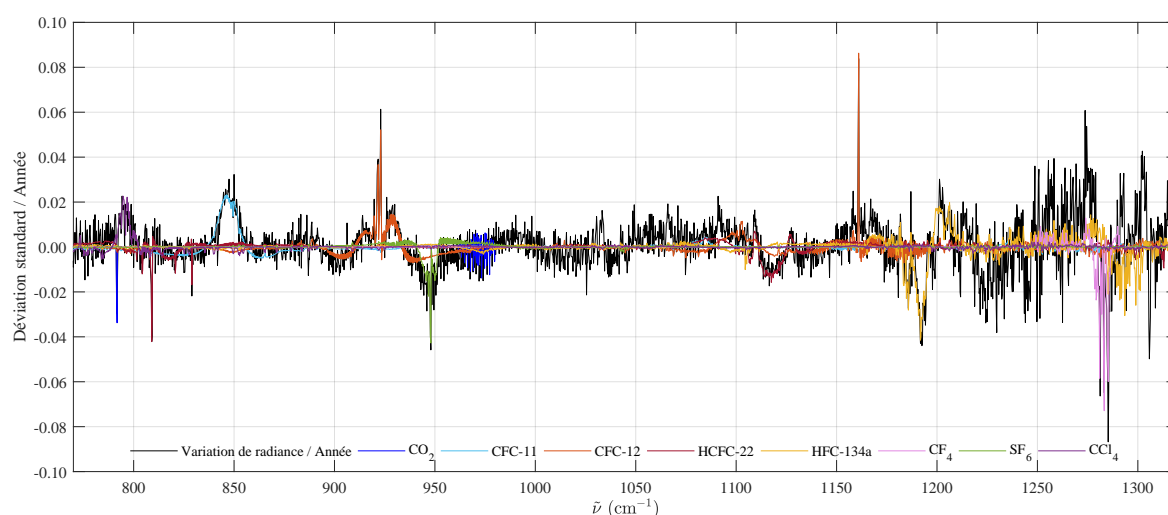


Espèces halogénées à long temps de vie : identification spectrale et tendances sur dix ans à partir des mesures du sondeur IASI



Hélène De Longueville

Promoteur : Pierre-François Coheur

Co-Promoteur : Lieven Clarisse

Service : Chimie Quantique et Photophysique

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Master en Sciences Chimiques

Année académique 2018-2019

Faculté des Sciences – Département de Chimie

Table des matières

Résumé	1
1 Espèces halogénées dans l'atmosphère	2
1.1 Chlorofluorocarbures	2
1.2 Espèces apparentées	5
1.3 Protocoles internationaux	8
1.3.1 Protocole de Montréal	8
1.3.2 Protocole de Kyoto	8
1.4 Réseaux de mesures et tendances	9
2 Sondage atmosphérique par satellite	15
2.1 Principe de télédétection spatiale	15
2.2 Instrument spatial IASI	18
2.3 Transfert radiatif	21
2.3.1 Méthode inverse : estimation optimale	24
2.3.2 Spectres atmosphériques	25
3 Analyse théorique de la contribution des espèces halogénées au spectre de radiance	27
3.1 Absorption des CFC et des molécules apparentées dans l'infrarouge	27
3.2 Simulations	29
3.3 Calcul du rapport signal sur bruit	30
4 Analyse des spectres IASI observés	35
4.1 Calcul de spectres moyennés	35
4.2 Ajustement des spectres de radiance	37
4.3 Analyse temporelle des spectres IASI	40
5 Analyse de spectres IASI décorrelés	44
5.1 Calcul d'une matrice de covariance spectrale pour IASI	44
5.2 Transformation de Mahalanobis	44
5.3 Analyse des spectres décorrelés par une transformation de Mahalanobis	46
5.3.1 Structures identifiées	47

5.3.2	Structures non identifiées	50
5.4	Restitution des concentrations de surface	54
5.5	Analyse des tendances des concentrations de surface sur 10 ans	54
5.6	Discussion	57
6	Conclusion et perspectives	59
	Bibliographie	62
	Annexe	67
	Simulation des signaux de radiance	68

Résumé

L'instrument de sondage atmosphérique dans l'infrarouge IASI embarqué à bord de la suite des satellites Metop fournit depuis peu une continuité de 10 ans de données. Le faible bruit des mesures IASI est tel qu'il permet d'identifier des espèces faiblement absorbantes. Dans ce travail, nous exploitons les dix premières années de mesures IASI pour (1) détecter des composés halogénés régis par le Protocole de Montréal (CFC) ou utilisés comme substituts (HCFC, HFC), ainsi que des composés fluorés (CF_4 , SF_6) et deux espèces chlorées (CCl_4 et CH_2Cl_2) mais sans succès pour CH_2Cl_2 (2) fournir une première évaluation de l'évolution de la tendance sur la période 2007 – 2017 de ces espèces qui ont un impact sur l'équilibre de l'ozone stratosphérique ainsi que sur le réchauffement global (3) restituer les concentrations de surface de ces composés. Cela est fait en ciblant deux zones géographiques du globe. Nous analysons séparément les spectres IASI enregistrés loin des sources au-dessus de l'Océan Pacifique et au-dessus d'une région continentale polluée en Chine. L'évolution de la tendance de ces différents composés ainsi que leur concentration de surface sont validées par rapport à celles de référence du réseau de mesures au sol AGAGE. Nous concluons en discutant de l'utilité de la mission IASI pour contribuer aux mesures mondiales des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

1 Espèces halogénées dans l'atmosphère

1.1 Chlorofluorocarbures

Les chlorofluorocarbures, aussi appelés CFC, sont pour certains de puissants gaz à effet de serre et ont une concentration atmosphérique très faible (on dit que ce sont des "gaz en traces"). Leur impact sur le réchauffement climatique peut être déterminé par leur potentiel de réchauffement global (PRG). Il s'agit d'une grandeur qui détermine la contribution relative d'une substance au réchauffement climatique par rapport au dioxyde de carbone (CO_2) pour de mêmes émissions, cela sur une certaine période choisie afin de tenir compte de la durée de séjour des différentes substances dans l'atmosphère.[1]

En plus d'être des gaz à effet de serre et comme nous le détaillons ci-après, les CFC participent également aux processus de destruction de l'ozone stratosphérique. On dit que ce sont des SAO pour Substances Appauvrissant l'Ozone stratosphérique. Leur contribution à la destruction de l'ozone stratosphérique est quantifiée en calculant leur potentiel de destruction d'ozone (PDO). Il s'agit d'une grandeur qui détermine la force relative d'une espèce chimique à détruire l'ozone stratosphérique. Le PDO d'une substance est défini comme le rapport entre la variation de l'ozone global pour une masse donnée de cette substance par rapport à celle causée par une même masse de CFC-11 (CFCl_3) prise comme référence. Cette grandeur fournit une méthode directe pour comparer les impacts de substances spécifiques sur la couche d'ozone.[1]

Ozone stratosphérique

La couche d'ozone représente schématiquement la partie de l'atmosphère où sa concentration est la plus élevée, comme illustré à la figure 1.1. Ainsi, l'ozone est davantage présent dans la gamme d'altitude d'environ 10 à 50 km (plus fortement vers 25 km) au-dessus de la surface terrestre. Cette région de l'atmosphère est appelée stratosphère, d'où l'appellation d'ozone stratosphérique. L'ozone présent à cette altitude est essentiel pour la vie sur Terre. En effet, il absorbe une grande partie du rayonnement solaire ultra-violet (UV) ayant un impact délétère sur la santé humaine et celle des écosystèmes.[2] La teneur en ozone stratosphérique et sa distribution sur le globe résulte d'un équilibre entre sa forma-

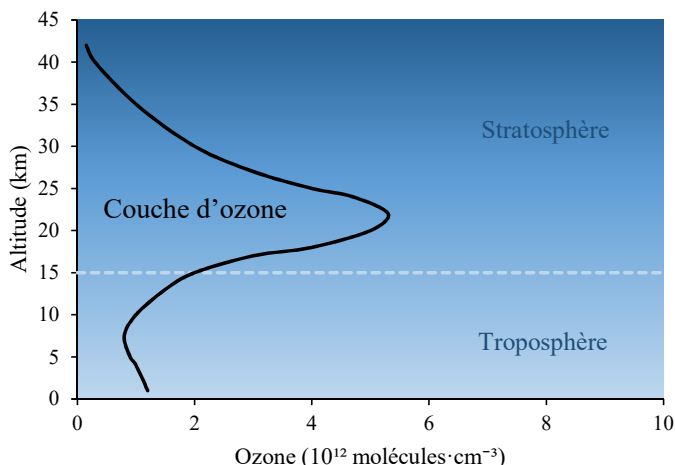


Figure 1.1 – Profil vertical de l'ozone dans l'atmosphère.[3]

tion et sa destruction, ainsi que de son transport par la circulation de l'atmosphère.

En 1930, le scientifique britannique Sydney Chapman a proposé un mécanisme en quatre étapes, appelé cycle de Chapman, permettant d'expliquer la présence de la couche d'ozone. Il exprime le processus de production d'ozone stratosphérique via la photolyse de l'oxygène moléculaire (O_2) par le rayonnement UV solaire de courtes longueurs d'onde (< 242 nm), ce qui donne deux atomes d'oxygène (O)[3] :



où les atomes O sont rapidement combinés avec O_2 pour former de l'ozone (O_3) :



où M est un troisième corps (généralement N_2 ou O_2).

Les molécules d' O_3 produites par la réaction 1.2 sont également photolysées rapidement :



Dans le cycle de Chapman, la réaction 1.3 n'est pas le puits terminal de O_3 car l'atome O formé peut se recombiner avec O_2 pour régénérer O_3 (1.2). Pour que O_3 soit réellement perdu, l'atome O doit subir une autre réaction, qui dans le mécanisme de Chapman est



Ces quatre réactions sont résumées à la figure 1.2.

Bien que ce mécanisme permet de reproduire la forme générale de la couche d'ozone, il surestime la concentration réelle. C'est vers 1950 qu'il s'est avéré qu'il y avait des puits manquants. En effet, la destruction de l'ozone implique également d'autres réactions cycliques. Le premier cycle catalytique de destruction de l'ozone à avoir été découvert

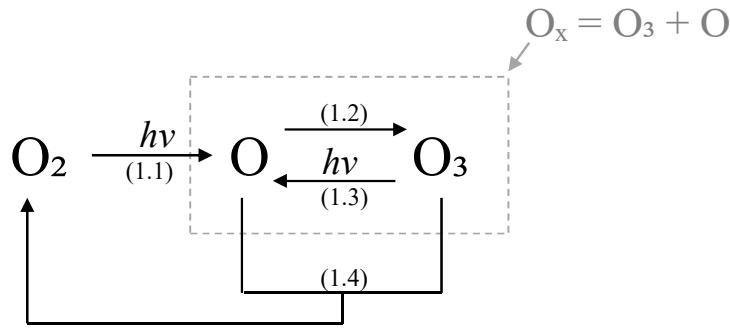
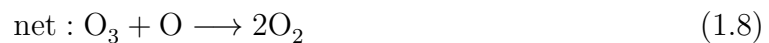


Figure 1.2 – Représentation schématique du cycle de Chapman

implique les radicaux HO_x (OH et HO_2). La seconde grande découverte a été celle des cycles catalytiques impliquant les radicaux d'oxyde d'azote NO_x (majoritairement NO et NO_2). Finalement, c'est en 1974 que des scientifiques ont souligné l'impact de certains composés halogénés tels que les CFC (dont la concentration atmosphérique était en pleine croissance) dans l'appauvrissement en ozone de la stratosphère. Ces molécules, introduites uniquement par l'homme dans l'atmosphère, sont inertes dans la troposphère. Elles sont donc transportées jusque dans la stratosphère où elles sont photolysées en relâchant des atomes de chlore (Cl). Par exemple, dans le cas du CFC-12 (CF_2Cl_2) :



Les atomes Cl déclenchent ensuite un mécanisme catalytique d'élimination de O_3 , impliquant un cycle entre Cl et ClO (rassemblés dans la famille des radicaux ClO_x) :



Le cycle catalytique est terminé par la conversion des ClO_x en réservoirs de chlore non radicalaire (HCl et $ClNO_3$).

Cette découverte a démontré que les CFC perturbent l'équilibre naturel régissant la teneur en ozone stratosphérique. Ce phénomène d'appauvrissement de la couche d'ozone a été mis en évidence à partir des années 80 par l'observation du "trou" d'ozone au-dessus de l'Antarctique au sortir de l'hiver austral (septembre-octobre).[3]

Il existe également d'autres substances responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone telles que le tétrachlorure de carbone (CCl_4), les halons, le bromométhane (CH_3Br) et les hydrofluorocarbures (HCFC). Ces substances ont typiquement un temps de vie atmosphérique suffisamment long pour atteindre la stratosphère depuis leurs émissions en surface. Les principales caractéristiques des CFC et des molécules halogénées apparentées sont brièvement données ci-après et dans la section 1.2. Nous verrons ensuite (sous-section 1.3.1) qu'en vertu du Protocole de Montréal, la plupart de ces SAO sont contrôlées.

Caractéristiques des chlorofluorocarbures

Les CFC sont des gaz synthétiques très stables faisant partie de la famille des halo-génoalcanes. Il s'agit de gaz dérivés des alcanes où tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore et de fluor (on dit qu'ils sont "complètement halogénés"). Ils ont été développés au début des années 30 comme alternatives à l'ammoniac (NH_3) et au dioxyde de soufre (SO_2) dans la réfrigération en raison de leur très faible toxicité. Les CFC doivent leurs intérêts principaux à leurs propriétés : inerte, stable, inflammable et non toxique, ainsi qu'à leur faible coût de fabrication. Leurs propriétés physiques sont favorables à une large gamme d'applications industrielles : ils sont utilisés comme liquides de refroidissement pour la climatisation et la réfrigération, agents gonflants pour les mousses, isolants, agents propulseurs dans les aérosols et solvants.[4]

Les différences entre les diverses molécules de CFC sont le nombre d'atomes de carbone, de chlore et de fluor, ainsi que la disposition des atomes dans l'espace (isomères). Les chlorofluorocarbures sont conventionnellement notés CFC-*abc*, où

- $a = (\text{nombre de C}) - 1$
si a est égal à 0, il est omis dans la formule
- $b = (\text{nombre de H}) + 1$ (dans les cas des CFC, $b = 1$)
- $c = \text{nombre de F}$

Le nombre d'atomes de Cl est déduit par le nombre de liaisons subsistantes. En outre, lorsqu'il existe plusieurs isomères, ceux-ci sont différenciés par les lettres a, b, etc. Cette convention de notation est également valable pour tous les autres fluorocarbures (HCFC, HFC, PFC) discutés par la suite.

Les espèces les plus importantes, notamment du point de vue de leurs concentrations atmosphériques, sont le CFC-12 (CF_2Cl_2), le CFC-11 (CFCl_3) et le CFC-113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$) avec un temps de vie respectif de 102 ans, 52 ans et 93 ans.[1] Leur pouvoir de réchauffement global et leur potentiel de destruction d'ozone sont repris au tableau 1.1.

1.2 Espèces apparentées

L'inquiétude suscitée par l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique a entraîné un contrôle strict de la production des CFC. Il en a découlé la production d'une première génération de substituts aux CFC, les HCFC. Ces espèces n'ont été que des substituts transitoires car ils constituaient toujours une menace pour la couche d'ozone. C'est pourquoi les HFC (hydrofluorocarbures), qui sont la deuxième génération de substituts, ont été développés.

Hydrochlorofluorocarbures

Les hydrochlorofluorocarbures sont également des alcanes halogénés mais contrairement aux chlorofluorocarbures, les HCFC contiennent une ou plusieurs liaisons C – H. Par conséquent, ils sont plus susceptibles d'être dégradés chimiquement dans la basse atmosphère avant d'atteindre la stratosphère (principalement en réagissant avec le radical hydroxyle OH dans la troposphère).[1] Leur durée de vie nettement plus courte par rapport aux espèces entièrement halogénées est telle que l'apport de chlore dans la stratosphère par les HCFC est moins efficace. Il en résulte un potentiel de destruction d'ozone plus faible que pour les CFC. Les HCFC conservent cependant un impact non négligeable sur la couche d'ozone et sont de puissants gaz à effet de serre.[5][6]

Les HCFC principaux sont HCFC-22 (CHF_2Cl), HCFC-141b (CH_3CFCl_2) et HCFC-142b ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) dont les informations générales sont données au tableau 1.1.

Espèce	Formule	Temps de vie (ans)	PDO	PRG ₁₀₀
CFC-11	CFCl_3	52	1,00	5 160
CFC-12	CF_2Cl_2	102	0,73 – 0,81	10 300
CFC-113	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	93	0,81 – 0,82	6 080
HCFC-22	CHF_2Cl	11,9	0,024 – 0,034	1 780
HCFC-141b	CH_3CFCl_2	9,4	0,069 – 0,102	800
HCFC-142b	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	18	0,023 – 0,057	2 070
HFC-134a	CH_2FCF_3	14	0	1 360
HFC-143a	CH_3CF_3	51	0	5 080
HFC-125	CHF_2CF_3	30	0	3 450
HFC-32	CH_2F_2	5,4	0	705
HFC-23	CHF_3	228	0	12 690
PFC-14	CF_4	50 000	0	6 630
PFC-116	C_2F_6	10 000	0	11 100
Hexafluorure de soufre	SF_6	3 200	0	23 500
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	32	0,89	2 110
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	180 jours	-	10
Chloroforme	CHCl_3	183 jours	-	18

Table 1.1 – Résumé des temps de vie, des potentiels de destruction d'ozone (PDO) et des potentiels de réchauffement global (PRG) d'une sélection de composés halogénés, dont la plupart sont étudiés dans ce travail.[1]

Hydrofluorocarbures et perfluorocarbures

Tout comme les HCFC, les hydrofluorocarbures sont des alcanes halogénés pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Leur temps de vie se voit donc également réduit par rapport aux chlorofluorocarbures. Mais contrairement aux HCFC, les HFC ne

contiennent pas de chlore et n'ont par conséquent aucun potentiel de destruction de la couche d'ozone.[5] Ils restent cependant d'importants gaz à effet de serre.

Les composés dominants, en terme d'abondance atmosphérique, sont : HFC-134a (CH_2FCF_3), HFC-143a (CH_3CF_3), HFC-125 (CHF_2CF_3), HFC-32 (CH_2F_2) et HFC-23 (CHF_3). Leur temps de vie et leur PRG sont donnés au tableau 1.1.

Un autre type de composés halogénés n'ayant pas d'impact sur la couche d'ozone mais contribuant au réchauffement climatique sont les perfluorocarbures (PFC). Il s'agit de gaz à effet de serre synthétiques composés exclusivement d'atomes de carbone et de fluor. Contrairement aux HFC, ils sont totalement substitués. Leur potentiel de réchauffement global est très élevé notamment à cause de leur très grande durée de vie dans l'atmosphère. Le CF_4 et le C_2F_6 sont les PFC principaux (PFC-14 et PFC-116 respectivement). Leur temps de vie et leur PRG sont fournis au tableau 1.1.

Substances halogénées à très courte durée de vie

Jusqu'à présent, les SAO discutées ont toutes une durée de vie dans l'atmosphère moyenne à longue (tableau 1.1). Toutefois, il existe des substances halogénées à très courte durée de vie (typiquement inférieure à 6 mois) qui contribuent pourtant au taux de chlore dans la stratosphère. En effet, en temps que SAO à très courte durée de vie, une grande fraction des substances émises est éliminée dans la troposphère, limitant la fraction de celles qui atteint la stratosphère et qui cause la destruction de l'ozone. Les émissions qui ont lieu dans des régions du globe avec un transport rapide jusqu'à la stratosphère contribuent davantage au budget du chlore stratosphérique. Autrement dit, la quantité d'halogène, provenant des substances halogénées à très courte durée de vie, qui atteint la stratosphère dépend de la localisation des émissions, ainsi que des processus d'élimination et de transport dans l'atmosphère. Par conséquent, l'estimation du potentiel de destruction d'ozone d'une substance à très courte durée de vie dépend généralement des suppositions concernant la région où se situent les sources et la période de l'année à laquelle les émissions ont lieu.[1]

Parmi les gaz sources à très courte durée de vie identifiés dans l'atmosphère, les espèces bromées et iodées sont principalement d'origine océanique, tandis que les espèces chlorées ont d'importantes sources anthropiques supplémentaires. Les espèces chlorées principales sont le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ou encore le chloroforme (CHCl_3).[7][8][9] Le temps de vie et le potentiel de réchauffement global de ces deux composés sont comparés à ceux des composés à longue durée de vie au tableau 1.1.

1.3 Protocoles internationaux

1.3.1 Protocole de Montréal

Le Protocole de Montréal est un accord international qui fait suite à la Convention de Vienne de 1985 sur la protection de la couche d'ozone. Son rôle est d'assurer la protection de la couche d'ozone par l'élimination graduelle à l'échelle mondiale des substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO). Le Protocole de Montréal initial, signé à Montréal en 1987, nécessitait que les pays (Parties) développés commencent à éliminer progressivement les CFC en 1993 et qu'en 1998 ils atteignent une réduction de 50 % par rapport aux niveaux de production de 1986. Dans de cette première version, les CFC et les halons étaient les seules SAO concernées. Depuis 1987, le Protocole de Montréal a été renforcé à de nombreuses reprises en intégrant des SAO supplémentaires à la liste des substances contrôlées, telles que le bromure de méthyle (CH_3Br), les HCFC, le CCl_4 , le bromochlorométhane (CH_2BrCl) et d'autres composés halogénés. Mais aussi en avançant le calendrier de réduction des substances déjà réglementées par le protocole, ainsi qu'en établissant des calendriers d'éliminations progressives pour les pays (Parties) en développement. En 2016, les Parties ont convenu d'ajouter les hydrofluorocarbures au régime de contrôle du Protocole de Montréal par le biais de l'Amendement de Kigali. Au total, le protocole comporte cinq amendements : l'Amendement de Londres (1990), l'Amendement de Copenhague (1992), l'Amendement de Montréal (1997), l'Amendement de Beijing (1999) et l'Amendement de Kigali (2016).[10]

Le principal résultat attendu du Protocole de Montréal vise l'élimination progressive de la production et de la consommation de SAO, réduisant du même coup la menace pour la couche d'ozone. Étant donné que de nombreuses SAO sont aussi des gaz à effet de serre, un second résultat attendu porte sur la limitation du réchauffement climatique. Avec l'adoption de l'Amendement de Kigali qui est entré en vigueur début 2019, le rôle du Protocole de Montréal quant à la protection du climat a été renforcé par l'ajout d'une réduction graduelle des HFC.

On peut noter que toutes les SAO ne sont pas contrôlées par le Protocole de Montréal. C'est le cas des substances halogénées à très courte durée de vie.

1.3.2 Protocole de Kyoto

Le Protocole de Kyoto est un accord international visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et qui vient s'ajouter à la Convention-Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) dont les pays participants se rencontrent une fois par an depuis 1995. Le Protocole de Kyoto a été signé en 1997 lors de la troisième conférence des Parties (COP3) à Kyoto, au Japon. L'objectif initial visait à réduire, entre 2008 et 2012, les émissions anthropiques de six gaz à effet de serre d'au moins 5% par rapport au niveau pré-industriel de 1990. Les six gaz énoncés dans le traité sont les sui-

vants : dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4), protoxyde d'azote (N_2O), les HFC, les PFC et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Une seconde période d'engagement a été fixée lors du sommet de Doha en 2012. Elle s'étend de 2013 à 2020.[11]

En 2015, lors de la vingt-et-unième conférence des Parties (COP21) ayant eu lieu à Paris, les Parties à la CCNUCC sont parvenues à un accord historique pour lutter contre le changement climatique. L'Accord de Paris a pour objectif central de renforcer la réponse mondiale à la menace du changement climatique en maintenant l'augmentation de la température mondiale à un niveau bien inférieur à 2°C par rapport aux niveaux pré-industriels et de poursuivre les efforts pour limiter encore davantage l'augmentation de la température à $1,5^\circ\text{C}$.[12]

1.4 Réseaux de mesures et tendances

Après leur découverte dans les années 30, les CFC répondaient si bien aux critères de l'industrie qu'ils ont connu une hausse constante de leur production. Mais la mise en œuvre du Protocole de Montréal a entraîné une réduction de leur fabrication jusqu'à l'arrêt total de leur utilisation en 2010. Quant aux HCFC, la cessation de leur exploitation est en cours après un pic de production qui a suivi l'interdiction des CFC. Le bannissement des HCFC a eu pour conséquence une augmentation considérable de l'utilisation des HFC. Avec l'Amendement de Kigali, la production et la consommation des HFC devraient à leur tour diminuer dans les décennies à venir.[13][14]

L'efficacité du Protocole de Montréal a été mise en évidence au travers de nombreuses études, portant sur l'observation des SAO sur plusieurs décennies.[1] Ces études ont été réalisées par différents groupes de recherche ayant des stratégies de mesure différentes. On retrouve deux grandes catégories de mesures : les mesures *in situ* et les mesures de télédétection. Les mesures *in situ* consistent en la récolte d'un échantillon d'air qui est analysé selon diverses méthodes (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, ...). Tandis que les mesures de télédétection regroupent diverses techniques permettant de détecter les propriétés de l'atmosphère en un point éloigné de l'instrument de mesure; ce sont ces dernières qui sont exploitées dans le cadre de ce travail avec l'instrument IASI (voir section 2.2).

