doherty, S. (2011). A five year record of high-frequency in situ measurements of non-methane hydrocarbons at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(5), 955–964. <https://doi.org/10.5194/amt-4-955-2011>

Harrison, J. J., Boone, C. G., Brown, A., Allen, N. B., Toon, G. C., & Bernath, P. F. (2012). First remote sensing observations of trifluoromethane (HFC-23) in the upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 117(D5), n/a.

<https://doi.org/10.1029/2011jd016423>

Hase, F., Hannigan, J. W., Coffey, M., Goldman, A. I., Höpfner, M., Jones, N. B., Rinsland, C. P., & Wood, S. A. (2004). Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 87(1), 25-52.

<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2003.12.008>

Hilton, F., Armante, R., August, T., Barnett, C. D., Bouchard, A., Camy-Peyret, C., Capelle, V., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P., Collard, A., Crevoisier, C., Dufour, G., Edwards, D., Faijan, F., Fourrié, N., Gambacorta, A., Goldberg, M. D., Guidard, V., . . . Clerbaux, C. (2012). Hyperspectral Earth Observation from IASI : Five years of accomplishments. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(3), 347-370.

<https://doi.org/10.1175/bams-d-11-00027.1>

Home | Network for the Detection of Atmospheric Composition Change. (2023, May 1).

<https://ndacc.larc.nasa.gov/>

- IPCC, 2021: Annex VII: Glossary [Matthews, J.B.R., V. Möller, R. van Diemen, J.S. Fuglestvedt, V. Masson-Delmotte, C. Méndez, S. Semenov, A. Reisinger (eds.)]. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 2215–2256, doi:10.1017/9781009157896.022.
- IPCC, 2021: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, In press, doi:[10.1017/9781009157896](https://doi.org/10.1017/9781009157896).
- Jacob, D. J. (1999). *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press.
- Jaeglé, L. (2007). ATMOSPHERIC SCIENCE: Pumping Up Surface Air. *Science*, 315(5813), 772–773. <https://doi.org/10.1126/science.1138988>
- Keller, C. A., Brunner, D., Henne, S., Vollmer, M. K., O’Doherty, S., & Reimann, S. (2011). Evidence for under-reported western European emissions of the potent greenhouse gas HFC-23. *Geophysical Research Letters*, 38(15). <https://doi.org/10.1029/2011gl047976>
- Lachance, R. L., Buijs, H., & Soucy, M. (2013). *ACE-FTS on SCISAT: 10th year on-orbit anniversary*. <https://doi.org/10.1117/12.2024985>
- Lei Li. Understanding seismic body waves retrieved from noise correlations: Toward a passive deep Earth imaging. Earth Sciences. Université Grenoble Alpes, 2018. English. ffNNT : 2018GREAU023ff. fftel-01927711f

Lelieveld, J., & Crutzen, P. J. (1994). Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere. *Science*, 264(5166), 1759–1761.

<https://doi.org/10.1126/science.264.5166.1759>

Mace Head | Advanced Global Atmospheric Gases Experiment.

<https://aqage.mit.edu/stations/mace-head>

Mahieu, E. (2021). *Cours Greenhouse Gases 2021 (Chap 2 : Molecular Spectroscopy)* [Diapositives 2 à 11 ; Diapositives de Cours]. Université de Liège, Liège, Wallonie, Belgique.

Mahieu, E. (2021). *Cours Greenhouse Gases 2021 (Chap 7 : International Treaties)* [Diapositives de Cours]. Université de Liège, Liège, Wallonie, Belgique.

Mahieu, E., Bader, W., Bovy, B., Demoulin, P., Flock, O., Franco, B., Lejeune, B., Prignon, M., Roland, G., & Servais, C. (2017). *Surveillance de l'atmosphère terrestre depuis la station du Jungfraujoch : une épopée liégeoise entamée voici plus de 65 ans !* (Vol. 68).

Mahieu, E., Fischer, E. V., Franco, B., Palm, M., Wizenberg, T., Smale, D. A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P., Hannigan, J. W., Lutsch, E., Notholt, J., Cantos, I. P., 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*, 9(1).

