



UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

Imagerie infrarouge de l'ammoniac atmosphérique lors de survols de sites industriels et agricoles en Allemagne

Mémoire de fin d'études présenté par **Lara NOPPEN** en vue de l'obtention du diplôme de Master en sciences chimiques à finalité spécialisée

Promoteurs : Lieven Clarisse et Pierre Coheur

Service : Spectroscopie, chimie quantique et télédétection atmosphérique (SQUARES)

Année académique 2020-2021

A insérer dans le mémoire, directement à la suite de la première page de couverture.

CONSULTATION DU MEMOIRE

Je soussigné·e

NOM :

Noppen

PRENOM :

Lara

TITRE DU MEMOIRE :

Imagerie infrarouge de l'ammoniac atmosphérique lors de survols de sites industriels et agricoles en Allemagne

AUTORISE

la consultation du présent mémoire par les utilisateurs des bibliothèques
de l'Université libre de Bruxelles.

Si la consultation est autorisée, le/la soussigné·e concède par la présente à l'Université libre de Bruxelles, pour toute la durée légale de protection de l'œuvre, une licence gratuite et non exclusive de reproduction et de communication au public de son œuvre précisée ci-dessus, sur supports graphiques ou électroniques, afin d'en permettre la consultation par les utilisateurs des bibliothèques de l'ULB et d'autres institutions dans les limites du prêt inter-bibliothèques.

Fait en deux exemplaires, à **Bruxelles, le 06/06/2021**



Signature

Résumé

Les rejets massifs d'azote réactif dans l'atmosphère constituent un enjeu environnemental et sociétal d'envergure majeure car ils déséquilibrent le cycle naturel de l'azote et engendrent une cascade d'effets nuisibles pour la qualité de l'air, les écosystèmes et le climat. Environ 90% de ces rejets se font sous forme d'oxyde d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) et d'ammoniac (NH_3). Sur la dernière décennie, les émissions de dioxyde d'azote (NO_2) ont diminué globalement, mais il n'en va pas de même pour les émissions d'ammoniac (NH_3) qui poursuivent leur augmentation. Quantifier les émissions principales de ces composés et en comprendre les mécanismes sont donc deux facteurs clés pour développer des savoirs scientifiques qui contribuent à la mise en place de réglementations efficaces.

La télédétection spatiale joue un rôle prépondérant dans l'observation globale de ces deux gaz mais les instruments actuels sont limités en matière de résolution spatiale. En effet, ils ne permettent d'identifier que les sources d'émission les plus grandes et les plus isolées et ne différencient pas les plus agglomérées. Pour combler cette lacune et répondre aux besoins de la surveillance à l'échelle du paysage, un nouveau satellite, Nitrosat, a été proposé dans le cadre d'un appel à propositions de l'Agence Spatiale Européenne (ESA). L'instrument permettrait de réaliser des mesures simultanées de NO_2 et de NH_3 à une résolution spatiale inégalée de 500 m pour assurer le monitoring des sources ponctuelles et démontrer leurs impacts sur l'environnement et la santé. En soutien à la proposition Nitrosat, l'ESA a financé le projet Nitrocam (*Nitrogen Cycle Airbone Measurements*), qui vise à cartographier ces deux composés dans la région du Grand Berlin à l'aide de mesures aéroportées, réalisées dans l'infrarouge thermique à une résolution spatiale de 4 m. Dans ce travail, nous exploitons ces données pour la première fois dans le but de démontrer la possibilité de quantifier les sources ponctuelles de NH_3 d'origine anthropique dans cette région.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'analyse des données mesurées à l'automne 2020 lors du survol de la ville industrielle de Piesteritz. Nous avons utilisé des techniques de détection avérées afin d'obtenir des distributions de NH_3 dont nous avons dégradé la résolution spatiale afin de simuler ce que Nitrosat observerait. Les distributions révèlent un panache issu du complexe SKW Piesteritz, premier producteur allemand de NH_3 et d'urée. Les distributions de concentrations de NH_3 obtenues en inversant les spectres enregistrés sont discutées, ainsi que les flux d'émission calculés avec une méthode dite de traverses. La valeur obtenue pour cette émission industrielle est comparée à celle dérivée de données satellitaires actuelles et à celle rapportée dans le registre européen des rejets et transferts de polluants (E-PRTR). Les résultats obtenus suggèrent que les données enregistrées dans cet inventaire sont largement sous-évaluées.

La seconde partie est dédiée à l'exploitation qualitative des mesures aéroportées recueillies au printemps 2021 au-dessus de trois régions d'intérêt (Piesteritz, Staffurt et Magdeburg). En utilisant une méthode de détection sensible, superposée aux images satellites, nous avons identifié les sources d'émissions de NH_3 principales de chaque site et nous les avons comparées aux données répertoriées dans l'inventaire E-PRTR. La mise en évidence d'émissions considérables de NH_3 des bassins de décantation d'une usine de production de carbonate de sodium est un résultat marquant de cette analyse.

Plus généralement, les résultats de ce travail font émerger l'importance incontestable des mesures à haute résolution spatiale pour étudier les sources ponctuelles de NH_3 . Ils soulignent de cette façon l'intérêt de la mission candidate Nitrosat.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	L'atmosphère terrestre et sa couche limite	1
1.2	L'ammoniac (NH_3)	4
1.2.1	Contexte atmosphérique	4
1.2.2	Budget	7
1.2.3	Sources ponctuelles	10
1.2.4	Mesures satellitaires	13
1.3	Objectifs	18
2	Sondage atmosphérique de NH_3 par télédétection	20
2.1	Équation générale du transfert radiatif	20
2.1.1	Notions de base	20
2.1.2	Formulation générale	22
2.1.3	Importance du contraste thermique dans l'infrarouge thermique	24
2.1.4	La bande ν_2 de NH_3	25
2.2	Méthodes de détection de NH_3	26
2.2.1	Méthode des différences de température de brillance	26
2.2.2	Méthode de l'indice de radiance hyperspectral	27
2.3	Restitution de concentrations	28
2.4	Détermination des flux de sources ponctuelles	30
2.4.1	Modèle du panache gaussien	30
2.4.2	Méthode de traverses	31

3	NH₃ mesuré par Hyper-Cam au-dessus de Piesteritz à l'automne 2020	33
3.1	Observations préliminaires	34
3.2	Détection de NH ₃	36
3.2.1	Application des méthodes de détection	38
3.2.2	Le panache	41
3.2.3	Dégradation de la résolution spatiale des mesures	43
3.3	Quantification de NH ₃ issu du site industriel	44
3.3.1	Paramètres d'ajustement	44
3.3.2	Restitution des colonnes de NH ₃	46
3.3.3	Restitution de NH ₃ pour les spectres mesurés dans le panache	49
3.4	Comparaison avec les mesures réalisées par le sondeur IASI	53
3.4.1	Techniques d'échantillonnage	54
3.4.2	Détermination des flux d'émission de NH ₃ à partir des mesures IASI	56
4	NH₃ mesuré par Hyper-Cam au printemps 2021	57
4.1	Sites de mesure	57
4.2	Observations générales	59
4.3	Analyses des distributions	63
4.3.1	Magdeburg	63
4.3.2	Piesteritz	65
4.3.3	Stafffurt	65
5	Conclusions et perspectives	69
	Bibliographie	72

Chapitre 1

Introduction

La production anthropique de composés azotés réactifs, tels que le dioxyde d'azote (NO_2) et l'ammoniac (NH_3), a considérablement modifié le cycle de l'azote au cours des 100 dernières années, causant des dégâts pour la biodiversité, les écosystèmes aquatiques et terrestres et la qualité de l'air.

Ce chapitre introduit brièvement l'atmosphère terrestre et traite plus particulièrement de la couche limite atmosphérique, dont la structure permet de comprendre les mécanismes de transport de l'ammoniac à basse altitude. Nous discutons ensuite de l'évolution de la concentration de NH_3 dans l'atmosphère au cours du siècle passé et des conséquences environnementales inhérentes à son augmentation, suite à la découverte de la fixation industrielle de l'azote. Les processus amenant à l'émission et aux pertes de NH_3 sont également abordés et les principales sources ponctuelles d'émissions anthropiques sont présentées. La section suivante décrit succinctement IASI, un instrument spatial qui fournit aux scientifiques des données globales et journalières de divers composés atmosphériques, dont NH_3 qui nous intéresse ici. Dans ce travail, l'observation à très haute résolution de ce gaz s'appuie sur les mesures issues de la campagne aéroportée Nitrocam dont les résultats sont étudiés dans les chapitres 3 et 4.

1.1 L'atmosphère terrestre et sa couche limite

L'atmosphère terrestre est la fine pellicule de gaz et de particules en suspension qui entoure la Terre. Sa composition chimique a beaucoup varié selon les époques. Actuellement, proche de la surface, elle est principalement composée de diazote N_2 (78%), de dioxygène O_2 (21%), d'argon Ar (<1%) et de gaz en traces.

Les polluants atmosphériques font principalement référence aux gaz en traces introduits par l'homme dans l'atmosphère, directement ou indirectement, qui ont des conséquences néfastes sur la santé, l'environnement et le climat. Depuis la révolution industrielle du XIX^e siècle, ils sont en constante évolution et perturbent l'équilibre atmosphérique. Ces changements ont mené à la définition d'une nouvelle ère géologique, l'Anthropocène, caractérisée par l'exploitation des ressources naturelles au profit de l'humanité [Seinfeld and Pandis, 2016].

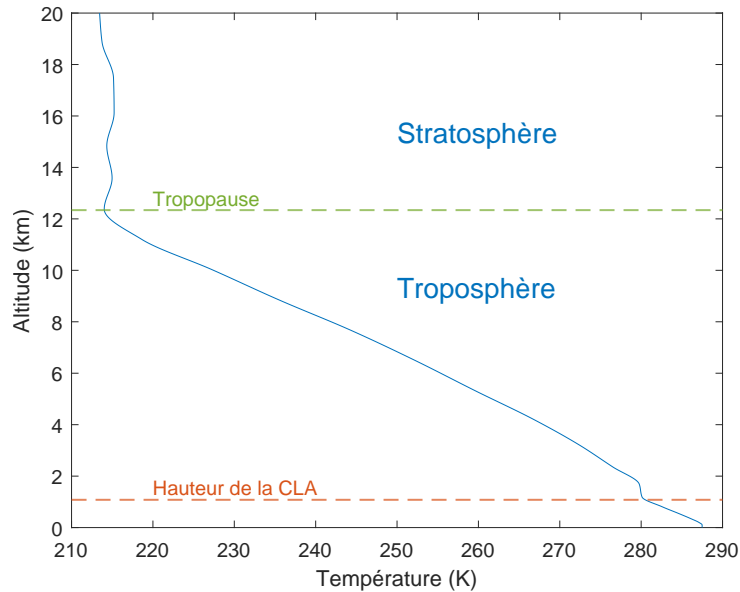


FIGURE 1.1 – Profil de température de l’atmosphère modélisé par une analyse de données météorologiques du centre européen ECMWF (ERA5) [Hersbach et al., 2020], à Piesteritz (Allemagne), le 8 octobre 2020 à 19h00.

L’atmosphère terrestre peut être décomposée en plusieurs couches horizontales successives qui diffèrent selon leur composition et leur température : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l’exosphère. Dans ce travail, seule la troposphère est considérée. Il s’agit de la partie la plus basse de l’atmosphère qui s’étend de la surface terrestre à la tropopause (frontière entre la troposphère et la stratosphère) et sa hauteur varie entre 8 et 18 km en fonction des saisons et de la latitude. La troposphère affiche une diminution de la température avec l’altitude de l’ordre de 6.5 K km^{-1} (cf. figure 1.1) [Jacob, 1999, Sportisse, 2008].

La troposphère peut être divisée en deux parties. La section inférieure est la couche limite atmosphérique (CLA) qui est directement soumise à l’influence de la surface terrestre. Sa hauteur est variable : elle mesure typiquement quelques centaines de mètres pendant la nuit et peut atteindre jusqu’à 2 ou 3 km en journée. Au-dessus de la CLA, se trouve la troposphère libre (car libre de l’influence de la surface terrestre).

Le temps de réponse à un forçage (transfert de chaleur) de l’atmosphère dans la couche limite est de l’ordre de l’heure et beaucoup plus élevé dans la troposphère libre. Dès lors, au cours de la journée, les températures de l’atmosphère à basse altitude augmentent alors que les températures au-delà de la CLA restent à peu près constantes (cf. figure 1.2) [Stull, 1988].

La figure 1.3 illustre l’évolution de la structure de la CLA au cours d’une journée et permet de comprendre les inversions de température (gradient positif de température) que l’on observe à 6h et à 24h sur la figure 1.2. Quel que soit l’état de l’atmosphère, la turbulence mécanique (l’action des vents qui se déplacent sur les éléments rugueux de surface et contribuent au brassage de l’air) maintient, au niveau de la surface, une fine couche d’air bien mélangée d’une centaine de mètres de hauteur maximum, que l’on dénomme la couche de surface.

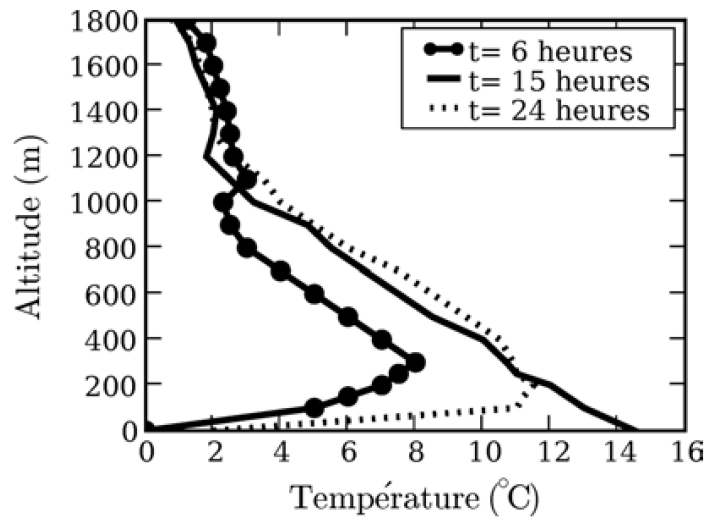


FIGURE 1.2 – Évolution typique du profil de température dans la CLA au cours d’une journée. Figure tirée de [Sportisse, 2008].

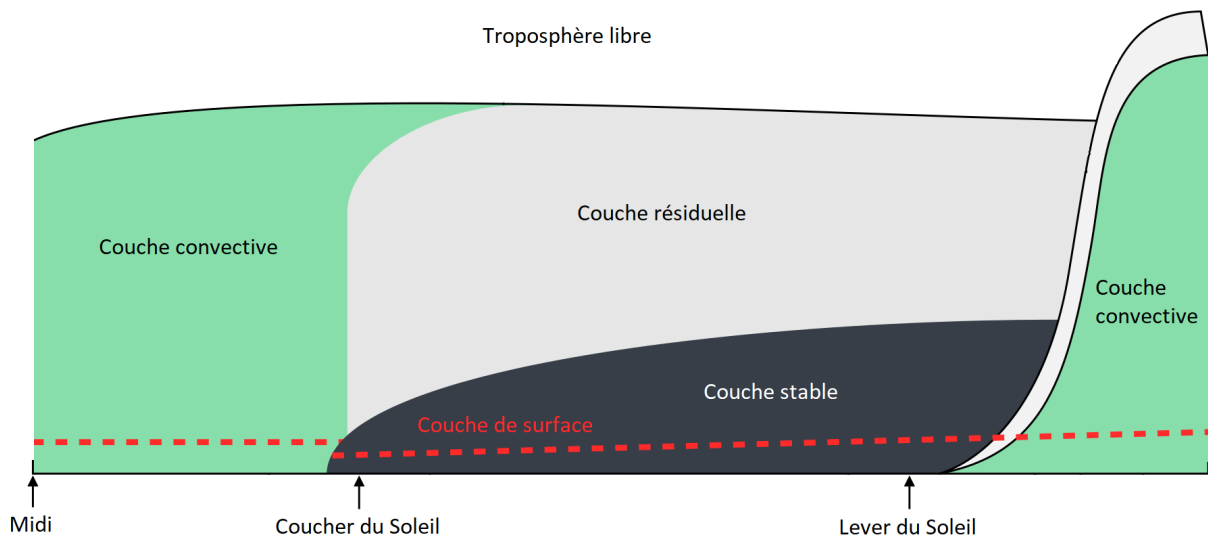


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de l’évolution typique de la structure de la CLA au cours d’une journée. Figure adaptée de [Sportisse, 2008].

Dès le lever du Soleil, la surface terrestre est réchauffée par les rayonnements solaires. L'air au-dessus du sol se réchauffe à son tour et s'élève par flottabilité (différence de densité). Les mouvements turbulents ascendants ainsi produits transportent la chaleur et les gaz à plus haute altitude, contribuent à homogénéiser la CLA et forment une couche convective dont la hauteur augmente au cours de la journée. Dans la couche convective, l'atmosphère est dite instable.

Au coucher du Soleil, la surface se refroidit, la turbulence se dissipe et la couche mélangée de la CLA se transforme en une couche résiduelle, dite neutre, où seule la turbulence mécanique entraîne les gaz vers le haut.

Durant la nuit, le rayonnement solaire ne réchauffe pas suffisamment la surface, elle se refroidit et atteint des températures inférieures à l'air. Une inversion de température se produit alors en surface et empêche tout mouvement vertical, induisant une accumulation des polluants à basse altitude. Une couche atmosphérique stable se développe, au-delà de laquelle se trouve la couche de mélange de la journée précédente qui devient la couche résiduelle [Garratt, 1994, Jacobson, 2005, Brasseur and Jacob, 2017].

Le temps de mélange de l'air sous la CLA est estimé à quelques heures, tandis que le temps nécessaire pour arriver dans la troposphère libre est de l'ordre d'une semaine. De ce fait, la CLA est directement affectée par les problèmes de pollution atmosphérique. Les processus dynamiques qui s'y déroulent conditionnent le transport des polluants qui sont plus ou moins rapidement dispersés selon deux phénomènes : le transport horizontal guidé par les vents et le brassage vertical dicté par la convection [Jacob, 1999].

1.2 L'ammoniac (NH₃)

1.2.1 Contexte atmosphérique

L'azote est un élément essentiel de la biosphère et est indispensable à la vie. Il représente, sous forme de diazote (N₂), 78% de la composition atmosphérique. Cependant, N₂ n'est pas assimilable par la majorité des organismes vivants en raison de sa grande stabilité (la triple liaison entre les deux atomes d'azote est difficile à briser) et doit être converti en composés azotés réactifs pour pouvoir être assimilé. Il s'agit du processus de fixation de l'azote. Les composés azotés réactifs comprennent des composés inorganiques réduits tels que l'ammoniac (NH₃) ou l'ammonium (NH₄⁺), les formes inorganiques oxydées (par exemple, les oxydes d'azote NO_x ≡ NO et NO₂), l'acide nitrique (HNO₃), le protoxyde d'azote (N₂O), les nitrates (NO₃⁻) et les formes organiques (ex : urée, protéines). Bien qu'en concentrations faibles, ces espèces sont essentielles à la vie [Galloway et al., 2003].

La succession des modifications subies par les différentes formes de l'azote caractérise le cycle de l'azote, schématisé sur la figure 1.4. Les principaux processus sont : la fixation de l'azote atmosphérique en NH₃ (flèches rouges) assimilé par les végétaux (flèches vertes), la nitrification (flèches bleues claires) et la dénitrification (flèches bleues) par des micro-organismes [Jacob, 1999].

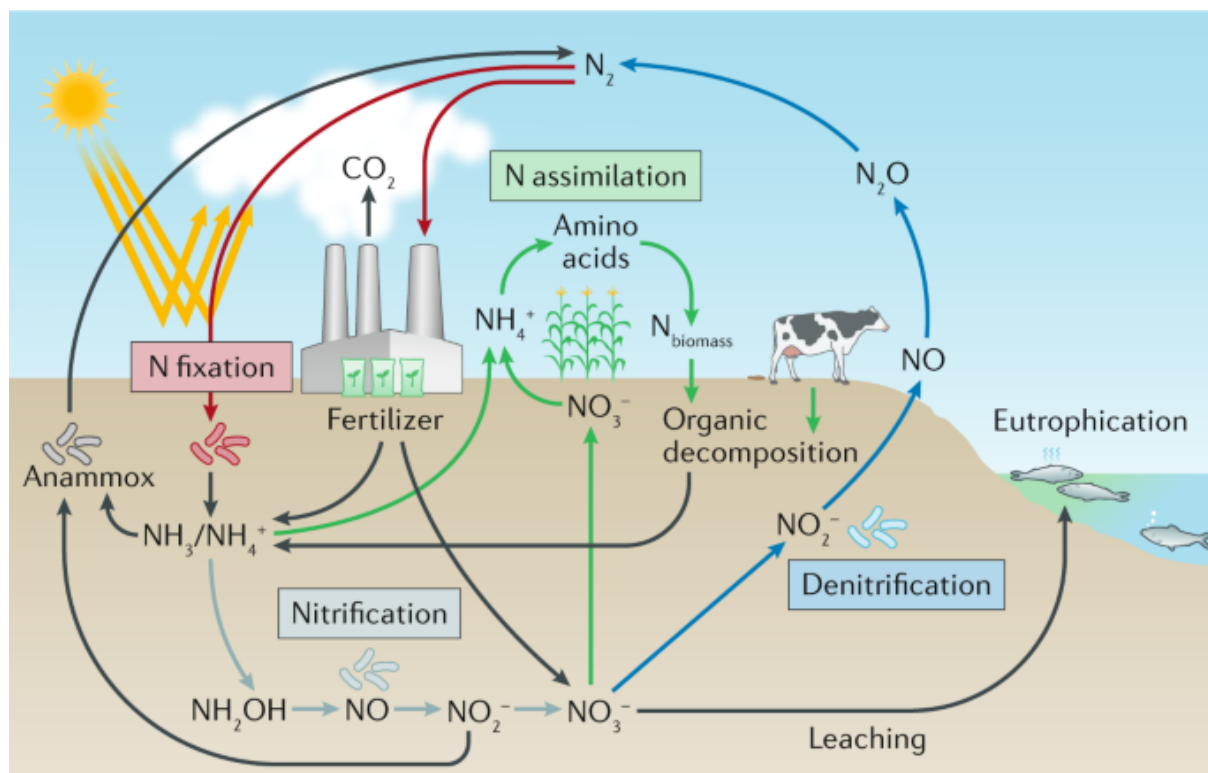
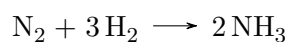


FIGURE 1.4 – Schématisation du cycle de l'azote. Figure tirée de [Lehnert et al., 2018].

Le NH₃ assimilé naturellement par les plantes est indispensable à leur croissance. Mais dès le XIX^e siècle, suite à une explosion démographique et à la demande accrue en besoins alimentaires qui en découle (cf. figure 1.5), les sources naturelles d'azote réactif nécessaires à la production agricole deviennent insuffisantes. Le procédé Haber-Bosch (du nom de ses développeurs) résout cette problématique au début du XX^e siècle. Il permet la production d'engrais azotés qui fournissent aux plantes l'azote qu'elles ne peuvent fixer naturellement en convertissant le gaz inerte N₂ en NH₃ (réaction exothermique du diazote et du dihydrogène (H₂) à hautes température et pression sur un catalyseur de fer) [Ecofys et al., 2009] :



Ce procédé a aussi été exploité par l'industrie de l'armement pour la fabrication d'explosifs, notamment durant la première guerre mondiale et a causé des millions de victimes dans des conflits armés [Erisman et al., 2007].

De nos jours, 80% de la production chimique de NH₃ est utilisée pour la fabrication de fertilisants azotés. Outre les répercussions immédiates sur la production agricole croissante, le développement de ce procédé à échelle industrielle a contribué à une augmentation considérable des émissions de NH₃ dans l'atmosphère. A l'heure actuelle, la production anthropique de NH₃ (210 Tg N an⁻¹) dépasse les émissions naturelles (203 Tg N an⁻¹) et altère le cycle naturel de l'azote [Fowler et al., 2013].

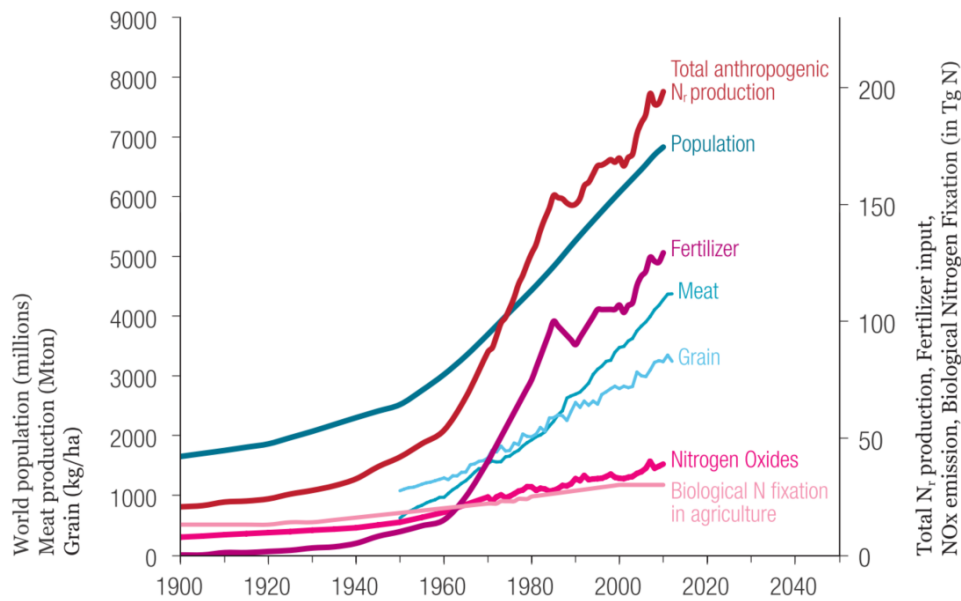


FIGURE 1.5 – Tendances globales de la population mondiale et de la production anthropique d’azotes réactifs, entre 1900 et 2012. Figure tirée de [Erisman et al., 2015].

La cascade de l’azote

L’accroissement de NH₃ dans l’atmosphère a pour conséquence une cascade de problèmes sanitaires, environnementaux et climatiques. Une seule molécule d’azote réactif peut facilement circuler entre les différents réservoirs terrestres (sols, eaux et atmosphère) et causer des effets variés, à différentes échelles spatiales et temporelles (cf. figure 1.6) [Behera et al., 2013, Erisman et al., 2008, Galloway et al., 2003] :

- Le NH₃ est un précurseur de particules fines et joue donc un rôle majeur dans la dégradation de la qualité de l’air et de la santé humaine. Les particules fines causent en particulier des maladies respiratoires et cardiovasculaires et sont responsables d’une réduction de l’espérance de vie de quelques mois à plusieurs années selon le degré de pollution local.
- Des émissions excessives de NH₃ favorisent, après transport dans l’atmosphère et déposition, l’acidification et l’eutrophisation des milieux naturels. La dégradation des sols et des eaux causée par ces deux phénomènes menace la biodiversité des écosystèmes car les espèces tolérantes aux acides et capables d’assimilation rapide de NH₃ sont favorisées.
- L’accumulation d’azotes réactifs dans l’atmosphère modifie le bilan radiatif global via différents processus. Les azotes réactifs déséquilibrent les taux de gaz à effet de serre en augmentant les taux de N₂O par exemple, et participent ainsi au réchauffement climatique.

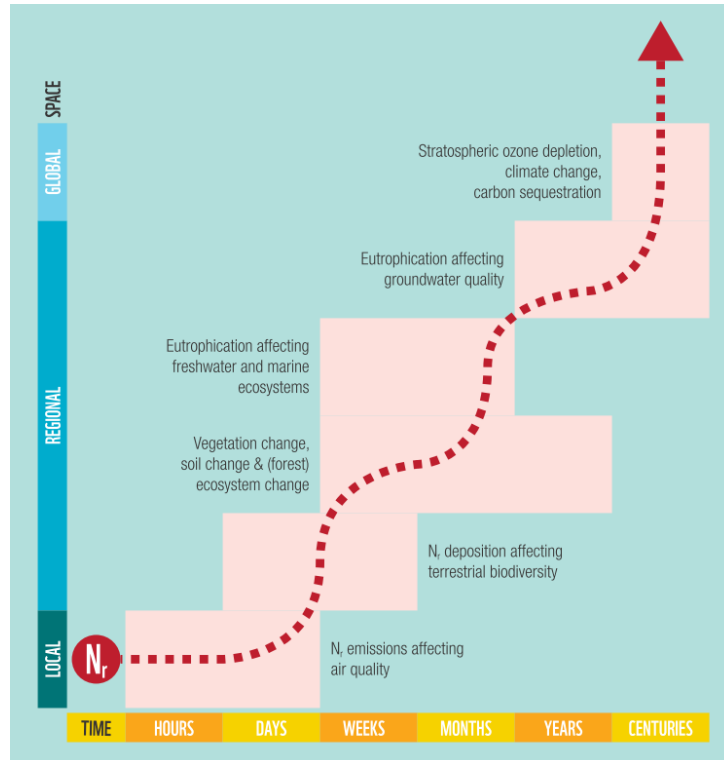


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la cascade de l'azote et de l'amplification des impacts négatifs d'une molécule d'azote réactif (N_r) à différentes échelles spatiales (locales à globales) et temporelles. Figure tirée de [Erisman et al., 2015].

1.2.2 Budget

Le budget d'un composé atmosphérique détermine la quantité de gaz qui entre dans un volume donné de l'atmosphère (les sources) et celle qui en sort (les puits) sur base d'un principe physique fondamental : la masse totale du composé dans l'atmosphère est conservée. Dans un volume donné, la conservation de la masse est notée mathématiquement telle que :

$$\frac{dm_X}{dt} = S_X - P_X \quad (1.1)$$

où m_X désigne la masse totale de l'espèce d'intérêt X dans le volume d'air considéré et S_X et P_X comprennent, respectivement, les sources et les puits du composé.

Si la masse totale de la substance est constante dans le volume d'air donné ($dm_X/dt = 0$), on se trouve dans les conditions d'état stationnaire. Ce cas de figure est observé pour un composé dont la concentration atmosphérique est constante, lorsque les sources et les puits du composé se compensent [Holloway and Wayne, 2010].

Comme le montre la figure 1.5, les émissions de NH₃ dans l'atmosphère ont plus que doublé entre 1860 et 1993 et pourraient encore doubler d'ici 2050 malgré la mise en place de réglementations internationales visant à les diminuer [Krupa, 2003]. Compte tenu des conséquences sur la santé

publique, l'environnement et le climat, il est impératif de connaître les sources et les puits du composé qui sont contrôlés par 4 types de processus : les émissions de l'espèce dans l'atmosphère, sa réactivité chimique, son transport et sa déposition sur la surface terrestre [Jacob, 1999].

Les sources d'ammoniac

Parmi les sources, on distingue les émissions naturelles des émissions anthropiques. Actuellement, les émissions de NH₃ d'origine anthropique dominent (cf. figure 1.7) et proviennent essentiellement de l'activité agricole intensive. Suite aux rejets organiques de l'élevage et à l'épandage de fertilisants, l'azote ammoniacal comprenant NH₃ et NH₄⁺ s'accumule à la surface terrestre ou dans les sols, favorisant la volatilisation de NH₃. La combustion de biomasse contribue également aux émissions de NH₃. Elle peut être d'origine naturelle (due à la foudre ou à une éruption volcanique, par exemple) mais est surtout liée à l'activité humaine (déforestation, combustion de résidus agricoles ou de bois de chauffage). Les émissions industrielles, la combustion d'énergies fossiles ou l'activité domestique sont d'autres sources d'émissions d'origine anthropique qui sont modérées à l'échelle globale mais peuvent être significatives localement, dans les zones urbaines ou industrielles, par exemple. Les sources naturelles représentent ensemble moins d'un cinquième des émissions totales de NH₃. Elles proviennent principalement des océans, des sols et des déjections des animaux sauvages [Behera et al., 2013, Erisman et al., 2007].

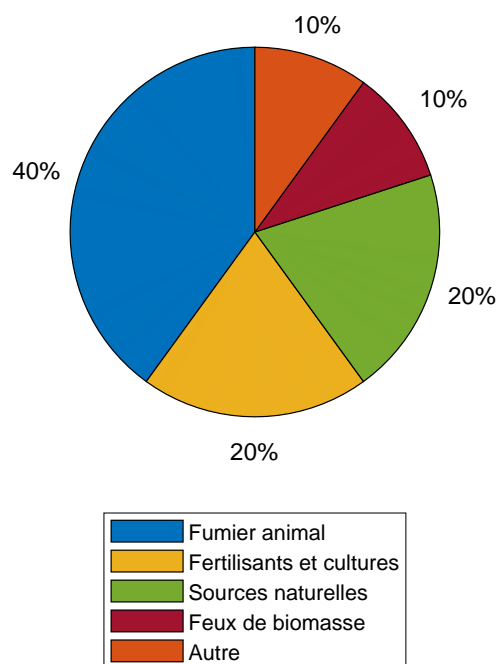
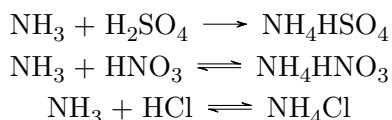


FIGURE 1.7 – Sources d'émissions de NH₃ [Fowler et al., 2013].

Les puits d'ammoniac

Les puits de NH₃ désignent les processus par lesquels le gaz est extrait de l'atmosphère. Ils comprennent la transformation chimique, la déposition et, si un seul domaine de l'atmosphère est considéré, le transport du gaz hors du domaine.

Dans l'atmosphère, le NH₃ est rapidement consommé par transformation chimique. C'est un composé alcalin qui réagit avec les acides présents dans l'atmosphère tels que l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide nitrique (HNO₃) ou l'acide chlorhydrique (HCl) pour produire des particules d'ammonium (NH₄⁺) :



La réaction avec H₂SO₄ est dominante. Elle dépend de l'accessibilité en H₂SO₄ et est considérée comme irréversible, contrairement aux réactions avec les autres acides. En effet, étant donné que NH₄HNO₃ et NH₄Cl sont des gaz semi-volatiles, leur formation n'est favorisée que dans des conditions d'humidité relative élevée, à basse température et ces deux dernières réactions peuvent s'inverser. La formation de ces aérosols secondaires constitue donc un puits de NH₃ temporaire [Behera et al., 2013].

Les autres puits importants du NH₃ sont la déposition sèche (impliquant la réaction ou l'absorption directe du composé sur la surface) et humide.

La déposition sèche de NH₃ se produit lorsqu'il est suffisamment proche de la surface terrestre et lorsqu'une interaction entre le composé et la surface est possible. Les dépôts secs de NH₃ sur la végétation s'expliquent par la présence d'humidité sur les feuilles où il peut se dissoudre. Cette déposition dépend des conditions météorologiques ainsi que du statut azoté de la surface réceptrice. En effet, les végétations fertilisées à l'ammoniac par exemple, sont des puits de NH₃ moins efficaces et peuvent constituer des sources nettes lorsqu'elles sont saturées. Ce phénomène induit un échange bilatéral avec les surfaces et complique l'estimation des puits de NH₃ [Hertel et al., 2012].