Pour les CFC et leurs substituts, les mesures *in situ* sont réalisées de manière continue via des réseaux de mesures répartis dans le monde entier. Ces mesures permettent de calculer les fractions molaires¹ moyennes globales et hémisphériques de plusieurs SAO. Parmi les réseaux de mesures, on retrouve le réseau AGAGE (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) qui sera discuté à la section 1.4, ainsi que le réseau NOAA

1. La fraction molaire d'un gaz atmosphérique est définie comme le nombre de moles de ce gaz rapporté au nombre de moles d'air sec. Nous utiliserons ce terme également comme étant une concentration atmosphérique.

(*National Oceanic and Atmospheric Experiment*) et le réseau Irvine (UCI) de l'Université de Californie. Dans certaines circonstances, des échantillons d'air ayant été stockés dans des archives sont disponibles et permettent d'étendre les données de fraction molaire à des périodes antérieures à la création des stations d'échantillonnage.[15][16]

La mesure des composés halogénés par télédétection est plus rare et peut utiliser des instruments soit basés au sol (par exemple des spectromètres à transformée de Fourier [17]) soit embarqués dans des ballons (par exemple, MkIV)[18][19] ou sur des satellites. Parmi les instruments satellitaires, à part IASI qui est utilisé dans ce travail et pour lequel nous réservons la section 2.2, l'instrument ACE-FTS [19] fournit des données utiles depuis plus de 15 ans ; nous le détaillons à la section 1.4.

Grâce au Protocole de Montréal et à ses amendements ultérieurs, de nombreux pays ont adopté des politiques visant à réduire puis à éliminer progressivement l'utilisation de produits chimiques qui dégradent la couche d'ozone. Le Protocole de Montréal a également appelé la communauté scientifique internationale à informer périodiquement les gouvernements des dernières découvertes scientifiques relatives à la couche d'ozone. Ces évaluations périodiques, traduites par dix rapports depuis 1985, sont réalisées par l'Organisation météorologique mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et sont coparrainées par la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), la NOAA et la Commission européenne.

Ces évaluations, qui reposent en grande partie sur les données explicitées ci-dessus, ont mis en évidence que les mesures prises en vertu du Protocole de Montréal ont effectivement entraîné une diminution de l'abondance atmosphérique de SAO et permettent le début du rétablissement de l'ozone stratosphérique. Les points clés de la dernière évaluation de 2018 [1] sont les suivants.

- L'abondance de la majorité des SAO initialement contrôlées par le Protocole de Montréal est en train de décliner. En revanche, l'abondance de la plupart des composés de remplacement, HCFC et HFC, est en augmentation.
- Les fractions molaires des trois CFC les plus abondants (CFC-12, CFC-11 et CFC-113) continuent de diminuer depuis 2012, atteignant 514 ppt², 230 ppt et 71 ppt respectivement en 2016. Pour CFC-12 et CFC-113, ces valeurs correspondent à ce qui était attendu mais pour CFC-11 la concentration ne suit pas la vitesse de décroissance attendue. En effet, le taux de déclin des concentrations atmosphériques de CFC-11 était constant de 2002 à 2012, puis a ralenti d'environ 50% après 2012. L'Asie orientale est soupçonnée d'être responsable d'une production non déclarée de CFC-11 alors qu'il est interdit depuis 2010 dans tous les pays en développement.[20]
- La vitesse à laquelle le tétrachlorure de carbone (CCl₄) a diminué dans l'atmosphère est également plus lente que prévu. Depuis 2014, sa durée de vie a été revue à la hausse suite à une réévaluation de ces pertes dans les océans et les sols. De nouvelles

2. La partie par billion, ppt (*part per trillion*), est la fraction valant 10^{-12} , c'est-à-dire un billionième.

sources ont également été proposées, notamment d'importantes émissions de sous-produits. Le CCl_4 avait une abondance de 79,9 ppt en 2016.

- Les fractions molaires des HCFC ont augmenté très rapidement dans l'atmosphère jusqu'au début des années 2000, mais n'augmentent maintenant que relativement lentement. Le HCFC-22, qui est utilisé depuis aussi longtemps que les CFC, constitue une exception. Il continue d'augmenter rapidement dans l'atmosphère et avait une fraction molaire d'environ 237 ppt en 2016. Toutefois, son taux de croissance a diminué par rapport aux années précédentes et est maintenant comparable au taux de croissance observé au début des années 2000. Le taux de croissance des HCFC moins abondants, HCFC-141b et HCFC-142b, ont considérablement diminué depuis 2012. Les fractions molaires moyennes globales de ces deux gaz étaient d'environ 24,5 ppt et 22 ppt en 2016. Globalement, les émissions combinées des HCFC majeurs ont diminué depuis 2014.[21]
- Les fractions molaires de la plupart des HFC augmentent dans l'atmosphère à des vitesses croissantes, ce qui est conforme aux attentes fondées sur la transition en cours qui consiste à abandonner l'utilisation de substances qui dégradent la couche d'ozone.[21] HFC-134a reste le HFC le plus abondant dans l'atmosphère en raison de l'augmentation des émissions résultant de son rôle de principal remplaçant du CFC-12; sa fraction molaire globale de surface était d'environ 90 ppt en 2016. En 2016, les quatre HFC suivants par ordre d'abondance décroissante étaient HFC-23, HFC-125, HFC-143a et HFC-32 avec des fractions molaires globales de respectivement 28,9 ppt, 20,4 ppt, 19,2 ppt et 11,9 ppt.
- Les fractions molaires de nombreux autres gaz affectant à la fois l'ozone et le climat ont changé depuis 2014. La fraction molaire moyenne globale de surface de SF_6 a augmenté de 7,6 à 8,9 ppt entre 2012 et 2016. Depuis la dernière évaluation en 2014, l'abondance atmosphérique de la plupart des PFC a continué d'augmenter : CF_4 a atteint 82,7 ppt en 2016 et C_2F_6 4,6 ppt.[22]
- Le dichlorométhane (qui n'est pas réglementé par le Protocole de Montréal) a été à l'origine de la majeure partie de la variation du chlore (total) provenant des substances halogénées à très courte durée de vie entre 2012 et 2016. Sa fraction molaire a atteint environ 35 à 40 ppt en 2016 en moyenne globale, ce qui correspond à un doublement par rapport au début du siècle. L'augmentation a considérablement ralenti entre 2014 et 2016. Des émissions de CH_2Cl_2 ont été détectées en Asie du Sud et de l'Est.[7]

Le réseau AGAGE

Le réseau AGAGE et ses prédécesseurs ALE (*Atmospheric Life Experiment*) et GAGE (*Global Atmospheric Gases Experiment*) englobent des stations qui mesurent la composition de l'atmosphère de manière continue depuis 1978. Ce réseau de mesures *in situ* à haute fréquence permet donc de déterminer les tendances de toutes les espèces importantes

du Protocole de Montréal et la quasi-totalité des gaz (différents du CO₂) significatifs du Protocole de Kyoto.

Les stations AGAGE sont situées à différents endroits autour du globe loin des sources, sur des côtes ou sur des montagnes (voir figure 1.3). Le choix de sites dans des régions "reculées" des zones urbaines ou industrielles permet d'avoir des concentrations de fond dans des conditions non polluées. Plus spécifiquement, le réseau AGAGE comprend dix stations "primaires" (représentées en rouge à la figure 1.3) qui partagent toutes des calibrations communes et une instrumentation de type chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Il inclut aussi trois stations "affiliées" ayant une instrumentation compatible (mais pas identique) avec les stations primaires (en vert sur la figure 1.3). Il existe également des stations "secondaires", généralement continentales et certaines urbaines, qui sont liées et qui complètent les stations primaires et affiliées.

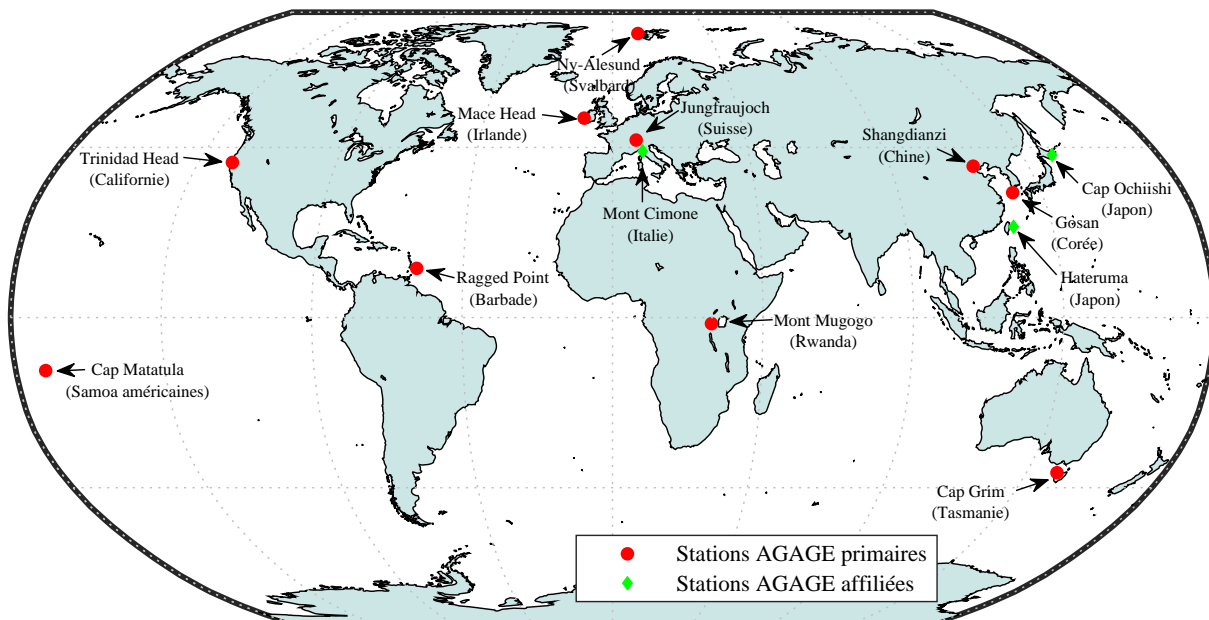


Figure 1.3 – Localisation des 10 stations primaires d'AGAGE (en rouge) et des 3 stations affiliées (en vert).[23]

Pour les stations primaires, les mesures sont réalisées avec un système "Medusa" de chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Plus de cinquante gaz essentiellement synthétiques sont mesurés dont les HCFC, les HFC et les PFC. Dans cinq de ces stations, des systèmes de chromatographie multidétecteurs (GC-MD) sont également utilisés pour mesurer les CFC principaux ainsi que des gaz à effet de serre autres que CO₂.

Les mesures provenant du réseau AGAGE permettent de réaliser des courbes de tendances comme à la figure 1.4. Comme nous l'avons expliqué, pour certains gaz, des données provenant d'archives d'échantillons sont disponibles, permettant d'allonger le graphique de tendance sur quelques années supplémentaires.

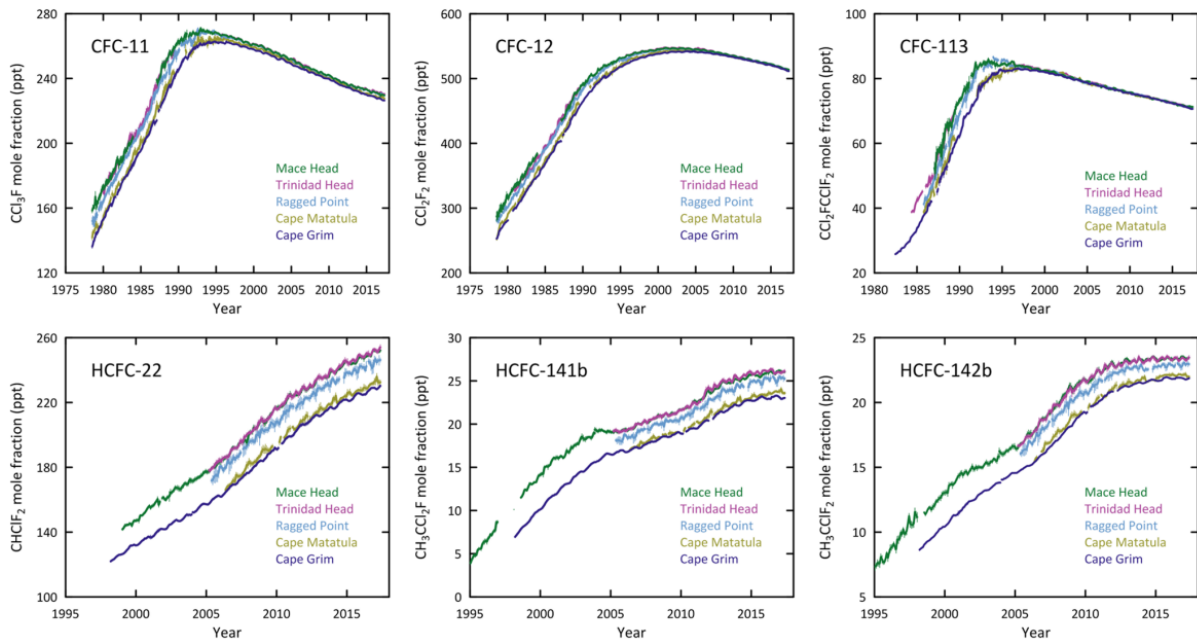


Figure 1.4 – Fractions molaires moyennes mensuelles (ppt), déterminées par le réseau AGAGE, pour une sélection de gaz contrôlés par le Protocole de Montréal : CFC-11, CFC-12, CFC-113, HCFC-22, HCFC-141b et HCFC-142b.[23]

D'après les mesures AGAGE (figure 1.4), CFC-11 et CFC-113 ont tous les deux diminué dans l'atmosphère depuis le milieu des années 1990. CFC-12, quant à lui, a une réduction de ses émissions plus lente. Par conséquent, sa concentration a atteint un plateau un peu plus tard que les deux autres (vers 2000) et est en train de diminuer lentement depuis.

Concernant, les trois principaux HCFC (HCFC-22, HCFC-141b et HCFC-142b), ils augmentent sans discontinuité depuis les premières mesures. Les taux d'augmentation ont cependant quelque peu diminué à la fin des années 90 pour le HCFC-141b et le HCFC-142b, ce qui est cohérent avec les réductions de leurs émissions en provenance des pays développés. Ils ont ensuite augmenté à nouveau, ce qui s'explique par l'augmentation des émissions des pays en développement. Pour le HCFC-22, son taux de croissance a très faiblement diminué après 2008.[23]

ACE-FTS

ACE-FTS (*Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer*) est l'instrument principal à bord du satellite canadien SCISAT lancé en 2003. Ce satellite est placé sur une orbite passant par les pôles à 650 km d'altitude et effectue le tour de la Terre 15 fois par jour.

L'instrument ACE est un spectromètre à transformée de Fourier infrarouge à haute résolution spectrale ($0,02 \text{ cm}^{-1}$) qui couvre la région spectrale de 750 à $4\,400 \text{ cm}^{-1}$. [24][25] Il mesure la distribution verticale des gaz en traces et de la température en utilisant l'occultation solaire comme illustré à la figure 1.5. Cette géométrie d'observation, qui est

détaillée à la section 2.1, est telle qu'elle ne permet que 30 mesures par jour, aux levers et couchers du soleil. Un des inconvénients du satellite SCISAT est donc qu'il ne permet pas d'échantillonner la globalité de la Terre.

L'objectif principal de la mission ACE-FTS est d'étudier les processus chimiques et dynamiques qui contrôlent la distribution de l'ozone dans la stratosphère et la haute troposphère (gamme d'altitude de 10 à 50 km), avec une attention particulière pour la stratosphère arctique en hiver. Cet instrument a permis de mesurer un grand nombre d'espèces qui ont une incidence sur la distribution de l'ozone stratosphérique, parmi lesquels : CFC-11, CFC-12, CFC-113, HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-134a, HFC-23, CCl₄, CF₄ et SF₆. [26][19][27] Sa configuration d'observation permet de déterminer le profil atmosphérique de ces espèces au-dessus de ~10 km. Un exemple de profil atmosphérique obtenu pour HCFC-142b est illustré à la figure 1.6.

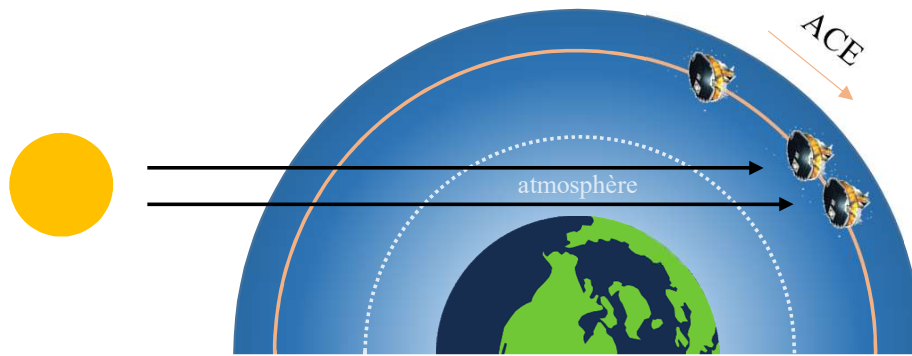


Figure 1.5 – Géométrie d'observation en occultation solaire de l'instrument ACE à bord du satellite SCISAT.

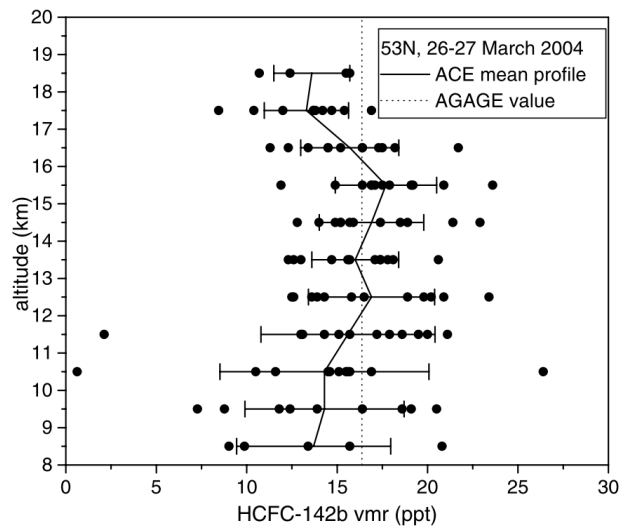


Figure 1.6 – Exemple de profil atmosphérique de HCFC-142b obtenu à partir des mesures ACE enregistrées les 26 et 27 mars 2004 à une latitude de 53°.

2 Sondage atmosphérique par satellite

2.1 Principe de télédétection spatiale

La télédétection est une technique qui permet d'obtenir des informations sur un objet en recueillant et en analysant des données sans contact direct entre l'instrument utilisé et l'objet analysé. Les appareils de télédétection qui nous occupent (souvent appelés sondeurs) mesurent l'interaction radiative entre une source et un objet. Ils sont situés au sol ou embarqués à bord de plateformes telles que des ballons, des avions, des bateaux et des satellites. Ce mémoire porte sur la télédétection spatiale, qui reprend l'ensemble des techniques utilisées pour observer la Terre depuis l'espace.¹ Son but est de caractériser la surface terrestre, les océans et l'atmosphère et de suivre leurs changements.[25]

La télédétection spatiale présente l'atout majeur d'être la seule source d'observation qui permet de couvrir l'entièreté du globe. Il existe différents types de sondeurs, présentant chacun des caractéristiques propres telles que leurs échantillonnages spatial et temporel ainsi que leur sensibilité au rayonnement dans les différentes longueurs d'onde du spectre électromagnétique. Les principales caractéristiques sont données ci-dessous.

Source de rayonnement

D'une manière générale, les sondeurs satellitaires reçoivent un rayonnement émis ou réémis par la Terre et l'atmosphère. En télédétection passive, le sondeur utilise des sources naturelles de rayonnement (dites passives) provenant par exemple du soleil ou de la Terre. Les mesures de l'instrument IASI appartiennent à cette classe. En télédétection active, par contre, une source artificielle de rayonnement (dite active) est embarquée à bord du satellite. Son émission s'effectue en direction de l'objet observé qui renvoie un signal que détecte le sondeur du satellite. Le sondeur actif le plus couramment employé en télédétection est le radar.[25]

1. La télédétection spatiale permet aussi d'observer d'autres planètes que la Terre mais ce sujet ne sera pas abordé.

Une description schématique des sondages actif et passif est illustrée à la figure 2.1.

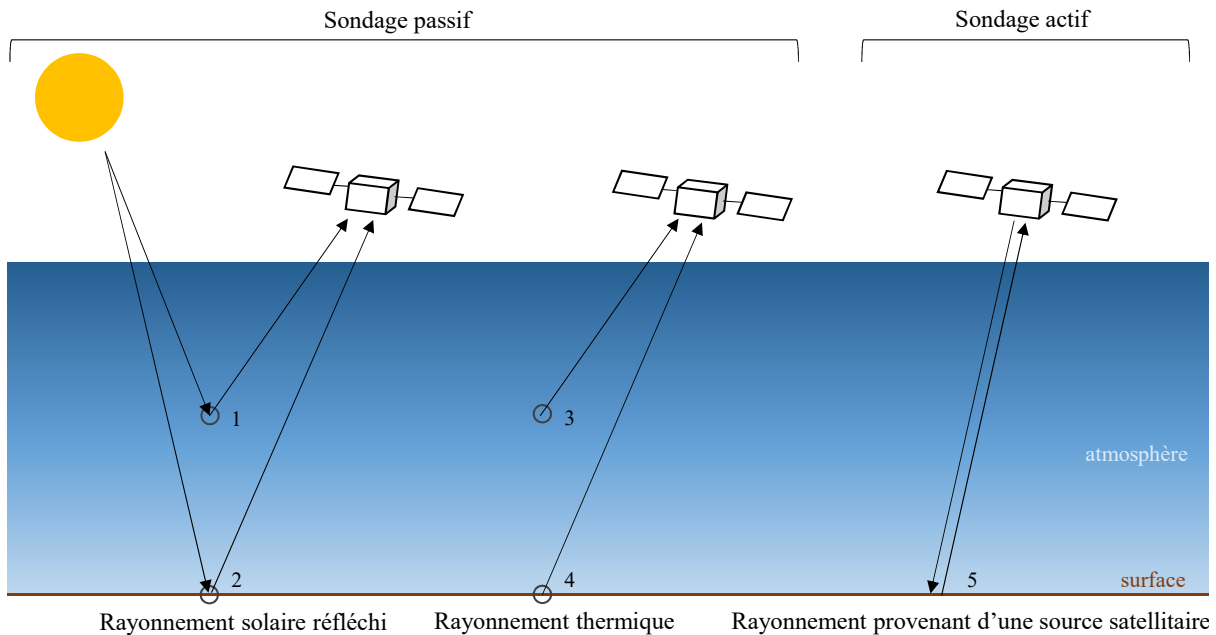


Figure 2.1 – *Systèmes de sondage actif (droite) et passif (gauche et centre). Le rayonnement solaire peut être rétro-diffusé dans l’atmosphère (1) ou réfléchi par la surface de la Terre (2). Les rayonnements thermiques sont émis par la surface de la Terre (4) ou par les gaz atmosphériques (3). Le rayonnement émis par le satellite est réémis par la surface terrestre ou par l’atmosphère (5).*

Géométrie d’observation

Pour la télédétection passive, la géométrie d’observation est un paramètre déterminant. Il existe essentiellement trois géométries d’observation qui sont utilisées en fonction de la variable ou des processus ciblés : au nadir, au limbe et en occultation solaire. Ces géométries sont schématisées à la figure 2.2.

- La géométrie au nadir consiste à observer la Terre en pointant l’instrument vers le bas. Selon cette géométrie, le rayonnement atmosphérique observé provient soit du soleil, rétrodiffusé par la surface terrestre et l’atmosphère, soit de l’émission thermique à la surface de la Terre et de l’atmosphère, soit d’émissions dans l’atmosphère. Cette géométrie d’observation fournit un bon échantillonnage horizontal mais limite le plus souvent l’information pour les gaz en traces à des colonnes intégrées. L’instrument IASI est un sondeur spatial opérant selon une visée au nadir, dans l’infrarouge thermique.
- Pour les observations au limbe, la Terre est observée selon une incidence tangentielle. Autrement dit, le rayonnement diffusé ou émis par l’atmosphère terrestre est mesuré en observant le limbe à différentes altitudes tangentes, ce qui permet une bonne résolution verticale mais avec une résolution horizontale plus faible que

pour une visée au nadir. Les instruments opérant au limbe permettent de déduire des profils verticaux de concentration de gaz en traces.

- Les appareils satellitaires travaillant en occultation solaire ont leur détecteur pointé vers le limbe terrestre mais observent le coucher et lever du soleil à différentes altitudes tangentes. À nouveau, la résolution verticale est élevée mais la résolution horizontale est faible et l'échantillonnage limité par le nombre de levers/couchers de soleil. Cette technique permet de déterminer des profils de température ou de concentration. Un exemple d'appareil sondant l'atmosphère sous cette géométrie est l'instrument ACE, que nous avons brièvement introduit à la section 1.4.