<https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00027>

Marsh, D. R., Mills, M. J., Kinnison, D. E., Lamarque, J., Calvo, N., & Polvani, L. M. (2013). Climate change from 1850 to 2005 simulated in CESM1(WACCM). *Journal of Climate*, 26(19), 7372-7391. <https://doi.org/10.1175/jcli-d-12-00558.1>

Miller, B. R., & Kuijpers, L. J. M. (2011). Projecting future HFC-23 emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 13259-13267. <https://doi.org/10.5194/acp-11-13259-2011>

- Molina, M. J. (1991). Heterogeneous chemistry on polar stratospheric clouds. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(11), 2535-2537. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90170-c](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90170-c)
- Molina, M. J., & Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249(5460), 810-812. <https://doi.org/10.1038/249810a0>
- Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. R. J., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N. J., Blake, R. W., Carslaw, K. S., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., . . . Von Glasow, R. (2009). Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268–5350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>
- Montzka, S. A., Velders, G. J. M. (lead authors), Krummel, P. B., Mühle, J., Orkin, V. L., Park, S., Shah, N., and Walter-Terrinoni, H.: Hydrofluorocarbons (HFCs), Chapter 2 in: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018
- NOAA's National Weather Service. *National Centers for Environmental Prediction*. <https://www.weather.gov/ncep/>
- O'Doherty, S., Simmonds, P., Cunnold, D. M., Wang, H., Sturrock, G. A., Fraser, P. J., Ryall, D., Derwent, R. G., Weiss, R. F., Salameh, P., Miller, B., & Prinn, R. G. (2001). In situ chloroform measurements at advanced Global Atmospheric Gases Experiment atmospheric Research stations from 1994 to 1998. *Journal of Geophysical Research*, 106(D17), 20429-20444. <https://doi.org/10.1029/2000jd900792>
- Poole, L. R., & McCormick, M. P. (1988). Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole. *Journal of Geophysical Research*, 93(D7), 8423. <https://doi.org/10.1029/jd093id07p08423>

- Pougatchev, N. S., Connor, B. J., & Rinsland, C. P. (1995). Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak. *Journal of Geophysical Research*, *100*(D8), 16689. <https://doi.org/10.1029/95jd01296>
- Prignon, M., Chabrillat, S., Minganti, D., O'Doherty, S., Servais, C., Stiller, G., Toon, G. C., Vollmer, M. K., & Mahieu, E. (2019). Improved FTIR retrieval strategy for HCFC-22 (CHClF₂), comparisons with in situ and satellite datasets with the support of models, and determination of its long-term trend above Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(19), 12309–12324. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12309-2019>
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Arduini, J., Arnold, T., DeWitt, H. L., Fraser, P. E., Ganesan, A. L., Gasore, J., Harth, C. M., Hermansen, O., Kim, J., Krummel, P. B., Li, S., Loh, Z., Lunder, C. R., Maione, M., Manning, A. J., Miller, B. P., Mitrevski, B., . . . Zhou, L. (2018). History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE). *Earth System Science Data*, *10*(2), 985–1018. <https://doi.org/10.5194/essd-10-985-2018>
- Risi, C. (2009). *Les isotopes stables de l'eau : applications à l'étude du cycle de l'eau et des variations du climat* [Thèse de Doctorat]. Université Paris 6.
- Rodgers, C. D. (1976). Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation. *Reviews of Geophysics*, *14*(4), 609. <https://doi.org/10.1029/rq014i004p00609>
- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse Methods for Atmospheric Sounding - Theory and practice. Series on atmospheric, oceanic and planetary physics.* <https://doi.org/10.1142/9789812813718>
- Scheeren, H. A., Lelieveld, J., Roelofs, G. J., Williams, J., Fischer, H., De Reus, M., De Gouw, J. A., Warneke, C., Holzinger, R., Schlager, H., Klüpfel, T., Bolder, M., Van Der Veen, C., & Lawrence, M. (2003). The impact of monsoon outflow from India and Southeast Asia in the upper troposphere over the eastern Mediterranean.

- Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(5), 1589–1608. <https://doi.org/10.5194/acp-3-1589-2003>
- Shepherd, T. G. (2003). Large-Scale Atmospheric Dynamics for Atmospheric Chemists. *Chemical Reviews*, 103(12), 4509-4532. <https://doi.org/10.1021/cr020511z>
- Simmonds, P., Rigby, M., McCulloch, A., Vollmer, M. K., Henne, S., Mühle, J., O'Doherty, S., Manning, A. J., Krummel, P. B., Fraser, P. E., Young, D. R., Weiss, R. F., Salameh, P. K., Harth, C. M., Reimann, S., Trudinger, C. M., Steele, L. P., Wang, R. Y., Ivy, D. J., . . . Etheridge, D. (2018). Recent increases in the atmospheric growth rate and emissions of HFC-23 (CHF₃) and the link to HCFC-22 (CH₂ClF₂) production. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(6), 4153-4169. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4153-2018>
- Stanley, K., Say, D., Mühle, J., Harth, C. M., Krummel, P. B., Young, D. R., O'Doherty, S., Salameh, P. K., Simmonds, P., Weiss, R. F., Prinn, R. G., Fraser, P. J., & Rigby, M. (2020). Increase in global emissions of HFC-23 despite near-total expected reductions. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13899-4>
- Steck, T. (2002). Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems. *Applied optics*, 41(9), 1788. <https://doi.org/10.1364/ao.41.001788>
- Stoffer, D. S., & Bloomfield, P. (2000). Fourier Analysis of Time Series : An Introduction. *Journal of the American Statistical Association*, 95(452), 1373. <https://doi.org/10.2307/2669794>
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Sung, D. D., Moon, D. H., Kim, J., Moon, S., & Hong, S. (2006). Production of TFE by Catalytic Pyrolysis of Chlorodifluoromethane (CHClF₂). Dans *Elsevier eBooks* (pp. 233–236). [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(06\)81576-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(06)81576-4)

- Sussmann, R., Forster, F., Rettinger, M., & Jones, N. L. (2011). Strategy for high-accuracy- and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(9), 1943-1964. <https://doi.org/10.5194/amt-4-1943-2011>
- Takeda, M., Nakajima, H., Murata, I., Nagahama, T., Morino, I., Toon, G. C., Weiss, R. F., Mühle, J., Krummel, P. B., Fraser, P. E., & Wang, H. J. (2021). First ground-based Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer observations of HFC-23 at Rikubetsu, Japan, and Syowa Station, Antarctica. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(9), 5955–5976. <https://doi.org/10.5194/amt-14-5955-2021>
- United Nations Environment Programme. *UNEP - UN Environment Programme*. UNEP - UN Environment Programme. <https://www.unep.org/fr>
- Van Drongelen, W. (2018). Continuous, Discrete, and Fast Fourier Transform. *Signal Processing for Neuroscientists*, 103–118. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810482-8.00006-0>
- Velders, G. J. M., Andersen, S., Daniel, J., Fahey, D. W., & McFarland, M. (2007). The importance of the Montreal Protocol in protecting climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(12), 4814–4819. <https://doi.org/10.1073/pnas.0610328104>
- Velders, G. J. M., Ravishankara, A. R., Miller, M. J., Molina, M. J., Alcamo, J., Daniel, J., Fahey, D. W., Montzka, S. A., & Reimann, S. (2012). Preserving Montreal Protocol Climate Benefits by Limiting HFCs. *Science*, 335(6071), 922–923. <https://doi.org/10.1126/science.1216414>
- WMO Greenhouse Gas Bulletin. (2022). Dans *World Meteorological organization* (ISSN 2078-0796).
- World Meteorological Organization (WMO). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022*, GAW Report No. 278,509 pp.; WMO: Geneva, 2022.

Zander, R., Mahieu, E., Démoulin, P., Duchatelet, P., Roland, G., Servais, C., De Mazière, M., Reimann, S., & Rinsland, C. P. (2008). Our changing atmosphere: Evidence based on long-term infrared solar observations at the Jungfraujoch since 1950. *Science of the Total Environment*, 391(2–3), 184–195.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.018>