NH₃ peut également subir des dépositions humides car il s'agit d'une espèce soluble. Il peut soit entrer en phase aqueuse et être emporté vers la surface lorsqu'il pleut (processus de *washout*), soit participer à la formation de gouttelettes formant les nuages et ensuite être déposé lors des précipitations (phénomène de *rainout*) [Hertel et al., 2012, Holloway and Wayne, 2010].

En raison de sa grande réactivité dans l'atmosphère, NH₃ se maintient essentiellement à basse altitude dans l'atmosphère et reste proche de sa source d'émission où se produit alors la déposition directe. Par contre, les aérosols secondaires formés à partir de NH₃ sont moins réactifs et résident dans l'atmosphère pendant plusieurs jours (de 1 à 15 jours). Ils sont donc susceptibles d'être transportés sur de longues distances avant d'être déposés [Behera et al., 2013].

Le temps de vie

Le temps de vie (τ) d'un composé dans un volume atmosphérique donné est défini comme le temps moyen durant lequel l'espèce reste dans ce volume avant d'être consommée, déposée ou transportée [Jacob, 1999].

Compte tenu de sa haute réactivité et de sa vitesse de déposition élevée, le temps de vie de NH₃ dans l'atmosphère est relativement court. Il est estimé à quelques heures. Le temps de vie précis de NH₃ est cependant méconnu et vraisemblablement fortement variable selon les conditions météorologiques et la composition de l'atmosphère à l'endroit de l'émission, ces paramètres conditionnant la vitesse de conversion de l'espèce en aérosols ainsi que son élimination par déposition. En outre, il n'existe pas encore de moyen de surveillance efficace pour étudier la variabilité du NH₃ à toutes les échelles [Clarisse et al., 2009, Sutton et al., 2007].

1.2.3 Sources ponctuelles

Les émissions de NH₃ proviennent de sources ponctuelles ou de sources diffuses. Les sources ponctuelles sont isolées d'autres sources et se caractérisent par une agglomération du composé proche de la source. À l'opposé, les sources diffuses se distribuent sur une zone étendue et entraînent la répartition spatiale de l'espèce sur celle-ci.

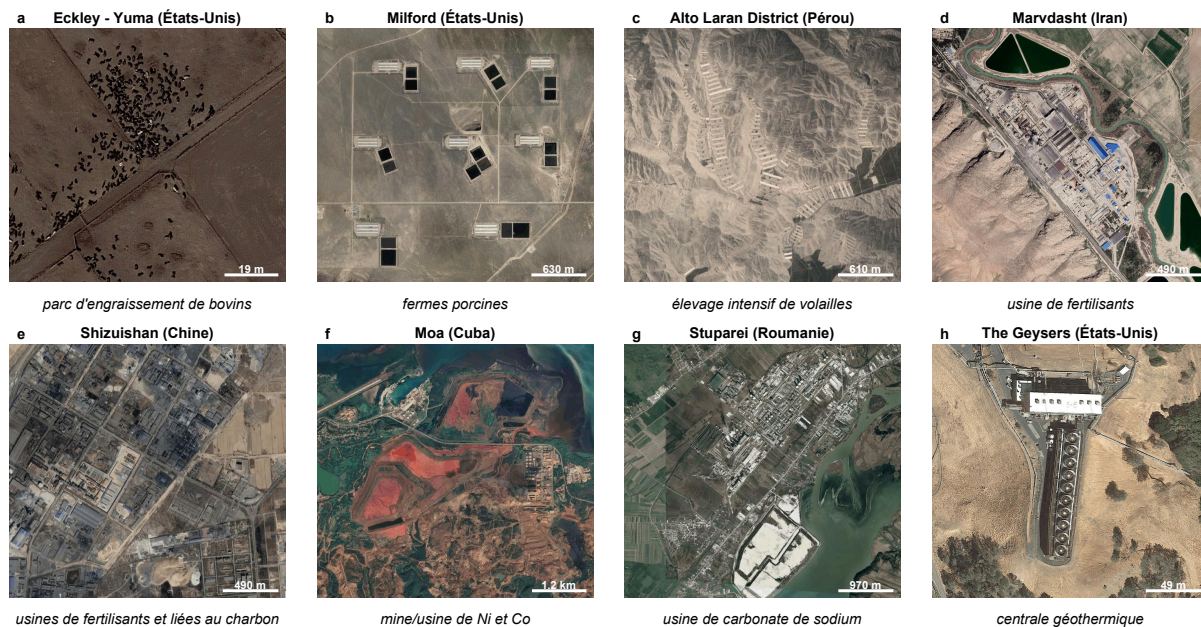


FIGURE 1.8 – Exemples de sources ponctuelles agricoles et industrielles. Figure adaptée de [Van Damme et al., 2018].

Les sources ponctuelles de NH₃ sont essentiellement agricoles et industrielles. Citons les principales [Clarisse et al., 2019b] :

L'élevage intensif de bovins, de porcs ou de volailles (cf. figures 1.8 a, b et c)

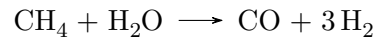
Ces animaux excrètent de l'azote sous forme d'urée ou d'acide urique qui se décompose ensuite sous forme de NH₃ et se volatilise. Les zones d'élevage intensif qui concentrent des quantités significatives de fumier animal dans des espaces restreints favorisent la volatilisation de NH₃ [Bouwman et al., 2002]. Par exemple, les concentrations maximales locales de NH₃ détectées à Eckley correspondent aux parcs d'élevage industriels et intensifs de bovins (cf. figure a). Sur la figure b, qui se rapporte aux fermes porcines de Milford, les carrés noirs visibles sont des fosses à lisier (des réservoirs où les agriculteurs amassent les déjections animales, des déchets organiques et des eaux usées afin de les utiliser comme engrais). L'image c illustre les fermes d'élevage intensif de volailles dans la région de l'Alto Laran, au Pérou [Van Damme et al., 2018].

Les usines productrices de fertilisants (cf. figure 1.8 d)

NH₃ est l'intrant principal nécessaire à la fabrication d'engrais azotés. Il est produit industriellement par le procédé Haber-Bosch (cf. section 1.2.1) qui repose sur la réaction du N₂ (isolé de l'air atmosphérique) avec H₂ (synthétisé directement dans l'usine). Les matières premières nécessaires à sa fabrication sont du gaz naturel, du charbon ou du naphta

(mélange liquide d'hydrocarbures légers issu de la distillation du pétrole). Le processus de production de NH₃ à partir de méthane issu du gaz naturel se déroule en deux étapes principales.

La première étape comprend la fabrication du gaz de synthèse à partir de méthane (CH₄)



ainsi que la réaction dite de décalage qui convertit le CO en CO₂ (en partie rejeté dans l'atmosphère), tout en générant davantage de H₂



Au cours de la deuxième étape, ce gaz de synthèse est introduit dans un réacteur à lit fixe, dans certaines conditions de température et de pression qui dépendent du réacteur (les températures varient entre 600 et 700 K et les pressions peuvent atteindre jusqu'à 100-200 atm). Le réactif passe à travers plusieurs couches/lits de catalyseur subissant la réaction chimique fondamentale du procédé. Une partie du gaz de synthèse est alors transformée en NH₃ et stockée, tandis que le mélange restant de N₂ et de H₂ est renvoyé dans le réacteur [Ecofys et al., 2009, Egenhofer et al., 2014].

L'exploitation du charbon

Les usines de fertilisants sont souvent observées à proximité d'industries liées au charbon puisque celui-ci constitue une matière première de la synthèse de NH₃. En Chine, où le charbon est la source d'énergie principale, ces associations sont nombreuses, comme par exemple le site industriel de Shizuishan, illustré sur la figure e, où il est difficile de différencier les émissions de ces deux sources ponctuelles [Van Damme et al., 2018].

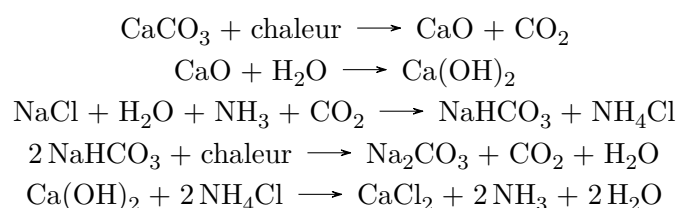
Les cokeries sont des usines qui synthétisent du coke à partir de charbon par un procédé de distillation : le charbon est chauffé dans une atmosphère sans oxygène jusqu'à ce que tous ses composants volatils s'évaporent. Pour chaque tonne de coke produite, on estime que 0.1 kg de NH₃ peut être libéré dans l'atmosphère si un système efficace de récupération des gaz résultant de la distillation n'est pas mis en place [The World Bank Group, 1998].

L'exploitation du nickel et du cobalt

La figure f montre la mine à ciel ouvert de nickel et de cobalt de Moa (Cuba). NH₃ est utilisé dans l'industrie minière car il permet l'extraction sélective de métaux tels que le cuivre, le cobalt ou le nickel (matériaux nécessaires aux batteries de véhicules électriques dont la production est actuellement encouragée) [Park et al., 2007].

Les usines productrices de carbonate de sodium

En Europe (ici à Stuparei sur la figure g), le carbonate de sodium (Na₂CO₃) est essentiellement produit selon le procédé Solvay à partir de chlorure de sodium (NaCl) et de calcaire (CaCO₃). La série de réactions impliquées peut être présentée comme suit :



Le dioxyde de carbone (CO₂) et l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) nécessaires au procédé sont obtenus par calcination du calcaire (réactions 1 et 2). Le CO₂ ainsi formé est mis en contact avec une saumure ammoniacale composée de NaCl + H₂O + NH₃ pour former du bicarbonate de sodium (NaHCO₃) et du chlorure d'ammonium (NH₄Cl) (réaction 3). Le NaHCO₃ est filtré pour être converti en Na₂CO₃, le produit final (réaction 4). La solution de NH₄Cl réagit finalement avec le Ca(OH)₂ et forme du NH₃ (réaction 5) qui est recyclé et réutilisé pour former la saumure ammoniacale.

Les principaux effets du procédé sur l'environnement sont dus aux émissions atmosphériques et aqueuses associées à la calcination du calcaire, à la carbonatation de la saumure ammoniacale et aux eaux usées de l'étape de distillation du procédé [European Commission, 2007, Federal Environmental Agency, 2001, IPCC, 1996].

Les centrales géothermiques (cf. figure 1.8 h)

Une centrale géothermique permet de récupérer l'énergie contenue sous forme de chaleur dans le fluide géothermal issu de la croûte terrestre et de la transférer vers des circuits de distribution de l'énergie (chaleur ou électricité). Lors du traitement du fluide géothermal, les gaz non-condensables tels que le NH₃ sont rejetés dans l'atmosphère [Aguilar-Dodier et al., 2020].

Estimation des flux d'émission par l'approche *bottom-up*

L'estimation des émissions de NH₃ est complexe vu la diversité et la variabilité de ses sources d'émission et la méconnaissance de son temps de vie précis. EDGAR (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*) est un inventaire qui compile les flux d'émission d'origine anthropique d'une multitude de composés. Pour les estimer, il utilise l'approche *bottom-up* qui s'appuie sur des statistiques d'émissions et d'activités par secteur et par pays. D'après cette approche, le flux d'émission E_X du composé X est calculé selon l'équation :

$$E_X = \sum_S \left(EF_{X,S} A_S (1 - CE_{X,S}) \right) \quad (1.2)$$

où $EF_{X,S}$ est le facteur d'émission (masse de X émise par la source S par unité d'activité), A_S est l'activité de la source et $CE_{X,S}$ représente l'efficacité des régulations (variable sans dimension comprise entre 0 et 1).

Ces facteurs, utilisés par EDGAR, sont principalement extraits de statistiques internationales qui sont complétées, si nécessaire, par des informations provenant de la littérature scientifique ou de données nationales. Ces données peuvent être incomplètes voire erronées et rendent cette méthode peu optimale [Solazzo et al., 2021].

Au niveau européen, EDGAR utilise les données de E-PRTR (registre européen des rejets et transferts de polluants). Les États membres de l'Union européenne sont dans l'obligation de déclarer leurs données d'émission dans ce registre qui couvre près de 100 polluants émis dans l'atmosphère, l'eau et les sols. Cette base de données électronique et publique consigne des données environnementales clés qui proviennent des industries européennes [Commission européenne, 2006]. Dans les chapitres 3 et 4, nous comparons nos résultats à ceux compilés par E-PRTR.

1.2.4 Mesures satellitaires

L'instrument IASI

Depuis 2006, le NH₃ atmosphérique est observé quotidiennement et globalement par l'instrument spatial IASI (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer*) à bord de la plateforme MetOp. IASI est un sondeur hyperspectral, opérant dans l'infrarouge, qui a pour objectif de fournir des données sur l'atmosphère afin d'établir des prévisions météorologiques et de réaliser des études climatiques.

La longue durée d'exploitation de la mission spatiale IASI (3 missions successives d'environ 5 ans chacune, lancées respectivement en 2006, 2012 et 2018) a permis l'acquisition de plus de 15 ans de données destinées aux météorologistes et chimistes de l'atmosphère [Clerbaux et al., 2009].

Plus concrètement, IASI est un sondeur passif composé d'un spectromètre à transformée de Fourier qui mesure des spectres émis par la Terre dans l'infrarouge thermique. Sa géométrie d'observation au nadir (perpendiculaire à la surface) complétée d'un large balayage et son orbite polaire basse (environ 817 km) permettent une surveillance quotidienne du système atmosphérique. Le satellite, héliosynchrone, parcourt chaque point de la Terre deux fois par jour et traverse l'équateur à 9h30 et 21h30 (heure locale). Afin de couvrir tout le globe, IASI observe la Terre avec un angle de 48.3° de part et d'autre du nadir, ce qui correspond à un champ de vue de 2 x 1100 km (cf. figure 1.9). Ce champ de vue se compose de 2 x 2 pixels caractérisés par une empreinte au sol ronde de 12 km de diamètre au nadir qui s'étale de manière elliptique jusqu'à 20 x 39 km² en fonction de l'angle de vue de l'instrument [Van Damme et al., 2014].

Le large domaine spectral de IASI s'étend de 645 à 2760 cm⁻¹ (soit de 15.5 à 3.62 μm) grâce à l'utilisation de trois détecteurs couvrant des gammes de longueurs d'onde différentes. La résolution spectrale des mesures varie entre 0.35 et 0.5 cm⁻¹ en fonction de la longueur d'onde. Par commodité, les spectres sont apodisés par une fonction gaussienne afin d'uniformiser la résolution spectrale à 0.5 cm⁻¹ sur tout le spectre. Chaque spectre est échantillonné en canaux de 0.25 cm⁻¹ qui fournissent alors un total de 8461 radiances. [Clerbaux et al., 2009].

L'apport de IASI est significatif pour l'observation des constituants rares de l'atmosphère : NH₃ par exemple a été détecté depuis l'espace pour la première fois. La figure 1.10 illustre un spectre fourni par IASI. Il est intéressant de noter que ce sont les gaz mineurs qui contribuent le plus au spectre de l'atmosphère.

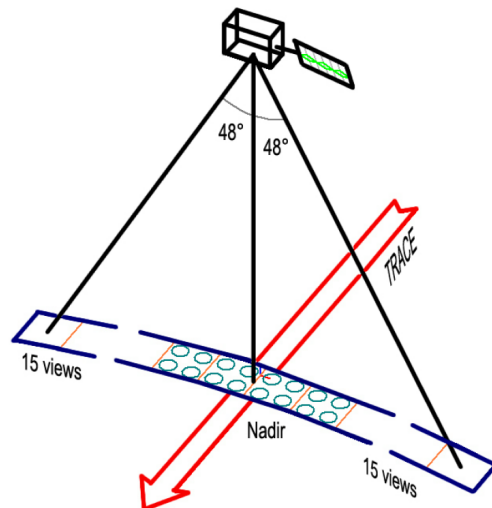


FIGURE 1.9 – Géométrie d'observation de IASI. Figure tirée de [Clerbaux et al., 2009].

L'instrument détecte notamment les signatures spectrales faibles de composés à temps de vie court comme le NH₃. L'observation de certains gaz réactifs présents en traces a d'ailleurs fait de IASI un pionnier dans son domaine puisqu'il a permis de réaliser une cartographie mondiale des émissions de NH₃ [Clarisse et al., 2019b, Hilton et al., 2012, Van Damme et al., 2018].

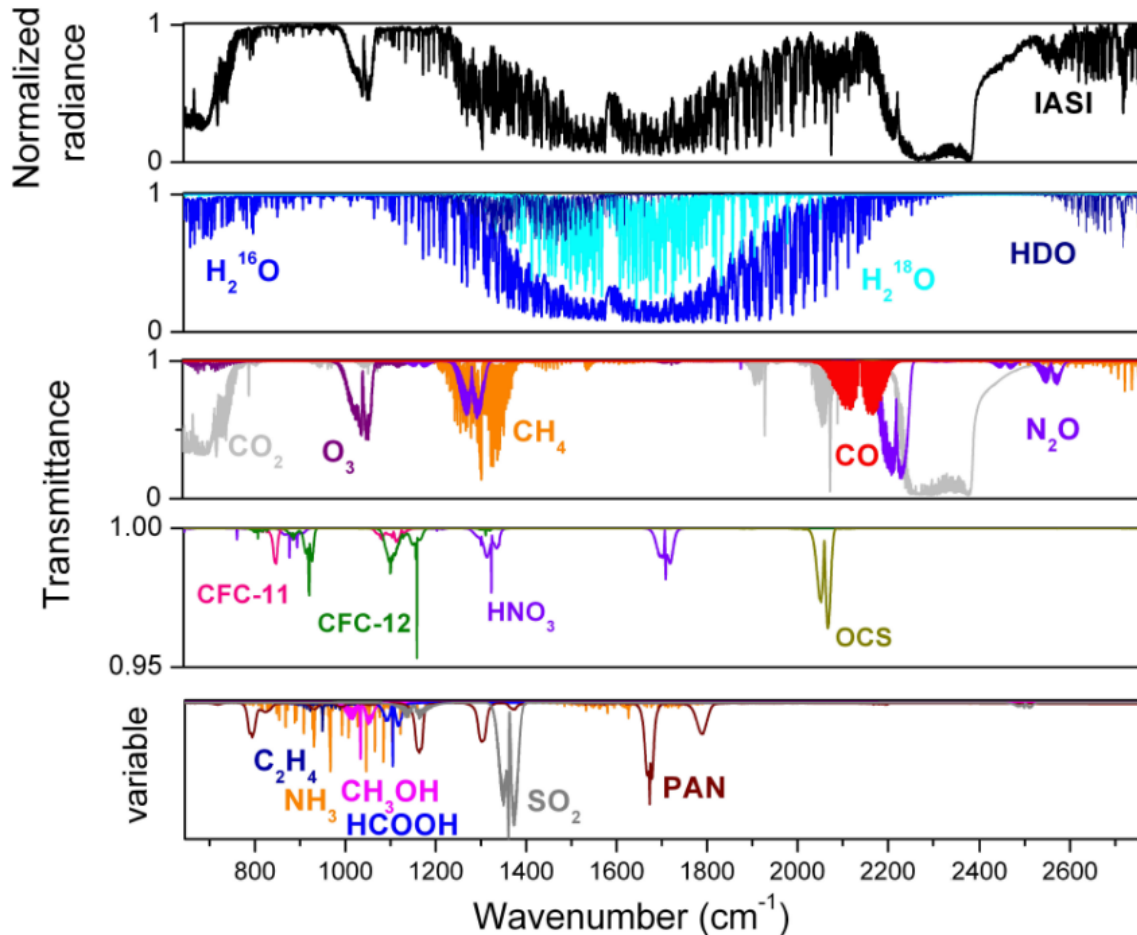


FIGURE 1.10 – Panneau supérieur : spectre de radiance (normalisé) mesuré par IASI, au-dessus de l'Ouest de l'Australie, le 20 décembre 2006. Panneaux inférieurs : spectres individuels de différentes espèces atmosphériques mesurés par IASI (certaines de ces espèces sont observées uniquement après des événements spécifiques tels que des feux ou des éruptions volcaniques). Figure tirée de [Clerbaux et al., 2009].

Distribution globale de NH₃ mesurée par l'instrument IASI

La figure 1.11 pose la distribution globale de NH₃ moyennée sur 11 ans et met en évidence ses régions sources principales. Cette distribution révèle des concentrations importantes de NH₃ au niveau de zones de culture et d'élevage dans le sud de l'Asie, en Amérique du Nord et en Europe. En Amérique du Sud, en Chine du Nord et en Afrique, les émissions de NH₃ sont principalement causées par la combustion de biomasse durant les saisons sèches et connaissent une grande variabilité saisonnière [Clarisse et al., 2010, Warner et al., 2016].

Deux facteurs peuvent expliquer les concentrations particulièrement élevées mesurées dans les régions chaudes. 1°) La volatilisation de NH₃ est accrue à haute température. 2°) La sensibilité des instruments satellitaires y est meilleure que dans les hautes latitudes où elle est limitée à cause des conditions de température plus froides. Les concentrations de NH₃ peuvent alors y être sous-estimées. L'impact des températures du sol et de l'atmosphère est un aspect particulièrement délicat pour le sondage de NH₃ que nous développons dans la section 2.1.3 [Clarisse et al., 2009].

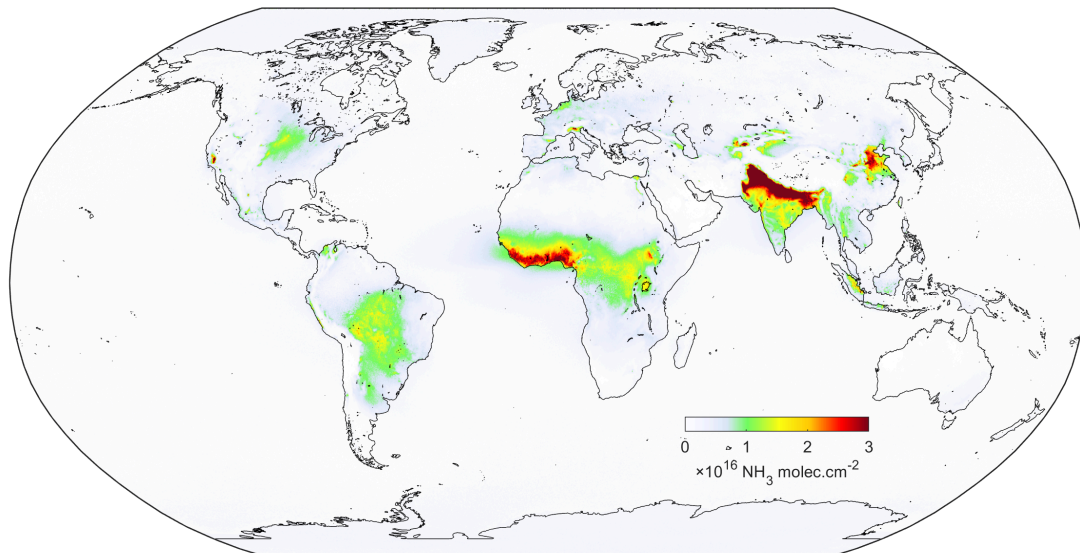


FIGURE 1.11 – Distribution globale du NH₃ (en colonnes totales, moléc.cm⁻²) mesurée par IASI et moyennée sur 11 ans (2008-2018).

En exploitant les mesures IASI moyennées sur une dizaine d'années par méthodes de sur- et super-échantillonnage (développées au point 3.4) et en les comparant à des images satellites, plus de 500 sources ponctuelles de NH₃ ont été identifiées (cf. figure 1.12). De nombreuses sources sont liées à l'agriculture intensive (élevage de bovins, porcs ou volailles) en Amérique du Nord tandis qu'en Asie, en Russie et en Inde, les émissions de NH₃ sont principalement causées par des usines de fertilisants synthétiques. En Europe, les sources ponctuelles sont plus petites et agglomérées, ce qui complique leur détection (voir section 1.3) [Clarisse et al., 2019b, Van Damme et al., 2018].

Cette cartographie reprend les sources ponctuelles introduites dans la section 1.2.3. Les colonnes totales de NH₃ associées à ces infrastructures sont données sur la figure 1.13.

Estimation des flux d'émissions par l'approche *top-down*

Des flux d'émission peuvent être dérivés à partir de ces données satellitaires par une approche dite *top-down*. Les approches *top-down* ont généralement recours à des modèles de chimie-transport pour l'étape d'inversion. Ici, nous en proposons une version rudimentaire qui repose sur l'équation du bilan de masse à la stationnarité. En effet, à partir des colonnes mesurées par satellite, en considérant un volume atmosphérique donné où un état stationnaire est maintenu, où les sources

1.2. L'AMMONIAC (NH₃)

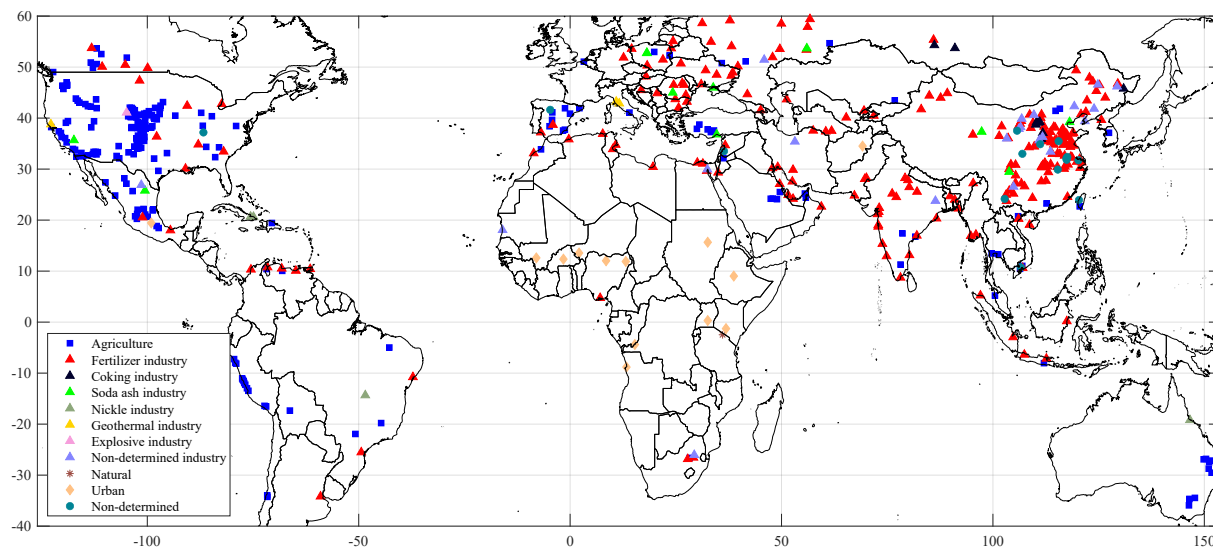


FIGURE 1.12 – Catalogue des sources ponctuelles de NH₃ détectées à partir des mesures IASI à l'échelle globale. Figure tirée de [Clarisse et al., 2019b].

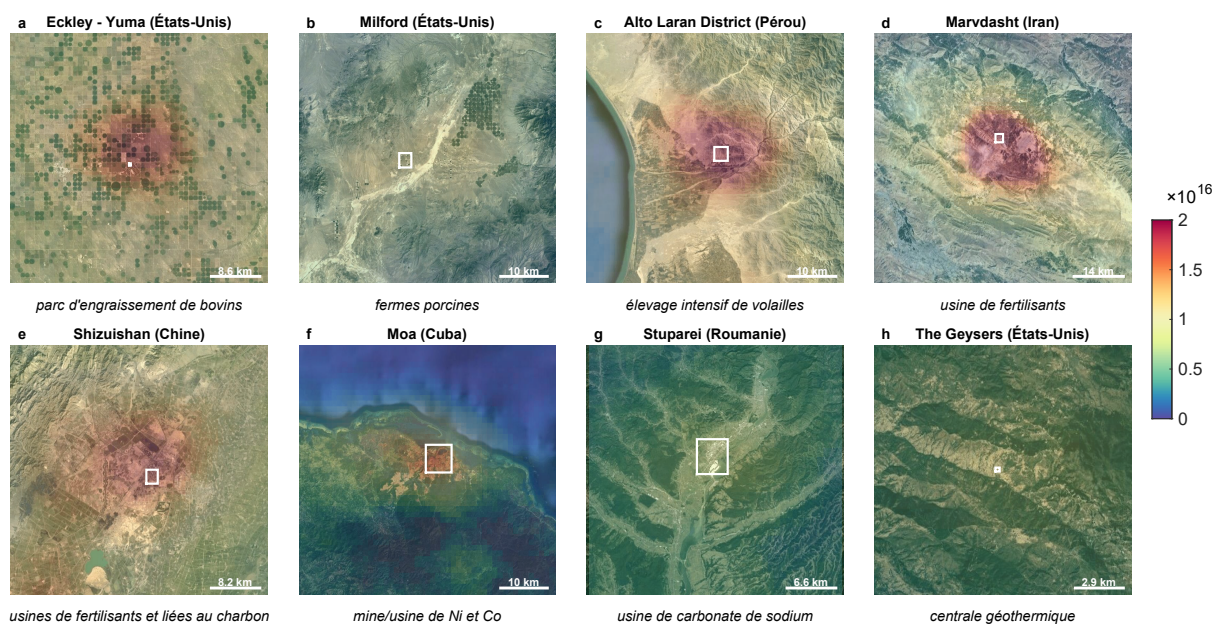


FIGURE 1.13 – Colonnes totales de NH₃ (en moléc.cm⁻²) calculées à partir de 9 ans de données IASI au-dessus des 8 sources ponctuelles de la figure 1.8 délimitées par les cadres blancs. Figure adaptée de [Van Damme et al., 2018].

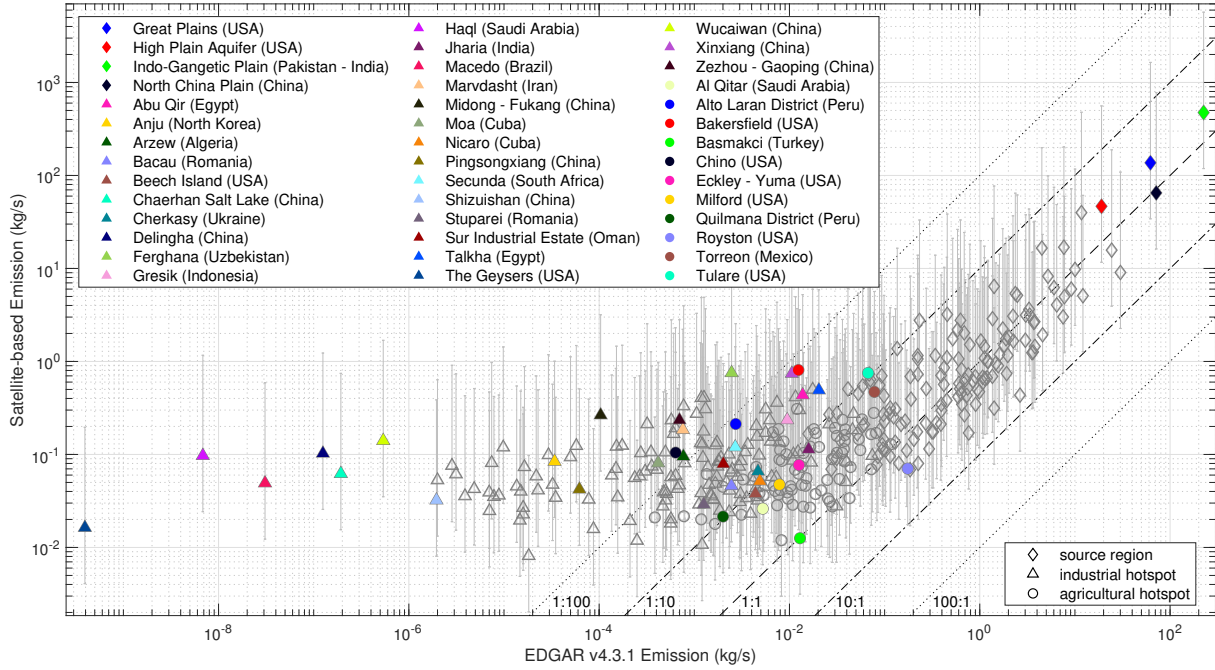


FIGURE 1.14 – Flux d'émissions de NH₃ dérivés des données satellitaires IASI comparés aux flux d'émissions de l'inventaire EDGAR pour des sources ponctuelles industrielles (triangles) et agricoles (cercles) ainsi que pour des sources diffuses (losanges). Les flux IASI sont calculés en considérant un temps de vie du NH₃ de 12h. Les barres d'erreurs associées correspondent aux limites supérieures et inférieures calculées pour une durée de vie de NH₃ de 1h et de 48h, respectivement. Figure tirée de [Van Damme et al., 2018].

de NH₃ se limitent aux émissions ($S_X = E_X$) et où les pertes de NH₃ sont constantes et du premier ordre (c'est à dire que les puits dépendent d'une constante de vitesse k du premier ordre tel que $P_X = km_X$), l'équation du bilan de masse (1.1) devient [Jacob, 1999] :

$$\frac{dm_X}{dt} = S_X - km_X = E_X - \frac{m_X}{\tau} \quad (1.3)$$

et le flux d'émission E_X est alors calculé tel que :

$$E_X = \frac{m_X}{\tau} \quad (1.4)$$

où m_X est obtenue à partir des colonnes mesurées et de leur surface et $\tau = 1/k$ représente le temps de vie du composé.

Comparaison des approches *bottom-up* et *top-down*

La comparaison des flux dérivés des observations IASI et des flux estimés par EDGAR montre que cet inventaire ne répertorie pas toutes les sources ponctuelles de NH₃ et sous-évalue très largement la plupart des émissions de sources déjà connues (cf. figure 1.14). En effet, pour la majorité des sources ponctuelles identifiées, les flux d'émissions calculés par EDGAR (axe des

abscisses) sont largement inférieurs à ceux de IASI (axe des ordonnées). Pour les sources diffuses, un bon accord entre les valeurs EDGAR et IASI est observé.

Pour cet exercice, le temps de vie de NH_3 a été estimé à 12 heures pour calculer les flux d'émissions avec l'équation (1.4). L'utilisation d'un temps de vie fixe mène à des flux peu précis car, comme nous l'avons détaillé, les pertes chimiques et la déposition de NH_3 sont variables. La disparité entre les flux EDGAR et IASI serait d'autant plus grande pour un temps de vie de NH_3 plus court, ce qui semble probable [Van Damme et al., 2018].

1.3 Objectifs

Comme nous l'avons vu, le cycle naturel de l'azote a été bouleversé par l'activité humaine. Jusqu'au début du XX^e siècle, les composés azotés assimilables par les végétaux étaient une ressource rare. En l'espace de 100 ans, l'homme a perturbé cet équilibre naturel et a contribué à l'introduction massive d'azote réactif dans l'atmosphère, les eaux et les écosystèmes.