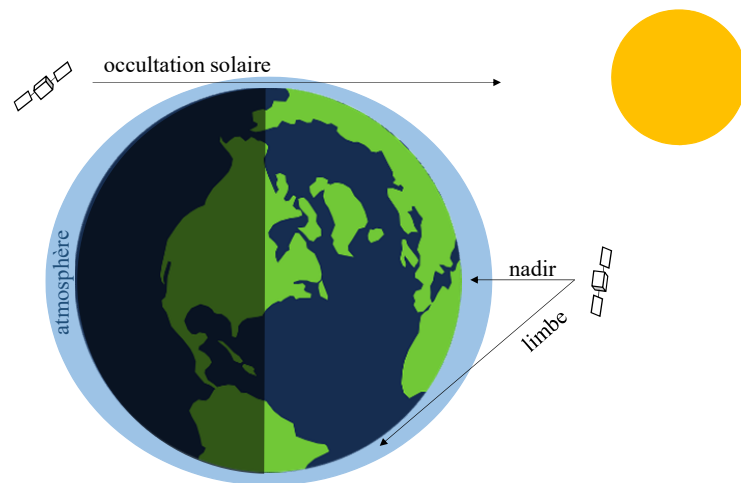


Figure 2.2 – Représentation schématique des géométries d'observation au nadir, au limbe et en occultation solaire.[25]

Orbites des satellites

La trajectoire effectuée par un satellite autour de la Terre est appelée orbite. Le choix de l'orbite utilisée par un satellite dépend de l'échelle à laquelle on veut observer la Terre. On distingue deux principales catégories d'orbites, illustrées à la figure 2.3 : géostationnaire (en rouge) et basse (en bleu).[25]

- Les satellites géostationnaires sont à une altitude d'environ 36 000 km et se déplacent à la même vitesse que la Terre. Ils conservent donc la même position par rapport à la surface de la Terre et présentent l'avantage de toujours visualiser la Terre sous le même angle. Autrement dit, cette configuration orbitale permet au satellite d'observer et d'amasser quasi-continuellement de l'information sur une région spécifique. Cette propriété est particulièrement utile pour le suivi des phénomènes météorologiques.
- En orbite basse, le satellite tourne autour de la Terre à une altitude d'environ 600 – 800 km. Cette configuration, combinée à la rotation de la Terre, fait qu'au cours d'une certaine période, le satellite a observé la presque totalité de la surface

terrestre. L'orbite basse la plus fréquemment utilisée est l'orbite polaire héliosynchrone, qui est telle que le satellite passe par les deux pôles à chaque orbite et qu'il observe toujours chaque région du globe à la même heure locale solaire. Cette caractéristique orbitale assure des conditions d'illumination solaire similaires, lorsqu'on recueille des données pour une saison particulière sur plusieurs années ou pour une région particulière sur plusieurs jours.

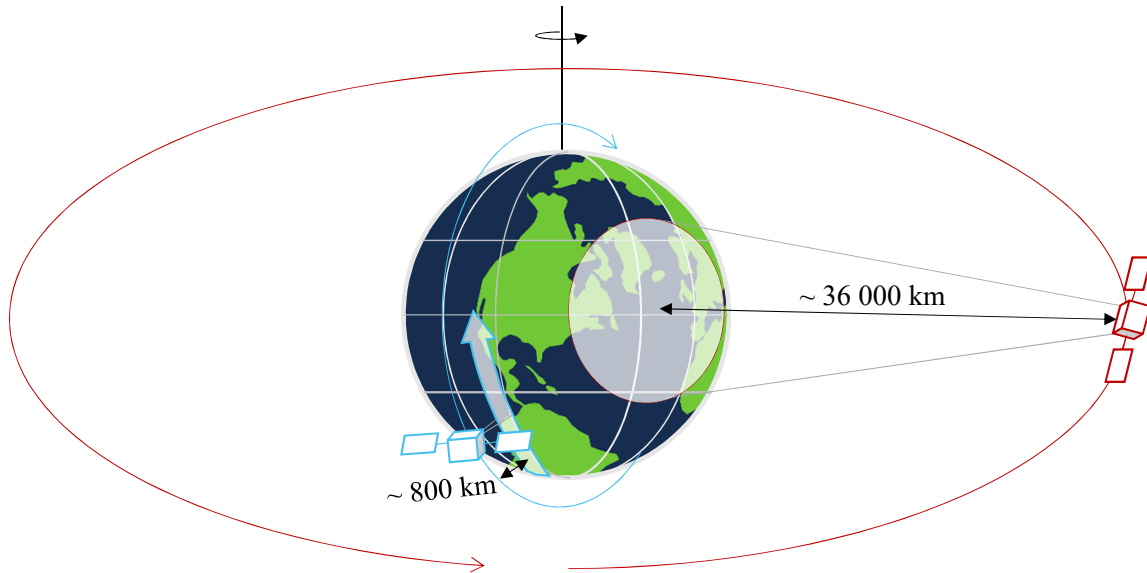


Figure 2.3 – Représentation schématique d'une orbite géostationnaire (rouge) et d'une orbite basse de type polaire héliosynchrone (bleu).

2.2 Instrument spatial IASI

Développé en France par le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) en coopération avec EUMETSAT (Organisation européenne pour l'exploitation des satellites météorologiques), l'instrument IASI (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge) est embarqué à bord des satellites météorologiques européens Metop. L'interféromètre IASI équipe actuellement Metop-A, Metop-B et Metop-C respectivement lancés en 2006, 2012 et 2018 par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) et EUMETSAT. Ces trois satellites fourniront plus de 15 ans de données continues.[28]

IASI se compose de deux principaux éléments : un spectromètre à transformée de Fourier de type Michelson et un imageur. Le spectromètre a été conçu pour mesurer le spectre émis par le système Terre-atmosphère dans la gamme spectrale de l'infrarouge thermique (appelée TIR pour *Thermal InfraRed*) en utilisant une géométrie au nadir. L'imageur permet de localiser les points de l'atmosphère destinés à être analysés. Les mesures sont effectuées à partir de l'orbite polaire de Metop, à une altitude d'environ

817 km. Le satellite est synchronisé avec le soleil, avec une inclinaison de $98,7^\circ$ par rapport à l'équateur, et il passe au-dessus de l'équateur à environ 09h30 et 21h30 heures locales. Le temps nécessaire pour achever une orbite est d'environ 101 minutes, ce qui implique que Metop effectue un peu plus de 14 orbites par jour.[29][30]

Pour atteindre une couverture globale quotidienne, l'instrument IASI observe la Terre avec un angle de $48,3^\circ$ des deux côtés du nadir. Cela correspond à 2×15 champs de vision et à une largeur d'environ $2 \times 1\ 100$ km. Chaque champ de vision instantané ($50\text{ km} \times 50\text{ km}$ au nadir) est composé de 2×2 pixels circulaires, chacun correspondant à une empreinte au sol de 12 km de diamètre au nadir (augmentant aux angles de vision les plus grands) ; il est illustré à la figure 2.4.[31]

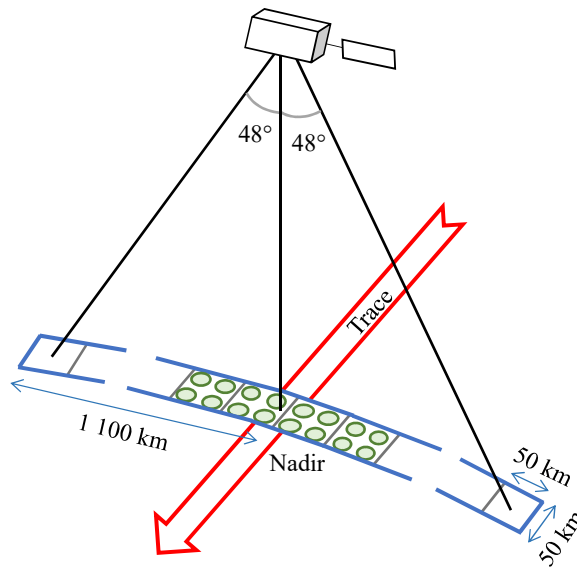


Figure 2.4 – Mode d'observation et échantillonnage spatial de IASI : l'instrument mesure le spectre du rayonnement infrarouge émis par la Terre et l'atmosphère, à partir d'une orbite héliosynchrone à basse altitude, sur une largeur de bande d'environ 2 200 km, tous les 50 km au nadir (avec quatre empreintes au sol de 12 km de diamètre au nadir).

L'instrument IASI utilise plusieurs détecteurs pour couvrir entièrement la gamme spectrale qui s'étend de 645 à $2\ 760\text{ cm}^{-1}$ ($15,5$ à $3,62\ \mu\text{m}$). Il fournit des spectres de haute qualité radiométrique avec une résolution spectrale (apodisée) de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Chaque spectre est échantillonné tous les $0,25\text{ cm}^{-1}$, ce qui donne un total de 8 461 échantillons spectraux qu'on appelle "canaux". Le bruit de mesure, σ_η , pour chaque canal est représenté à la figure 2.5. Sa valeur maximale est de l'ordre de $2 \times 10^{-6}\text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{(m}^{-1}\text{)}^{-1}$. [31] Dans ce travail, nous aurons recours à une matrice du bruit, S_η , qui correspond à la matrice diagonale ayant pour diagonale le carré du vecteur bruit σ_η^2 .

L'objectif principal de la mission IASI est de fournir des spectres d'émission/absorption atmosphériques pour restituer les profils de température et d'humidité avec une résolution et une précision élevées pour la prévision météorologique. Son deuxième objectif est de fournir des données pour la surveillance de la composition de l'atmosphère. IASI a déjà

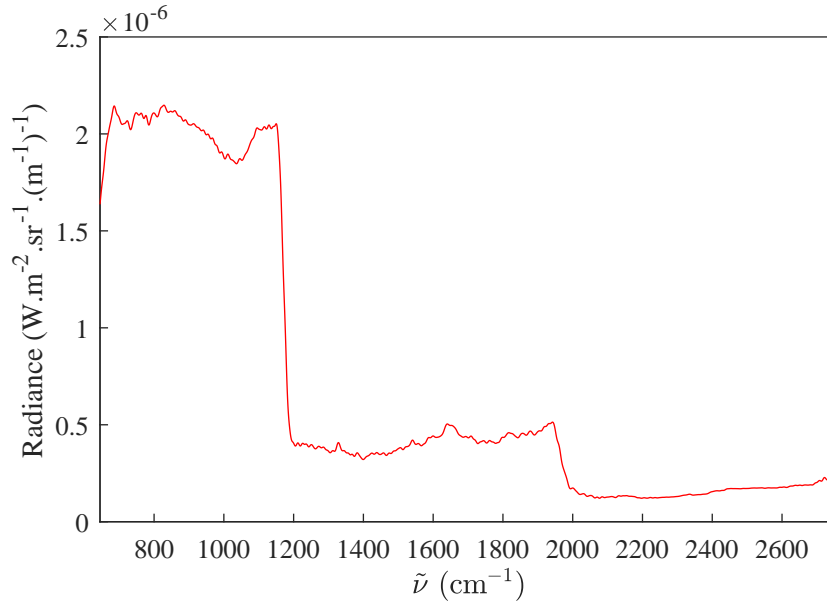


Figure 2.5 – Bruit radiométrique de l'instrument spatial IASI, exprimé en radiance ($W.m^{-2}.sr^{-1}.(m^{-1})^{-1}$).[31]

permis de réaliser des avancées majeures dans la mesure des gaz à l'état de traces et des aérosols qui sont essentielles pour lutter contre les problèmes environnementaux.[32]

Parmi les composants atmosphériques pouvant être dérivés du spectre IASI, on en distingue quatre classes :[31]

- les espèces à longue durée de vie (> 50 ans) et avec des concentrations atmosphériques stables. Leurs observations fournissent des informations utiles sur les variabilités globales ou les tendances à moyen terme de leurs concentrations. Ce sont des gaz qui contribuent de façon prédominante à l'absorption de la radiation infrarouge, comme le CO_2 , le CH_4 et le N_2O . En outre, le CFC-11 et le CFC-12, bien que contribuant plus faiblement aux spectres, sont également observés.
- les composés qui absorbent fortement à moyennement, qui présentent une variabilité atmosphérique significative en raison de leur réactivité (durée de vie de quelques semaines à quelques mois) mais qui sont observables dans chaque spectre IASI. Ces espèces, qui contribuent à la chimie troposphérique et/ou stratosphérique, sont la vapeur d'eau, O_3 , CO et HNO_3 .
- les composés qui absorbent généralement faiblement en raison de concentrations faibles, mais qui peuvent être détectés au-dessus des sources d'émission ou dans des panaches concentrés. Ceux-ci incluent le SO_2 émis par les volcans, le NH_3 provenant de la combustion de la biomasse et de son utilisation intensive dans l'agriculture, et les composés organiques volatils tels que $HCOOH$, CH_3OH , C_2H_4 et PAN (nitrate de peroxydeacétyle) émis par la végétation ou la combustion de la biomasse.
- les aérosols principalement en haute altitude, tels que ceux résultant de tempêtes de sable, d'éruptions volcaniques ou de formations de cirrus.

Chaque instrument, à bord des trois satellites Metop, recueille plus de 1,2 millions de spectres par jour. Les mesures IASI sont traitées sur différents niveaux. Les mesures brutes sont des interférogrammes, appelés données de niveau 0. Ceux-ci sont d'abord convertis en spectres par application d'une transformée de Fourier inverse. Ils subissent ensuite plusieurs traitements, en vol à bord de Metop puis dans les stations de récupération au sol (calibrations spectrales et radiométriques, géolocalisation des mesures, apodisation, etc.), pour aboutir à des spectres traités et calibrés appelés données de niveau 1C. Celles-ci sont mises à disposition des utilisateurs par le système de distribution d'EUMETSAT, de sorte qu'un traitement des données en temps quasi réel est possible. Ce sont ces données de niveau 1C qui sont utilisées dans le cadre de ce travail.

2.3 Transfert radiatif

Le sondage atmosphérique utilisant la gamme spectrale de l'instrument IASI repose sur l'analyse des spectres de radiance atmosphérique (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot(\text{m}^{-1})^{-1}$). Le signal de radiance enregistré par l'instrument spatial traduit la transmission du rayonnement TIR émis par la Terre suite à son passage dans l'atmosphère. Au cours de sa traversée atmosphérique, ce rayonnement est effectivement altéré par les processus d'absorption, d'émission et de diffusion, ce qui se décrit par le transfert radiatif.[32]

L'équation générale du transfert radiatif atmosphérique, décrivant les interactions d'un rayonnement se propageant dans la dimension verticale avec l'atmosphère, peut s'écrire de la façon suivante[33] :

$$L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, z) = L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, 0)\tau(\tilde{\nu}; \theta, 0, z) + \int_0^z J(\tilde{\nu}, \Omega, z') \frac{\partial}{\partial z'} \tau(\tilde{\nu}; \theta, z', z) dz' \quad (2.1)$$

où $L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, z)$ est la radiance monochromatique au sommet de l'atmosphère (mesurée par IASI) au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ et $L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, 0)$ la radiance monochromatique au départ du trajet de la radiation (c'est-à-dire celle de la surface émettrice que nous appellerons par la suite radiance source); $\tau(\tilde{\nu}; \theta, 0, z)$ est la transmittance du sol à l'altitude z , $\tau(\tilde{\nu}; \theta, z', z)$ la transmittance du milieu de l'altitude z' à l'altitude z et $J(\tilde{\nu}, \Omega, z')$ le terme de source atmosphérique qui dépend à la fois de l'émission thermique et de la diffusion. Les termes de radiance et de transmittance dépendent de l'angle zénithal au sol θ qui est défini comme l'angle entre la verticale et le chemin optique du sol au satellite. Quant au terme J , il dépend également de l'angle zénithal au sol Θ mais aussi de l'angle azimuthal ϕ , cette dépendance est représentée par Ω .

La radiance $L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, z)$ arrivant au satellite est donc la somme de deux contributions : l'atténuation par l'atmosphère du rayonnement émis par la surface de la Terre (premier terme du membre de droite de l'équation 2.1) et l'atténuation de l'apport radiatif de l'atmosphère (par l'émission thermique et la diffusion) au rayonnement initial par les couches atmosphériques supérieures à celle à laquelle l'apport se produit (second terme).

Un spectre mesuré par l'instrument IASI représente la radiance $L^\uparrow(\tilde{\nu}; TOA)$ au sommet de l'atmosphère (TOA, *Top of Atmosphere*). Si on connaît l'état de l'atmosphère (en terme de pression, de température et de concentrations des espèces la constituant), on peut calculer un spectre atmosphérique "théorique" en résolvant l'équation 2.1 ; on appelle ce processus la modélisation directe. Ceci nécessite de déterminer les contributions des différents termes de cette équation.

- **Ray tracing**

Le *Ray tracing* définit le chemin parcouru par le rayonnement dans l'atmosphère. Il est fonction de l'altitude, de l'angle zénithal θ et tient compte de la courbure de la Terre.

- **Radiance source** $L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, 0)$

Ce terme est essentiellement régi par l'émission de corps noir de la surface du sol, modifiée toutefois par l'émissivité et la réflectivité de cette surface. En considérant une surface avec une émissivité $\epsilon(\tilde{\nu})$ pour le nombre d'onde $\tilde{\nu}$

$$L^\uparrow(\tilde{\nu}; \theta, 0) = \epsilon(\tilde{\nu})B(\tilde{\nu}, T_S) + (1 - \epsilon(\tilde{\nu})) L_0^{\downarrow\uparrow}(\tilde{\nu}) + \alpha(\tilde{\nu})L_0^{\downarrow*}(\tilde{\nu}) \quad (2.2)$$

où $B(\tilde{\nu}, T_S)$ est la fonction de Planck définissant l'émission de la surface terrestre comme un corps noir à une température T_S pour le nombre d'onde $\tilde{\nu}$; $L_0^{\downarrow\uparrow}(\tilde{\nu})$ est la radiance moyenne émise par l'atmosphère vers le bas atteignant la surface terrestre ; $\alpha(\tilde{\nu})$ est la réflectivité effective de la surface terrestre ; et $L_0^{\downarrow*}(\tilde{\nu})$ est le rayonnement solaire atteignant la surface terrestre.

L'équation 2.2 peut être comprise comme la somme de trois contributions : l'émission de la surface terrestre en tant que corps gris (la surface terrestre n'étant pas un corps noir parfait, la fonction de Planck est corrigée par l'émissivité de la surface) ; la fraction du rayonnement émis par l'atmosphère en direction du sol et réfléchi par la surface ; et la fraction du rayonnement solaire réfléchi par la surface terrestre en direction du satellite.

- **Terme atmosphérique** $J(\tilde{\nu}, \Omega, z')$

Dans le cadre de ce travail, seules les scènes entièrement dépourvues de nuages ont été analysées. L'atmosphère peut donc être considérée comme un milieu non-diffusif. Dans ce cas, J peut être simplifié par la fonction d'émission d'un corps noir à une température atmosphérique T et à un nombre d'onde $\tilde{\nu}$, $B(\tilde{\nu}, T)$.

- **Transmittance** $\tau(\tilde{\nu}; \theta, z', z)$

La transmittance du milieu entre les altitudes z' et z tient compte de la contribution de l'ensemble des espèces atténuant le rayonnement au nombre d'onde $\tilde{\nu}$. Elle se relie par conséquent aux coefficients d'absorption κ de ces espèces par la relation

suivante :

$$\tau(\tilde{\nu}; \theta, z', z) = \exp \left[- \int_{z'}^z \sum_j \kappa_j(\tilde{\nu}; z'') \rho_j(z'') \frac{\partial s(\theta, z'')}{\partial z'} dz'' \right] \quad (2.3)$$

où $\rho_j(z'')$ est la densité moléculaire de l'espèce j à l'altitude z'' (molécules/cm³), $s(\theta, z'')$ est le chemin parcouru par le rayonnement déterminé par le *ray tracing* et κ contient les caractéristiques d'absorption suivantes :

- les raies spectrales individuelles qui sont déterminées pour chaque nombre d'ondes ;
- les sections efficaces d'absorption. Pour les molécules lourdes, des mesures en laboratoire fournissent des sections d'absorption plutôt que des paramètres de raies. Ces sections efficaces sont mesurées à différentes gammes de température et de pression. C'est le cas des espèces étudiées dans ce travail.

Ces données spectroscopiques sont compilées dans des bases de données. Celle utilisée dans ce mémoire est HITRAN2012.[34]

En pratique, si on veut résoudre l'équation du transfert radiatif, il faut discrétiser l'atmosphère en plusieurs couches. La convention utilisée consiste à étiqueter les niveaux de 0 à N pour les altitudes allant du sol au sommet de l'atmosphère, avec une couche atmosphérique limitée par deux niveaux. L'indice d'une couche est alors compris entre 1 et N. Pour chaque couche i , une moyenne est calculée pour les paramètres atmosphériques (\bar{T}_i, \bar{P}_i) ainsi qu'une colonne partielle $PC_{i,j}$ pour chaque molécule j .

$$PC_{i,j} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} \rho_j(z) \frac{\partial s(\theta, z)}{\partial z} dz \quad (2.4)$$

Cette colonne partielle s'étend de l'altitude z_i à z_{i+1} et représente une concentration intégrée verticalement sur la hauteur de la couche (exprimée en molécules/cm²).

L'équation 2.1 est alors calculée successivement pour chaque couche $i = 1 \dots N$. Autrement dit, on calcule la radiance à la sortie de chaque couche L_i^\uparrow :

$$L_i^\uparrow = \bar{B}_i + (L_{i-1}^\uparrow - \bar{B}_i) \tilde{\tau}_i \quad (2.5)$$

où \bar{B}_i est la fonction de Planck décrivant l'émission de la couche i calculée à la température moyenne \bar{T}_i de cette couche, L_{i-1}^\uparrow correspond à la radiance sortant de la couche $i - 1$ et donc entrant dans la couche i , et $\tilde{\tau}_i = \tau(\tilde{\nu}; z_i, z_{i-1})$ est la transmittance effective de cette couche i .

L'émission à la surface terrestre L_0^\uparrow est calculée en utilisant l'équation 2.2 tandis que la transmittance effective $\tilde{\tau}_i$ est calculée en utilisant une équation semblable à l'équation 2.3 :

$$\tilde{\tau}_i = \exp \left[- \sum_j PC_{i,j} \sum_l \kappa_{j,l}(\tilde{\nu}; \bar{T}_i, \bar{P}_i) \right] \quad (2.6)$$

où i est à nouveau utilisé pour faire référence à la couche considérée, $\kappa_{j,l}(\tilde{\nu}; \bar{T}_i, \bar{P}_i)$ est le coefficient d'absorption de l'espèce j et pour la raie spectrale l quand c'est pertinent, c'est-à-dire quand les molécules ne sont pas décrites par des sections efficaces.

2.3.1 Méthode inverse : estimation optimale

Pour une atmosphère discrétisée en plusieurs couches, la relation analytique entre la radiance mesurée par l'instrument et l'état atmosphérique réel, c'est-à-dire l'équation du transfert radiatif direct, est donnée par :

$$y = F(x, b) + \eta \quad (2.7)$$

où F est le modèle direct du transfert radiatif (voir équation 2.1), y est le vecteur de mesure contenant la radiance mesurée par l'instrument, x est le vecteur d'état contenant les variables à récupérer (concentrations atmosphériques, température de surface, etc.), b représente tous les autres paramètres fixes ayant un impact sur la mesure (températures et pressions atmosphériques, paramètres instrumentaux, etc.) et η est le bruit de mesure.

L'objectif du problème inverse est de déterminer le vecteur d'état à partir du vecteur de mesure. Certaines composantes du vecteur d'état ne contribuant pas à la mesure, il s'agit d'un problème mal posé, ce qui signifie qu'il n'a pas de solution unique. Par conséquent, pour donner une solution valable, l'inversion doit être contrainte avec une source d'informations supplémentaires. La méthode d'estimation optimale contraint l'inversion avec des informations *a priori* sur les variables à restituer.[35] Ces informations *a priori*, composées d'un état *a priori* moyen x_a , et d'une matrice de covariance *a priori* S_a , doivent idéalement représenter la meilleure connaissance de l'état antérieur aux mesures. Ces informations doivent donc être basées sur un ensemble "réel" d'états provenant de sources indépendantes, par exemple d'autres observations/modèles atmosphériques.[33]

Dans le cas d'un problème linéaire, la solution de l'estimation optimale est une combinaison de la mesure et de l'état *a priori* pondérée par leur matrice de covariance et est donnée par :

$$\hat{x} = x_a + \left(K^T S_\eta^{-1} K + S_a^{-1}\right)^{-1} K^T S_\eta^{-1} (y - K x_a) \quad (2.8)$$

où S_η est la matrice de covariance de la mesure qui représente le bruit de la mesure (voir section 2.2) et $K = \frac{\partial F}{\partial x}$ est la matrice des jacobiens du modèle direct F . Les lignes de K sont les dérivées du spectre par rapport aux variables ajustées.

Dans le cas d'un problème modérément non-linéaire, le jacobien est fonction de l'état ajusté \hat{x} et la solution ne peut pas être déduite directement de l'équation 2.8. Une méthode itérative est utilisée à la place en répétant itérativement l'équation 2.8 jusqu'à convergence. À l'itération $u + 1$, le vecteur d'état est alors donné par :

$$x_{u+1} = x_a + \left(K_u^T S_\eta^{-1} K_u + S_a^{-1}\right)^{-1} K_u^T S_\eta^{-1} [y - F(x_u) + K(x_u - x_a)] \quad (2.9)$$

où $K_u = \frac{\partial F}{\partial x}(\hat{x}_u)$. Après convergence, le spectre mesuré est dit "ajusté". Le vecteur \hat{x} est connu et sa matrice de covariance \hat{S} , représentant l'erreur statistique totale associée à \hat{x} ,

est calculée de la manière suivante :

$$\hat{S} = \left(K^T S_\eta^{-1} K + S_a^{-1} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

2.3.2 Spectres atmosphériques

Comme expliqué précédemment, le signal enregistré par l'instrument IASI est en radiance dont les unités sont $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{(m}^{-1}\text{)}^{-1}$. Ce signal résulte de l'émission infrarouge initiale (l'émission du corps noir terrestre à l'emplacement de la mesure), modifiée par la contribution de molécules absorbant dans l'infrarouge à chaque altitude dans une région spectrale donnée (chaque molécule ayant une signature spécifique).[25] Un exemple de spectre de radiance typique d'une mesure IASI est repris à la figure 2.6.