Pour mieux comprendre et répondre à ces impacts sanitaires et environnementaux, il est indispensable de quantifier les différents éléments impliqués dans le cycle de l'azote et d'en surveiller les perturbations à toutes les échelles, jusqu'aux sources d'émission ponctuelles.

Nous avons vu que les sondeurs satellites actuels sont capables de surveiller la présence de gaz polluants dans l'atmosphère, dont le NH_3 . La résolution spatiale de ces instruments est toutefois insuffisante pour étudier les sources ponctuelles car ils ne détectent que les plus importantes et les plus isolées, souvent après un moyennage dans le temps considérable. La figure 1.15 illustre cette limitation : les parcs d'élevage intensif de bovins en Flandre recensés sur la figure (a) sont révélés par IASI comme une source d'émission de NH_3 diffuse et unique [Coheur et al., 2020].

Afin d'observer la Terre à l'échelle du paysage et donc d'identifier, différencier et quantifier les sources ponctuelles, le projet Nitrosat a été proposé par plusieurs universités européennes, dont l'Université libre de Bruxelles (ULB) et le *Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut* (KNMI), dans le cadre du 11^{ème} appel à propositions pour des missions d'exploration de la Terre (*Earth Explorer*) lancé par l'Agence Spatiale Européenne (ESA).

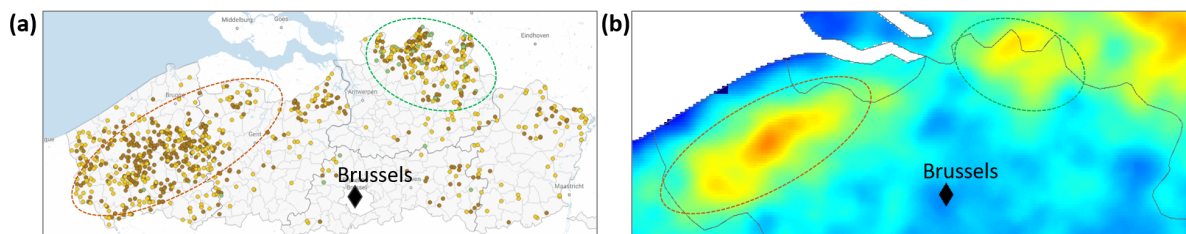


FIGURE 1.15 – (a) Mise en évidence des zones d'élevage intensif de bovins en Flandre (Belgique), (b) Moyenne sur 10 ans des observations de NH_3 par l'instrument spatial IASI au-dessus de la même région. Figure tirée de [Coheur et al., 2020].

Ce projet a pour objectif principal d'identifier et de quantifier simultanément - et en un seul passage du satellite dans l'infrarouge thermique - les sources ponctuelles de NO_2 et de NH_3 issues des activités agricoles, des complexes industriels, des transports, des incendies et des zones urbaines. Ensemble, le NO_2 et le NH_3 constituent 90% des émissions d'azote réactif dans l'atmosphère. Un meilleur suivi de celles-ci est essentiel pour mieux appréhender le cycle de l'azote. Avec Nitrosat, les sources seraient sondées d'une fois par semaine à une fois par mois à une échelle de 500 m. En comparaison, IASI parcourt la Terre deux fois par jour mais sa résolution spatiale est plus de 2 ordres de grandeur moins bonne [Coheur et al., 2021].

En soutien à la proposition Nitrosat, l'ESA a financé, en 2020-2021, le projet Nitrocam (*Nitrogen Cycle Airbone Measurements*) qui vise à cartographier simultanément le NO_2 et le NH_3 dans la région du Grand Berlin à l'aide de mesures aéroportées. Deux campagnes de vols ont été réalisées : l'une à l'automne 2020 et la deuxième au printemps 2021. Nitrocam s'inscrit donc non seulement comme une preuve de concept qui présage la viabilité du projet Nitrosat, mais présente aussi des résultats particulièrement intéressants, qui méritent d'être étudiés pour eux-mêmes. En effet, les mesures de NH_3 réalisées, à une échelle de l'ordre de 4 m, sont les premières du genre. C'est l'analyse de ces données inédites et fraîchement collectées qui constitue l'objectif de ce mémoire.

Chapitre 2

Sondage atmosphérique de NH_3 par télédétection

Ce chapitre présente les principes généraux des mesures de télédétection dans l'infrarouge thermique. Dans un premier temps, nous posons les concepts de base et développons l'équation générale du transfert radiatif. Cette équation décrit l'interaction entre le rayonnement infrarouge émis par la Terre et son atmosphère et constitue un élément fondamental pour l'étude de la composition atmosphérique. Dans un deuxième temps, le contraste thermique est introduit car ce paramètre est déterminant pour la détection du NH_3 et doit être maîtrisé parfaitement pour analyser les mesures infrarouges traitées dans ce travail. Ensuite, le sondage de NH_3 en particulier est considéré. La dernière section de ce chapitre aborde les méthodes de détection et de quantification des composés atmosphériques à partir de spectres mesurés par télédétection.

2.1 Équation générale du transfert radiatif

2.1.1 Notions de base

Il existe plusieurs façons de sonder l'atmosphère. On distingue principalement les mesures *in situ* des mesures de télédétection. Les observations *in situ* consistent à récolter un échantillon de l'atmosphère et à l'analyser à l'aide de diverses méthodes telles que la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse. La télédétection consiste à acquérir des propriétés atmosphériques à distance à l'aide de sondeurs satellitaires, d'instruments au sol ou aéroportés. Elle repose sur l'interaction d'un rayonnement avec les constituants atmosphériques. Cette interaction provoque des modifications spectrales du rayonnement initial, lesquelles contiennent des informations sur l'état de l'atmosphère.

La radiance, notée $L_{\tilde{\nu}}$ ($\text{W}/(\text{m}^2 \text{ sr cm}^{-1})$), est la grandeur mesurée par le sondeur à un nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Elle correspond à la puissance du rayonnement mesurée sur une surface perpendiculaire au faisceau, dans une direction donnée, par unité d'angle solide [Sportisse, 2008].

La radiance monochromatique d'un corps noir $B(\tilde{\nu}, T)$ est définie par la fonction de Planck [Petty, 2006] :

$$L = B(\tilde{\nu}, T) = 2hc^2 \frac{\tilde{\nu}^3}{\exp(\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}) - 1} \quad (2.1)$$

où T est la température du corps (K), h est la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$), c est la célérité de la lumière ($2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$) et k la constante de Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

L'émission de la Terre est souvent apparentée à une émission d'un corps noir alors qu'il s'agit d'un corps gris dont la radiance est inférieure à $B(\tilde{\nu}, T)$ et dépend du nombre d'ondes et de l'émissivité $\varepsilon(\tilde{\nu})$ de la surface considérée, selon [Petty, 2006] :

$$L(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu}) B(\tilde{\nu}, T) \quad \text{avec } 0 \leq \varepsilon(\tilde{\nu}) \leq 1 \quad (2.2)$$

L'émissivité dépend non seulement du nombre d'ondes (des variations spectrales sont fréquentes), mais également du type de surface. Dans l'infrarouge, la plupart des surfaces aquatiques et terrestres sont caractérisées par des émissivités proches de 1.

La gamme spectrale de l'infrarouge thermique (TIR) s'étend de 200 à 2500 cm^{-1} et correspond à la région dans laquelle la surface et l'atmosphère terrestre émettent essentiellement ; la contribution du rayonnement solaire peut être négligée (cf. figure 2.1).

Dans l'infrarouge thermique, le rayonnement mesuré au sondeur comprend donc deux contributions :

- La radiance ascendante émise par la Terre et atténuée par son atmosphère.
- L'émission thermique de chaque couche de l'atmosphère atténuée par ses couches supérieures.

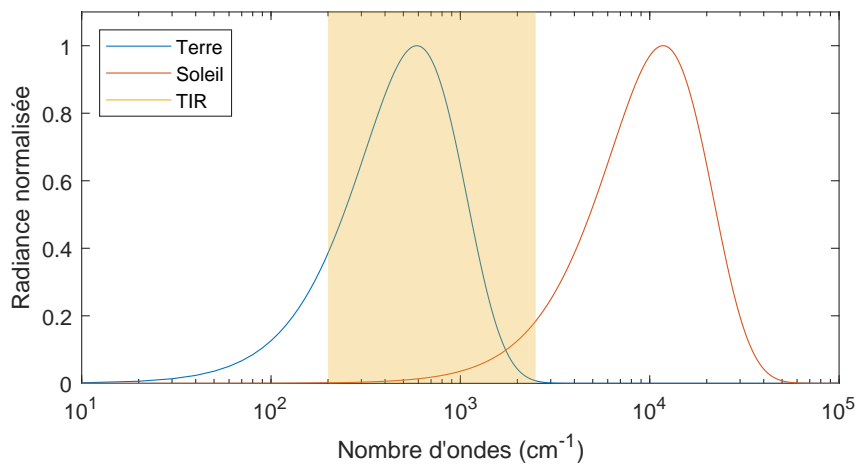


FIGURE 2.1 – Fonctions de Planck normalisées de la Terre et du Soleil, considérés comme des corps noirs de 300 K et 6000 K respectivement.

2.1.2 Formulation générale

L'équation générale du transfert radiatif décrit la variation du rayonnement terrestre lorsqu'il traverse l'atmosphère. Deux processus atténuent le rayonnement terrestre : la diffusion et l'absorption. En considérant une atmosphère non-diffusive, on limite donc le phénomène d'atténuation à l'absorption. La loi de Beer-Lambert décrit la réduction (par absorption) de l'intensité d'une radiation monochromatique $L_{\bar{\nu}}$ lors de la traversée d'un milieu de longueur ds (cf. figure 2.2) [Sportisse, 2008] :

$$dL_{abs} = L_{\bar{\nu}}(s + ds) - L_{\bar{\nu}}(s) = -\alpha_{\bar{\nu}}(s)L_{\bar{\nu}}(s) ds \quad (2.3)$$

où $\alpha_{\bar{\nu}}(s)$ est le coefficient d'absorption monochromatique (cm^{-1}).

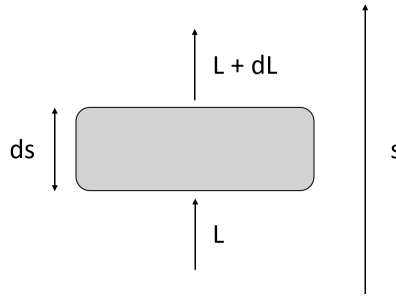


FIGURE 2.2 – Propagation d'un rayonnement incident L dans un milieu de longueur ds .

D'après la loi de Kirchhoff, l'absorptivité d'un corps est égale à son émissivité pour un nombre d'ondes donné. Dès lors, ce même élément de volume absorbant réémet comme :

$$dL_{em} = -\alpha_{\bar{\nu}}(s)B_{\bar{\nu}}(T(s)) ds \quad (2.4)$$

La variation de radiance après la traversée d'un élément infinitésimal d'épaisseur ds est alors donnée par :

$$\begin{aligned} dL_{\bar{\nu}} &= dL_{abs} + dL_{em} \\ \Leftrightarrow \frac{dL_{\bar{\nu}}}{ds} &= \alpha_{\bar{\nu}}(s)(B_{\bar{\nu}}(T(s)) - L_{\bar{\nu}}(s)) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Cette dernière équation constitue la formulation fondamentale du transfert radiatif dans un milieu non-diffusif (l'hypothèse d'une atmosphère non-diffusive limite le calcul à des scènes dépourvues de nuages, ce qui a tendance à réduire l'échantillon des spectres étudiés par télédétection spatiale). Elle indique que le rayonnement croît ou décroît le long du chemin parcouru selon que $B_{\bar{\nu}} > L_{\bar{\nu}}$ ou $B_{\bar{\nu}} < L_{\bar{\nu}}$.

Il n'existe pas de solution analytique à cette équation car les termes $B_{\bar{\nu}}(T)$, $L_{\bar{\nu}}$ et $\alpha_{\bar{\nu}}$ dépendent de l'altitude. On résout alors l'équation en divisant l'atmosphère en une multitude de couches planes parallèles homogènes, pour lesquelles tous les paramètres (tels que la température ou la pression) sont moyennés indépendamment et les concentrations sont intégrées pour fournir les colonnes partielles des gaz atmosphériques.

Pour chaque couche i de l'atmosphère, l'équation 2.5 prend la forme suivante :

$$L_i^\downarrow = B(T_i)(1 - \tilde{t}_i) + L_{i+1}^\downarrow \tilde{t}_i \quad (2.6)$$

$$L_i^\uparrow = B(T_i)(1 - \tilde{t}_i) + L_{i-1}^\uparrow \tilde{t}_i \quad (2.7)$$

où \tilde{t}_i est la transmittance effective de la couche i :

$$\tilde{t}_i = \exp \left(- \sum_j PC_{i,j} \sum_{j,k} \sigma_{j,k}(\tilde{\nu}, \bar{P}_i, \bar{T}_i) \right) \quad (2.8)$$

où $PC_{i,j}$ représente la colonne partielle (moléc. cm^{-2}) de l'espèce considérée j dans la couche i et $\sigma_{j,k}$ est le coefficient d'absorption ($\text{cm}^2 \text{moléc.}^{-1}$) de l'espèce j pour la raie k , calculé pour les paramètres moyens de la couche i . Le calcul de \tilde{t}_i nécessite différentes variables compilées dans des bases de données spectroscopiques. Ces bases de données sont des répertoires complets, qui rassemblent les données spectroscopiques des molécules présentes dans l'atmosphère. Elles sont compilées à partir de mesures faites en laboratoires et renseignent, pour chaque molécule, différents paramètres. La base de données utilisée dans le cadre de ce travail est HITRAN (*High Resolution Transmission*) [Rothman et al., 2013].

L'équation (2.7) montre que si la transmittance est nulle, $L_i^\uparrow = B(T_i)$, l'atmosphère sous la couche i se comporte comme un corps noir. Si la transmittance est unitaire, $L_i^\uparrow = L_{i-1}^\uparrow$, le rayonnement n'est pas absorbé et la couche i est transparente.

Les conditions limites suivantes s'appliquent à l'atmosphère discrétisée lorsqu'on travaille dans l'infrarouge :

— à la surface terrestre

$$L_0^\uparrow = \varepsilon B(T_S) + (1 - \varepsilon)L_0^\downarrow \quad (2.9)$$

La radiance initiale ascendante est équivalente à la somme du rayonnement émis par le corps gris terrestre (premier terme de l'équation) et le rayonnement de l'atmosphère réfléchi par la surface (deuxième terme de l'équation qui s'explique par le fait que l'émissivité est égale à l'absorptivité donc $1 - \varepsilon$ représente la fraction réfléchie par la surface terrestre).

— au sommet de l'atmosphère

$$L_\infty^\downarrow = 0 \quad (2.10)$$

La radiation provenant de l'espace est négligée.

En pratique, le transfert radiatif est résolu de proche en proche en calculant la contribution de toutes les couches de l'atmosphère. On commence généralement par $L_{100\text{km}}^\downarrow = 0$ et on calcule la radiance descendante de chaque couche i de l'atmosphère jusqu'à la surface terrestre où la radiance est calculée par l'équation (2.9). On peut ensuite calculer la radiance ascendante de chaque couche jusqu'à obtenir la radiance au niveau du sondeur.

2.1.3 Importance du contraste thermique dans l'infrarouge thermique

Le sondage atmosphérique dans l'infrarouge dépend intimement des profils verticaux de température et de concentrations qui doivent être rigoureusement connus pour résoudre l'équation du transfert radiatif.

Les instruments au nadir qui mesurent des radiances dans l'infrarouge thermique sont connus pour présenter une sensibilité variable à basse altitude, causée par un contraste thermique (CT) lui-même variable. Le contraste thermique est défini comme la différence entre la température de surface (T_s) et la température moyenne de la parcelle d'air du dessus (T). L'influence du contraste thermique sur la sensibilité des mesures peut s'expliquer par l'équation suivante (obtenue à partir de l'équation (2.7)) :

$$\Delta L = L_1^\uparrow - L_0^\uparrow = (1 - \tilde{t}_1) \left(B(\bar{T}_1) - \varepsilon B(T_s) \right) \quad (2.11)$$

qui décrit la variation de radiance ΔL après le passage du rayonnement dans la première couche de l'atmosphère ($i = 1$). Le facteur de droite peut alors être exprimé en termes de températures (cf. équation (2.12) de la section suivante) et révéler le contraste thermique ($\bar{T}_1 - T_s$) [Bauduin et al., 2017].

Trois cas de figure se présentent :

— $\bar{T}_1 = T_s \rightarrow CT = 0$

Quand le contraste thermique est nul, la radiance émise par la couche considérée est égale à la radiance de surface, aucune variation de radiance n'est observée et par conséquent, aucune structure spectrale n'est visible. L'observation de l'espèce d'intérêt dans cette couche est alors impossible, qu'elle y soit présente ou non.

— $\bar{T}_1 < T_s \rightarrow CT > 0$

Un contraste thermique positif, associé à une température de l'air inférieure à celle de la surface, engendre un signal en absorption (diminution de la radiance). Ce cas de figure est courant pour des données mesurées durant la journée, lorsque la surface de la Terre est réchauffée par le Soleil.

— $\bar{T}_1 > T_s \rightarrow CT < 0$

Un contraste thermique négatif permet d'observer un signal en émission (augmentation de la radiance). Ce genre de contraste thermique se présente lorsque les sols ne sont pas réchauffés, durant la nuit (cf. figure 1.2) ou dans les hautes latitudes par exemple.

Plus le contraste thermique est élevé (en valeur absolue), plus ΔL est grand et meilleure est la sensibilité de l'instrument. ΔL dépend également de la colonne partielle du composé d'intérêt à travers le terme \tilde{t}_1 (cf. équation (2.8)). Si le contraste thermique et la concentration du gaz cible sont suffisamment importants, il est alors possible d'étudier qualitativement et quantitativement le composé avec des sondeurs infrarouges.

Le contraste thermique varie au cours de la journée : il est, le plus souvent, caractérisé par un maximum dans l'après-midi et un minimum durant la nuit. Ce cycle diurne est directement lié aux fluctuations de température qui sont plus importantes dans les régions chaudes où les sondeurs qui mesurent NH_3 dans l'infrarouge thermique sont alors plus sensibles [Clarisse et al., 2010].

2.1.4 La bande ν_2 de NH_3

En fonction du nombre d'onde de la radiation qui interagit avec le composé atmosphérique, différentes transitions peuvent se produire. Dans l'infrarouge thermique, les molécules absorbent la radiation en vibrant et en tournant, on parle de transitions de rotation-vibration. Elles correspondent aux transitions permises entre deux niveaux rotationnels de deux niveaux vibrationnels différents.

Pour une molécule non linéaire de 4 atomes telle que NH_3 , 6 modes de vibration sont actifs en infrarouge car le moment dipolaire de la molécule varie lors de ces vibrations (cf. figure 2.3). La signature spectrale de la molécule est donc constituée de 6 bandes de vibration.

Généralement, la détection de NH_3 repose sur l'analyse de la bande de vibration intense ν_2 qui s'étend de 750 à 1200 cm^{-1} (cf. figure 2.4 (a)). Elle est associée au mode de vibration de déformation angulaire (ou de pliage) qui correspond au mouvement du N de part et d'autre du plan des trois H.

Les raies observées dans les spectres que nous analyserons dans ce travail correspondent aux transitions de rotation-vibration dans la bande ν_2 . Cependant, aucune raie individuelle n'est observée étant donné la résolution spectrale assez faible du spectromètre utilisé lors de la campagne Nitrocam (spectromètre Hyper-Cam décrit au point 3.1). L'effet de la résolution sur le spectre atmosphérique est illustré à la figure 2.4 (b) : à haute résolution (0.05 cm^{-1}), un nombre significatif de structures est visible ; elles se superposent pour ne donner que quelques structures larges à la résolution de l'instrument Hyper-Cam (1.65 cm^{-1}), dont les plus intenses au niveau des deux branches Q à 930 et 960 cm^{-1} . Ce sont essentiellement celles-ci qui permettent la détection de NH_3 dans les spectres analysés. La présence de ce doublet peut être expliquée par l'existence d'une barrière énergétique que l'azote rencontre lorsqu'il traverse le plan des hydrogènes pour aboutir à une nouvelle position d'équilibre [David, 1996].

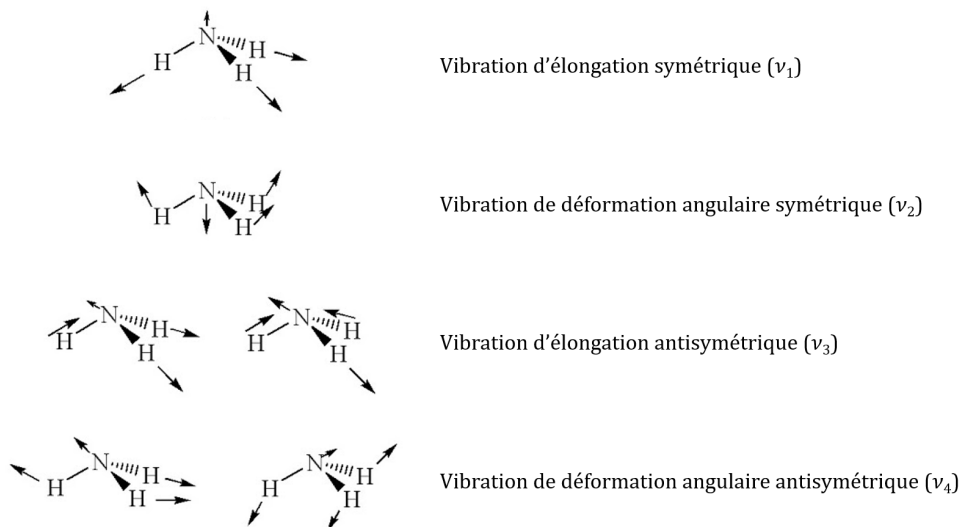


FIGURE 2.3 – Représentation des modes de vibration de la molécule NH_3 . Figure tirée de [Raunier, 2005].

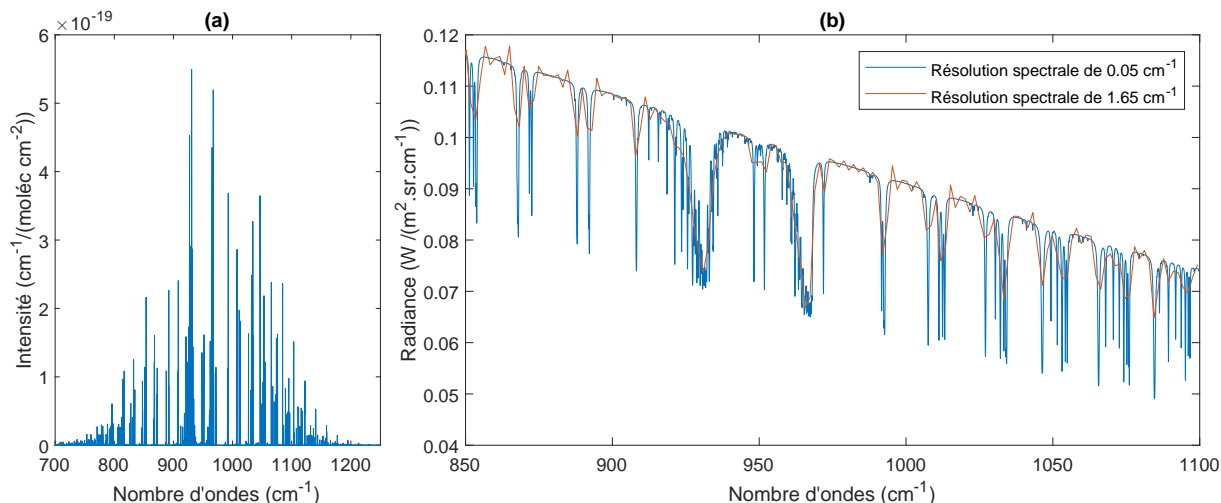


FIGURE 2.4 – (a) Intensité des raies de la bande vibrationnelle ν_2 de NH₃ fournies par la base de données spectroscopiques HITRAN. (b) Spectre caractéristique de NH₃ à haute résolution spectrale (en bleu) et à résolution spectrale équivalente à celle utilisée par l’instrument Hyper-Cam exploité dans le cadre de ce travail (en orange) (cf. section 3.1).

2.2 Méthodes de détection de NH₃

2.2.1 Méthode des différences de température de brillance

Définition de la température de brillance

La fonction de Planck, définie par l’équation (2.1), lie de manière univoque la radiance d’un corps noir à sa température. Il est alors possible de convertir n’importe quelle radiance monochromatique en sa température de corps noir correspondante, dite température de brillance T_B , calculée telle que [Petty, 2006] :

$$T_B(\tilde{\nu}) = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{2hc^2\tilde{\nu}^3}{L(\tilde{\nu})} + 1\right)} \quad (2.12)$$

La température de brillance d’un corps noir correspond donc à sa température physique. Cependant, la plupart des corps sont des corps gris caractérisés par une émissivité différente de 1 (cf. équation (2.2)). La température de brillance du corps gris correspond alors à sa température physique corrigée par son émissivité sous une atmosphère transparente.

Explication de la méthode

La méthode des différences de température de brillance (ΔTB) permet de détecter la présence de raies d’émission (ou d’absorption) d’espèces réactives dans un spectre préalablement converti en température de brillance. Dans un domaine où l’atmosphère est quasiment transparente (c’est-à-dire où le rayonnement n’est pas affecté par son passage dans l’atmosphère), la température de brillance équivaut à la température de surface pour autant que l’émissivité soit considérée

unitaire. Nous appelons la température de brillance pour ces canaux la *baseline* (en ce sens qu'elle détermine la ligne de base du spectre converti en température de brillance). L'émission (ou l'absorption) du rayonnement par un constituant de l'atmosphère à un nombre d'ondes donné provoque une augmentation (ou une diminution) de la température de brillance par rapport à la *baseline*. La méthode ΔTB repose sur ce principe [Coheur et al., 2009].

Concrètement, deux canaux spectraux sont choisis : un canal insensible au composé cible associé à T_0 (la température associée à la ligne de base du spectre transformé en température de brillance) et un canal perturbé par la présence de raies d'émission (ou d'absorption) de l'espèce considérée, associé à une température T_1 . Si la différence des températures de brillance $\Delta TB = T_0 - T_1$ est supérieure au bruit de l'instrument, on peut considérer que la signature de l'espèce est présente dans le spectre, en émission ($\Delta TB < 0$) ou en absorption ($\Delta TB > 0$).

La valeur absolue de ΔTB caractérise l'amplitude du signal et est en partie liée à la quantité du composé dans l'atmosphère. En effet, pour une variation de radiance donnée, ΔTB dépend de la transmittance effective de l'atmosphère, qui dépend de la concentration atmosphérique de l'espèce considérée (cf. équation (2.11)). La méthode ΔTB est utilisée exclusivement dans l'objectif d'identification rapide de NH₃ dans ce travail. La méthode ne permet en effet pas de quantifier directement la concentration en NH₃ étant donné sa dépendance à d'autres facteurs déterminants tels que le contraste thermique.

2.2.2 Méthode de l'indice de radiance hyperspectral

La méthode de l'indice de radiance hyperspectral, dite HRI (*Hyperspectral Range Index*), est une méthode statistique qui consiste à quantifier, pour un spectre observé, la contribution d'un composé cible par rapport à la contribution des autres paramètres qui influencent la variabilité spectrale pour des atmosphères dites de fond, c'est-à-dire des atmosphères ne contenant pas de quantité mesurable du composé cible. L'indice HRI, sans dimension, quantifie donc la force du signal de l'espèce cible dans le spectre observé par rapport au fond et peut être interprété comme un rapport signal sur bruit. Il est calculé tel que [Manolakis et al., 2016, Whitburn et al., 2016] :

$$HRI = \frac{K^T S_y^{-1} (y - \bar{y})}{\sqrt{K^T S_y^{-1} K}} \quad (2.13)$$

où

- S_y est la matrice de covariance calculée à partir d'un ensemble (le plus large et représentatif possible) de spectres mesurés dans lesquels l'espèce d'intérêt n'est pas observée. Par définition, la covariance de deux variables aléatoires quantifie les variations simultanées de ces deux variables. S_y caractérise donc la variabilité spectrale due à tous les paramètres affectant la radiance dans le domaine spectral considéré, excepté l'espèce cible.
- K est la matrice des Jacobiens et correspond à la signature spectrale du gaz à détecter. $K = \frac{\partial L}{\partial x}$ où x est le paramètre inconnu, en l'occurrence la concentration du composé cible.
- y est le spectre observé.
- \bar{y} est le spectre moyen pour les atmosphères de fond associé à S_y .

L'équation (2.13) indique donc que l'indice HRI est la projection du Jacobien K , pondérée par l'inverse de la matrice de covariance S_y , sur la différence entre le spectre observé y et le spectre moyen \bar{y} . L'indice HRI est normalisé (par son dénominateur) de sorte à être moyenné à 0 avec un écart-type proche de 1 pour les spectres dépourvus du gaz cible. Lorsque l'indice excède 3 (c'est-à-dire quand la signature spectrale du composé cible dépasse la moyenne de 3 écarts-types), il est probable, à 99.7%, que le composé d'intérêt soit observé dans le spectre étudié.

Cet indice de radiance est dit hyperspectral car il exploite toutes les raies d'absorption (ou d'émission) du gaz cible dans un intervalle spectral donné. Il constitue donc une méthode relativement simple, efficace et plus sensible que la méthode de ΔTB , qui se base uniquement sur quelques canaux spectraux, pour détecter les constituants à temps de vie court, généralement caractérisés par des signatures spectrales peu intenses dans l'infrarouge thermique. Nous démontrerons à la section 3.2 l'avantage de l'indice HRI pour détecter la présence de NH_3 au-dessus des zones étudiées. Le seul inconvénient de la méthode est celui de nécessiter un grand nombre de spectres de fond pour calculer S_y .

2.3 Restitution de concentrations

La résolution de l'équation du transfert radiatif, développée dans la section 2.1.2, permet de calculer la radiance au niveau du sondeur à partir de paramètres connus tels que la température et les profils verticaux de concentrations des constituants de l'atmosphère. Il s'agit d'un modèle direct. Cependant, en télédétection, nous cherchons à retrouver les paramètres atmosphériques à partir des spectres de radiances mesurés. Les méthodes dites inverses sont alors exploitées car elles permettent d'utiliser les observations d'un système pour mieux quantifier les variables qui régissent ce système.

Méthode d'estimation optimale

La méthode d'estimation optimale est une méthode inverse qui permet d'optimiser l'estimation des variables à partir des observations et des connaissances que l'on a au préalable de l'atmosphère. Les variables atmosphériques que l'on souhaite restituer sont assemblées dans un vecteur d'état x . On combine également les valeurs observées (le spectre) dans un vecteur y . Le lien entre les vecteurs x et y est donné par le modèle direct du transfert radiatif F qui calcule les variables y à partir des paramètres atmosphériques x [Hurtmans et al., 2012, Rodgers, 2000] :

$$y = F(x, b) + \eta \tag{2.14}$$

où le vecteur b comprend les variables atmosphériques connues qui impactent les radiances mesurées et η représente le bruit de mesure.

En inversant le modèle, il est possible de restituer les paramètres atmosphériques x à partir des mesures y . Néanmoins, une infinité de solutions sont possibles et la présence de l'erreur η complique le calcul. Afin de contraindre l'espace des solutions possibles, on définit un vecteur a

priori x_a (et sa matrice de covariance associée S_a) qui constitue la meilleure approximation du vecteur x , déterminée avant que l'observation soit faite. Le but de l'estimation optimale est de trouver, parmi toutes les possibilités, un vecteur \hat{x} , bonne approximation du vecteur d'état x , qui soit la solution la plus cohérente avec la mesure y et l'information a priori de l'atmosphère (x_a, S_a). Mathématiquement, le problème est résolu en minimisant la fonction de coût J définie par :

$$J = (y - F(x, b))^T S_\eta^{-1} (y - F(x, b)) + (x - x_a)^T S_a^{-1} (x - x_a) \quad (2.15)$$

où S_η^{-1} représente la matrice de covariances des erreurs. Les éléments diagonaux de la matrice S_a représentent la variabilité de l'ajustement par rapport à la valeur a priori. Dans ce travail, on ajuste une colonne totale par composé, cette matrice est alors diagonale et chaque valeur est associée à un composé (cf. section 3.3).

Pour le problème modérément non-linéaire auquel nous sommes confrontés, le vecteur solution \hat{x} est obtenu par itérations jusqu'à convergence entre l'observation et la modélisation et entre x_i et x_{i+1} . Pour l'itération i , le vecteur solution est calculé par l'équation suivante :

$$x_{i+1} = x_a + (S_a^{-1} + K_i^T S_\eta^{-1} K_i)^{-1} K_i^T S_\eta^{-1} (y - F_{x_i} + K_i (x_i - x_a)) \quad (2.16)$$

où K est le Jacobien calculé tel que $K_{ij} = \partial F_i(x) / \partial x_j$.

A convergence, le spectre est dit ajusté et le vecteur \hat{x} est obtenu, accompagné de sa matrice de covariance \hat{S} dont la racine carrée des éléments diagonaux correspond à l'écart-type de chaque variable contenue dans \hat{x} . Elle est calculée par :

$$\hat{S} = (K^T S_\eta^{-1} + S_a^{-1})^{-1} \quad (2.17)$$

Atmosphit

Dans le cadre de ce mémoire, le programme Atmosphit (développé à l'Université libre de Bruxelles) a été utilisé pour restituer les concentrations de NH_3 à partir des spectres observés. Il s'agit d'un algorithme contenant un modèle complet de transfert radiatif raie à raie qui résout les problèmes inverses, notamment à l'aide de la méthode d'estimation optimale décrite ci-dessus, pour différentes géométries d'observation, dont le nadir.

Atmosphit calcule un spectre à l'aide du modèle direct défini par l'équation (2.14) en considérant, pour chaque tranche de l'atmosphère discrétisée, un état atmosphérique fixé par l'utilisateur (pression, température et concentrations d'une quarantaine d'espèces). Les paramètres d'entrée incluent également les paramètres de raies (positions, intensités, paramètres d'élargissement et de déplacement) ainsi que les sections efficaces des espèces. Ces facteurs sont collectés dans des bases de données spectroscopiques telles que la base HITRAN utilisée ici [Barret et al., 2005, Coheur et al., 2005].

La différence entre le spectre mesuré et le spectre simulé par Atmosphit est ensuite calculée, il s'agit du résidu. Atmosphit réitère l'opération en ajustant les paramètres de sorte à diminuer les

deux contributions de la fonction de coût : le résidu $(y - F(x, b))$ et la différence entre le spectre observé et l'état de l'atmosphère a priori $(x - x_a)$. Notons qu'Atmosphit n'ajuste pas directement les colonnes partielles des constituants atmosphériques mais des facteurs multiplicatifs sans dimension. Les colonnes partielles ajustées sont alors obtenues en multipliant ces facteurs aux colonnes a priori.

La racine de l'erreur quadratique moyenne (*Root Mean Square Error*) calculée par Atmosphit donne l'erreur du modèle sur la prédiction des spectres. Elle calcule, pour les n canaux d'un spectre ajusté, une valeur qui détermine l'écart entre la valeur prédite \hat{y}_i et la valeur observée correspondante y_i :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2.18)$$

2.4 Détermination des flux de sources ponctuelles

2.4.1 Modèle du panache gaussien

Nous l'avons vu dans la section 1.1, le transport des polluants atmosphériques dans la couche limite atmosphérique est principalement conditionné par les vents et la turbulence. Le modèle du panache gaussien, schématisé en figure 2.5, décrit le transport des gaz émis par une source ponctuelle.

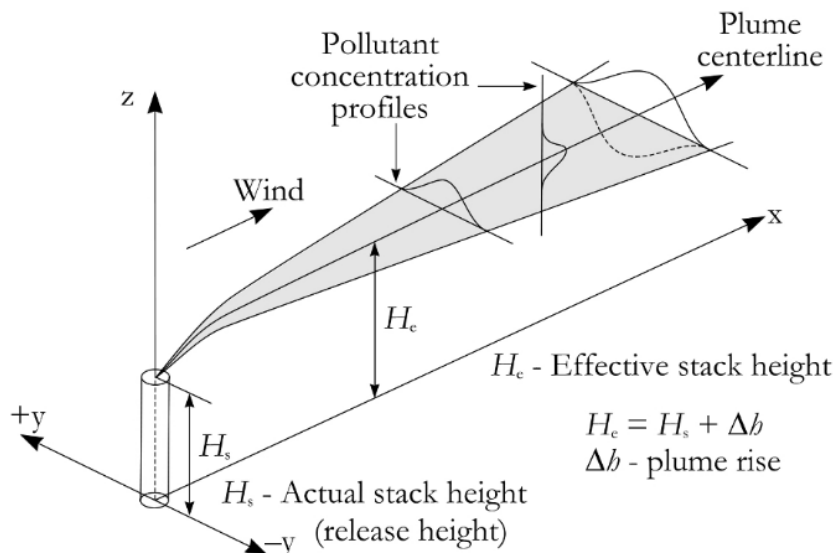


FIGURE 2.5 – Distribution schématique d'un panache de fumée transporté par les vents qui obéit à une distribution gaussienne. Figure tirée de [Leelössy et al., 2014].

Lorsque le gaz émerge d'une source ponctuelle, il forme un panache de fumée qui est transporté horizontalement par advection et est mélangé verticalement par turbulence. Ce panache se déplace

dans la direction du vent et subit une diffusion qui obéit à une distribution gaussienne dont l'écart-type et la hauteur augmentent avec la distance. L'ascension au cours du transport est expliquée par deux facteurs principaux : la flottabilité du composé s'il est plus chaud que l'atmosphère et l'élan du gaz lorsqu'il est émis. Cette ascension est souvent arrêtée par l'inversion de température qui sépare la couche limite atmosphérique de la troposphère libre et qui, comme nous l'avons vu en section 1.1, constitue une barrière de transport. Ainsi, le panache est généralement confiné à basse altitude lorsque la couche limite atmosphérique est bien établie [Oke et al., 2017].

Au sens strict, le modèle du panache gaussien n'est qu'une approximation car il n'est valable que sous certaines conditions qui ne sont jamais entièrement satisfaites : le panache démarre en un point unique, l'émission est stable, la direction et la vitesse du vent ainsi que la turbulence atmosphérique sont constantes dans le temps et dans l'espace [De Visscher, 2014].

2.4.2 Méthode de traverses

Lorsque le panache s'étend sur des distances longues, le flux d'émission de sa source ponctuelle peut être calculé relativement aisément par la méthode de traverses. Cette méthode repose sur la division du panache en une multitude de tranches délimitées par des traverses, définies comme étant des plans qui coupent le panache perpendiculairement à la surface et qui interceptent l'axe de transport du panache [Theys et al., 2013].

Cette méthode est couramment utilisée pour quantifier les émissions volcaniques de SO_2 . La division d'un panache par des traverses est illustrée sur la figure 2.6.

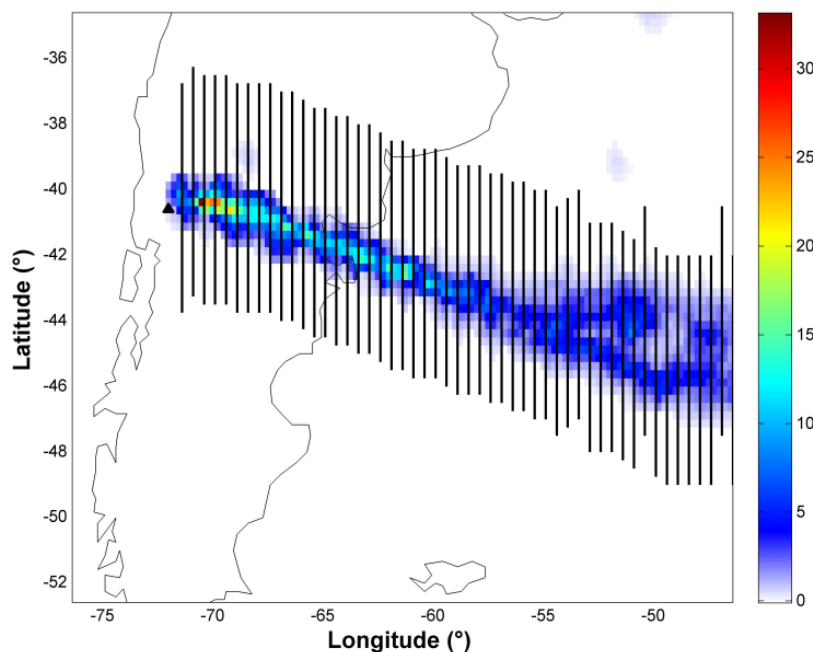


FIGURE 2.6 – Colonnes de SO_2 mesurées par IASI le 6 juin 2011 au-dessus des volcans voisins Puyehue et Cordón Caulle au Chili (marqués par un triangle noir). Figure tirée de [Theys et al., 2013].

La formule générale du calcul du flux à travers une traverse est donnée par l'équation :

$$F(d) = \left(\sum_i TC_i l_i \right) v \cos \theta \exp \frac{d}{v\tau} \quad (2.19)$$

où $F(d)$ est le flux (g s^{-1}) calculé à une distance d (m) de la source, TC_i représente la colonne totale moyenne (g m^{-2}) de la $i^{\text{ème}}$ tranche, l_i est la longueur de la traverse (m), v est la vitesse du vent (m s^{-1}), θ correspond à l'angle entre la direction du modèle considérée et la direction du transport du panache (il est nul dans le cas où la traverse est choisie perpendiculaire à l'axe de transport du panache) et τ représente le temps nécessaire pour que la quantité du composé d'intérêt soit réduite d'un facteur e (s), fréquemment appelé le temps de résidence.

Le facteur exponentiel de l'équation (2.19) tient compte de la dégradation chimique et de la déposition du composé le long du transport dans le cas de puits supposés du premier ordre. En calculant le flux à différentes distances de la source, on peut reconstituer l'historique du flux, puisque l'âge du panache t peut être calculé par $t = d/v$.

Chapitre 3

NH₃ mesuré par Hyper-Cam au-dessus de Piesteritz à l'automne 2020

Ce chapitre porte sur l'analyse des mesures de NH₃ prises par l'instrument Hyper-Cam, une caméra infrarouge hyperspectrale aéroportée, qui a survolé Piesteritz le 8 octobre 2020. La ville de Piesteritz a été choisie comme zone d'étude car elle accueille SKW¹ Piesteritz (cf. figure 3.1), une entreprise chimique fondée en 1993 et actuellement premier producteur allemand d'ammoniac et d'urée. Ce site industriel génère des émissions de NH₃ conséquentes et localisées qu'il est habituellement complexe d'étudier à cause de la résolution spatiale limitée des instruments de télédétection actuels.

Tout d'abord, nous décrivons l'instrument et présentons les données générales de la mission. Ensuite, nous appliquons les méthodes de détection décrites dans le chapitre 2 pour isoler NH₃ à partir des spectres mesurés. Finalement, les flux de NH₃ sont quantifiés et comparés aux flux d'émission dérivés des observations IASI.

1. *Stickstoffwerke*, usines d'azote en français



FIGURE 3.1 – Photo du site industriel de Piesteritz tirée de ©euroluftbild.de.

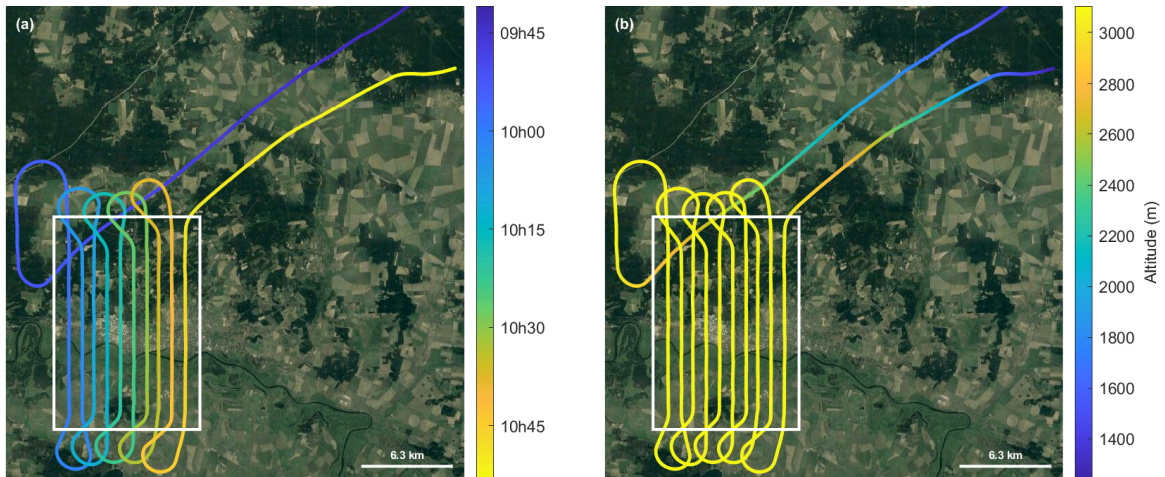


FIGURE 3.2 – (a) Heure locale du déplacement de l’avion transportant Hyper-Cam, (b) altitude de l’avion et détermination de la zone de mesures par la cellule blanche.

3.1 Observations préliminaires

La campagne Nitrocam, introduite dans la section 1.3, a pour objectif principal de mesurer simultanément les concentrations de NO_2 et de NH_3 à très haute résolution spatiale. Elle fait intervenir deux instruments de mesures aéroportés : le spectromètre SWING+ développé par l’Institut royal d’Aéronomie Spatiale de Belgique (IASB) pour observer le NO_2 et l’instrument Hyper-Cam de Telops utilisé pour mesurer le NH_3 . Hyper-Cam est un imageur infrarouge passif à hautes résolutions spatiale et spectrale. Il est transporté par avion à une altitude optimale de 3 km et observe la Terre avec une géométrie d’observation au nadir [Clarisse et al., 2021, TELOPS, 2021].

A l’automne 2020, Hyper-Cam a permis de restituer les colonnes de NH_3 au-dessus d’une zone centrée sur Piesteritz, délimitée par le cadre blanc de la figure 3.2. Cette figure illustre l’itinéraire suivi par l’avion qui a transporté l’instrument le 8 octobre 2020. L’appareil a décollé de Berlin et a volé pendant environ 1h30 à une altitude de 3.08 km au-dessus de la région d’intérêt. L’équipement a enregistré des spectres de radiance sur une zone de $\sim 10 \times 15 \text{ km}^2$ à une résolution spatiale de $3.9 \times 3.9 \text{ m}^2$ et à une résolution spectrale de 1.65 cm^{-1} , soit près de 10 000 000 de spectres mesurés, chacun couvrant une gamme spectrale de 800 à 1350 cm^{-1} .

La figure 3.3 (a) représente le spectre moyen que nous avons calculé à partir des données mesurées sur toute la zone étudiée (certaines valeurs extrêmes ont été filtrées). Ces mesures de radiance ont ensuite été converties en température de brillance selon l’équation (2.12) et le spectre moyen correspondant est donné sur la figure (b). Nous observons une ligne de base relativement plane car dans l’infrarouge, la plupart des surfaces terrestres sont caractérisées par une émissivité proche de 1. Cette ligne de base est proche de 285 K, soit 12°C et correspond à la température moyenne du sol (pour une émissivité égale à 1), ce qui est tout à fait plausible, vu la région et la saison. Dans le spectre moyen de la figure 3.3 (b), la signature spectrale de différentes espèces est également visible. Les pics d’absorption entre 1050 et 1250 cm^{-1} sont principalement

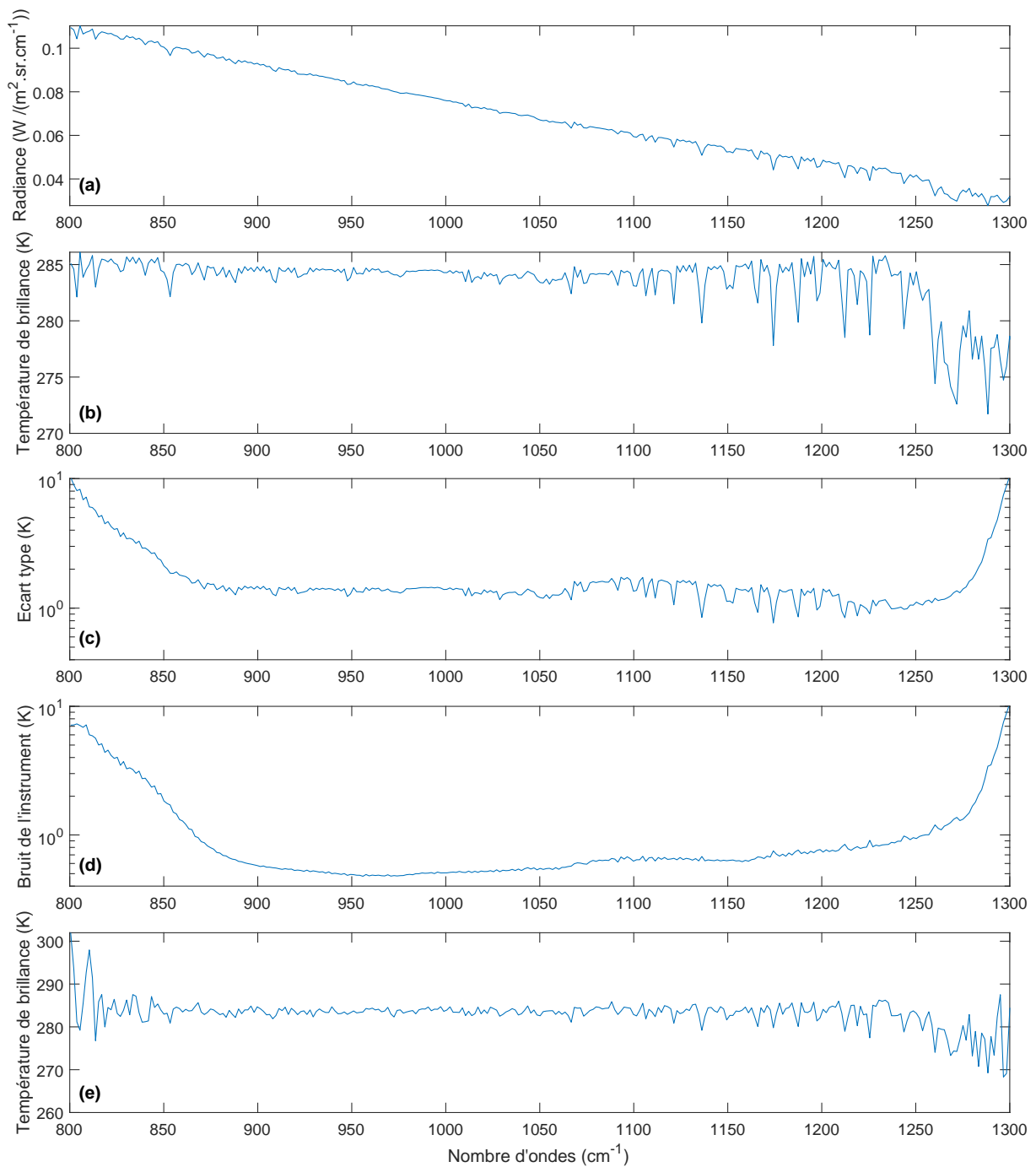


FIGURE 3.3 – (a) Spectre moyenné sur toute la zone d'intérêt en radiance et (b) en température de brillance, (c) écart-type associé au spectre moyen en température, (d) bruit de l'instrument en température et (e) spectre individuel en température de brillance mesuré en un point quelconque, à la résolution de $3.9 \times 3.9 \text{ m}^2$.

due à la présence de vapeur d'eau dans l'air (cf. figure 3.13 qui montre la contribution de la vapeur d'eau et de l'ozone). L'écart-type associé à ces valeurs (troisième graphe de la figure) illustre la dispersion des mesures par rapport à la moyenne et représente la résultante de deux contributions : le bruit de l'instrument (cf. figure 3.3 (d)) et la variabilité réelle des mesures. Pour les données inférieures à 850 cm⁻¹ et supérieures à 1275 cm⁻¹, l'écart-type augmente fortement et atteint jusqu'à 1300 K. Il ne peut alors être expliqué uniquement par la variation des mesures. Cette hypothèse est confirmée par le graphe (d) qui montre que le bruit de l'instrument est particulièrement élevé pour les mesures inférieures à 850 cm⁻¹ et supérieures à 1275 cm⁻¹. Si ces valeurs sont écartées, le bruit peut alors être estimé à 0.5 K sur la gamme spectrale utile de 850 à 1200 cm⁻¹. Le bruit instrumental a été calculé selon la méthodologie de [Serio et al., 2018]. Le dernier graphe représente un exemple de spectre individuel. Comme attendu, les valeurs sur les extrémités du spectre sont plus bruitées.

Tel que mentionné ci-dessus, la température de surface moyenne a été déterminée à partir de la ligne de base du spectre (b) de la figure 3.3. De la même manière, nous avons calculé la température de surface de la zone d'observation à partir des spectres mesurés en moyennant la température de tous les canaux entre 900 et 990 cm⁻¹. La distribution de cette température de brillance est donnée sur la figure 3.4 et met en évidence plusieurs zones qui se distinguent par des températures particulières : le fleuve Elbe, dont la température (~ 286 K) est supérieure à celle de la moyenne sur la zone, les nuages ou encore les panneaux solaires sur le site industriel, dont les températures sont particulièrement basses (278 K et 279 K respectivement). En ce qui concerne les températures de surface (cf. figure 3.4), nous pouvons aussi remarquer une augmentation continue de celles-ci lorsqu'on regarde l'image de gauche à droite, qui s'explique par le fait que les mesures ont été prises d'ouest en est (cf. déplacement de l'avion sur la figure 3.2). Ainsi, les dernières mesures (à l'ouest) ont été effectuées une heure après les premières (à l'est) et le sol dans cette zone a eu davantage de temps pour être réchauffé par le Soleil. Par conséquent, le contraste thermique sera de plus en plus marqué d'ouest en est et il devrait s'accompagner d'une meilleure sensibilité au NH₃ à proximité de la surface.

La figure 3.5 reprend des spectres moyennés au-dessus des diverses zones pointées sur la figure 3.4. Ces objets (panneaux solaires, nuages, forêt, herbe, ville et train) se différencient par des émissivités particulières. Comme nous l'avons mentionné dans la section 2.1.1, en général, l'émissivité dépend du nombre d'ondes et de la surface. L'herbe est caractérisée par une émissivité plus faible vers 1100 cm⁻¹. Les panneaux solaires présentent une émissivité particulière entre 800 et 1200 cm⁻¹, qui est due à la couche supérieure du matériau, essentiellement constituée de verre [Riverola et al., 2018].

3.2 Détection de NH₃

Dans cette section, nous appliquons les techniques décrites dans la section 2.2 afin de détecter, dans les spectres, la signature du NH₃ présent dans la zone d'observation.

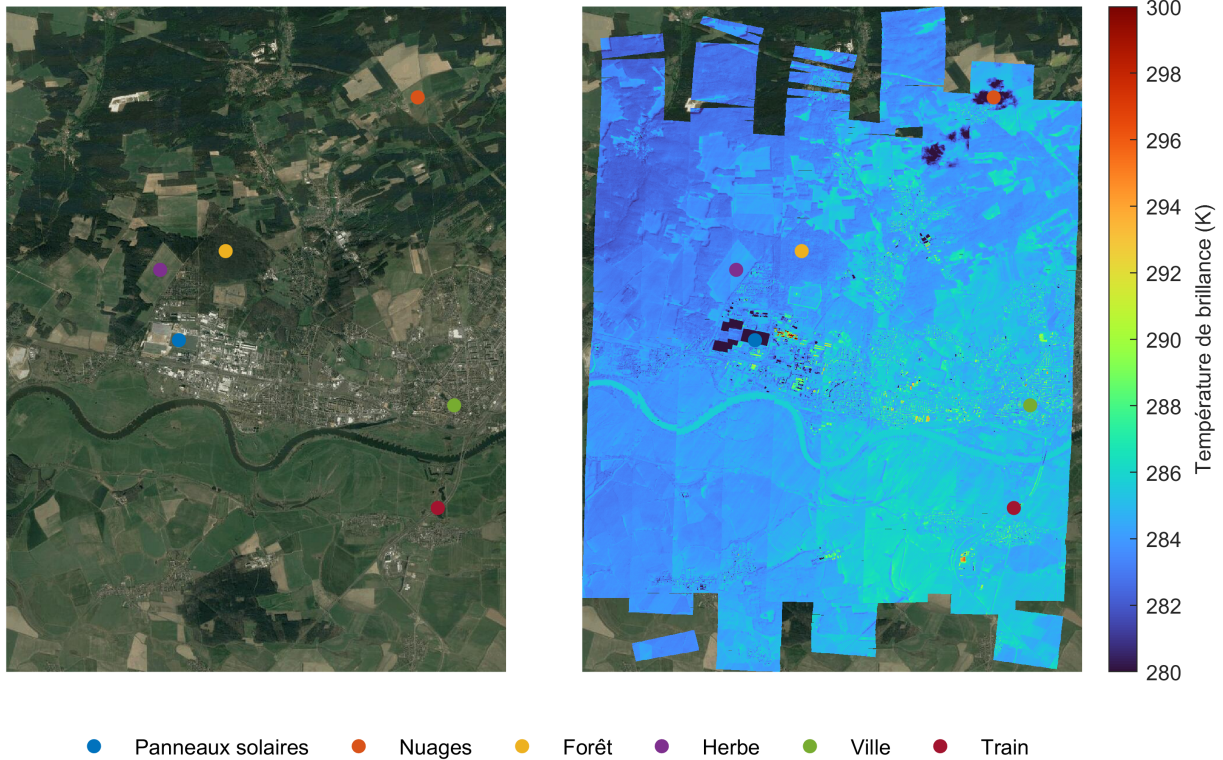


FIGURE 3.4 – Image satellite de la zone observée de ©GoogleMaps et distribution de la température de brillance associée à la ligne de base des spectres individuels. Les points colorés mettent en évidence des zones considérées pour les spectres en figure 3.5.

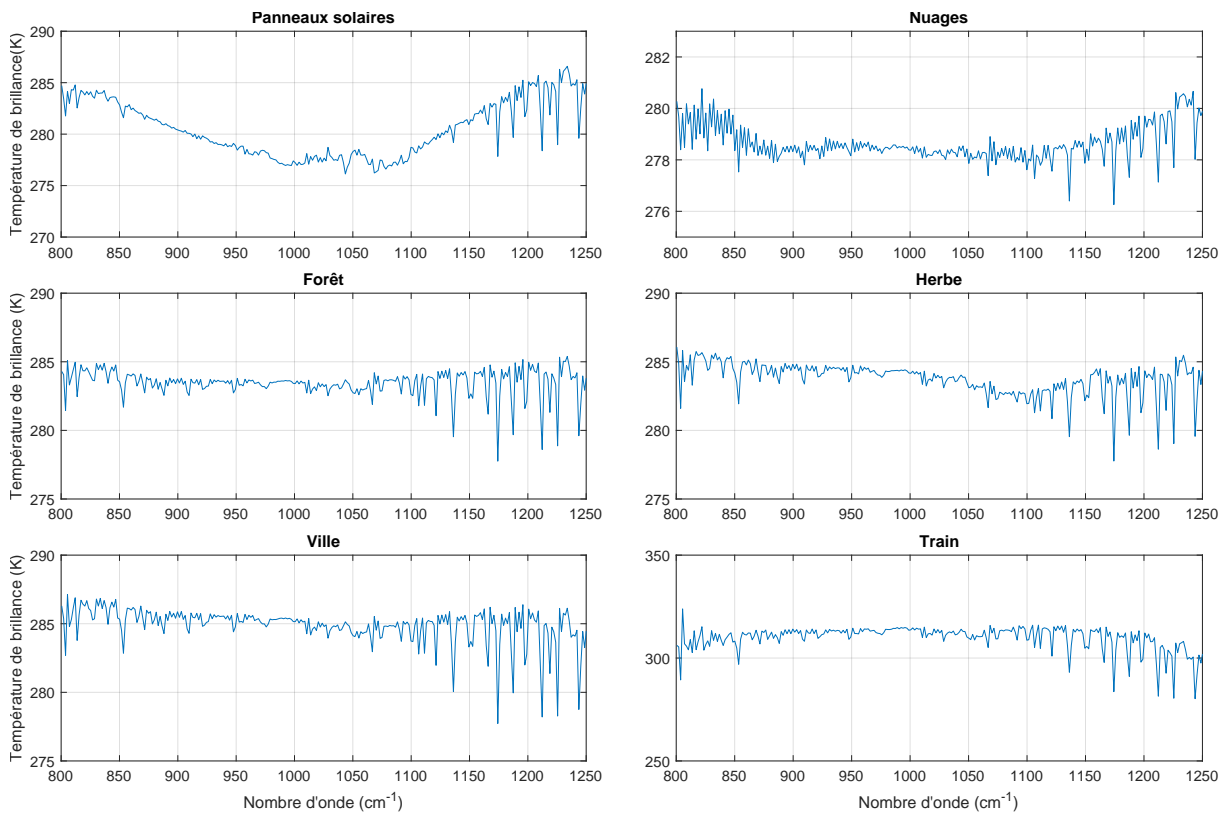


FIGURE 3.5 – Spectres moyens des températures de brillance au-dessus des zones marquées par un point coloré sur la figure 3.4.

3.2.1 Application des méthodes de détection

Dans un premier temps, nous avons déterminé les canaux utiles à l'application de la méthode ΔTB à l'aide de la figure 3.6, qui expose la contribution spectrale du NH₃. Ce procédé est utilisé pour détecter la présence de la bande intense ν_2 de NH₃ centrée vers 950 cm⁻¹ (cf. section 2.1.4). Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de la méthode, 11 canaux ont été choisis (au lieu des 2 préconisés dans la section 2.2) : la température de référence T_0 a été déterminée comme étant la moyenne des températures de brillance associées aux canaux à 898.05, 919.55, 954.29, 969.17, 1000.59 et 1008.86 cm⁻¹ et T_{NH_3} comme étant la moyenne des températures de brillance des canaux 929.48, 931.13, 932.79, 965.86 et 967.52 cm⁻¹, perturbés par la signature de NH₃. Pour un spectre mesuré, si la différence $T_0 - T_{NH_3}$ est suffisante, on considère qu'un signal de radiance de NH₃ est détecté.

Dans un deuxième temps, nous avons calculé l'indice HRI pour tous les spectres de la zone observée, dans la gamme spectrale de 860 à 1100 cm⁻¹. Le calcul de l'indice HRI a été développé dans la section 2.2. Rappelons qu'il est, en théorie, plus sensible qu'un ΔTB .

Les résultats de ces deux méthodes de détection, en limitant le domaine d'observation au site industriel, sont illustrés sur la figure 3.7. On observe des signaux de NH₃ bien supérieurs au bruit de l'instrument pour les deux méthodes. On distingue par exemple un signal positif au point 8 d'environ 3 K pour la méthode ΔTB (cf. panneau (c)) et un indice égal à 16 pour la méthode HRI (cf. panneau (d)). Des signaux négatifs sont également présents et s'expliquent par un contraste thermique négatif menant à un signal en émission.

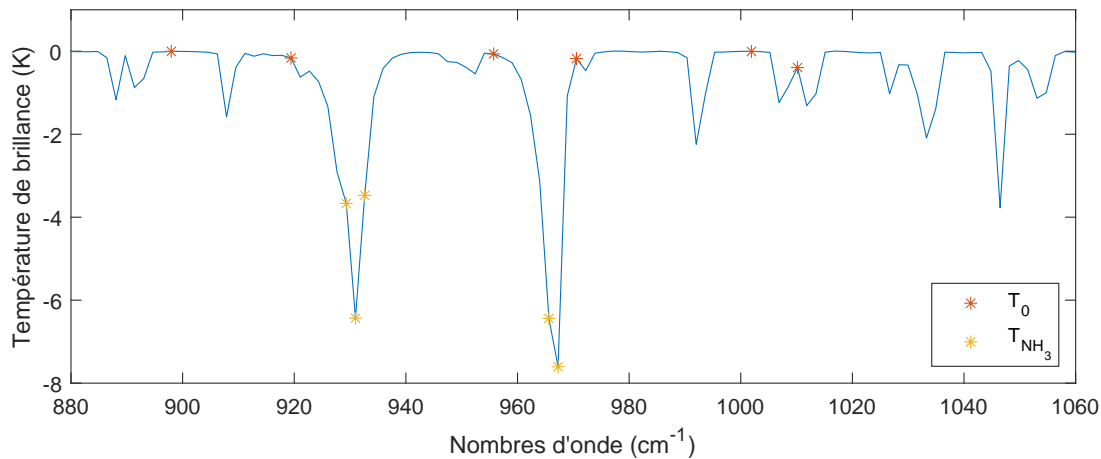


FIGURE 3.6 – Spectre du Jacobien qui montre la contribution de NH₃ au spectre exprimé en température de brillance ainsi que la détermination des canaux T_0 et T_{NH_3} .

L'image satellite (a) permet de comprendre la répartition des températures de brillance (b) qui engendre des signaux de NH₃ positifs (spectre en absorption) et négatifs (spectre en émission). Une importante inhomogénéité de scène est bien visible alors qu'elle est peu représentée par les mesures satellitaires qui n'offrent pas une résolution spatiale si fine. Elle peut être expliquée par deux facteurs principaux : certains matériaux chauffent plus facilement que d'autres et certaines infrastructures sont plus chaudes/froides suite à des chauffages/refroidissements intérieurs.

Bien que la méthode HRI soit légèrement plus efficace et que le bruit de la distribution spatiale soit plus faible (elle est plus homogène), les deux méthodes présentent des résultats assez similaires et mettent en évidence les mêmes zones où le signal du NH₃ est fort.

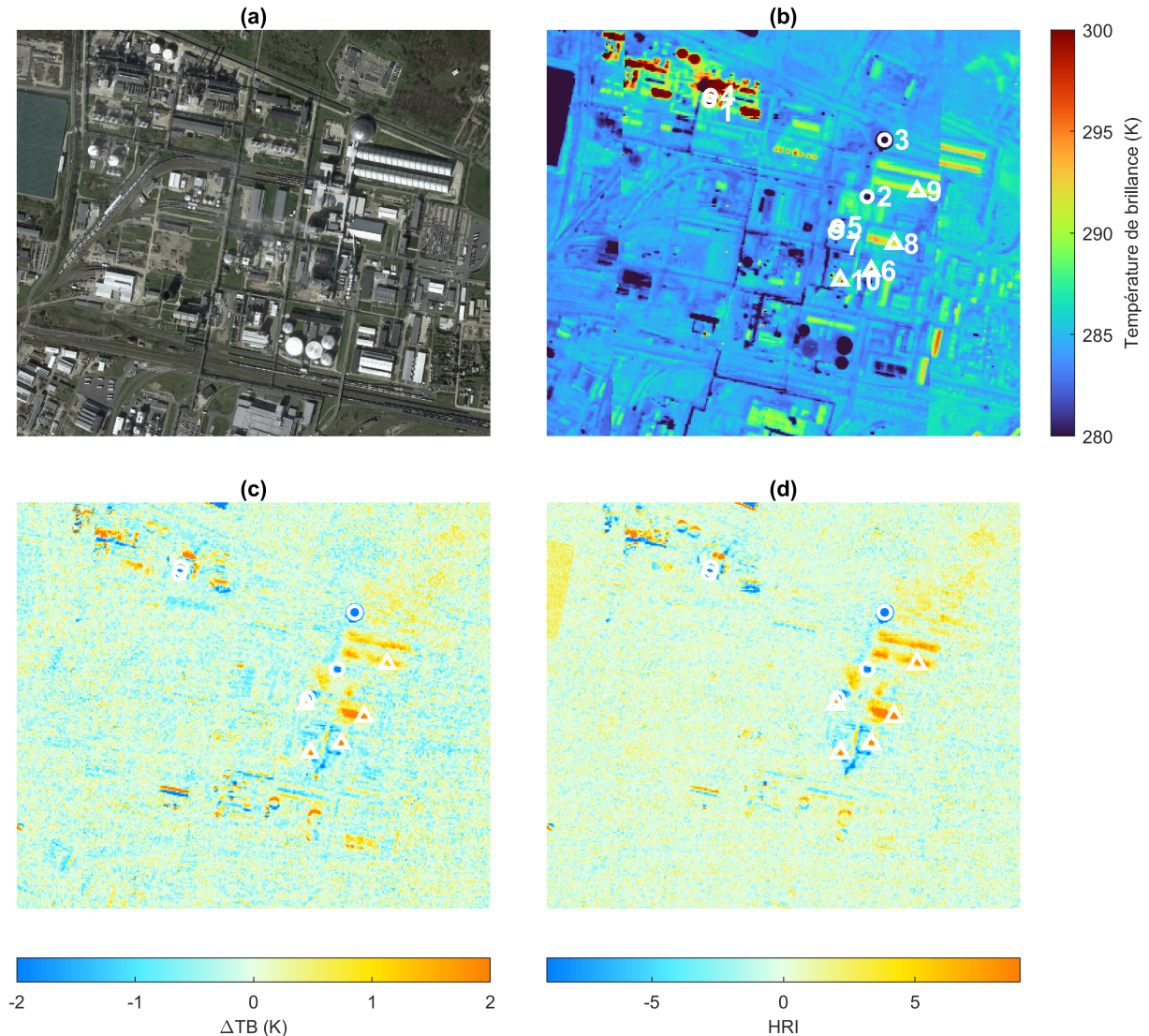


FIGURE 3.7 – (a) Image satellite du site industriel, (b) distribution de la température de brillance associée, (c) détection de NH₃ par la méthode ΔTB et (d) par la méthode HRI. Les numéros indiqués sur le panneau (b) localisent les spectres de la figure 3.8 (les cercles désignent les zones où les signaux sont en émission et les triangles celles qui se rapportent aux spectres en absorption).