Si on considère pour la radiance mesurée une distribution spectrale d'un corps noir, décrite par une fonction de Planck, chaque radiance est liée de manière univoque à une température. On peut donc convertir chaque intensité de radiance en une température de corps noir équivalente, appelée température de brillance (T_B) suivant :

$$T_B = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{2hc^2}{L_{\tilde{\nu}}}\tilde{\nu}^3 + 1\right)} \quad (2.11)$$

où h est la constante de Planck, c la célérité, k la constante de Boltzman et $L_{\tilde{\nu}}$ correspond à la radiance mesurée au nombre d'onde $\tilde{\nu}$.

Un spectre exprimé en température de brillance pour l'exemple précédent est illustré à la figure 2.6. Dans ce travail, les spectres atmosphériques seront exprimés soit en radiance soit en température de brillance.

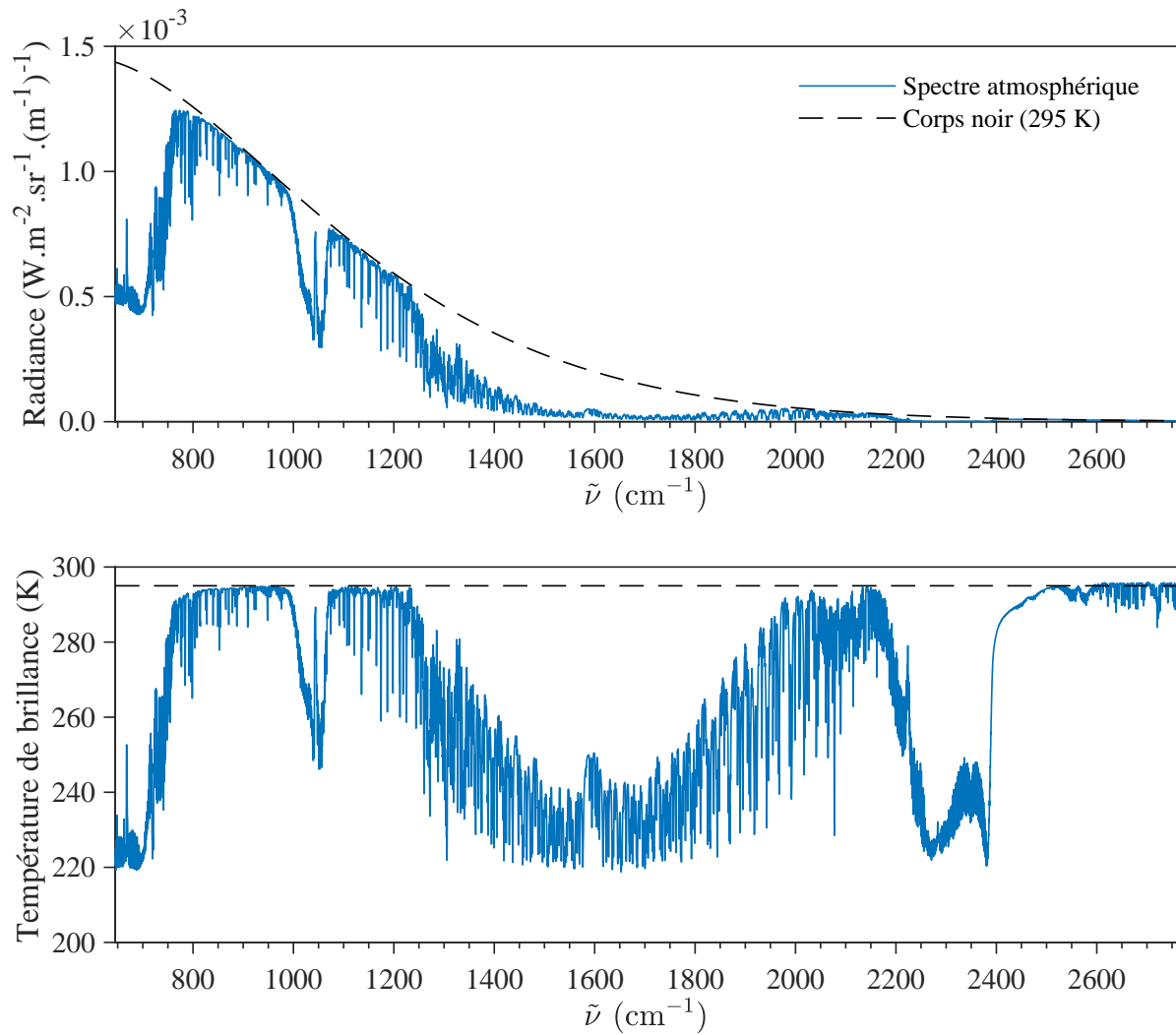


Figure 2.6 – Panneau du haut : spectre atmosphérique en radiance ($\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{(m}^{-1}\text{)}^{-1}$) et fonction de Planck d'un corps noir à 295 K en pointillé. Panneau du bas : spectre atmosphérique identique à celui du premier panneau mais exprimé en température de brillance ; la température de surface de 295 K est indiquée en pointillé.

3 Analyse théorique de la contribution des espèces halogénées au spectre de radiance

Avant de traiter les spectres enregistrés par IASI en vue d'obtenir des informations sur les espèces atmosphériques halogénées discutées aux sections 1.1 et 1.2, nous avons d'abord dû déterminer s'il était théoriquement possible de les détecter. À l'aide de simulations (résolution du modèle directe de l'équation 2.1) analysées à la section 3.3 de ce chapitre, l'objectif est d'étudier la contribution de chacune de ces espèces au spectre de radiance. Les résultats de simulation seront ensuite comparés dans les chapitres 4 et 5 à des spectres IASI réels qui ont été moyennés sur un intervalle de temps et sur des régions géographiques spécifiques afin de réduire le bruit de mesure ; le choix des régions est justifié à la section 4.1 du chapitre suivant.

3.1 Absorption des CFC et des molécules apparentées dans l'infrarouge

Les CFC et les espèces apparentées discutés au chapitre 1 absorbent le rayonnement infrarouge, en particulier dans la gamme spectrale d'environ 800 à 1 300 cm^{-1} , où l'atmosphère est relativement transparente. Cette partie du spectre électromagnétique est appelée fenêtre atmosphérique car il s'agit d'une région spectrale pour laquelle l'absorption par l'atmosphère terrestre est minimale.[36] Ainsi toute accumulation dans l'atmosphère de CFC, HCFC, HFC, PFC ou autres espèces halogénées évoquées précédemment augmente l'opacité dans une région critique du spectre et a tendance à augmenter le forçage radiatif du climat (c'est-à-dire la différence entre le rayonnement solaire entrant et le rayonnement infrarouge sortant de l'atmosphère). C'est pourquoi ces espèces sont caractérisées de gaz à effet de serre.

Un exemple de spectre théorique, simulant ce que mesure l'instrument IASI, est repris à la figure 3.1 au premier panneau (en radiance normalisée, c'est-à-dire en radiance divisée par la fonction de Planck à une température de 296 K, température de surface

hypothétique). Les deux derniers panneaux de cette figure reprennent des simulations de spectres (en transmittance) des fluorocarbures les plus importants ainsi que le CCl_4 et le SF_6 . Ces simulations montrent que ces composés absorbent effectivement dans la fenêtre atmosphérique infrarouge mais avec des signatures spectrales bien distinctes. Finalement, le deuxième panneau de la figure 3.1 reprend les espèces qui dominent le spectre atmosphérique, à savoir : la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ozone (O_3), le protoxyde d'azote (N_2O), le méthane (CH_4) et le monoxyde de carbone (CO). D'après cette figure, on constate que certaines espèces halogénées absorbent dans des régions proches des bandes d'absorption du CH_4 et du N_2O (comme par exemple le CF_4), ou encore du CO_2 , de l'ozone et de la vapeur d'eau. Ceci pourra rendre leur détection plus compliquée, comme nous le détaillerons au chapitre suivant dans la section 4.2.

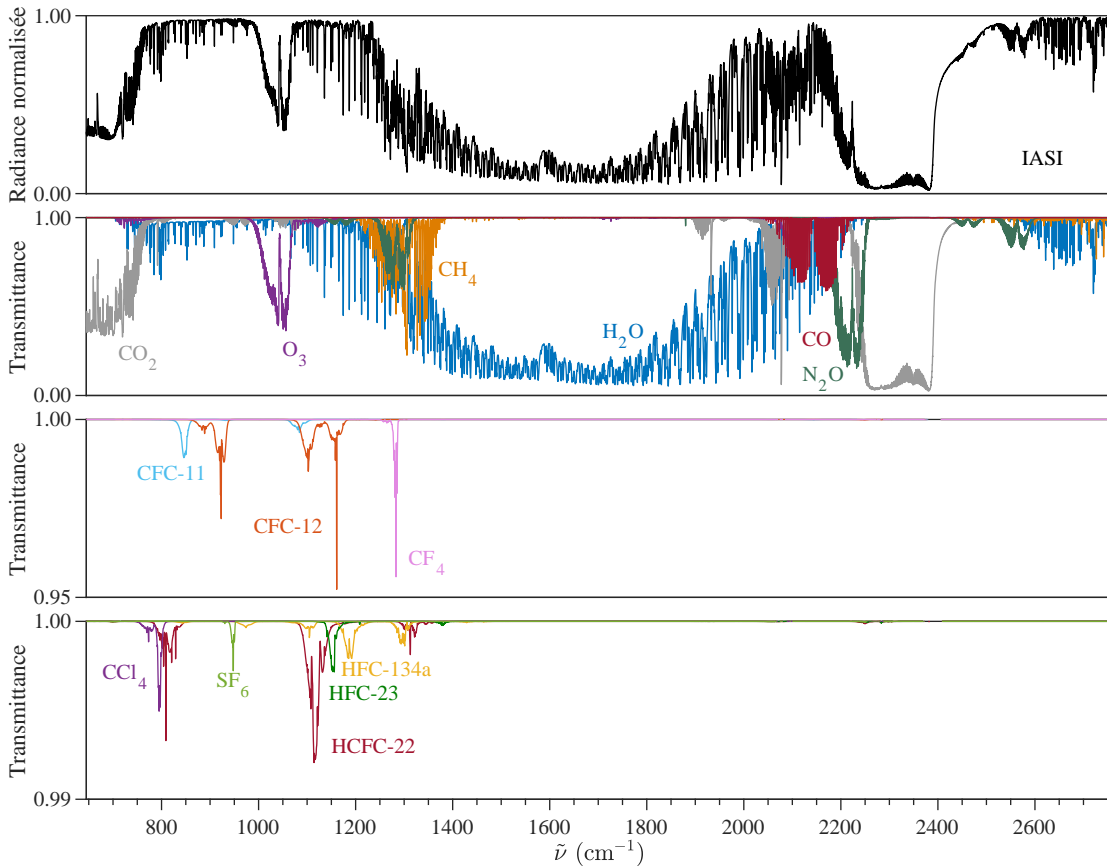


Figure 3.1 – Panneau du haut : simulation d'un spectre IASI en radiance atmosphérique (en unités normalisées pour une surface hypothétique de 296 K). Deuxième panneau : spectre de transmittance correspondant aux principaux gaz absorbants de l'atmosphère. Panneaux du bas : simulation du transfert radiatif pour identifier les principales espèces contrôlées par le Protocole de Montréal et le Protocole de Kyoto.

3.2 Simulations

Toutes les simulations réalisées durant ce mémoire ont été effectuées avec le programme Atmosphit développé à l'ULB.[37] Ce programme utilise un algorithme contenant un modèle de transfert radiatif raie-à-raie qui permet de simuler des spectres atmosphériques (IASI dans notre cas) puis de réaliser des inversions de spectres IASI en utilisant la méthode d'estimation optimale présentée à la section 2.3. Il permet également d'intégrer jusqu'à 5 espèces dont le spectre se décrit par des sections efficaces.

La première étape de ce travail a été de savoir s'il est théoriquement possible de détecter les chlorofluorocarbures ou d'autres espèces apparentées dans les spectres IASI, en se basant sur leur section efficace uniquement. L'innovation du travail provient du fait que, mis à part le CFC-11 et le CFC-12, les autres n'ont encore jamais été observés via des mesures IASI ou celles d'autres instruments satellitaires opérant selon une visée au nadir. Si leur bande d'absorption est dans une région favorable, il s'agit ensuite de déterminer si elles sont observables dans la gamme des concentrations atmosphériques. La question, au final, consiste donc à savoir si le signal au spectre de radiance des différents composés pris en compte dans ce travail est suffisamment grand par rapport au bruit de IASI.

Dans ce mémoire, nous nous sommes focalisés sur 11 substances. Elles comprennent les trois CFC les plus abondants (CFC-11, CFC-12 et CFC-113), quatre substituts importants (HCFC-22, HCFC-142b, HFC-23 et HFC-134a), trois autres espèces contrôlées par le Protocole de Montréal ou de Kyoto (CF_4 , SF_6 et CCl_4) et une substance halogénée à durée de vie très courte (CH_2Cl_2) qui contribue significativement au budget du chlore (voir section 1.2). Les régions spectrales de l'infrarouge où absorbe principalement chacune de ces espèces sont reprises au tableau 3.1.

Espèce	Régions spectrales d'absorption (cm^{-1})
CFC-11	775 – 880 ; 915 – 955 ; 1045 – 1115
CFC-12	850 – 950 ; 1060 – 1200
CFC-113	770 – 1300
HCFC-22	770 – 860 ; 1060 – 1225 ; 1280 – 1380
HCFC-142b	650 – 712 ; 860 – 1000 ; 1075 – 1260 ; 1360 – 1480
HFC-134a	800 – 870 ; 945 – 1530
HFC-23	1100 – 1250 ; 1340 – 1415
CF_4	1250 – 1290
SF_6	925 – 955
CCl_4	740 – 820
CH_2Cl_2	650 – 790 ; 1240 – 1300

Table 3.1 – Régions spectrales d'absorption dans l'infrarouge des onze espèces considérées dans ce travail.

Pour chacune de ces espèces, un spectre atmosphérique a été simulé et comparé à un spectre similaire simulé en l'absence de l'espèce ciblée. Ces simulations ont été réalisées avec une atmosphère standard [38], c'est-à-dire en utilisant un état de l'atmosphère (température, pression et concentrations des principales espèces) qui est généralisé pour l'ensemble du globe. L'atmosphère a été discrétisée en plusieurs couches allant de 0 à 80 km d'altitude et les profils verticaux de concentrations des onze espèces considérées ont été extraits de la littérature. Ces profils ont été interpolés jusqu'à 0 km ou 80 km d'altitude si nécessaire quand les concentrations en surface ou en haute altitude n'étaient pas disponibles. Pour certains, ils ont également été mis à jour en appliquant un facteur multiplicatif par rapport aux concentrations actuelles. Ils sont repris à la figure 3.2. La contribution de chaque espèce au spectre de radiance IASI, aussi appelée "signal" et exprimée comme la différence entre les spectres atmosphériques simulés avec et sans l'espèce ciblée, est reprise en annexe.

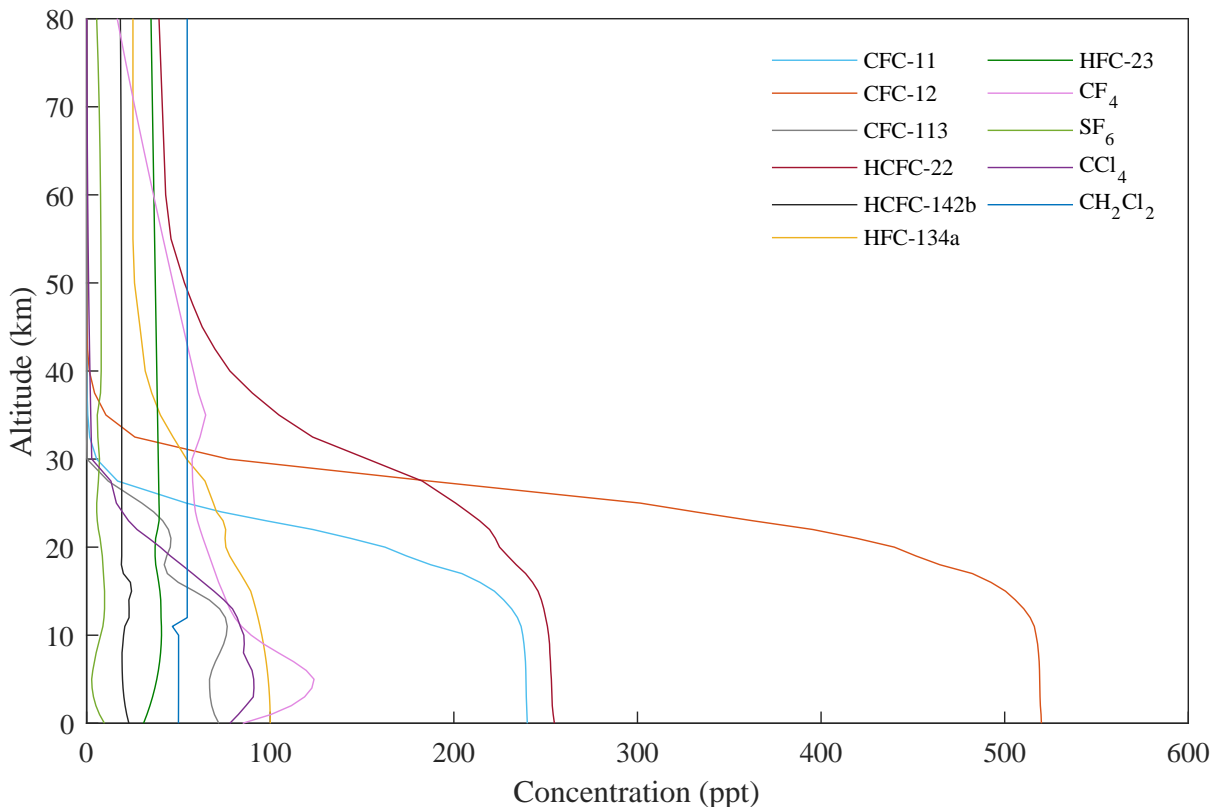


Figure 3.2 – Profils verticaux de concentrations des onze espèces considérées dans ce mémoire : CFC-11[39], CFC-12[39], CFC-113[18], HCFC-22[39], HCFC-142b[26], HFC-134a[27], HFC-23[19], CF₄[18], SF₆[18], CCl₄[40] et CH₂Cl₂[9].

3.3 Calcul du rapport signal sur bruit

Le rapport signal sur bruit, noté SB , est calculé pour chaque espèce étudiée. Ce rapport permet de déterminer si le signal d'une espèce est suffisamment conséquent par

rapport au bruit de l'instrument pour être détectable avec des mesures IASI. La procédure utilisée suit les étapes suivantes.

- Le jacobien K_j de l'espèce j est calculé en faisant la différence entre le spectre simulé avec l'espèce j (y_j) et celui simulé sans l'espèce j (y) (correspondant donc au signal de l'espèce j dans le spectre) puis en divisant cette différence par la concentration de surface ($x_{j,2018}$) déterminée par le réseau AGAGE en 2018.[23]

$$K_j = \frac{y_j - y}{x_{j,2018}} \quad (3.1)$$

où K_j est exprimé en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{(m}^{-1})^{-1}/\text{ppt}$.

- Ce jacobien permet de retrouver la contribution spectrale $S_{j,t}$ de l'espèce j pour n'importe quelle année t en multipliant celui-ci par la concentration de surface de l'année t ($x_{j,t}$).

$$S_{j,t} = K_j \times x_{j,t} \quad (3.2)$$

où $S_{j,t}$ est exprimée en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{(m}^{-1})^{-1}$. Dans un premier temps nous nous intéresserons aux années 2007 et 2018 qui sont les deux limites de la période de mesures de IASI.

- Une fois que la contribution spectrale est déterminée, le rapport signal sur bruit (SB) est calculé au nombre d'onde $\tilde{\nu}_{max}$ correspondant à la valeur maximale du signal :

$$SB_{j,t}(\tilde{\nu}_{max}) = \frac{S_{j,t}(\tilde{\nu}_{max})}{\sqrt{S_\eta(\tilde{\nu}_{max})}} = \frac{K_j(\tilde{\nu}_{max}) \times x_{j,t}}{\sqrt{S_\eta(\tilde{\nu}_{max})}} \quad (3.3)$$

où S_η est le bruit de l'instrument IASI présenté à la section 2.2 du chapitre 2. Une valeur de $SB_{j,t}(\tilde{\nu}_{max})$ supérieure à 1 suggère une contribution au spectre qui émerge du bruit et donc une détection possible sur chaque spectre IASI. En procédant de cette manière le rapport signal sur bruit n'est représentatif que d'un seul canal (à $\tilde{\nu}_{max}$). Il est important pour la suite de comprendre que si on veut évaluer la contribution du signal sur une large gamme spectrale par rapport au bruit de mesure, on calcule un rapport signal sur bruit pour l'ensemble du spectre (SB_{tot}) de la manière suivante[35] :

$$SB_{tot;j,t} = \sqrt{K_j S_\eta^{-1} K_j^T} \times x_{j,t} \quad (3.4)$$

Notons que cette équation limitée à un seul canal ($\tilde{\nu}_{max}$) redonne l'équation 3.3. La valeur de $SB_{tot;j,t}$ sera nettement supérieure à celle de $SB_{j,t}(\tilde{\nu}_{max})$ et indiquera un seuil de détection "théorique" clairement plus favorable.

Les résultats obtenus pour les années 2007 et 2018 sont repris au tableau 3.2. La table reprend également les valeurs du rapport signal sur bruit pour une concentration Δ , correspondant à la différence entre les concentrations de surface de 2018 et 2007. Alors que les valeurs de SB pour 2007 et 2018 indiquent si le signal en 2007 ou 2018 est visible, la

valeur du SB pour Δ permet d'estimer si l'évolution du signal est détectable entre ces deux années.

L'examen des valeurs pour $SB(\tilde{\nu}_{max})$ et SB_{tot} au tableau 3.2 amène aux enseignements suivants. Premièrement, d'après les valeurs de $SB(\tilde{\nu}_{max})$, sept espèces sur les onze étudiées devraient être détectables à $\tilde{\nu}_{max}$ sur chaque spectre IASI pris individuellement ; à savoir : CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, CF_4 , SF_6 et CCl_4 . En effet, elles ont toutes un rapport signal sur bruit (en 2007 et 2018) supérieur à 1, indiquant que leur signal ressort par rapport au bruit. Pour CFC-11, CFC-12 et CF_4 la valeur obtenue est conséquente (supérieure à 3 fois la valeur du bruit), ce qui suggérerait une détection aisée. Préalablement à ce travail, seuls CFC-11 et CFC-12 avaient été clairement identifiés. Quant au CF_4 , qui a pourtant un $SB(\tilde{\nu}_{max})$ supérieur à ceux de CFC-11 et CFC-12 pour 2007 et 2018, aucune étude ne s'est encore intéressée à la détection de cette espèce à partir de mesures IASI. La raison à ce désintérêt pourrait provenir du fait qu'il absorbe dans les bandes de la vapeur d'eau, du protoxyde d'azote et du méthane, rendant son étude compliquée. Pour toutes les espèces différentes du CFC-11 et du CFC-12, il s'agit donc d'un premier résultat encourageant mais théorique ; nous nous attachons à le vérifier sur des observations réelles aux chapitres 4 et 5. Concernant HFC-23, nous calculons un rapport signal sur bruit inférieur à 1 en 2007 mais supérieur à 1 en 2018. Cela signifie que le signal de 2007 est trop faible pour être observé sur un spectre IASI individuel mais qu'il devrait apparaître sur un spectre de 2018. L'augmentation en concentration sur les dix ans de la mission IASI a donc un impact sur un spectre de radiance. Les valeurs calculées pour Δ à $\tilde{\nu}_{max}$ montre que la différence de signal entre 2007 et 2018 est faible mais supérieure au bruit pour trois espèces : HCFC-22 ($SB_{\Delta}(\tilde{\nu}_{max}) = 1,16$), HFC-134a ($SB_{\Delta}(\tilde{\nu}_{max}) = 2,20$) et CF_4 ($SB_{\Delta}(\tilde{\nu}_{max}) = 2,22$). En plus de pouvoir les détecter, on devrait donc aussi détecter leur évolution au cours du temps, toujours en utilisant le seul canal à $\tilde{\nu}_{max}$.