Nous avons également procédé à un examen plus approfondi des spectres car les méthodes de détection utilisées, autant le HRI que le ΔTB , sont susceptibles de fournir des faux signaux en cas de signature inattendue [Clarisse et al., 2013]. Nous avons, pour ce faire, recensé 10 spectres suggérant la signature spectrale de NH₃ au-dessus du parc industriel (cf. la figure 3.7). La figure 3.8 représente 5 spectres en émission et 5 spectres en absorption. Bien qu'ils soient relativement bruités (ils sont à la résolution spatiale native de la mesure), ils exposent les pics caractéristiques du doublet de NH₃ vers 931 et 966 cm⁻¹. La présence de NH₃ est particulièrement nette si on

3.2. DÉTECTION DE NH₃

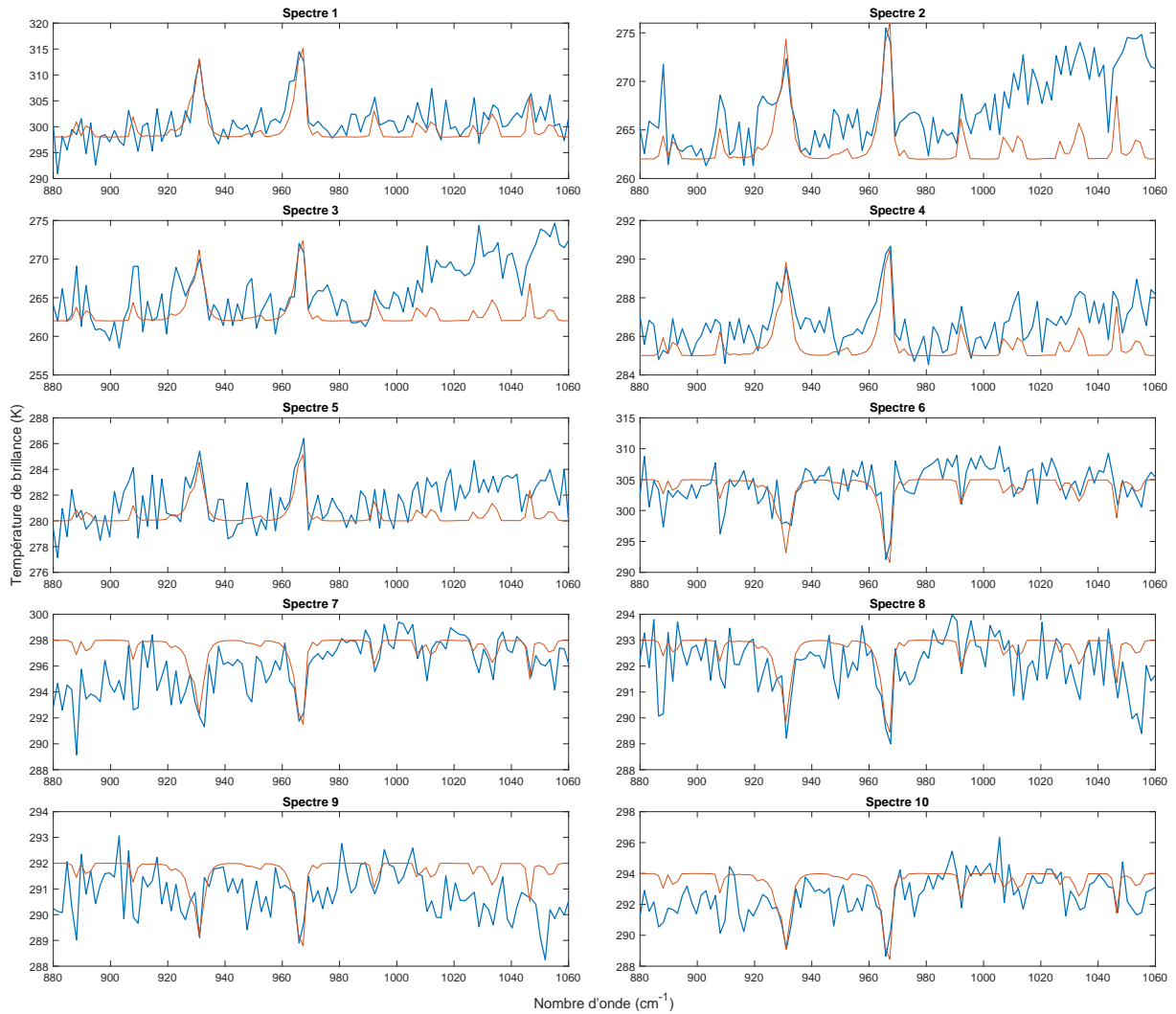


FIGURE 3.8 – Spectres en température de brillance (en bleu) correspondant aux zones numérotées de 1 à 10 sur la figure 3.7, qui montrent la signature spectrale du NH₃. Superposés aux spectres, la contribution du NH₃ (en orange) est indiquée par le Jacobien.

superpose aux spectres mesurés (en bleu sur la figure 3.8) le Jacobien (en orange) qui indique la contribution du NH₃ seul.

Le premier spectre est un spectre en émission induit par un contraste thermique négatif (c'est-à-dire une température de surface inférieure à la température de l'air (cf. section 2.1.3)) qui affiche une ligne de base d'environ 300 K. Cette température ne peut représenter la température du sol qui, sur la zone étudiée, se situe aux alentours de 285 K (cf. figure 3.3 (b)). Cette observation implique alors une source à haute température (la température associée à la ligne de base) et un panache de fumée encore plus chaud (à une température minimale de 314 K, la température du pic d'émission). En effet, dans un spectre en émission, par conséquence de l'équation du transfert radiatif, la température associée à une raie est supérieure à la température de la ligne de base qui se rapporte à la surface (cf. figure 3.9). La température au maximum d'émission correspond à la température du milieu uniquement en cas de saturation. Rappelons que l'intensité de l'émission

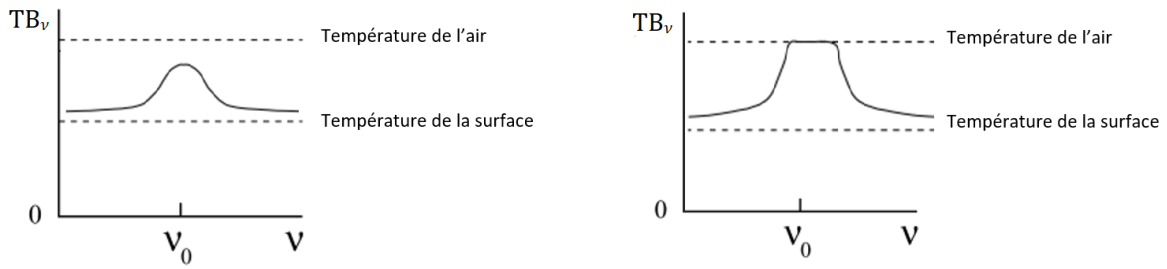


FIGURE 3.9 – Schématisation d’une raie spectrale en émission dans le cas où les températures minimales et maximales sont données par les lignes pointillées. La figure de droite illustre le cas où l’émission est saturée. Figure adaptée de [Rutten, 2003].

dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration du composé et le contraste thermique (cf. équation (2.11)). En l’occurrence, étant donné que l’émission dépasse 10 K, nous sommes face à une haute concentration en NH₃ et/ou un grand contraste thermique.

Remarquons que le même genre de raisonnement s’applique aux spectres en absorption pour lesquels la température au sommet d’une structure spectrale est associée à la température atmosphérique uniquement en cas de saturation.

3.2.2 Le panache

Les panneaux (a) et (b) de la figure 3.10 illustrent les résultats de l’exploitation des méthodes de détection (ΔTB et HRI) à plus grande échelle. Les distributions révèlent la présence d’un panache de NH₃ emporté par les vents depuis le site industriel sur environ 7 km. Le panache est également légèrement visible sur la photo (c) qui a été prise depuis l’avion. Elle montre aussi les nuages détectés sur la figure 3.4.

L’efficacité supérieure de la méthode HRI par rapport à la méthode ΔTB est manifeste : sa sensibilité est bien plus élevée et cela se traduit par une distribution hors-panache beaucoup plus homogène. Néanmoins, cette technique fait également ressortir les panneaux solaires (apparents sur la figure 3.4) qui présentent un indice HRI moyen égal à 2. L’émissivité caractéristique des panneaux solaires implique des réductions de la température de brillance par rapport à la ligne de base, notamment à 931 et 966 cm⁻¹ (cf. figure 3.5) qui seraient à tort assimilées aux structures caractéristiques du NH₃ par l’indice HRI.

Afin de nous affranchir de cette problématique, nous avons développé un filtre, reposant sur un ΔTB , capable de détecter et d’écarter les panneaux solaires. Pour ce faire, deux canaux associés à la température de la ligne de base (831.90 et 1202.37 cm⁻¹) et deux canaux caractérisés par une absorption du rayonnement IR par les panneaux solaires (992.33 et 1070.06 cm⁻¹) ont été sélectionnés. Ce ΔTB , illustré sur la figure 3.11 (b), permet d’identifier les panneaux solaires facilement, lorsque la valeur est supérieure à 4 K. Pour ces observations, nous attribuons un HRI nul.

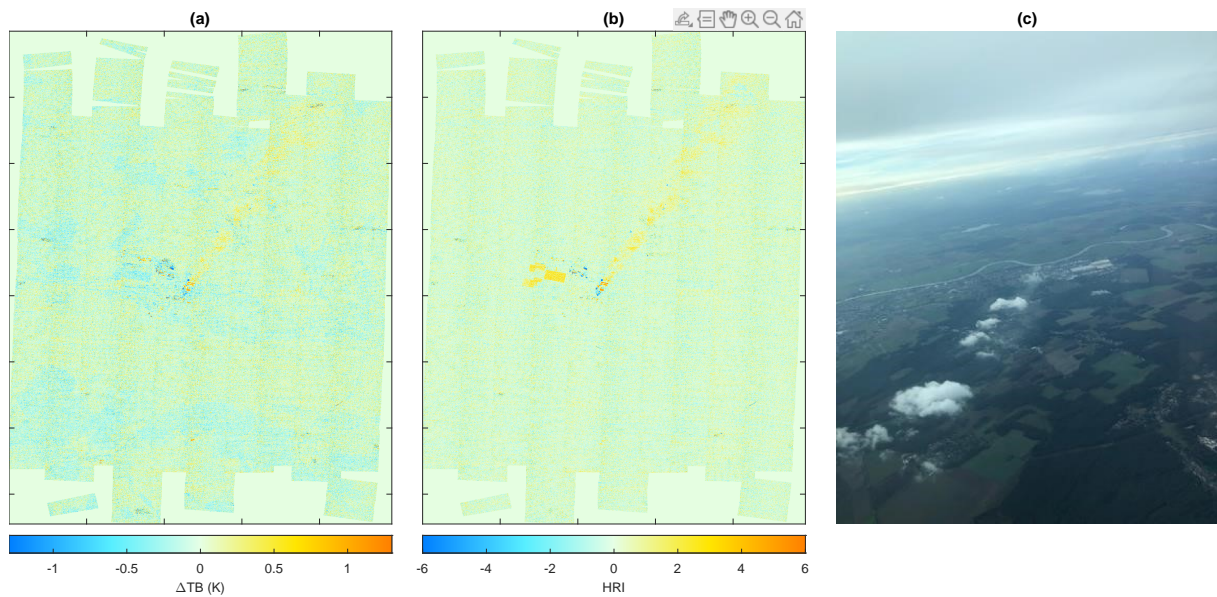


FIGURE 3.10 – (a) Mise en évidence du panache de NH₃ par la méthode ΔTB et (b) par la méthode HRI. (c) Photo du panache de fumée prise depuis l’avion.

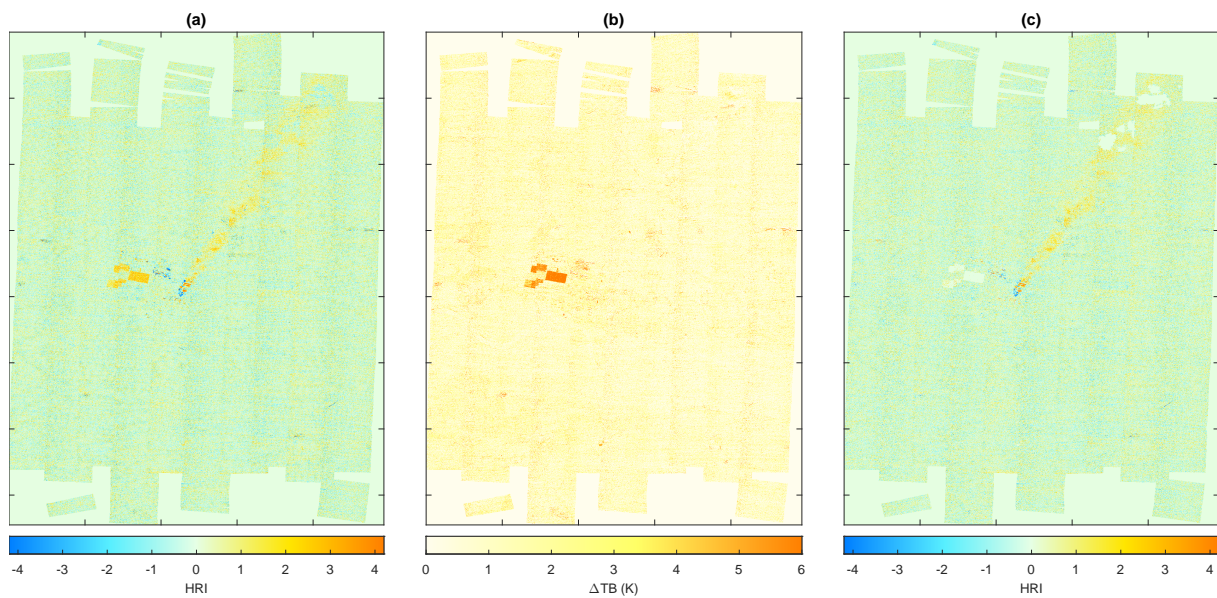


FIGURE 3.11 – (a) Distribution de l’indice HRI sur la zone mesurée, (b) ΔTB (K) associés aux panneaux solaires, (c) distribution de l’indice HRI après avoir associé un HRI nul à tous les spectres au-dessus des panneaux solaires et des nuages.

De la même manière, pour ne pas fausser la méthode de détection, il est également important d'écartier les nuages. Nous avons alors appliqué un filtre de température dans la région où ils sont concentrés (cf. figure 3.4) : tous les spectres dont la température est inférieure à 283 K ont été ignorés. La distribution des HRIs, optimisée par l'utilisation de ces deux filtres, permet alors la détection du panache de NH_3 de manière convaincante (cf. figure 3.11 (c)).

3.2.3 Dégradation de la résolution spatiale des mesures

Maintenant que nous disposons d'une distribution fiable du HRI, il est intéressant de détériorer progressivement la résolution spatiale sur toute la zone d'investigation (par l'application de moyennes sur des surfaces de plus en plus grandes) pour illustrer ce que des sondes embarquées à bord de satellites observeraient.

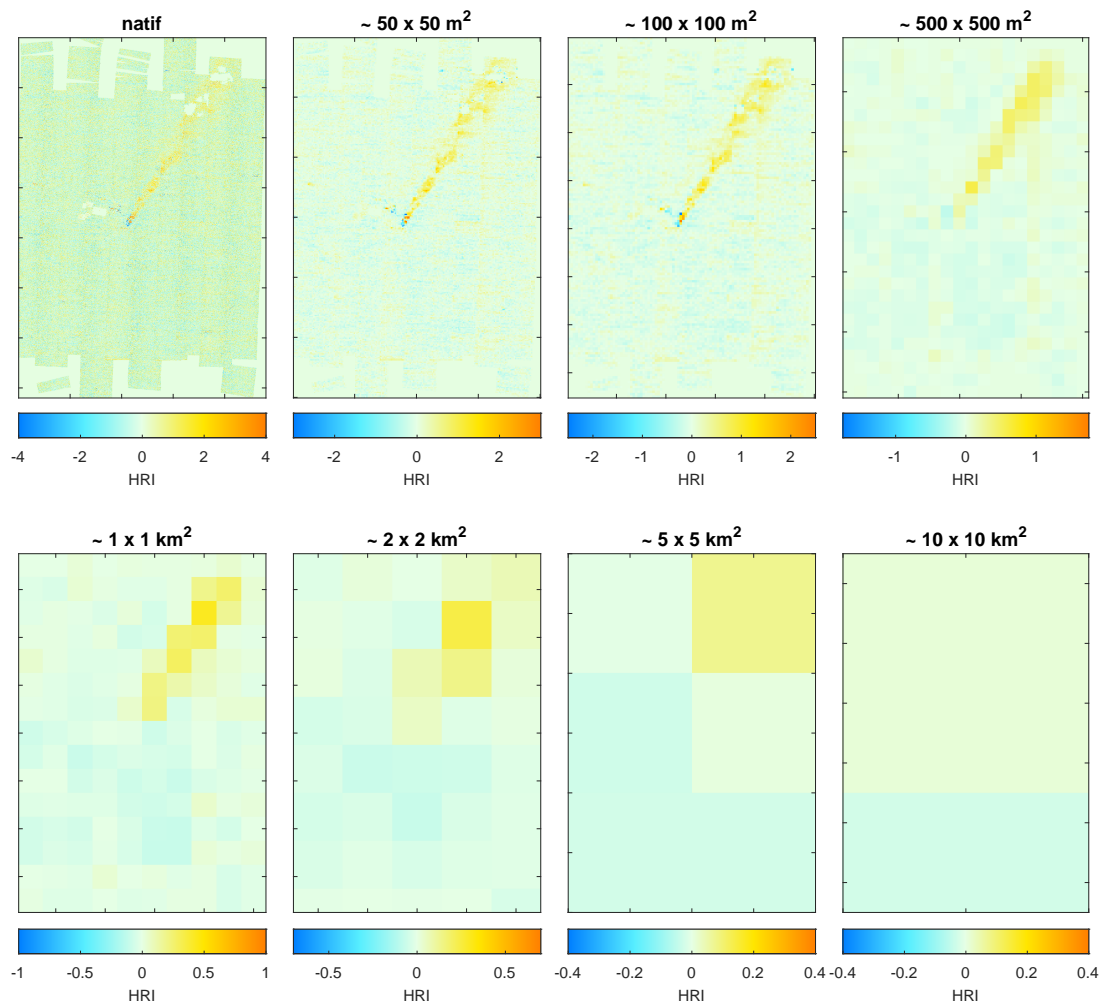


FIGURE 3.12 – Mise en évidence du panache par la méthode HRI à résolution spatiale native de $\sim 4 \times 4 \text{ m}^2$ (en haut à gauche) puis de l'impact d'une dégradation progressive de la résolution au-dessus de la même zone d'intérêt centrée sur Piesteritz. La résolution de $500 \times 500 \text{ m}^2$ correspond à celle proposée pour la mission Nitrosat ; celle de $10 \times 10 \text{ km}^2$ s'approche de celle de IASI.

Comme le montre la figure 3.12, le panache s'estompe progressivement jusqu'à se fondre intégralement dans les valeurs de fond du HRI à une résolution spatiale de $\sim 10 \times 10 \text{ km}^2$. Cette résolution spatiale est proche de celle du sondeur IASI. La résolution de $500 \times 500 \text{ m}^2$ correspond quant à elle à celle proposée pour la mission candidate Nitrosat. On y voit le panache très nettement et avec un bon degré de détail spatial, qui se perd au-delà du km. Avec ce résultat, nous démontrons pour la première fois l'intérêt de Nitrosat pour la mesure de sources ponctuelles avec un passage unique du satellite.

Il est à noter que cet exercice a déjà été effectué pour le NO₂ à partir de données aéroportées mesurées au-dessus d'Anvers en été 2019 et cette étude débouche sur la même constatation : une résolution spatiale inférieure au kilomètre est requise pour localiser les sources d'émission ponctuelle [Tack et al., 2021].

3.3 Quantification de NH₃ issu du site industriel

Après avoir détecté la présence de NH₃ dans les spectres mesurés et mis en évidence le panache issu du complexe industriel de Piesteritz, nous avons quantifié la concentration du composé à l'aide de la méthode inverse d'estimation optimale explicitée dans la section 2.3. Pour résoudre l'équation du transfert radiatif et restituer les concentrations de NH₃, le programme Atmosphit a été utilisé.

3.3.1 Paramètres d'ajustement

Pour réaliser un bon ajustement, il est indispensable de déterminer quelles espèces contribuent au spectre mesuré afin d'en tenir compte lors du choix des paramètres d'inversion. La contribution spectrale de ces gaz, qui se superpose à celle de NH₃, est néanmoins faible par rapport aux observations faites depuis l'espace. Ceci s'explique par le fait que l'instrument embarqué sur l'avion surveille uniquement les trois premiers kilomètres de l'atmosphère, contrairement aux instruments spatiaux qui en mesurent la totalité. Cela présente un avantage non négligeable dans le cadre de ce travail : l'interférence des autres composés atmosphériques comme les CFC (chlorofluorocarbures) et le HNO₃ (l'acide nitrique) est limitée.

Afin de déterminer les espèces dominantes dans l'atmosphère de fond, nous avons ajusté un spectre moyenné à partir de 240 000 spectres sur une zone éloignée du complexe industriel (cf. figure 3.13 (a)). Ce spectre comprend une multitude de structures indépendamment de celles de NH₃ décrites précédemment. De nombreuses raies d'absorption de la vapeur d'eau (H₂O) sont bien visibles et isolées dans le deuxième graphe. La signature spectrale de l'ozone (O₃), caractérisée par une large bande d'absorption vers 1050 cm^{-1} est également apparente (cf. figure 3.13 (c)). Pour les spectres dans le panache industriel, outre NH₃, ces deux espèces seront donc également ajustées.

L'ajustement de ce spectre moyen (courbe orange sur la figure 3.13 (a)) est très satisfaisant et le résidu (calculé en soustrayant le spectre ajusté du spectre observé) en figure 3.13 (d) se

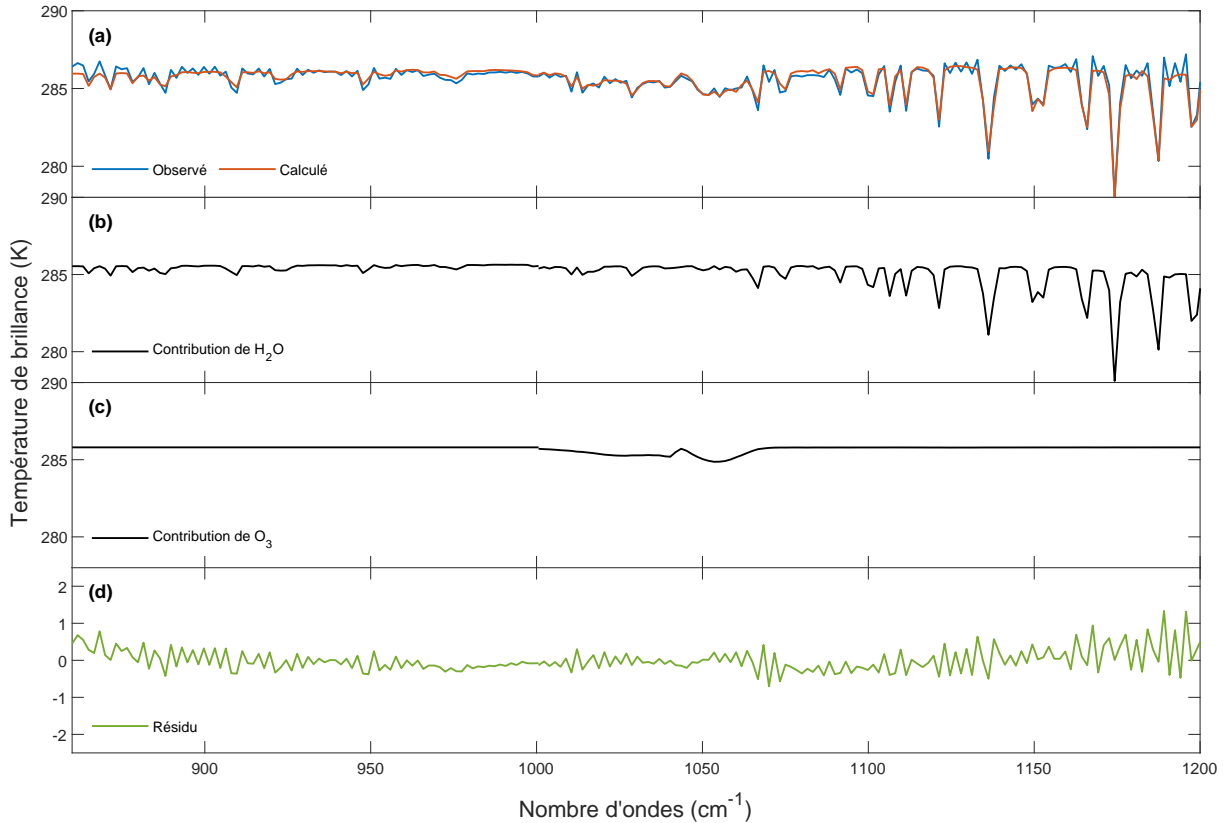


FIGURE 3.13 – (a) Spectres moyens observés (en bleu) par Hyper-Cam et ajusté avec Atmosphit (en orange) sur une zone dépourvue de NH₃, (b) contribution spectrale de H₂O et (c) de O₃. La figure (d) donne le résidu, auquel est associé un RMS de 0.3 K.

caractérisé par un RMS de 0.3 K. La ligne de base est bien ajustée, sauf aux extrémités où le spectre observé présente des fluctuations dues au bruit de l'instrument (cf. section 3.1).

Les paramètres d'ajustement pour le spectre moyen sont les suivants :

- Nous avons considéré les quatre premiers kilomètres d'une atmosphère discrétisée en 7 couches.
- Les profils de température, de pression et de concentration des composés sont issus de modèles atmosphériques standards.
- Les ajustements ont été effectués sur une région spectrale de 860 à 1275 cm⁻¹.
- Un instrument au nadir à une altitude de 3 km avec un angle de vue moyen de 8.5° a été considéré.
- L'émissivité a été fixée à 0.98.
- Les données spectroscopiques ont été extraites de la base de données HITRAN.
- Le bruit instrumental est fixé tel que $\sigma_\eta = 5.10^{-3} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ sr cm}^{-1})$.

Pour le NH₃, les paramètres nécessaires à l'estimation optimale ont été déterminés de sorte qu'Atmosphit ajuste une colonne de NH₃ entre 0 et 3 km avec une variabilité σ_a de 50% (racine carrée des éléments diagonaux de la matrice de covariance S_a) et une valeur a priori estimée à 1

ppb sous 10 m d'altitude. La température de surface, une colonne totale de H₂O entre 0 et 3 km avec une variabilité de 10% et une colonne de O₃ avec une variabilité de 20% sont également ajustées.

3.3.2 Restitution des colonnes de NH₃

Nous avons moyenné des spectres mesurés au-dessus du complexe industriel (zones 3 et 8 de la figure 3.7) et nous avons procédé à leur inversion avec les paramètres définis ci-dessus.

Les ajustements (donnés sur la figure 3.14) sont relativement bons et offrent un RMS équivalent à 1.1 K pour le spectre en émission et égal à 0.6 K pour celui en absorption. Le premier spectre a été ajusté en trois parties (860-990, 990-1080 et 1080-1200 cm⁻¹) pour s'accommoder des variations de la ligne de base (essentiellement à cause de la variation spectrale de l'émissivité que nous avons pourtant approximée constante). Celle-ci complique l'ajustement et explique pourquoi le RMS (moyen) est plus élevé pour le spectre en émission. Ces RMS sont supérieurs au RMS associé à l'ajustement proposé pour l'atmosphère de fond (cf. figure 3.13) et ceci s'explique par le fait que les spectres observés sont plus bruités et l'émissivité est moins uniforme étant donné qu'ils sont moyennés sur un nombre de spectres inférieurs.

Sur la figure 3.14, est également représentée (en noir) la différence entre le spectre observé et un spectre calculé avec les mêmes paramètres d'entrée mais ne contenant pas de NH₃. Cette courbe met en évidence une contribution spectrale des doublets de NH₃ d'environ 10 K dans le spectre en émission (différence positive) et d'environ 2 K dans le spectre en absorption (différence négative).

Comme ces ajustements ont été effectués à partir de données approximatives sur l'état de l'atmosphère, la restitution des concentrations de NH₃ est vraisemblablement associée à de grandes incertitudes. Il est en particulier difficile de connaître avec précision la température de l'air proche du site car elle varie fortement (par exemple, le spectre 1 de la figure 3.8 montre une température atmosphérique particulièrement élevée) alors qu'il s'agit d'un facteur essentiel pour ajuster les spectres. Afin de quantifier l'impact d'une méconnaissance de la température sur les restitutions de NH₃, nous avons ajusté un même spectre pour différentes températures atmosphériques. Les panneaux du-dessus de la figure 3.15 représentent les colonnes de NH₃ restituées à partir d'un spectre en émission (première colonne) et d'un spectre en absorption (deuxième colonne) localisés au niveau du site industriel (spectres 1 et 6 de la figure 3.7) pour différentes températures dans les 20 premiers mètres de l'atmosphère. Les concentrations de NH₃ restituées diffèrent grandement en fonction de la température mais quelque soit la valeur considérée pour celle-ci, les résultats annoncent des concentrations de NH₃ significatives sur le site industriel. En effet, la concentration typique du NH₃ atmosphérique est de l'ordre de quelques ppb (entre 0.1 et 10 ppb [De Visscher, 2014]) or, ici, les taux de NH₃ s'élèvent à quelques ppm.

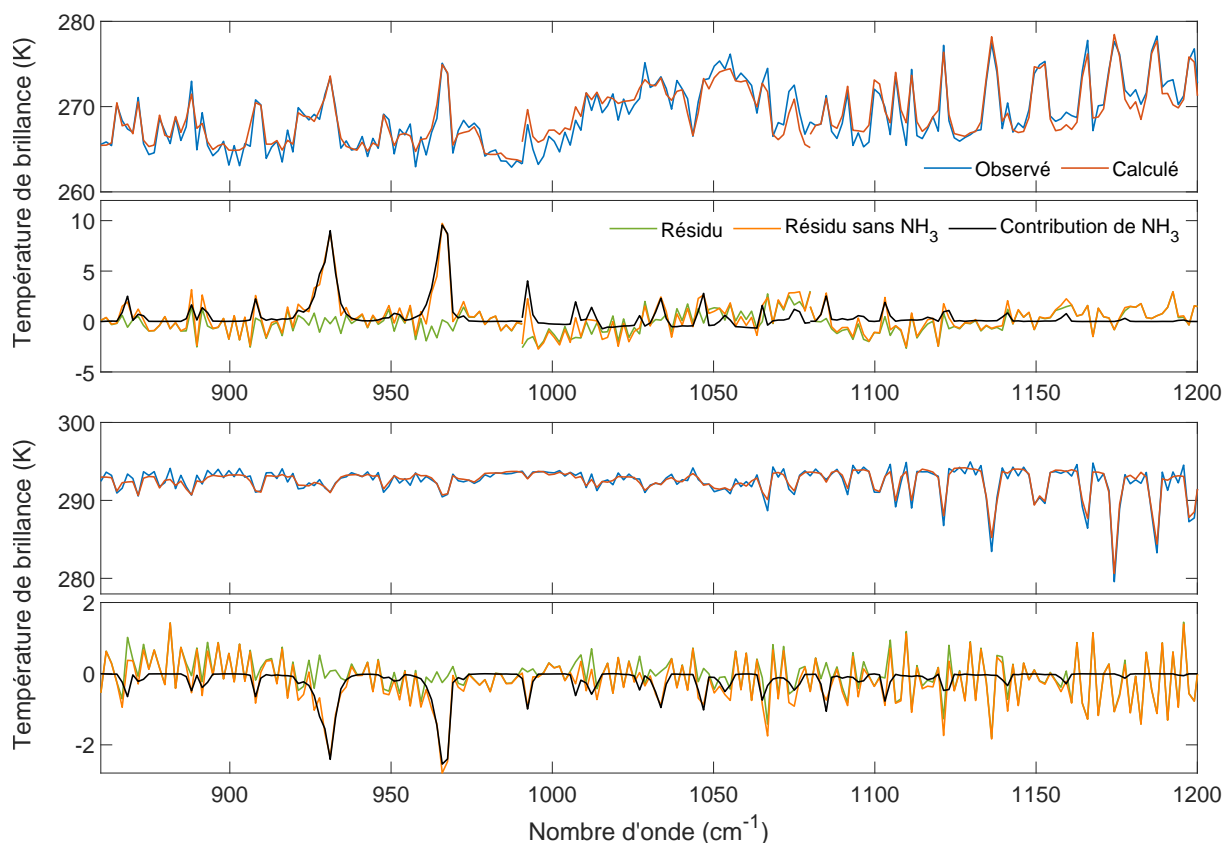


FIGURE 3.14 – Spectres moyens observés (en bleu) et ajustés (en rouge) avec un RMS moyen de 1.1 et 0.6 K pour deux sources ponctuelles de NH₃ (points 3 et 8 de la figure 3.7) ainsi que le résidu (en vert) et la contribution de NH₃ (en noir) calculée telle que : spectre observé - spectre calculé sans NH₃.

Le RMS associé à chaque ajustement (panneaux du bas de la figure 3.15) quantifie l'erreur des spectres calculés par rapport aux spectres observés. Plus le RMS est faible, meilleur est l'ajustement. En considérant la colonne associée au RMS minimal, on estime des concentrations de NH₃ de $8 \cdot 10^{17}$ et $4 \cdot 10^{17}$ moléc.cm⁻². Ces valeurs ne sont toutefois pas nécessairement les bonnes car différents facteurs peuvent se compenser et engendrer d'excellents ajustements qui ne reflètent pas l'état réel de l'atmosphère. En l'occurrence, les températures pour lesquelles le RMS est minimal ne sont pas réalistes, surtout pour les ajustements du spectre en absorption qui montrent une température de l'air optimale de 230 K. Nous pouvons tout de même assurer que, dans ce cas, la température de l'air est inférieure à 290 K car la ligne de base du spectre est égale à 290 K et qu'un signal en absorption est induit par un contraste thermique positif. La même explication est applicable au spectre en émission qui est associé à une température de l'air supérieure à 295 K.

Comme nous l'avons vu précédemment, les données mesurées au niveau du site sont d'autant plus difficiles à interpréter que la température de l'air n'est pas homogène au sein de la zone. Plus loin du site, on considère que la température du panache est égale à la température de l'air fournie par une analyse de données du centre européen ECMWF (ERA5) [Hersbach et al., 2020]. Le profil de température estimé à environ 3 km du complexe industriel est donné à la figure 3.16.

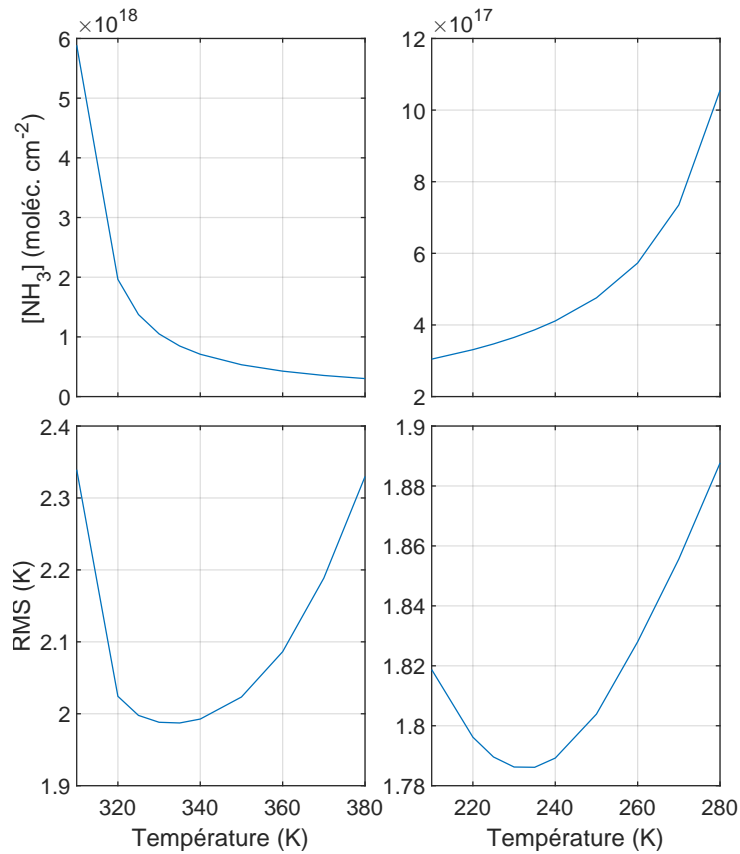


FIGURE 3.15 – Variation des concentrations de NH_3 et RMS associé à l’ajustement selon la température de l’air considérée pour les spectres en émission et en absorption (respectivement zone 1 et 6 de la figure 3.7, en supposant une température de surface de 285 K.

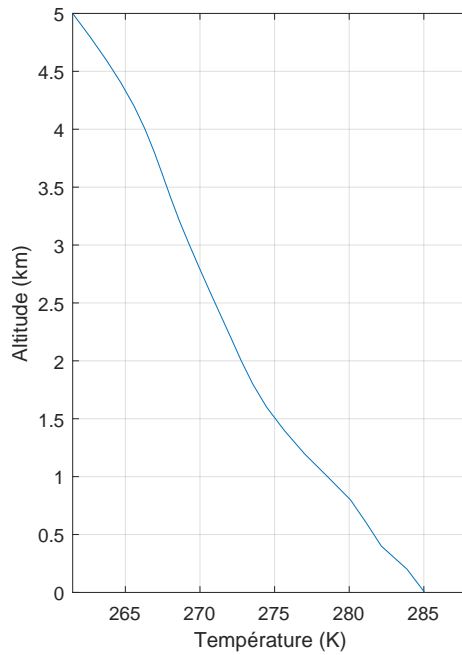


FIGURE 3.16 – Profil de température estimé par ERA5 pour le 8 octobre 2020 vers 10h à une distance de ~ 3 km du complexe industriel.

3.3.3 Restitution de NH₃ pour les spectres mesurés dans le panache

Nous pouvons à présent procéder à l'analyse quantitative du panache en utilisant les profils de température ERA5 implémentés dans le programme Atmosphit pour ajuster une atmosphère de ~ 4 km discrétisée en 32 couches. La gamme spectrale considérée a été réduite à 900-1000 cm⁻¹ pour inclure la bande ν_2 de NH₃ et faciliter l'ajustement, tandis que les autres paramètres d'inversion restent identiques à ceux énoncés précédemment.

Un panache triangulaire a été défini afin de, à terme, calculer les flux de NH₃ issus du site industriel par la méthode de traverses décrite dans la section 2.4. Il a été divisé en dix tranches (cf. figure 3.17) dont les spectres moyens ont été ajustés individuellement. Ce morcellement permet d'analyser des spectres moyennés (réduction du bruit d'un facteur moyen de ~ 60 à 190 par rapport à l'étude d'un seul spectre) sur des petites zones. Nous avons donc 10 spectres moyennés à traiter pour restituer 10 concentrations de NH₃.

Le comportement général d'un panache issu d'une source ponctuelle a été décrit dans la section 2.4 qui introduit le modèle gaussien. Le panache s'élève en s'éloignant de sa source et son altitude dépend notamment de la hauteur de la couche limite atmosphérique car il est difficile de la traverser. La figure 3.18 montre comment la hauteur de la CLA (issue des données ERA5) varie au cours de la journée au niveau du site industriel. En raison des températures peu élevées lors de la prise de mesures, l'altitude de la CLA est relativement basse et s'élève à environ 700 m. Cette variable est accompagnée d'une grande incertitude car elle provient d'un modèle et est extrapolée dans le temps et dans l'espace. Il en résulte que l'altitude du panache (qui dépend de cette variable) est une donnée inconnue et pourtant essentielle à l'ajustement des spectres car elle détermine le contraste thermique.

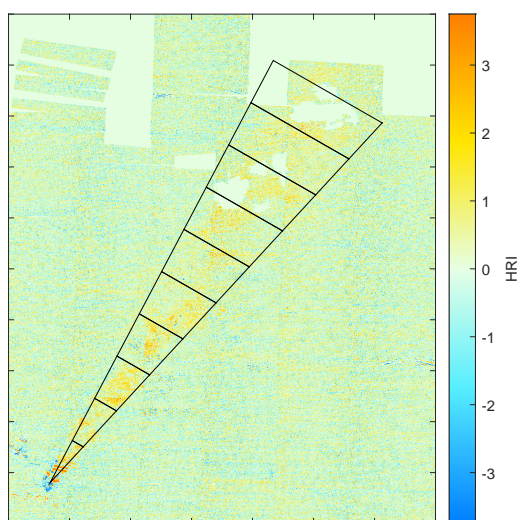


FIGURE 3.17 – Détermination des 10 tranches du panache à partir de la distribution de l'indice HRI filtré de la figure 3.11.

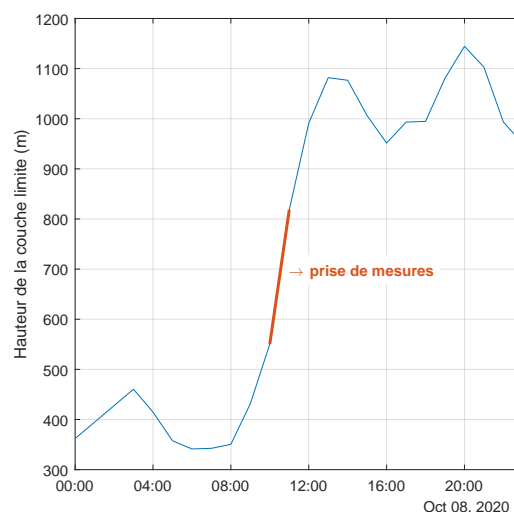


FIGURE 3.18 – Hauteur de la couche limite atmosphérique estimée par ERA5 le 8 octobre 2020.

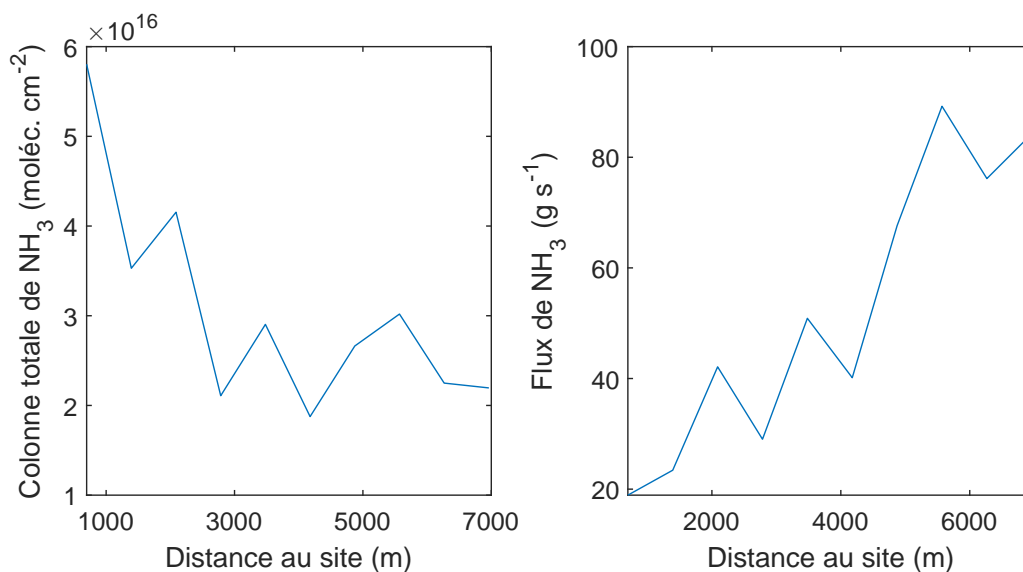


FIGURE 3.19 – Restitution des colonnes de NH_3 et quantification des flux d'émissions par la méthode de traverses, pour les dix tranches du panache considérées.

Tout d'abord, nous avons ajusté les 10 spectres moyens en considérant, pour le profil vertical de NH_3 , un panache caractérisé par une distribution gaussienne centrée à une altitude constante de 1 km avec un écart-type fixé à 100 m. Après de nombreux essais, nous avons conclu que faire varier l'écart-type avec la distance, comme le prévoit le modèle gaussien, n'est pas nécessaire dans le cas présent car les résultats ne dépendent pas de ce facteur. La figure 3.19 présente donc les résultats obtenus pour l'ajustement d'un panache à une hauteur constante. Elle pose les colonnes (associées à un RMS moyen de 0.15 K) et les flux de NH_3 calculés par la méthode de traverses avec un temps de vie estimé à 2 heures. Ce paramètre n'est pas déterminant² car la diffusion du panache explique en très grande partie la réduction des colonnes moyennes avec la distance au site. Après avoir converti les colonnes (molec. cm^2) en flux d'émission (g s^{-1}) par la méthode de traverses, on remarque une augmentation du flux avec la distance au site. Celle-ci est improbable car, en 15 minutes (temps d'avancement du panache), on ne s'attend pas à observer une grande variabilité des émissions industrielles.

Étant donné ce résultat, nous avons effectué des inversions plus réalistes pour lesquelles le panache s'élève avec la distance. Comme nous le détaillons ci-dessous, les résultats (cf. figure 3.20) sont plus convaincants lorsqu'on considère un panache à différentes altitudes. Notons également que pour avoir un flux de NH_3 relativement constant, il faut faire l'hypothèse que le panache traverse la CLA lors de son transport. Au regard du profil de température estimé par ERA5 (cf. figure 3.16), l'inversion de température est très peu marquée le jour des mesures et pourrait justifier cette hypothèse.

2. Le facteur exponentiel de l'équation (2.19) est en effet compris entre 1.01 et 1.14 et n'affecte donc quasiment pas le flux calculé par la méthode de traverses.

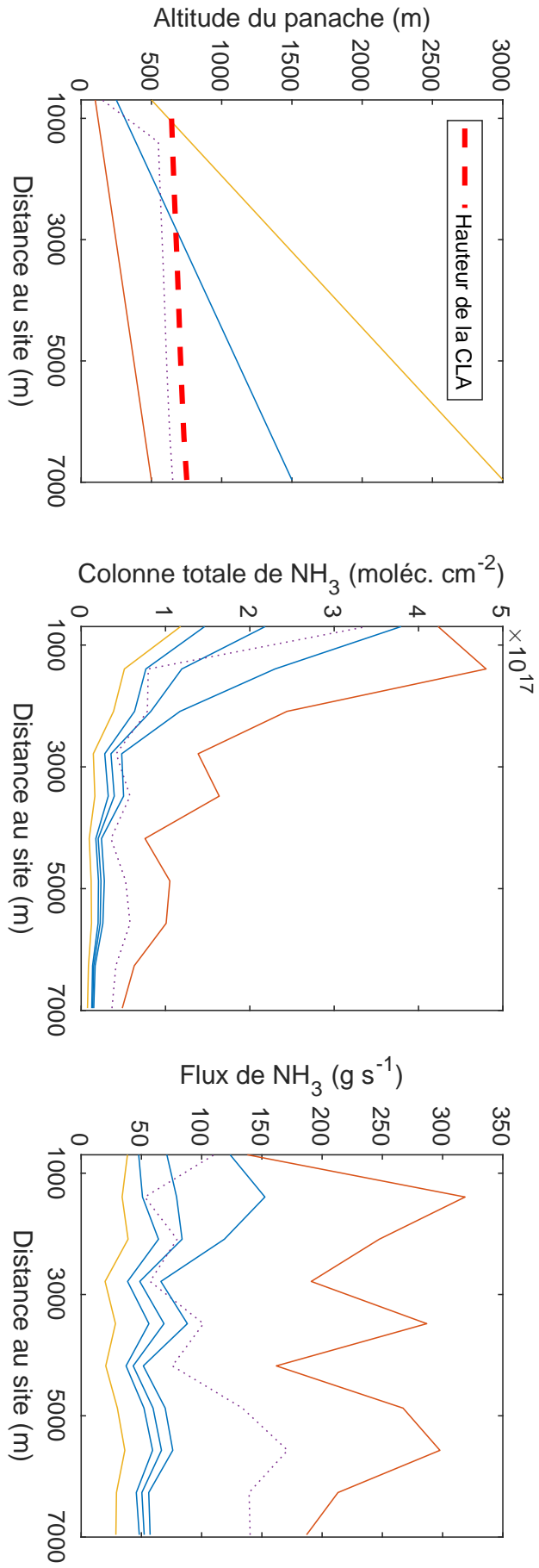


FIGURE 3.20 – A gauche, les scénarios considérés pour l'élévation du panache lors de son transport. Pour chacun d'eux, colonnes de NH_3 (panneau du milieu) et flux d'émissions (panneau de droite) déterminés par la méthode de traverses pour les dix tranches du panache considérées. Les trois courbes bleues font référence aux trois profils de température considérés (un profil fourni par ERA5 et deux profils supérieur/inférieur de 1 K).

La figure 3.20 présente les résultats obtenus pour les différents scénarios considérés pour l'altitude du panache (cf. premier panneau). Nous avons choisi deux cas limites et deux cas plus réalistes pour l'élévation du panache dont la distribution est maintenue gaussienne avec un écart-type constant de 100 m (c'est donc la hauteur de la gaussienne qui varie) :

- Le cas minimal pour lequel l'altitude de la gaussienne croît linéairement entre 100 m et 500 m (en orange sur la figure 3.20).
- Le cas maximal pour lequel la hauteur du panache varie linéairement entre 500 m et 3000 m (en jaune), le NH_3 observé étant alors juste sous l'avion.
- Un cas intermédiaire, pour lequel l'altitude du panache évolue linéairement entre 250 m et 2000 m (en bleu). Ce cas de figure est également ajusté avec un profil de température supérieur et inférieur de 1 K (les lignes bleues du dessous et du dessus).
- Un dernier cas pour lequel le panache de fumée ne traverse pas la couche limite atmosphérique et reste 100 m en-dessous (cas pointillé mauve).

Les résultats avec ces scénarios sont plus crédibles que ceux obtenus pour une altitude de panache constante (présentés sur la figure 3.19) en ce sens qu'ils mènent à des flux plus constants. On observe également une diminution des concentrations de NH_3 avec la distance. Les résultats

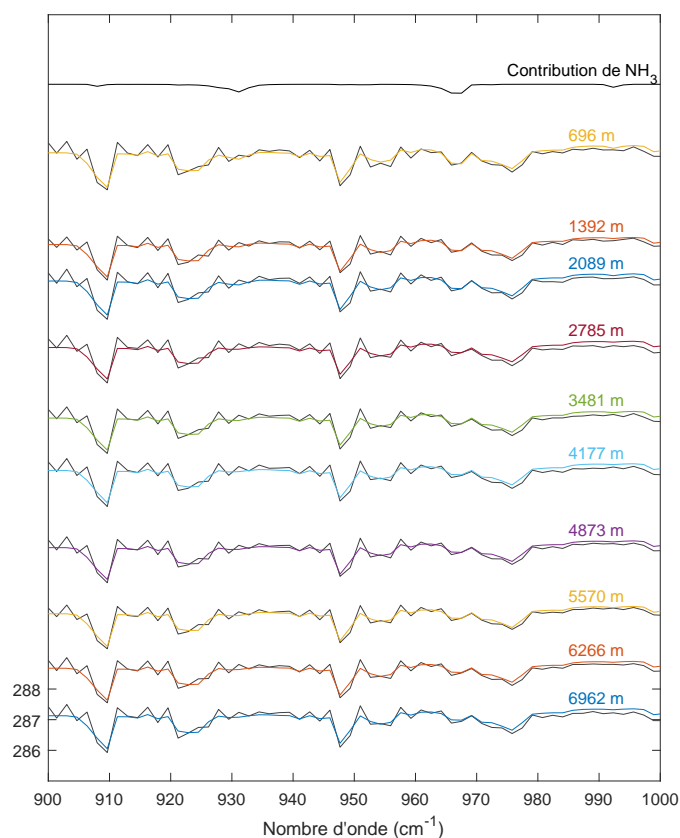


FIGURE 3.21 – Pour le cas intermédiaire bleu (voir figure 3.20 pour l'ascension correspondante du panache), spectres observés (en noir) et calculés (en couleurs) pour toutes les tranches du panache dont la distance au site est indiquée sur le graphique. L'échelle de tous les spectres est identique à celle indiquée pour le dernier spectre à 6962 m du site. Le spectre noir du haut définit la contribution de NH_3 pour le spectre à 696 m du complexe industriel.

différents en termes de flux sont principalement conditionnés par les différences de contraste thermique. Les équations (2.8) et (2.11) permettent de comprendre cet effet : pour une même variation de radiance, plus le contraste thermique est élevé (quand le panache est à haute altitude), plus la colonne partielle du gaz doit être petite. Pour la même raison, l'écart entre les trois simulations avec le scénario intermédiaire (en bleu sur la figure 3.20) est alors plus important à proximité du site où le contraste thermique est faible et où une différence de 1 K introduit des différences significatives sur les colonnes restituées.

Pour illustrer la qualité des ajustements spectraux, la figure 3.21 montre les spectres observés et ajustés pour chaque tranche du panache pour le cas intermédiaire bleu. La contribution du NH_3 illustrée sur le haut de la figure est visible dans chaque spectre et s'estompe lorsque la distance au site augmente. Ces ajustements sont bons, avec un RMS compris entre 0.13 K et 0.17 K.

Les résultats associés aux deux scénarios extrêmes pour l'ascension du panache (cas jaune et orange de la figure 3.20) fournissent un large intervalle de flux d'émissions moyens de NH_3 qui s'étend de 30 à 230 g s^{-1} , soit 960 et 7200 t an^{-1} , et une valeur moyenne de 130 g s^{-1} , équivalente à 4000 t an^{-1} si on considère des émissions constantes. Bien que nous obtenions un intervalle de valeurs très large, même la valeur minimale est nettement supérieure aux 350 t an^{-1} (émissions moyennes entre 2007 et 2017) rapportées dans l'inventaire d'émissions européen l'E-PRTR [EEA, 2017].

3.4 Comparaison avec les mesures réalisées par le sondeur IASI

Comme nous l'avons illustré avec la figure 3.12, la résolution spatiale de IASI ne permet pas de détecter le panache de NH_3 révélé par les données issues de la campagne aéroportée étant donné

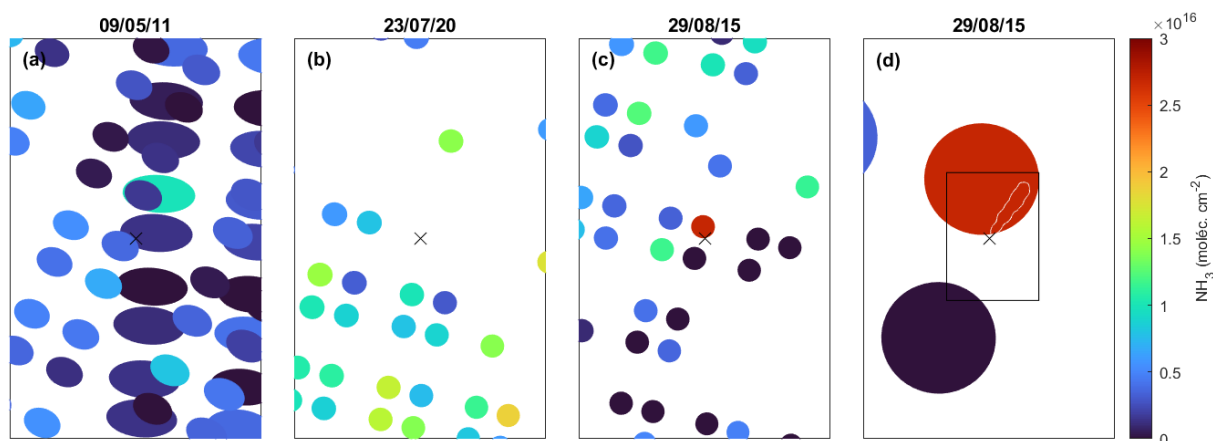


FIGURE 3.22 – Empreinte au sol de l'instrument pour une zone (de 130 x 200 km^2) centrée sur Piesteritz pour différents jours où (a) IASI fournit beaucoup de données grâce à un ciel entièrement dégagé, (b) les mesures au-dessus de Piesteritz sont limitées par la présence de nuages, (c) IASI détecte des valeurs importantes au niveau de Piesteritz ainsi que (d) un zoom sur Piesteritz, pointé par une croix, où la cellule noire désigne la zone mesurée par la campagne Nitrocam et où le panache déterminé précédemment est illustré par un trait blanc.

sa taille de pixel au sol, de $12 \times 12 \text{ km}^2$ au mieux. Pour détecter la source industrielle avec IASI, il faut recourir à des procédés spécifiques qui nécessitent de longues séries temporelles : l'utilisation de moyennes sur-échantillonnées (*oversampling*), super-échantillonnées (*supersampling*) et la rotation des vents [Clarisse et al., 2019b, Van Damme et al., 2018].

La figure 3.22 reprend des exemples d'observations journalières fournies par IASI. La situation (a) est un cas idéal : le ciel est complètement dégagé, ce qui permet de recueillir des données sur toute la région. Sur cette figure, on distingue aussi la taille variable des pixels IASI avec l'angle de visée. Sur le panneau (b), comme la couverture nuageuse est importante, beaucoup de données sont écartées. Des colonnes de NH_3 particulièrement importantes au-dessus de Piesteritz sont observées en (c). Enfin, sur le panneau (d), le panache que nous avons détecté lors du survol de l'avion est superposé au pixel IASI. En considérant une empreinte au sol de IASI de 110 km^2 (πr^2 où r est le rayon du pixel estimé à 6 km) et une surface du panache égale à 7 km^2 (triangle de 7 km de hauteur avec une base de 2 km), nous pouvons conclure que le panache équivaut à $\sim 6\%$ de la surface sondée par IASI. La colonne restituée à partir des mesures IASI n'est donc pas représentative de la concentration en NH_3 du panache.

3.4.1 Techniques d'échantillonnage

Nous avons appliqué les techniques d'échantillonnage mentionnées en amont pour comparer les données IASI aux résultats obtenus avec Hyper-Cam. Les colonnes de NH_3 restituées à partir des observations IASI ont donc été moyennées sur une dizaine d'années (du 1^{er} janvier 2008 au 30 septembre 2020) avec les techniques illustrées sur la figure 3.23 [Clarisse et al., 2019b, Van Damme et al., 2018] :

- (a) La moyenne classique, pour laquelle chaque cellule ($0.15^\circ \times 0.15^\circ$) désigne la moyenne arithmétique des colonnes centrées en cette cellule.
- (b) La moyenne sur-échantillonnée repose sur le fait que l'empreinte au sol des mesures IASI varie en fonction de l'inclinaison de l'observation (cf. section 1.2.4 et figure 3.22 (a)) et qu'elle n'est pas toujours localisée exactement au même endroit. La méthode génère une nouvelle distribution, à résolution spatiale supérieure aux données initiales, ici $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, pour laquelle la valeur de chaque cellule est obtenue en moyennant tous les pixels qui chevauchent cette cellule. Chaque valeur est pondérée par l'inverse de la surface du pixel qui recouvre la cellule considérée.
- (c) La moyenne sur-échantillonnée complétée par une rotation des vents améliore la visibilité du point source. La rotation des vents consiste en la rotation des distributions quotidiennes autour du point source présumé afin d'aligner les vents selon la direction x (les vents utilisés sont ceux fournis par ERA5 extrapolés à une altitude équivalente à la moitié de la hauteur de la CLA). De cette manière, tous les flux émis par la source sont dirigés dans la même direction. Ce genre de distribution ne peut être interprété géographiquement puisque chaque pixel est une moyenne de valeurs mesurées à différents endroits. Néanmoins, la distance à la source (centre de rotation) est préservée et permet d'étudier le temps de vie du composé.

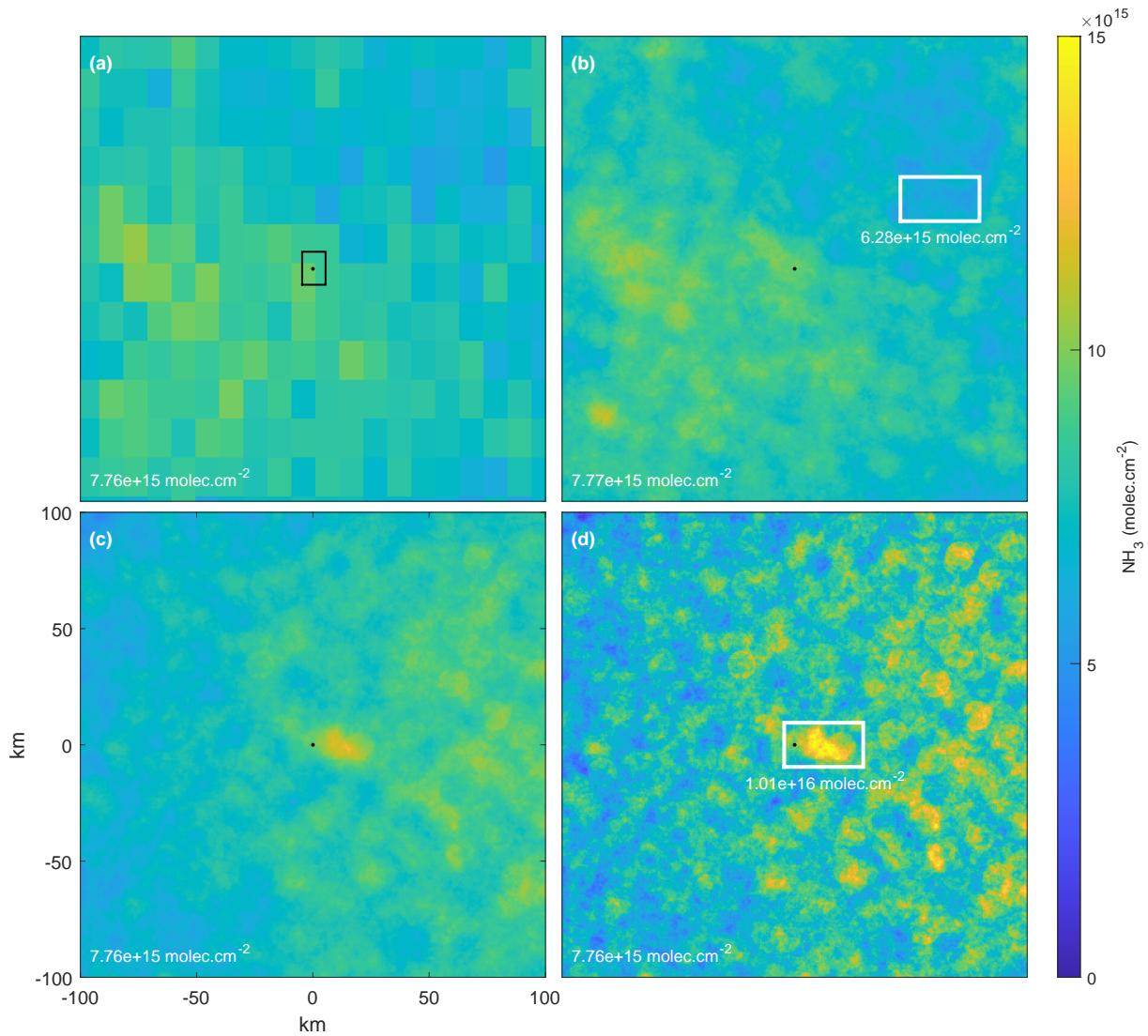


FIGURE 3.23 – (a) Moyenne classique des colonnes de NH₃ centrée sur Piesteritz où la cellule noire délimite la zone de mesures de la campagne Nitrocam, (b) moyenne sur-échantillonnée où la cellule blanche détermine la concentration moyenne de NH₃ dans l’atmosphère de fond, (c) moyenne sur-échantillonnée et application de la rotation des vents, (d) moyenne super-échantillonnée et application de la rotation des vents où la cellule blanche détermine la zone au-dessus de laquelle on moyenne le NH₃. Pour chaque carte, la valeur dans le coin inférieur gauche désigne la somme des colonnes de NH₃ sur toute la zone.

Ces deux dernières méthodes améliorent la résolution spatiale des données initiales et la rotation des vents fait ressortir le site industriel de Piesteritz (c et d) que l'on ne peut distinguer en moyennant les colonnes de manière classique (a).

- (d) La moyenne super-échantillonnée accompagnée d'une rotation des vents facilite davantage la détection de la source. Le super-échantillonnage utilise des techniques d'imagerie avancées qui dépassent le cadre de ce travail [Clarisse et al., 2019b].

Pour illustrer la différence dans la représentation spatiale de ce que mesure le satellite par rapport à l'avion, le panache de NH_3 subit également une rotation centrée sur Piesteritz afin d'être superposé au zoom de la figure 3.23 (d) (cf. figure 3.24). A cette échelle, le panache mesuré lors de la campagne aéroportée paraît insignifiant car les données Hyper-Cam ne couvrent qu'une région d'environ $10 \times 15 \text{ km}^2$. Cela étant, même avec des techniques de super-échantillonnage qui augmentent considérablement la résolution spatiale des données IASI, il est possible que le panache soit artificiellement trop étendu.

La colonne moyenne de NH_3 calculée au niveau du panache dans les mesures IASI est estimée à $1.5 \cdot 10^{16} \text{ molec. cm}^{-2}$ et est au moins 10 fois inférieure aux colonnes mesurées à l'aide des données Hyper-Cam. Cet écart s'explique en grande partie par le fait que le panache ne constitue que 6% de la surface d'un pixel IASI, comme déjà mentionné.

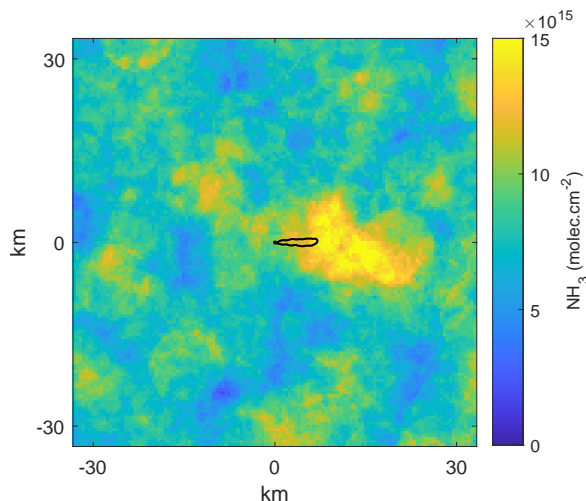


FIGURE 3.24 – Contour du panache de NH_3 mesuré lors du survol de l'avion (en noir) superposé au zoom de la figure 3.23(d) correspondant à la moyenne super-échantillonnée des colonnes IASI avec rotation des vents.

3.4.2 Détermination des flux d'émission de NH_3 à partir des mesures IASI

Afin d'évaluer les flux d'émission de NH_3 , nous avons utilisé l'approche *top-down* simplifiée décrite dans la section 1.2.4. Le flux d'émission E_X a alors pu être calculé en considérant que m_X équivaut à la masse totale de NH_3 évaluée à partir des colonnes mesurées au niveau de la source (cf. figure 3.23 (d)) minorée de la masse de NH_3 dans l'atmosphère de fond (cf. figure 3.23 (b)) et deux valeurs pour le temps de résidence τ ont été considérées : 1 et 4 heures.

L'intervalle de flux moyen obtenu à partir de ces données est de 50 à 190 g s^{-1} , soit 1600 à 6000 t an^{-1} , en fonction du temps de vie. Cette valeur est comparable à celle que nous avons déduite des mesures récoltées par l'avion (4000 t an^{-1}), ce qui apporte une validation intéressante de la méthodologie pour l'analyse des données IASI. Notons à nouveau que cette valeur est très supérieure à celle déclarée et intégrée dans l'inventaire E-PRTR.

Chapitre 4

NH₃ mesuré par Hyper-Cam au printemps 2021

Cette dernière partie porte sur l'analyse des résultats obtenus lors de la campagne aéroportée du printemps 2021 qui a compté trois survols. Étant donné que les vols ont eu lieu fin avril et début mai, ces résultats sont préliminaires et exclusivement qualitatifs. Nous présentons tout d'abord les trois zones survolées et nous introduisons leurs sources d'émission potentielles. La technique de détection HRI est ensuite utilisée afin d'obtenir les distributions de NH₃ et identifier les sources d'émission. Finalement, nous comparons ces résultats aux sources répertoriées dans le registre E-PRTR.

4.1 Sites de mesure

La figure 4.1 représente une distribution moyenne sur-échantillonnée des colonnes de NH₃, restituées à partir des mesures IASI au-dessus de l'Allemagne, des Pays-Bas et de la Belgique. Les campagnes de vol ont été planifiées dans la zone encadrée en noir (les vols décollant de l'aéroport de Berlin). Il ressort de cette figure que les colonnes de NH₃ ne sont pas très élevées à l'Est mais plutôt à l'Ouest de l'Allemagne, à la frontière avec les Pays-Bas où le NH₃ est abondant en raison des émissions dues à l'élevage intensif. Nous pouvons tout de même distinguer des colonnes supérieures à la moyenne dans le sud-ouest de Berlin où trois zones d'investigation d'environ 15 x 40 km² ont été retenues sur base d'un examen minutieux de la cartographie IASI et des images satellites de Google Earth.

Un agrandissement de la zone est affiché sur la figure 4.2. Les trois cadres blancs définissent les zones observées par Hyper-Cam au printemps 2021, sélectionnées parce qu'elles comprennent des infrastructures potentiellement émettrices de NH₃.