Si on analyse maintenant les valeurs de SB_{tot} pour 2007 et 2018 du tableau 3.2, nous concluons que toutes les espèces étudiées excepté le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ont un rapport signal sur bruit supérieur à 1. Cela signifie que dix espèces sur onze étudiées devraient avoir un impact sur un spectre IASI et être théoriquement détectables si leur signal est pris dans leur totalité. Nous constatons en réalité une augmentation du rapport SB , de minimum 3 (pour CF_4) jusqu'à 10 (pour CFC-113), et donc une diminution du seuil de détection. Concernant le dichlorométhane, même s'il n'est pas détectable en 2007, il pourrait être mesurable sur un spectre de 2018 mais son signal reste faible ($SB_{tot,2018}$ de 1,56). Ceci peut s'expliquer par une faible absorption ainsi que par son temps de vie beaucoup plus court que les autres espèces étudiées qui ne permet pas une accumulation dans l'atmosphère. Il est dans cette perspective important de rappeler que les simulations sont faites avec une concentration de "fond", correspondant à celle mesurée aux stations AGAGE. Contrairement aux autres espèces, CH_2Cl_2 pourrait avoir

Espèce	Concentration de surface* (ppt)		$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	$SB(\tilde{\nu}_{max})$		SB_{tot}		Δ
	2007	2018		2007	2018	2007	2018	
CFC-11	250	230	846,25	6,34	5,83	39,11	35,98	3,13
CFC-12	540	510	1161,00	17,19	16,24	70,54	66,62	3,92
CFC-113	77	71	1180,25	0,93	0,86	9,95	9,17	0,78
HCFC-22	180	250	809,00	2,98	4,14	17,09	23,74	6,65
HCFC-142b	18	23	1192,50	0,65	0,83	3,08	3,93	0,86
HFC-134a	40	100	1192,00	1,47	3,66	9,60	24,00	14,40
HFC-23	21	31	1156,00	0,74	1,10	4,26	6,28	2,03
CF ₄	76	85	1285,25	18,74	20,96	59,35	66,38	7,03
SF ₆	6	9,5	947,75	1,01	1,59	2,64	4,18	1,54
CCl ₄	90	78	795,00	3,06	2,66	12,69	11,00	1,69
CH ₂ Cl ₂	25	50	764,00	0,10	0,20	0,78	1,56	0,78

Table 3.2 – Valeurs théoriques du rapport signal sur bruit maximal et total déterminées à partir de simulation de spectres pour : CFC-11, CFC-12, CFC-113, HCFC-22, HCFC-142b, HFC-134a, HFC-23, CF₄, SF₆, CCl₄ et CH₂Cl₂. $SB(\tilde{\nu}_{max})$ est calculé au nombre d'onde $\tilde{\nu}_{max}$ pour lequel le signal est maximal et SB_{tot} est représentatif de l'ensemble du spectre. Ces valeurs sont définies pour les concentrations de surface en 2007 et 2018 ainsi que pour la différence de concentration entre ces deux années (Δ). *Les valeurs des concentrations de surface sont tirées des données fournies par le réseau AGAGE. [23]

des variations de concentrations importantes spatialement et nos résultats n'excluent pas une détection au-dessus de régions sources. Finalement, les valeurs de Δ en considérant la contribution sur tout le spectre suggère la possibilité de suivre l'évolution du signal de radiance de cinq espèces additionnelles comparées au $SB_{\Delta}(\tilde{\nu}_{max})$, à savoir CFC-11, CFC-12, HFC-23, CCl_4 et SF_6 .

Si les conclusions sont logiquement plus favorables en considérant SB_{tot} plutôt que $SB(\tilde{\nu}_{max})$ il faut réaliser que SB_{tot} implique l'addition du signal dans l'espace des nombres d'onde, ce qui donne une information intégrée différente de celle que l'on aura en analysant le spectre visuellement. Un autre moyen de faire ressortir le signal d'absorption consiste à moyenner plusieurs spectres de radiance. C'est ce que nous proposons au chapitre suivant.

4 Analyse des spectres IASI observés

4.1 Calcul de spectres moyennés

Dans l'optique de faire ressortir les faibles contributions des CFC, HCFC, HFC, PFC et autres espèces halogénées ciblés aux spectres de radiance, nous avons calculé des spectres IASI moyennés spatialement et temporellement. Cela a pour effet de diminuer le bruit qui est inversement proportionnel au radical du nombre de spectres (par exemple N) [41] :

$$Bruit = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.1)$$

Plus spécifiquement, au niveau temporel, les spectres correspondent à des moyennes sur tout le mois d'octobre pour chaque année de 2007 à 2017. En se limitant aux mesures sans nuages, un spectre mensuel est moyenné sur environ 8 000 spectres individuels diminuant ainsi le bruit de IASI d'un facteur 90 (voir équation 4.1). Notons que si les rapports signal sur bruit analysés à la section 3.3 du chapitre précédent avaient été caractérisés avec un spectre moyenné et non un spectre individuel, ils auraient été d'autant plus favorables à la détection des composés halogénés étudiés.

Quant au choix de la région géographique à étudier, nous avons tenu compte du fait que les espèces étudiées dans ce travail ont toutes une longue durée de vie (excepté le dichlorométhane) et donc peu susceptibles de présenter des variations spatiales importantes. Il a donc été décidé d'effectuer les moyennes sur deux régions de l'hémisphère nord, représentatives d'atmosphères respectivement peu (Pacifique) et fortement (Chine) polluées. Pour l'atmosphère non polluée, nous nous sommes d'abord intéressés à une région comprise entre les latitudes $[25^\circ - 45^\circ]$ et les longitudes $[-170^\circ - 165^\circ]$ représentée en pointillé à la figure 4.1. Ensuite, nous avons testé une deuxième région localisée aux latitudes $[35^\circ - 40^\circ]$ et aux longitudes $[-180^\circ - 140^\circ]$ (en trait continu à la figure 4.1). Pour l'atmosphère polluée, nous avons sélectionné la région située en Chine aux latitudes $[25^\circ - 45^\circ]$ et aux longitudes $[112^\circ - 117^\circ]$ (voir figure 4.1). Ce choix a été fait car, comme nous l'avons expliqué, l'Asie de l'Est pourrait continuer d'émettre d'importantes sources de CFC-11 [20] ou d'autres composés chlorés tel CH_2Cl_2 [7]. Les spectres moyennés sur cette zone pourront être comparés à ceux au-dessus de l'Océan Pacifique pour observer d'éventuelles différences.

Le nombre de spectres par année pour chaque région est repris à la table 4.1. Pour l'Océan Pacifique, le nombre de spectres varie entre 2 913 (2009) et 18 348 (2010) pour

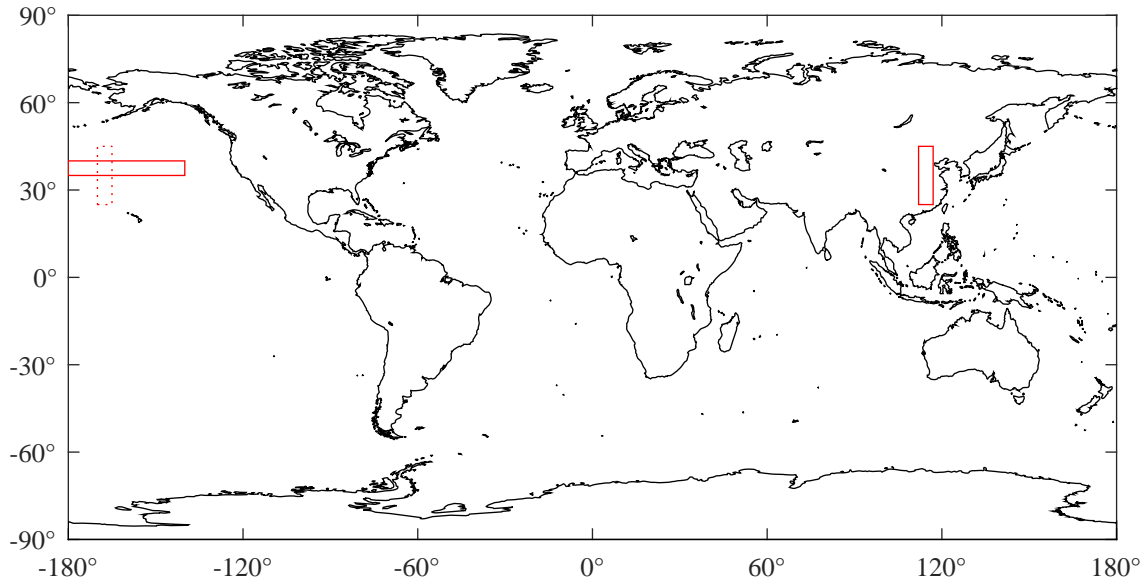


Figure 4.1 – Régions considérées dans ce travail pour calculer des spectres moyens : ($[25^{\circ} 45^{\circ}]$ lat ; $[-170^{\circ} -165^{\circ}]$ lon) et ($[35^{\circ} 40^{\circ}]$ lat ; $[-180^{\circ} -140^{\circ}]$ lon) pour l’Océan Pacifique et ($[25^{\circ} 45^{\circ}]$ lat ; $[112^{\circ} 117^{\circ}]$ lon) pour la Chine.

la première région et entre 1 067 (2008) et 7 824 (2011) pour la deuxième. Quant aux spectres moyennés au-dessus de la Chine, ils sont calculés avec un nombre de spectres variant de 5 837 (2007) à 21 556 (2010).

Année	Nombre de spectres		
	Océan Pacifique ^a	Océan Pacifique ^b	Chine
2007	8 737	4 161	5 837
2008	5 529	1 067	6 990
2009	2 913	1 079	6 122
2010	18 348	7 238	21 556
2011	10 341	7 824	12 347
2012	6 457	1 561	12 229
2013	6 653	4 158	13 002
2014	7 294	1 436	14 386
2015	7 982	1 236	14 802
2016	11 799	4 872	8 553
2017	11 932	3 453	13 741

Table 4.1 – Nombre de spectres utilisés pour les spectres IASI moyennés sur tout le mois d’octobre pour chaque année de 2007 à 2017 et pour les trois régions considérées : Océan Pacifique^a ($[25^{\circ} 45^{\circ}]$ lat ; $[-170^{\circ} -165^{\circ}]$ lon), Océan Pacifique^b ($[35^{\circ} 40^{\circ}]$ lat ; $[-180^{\circ} -140^{\circ}]$ lon) et Chine ($[25^{\circ} 45^{\circ}]$ lat ; $[112^{\circ} 117^{\circ}]$ lon).

4.2 Ajustement des spectres de radiance

D'après les simulations réalisées et discutées au chapitre 3, on devrait observer la contribution des espèces CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, CF_4 , SF_6 et CCl_4 sur les spectres IASI et ce d'autant plus facilement maintenant que nous utilisons des spectres moyennés (voir section 4.1). Dans le but de vérifier cette affirmation, nous avons ajusté le spectre d'octobre 2017 obtenu au-dessus de l'Océan Pacifique en utilisant la méthode inverse d'estimation optimale présentée à la sous-section 2.3.1. Nous nous limitons à la région spectrale entre 770 et 1320 cm^{-1} où les principales bandes des onze composés ciblés sont attendues (voir figure 3.1). L'outil utilisé est, tout comme pour les simulations de spectres réalisées précédemment, le programme Atmosphit qui modélise le transfert radiatif raie-à-raie mais qui permet également d'introduire les sections efficaces pour les composés plus lourds. Pour calculer le spectre atmosphérique, nous avons utilisé une atmosphère standard allant de 0 à 80 km. Toutefois, afin d'utiliser des profils de température, de pression et de vapeur d'eau plus représentatifs de la région étudiée, nous avons exploité ceux provenant de la base de données ERA5. Il s'agit de la cinquième génération des réanalyses météorologiques de ECMWF (Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme) qui fournit des estimations d'un grand nombre de variables climatiques atmosphériques, terrestres et océaniques utilisées dans les prévisions météorologiques.[42] Ces données n'ont été utilisées qu'en dessous de 50 km. Au-delà les profils de température, de pression et de vapeur d'eau proviennent de l'atmosphère standard ; à ces altitudes ils n'ont cependant pas d'impact visible sur les spectres.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec la région comprise entre les latitudes $[25^\circ \text{ } 45^\circ]$ et les longitudes $[-170^\circ \text{ } -165^\circ]$ (encadré rouge pointillé à la figure 4.1) mais l'écart entre le spectre réel et le spectre simulé avec les profils météorologiques s'est révélé trop élevé pour ajuster l'observation avec confiance. Afin d'évaluer si cet écart était causé par une variabilité atmosphérique trop importante entre les latitudes (la moyenne intègre les latitudes tropicales et les latitudes moyennes), nous avons testé une deuxième région se limitant à un intervalle de 5° de latitude entre $[35^\circ \text{ } 40^\circ]$, en étendant celui des longitudes entre $[-180^\circ \text{ } -140^\circ]$ (encadré rouge continu à la figure 4.1). L'accord entre le spectre simulé et la mesure IASI moyennée persiste cependant. La variabilité des mesures IASI sur une large région spatiale ne peut donc pas facilement être reproduite avec des moyennes sur les paramètres atmosphériques utilisés dans les simulations. Ceci limite par conséquent la qualité de l'ajustement, comme nous l'expliquons ci-dessous.

Les résultats de l'ajustement du spectre moyenné d'octobre 2017 pour la deuxième région ($[35^\circ \text{ } 40^\circ]$; $[-180^\circ \text{ } -140^\circ]$) sont présentés à la figure 4.2 en température de brillance où le premier panneau reprend le spectre calculé (en rouge) ainsi que le spectre mesuré par IASI (en bleu). Notons que pour aboutir à un résidu aussi faible que possible (qui

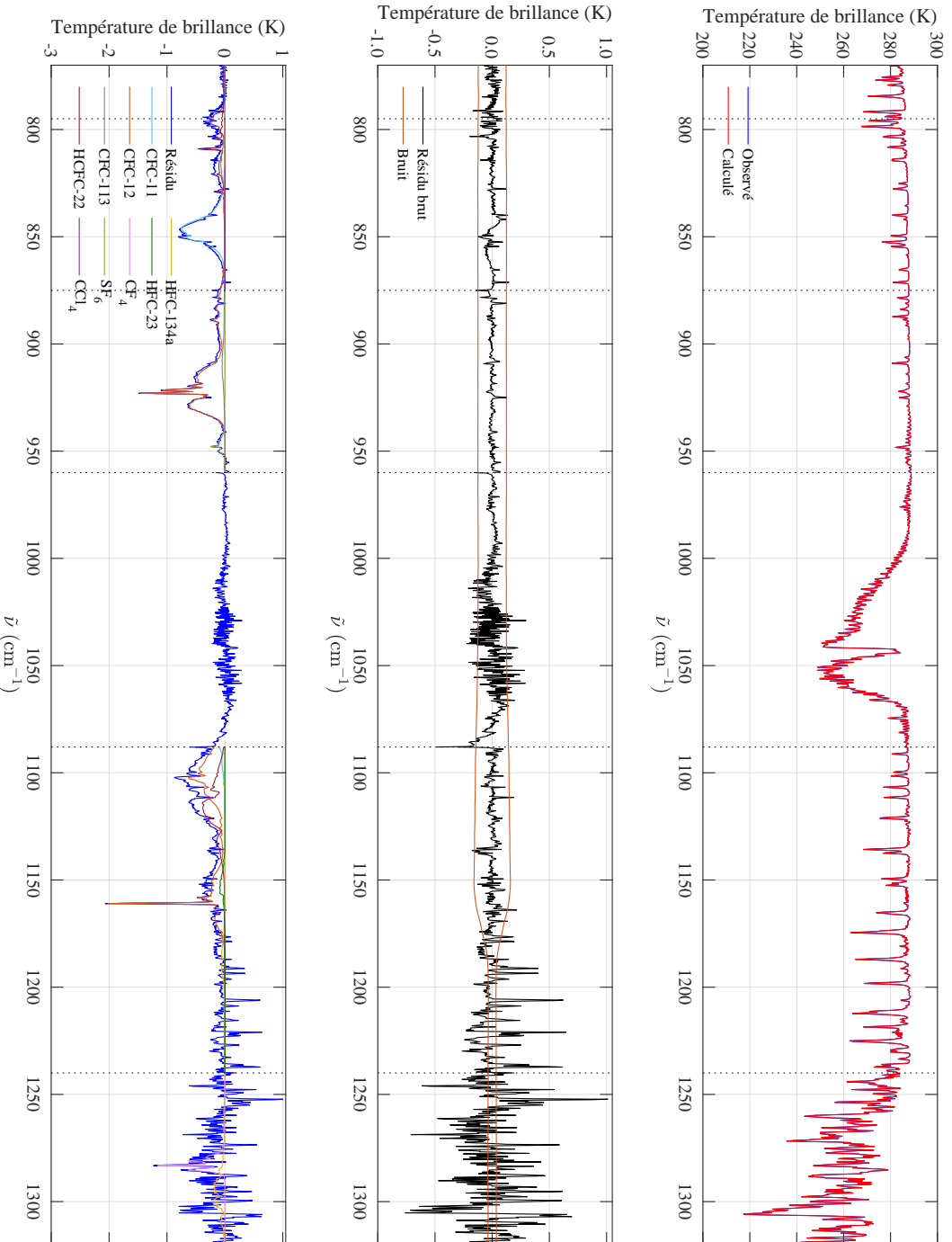


Figure 4.2 – Premier panneau : spectre moyenné déterminé à partir des mesures IASI (bleu) pour le mois d'octobre 2017 au-dessus de l'Océan Pacifique ($[35^{\circ} 40^{\circ}]$ lat ; $[-180^{\circ} -140^{\circ}]$ lon) et spectre ajusté (rouge). Les spectres sont exprimés en température de brillance. Panneau du milieu : résidu brut (noir) calculé en faisant la différence entre le spectre IASI et le spectre ajusté ; le bruit de l'instrument IASI pour une mesure unique est en rouge (calculé pour un corps noir de référence à 300K). Dernier panneau : contribution au spectre moyen des espèces d'intérêt, calculée en soustrayant au spectre ajusté le spectre recalculé sur base des paramètres ajustés avec les concentrations de l'espèce cible mise à 0.

permettrait de faire ressortir les signatures spectrales faibles des CFC) l'ajustement est effectué séparément sur six régions spectrales. Ces régions sont représentées par les lignes pointillées verticales à la figure 4.2. Nous avons travaillé avec des températures de brillance plutôt que des radiances mais cela ne change rien aux résultats qui sont semblables en unités de radiance. Le premier panneau de la figure 4.2 ne permet pas de voir la différence entre les spectres réel et calculé à l'œil nu ce qui montre un bon ajustement général. Le résidu brut, obtenu en soustrayant le spectre calculé $y_{calculé}$ au spectre réel $y_{observé}$, permet de faire ressortir les écarts, comme illustré au deuxième panneau de la figure 4.2.

$$\text{Résidu brut} = y_{observé} - y_{calculé} \quad (4.2)$$

Ce panneau permet de déterminer les régions spectrales où l'ajustement du spectre théorique est bon ou moins bon. À titre indicatif, nous comparons ce résidu au bruit de l'instrument pour une mesure unique (le bruit du spectre moyenné est naturellement beaucoup plus faible). Nous constatons que l'ajustement dans la région de l'ozone (entre environ 1000 et 1075 cm^{-1}) est moyen et que la région au-delà de 1175 cm^{-1} est particulièrement mal reproduite, avec un résidu brut fortement supérieur au bruit d'une mesure unique. Cette région, entre 1175 et 1300 cm^{-1} , correspond aux bandes d'absorption du méthane et du protoxyde d'azote; elle est également très affectée par l'absorption de la vapeur d'eau.

Le troisième panneau de la figure 4.2, reprend les contributions ajustées de chaque espèce étudiée au spectre mesuré, exceptés le dichlorométhane et le HCFC-142b. Ces deux espèces n'ont pas été prises en compte plus en avant car elles n'ont pas d'effet sur le spectre calculé. On peut conclure qu'elles ne sont pas détectables dans les spectres moyennés ou à ce stade qu'elles ne sont pas présentes en concentration suffisante dans cette région du Pacifique. Pour les autres espèces d'intérêt, le résidu global est obtenu en soustrayant au spectre IASI moyen $y_{observé}$ un spectre recalculé $y_{recalculé,0}$ sur base des paramètres ajustés mais où les concentrations de ces espèces ciblées sont mises à 0 (en bleu foncé à la figure 4.2).

$$\text{Résidu global} = y_{observé} - y_{recalculé,0} \quad (4.3)$$

De la même manière, la signature de chacune d'elles, représentant leur contribution au spectre calculé, est révélée en faisant la différence entre le spectre calculé $y_{calculé}$ et le spectre $y_{recalculé,j_0}$ recalculé avec la concentration de l'espèce mise à 0.

$$\text{Signature}_j = y_{calculé} - y_{recalculé,j_0} \quad (4.4)$$

où j est l'espèce considérée.

On peut nettement observer les signatures spectrales du CFC-11, CFC-12, HCFC-22, CF_4 , SF_6 et CCl_4 . Celle de HFC-134a n'est pas visible alors que d'après les simulations réalisées (chapitre 3 section 3.3), on devrait le détecter distinctement, surtout vers 1192 cm^{-1}

où son signal devrait être bien supérieur au bruit d'un spectre moyen. Cela peut s'expliquer par la difficulté à ajuster avec suffisamment de précision le spectre dans la bande de CH_4 et N_2O , où les résidus sont importants. Une autre cause, moins probable toutefois, pourrait être la présence d'espèces non identifiées absorbant dans cette région spectrale et ayant un impact non négligeable sur le spectre atmosphérique.

La figure 4.2 montre également les contributions de CFC-113 et HFC-23. Nous constatons qu'elles sont très faibles et ne permettent pas d'affirmer avec certitudes que ces espèces seraient détectables par IASI, sauf à faire des moyennes sur un ensemble de spectres encore plus conséquent.

Au final, la méthode itérative d'estimation optimale nous permet de confirmer qu'il est possible de mesurer HCFC-22, CF_4 , SF_6 et CCl_4 (en plus de CFC-11 et CFC-12) à partir de mesures IASI moyennées. Pour ces quatre espèces c'est la première fois qu'une détection aussi nette est rapportée. Néanmoins, l'ajustement d'un spectre atmosphérique sur le spectre moyen observé n'est pas totalement satisfaisant pour exploiter cette technique dans la suite de ce travail. En effet, le résidu brut reste conséquent par rapport au bruit attendu sur un spectre moyen construit sur base de plusieurs milliers de spectres individuels, ce qui enlève du sens aux données.

4.3 Analyse temporelle des spectres IASI

Comme expliqué à la section précédente, l'inversion des spectres IASI avec la méthode d'estimation optimale n'est pas parfaitement adaptée pour étudier les CFC et autres espèces apparentées étant donné la difficulté à ajuster précisément un spectre IASI provenant de mesures variables spatialement. C'est pourquoi, dans la suite de ce mémoire, nous avons développé une méthodologie permettant de travailler avec les spectres IASI sans passer par l'intermédiaire d'ajustements. Le but est de faire ressortir la tendance de chaque espèce étudiée sur les dix années de données IASI, autrement dit de visualiser l'évolution temporelle du signal de température de brillance de chaque espèce. Par exemple, nous cherchons à montrer si les mesures de IASI permettent de confirmer que la concentration de CFC-11 a diminué comme affirmé à la section 1.4. À l'inverse du HCFC-22 qui est supposé augmenter.

Les tendances de ces gaz sont déterminées comme suit :

- (1) le spectre moyenné est corrigé pour que sa ligne de base corresponde à celle de l'année de référence de 2007 qui est à la première année des mesures IASI.

$$y_{t,\text{corrigé}} = y_t + \Delta \quad \text{avec} \quad \Delta(\tilde{\nu}) = y_{2007}(\tilde{\nu}) - y_t(\tilde{\nu}) \quad (4.5)$$

où y_t est le spectre moyenné de l'année t considérée et y_{2007} le spectre moyenné de l'année de référence 2007. $\Delta(\tilde{\nu})$ sont calculés pour sept canaux $\tilde{\nu}$ espacés sur toute la gamme de 770 à 1320 cm^{-1} et interpolés pour donner Δ . La figure 4.3 reprend l'exemple du spectre moyenné de 2017 avant (premier panneau) et après

(deuxième panneau) correction de sa ligne de base (ici la gamme spectrale s'étend de 645 à 2300 cm^{-1}).

(2) le spectre de 2007 est soustrait à chaque spectre corrigé (ΔT).

$$y_{t \rightarrow 2007, \text{corrigé}} = y_{t, \text{corrigé}} - y_{2007} \quad (4.6)$$

Un exemple du spectre corrigé de 2017 après soustraction du spectre de 2007 est illustré au dernier panneau de la figure 4.3.

(3) une régression linéaire est calculée pour chaque canal (chaque nombre d'onde échantillonné) sur les onze spectres obtenus par l'équation 4.6. Les tendances sont donc exprimées en K/année.

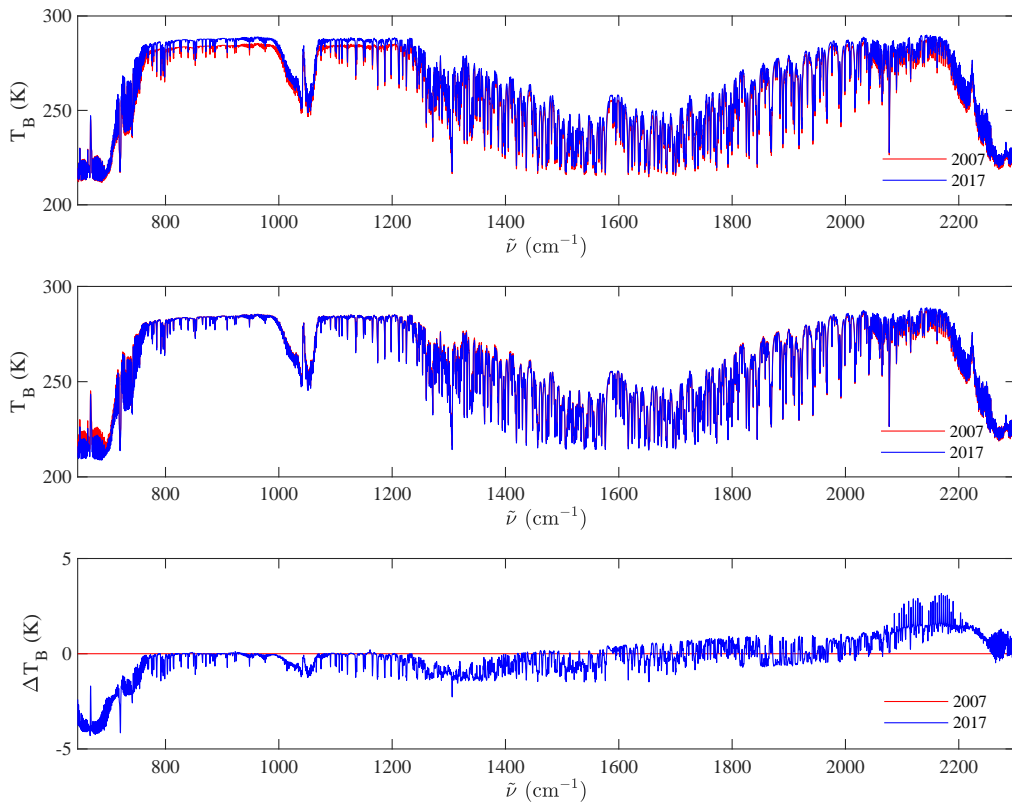


Figure 4.3 – Premier panneau : spectres moyennés IASI de 2007 (rouge) et 2017 (bleu) en température de brillance (T_B). Deuxième panneau : spectres moyennés IASI de 2017 dont la ligne de base a été corrigée à partir de celle du spectre de 2007. La correction utilisée est détaillée à l'équation 4.5. Troisième panneau : différence (bleu) entre le spectre corrigé de 2017 (illustré au deuxième panneau) et le spectre moyenné de 2007.