- **Piesteritz** a été ciblé pour son site industriel dont les émissions ammoniacales ont été analysées dans le chapitre précédent. Un second vol au-dessus du complexe a permis d'apprécier l'influence des conditions environnementales sur les mesures et de détecter une

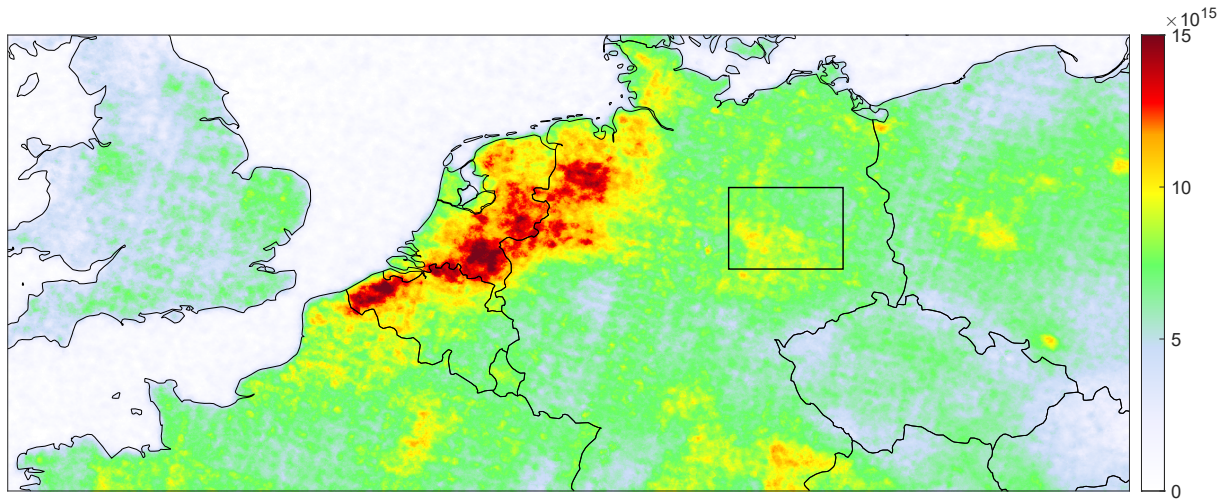


FIGURE 4.1 – Moyenne sur-échantillonnée des colonnes de NH₃ (moléc.cm⁻²) calculées sur 10 ans de données au-dessus de l'Allemagne, des Pays-Bas et de la Belgique.

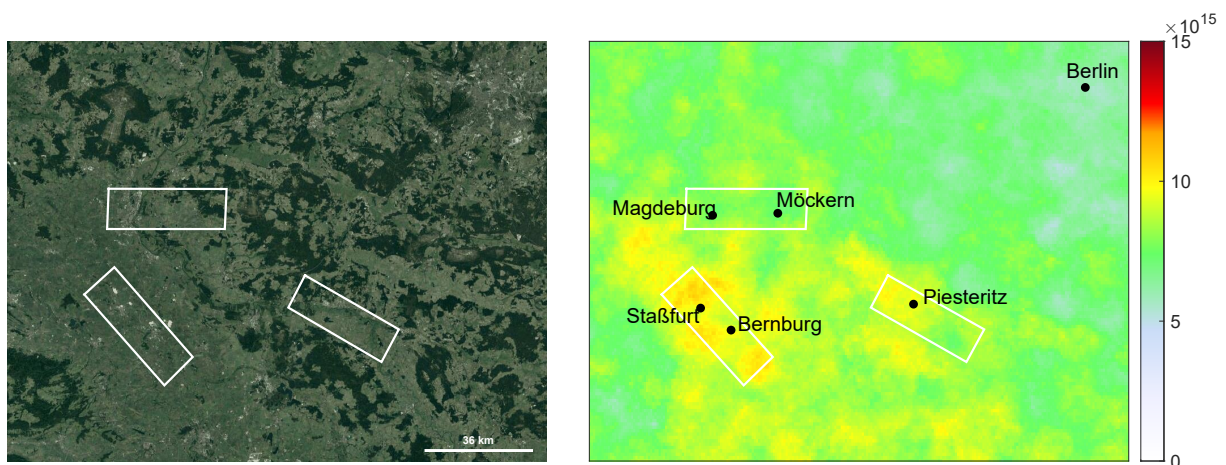


FIGURE 4.2 – A gauche, image satellite des 3 zones d'intérêt délimitées par les cellules blanches. A droite, zoom sur la cellule noire définie sur la figure 4.1.

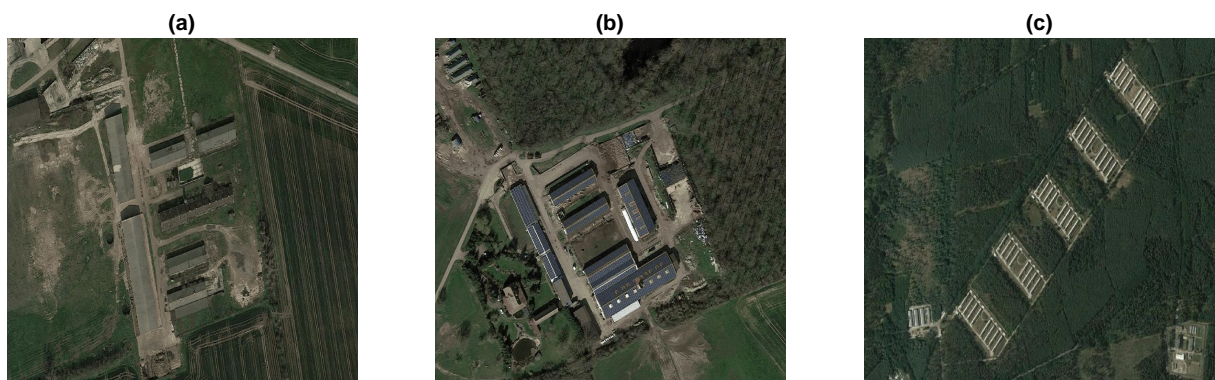


FIGURE 4.3 – Images satellites de potentielles sources ponctuelles d'émissions agricoles de NH₃ : (a et b) fermes à Piesteritz et (c) parcs d'engraissement avicoles à Möckern.

éventuelle variation temporelle des flux d'émission. La zone a été étendue de sorte à inclure une multitude de fermes qui constituent des potentielles sources d'émission de NH_3 . Deux exemples sont représentés sur la figure 4.3 (a et b).

- Le site de **Staßfurt** inclut des industries chimiques émettrices de NH_3 , notamment des usines de carbonate de soude. Ce territoire concentre également un grand nombre de petites exploitations agricoles.
- Enfin, l'observation de la région de **Magdeburg** offre la possibilité de révéler des émissions urbaines de NH_3 ainsi que des émissions industrielles issues de l'usine de traitement des déchets du nord de la ville. Cette zone comprend aussi la petite ville de Möckern où se situent des parcs d'engraissement avicoles (cf. image de droite de la figure 4.3), qui ont une capacité d'abattage d'environ 120000 volailles par jour¹. Ce genre d'exploitation est souvent émettrice de grandes quantités de NH_3 mais il faut remarquer que les colonnes moyennes dérivées des mesures IASI sont peu élevées dans cette zone (cf. figure 4.2).

4.2 Observations générales

Cette seconde campagne aéroportée a été réalisée au printemps, lorsque les températures de surface sont plus élevées et le contraste thermique plus marqué qu'en automne. Ces paramètres devraient offrir une meilleure sensibilité de l'instrument au NH_3 de surface. Le mois d'avril connaît par ailleurs traditionnellement un rebond d'émissions de NH_3 car les champs sont fertilisés aux engrais azotés et constituent donc des sources d'émission significatives. Notons que les conditions météorologiques de ce printemps ont malheureusement été particulièrement défavorables à la surveillance du NH_3 . En effet, il a fallu attendre un ciel dégagé et des températures suffisamment élevées pour survoler les zones d'intérêt, ce qui a été d'autant plus difficile que le mois d'avril 2021 a été l'un des plus froids depuis 40 ans². Ce n'est que le 28 avril que les premières mesures ont pu être faites au-dessus de Piesteritz. Finalement, les 9 et 10 mai 2021, les régions de Staßfurt et Magdeburg ont été survolées.

Pour analyser les mesures discutées dans le chapitre précédent, nous avons calculé un indice HRI sur base d'une matrice de covariance évaluée sur l'ensemble de la scène, ce qui suppose que la signature spectrale moyenne du NH_3 est de l'ordre du bruit instrumental. Étant donné la petite taille du panache de l'industrie et les faibles colonnes de NH_3 de l'atmosphère de fond, cette méthode était justifiable. Or, pour traiter les données mesurées au printemps, compte tenu des colonnes de fond plus importantes, cette approche n'a pu être suivie. Nous avons calculé une matrice de covariance commune pour les trois zones afin de pouvoir comparer les trois cartographies de l'indice HRI. Une seule matrice de covariance a donc été calculée en combinant les mesures des trois campagnes. Une approche récursive a été utilisée : un indice HRI préliminaire a été calculé et utilisé pour filtrer les mesures contenant des quantités observables de NH_3 . Une nouvelle matrice a été calculée sur base des spectres restreints dans lesquels le NH_3 n'est a priori pas observé. Cette approche est discutée en détail par [Clarisse et al., 2019a].

1. <https://www.wiesenhof-online.de/unternehmen/standorte/moekern/> consulté le 20/05/21.

2. <https://www.washingtonpost.com/weather/2021/05/05/europe-cold-april-2021/> consulté le 28/05/21.

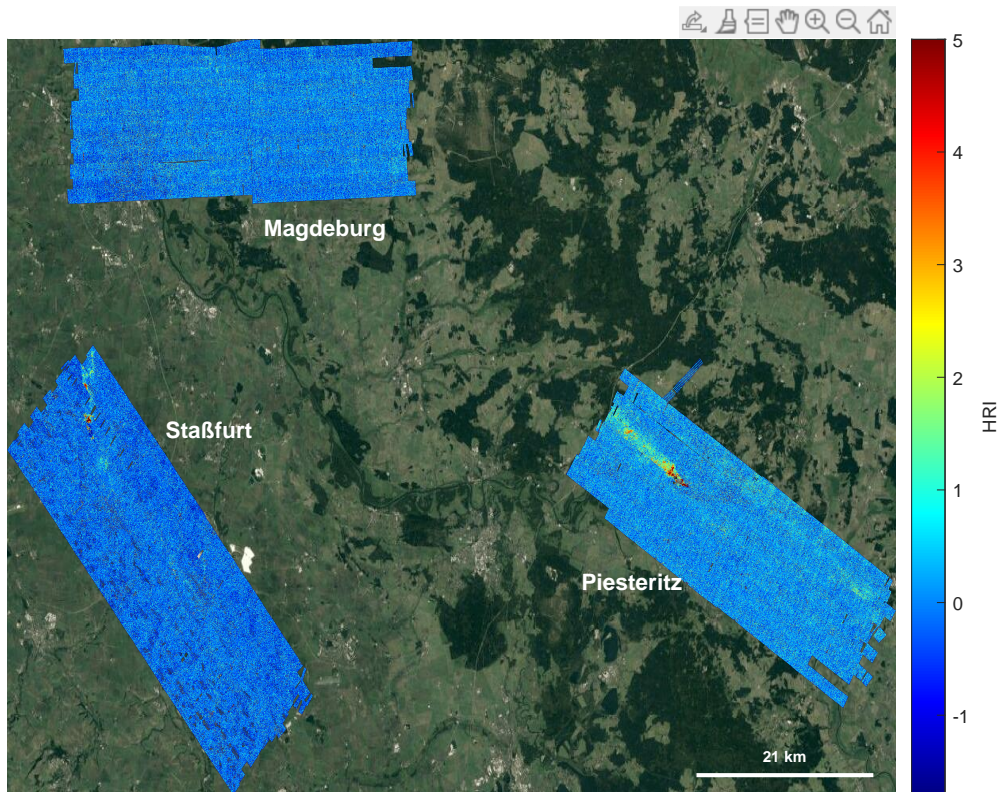


FIGURE 4.4 – Indice HRI calculé à partir des données Hyper-Cam au-dessus des régions de Piesteritz, Staßfurt et Magdeburg.

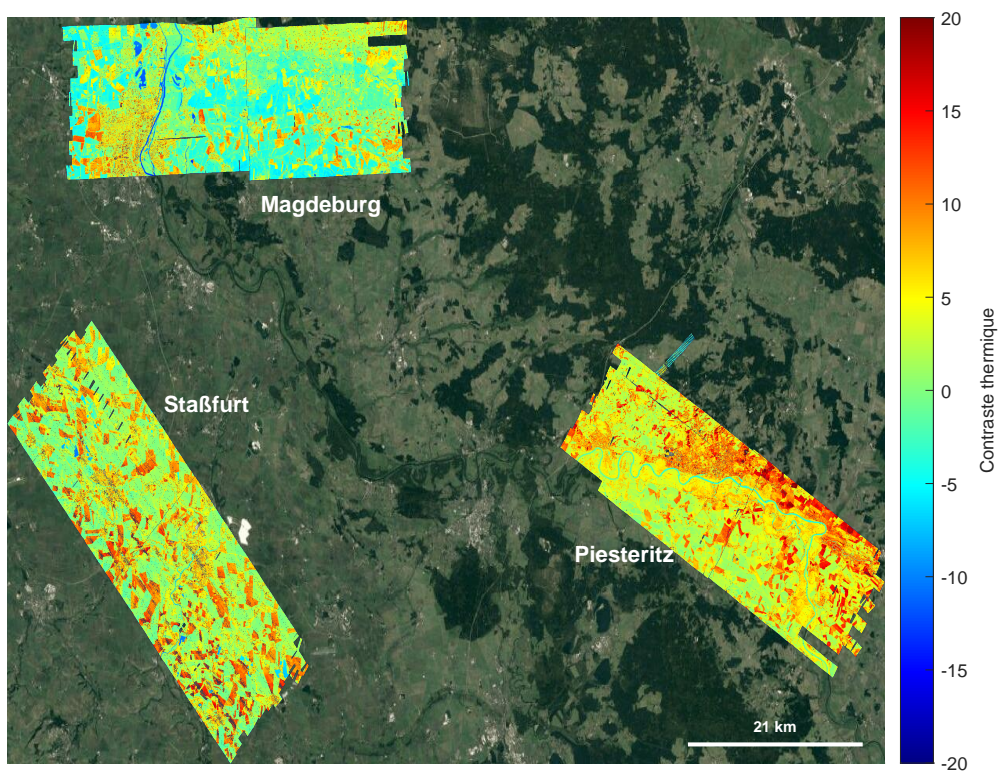


FIGURE 4.5 – Contraste thermique (en K) calculé à partir des spectres mesurés (la température de brillance associée à la ligne de base correspond à la température de surface) et des profils de température ERA5 (la température estimée dans la première couche atmosphérique correspond à la température de l'air).

Les distributions de l'indice HRI ainsi calculées sont données sur la figure 4.4 pour les trois zones surveillées. De prime abord, peu de valeurs élevées émergent. Nous pouvons tout de même discerner clairement le panache issu du complexe industriel de Piesteritz évoluant vers l'ouest, ainsi qu'un plus petit panache dans la région de Staßfurt. D'autres signaux faibles sont détectés sur les trois sites et sont discutés dans la section suivante.

Afin de réduire le bruit des distributions de l'indice HRI et de mieux isoler les panaches, un moyennage des HRI est effectué, amenant la résolution spatiale à 50 m et 500 m (cf. figure 4.6). Dans l'ensemble, nous remarquons que Piesteritz présente un HRI plus élevé que Staßfurt et Magdeburg.

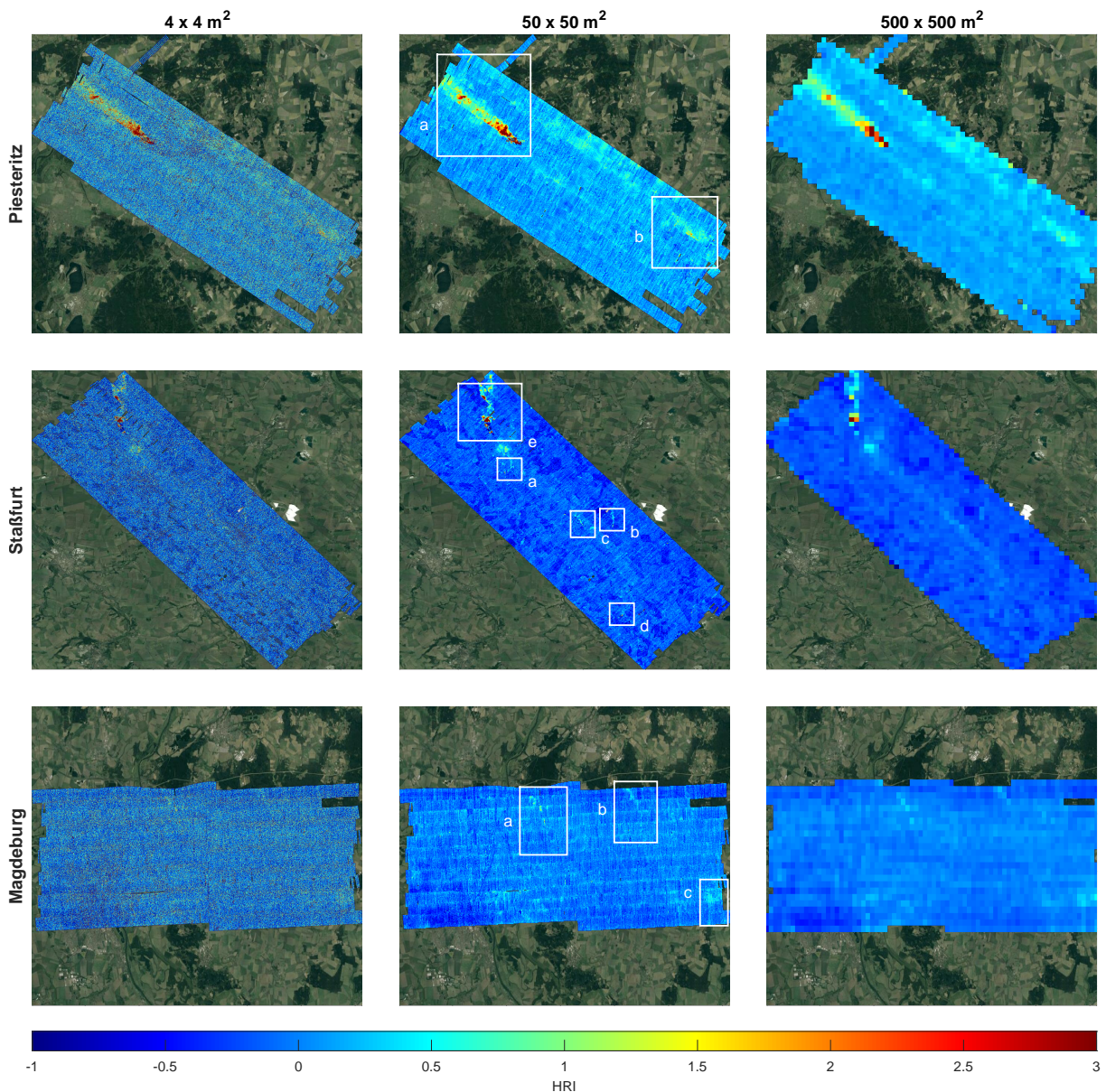


FIGURE 4.6 – Indice HRI à résolution spatiale native de 4 x 4 m², dégradée à 50 x 50 m² et à 500 x 500 m² (résolution spatiale proposée pour la mission satellite Nitrosat). Les cadres blancs définissent les zones qui seront traitées dans la section suivante.

4.2. OBSERVATIONS GÉNÉRALES

A Piesteritz (panneaux supérieurs de la figure 4.6), outre le panache de fumée issu du site industriel, nous pouvons distinguer une autre zone qui sera analysée dans la section suivante. A Staßfurt (panneaux centraux), un panache important se dégage dans le coin supérieur droit de la figure. On remarque aussi quelques signaux dispersés. A Magdeburg (panneaux inférieurs), les résultats sont décevants, en ce sens qu'aucun signal de NH_3 n'est discerné distinctement. Ceci peut s'expliquer par le contraste thermique très faible lors de la prise de mesures dans la région de Magdeburg (cf. figure 4.5), malgré les températures élevées enregistrées le 10 mai. Alors que la journée était largement ensoleillée, l'augmentation du contraste thermique a été entravée par des cirrus de haute altitude qui ont empêché la surface de se réchauffer de manière optimale. De plus, les températures de l'air ont dépassé 27°C à cause d'une vague de chaleur qui a traversé l'Europe³, ce qui a considérablement réduit le contraste thermique. L'absence de signaux qui indiqueraient la présence de NH_3 n'est donc pas due à l'absence de sources dans le domaine.

La figure 4.7 présente l'indice HRI calculé à partir des observations IASI au-dessus de l'Allemagne pour les trois jours qui nous intéressent. On observe que le 28 avril, lorsque Hyper-Cam a survolé Piesteritz, les concentrations de NH_3 étaient élevées dans tout le pays suite à la fertilisation annuelle des cultures et aux hautes températures, qui favorisent la volatilisation de NH_3 . Cette observation confirme l'analyse de la figure 4.4 où l'atmosphère de fond est sensiblement plus concentrée en NH_3 au-dessus de Piesteritz par rapport aux deux autres zones (où les HRIs sont plus faibles en moyenne). Le 9 mai, lors du survol de Staßfurt, l'indice HRI de l'atmosphère de fond est considérablement plus faible que le 28 avril, favorisant l'isolation des signaux. Enfin, les nuages observés lors du vol du 10 mai au-dessus de Magdeburg sont visibles dans les mesures IASI (zones grises) et couvrent une grande partie de l'Allemagne.

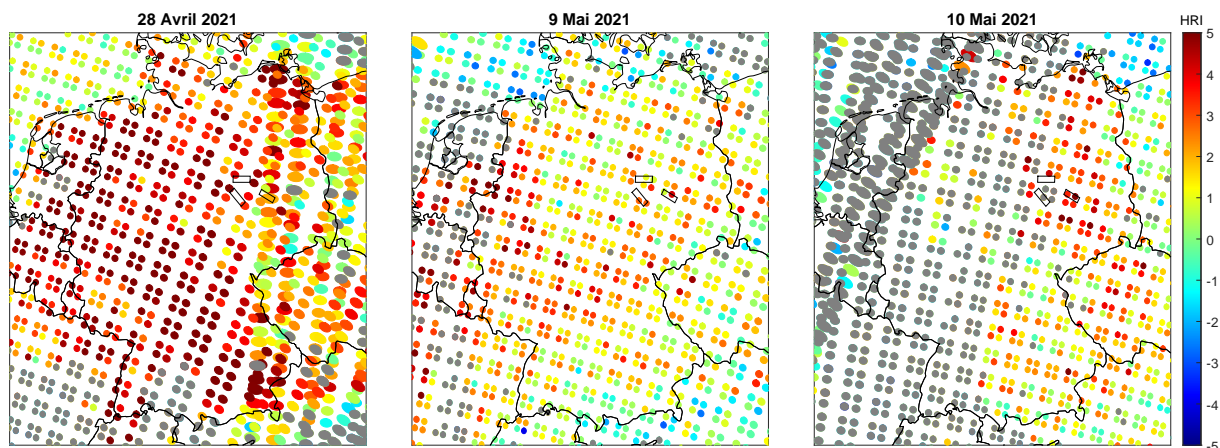


FIGURE 4.7 – Indice HRI calculé à partir des données IASI au-dessus de l'Allemagne, des Pays-Bas et de la Belgique le 28/04/21 (vol au-dessus de Piesteritz), le 09/05/21 (vol au-dessus de Staßfurt) et le 10/05/21 (vol au-dessus de Magdeburg). Les zones grises sont celles où l'indice HRI est proche de 0 à cause de la couverture nuageuse qui s'étend sur le pays.

3. <https://mkweather.com/tropical-heatwave-30c-hits-europe-between-8-14-may-2021-hw/> consulté le 01/06/21.

4.3 Analyses des distributions

Dans cette section, nous nous attardons sur les zones mises en évidence sur la figure 4.6 et confirmons/infirmos la présence de NH_3 par une analyse exclusivement qualitative des spectres. Les sources d'émission de NH_3 détectées sont ensuite comparées à celles compilées dans le registre E-PRTR, localisées sur la figure 4.8.

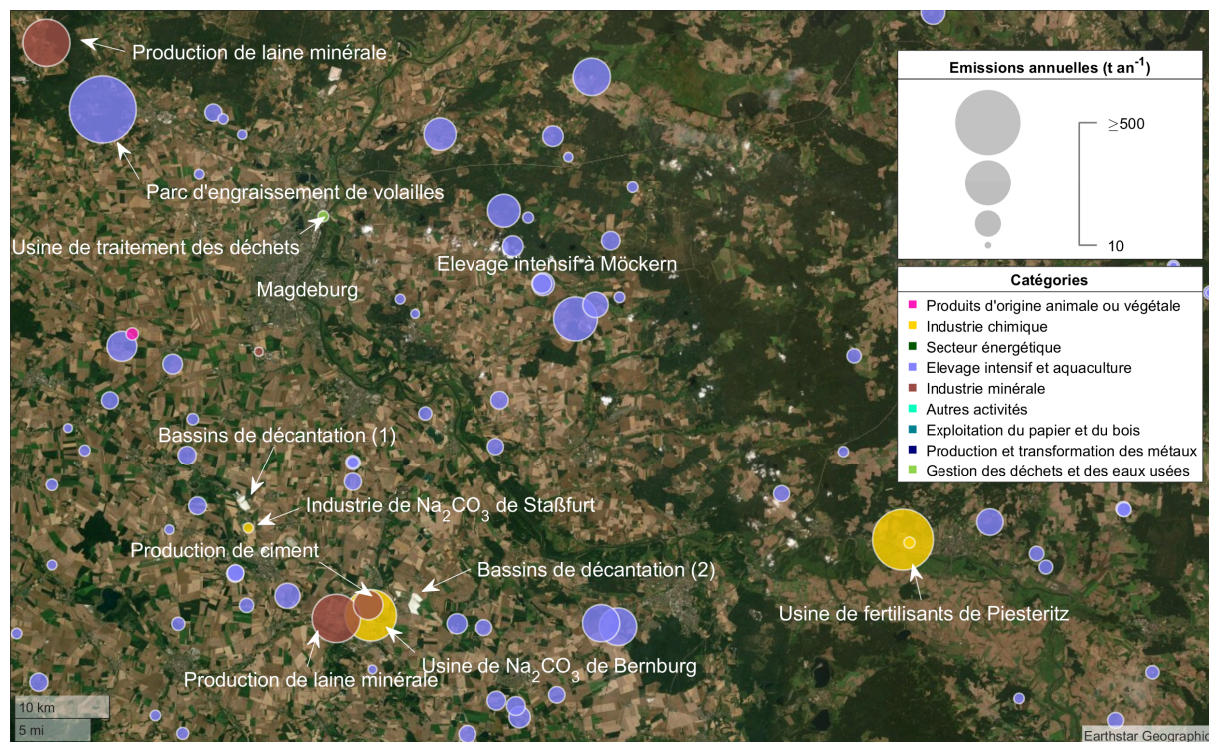


FIGURE 4.8 – Cartographie des sources d'émission de NH_3 cataloguées dans le registre E-PRTR [EEA, 2017]. La couleur des cercles se rapporte aux secteurs responsables des émissions et leur taille à la magnitude des émissions rapportées, en t an^{-1} (voir encadré).

4.3.1 Magdeburg

Compte tenu du contraste thermique faible lors du survol du 10 mai (cf. figure 4.5), aucun signal remarquable n'est à indiquer dans la région de Magdeburg. Nous avons tout de même scruté trois lieux qui présentent des indices HRI légèrement supérieurs à la moyenne et qui auraient pu indiquer la présence de sources ponctuelles. Grâce à l'imagerie Google Earth, nous avons attribué ces signaux à des infrastructures émettrices (cf. figure 4.9). L'analyse des spectres correspondants aux HRI élevés n'est toutefois pas totalement concluante, les structures de NH_3 n'émergeant peu ou pas du bruit (cf. figure 4.9 à droite). Étant donné qu'aucun panache clair n'est observé, il est difficile de déterminer une origine d'émission.

Comme illustré sur la figure 4.8, la plupart des sources d'émission de NH_3 recensées dans la région de Magdeburg sont dues à l'élevage intensif. Selon les données de l'inventaire E-PRTR, l'ensemble des émissions issues des parcs d'engraissement de volailles de Möckern sont équivalentes aux

4.3. ANALYSES DES DISTRIBUTIONS

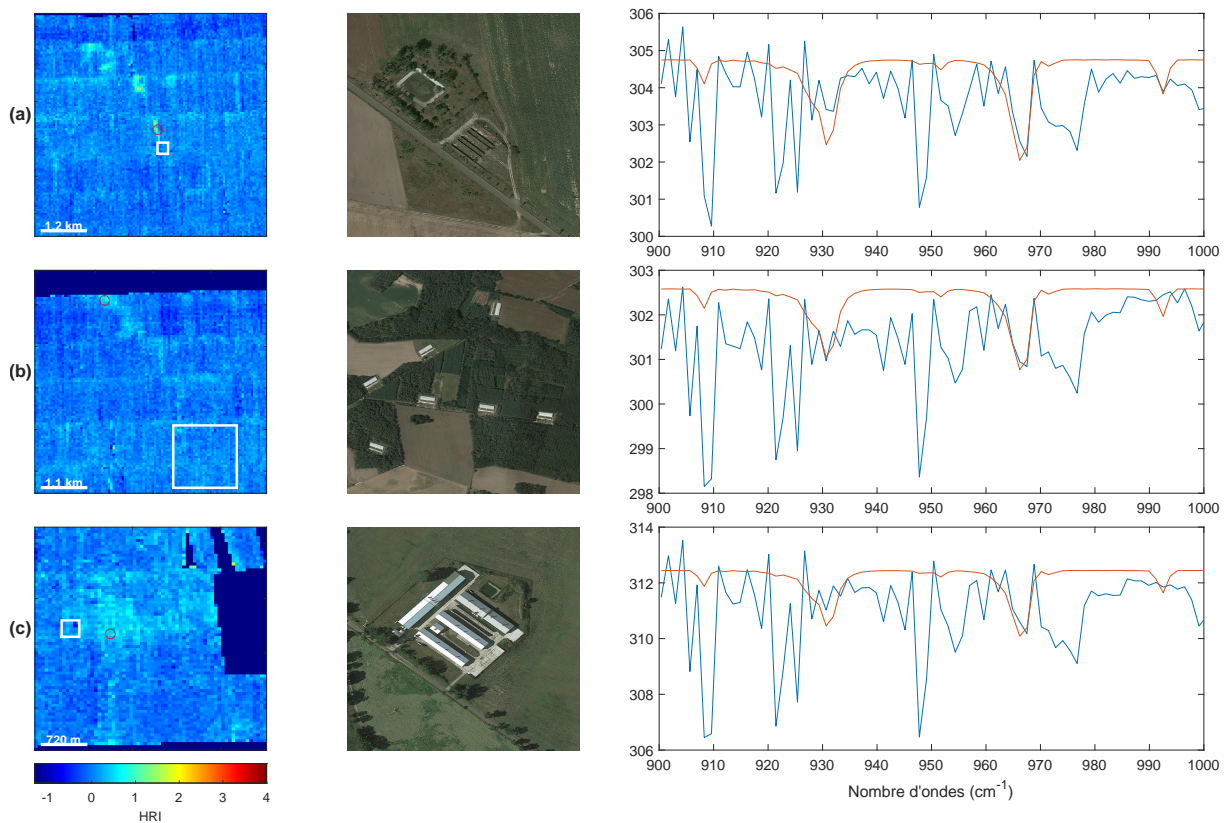


FIGURE 4.9 – Indices HRI au-dessus de différentes zones définies sur la figure 4.6 dans la région de Magdeburg et images satellites visibles (Google Maps) associées, localisées par les cadres blancs. A droite, spectres en température de brillance (en bleu) moyennés au niveau du cercle rouge et superposition du Jacobien de NH_3 (en orange).

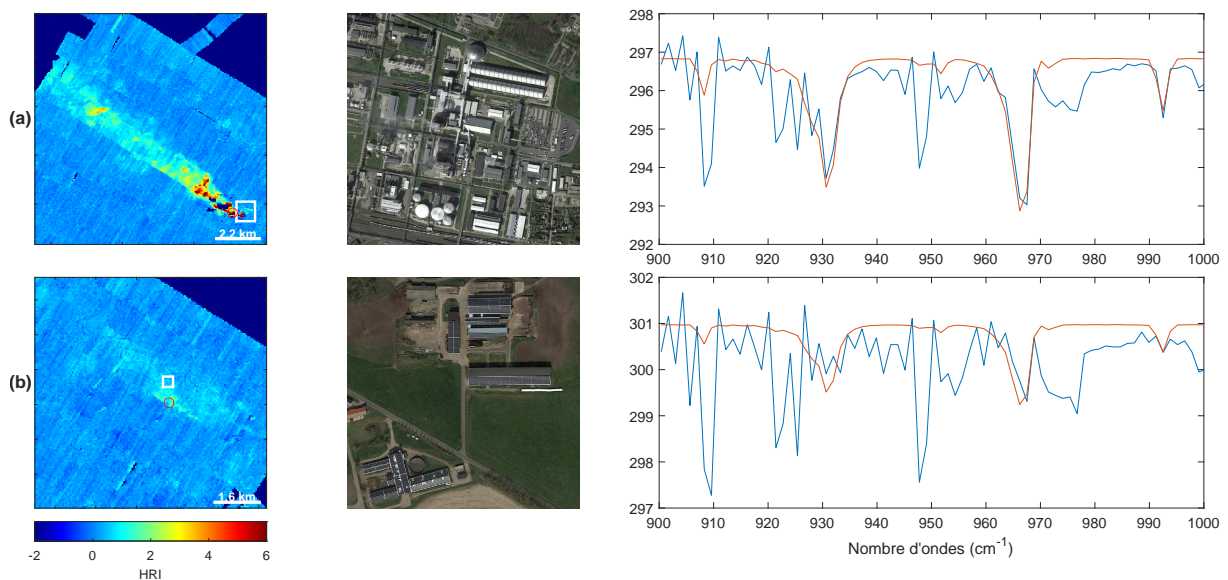


FIGURE 4.10 – Indices HRI au-dessus de différentes zones définies sur la figure 4.6 dans la région de Piesteritz et images satellites visibles (Google Maps) associées, localisées par les cadres blancs. A droite, spectres en température de brillance (en bleu) moyennés au niveau du cercle rouge et superposition du Jacobien de NH_3 (en orange).

émissions de Piesteritz (que l'on sait sous-estimées dans l'inventaire). Il est donc surprenant de ne pas observer de signaux indicateurs de concentrations significatives de NH_3 . Comme nous l'avons expliqué, le manque de contraste thermique en est très probablement la cause.

4.3.2 Piesteritz

La distribution de l'indice HRI dans la région de Piesteritz fait ressortir deux zones pour lesquelles les distributions sont rapportées sur la figure 4.10.

La première est due au panache issu du complexe industriel SKW Piesteritz, qui est bien visible sur le panneau (a). Ce panache semble plus étendu que lors du survol à l'automne (chapitre précédent), peut-être en raison des vents plus faibles ou même d'émissions plus importantes, le pilote ayant reçu comme instruction de voler à plus haute altitude au-dessus de l'usine pour cette raison. Nous confirmons sans ambiguïté la présence de NH_3 à l'aide du spectre associé où la contribution de NH_3 , corroborée par le Jacobien, est manifeste.

La deuxième zone (b) présente un signal dont l'origine est difficile à localiser. Nous aurions pu croire à un artefact lié à la présence de panneaux solaires indiqués sur le domaine d'intérêt (puisque'ils contaminent l'indice HRI, cf. section 3.2) mais le spectre associé n'indique pas leur contribution et semble comporter la structure de NH_3 . Il pourrait s'agir d'un panache transporté, dont la source est inconnue.

Les exploitations agricoles que nous suspicions émettrices de NH_3 n'ont pas été détectées par l'analyse des mesures dans cette zone. La petite taille de ces infrastructures ainsi que l'important bruit de l'instrument expliquent probablement pourquoi nous n'avons pas été en mesure d'isoler les panaches d'émission des fermes individuelles. Remarquons d'ailleurs que ces petites exploitations ne sont pas reprises dans le registre E-PRTR (cf. figure 4.8). L'agrandissement de la zone d'observation vers le Nord aurait potentiellement été plus adéquat pour mettre en évidence des émissions issues de l'élevage intensif.

4.3.3 Staßfurt

La figure 4.6 au niveau de Staßfurt a mis en évidence quelques zones intéressantes, potentiellement émettrices de NH_3 .

Des panaches peu étendus, illustrés sur les figures 4.11 (a) et (b), sont notamment observés juste au-dessus des usines de carbonate de sodium à Staßfurt et Bernburg. Bien que le signal soit faible par rapport à celui caractérisant le panache issu du complexe industriel de Piesteritz par exemple, il est clairement supérieur au bruit et les spectres associés (cf. figure 4.11 à droite) confirment la présence de NH_3 . Ces sources d'émission sont bien enregistrées dans l'inventaire E-PRTR ; les valeurs d'émission déclarées pour l'usine de Staßfurt (12 t en 2015, rien en 2017) sont largement inférieures à celles données pour l'industrie de Bernburg (278 t en 2017).

En (c), un autre panache est visible et il provient d'une usine qui exploite de la laine minérale pour fabriquer des produits d'isolation. Cette source d'émission nous était inconnue mais est

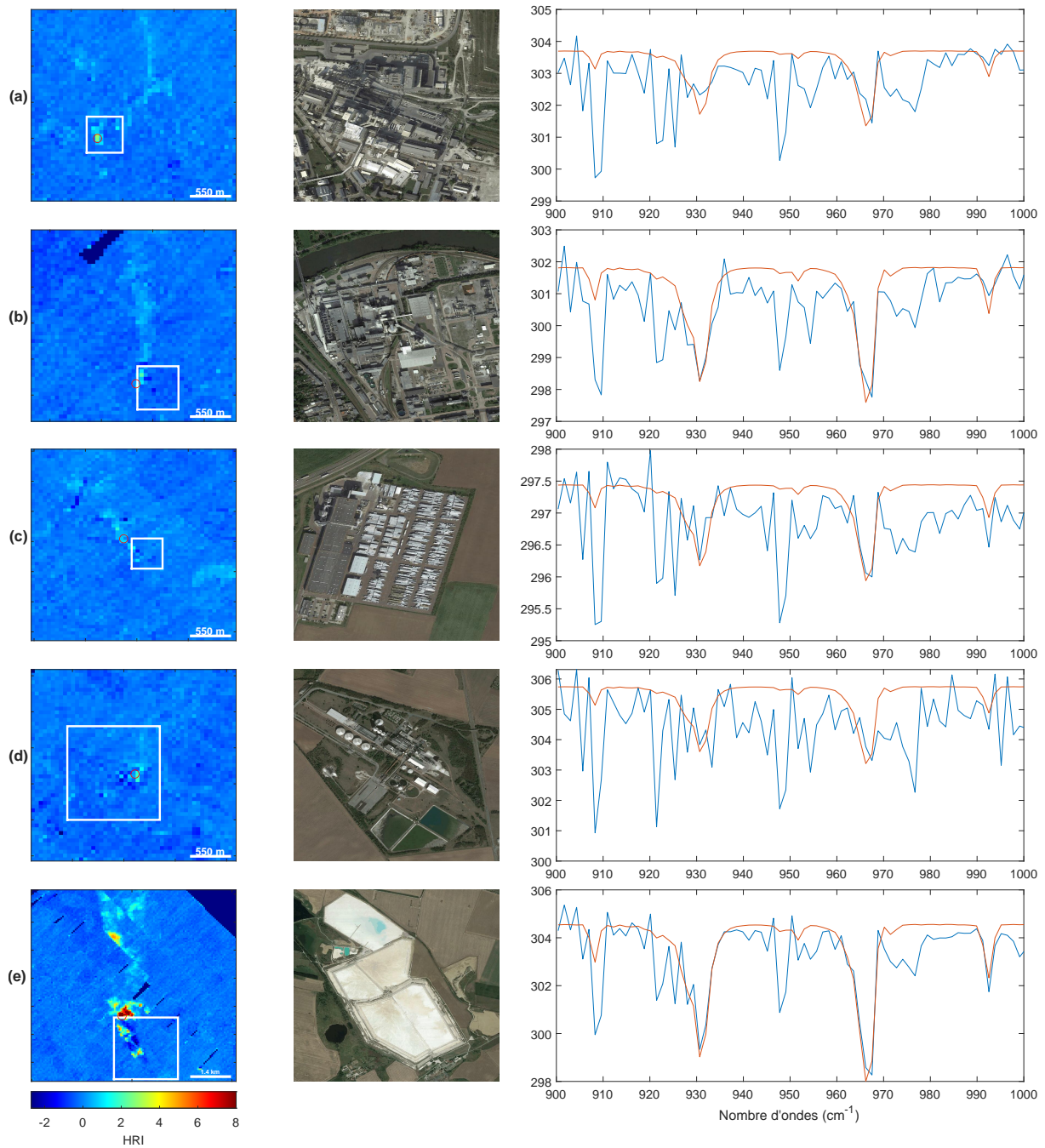


FIGURE 4.11 – Indices HRI au-dessus de différentes zones définies sur la figure 4.6 dans la région de Staßfurt et images satellites visibles (Google Maps) associées localisées par les cadres blancs. A droite, spectres en température de brillance (en bleu) moyennés au niveau du cercle rouge et superposition du Jacobien de NH₃ (en orange).

documentée dans la littérature scientifique. Pratiquement, du NH_3 aqueux est utilisé pour ajuster le pH lors du procédé de fabrication de fibre de verre afin d’empêcher la précipitation des polymères nécessaires à la production. Au cours de ce processus, la quasi-totalité du composé est libérée et émise dans l’atmosphère [Battye et al., 1994, Kowatsch, 2010].

La figure en (d) montre la potentielle contribution d’une industrie sucrière. Le signal est toutefois assez faible et le spectre observé ne permet pas d’affirmer la présence de NH_3 .

Finalement, un panache plus conséquent est visible sur le panneau (e). C’est une observation extrêmement intéressante car nous pensions que la majorité des flux industriels seraient émis au niveau des cheminées des usines. Nous montrons ici que le panache observé provient probablement des grands bassins visibles sur l’image Google Maps, qui sont associés aux industries de carbonate de sodium mentionnées ci-dessus. Concrètement, la synthèse de Na_2CO_3 engendre des eaux polluées résiduelles qui sont déversées dans ces bassins de décantation [European Commission, 2007, Federal Environmental Agency, 2001]. La présence manifeste de NH_3 au-dessus de l’infrastructure est confirmée par le spectre de la figure. Remarquons que le site est recensé dans la base de données E-PRTR mais uniquement comme effectuant des rejets d’azote dans l’eau.

Nous n’avons pas pu identifier le signal visible au sud des bassins. Il pourrait s’agir d’un panache de NH_3 transporté depuis une source qui nous est inconnue.

TABLE 4.1 – Tableau des émissions ponctuelles de NH_3 cataloguées dans E-PRTR accompagnées de leur flux d’émission en t an^{-1} [EEA, 2017].

Sources ponctuelles	Flux E-PRTR (t an^{-1})	Déecté par Hyper-Cam ?	Déectable à 500 x 500 m^2 ?
Usine de fertilisants de Piesteritz	369 (2017)	Oui ($\sim 4000 \text{ t an}^{-1}$)	Oui
Usine de Na_2CO_3 de Bernburg	278 (2017)	Oui	Oui
Élevage intensif à Möckern *1	277 (2017)	Non	/
Production de ciment de Bernburg *2	100 (2017)	Non	/
Production de laine minérale de Bernburg	56 (2017)	Oui	Oui
Usine de Na_2CO_3 de Staßfurt	0 (2017) 12 (2015)	Oui	Oui
Centre de traitement des déchets de Magdeburg	11 (uniquement en 2010)	Non	Non
Grand parc d’engraissement de volailles au nord de Magdeburg *3	1940 (uniquement en 2007)	/	/
Production de laine minérale au nord de Magdeburg *3	0 (2017) 248 (2007)	/	/

*1 Vu le faible contraste thermique lors de la prise de mesures, l’absence de signal n’est donc pas due à l’absence d’émission.

*2 Les mesures ayant été prises un dimanche, l’usine était peut-être à l’arrêt.

*3 Les vols effectués dans le cadre de la campagne Hyper-Cam n’ont pas survolé ces deux sources ponctuelles.

4.3. ANALYSES DES DISTRIBUTIONS

En guise de résumé, le tableau 4.1 reprend les sources d'émission ponctuelles de NH_3 dans les régions survolées, référencées dans l'inventaire E-PRTR et indique celles qui sont détectées par Hyper-Cam lors des trois survols, à une résolution spatiale de 4 m, ainsi que celles qui pourraient être observées par l'instrument Nitrosat, à une résolution plus faible de 500 m.

Il ressort de ce tableau que les flux d'émission issus de l'industrie de Piesteritz sont, dans les inventaires, du même ordre de grandeur que ceux causés par l'usine de Na_2CO_3 de Bernburg. Ceci ne semble pas être en accord avec nos observations, qui montrent un panache bien plus faible pour Bernburg. Cette constatation laisse supposer que les émissions de Piesteritz sont largement sous-évaluées dans le registre et conforte les résultats présentés dans le chapitre 3 qui indiquaient un flux d'émission de NH_3 équivalent à 4000 t an^{-1} .

Comme déjà mentionné, nous avons observé des émissions de NH_3 issues de bassins de décantation pour la première fois. Afin de confirmer ces émissions de NH_3 par ces infrastructures, il serait intéressant de survoler à nouveau la région de Staßfurt en adaptant le plan de vol de façon à intégrer les bassins de décantation situés à Bernburg (cf. bassins de décantation (2) sur la figure 4.8).

Le sondage de la région comprenant les deux dernières sources du tableau (cf. coin supérieur gauche de la figure 4.8) pourrait également faire l'objet d'une nouvelle campagne aéroportée à l'été 2021.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

L'altération du cycle de l'azote est une problématique grandissante dont les impacts sanitaires et environnementaux sont au centre de nombreuses préoccupations. Les sources ponctuelles de NH_3 participent de manière significative à cette perturbation et il est donc indispensable de les quantifier. Malheureusement, les sondeurs satellitaires actuels ne détectent que les plus grandes, même après un moyennage dans le temps considérable, étant donné que leur résolution spatiale est limitée à typiquement 100 km^2 . De plus, la quantification des émissions de ces sources est complexe car les facteurs qui interviennent dans le calcul des flux (la concentration en l'espèce d'intérêt dans l'atmosphère de fond, le temps de vie du composé et l'altitude du panache émis par la source) sont difficiles à estimer. Pour pallier la plupart de ces limitations, l'exploitation des mesures à haute résolution spatiale est essentielle et a fait l'objet de ce mémoire.

Nous avons analysé les premières mesures de NH_3 faites par l'imageur infrarouge Hyper-Cam à une résolution spatiale de 4 m. Ces observations ont été effectuées dans le cadre de la campagne aéroportée Nitrocam qui avait pour objectif principal d'identifier simultanément les contributions des émissions ponctuelles de NH_3 et de NO_2 provenant de l'activité anthropique dans la région du Grand Berlin. Les méthodes de détection que nous avons employées, le ΔTB et l'indice HRI, ont permis de détecter des sources ponctuelles industrielles au-dessus des sites survolés. En outre, un examen approfondi des mesures réalisées au-dessus de Piesteritz, comprenant l'analyse des spectres, leur inversion et la quantification des flux par la méthode de traverses, a montré que le complexe industriel SKW Piesteritz génère des émissions significatives de NH_3 dont les flux ont été estimés, dans ce travail, à 4000 t an^{-1} . Bien que cette valeur soit entachée d'erreurs potentiellement importantes (nous avons en particulier discuté de l'impact d'une méconnaissance de l'altitude du panache lors de son transport), elle est très supérieure à celle rapportée dans le registre européen des rejets et transferts de polluants E-PRTR (350 t an^{-1}). Au printemps 2021, trois nouveaux survols de régions proches de Berlin ont été effectués et nous avons pu exploiter les mesures récoltées de manière qualitative dans les dernières semaines de ce travail. Malgré le fait que nous n'ayons pas pu détecter d'émissions de complexes agricoles (le survol de la région agricole de Magdeburg ayant été réalisé dans des conditions de températures défavorables), nous avons mis en évidence des sources anthropiques de secteurs industriels spécifiques, tel celui lié à la fabrication de laine de verre isolante. Une émission considérable, et non répertoriée, par des

bassins de décantation d'une usine de production de carbonate de sodium a été révélée.

Nos analyses ont été limitées au NH_3 mais des mesures simultanées de NO_2 ont également été effectuées dans le cadre de la campagne aéroportée Nitrocam. Ensemble, ces deux composés constituent 90% des émissions d'azote réactif dans l'atmosphère et l'étude combinée de ces gaz est essentielle pour mieux cerner les secteurs principalement responsables du déséquilibre du cycle de l'azote. Notons que ces deux espèces ont certes des sources différentes mais qu'elles en partagent aussi, en particulier pour les sites industriels. La figure 5.1 montre, à titre illustratif, les distributions de NH_3 et de NO_2 colocalisées au niveau du parc industriel de Piesteritz lors du survol du 28 avril 2021. C'est la première fois que des mesures simultanées des deux composés sont faites à partir de mesures à distance.

Une extension de la campagne Nitrocam en 2021-2022 est actuellement en réflexion. Elle serait profitable pour survoler les zones étudiées dans notre travail afin de mieux appréhender l'effet des conditions environnementales sur les mesures. Le survol de nouvelles zones (notamment la région d'élevage intensif à l'ouest de Bremen) est envisagé pour démontrer la possibilité de mesurer les émissions individuelles de grands complexes d'élevage.

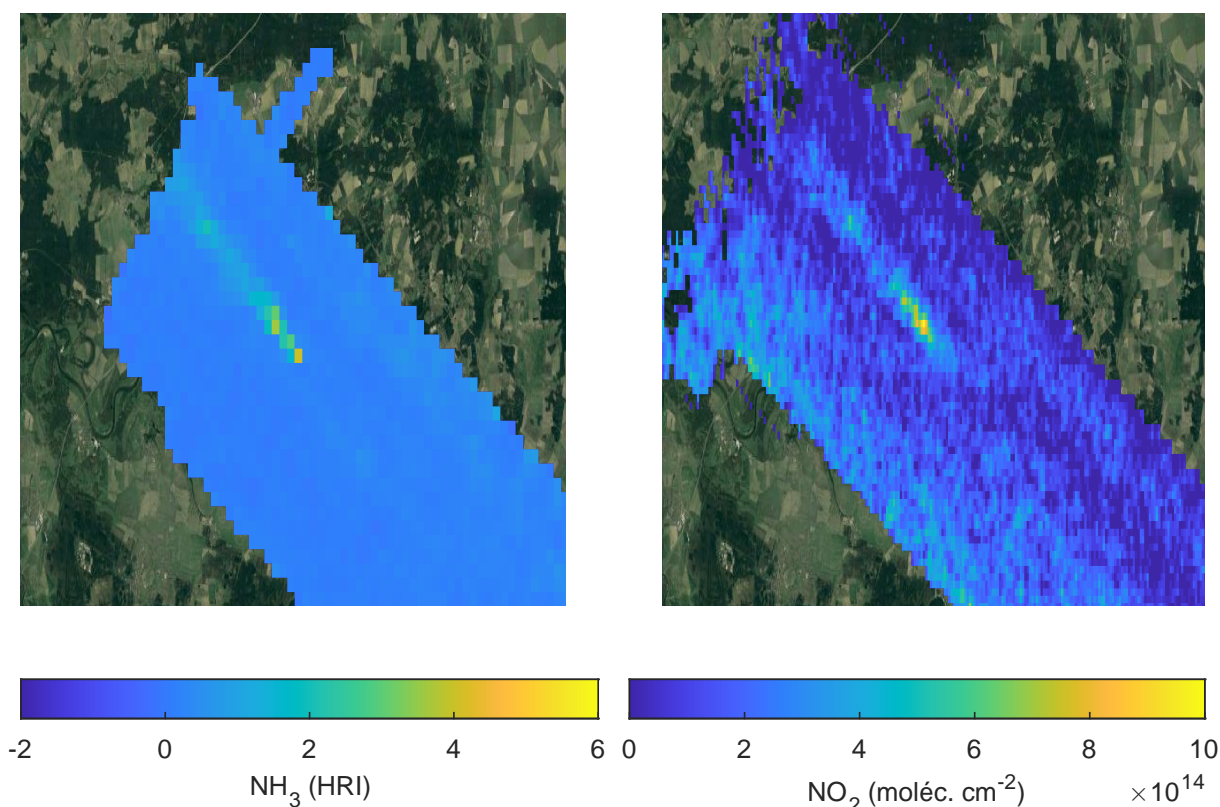


FIGURE 5.1 – A gauche, distribution spatiale de l'indice HRI pour le NH_3 (à une résolution de 500 m) calculé à partir des données aéroportées mesurées par Hyper-Cam au printemps 2021. A droite, distribution des colonnes de NO_2 restituées à partir des données SWING+ mesurées le 28 avril 2021 dans le cadre de la campagne Nitrocam.

Les résultats de notre recherche constituent plus généralement une illustration claire que les mesures à haute résolution spatiale apportent une contribution majeure à la surveillance des sources ponctuelles de NH_3 , qui sont difficilement quantifiables autrement. Ce travail établit donc plus fortement encore l'intérêt de la mission spatiale candidate *Earth Explorer 11* Nitrosat, portée par l'ULB, qui a pour vocation la surveillance de NH_3 et de NO_2 à une résolution spatiale de 500 m qui, comme nous l'avons montré dans ce travail, est requise pour identifier les sources ponctuelles (au-delà du kilomètre de résolution, les panaches individuels se confondent avec l'atmosphère de fond). Combinées à des modèles de qualité de l'air et à la modélisation inverse, ces mesures permettraient donc de quantifier les processus anthropiques qui altèrent le cycle de l'azote de manière beaucoup plus détaillée que ne le permettraient les missions satellitaires prévues au cours de la prochaine décennie. Le résultat de la présélection des missions candidates *Earth Explorer 11* sera connu mi-juin.

Bibliographie

- [Aguilar-Dodier et al., 2020] Aguilar-Dodier, L. C., Castillo, J. E., Quintana, P. J. E., Montoya, L. D., Molina, L. T., Zavala, M., Almanza-Veloz, V., and Rodriguez-Ventura, J. G. (2020). Spatial and temporal evaluation of H₂S, SO₂ and NH₃ concentrations near Cerro Prieto geothermal power plant in Mexico. *Atmospheric Pollution Research*, 11(1) :94–104.
- [Barret et al., 2005] Barret, B., Hurtmans, D., Carleer, M. R., De Mazière, M., Mahieu, E., and Coheur, P.-F. (2005). Line narrowing effect on the retrieval of HF and HCl vertical profiles from ground-based FTIR measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 95(4) :499–519.
- [Battye et al., 1994] Battye, R., Battye, W., Overcash, C., and Fudge, S. (1994). Development and selection of ammonia emission factors. Technical report, U.S. Environmental Protection Agency.
- [Bauduin et al., 2017] Bauduin, S., Clarisse, L., Theunissen, M., George, M., Hurtmans, D., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. (2017). IASI's sensitivity to near-surface carbon monoxide (CO) : Theoretical analyses and retrievals on test cases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 189 :428–440.
- [Behera et al., 2013] Behera, S. N., Sharma, M., Aneja, V. P., and Balasubramanian, R. (2013). Ammonia in the atmosphere : A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11) :8092–8131.
- [Bouwman et al., 2002] Bouwman, A. F., Boumans, L. J. M., and Batjes, N. H. (2002). Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(2) :1–14.
- [Brasseur and Jacob, 2017] Brasseur, G. P. and Jacob, D. J. (2017). *Modeling of Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press.
- [Clarisse et al., 2009] Clarisse, L., Clerbaux, C., Dentener, F., Hurtmans, D., and Coheur, P.-F. (2009). Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. *Nature Geoscience*, 2(7) :479–483.
- [Clarisse et al., 2019a] Clarisse, L., Clerbaux, C., Franco, B., Hadji-Lazaro, J., Whitburn, S., Kopp, A. K., Hurtmans, D., and Coheur, P.-F. (2019a). A Decadal Data Set of Global Atmospheric Dust Retrieved From IASI Satellite Measurements. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 124(3) :1618–1647.

- [Clarisse et al., 2013] Clarisse, L., Coheur, P.-F., Prata, F., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., and Clerbaux, C. (2013). A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4) :2195–2221.
- [Clarisse et al., 2010] Clarisse, L., Shephard, M. W., Dentener, F., Hurtmans, D., Cady-Pereira, K., Karagulian, F., Van Damme, M., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. (2010). Satellite monitoring of ammonia : A case study of the San Joaquin Valley. *Journal of Geophysical Research*, 115(D13).
- [Clarisse et al., 2021] Clarisse, L., Tack, F., Ruhtz, T., Merlaud, A., Noppen, L., Van Damme, M., Schuettemeyer, D., Coheur, P., and Van Roozendael, M. (2021). Aircraft observations of NO₂ and NH₃ over selected locations in Germany. In *EGU General Assembly 2021*, EGU21-12645.
- [Clarisse et al., 2019b] Clarisse, L., Van Damme, M., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. (2019b). Tracking down global NH₃ point sources with wind-adjusted superresolution. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(10) :5457–5473.
- [Clerbaux et al., 2009] Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Herbin, H., Hurtmans, D., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., and Coheur, P.-F. (2009). Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(16) :6041–6054.
- [Coheur et al., 2020] Coheur, P., Levelt, P., Clarisse, L., Van Damme, M., Eskes, H., Veefkind, P., Clerbaux, C., Dentener, F., Erisman, J. W., Schaap, M., Sutton, M., and Van Roozendael, M. (2020). NITROSAT : Mapping reactive nitrogen at the landscape scale. Technical report.
- [Coheur et al., 2005] Coheur, P.-F., Barret, B., Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., and Clerbaux, C. (2005). Retrieval and characterization of ozone vertical profiles from a thermal infrared nadir sounder. *Journal of Geophysical Research*, 110(D24).
- [Coheur et al., 2009] Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D., and Clerbaux, C. (2009). IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(15) :5655–5667.
- [Coheur et al., 2021] Coheur, P.-F., Levelt, P., Clarisse, L., Van Damme, M., Eskes, H., Veefkind, P., Clerbaux, C., Dentener, F., Erisman, J. W., Schaap, M., Sutton, M. A., and Van Roozendael, M. (2021). Nitrosat, a satellite mission concept for mapping reactive nitrogen at the landscape scale. In *EGU General Assembly 2021*, EGU21-9932.
- [Comission européenne, 2006] Comission européenne (2006). Document d’orientation pour la mise en oeuvre du PRTR européen.
- [David, 1996] David, C. W. (1996). IR Vibration-Rotation Spectra of the Ammonia Molecule. *Journal of Chemical Education*, 73(1) :46–49.
- [De Visscher, 2014] De Visscher, A. (2014). *Air Dispersion Modeling : Foundations and Applications*. Wiley.
- [Ecofys et al., 2009] Ecofys, Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research, and Oko-Institut (2009). Methodology for the free allocation of emission allowances in EU ETS post 2012 : Sector report for the chemical industry. Technical report, European Commission.
- [EEA, 2017] EEA, E. (2017). E-PRTR <https://prtr.eea.europa.eu/>, consulté le 12/04/21.

- [Egenhofer et al., 2014] Egenhofer, C., Schrefler, L., Rizos, V., Infelise, F., Luchetta, G., Simonelli, F., Stoefs, W., Timini, J., and Colantoni, L. (2014). Final report for a study on composition and drivers of energy prices and costs in energy intensive industries : the case of chemical industry - ammonia. Technical report, Center for European Policy Studies.
- [Erismann et al., 2007] Erismann, J. W., Bleeker, A., Galloway, J., and Sutton, M. S. (2007). Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution*, 150(1) :140–149.
- [Erismann et al., 2015] Erismann, J. W., Galloway, J. N., Dise, N. B., Bleeker, A., Sutton, M. A., Grizzetti, B., Leach, A. M., and de Vries, W. (2015). Nitrogen, too much of a vital resource. Technical report, WWF Netherlands.
- [Erismann et al., 2008] Erismann, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., and Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1(10) :636–639.
- [European Commission, 2007] European Commission (2007). Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals. Technical report, European Commission.
- [Federal Environmental Agency, 2001] Federal Environmental Agency, F. E. A. (2001). German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals.
- [Fowler et al., 2013] Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M. A., Cape, J. N., Reis, S., Sheppard, L. J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J. N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A. F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M., and Voss, M. (2013). The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 368(1621) :20130164.
- [Galloway et al., 2003] Galloway, J. N., Aber, J. D., Erismann, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., and Cosby, B. J. (2003). The nitrogen cascade. *BioScience*, 53(4) :341–356.
- [Garratt, 1994] Garratt, J. R. (1994). Review : the atmospheric boundary layer. *Earth-Science Reviews*, 37(1-2) :89–134.
- [Hersbach et al., 2020] Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horanyi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R. J., Holm, E., Janiskova, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., and Thépaut, J.-N. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730) :1999–2049.
- [Hertel et al., 2012] Hertel, O., Skjøth, C. A., Reis, S., Bleeker, A., Harrison, R. M., Cape, J. N., Fowler, D., Skiba, U., Simpson, D., Jickells, T., Kulmala, M., Gyldenkerne, S., Sørensen, L. L., Erismann, J. W., and Sutton, M. A. (2012). Governing processes for reactive nitrogen compounds in the European atmosphere. *Biogeosciences*, 9(12) :4921–4954.
- [Hilton et al., 2012] Hilton, F., Armante, R., August, T., Barnet, C., Bouchard, A., Camy-Peyret, C., Capelle, V., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Collard, A., Crevoisier, C., Dufour, G., Edwards, D., Fajjan, F., Fourrié, N., Gambacorta, A., Goldberg, M., Guidard, V., Hurtmans,

- D., Illingworth, S., Jacquinet-Husson, N., Kerzenmacher, T., Klaes, D., Lavanant, L., Masiello, G., Matricardi, M., McNally, A., Newman, S., Pavelin, E., Payan, S., Péquignot, E., Peyridieu, S., Phulpin, T., Remedios, J., Schlüssel, P., Serio, C., Strow, L., Stubenrauch, C., Taylor, J., Tobin, D., Wolf, W., and Zhou, D. (2012). Hyperspectral Earth Observation from IASI : Five Years of Accomplishments. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(3) :347–370.
- [Holloway and Wayne, 2010] Holloway, A. and Wayne, R. (2010). *Atmospheric Chemistry*. The Royal Society of Chemistry.
- [Hurtmans et al., 2012] Hurtmans, D., Coheur, P.-F., Wespes, C., Clarisse, L., Scharf, O., Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., George, M., and Turquety, S. (2012). FORLI radiative transfer and retrieval code for IASI. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11) :1391–1408.
- [IPCC, 1996] IPCC (1996). *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories : Reference Manual*.
- [Jacob, 1999] Jacob, D. J. (1999). *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press.
- [Jacobson, 2005] Jacobson, M. (2005). *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press, second edition.
- [Kowatsch, 2010] Kowatsch, S. (2010). Mineral Wool Insulation Binders. In *Phenolic Resins : A Century of Progress*, pages 209–242. Springer Berlin Heidelberg.
- [Krupa, 2003] Krupa, S. V. (2003). Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation : a review. *Environmental Pollution*, 124(2) :179–221.
- [Leelőssy et al., 2014] Leelőssy, Á., Molnár, F., Izsák, F., Havasi, Á., Lagzi, I., and Mészáros, R. (2014). Dispersion modeling of air pollutants in the atmosphere : a review. *Open Geosciences*, 6(3).
- [Lehnert et al., 2018] Lehnert, N., Dong, H. T., Harland, J. B., Hunt, A. P., and White, C. J. (2018). Reversing nitrogen fixation. *Nature Reviews Chemistry*, 2(10) :278–289.
- [Manolakis et al., 2016] Manolakis, D., Lockwood, R., and Cooley, T. (2016). *Hyperspectral Imaging Remote Sensing*. Cambridge University Press.
- [Oke et al., 2017] Oke, T. R., Mills, G., Christen, A., and Voogt, J. A. (2017). *Urban Climates*. Cambridge University Press.
- [Park et al., 2007] Park, K. H., Mohapatra, D., Reddy, B. R., and Nam, C. W. (2007). A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte. *Hydrometallurgy*, 86(3-4) :164–171.
- [Petty, 2006] Petty, G. W. (2006). *A first course in atmospheric radiation*. Madison, Wis. : Sundog Pub., second edition.
- [Raunier, 2005] Raunier, S. (2005). *Etude par spectrométrie IRTF de la réactivité de l'acide isocyanique (HNCO) avec des glaces composées d'eau et d'ammoniac : Production spontanée de l'ion OCN- dans le milieu interstellaire*. PhD thesis, Aix-Marseille Université.
- [Riverola et al., 2018] Riverola, A., Mellor, A., Alvarez, D. A., Llin, L. F., Guarracino, I., Mاركides, C. N., Paul, D. J., Chemisana, D., and Ekins-Daukes, N. (2018). Mid-infrared emissivity of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174 :607–615.

- [Rodgers, 2000] Rodgers, C. D. (2000). *Inverse methods for atmospheric sounding : Theory and practice*. World Scientific.
- [Rothman et al., 2013] Rothman, L. S., Gordon, I. E., Babikov, Y., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Bizzocchi, L., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Chance, K., Cohen, E. A., Coudert, L. H., Devi, V. M., Drouin, B. J., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Harrison, J. J., Hartmann, J.-M., Hill, C., Hodges, J. T., Jacquemart, D., Jolly, A., Lamouroux, J., Le Roy, R. J., Li, G., Long, D. A., Lyulin, O. M., Mackie, C. J., Massie, S. T., Mikhailenko, S., Müller, H. S. P., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Polovtseva, E. R., Richard, C., Smith, M. A. H., Starikova, E., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toon, G. C., Tyuterev, V. G., and Wagner, G. (2013). The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130 :4–50.
- [Rutten, 2003] Rutten, R. J. (2003). Radiative Transfer in Stellar Atmospheres. *Sterrenkundig Instituut Utrecht*.
- [Seinfeld and Pandis, 2016] Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change*. Wiley, third edition.
- [Serio et al., 2018] Serio, C., Masiello, G., Camy-Peyret, C., Jacquette, E., Vandermarcq, O., Bermudo, F., Coppens, D., and Tobin, D. (2018). PCA determination of the radiometric noise of high spectral resolution infrared observations from spectral residuals : Application to IASI. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 206 :8–21.
- [Solazzo et al., 2021] Solazzo, E., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Choulga, M., and Janssens-Maenhout, G. (2021). Uncertainties in the Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) emission inventory of greenhouse gases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(7) :5655–5683.
- [Sportisse, 2008] Sportisse, B. (2008). *Pollution atmosphérique : Des processus à la modélisation*. Springer.
- [Stull, 1988] Stull, R. B. (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Netherlands.
- [Sutton et al., 2007] Sutton, M. A., Nemitz, E., Erisman, J. W., Beier, C., Bahl, K. B., Cellier, P., de Vries, W., Cotrufo, F., Skiba, U., Di Marco, C., Jones, S., Laville, P., Soussana, J. F., Loubet, B., Twigg, M., Famulari, D., Whitehead, J., Gallagher, M. W., Neftel, A., Flechard, C. R., Herrmann, B., Calanca, P. L., Schjoerring, J. K., Daemmgen, U., Horvath, L., Tang, Y. S., Emmett, B. A., Tietema, A., Penuelas, J., Kesik, M., Brüeggemann, N., Pilegaard, K., Vesala, T., Campbell, C. L., Olesen, J. E., Dragosits, U., Theobald, M. R., Levy, P., Mobbs, D. C., Milne, R., Viovy, N., Vuichard, N., Smith, J. U., Smith, P., Bergamaschi, P., Fowler, D., and Reis, S. (2007). Challenges in quantifying biosphere–atmosphere exchange of nitrogen species. *Environmental Pollution*, 150(1) :125–139.
- [Tack et al., 2021] Tack, F., Merlaud, A., Iordache, M.-D., Pinaridi, G., Dimitropoulou, E., Eskes, H., Bomans, B., Veefkind, P., and Van Roozendael, M. (2021). Assessment of the TROPOMI tropospheric NO₂ product based on airborne APEX observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(1) :615–646.

- [TELOPS, 2021] TELOPS (2021). Hyperspectral IR Cameras <https://www.telops.com/products/hyperspectral-ir-cameras/hyperspectral-cameras>, consulté le 23/04/21.
- [The World Bank Group, 1998] The World Bank Group (1998). Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998 : Toward Cleaner Production. Technical report, The World Bank Group.
- [Theys et al., 2013] Theys, N., Campion, R., Clarisse, L., Brenot, H., van Gent, J., Dils, B., Corradini, S., Merucci, L., Coheur, P.-F., Van Roozendaal, M., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Tait, S., and Ferrucci, F. (2013). Volcanic SO₂ fluxes derived from satellite data : A survey using OMI, GOME-2, IASI and MODIS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(12) :5945–5968.
- [Van Damme et al., 2018] Van Damme, M., Clarisse, L., Whitburn, S., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. (2018). Industrial and agricultural ammonia point sources exposed. *Nature*, 564(7734) :99–103.
- [Van Damme et al., 2014] Van Damme, M., Kruit, R. J. W., Schaap, M., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Dammers, E., Dolman, A. J., and Erisman, J. W. (2014). Evaluating 4 years of atmospheric ammonia (NH₃) over Europe using IASI satellite observations and LOTOS-EUROS model results. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(15) :9549–9566.
- [Warner et al., 2016] Warner, J. X., Wei, Z., Strow, L. L., Dickerson, R. R., and Nowak, J. B. (2016). The global tropospheric ammonia distribution as seen in the 13-year AIRS measurement record. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(8) :5467–5479.
- [Whitburn et al., 2016] Whitburn, S., Van Damme, M., Clarisse, L., Bauduin, S., Heald, C. L., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Zondlo, M. A., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F. (2016). A flexible and robust neural network IASI-NH₃ retrieval algorithm. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(11) :6581–6599.