En procédant de la sorte, les espèces qui sont associées à un nombre d'onde présentant une pente positive sont celles dont les concentrations diminuent au cours des dix ans. À l'inverse de celles dont l'abondance atmosphérique croît qui devraient présenter une pente négative.

Le résultat obtenu pour les spectres enregistrés au-dessus de l’Océan Pacifique est illustré à la figure 4.4. Les résidus de chaque espèce déterminés à la section précédente ont été utilisés et mis à l’échelle pour visualiser plus facilement quels sont les canaux associés aux différentes molécules d’intérêt. (Ces résidus sont donc une aide visuelle et ne découlent pas directement de l’analyse.)

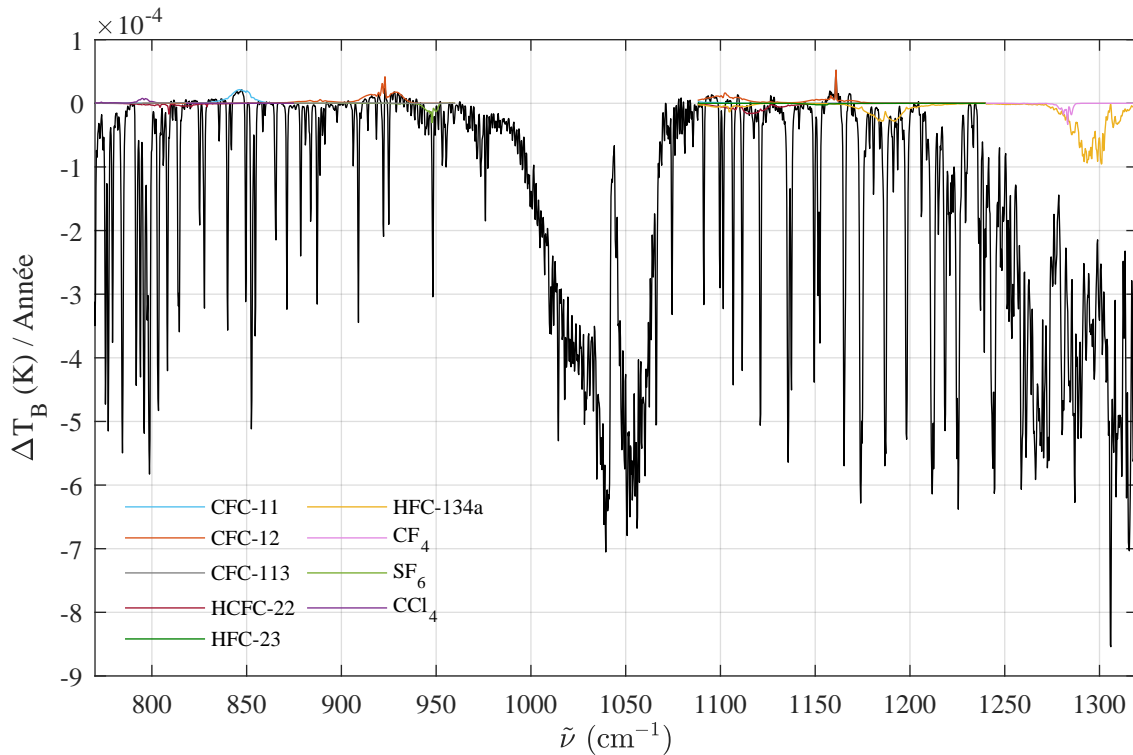


Figure 4.4 – Évolution de chaque canal du spectre atmosphérique (en température de brillance) sur les onze spectres IASI des mois d’octobre de 2007 à 2017 enregistrés au-dessus de l’Océan Pacifique ($[35^{\circ} 40^{\circ}]$ lat; $[-180^{\circ} -140^{\circ}]$ lon); ainsi que les résidus des espèces étudiées déterminés à la section 4.2 et mis à l’échelle par souci de visualisation.

La figure 4.4 permet d’observer clairement les valeurs positives de ΔT_B /année dans les canaux spectraux correspondant aux bandes spectrales de CFC-11 et CFC-12, suggérant une tendance à la diminution de leurs concentrations sur les 10 années. Ce résultat attendu, car il concorde bien avec le succès du Protocole de Montréal (section 1.4), est néanmoins important en ce sens qu’il montre la possibilité de révéler les tendances des composés à longue durée de vie avec IASI. SF_6 et HCFC-22 montrent quant à eux des valeurs négatives de ΔT_B /année, ce qui suggère une augmentation de leur abondance. Leur signature n’est cependant pas clairement distinguable à cause de la présence de raies interférentes du CO_2 et de la vapeur d’eau à ces nombres d’onde. Pour les autres espèces étudiées, leur tendance est noyée dans celles de la vapeur d’eau, de O_3 , du CH_4 , du CO_2 ou encore du N_2O . Ces composés varient en effet aussi dans le temps. Nous ne nous intéressons pas dans ce travail à ces variations. Le fait qu’elles masquent le signal recherché des espèces halogénées est même un inconvénient important. De plus, les tendances de la

vapeur d'eau et de l'ozone obtenues à la figure 4.4 ne sont pas représentatives de la variabilité réelle de ces espèces car celle-ci est trop importante que pour pouvoir déterminer une tendance à partir d'une simple régression linéaire. La régression linéaire (voir étape 3 du processus de détermination des tendances détaillé plus haut) qui a été utilisée pour déterminer les tendances à partir de 11 données (une pour chaque année) ne permet donc pas d'amener à zéro les tendances principalement irrégulières des espèces atmosphériques plus réactives (H_2O , O_3 , ...). Nous avons donc cherché à nous débarrasser de la variabilité générale. La méthode de transformation de Mahalanobis utilisée dans cette perspective est présentée au chapitre suivant.

5 Analyse de spectres IASI décorrés

5.1 Calcul d'une matrice de covariance spectrale pour IASI

Dans cette section, nous allons détailler ce qu'est la matrice de covariance S_e qui interviendra notamment pour la méthode de transformation de Mahalanobis détaillée à la section 5.2. La matrice S_e est construite en utilisant un ensemble de N spectres enregistrés pour estimer la covariance liée à la variabilité atmosphérique totale dans l'espace des spectres de radiance régie principalement par la vapeur d'eau, la température, l'ozone, ... Elle se calcule de la manière suivante :

$$S_e = \frac{\sum_{n=1}^N (y_n - \bar{y}_e)(y_n - \bar{y}_e)^T}{N - 1} \quad (5.1)$$

où \bar{y}_e correspond à la moyenne des N spectres mesurés par IASI selon l'équation :

$$\bar{y}_e = \frac{\sum_{n=1}^N y_n}{N} \quad (5.2)$$

Les éléments diagonaux et extra-diagonaux de S_e caractérisent respectivement la variabilité et la corrélation entre les canaux.

La matrice de covariance utilisée dans ce mémoire est calculée sur base de ~ 10 millions de spectres IASI enregistrés tout au long de l'année 2013 sur l'ensemble du globe. Elle contient donc une variabilité plus large que celle attendue pour les mois d'octobre et les régions spatiales considérées ici. Elle est présentée à la figure 5.1 où l'échelle de couleur permet de voir les corrélations entre les différents canaux. Cette figure reprend également la moyenne des spectres \bar{y}_e utilisée pour calculer S_e (panneau du haut).

5.2 Transformation de Mahalanobis

Une transformation de blanchiment (*whitening transformation*) est une transformation linéaire qui convertit un vecteur de variables aléatoires, avec une matrice de covariance

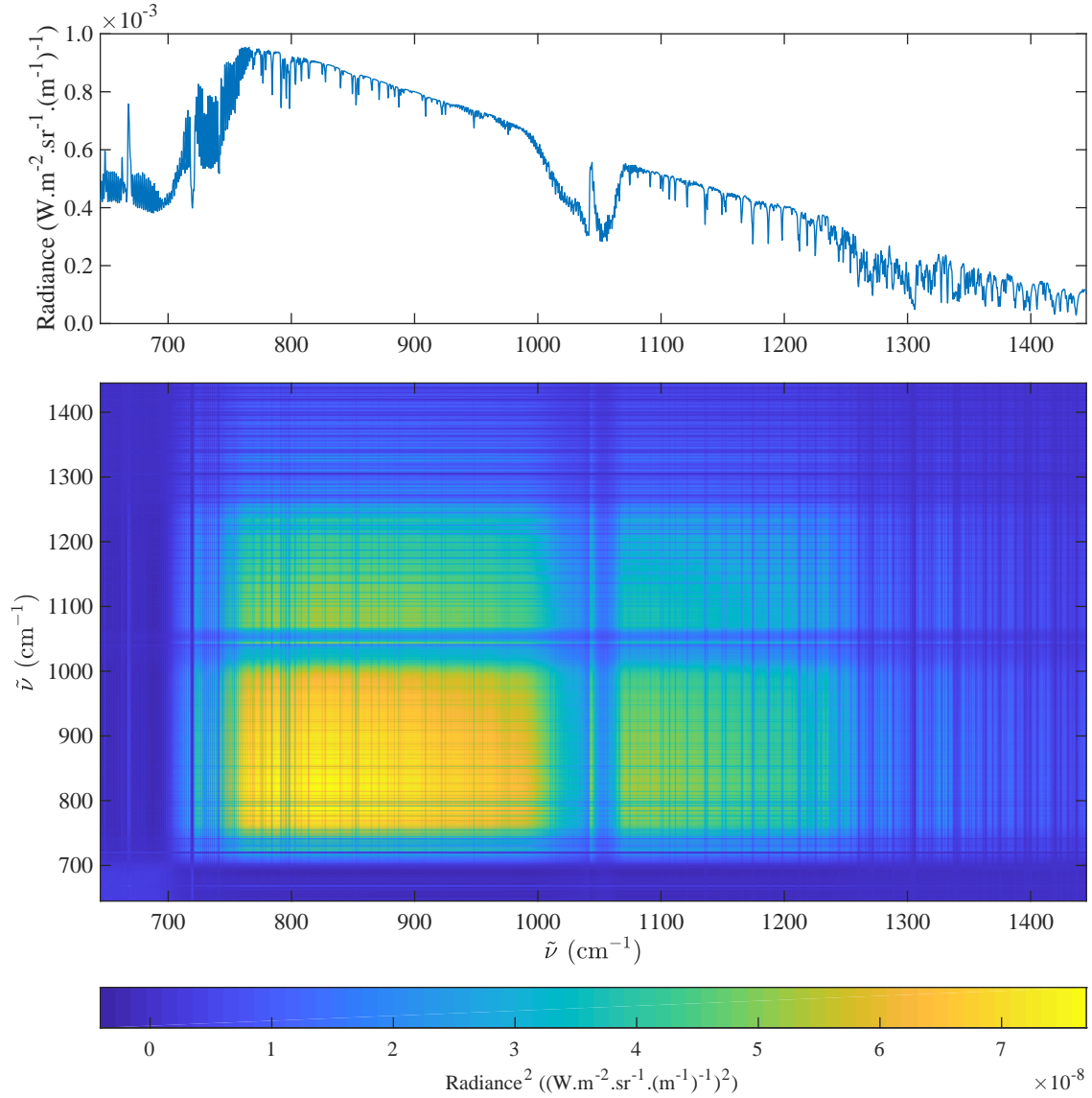


Figure 5.1 – Premier panneau : moyenne d'environ 10 000 000 de spectres de radiance enregistrés durant toute l'année 2013 sur l'ensemble du globe. Deuxième panneau : matrice de covariance S_e calculée selon l'équation 5.1 avec la moyenne des spectres \bar{y}_e représentée ci-dessus. Elle est exprimée en unités de radiance au carré.

connue, en un nouvel ensemble de variables dont la covariance est la matrice identité. Cela signifie que les nouvelles variables aléatoires sont non corrélées et qu'elles ont chacune une variance égale à 1. (La transformation s'appelle *whitening* car elle transforme le vecteur d'entrée en un vecteur de bruit blanc.) [43]

Pour un vecteur X caractérisé par une matrice de covariance M et une moyenne nulle, la transformation $Y = WX$, avec la matrice de blanchiment W satisfaisant la condition $W^T W = M^{-1}$, donne le vecteur décorrélé Y . Il existe une infinité de matrices W qui satisfont à la condition ci-dessus. La transformation de Mahalanobis utilise la matrice $W = M^{-\frac{1}{2}}$. Appliquée à un spectre IASI y (ici il s'agira des spectres moyennés discutés à

la section 4.1), cette transformation donne un nouveau spectre décorrélé \tilde{y} qui est égal à :

$$\tilde{y} = S_e^{-\frac{1}{2}}(y - \bar{y}_e) \quad (5.3)$$

où S_e est la matrice de covariance et \bar{y}_e la moyenne des spectres mesurés par IASI qui est utilisée pour calculer S_e , comme décrit à la section précédente.[43] Notons que \bar{y}_e ne doit pas être confondue avec y qui est aussi un spectre moyenné mais sur une période d'un mois et sur des régions océaniques et continentale spécifiques à notre étude. Un exemple de spectre décorrélé par la transformation de Mahalanobis est présenté à la figure 5.2 dont les unités sont données en déviation standard.

Le but de la transformation de Mahalanobis est donc de se débarrasser de la variabilité atmosphérique se propageant dans les spectres. Les résultats obtenus à partir de cette méthode sont présentés à la section 5.3.

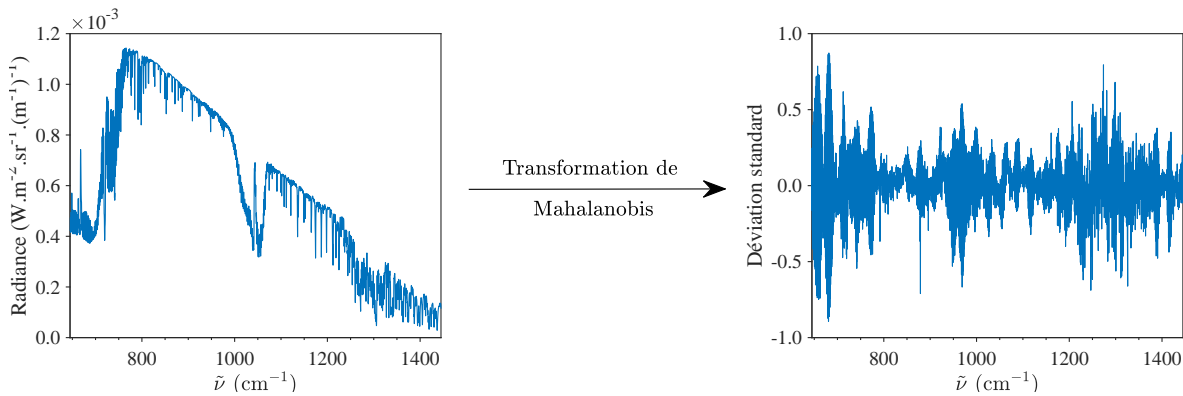


Figure 5.2 – Spectre de radiançe moyenné (à gauche) converti en spectre décorrélé (à droite) par une transformation de Mahalanobis.

5.3 Analyse des spectres décorrélés par une transformation de Mahalanobis

Comme nous l'avons vu à la section 4.3, l'étude des tendances de la contribution du signal spectral de chaque espèce halogénée étudiée dans ce travail au spectre de radiançe à partir des spectres moyennés IASI "bruts" ne fournit pas de résultats totalement concluants. Nous nous sommes donc débarrassés de la variabilité générale en appliquant aux spectres moyennés IASI une transformation de Mahalanobis. Les spectres transformés sont calculés pour chaque spectre moyen en appliquant l'équation 5.3 avec la matrice de covariance de 2013 décrite à la section 5.1 et la moyenne \bar{y}_e associée à cette matrice.

L'évolution du signal sur les dix premières années de mesures IASI est calculée suivant la même procédure que celle utilisée à la section 4.3 en utilisant les spectres décorrélés mais où la première étape n'est plus nécessaire :

- (1) Le spectre décorrélé de 2007, \tilde{y}_{2007} , est soustrait à chaque spectre décorrélé \tilde{y}_t :

$$\tilde{y}_{t \rightarrow 2007} = \tilde{y}_t - \tilde{y}_{2007} \quad (5.4)$$

où t est l'année considérée.

- (2) Une régression linéaire est réalisée pour chaque canal sur les dix années de mesures IASI, donnée en déviation standard/année.

5.3.1 Structures identifiées

La figure 5.3 reprend l'évolution du signal (exprimé en déviation standard/année) de 2007 à 2017 pour la région de l'Océan Pacifique. Afin de mettre en avant la contribution de chaque espèce, nous avons également appliqué une transformation de Mahalanobis aux jacobiens K :

$$\tilde{K} = S_e^{-\frac{1}{2}} K \quad (5.5)$$

Les \tilde{K} de chaque espèce sont également repris à la figure 5.3. Pour les espèces ayant une pente positive, comme ça devrait être le cas de CFC-11, CFC-12, CFC-113 et CCl_4 , on prend l'opposé de \tilde{K} . Les autres espèces étudiées devraient présenter des pentes négatives (augmentation de leur concentration).

Intéressons-nous d'abord au panneau du dessous de la figure 5.3. Celui-ci permet de constater que les tendances de chaque espèce ressortent distinctement une fois la variabilité des autres espèces (H_2O , CH_4 , N_2O et O_3 principalement) enlevée. De plus, les espèces ayant une concentration atmosphérique en croissance (et donc une déviation standard négative) sont HCFC-22, HFC-134a, CF_4 et SF_6 ; pour lesquelles nous calculons des déviations standards/année (à $\tilde{\nu}_{max}$) de respectivement -0,042, -0,043, -0,087 et -0,046. Cela concorde bien avec les tendances mises en évidence par l'organisation mondiale météorologique que nous avons décrites à la section 1.4. C'est le cas également pour les pentes positives et donc les évolutions décroissantes de CFC-11, CFC-12 et CCl_4 avec des déviations standards/année respectives de 0,022, 0,084 et 0,019 (à $\tilde{\nu}_{max}$). La méthode mise en place dans ce travail, qui exploite la variabilité temporelle des espèces à longue durée de vie, nous mène donc à la détection non ambiguë de sept espèces sur les onze étudiées.

Un résultat important, qui n'avait pas pu être obtenu par l'ajustement des spectres moyens (section 4.2), est la détection de HFC-134a principalement dans sa bande entre 1175 et 1200 cm^{-1} . Ce résultat va dans le sens des prédictions du tableau de simulation 3.2 et pointe les limitations de l'inversion des spectres IASI moyen avec la méthode d'estimation optimale pour l'objectif de ce mémoire. HFC-134a peut donc être ajouté à la liste des espèces détectables avec certitude par l'instrument IASI.

Pour CFC-113, HCFC-142b et HFC-23, l'examen de la figure 5.3 ne révèle pas les signatures attendues, ce qui suggère que leurs évolutions ne sont pas observables. Une

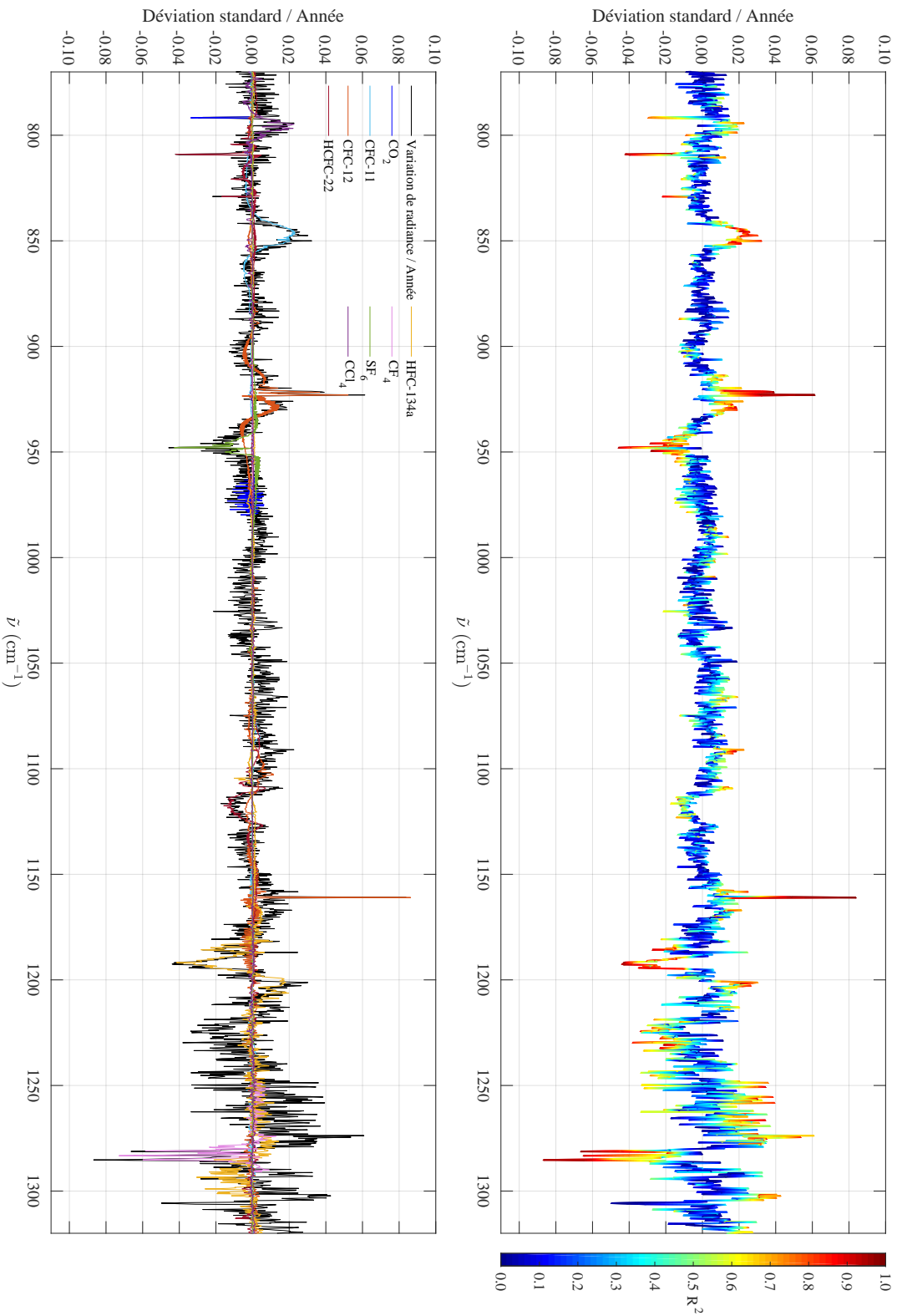


Figure 5.3 – Panneau du bas : tendances exprimées en déviation standard/année sur dix ans des spectres moyennés d'octobre enregistrés par IASI au-dessus de l'Océan Pacifique ($[35^\circ 40'] \text{ lat}$; $[-180^\circ -140^\circ] \text{ lon}$) desquels la variation atmosphérique (vapeur d'eau, température, ...) est enlevée par une transformation de Mahalanobis (spectre noir). Les jacobiens se rapportant aux différentes espèces, également traités par une transformation de Mahalanobis sont donnés en couleur. Panneau du haut : même tendance que pour le panneau du bas, colorée selon le carré du coefficient de corrélation des tendances pour chaque canal.

première hypothèse serait que leur contribution au spectre de radiance est trop faible. Une seconde hypothèse serait que leur signal est masqué par ceux des autres CFC ou des autres espèces apparentées dont l'intensité est plus élevée. Autrement dit, il y aurait des interférences entre ces espèces. Par exemple, le signal de HCFC-142b serait trop proche et se confondrait au signal de HFC-134a qui est plus élevé. Tout comme le HFC-23 et le CFC-113 qui se chevaucheraient avec le CFC-12 ou le HCFC-22 (ayant un impact plus important sur le spectre atmosphérique), les rendant "invisibles".

Pour vérifier si les tendances observées sont significatives, nous avons également calculé R^2 , le carré du coefficient de régression linéaire, pour chaque canal. Les valeurs de R^2 obtenues sont présentées dans le panneau supérieur de la figure 5.3. Plus R^2 est élevé (en rouge sur l'échelle de couleur) plus l'évolution du signal est linéaire dans le temps et donc plus la tendance est significative. Alors que pour de faibles valeurs de R^2 , il n'y a que peu ou pas de corrélation entre les années. La majorité des canaux montrant des valeurs de R^2 élevées est attribuée aux espèces mentionnées ci-dessus et identifiées dans le panneau du bas. On peut également constater que les valeurs de R^2 sont logiquement plus élevées aux nombres d'onde où les signaux des espèces sont maximaux. Afin de mettre en évidence l'impact du signal sur la détermination des tendances, les déviations standards pour différents canaux de CFC-12 autour de $923,00 \text{ cm}^{-1}$ sont reprises en graphique à la figure 5.4. Nous y voyons que plus le signal est grand plus la tendance est régulière.

Une autre manière de visualiser les tendances atmosphériques est d'analyser l'évolution du signal atmosphérique année après année par rapport à 2007 comme illustré à la figure 5.5 (pour une année sur deux). Cette figure permet de constater que, pour les premières années suivant 2007, on n'observe pas clairement les structures relevées pour différentes espèces mais que celles-ci apparaissent très clairement vers 2011. Tout comme le premier panneau de la figure 5.3, cette figure permet de différencier les structures qui évoluent de manière progressive et constante au cours du temps par rapport aux variations plus irrégulières. On distingue en particulier les structures associées aux CFC qui diminuent (déviations standard en croissance) et celles des substituts des CFC qui augmentent.

Il est intéressant de faire remarquer que si la majorité des structures qui ressortent des figures 5.3 et 5.5 peut être associée sans ambiguïté à un des CFC/espèces apparentées ciblé au départ du travail (suite aux simulations au chapitre 3) certaines sont non identifiées. Celles-ci sont discutées à la sous-section 5.3.2. On note également plusieurs raies du CO_2 (en bleu à la figure 5.3) vers 975 cm^{-1} avec des valeurs négatives indiquant une augmentation des concentrations. Le fait que le signal du CO_2 ressort à ces nombres d'ondes plus que dans la région $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ s'explique par le fait que l'absorption est ici moins saturée. Cette région à 975 cm^{-1} pourrait donc être exploitée dans le futur pour étudier l'évolution temporelle du signal de CO_2 qui n'est pas observable dans les régions saturées en CO_2 .

Finalement, nous nous sommes également intéressés aux spectres enregistrés au-dessus de la Chine. Le but étant d'éventuellement observer des différences par rapport au Paci-

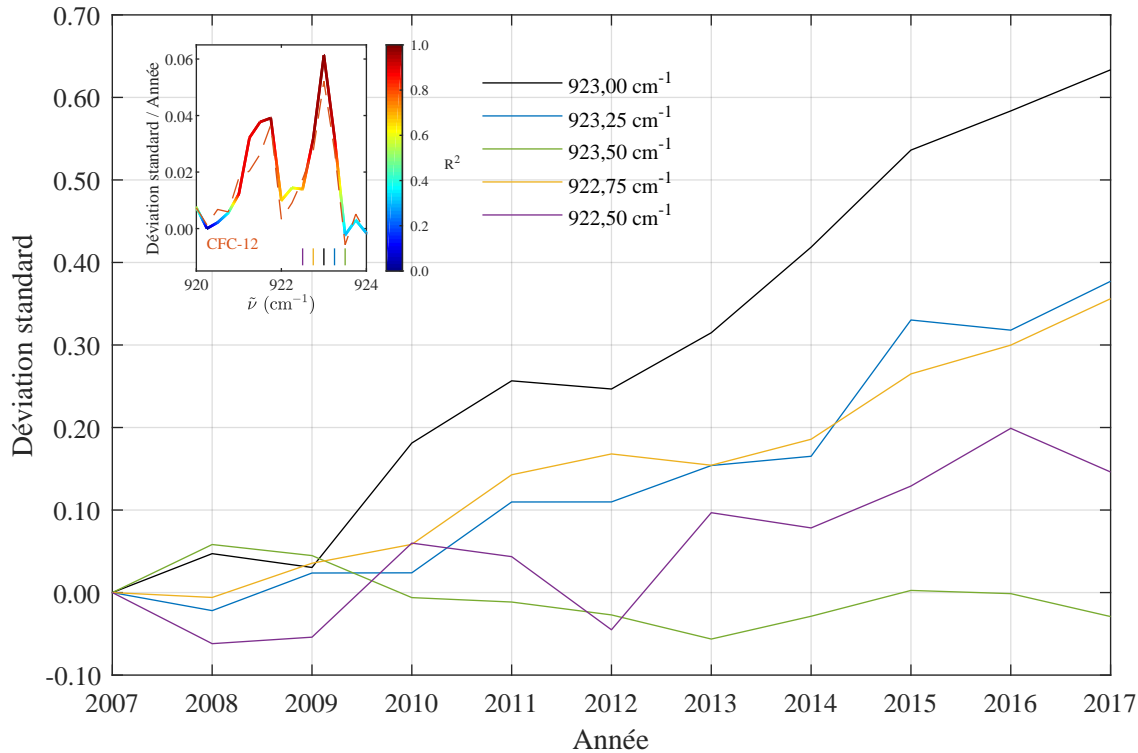


Figure 5.4 – Évolution de la déviation standard sur dix ans pour différents canaux (représentés en différentes couleurs) de CFC-12 autour de $923,00 \text{ cm}^{-1}$. Cette évolution est déduite à partir des spectres moyennés d’octobre enregistrés au-dessus de l’Océan Pacifique ($[35^\circ \text{ } 40^\circ]$ lat ; $[-180^\circ \text{ } -140^\circ]$ lon) par IASI. L’encart en haut à gauche reprend l’évolution du signal (en déviation standard/année) de la figure 5.3 dans la région de 923 cm^{-1} et indique les canaux ciblés.

figure. Les résultats obtenus sont donnés à la figure 5.6. On retrouve les mêmes structures de CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, CF_4 , SF_6 et CCl_4 . Leur déviation standard/année (à $\tilde{\nu}_{max}$) sont respectivement 0,027, 0,96, -0,051, -0,047, -0,109, -0,047 et 0,019. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour le Pacifique. Concernant les structures non identifiées, on détecte certains signaux supplémentaires qui ne sont pas observés au-dessus de l’océan. Ceux-ci sont discutés ci-dessous.

5.3.2 Structures non identifiées

Comme expliqué dans la section précédente, plusieurs structures observées aux figures 5.3 et 5.6 restent non identifiées. Nous avons répertorié au tableau 5.1 celles qui sont les plus significatives, à savoir celles avec un $R^2 \geq 0,64$ et une déviation standard/année $> \pm 0,01$. Sur les 24 structures répertoriées, quinze le sont dans les spectres au-dessus de l’Océan Pacifique parmi lesquelles deux (à 1213 et 1246 cm^{-1}) ne sont pas observées au-dessus de la Chine. Pour cette région ce sont donc 22 structures récurrentes dans les spectres (mais sujettes à une tendance sur les 10 ans qui est relevée). Nous pouvons émettre l’hypothèse que les structures retrouvées dans les deux régions sont associées à des espèces à longue durée de vie tandis que celles qui n’apparaissent qu’au niveau de la

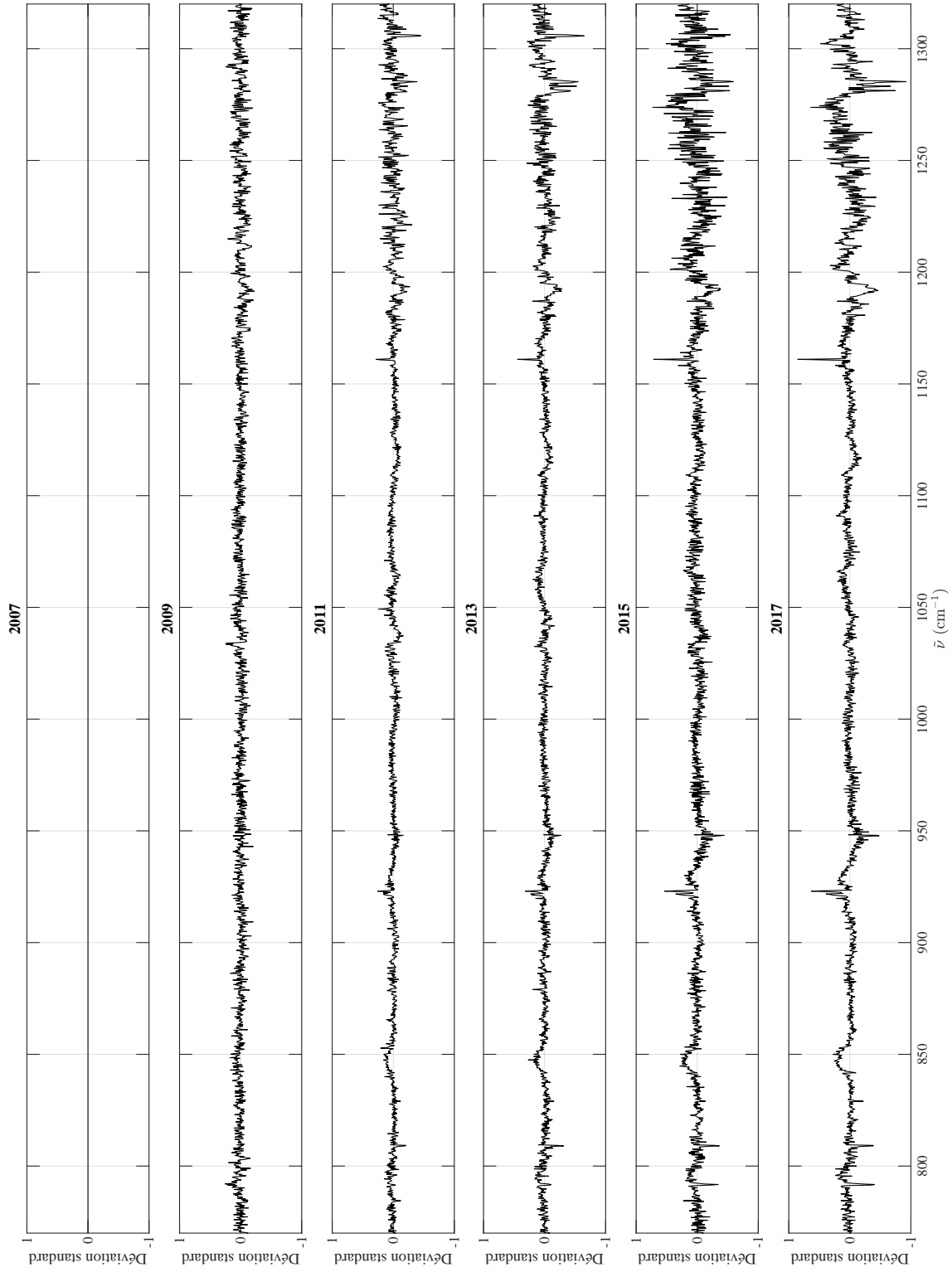


Figure 5.5 – Évolution du signal atmosphérique (en déviation standard), résultant de la transformation de Mahalanobis pour une année sur deux, de 2007 à 2017.

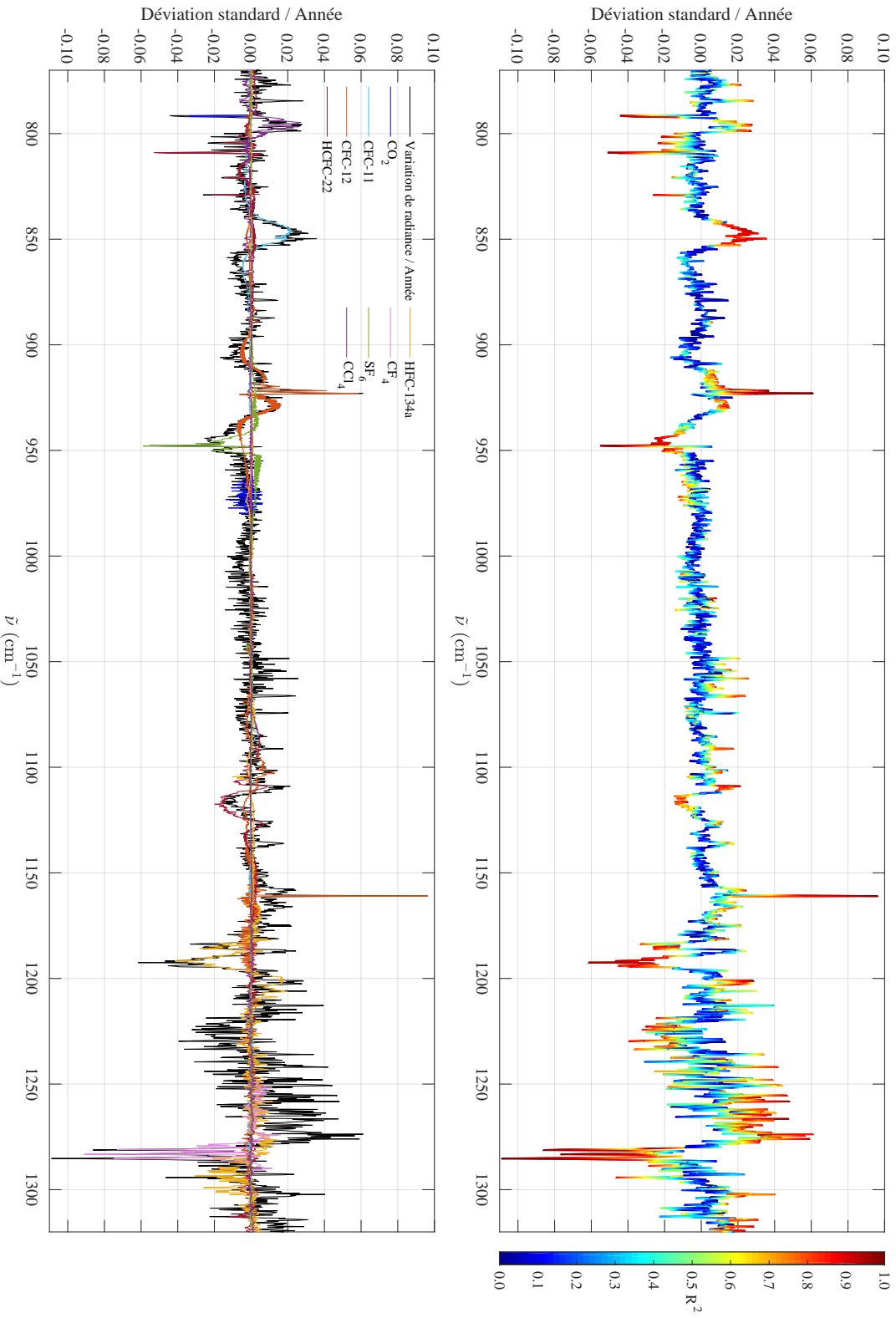


Figure 5.6 – *Panneau du bas* : tendances exprimées en déviation standard/année sur dix ans des spectres moyennés d'octobre enregistrés par IASI au-dessus de la Chine ($[25^{\circ} 45']$ lat ; $[112^{\circ} 117^{\circ}]$ lon) desquels la variation atmosphérique (vapeur d'eau, température, ...) est enlevée par une transformation de Mahalanobis (spectre noir). Les jacobiens se rapportant aux différentes espèces, également traités par une transformation de Mahalanobis sont donnés en couleur. *Panneau du haut* : même tendance que pour le panneau du bas, colorée selon le carré du coefficient de corrélation des tendances pour chaque canal.

Chine proviendraient de sources ponctuelles localisées en Chine pour des espèces ayant un temps de vie trop court pour atteindre l'océan. Malgré nos efforts, nous n'avons pas réussi dans le cadre de ce mémoire à attribuer ces structures à des espèces précises.

Ce tableau est néanmoins important et pourra être utile pour des études futures. Il fournit deux types d'informations : les régions spectrales où on devrait détecter des espèces atmosphériques encore non identifiées et leur tendance à diminuer ou à augmenter au cours du temps.

$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Océan Pacifique		Chine	
	Déviatiion standard/Année	R^2	Déviatiion standard/Année	R^2
777,00			0,022	0,84
784,50			0,028	0,79
1048,50			0,021	0,69
1054,00			0,016	0,87
1058,00			0,026	0,79
1066,00	0,019	0,71	0,021	0,78
1091,00	0,023	0,72	0,018	0,76
1136,25			0,017	0,68
1213,00	0,020	0,64		
1218,75	-0,027	0,72	-0,025	0,86
1224,25	-0,034	0,88	0,032	0,86
1229,50	-0,027	0,76	-0,032	0,91
1233,50	-0,032	0,67	-0,036	0,77
1242,00			0,042	0,84
1246,00	-0,018	0,65		
1248,00	0,020	0,70	0,039	0,81
1255,50	0,038	0,84	0,047	0,90
1258,25	0,039	0,83	0,048	0,96
1266,50	0,034	0,89	0,048	0,96
1273,75	0,061	0,67	0,061	0,83
1302,25	0,043	0,73	0,040	0,77
1314,25			0,031	0,84
1318,25			0,016	0,81
1319,50	0,027	0,64	0,024	0,90

Table 5.1 – Nombre d'onde, déviatiion standard/année et R^2 associés aux structures non identifiées observées sur les tendances sur dix ans des spectres moyennés d'octobre enregistrés par IASI au-dessus de l'Océan Pacifique ($[35^\circ 40^\circ]$ lat ; $[-180^\circ -140^\circ]$ lon) et de la Chine ($[25^\circ 45^\circ]$ lat ; $[112^\circ 117^\circ]$ lon) auxquels ont été enlevés la variatiion atmosphérique (vapeur d'eau, température, ...) par une transformation de Mahalanobis (voir figures 5.3 et 5.6). Ces structures correspondent à toutes celles avec une déviatiion standard $> \pm 0,01$ et un $R^2 \geq 0,64$.

5.4 Restitution des concentrations de surface

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous déterminons les tendances annuelles des CFC et autres molécules apparentées de manière quantitative. À cette fin, nous devons restituer leur concentration de surface. La méthode utilisée s'inspire de la méthode d'inversion par estimation optimale décrite à la sous-section 2.3.1. À la place de la matrice de covariance S_η qui fait référence au bruit de l'instrument IASI, on utilise la matrice de covariance S_e décrite précédemment (voir section 5.1 et figure 5.1).[44] L'équation obtenue est :

$$\hat{x} = x_0 + (K^T S_e^{-1} K)^{-1} K^T S_e^{-1} (y - \bar{y}_e) \quad (5.6)$$

où x_0 est la concentration de surface de référence, K le jacobien ($K = \frac{\partial y}{\partial x}$) et S_e la matrice de covariance ; tandis que y correspond au spectre IASI moyenné et \bar{y}_e à la moyenne des spectres mesurés pour calculer S_e . $(K^T S_e^{-1} K)^{-1}$ est un terme constant et $K^T S_e^{-1} (y - \bar{y}_e)$ peut être vu comme la projection du jacobien sur la différence $(y - \bar{y}_e)$ permettant de faire ressortir la signature d'une espèce, le tout inversément pondéré par la variabilité associée à chaque canal. Cette pondération permet d'accentuer l'impact des canaux ayant une plus faible variabilité atmosphérique.

Le principe est donc de traiter toute la variabilité des spectres comme s'il s'agissait du bruit. Cela permet de séparer la contribution d'une espèce ciblée au spectre de radiance par rapport aux variations atmosphériques qui ont un impact plus important sur ce même spectre. Les concentrations de surface restituées à partir de cette méthode sont présentées et discutées à la section 5.5.

5.5 Analyse des tendances des concentrations de surface sur 10 ans

L'équation 5.6 est appliquée à chaque espèce pour chaque année de mesures IASI. Comme pour la section 5.3, la matrice S_e utilisée est la matrice de covariance pour 2013 déterminée pour l'ensemble du globe. Néanmoins, \bar{y}_e utilisé n'est plus la moyenne des spectres de 2013 pour l'ensemble du globe mais le spectre moyenné d'octobre 2013 y_{2013} . Celui-ci étant spécifique à la région terrestre étudiée, les concentrations seront plus représentatives du milieu observé. Quant aux concentrations de surface de référence x_0 , elles sont fournies par le réseau AGAGE pour les mesures d'octobre 2013 à la station Trinidad Head située en Californie.¹ L'équation 5.6 devient :

$$\hat{x} = x_{AGAGE,2013} + (K^T S_e^{-1} K)^{-1} K^T S_e^{-1} (y - y_{2013}) \quad (5.7)$$

où $x_{AGAGE,2013}$ correspond à la concentration fournie par le réseau AGAGE en octobre 2013 à la station Trinidad Head. Une conséquence est que la valeur de \hat{x} calculée pour le

1. La station de mesures Trinidad Head est localisée aux coordonnées (41,05° ; 124,15°).

mois d'octobre 2013 sera égale à $x_{AGAGE,2013}$. Les jacobiens K sont calculés à partir de simulations de spectre atmosphérique pour l'année 2013 ; comme suit :

$$K = \frac{y_{2013+\varepsilon} - y_{2013}}{x_{2013+\varepsilon} - x_{2013}} \quad (5.8)$$

où y_{2013} est le spectre de radiance simulé en tenant compte de l'espèce ciblée et $y_{2013+\varepsilon}$ le spectre simulé en multipliant la concentration de surface réelle $x_{2013+\varepsilon}$ par 1,05 (+ ε par rapport à l'abondance réelle) ; ainsi $x_{2013+\varepsilon}$ correspond à la concentration de surface multipliée par 1,05 et donc auquel on ajoute une petite quantité ε .

L'équation 5.7 est résolue pour les sept espèces détectées sans ambiguïté au-dessus de l'Océan Pacifique et au-dessus de la Chine : CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, CF_4 , SF_6 et CCl_4 . Les concentrations de surface sont calculées en utilisant pour chaque espèce la région du spectre où son signal est important et dans laquelle il n'y a pas d'interférences avec d'autres espèces. Ces régions spectrales sont données à la table 5.2.

Espèce	Gamme spectrale (cm^{-1})
CFC-11	830 – 877
CFC-12	890 – 935
HCFC-22	803 – 825
HFC-134a	1171 – 1249
CF_4	1250 – 1293
SF_6	934 – 962
CCl_4	793 – 803

Table 5.2 – Régions spectrales utilisées pour restituer les concentrations de surface des espèces considérées dans ce travail.

Les concentrations de surface obtenues pour chacun de ces gaz sont portées en graphique à la figure 5.7. Afin d'évaluer la pertinence de ces résultats, on les compare avec les concentrations provenant du site Trinidad Head du réseau AGAGE. Celles-ci sont également reprises à la figure 5.7.

La moyenne entre les concentrations obtenues pour la Chine et pour l'Océan Pacifique de chaque année est utilisée pour déterminer les valeurs de tendance (en ppt/an). Celles-ci sont calculées à partir d'une régression linéaire (en pointillés bleus à la figure 5.7). De la même manière, les valeurs de tendance pour les concentrations AGAGE sont également reprises à la figure 5.7 en pointillés verts.

Dans un premier temps, nous pouvons constater que les concentrations obtenues à partir des données au-dessus de la Chine ont des valeurs proches de celles obtenues au-dessus de l'Océan Pacifique. Cela est en adéquation avec le long temps de vie des espèces étudiées qui ont le "temps" de bien se mélanger dans la troposphère. Au-delà, l'accord général entre les concentrations retrouvées dans les deux régions, mais aussi leur évolution dans le temps, est prometteur par rapport à la stabilité des mesures IASI (ce qui

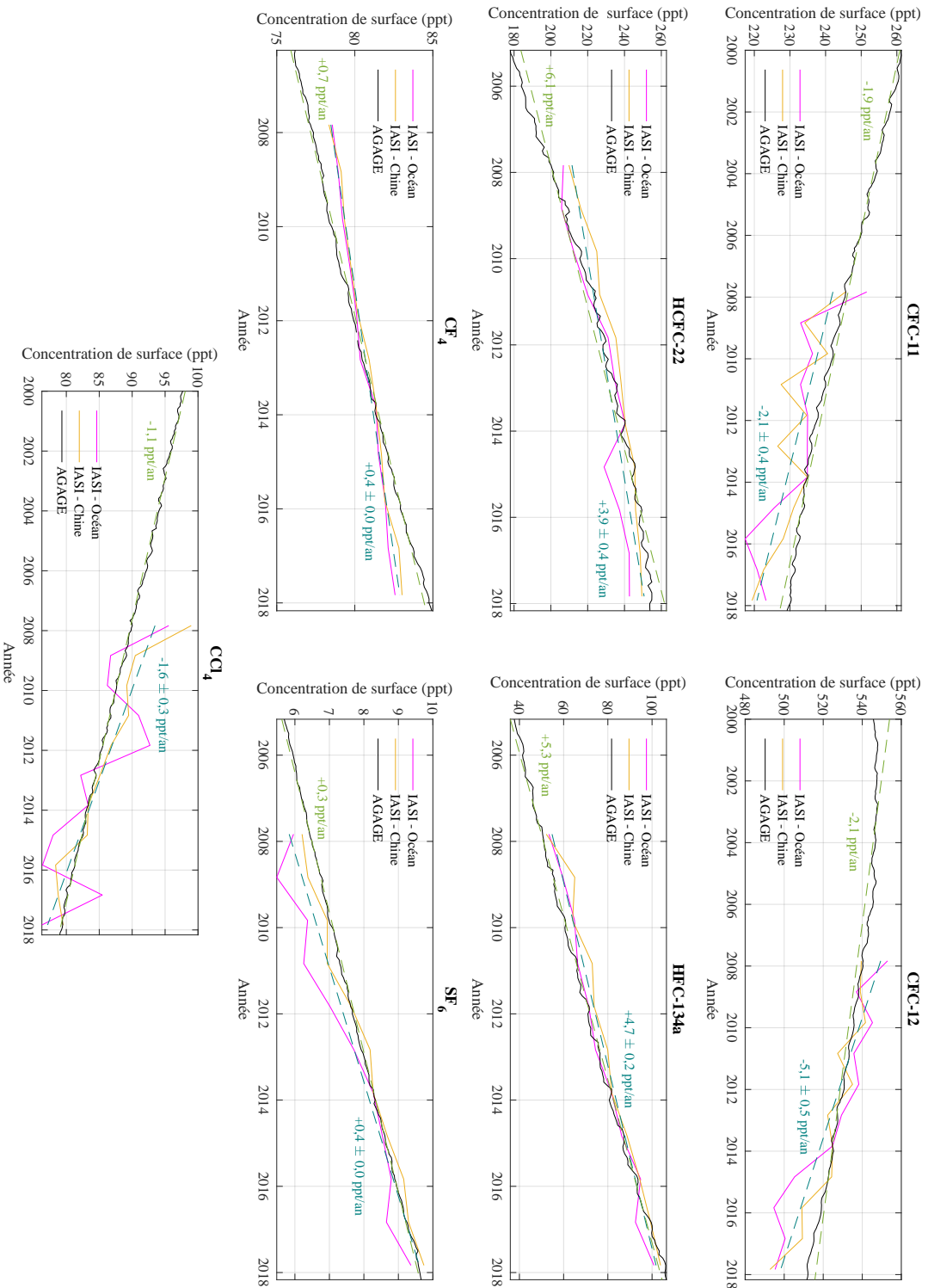


Figure 5.7 – Évolution au cours du temps des concentrations de surface obtenues à partir des mesures IASI enregistrées au-dessus de la Chine (25° 45° lat ; 112° 117° lon) et de l’Océan Pacifique (35° 40° lat ; -180° -140° lon) ainsi que celles provenant de la station Trinidad Head ($41,05^{\circ}$; $124,15^{\circ}$) du réseau de mesures AGAGE. Valeurs des tendances déterminées à partir des régressions linéaires : de la moyenne entre les concentrations de la Chine et de l’Océan (pointillés bleus), et des concentrations provenant de la station Trinidad Head (pointillés verts).

est déterminant pour l'analyse des tendances). Les concentrations de surface satellitaires IASI sont aussi semblables aux concentrations *in situ* du réseau AGAGE, ce qui est la conséquence directe de l'équation 5.7.

En ce qui concerne les évolutions sur les 10 ans, il est d'abord important de constater qu'elles vont toutes dans le même sens que celles des mesures *in situ* du réseau AGAGE. Ainsi IASI reproduit qualitativement les diminutions pour CFC-11, CFC-12 et CCl₄ et les augmentations des concentrations pour les autres. Ensuite, d'un point de vue quantitatif, les valeurs de tendance pour IASI et AGAGE respectivement sont : $-2,1 \pm 0,4$ et $-1,9$ ppt/an pour CFC-11; $-5,1 \pm 0,5$ et $-2,1$ ppt/an pour CFC-12; $+3,9 \pm 0,4$ et $+6,1$ ppt/an pour HCFC-22; $+4,7 \pm 0,2$ et $+5,3$ ppt/an pour HFC-134a; $+0,4 \pm 0,0$ et $+0,7$ ppt/an pour CF₄; $+0,4 \pm 0,0$ et $+0,3$ ppt/an pour SF₆ et $-1,6 \pm 0,3$ et $-1,1$ ppt/an pour CCl₄. Pour CFC-11, HFC-134a, CF₄, SF₆ et CCl₄, ces valeurs de tendance annuelle de concentrations de surface sont très proches entre celles déterminées à partir de mesures *in situ* AGAGE et celles restituées à partir des mesures IASI avec une différence absolue de 0,2 ppt/an, 0,6 ppt/an, 0,3 ppt/an, 0,1 ppt/an et 0,5 ppt/an respectivement. Notons tout de même que les tendances de concentration de CF₄ qui sont très régulières présentent des pentes nettement différentes entre IASI et le réseau AGAGE. L'écart entre les tendances des concentrations de surface IASI et AGAGE pour CFC-12 et HCFC-22 est étonnamment plus conséquent avec une différence absolue respective de 3,0 ppt/an et 2,2 ppt/an. Nous n'avons pas trouvé les raisons d'un tel écart dans le cadre de ce travail. Cela nécessite une analyse plus approfondie en augmentant le nombre de données. Ici, nous n'avons travaillé qu'avec 11 mesures, chacune sensée représenter une année. En augmentant ce nombre, on devrait être en mesure de réduire la variabilité entre les années pour avoir des tendances en ppt/an plus consistantes.

5.6 Discussion

Les deux méthodes utilisées dans ce chapitre pour analyser les tendances des CFC et autres espèces apparentées à partir de spectres IASI (voir section 5.2) et pour restituer leur concentration de surface (voir section 5.4), donnent des résultats très concluants. Le fait que les concentrations de surface et les tendances concordent avec celles obtenues par AGAGE est très prometteur pour les futures études sur les gaz contrôlés par les Protocoles de Montréal et de Kyoto. En effet, AGAGE fournit des données très fiables car elles sont fréquemment comparées avec d'autres réseaux de mesures indépendants, renforçant la validité des résultats obtenus dans ce travail. Elles sont cependant limitées à des zones éloignées des sources et pourraient ne pas être totalement représentatives, en tout cas pas pour les espèces à courte durée de vie. L'utilisation d'un instrument comme IASI, qui a quant à lui une couverture spatiale globale, permettrait de fournir des données plus représentatives de ces zones au sein desquelles se situent des sources. Ces méthodes

présentent toutefois certaines limites. Tout d'abord, la matrice de covariance S_e utilisée est représentative de l'ensemble du globe alors qu'on travaille sur deux régions spécifiques. Il faudrait idéalement la recalculer pour chacune de ces deux régions. De plus, S_e est déterminée à partir des spectres de 2013. Or l'année de référence utilisée pour déterminer l'évolution du signal sur dix ans est 2007. Pour faciliter la compréhension des résultats, il serait préférable de déterminer S_e à partir des spectres de 2007. Le même raisonnement peut être tenu pour la moyenne des spectres \bar{y}_e qui est également calculée pour l'entièreté du globe en 2013. Il faudrait par conséquent la recalculer pour les deux régions au-dessus de la Chine et de l'Océan Pacifique en 2007.

Finalement, les spectres moyennés sont déterminés à partir des scènes sans nuages. Or, l'algorithme utilisé pour évaluer les nuages a déjà changé plusieurs fois sur les dix ans de mesures IASI. Il se peut donc, par exemple, qu'une scène évaluée comme nuageuse en 2007 ne le soit pas en 2012. Le nombre de scènes sans nuages (déterminant le nombre de spectres disponibles pour calculer le spectre moyenné) est donc influencé par la version de l'algorithme utilisée. Les incertitudes liées aux nuages sur les spectres moyennés sont donc différentes en fonction de l'année de mesures. Il est prévu qu'EUMETSAT retravaille tous les spectres avec un seul algorithme. Cela permettra de fournir une série temporelle totalement cohérente et donc mieux adaptée à l'analyse des tendances.

6 Conclusion et perspectives

Etant donné leur impact sur l'équilibre de l'ozone stratosphérique et sur le réchauffement global, la production et les émissions vers l'atmosphère de la plupart des espèces halogénées sont soumises à des régulations internationales. Le Protocole de Montréal (1987) et ses amendements, dont celui de Kigali en 2016, posent en particulier un cadre réglementaire contraignant sur les CFC, HCFC et HFC, avec l'objectif de faire diminuer significativement leurs concentrations dans l'atmosphère dans les prochaines années. La surveillance des concentrations de ces espèces est importante en ce sens qu'elle permet de vérifier l'efficacité des protocoles (et leur respect) mais aussi de suivre et comprendre l'évolution globale du système atmosphérique. Des instruments de mesures *in situ* localisés dans des stations organisées en réseau, effectuent depuis les années 1980 un suivi très précis des concentrations de ces composés. Il pourrait être complété favorablement par des mesures plus globales provenant de satellites d'observation de la Terre, pour autant que celles-ci permettent la détection des espèces les plus importantes et soient suffisamment précises. C'est dans ce cadre que ce travail a été réalisé. Il s'est attaché à la détection des signatures spectrales de composés halogénés dans les mesures de l'instrument IASI, dans le domaine de l'infrarouge thermique entre 770 et 1320 cm^{-1} , et à l'évaluation de la capacité de cet instrument à suivre l'évolution des concentrations de ces espèces dans le temps. Notre recherche a ciblé onze espèces halogénées, choisies pour leur abondance actuelle importante ou en évolution nette, ou le soupçon de sources locales. Il s'agit de CFC-11, CFC-12, CFC-113, HCFC-22, HCFC-142b, HFC-134a, HFC-23, CF_4 , SF_6 , CCl_4 et CH_2Cl_2 .

Notre travail a d'abord évalué les meilleures régions spectrales pour détecter ces composés et déterminé pour chacun un seuil de détection théorique. Il s'est ensuite focalisé sur l'analyse des spectres moyennés sur le mois d'octobre de chaque année de 2007 à 2017 et spatialement sur deux régions relativement grandes : une région éloignée de sources potentielles située dans l'Océan Pacifique et une région continentale au niveau de la Chine. Les spectres moyennés, qui contiennent environ 8 000 spectres individuels et qui ont été choisis non-nuageux, permettent d'abaisser considérablement le bruit de mesure et donc le seuil de détection théorique pour les différents composés. Au terme du travail nous aboutissons à l'identification certaine de sept espèces sur les onze considérées : CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, CF_4 , SF_6 et CCl_4 . C'est un résultat important car il s'agit

pour les cinq dernières des premières observations aussi nettes de leur signature spectrale dans les mesures de IASI. La détection dans les spectres moyens a été rendue possible pour les composés absorbant plus faiblement grâce au développement d'une méthode originale de blanchiment des spectres, basée sur une transformation de Mahalanobis. Cette dernière permet de s'affranchir de la variabilité atmosphérique globale dans l'espace des radiances (due principalement à H₂O, O₃, CH₄ et N₂O dans la gamme spectrale considérée) pour ne garder que la variabilité lente dans le temps, liée aux espèces montrant une tendance significative de leurs concentrations. Nous avons démontré dans ce travail la puissance de cette méthode par rapport à des techniques plus conventionnelles d'ajustement des spectres utilisant une procédure itérative basée sur la résolution des équations du transfert radiatif. Ces dernières n'ont en effet pas donné des résultats totalement convaincants pour toutes les espèces (en particulier HFC-134a), en raison de la difficulté d'ajuster les spectres moyennés avec des paramètres atmosphériques représentatifs, surtout dans les régions spectrales fortement affectées par les contributions fortes d'autres composés (H₂O, CH₄, N₂O). Notons finalement qu'aucune des méthodes explorées dans ce travail n'a permis de mettre en évidence les signatures de CFC-113, HCFC-142b, HFC-23 et CH₂Cl₂ dans les spectres IASI moyennés, à cause d'une contribution au spectre de radiance trop faible.

La stabilité spectrale et radiométrique des mesures IASI sur les 10 années de ses opérations nous a permis d'examiner la possibilité qu'offre le sondeur pour suivre l'évolution temporelle des concentrations des sept espèces mises en évidence. L'analyse se base sur l'évolution des concentrations de surface, obtenues en rapportant l'amplitude des signaux spectraux aux valeurs de référence du réseau AGAGE à la station de Trinidad Head en 2013. Nous montrons que les mesures de IASI permettent de révéler les tendances attendues, à savoir une diminution des concentrations pour CFC-11, CFC-12 et CCl₄, et une augmentation pour HCFC-22, HFC-134a, CF₄ et SF₆. Malgré une variabilité inter-annuelle qui reste importante dans les mesures IASI (même lorsque la moyenne entre les deux régions est considérée), les tendances sont raisonnablement en accord avec celles de la station de Trinidad Head pour la plupart des composés, ce qui est très prometteur dans la perspective d'un suivi sur le long terme des concentrations. On note cependant des différences qui semblent significatives, en particulier une diminution plus rapide pour CFC-12 avec les mesures IASI ($-5,1 \pm 0,5$ ppt/an contre $-2,1$ ppt/an) et au contraire une augmentation plus lente pour HCFC-22 ($+3,9 \pm 0,4$ ppt/an contre $+6,1$ ppt/an) et CF₄ ($+0,4$ ppt/an contre $+0,7$ ppt/an). Les raisons de ces différences nécessiteront un travail plus poussé.

Un autre résultat important de ce travail provient de l'identification dans les spectres décorrélés après transformation de Mahalanobis, de 24 structures spectrales nettes, auxquelles nous n'avons pas pu, dans le cadre de ce travail, associer une espèce responsable.

Le fait que ces signatures se révèlent suggèrent qu'elles sont associées à des espèces dont les concentrations varient, comme pour les CFC, au-delà de la variabilité intra-annuelle globale. Les nombres d'onde correspondant à ces structures ont été répertoriés afin de permettre plus facilement leur identification dans le futur.

Bibliographie

- [1] World Meteorological Organization, “Scientific Assessment of Ozone Depletion : 2018,” Tech. Rep. 58, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, Switzerland, 2018.
- [2] World Meteorological Organization, “Scientific Assessment of Ozone Depletion : 2010,” Tech. Rep. 52, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, Switzerland, 2010.
- [3] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [4] L. N. Plummer and E. Busenberg, “Chlorofluorocarbons,” in *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, pp. 441–478, Springer US, 2000.
- [5] S. Pinnock, M. D. Hurley, K. P. Shine, T. J. Wallington, and T. J. Smyth, “Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, no. D11, pp. 23,227–23,238, 1995.
- [6] J. C. Laube, M. J. Newland, C. Hogan, C. A. M. Brenninkmeijer, P. J. Fraser, P. Martinerie, D. E. Oram, C. E. Reeves, T. Röckmann, J. Schwander, E. Witrant, and W. T. Sturges, “Newly detected ozone-depleting substances in the atmosphere,” *Nature Geoscience*, vol. 7, no. 4, pp. 266–269, 2014.
- [7] X. Fang, S. Park, T. Saito, R. Tunnicliffe, A. L. Ganesan, M. Rigby, S. Li, Y. Yokouchi, P. J. Fraser, C. M. Harth, P. B. Krummel, J. Mühle, S. O’Doherty, P. K. Salameh, P. G. Simmonds, R. F. Weiss, D. Young, M. F. Lunt, A. J. Manning, A. Gressent, and R. G. Prinn, “Rapid increase in ozone-depleting chloroform emissions from China,” *Nature Geoscience*, vol. 12, no. 2, pp. 89–93, 2018.
- [8] R. Hossaini, M. P. Chipperfield, S. A. Montzka, A. A. Leeson, S. S. Dhomse, and J. A. Pyle, “The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane,” *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [9] E. C. L. Elvidge, D. E. Oram, J. C. Laube, A. K. Baker, S. A. Montzka, S. Humphrey, D. A. O’Sullivan, and C. A. M. Brenninkmeijer, “Increasing concentrations of dichloromethane, CH₂Cl₂, inferred from CARIBIC air samples collected 1998–2012,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 4, pp. 1939–1958, 2015.

- [10] *The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer as Either Adjusted or Amended in London, 1990; Copenhagen, 1992; Vienna, 1995; Montreal, 1997; and Beijing, 1999.* United Nations Environment Programme, 2000.
- [11] R. M. Zaharia, “Kyoto Protocol,” in *Encyclopedia of Corporate Social Responsibility*, pp. 1562–1569, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [12] CCNUCC, “Qu’est-ce que l’Accord de Paris?.” <https://unfccc.int/fr/process-and-meetings/l-accord-de-paris/qu-est-ce-que-l-accord-de-paris>. Consulté le 28 mai 2019.
- [13] S. A. Montzka, M. McFarland, S. O. Andersen, B. R. Miller, D. W. Fahey, B. D. Hall, L. Hu, C. Siso, and J. W. Elkins, “Recent Trends in Global Emissions of Hydrochlorofluorocarbons and Hydrofluorocarbons : Reflecting on the 2007 Adjustments to the Montreal Protocol,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 19, pp. 4439–4449, 2014.
- [14] D. Say, A. L. Ganesan, M. F. Lunt, M. Rigby, S. O’Doherty, C. Harth, A. J. Manning, P. B. Krummel, and S. Bauguitte, “Emissions of CFCs, HCFCs and HFCs from India,” *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pp. 1–30, 2019.
- [15] S. Montzka, S. Reimann, A. Engel, K. Krüger, S. O’Doherty, W. Sturges, D. Blake, M. Dorf, P. Fraser, L. Froidevaux, K. Jucks, K. Kreher, M. Kurylo, A. Mellouki, J. Miller, O.-J. Nielsen, V. Orkin, R. Prinn, R. Rhew, M. Santee, A. Stohl, and D. Verdonik, “Chapter 1 - Ozone-Depleting-Substances (ODSs) and Related Chemicals in Scientific Assessment of Ozone Depletion : 2010,” Tech. Rep. 52, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52, Geneva, Switzerland, 2011.
- [16] S. O’Doherty, D. M. Cunnold, B. R. Miller, J. Mühle, A. McCulloch, P. G. Simmonds, A. J. Manning, S. Reimann, M. K. Vollmer, B. R. Grealley, R. G. Prinn, P. J. Fraser, L. P. Steele, P. B. Krummel, B. L. Dunse, L. W. Porter, C. R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, P. K. Salameh, C. M. Harth, R. H. J. Wang, and R. F. Weiss, “Global and regional emissions of HFC-125 (CHF_2CF_3) from in situ and air archive atmospheric observations at AGAGE and SOGE observatories,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 114, no. D23, 2009.
- [17] E. Mahieu, R. Zander, G. C. Toon, M. K. Vollmer, S. Reimann, J. Mühle, W. Bader, B. Bovy, B. Lejeune, C. Servais, P. Demoulin, G. Roland, P. F. Bernath, C. D. Boone, K. A. Walker, and P. Duchatelet, “Spectrometric monitoring of atmospheric carbon tetrafluoride (CF_4) above the Jungfraujoch station since 1989 : evidence of continued increase but at a slowing rate,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, no. 1, pp. 333–344, 2014.
- [18] B. Sen, G. C. Toon, J.-F. Blavier, E. Fleming, and C. Jackman, “Balloon-borne observation of midlatitude fluorine abundance,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 101, no. D4, pp. 9045–9054, 1996.
- [19] J. J. Harrison, C. D. Boone, A. T. Brown, N. D. C. Allen, G. C. Toon, and P. F. Bernath, “First remote sensing observations of trifluoromethane (HFC-23) in the upper

- troposphere and lower stratosphere,” *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 117, no. D5, 2012.
- [20] S. A. Montzka, G. S. Dutton, P. Yu, E. Ray, R. W. Portmann, J. S. Daniel, L. Kuijpers, B. D. Hall, D. Mondeel, C. Siso, J. D. Nance, M. Rigby, A. J. Manning, L. Hu, F. Moore, B. R. Miller, and J. W. Elkins, “An unexpected and persistent increase in global emissions of ozone-depleting CFC-11,” *Nature*, vol. 557, no. 7705, pp. 413–417, 2018.
- [21] P. G. Simmonds, M. Rigby, A. McCulloch, S. O’Doherty, D. Young, J. Mühle, P. B. Krummel, P. Steele, P. J. Fraser, A. J. Manning, R. F. Weiss, P. K. Salameh, C. M. Harth, R. H. J. Wang, and R. G. Prinn, “Changing trends and emissions of hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and their hydrofluorocarbon (HFCs) replacements,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 7, pp. 4641–4655, 2017.
- [22] C. M. Trudinger, P. J. Fraser, D. M. Etheridge, W. T. Sturges, M. K. Vollmer, M. Rigby, P. Martinerie, J. Mühle, D. R. Worton, P. B. Krummel, L. P. Steele, B. R. Miller, J. Laube, F. S. Mani, P. J. Rayner, C. M. Harth, E. Witrant, T. Blunier, J. Schwander, S. O’Doherty, and M. Battle, “Atmospheric abundance and global emissions of perfluorocarbons CF_4 , C_2F_6 and C_3F_8 since 1800 inferred from ice core, firn, air archive and in situ measurements,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 18, pp. 11733–11754, 2016.
- [23] R. G. Prinn, R. F. Weiss, J. Arduini, T. Arnold, H. L. DeWitt, P. J. Fraser, A. L. Ganesan, J. Gasore, C. M. Harth, O. Hermansen, J. Kim, P. B. Krummel, S. Li, Z. M. Loh, C. R. Lunder, M. Maione, A. J. Manning, B. R. Miller, B. Mitrevski, J. Mühle, S. O’Doherty, S. Park, S. Reimann, M. Rigby, T. Saito, P. K. Salameh, R. Schmidt, P. G. Simmonds, L. P. Steele, M. K. Vollmer, R. H. Wang, B. Yao, Y. Yokouchi, D. Young, and L. Zhou, “History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE),” *Earth System Science Data*, vol. 10, no. 2, pp. 985–1018, 2018.
- [24] P. F. Bernath, “Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) : Mission overview,” *Geophysical Research Letters*, vol. 32, no. 15, 2005.
- [25] J. P. Burrows, P. Borrell, and U. Platt, eds., *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [26] G. Dufour, “First measurements of CFC-113 and HCFC-142b from space using ACE-FTS infrared spectra,” *Geophysical Research Letters*, vol. 32, no. 15, 2005.
- [27] R. Nassar, P. F. Bernath, C. D. Boone, S. D. McLeod, R. Skelton, K. A. Walker, C. P. Rinsland, and P. Duchatelet, “A global inventory of stratospheric fluorine in 2004 based on Atmospheric Chemistry Experiment Fourier transform spectrometer (ACE-FTS) measurements,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 111, no. D22, 2006.
- [28] CNES, “IASI.” <https://iasi.cnes.fr/fr>. Consulté le 29 mai 2019.

- [29] F. Hilton, R. Armante, T. August, C. Barnet, A. Bouchard, C. Camy-Peyret, V. Capelle, L. Clarisse, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, A. Collard, C. Crevoisier, G. Dufour, D. Edwards, F. Faijan, N. Fourri e, A. Gambacorta, M. Goldberg, V. Guidard, D. Hurtmans, S. Illingworth, N. Jacquinet-Husson, T. Kerzenmacher, D. Klaes, L. Lavanant, G. Masiello, M. Matricardi, A. McNally, S. Newman, E. Pavelin, S. Payan, E. P equignot, S. Peyridieu, T. Phulpin, J. Remedios, P. Schl ussel, C. Serio, L. Strow, C. Stubenrauch, J. Taylor, D. Tobin, W. Wolf, and D. Zhou, “Hyperspectral Earth Observation from IASI : Five Years of Accomplishments,” *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 93, no. 3, pp. 347–370, 2012.
- [30] C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, S. Turquety, M. George, A. Boynard, M. Pommier, S. Safieddine, P.-F. Coheur, D. Hurtmans, L. Clarisse, and M. Van Damme, “Tracking pollutants from space : Eight years of IASI satellite observation,” *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 347, no. 3, pp. 134–144, 2015.
- [31] C. Clerbaux, A. Boynard, L. Clarisse, M. George, J. Hadji-Lazaro, H. Herbin, D. Hurtmans, M. Pommier, A. Razavi, S. Turquety, C. Wespes, and P.-F. Coheur, “Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 16, pp. 6041–6054, 2009.
- [32] C. Clerbaux, S. Turquety, and P. Coheur, “Infrared remote sensing of atmospheric composition and air quality : Towards operational applications,” *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 342, no. 4-5, pp. 349–356, 2010.
- [33] D. Hurtmans, P.-F. Coheur, C. Wespes, L. Clarisse, O. Scharf, C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, M. George, and S. Turquety, “FORLI radiative transfer and retrieval code for IASI,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 113, no. 11, pp. 1391–1408, 2012.
- [34] L. Rothman, I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. Cohen, L. Couderc, V. Devi, B. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. Gamache, J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. L. Roy, G. Li, D. Long, O. Lyulin, C. Mackie, S. Massie, S. Mikhailenko, H. M uller, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. Polovtseva, C. Richard, M. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. Toon, V. Tyuterev, and G. Wagner, “The HITRAN2012 molecular spectroscopic database,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 130, pp. 4–50, 2013.
- [35] C. D. Rodgers, *Inverse Methods for Atmospheric Sounding*. World Scientific, 2000.
- [36] W. Menzel, D. Tobin, and H. Revercomb, “Infrared Remote Sensing with Meteorological Satellites,” in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pp. 193–264, Elsevier, 2016.

- [37] P.-F. Coheur, B. Barret, S. Turquety, D. Hurtmans, J. Hadji-Lazaro, and C. Clerbaux, “Retrieval and characterization of ozone vertical profiles from a thermal infrared nadir sounder,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 110, no. D24, 2005.
- [38] NOAA-NASA-USAF, *U.S. Standard Atmosphere 1976*. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1976.
- [39] P. F. Coheur, C. Clerbaux, and R. Colin, “Spectroscopic measurements of halocarbons and hydrohalocarbons by satellite-borne remote sensors,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 108, no. D4, 2003.
- [40] A. T. Brown, M. P. Chipperfield, C. Boone, C. Wilson, K. A. Walker, and P. F. Bernath, “Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, no. 16, pp. 2552–2566, 2011.
- [41] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis : The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 1997.
- [42] ECMWF, “Global reanalysis : goodbye ERA-Interim, hello ERA5.” <https://www.ecmwf.int/en/newsletter/159/meteorology/global-reanalysis-goodbye-era-interim-hello-era5>, 2019. Consulté le 27 mai 2019.
- [43] A. Kessy, A. Lewin, and K. Strimmer, “Optimal Whitening and Decorrelation,” *The American Statistician*, vol. 72, no. 4, pp. 309–314, 2018.
- [44] J. C. Walker, A. Dudhia, and E. Carboni, “An effective method for the detection of trace species demonstrated using the MetOp Infrared Atmospheric Sounding Interferometer,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 4, no. 8, pp. 1567–1580, 2011.

Annexe

Simulation des signaux de radiance

Chaque figure présentée dans cette annexe donne, pour le composé considéré, la contribution au spectre de radiance en 2007 (bleu) et 2018 (gris) ainsi que le signal de radiance pour une concentration Δ (vert), correspondant à la différence entre les concentrations de surface de 2018 et 2007, et le bruit de l'instrument satellitaire IASI (rouge).

